

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

Estudo experimental e correlação, usando o modelo ERAS, da entalpia molar em excesso para soluções de acetonitrila + dietilamina ou + sec-butilamina a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e à pressão atmosférica.

Autor: Ricardo Figueiredo Checoni
Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Tese de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre e Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Outubro 2004

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	UNICAMP
	C412e
V	EX
TOMBO BC	62551
PROC.	16-86-05
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	1º/3/05
Nº CPD	

Bib id 342992

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

C412e

Checoni, Ricardo Figueiredo

Estudo experimental e correlação, usando o modelo ERAS, da entalpia molar em excesso para soluções de acetonitrila + dietilamina ou + sec-butilamina a 288, 15, 293,15, 298,15 e 303, 15 K e à pressão atmosférica / Ricardo Figueiredo Checoni. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Arthur Zaghini Francesconi.

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

1. Acetonitrila. 2. Aminas. 3. Calorimetria. 4. Entalpia. 5. Modelagem. I. Francesconi, Arthur Zaghini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

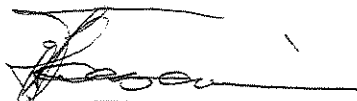
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

"Estudo experimental e correlação, usando o modelo ERAS, da entalpia molar em excesso para soluções de acetonitrila + dietilamina ou + sec-butilamina a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e à pressão atmosférica."

Autor: Ricardo Figueiredo Checoni

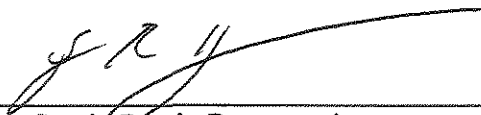
Tese defendida e aprovada em 01 de outubro de 2004, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



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

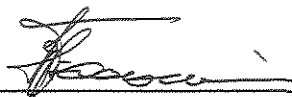


Prof. Dr. José de Alencar Simoni
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida por Ricardo Figueiredo Checoni e aprovada pela comissão julgadora em 01 de outubro de 2004.



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi pelas orientações, correções, atenção, dedicação e paciência em todo o período de elaboração desta Tese de Mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Aos professores, que de alguma forma, contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado e concluído.

Este trabalho é dedicado à minha mãe,
Maria Gilda Figueiredo Checoni, cujo
sonho era o de que seus filhos estudassem
e tivessem uma profissão mas,
infelizmente, não teve a oportunidade de
realizá-lo completamente.

ABSTRACT

In this work, excess molar enthalpy (h^E) of acetonitrile + diethylamine or s-butylamine mixtures have been determined as a function of composition at 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K at atmospheric pressure using a modified 1455 Parr adiabatic calorimeter. The excess enthalpy data are positive for both systems over the whole composition range. Owing to the presence of isomers in the two systems, the h^E curves exhibit a similar behavior, the main difference lying in the acetonitrile-rich region.

ERAS-Model calculations allowing for self –association and cross-association of the components were performed and the results of the calculations are discussed.

The model describe effective, in quantitative respect, the behavior of the experimental curves of the excess molar enthalpies for the studied systems.

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais da entalpia molar em excesso (h^E) em função da composição (x) nas temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e à pressão atmosférica das soluções binárias contendo acetonitrila + dietilamina e acetonitrila + sec-butilamina, utilizando-se um calorímetro de operação adiabática, com a aplicação de um modelo de soluções (ERAS) para correlacioná-los.

Os valores experimentais de h^E obtidos são positivos em todo o intervalo de composição, para ambos os sistemas estudados e observa-se que com o aumento da temperatura de ensaio, há o aumento de h^E .

O modelo ERAS mostrou-se quantitativamente eficaz na correlação dos dados experimentais de h^E dos sistemas estudados.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Relevância.....	1
1.2 Objetivo do Trabalho.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	
2.1 Acetonitrila.....	3
2.2 Aminas.....	4
2.2.1 Definição.....	4
2.2.2 Isomeria das Aminas.....	5
2.3 Trabalhos realizados envolvendo grandezas em excesso.....	5
3. FORMALISMO TERMODINÂMICO.....	8
3.1 Definições.....	8
3.2 Relações termodinâmicas.....	9
3.3 Atividade e coeficiente de atividade.....	9
3.4 Relações termodinâmicas análogas às grandezas em excesso.....	11
4. CALORIMETRIA.....	13
4.1 História da calorimetria.....	13
4.2 Calorímetro de operação adiabática.....	15
5. MODELAGEM.....	21
5.1 Modelos.....	21
5.2 Modelo ERAS.....	22
6. METODOLOGIA, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS.....	28
6.1 Metodologia utilizada.....	28
6.2 Calorímetro de mistura.....	28
6.3 Reagentes.....	30
6.4 Procedimentos.....	30
6.4.1 Ajustes da escala do registrador.....	30
6.4.2 Calibração.....	31
6.4.3 Calorimetria da mistura e calorimetria reversa.....	32
6.4.3.1 Calorimetria da mistura.....	32
6.4.3.2 Calorimetria reversa.....	32
6.4.4 Termômetro e sua calibração.....	33

6.4.5	Registrador e Termograma	34
7.	ROTEIRO DE CÁLCULOS	37
7.1	Cálculo das quantidades de substâncias puras e das soluções através do procedimento de diluições sucessivas	37
7.2	Determinação de C_p^E	40
7.3	Determinação de h^E	41
7.4	Cálculo dos parâmetros da equação Redlich-Kister e do desvio médio padrão	44
7.5	Propagação de incertezas	45
7.5.1	Propagação de incertezas de Q e C_v	45
7.5.2	Propagação de incertezas na capacidade calorífica molar C_{pM}	47
7.5.3	Propagação de incertezas na entalpia molar em excesso h^E	49
8.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	51
8.1	Calibração do calorímetro.....	51
8.2	Densidades das substâncias puras.....	52
8.3	Resultados experimentais	53
8.4	Parâmetros da equação Redlich-Kister e desvios padrão	74
8.5	Gráficos.....	76
8.6	Modelo ERAS.....	82
8.6.1	Método iterativo utilizado para obtenção dos parâmetros K_{AB} , χ_{AB} , Δv_{AB}^* e Δh_{AB}^*	84
9.	DISCUSSÃO	99
9.1	Sistema água / etanol a 298,15 K e pressão atmosférica	99
9.2	Sistema água / acetona a 298,15 K e pressão atmosférica.....	100
9.3	Sistemas acetonitrila / aminas às temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e pressão atmosférica	100
9.4	Discussão sob o ponto de vista da isomeria das aminas	102
9.5	Modelo ERAS – interações físicas e químicas	102
9.6	Parâmetros do modelo ERAS	103
9.7	Comparação entre os dados experimentais de h^E para o sistema acetonitrila / sec-butilamina a 303,15 K obtidos neste trabalho e os dados apresentados na literatura.....	104

9.8 Comparação entre os dados de v^E obtidos experimentalmente por Torres / Francesconi e os dados de v^E calculados através do modelo ERAS utilizando-se os parâmetros obtidos neste trabalho.....	106
9.9 Linearização da curva da constante de equilíbrio de solvatação obtida em função de $1/T$	110
10. CONCLUSÃO.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
APÊNDICE A – Exemplo de cálculo para a determinação de h^E experimental	118
APÊNDICE B – Exemplo de cálculo de h^E utilizando-se o modelo ERAS.....	124
APÊNDICE C – Resultados das grandezas termodinâmicas nas equações do modelo ERAS.....	135
APÊNDICE D – Resultados dos cálculos das incertezas	137

NOMENCLATURA

GRANDEZAS

Δh^* = entalpia de associação.

Δv^* = volume de associação.

A = área superficial da molécula, parâmetro da equação de Redlich-Kister, constante de calibração.

B = Constante de calibração.

C = concentração, capacidade calorífica, constante de calibração.

C_p = Capacidade calorífica molar.

C_v = capacidade calorífica do vaso.

D = constante de calibração.

d = densidade.

F = grandeza, função a ser minimizada.

G = energia livre de Gibbs.

g = energia livre de Gibbs molar

H = entalpia.

h = entalpia molar.

K = constante de associação.

k = número de parâmetros da equação de Redlich-Kister.

M = função termodinâmica, massa molar.

m = número de monômeros associados, parâmetro auxiliar, número de parâmetros da equação de Redlich-Kister.

n = quantidade de matéria, número de componentes da solução, número de monômeros associados, número de pontos experimentais.

n_D = índice de refração

p = pressão, ponto experimental.

Q = energia fornecida pela resistência.

R = constante universal dos gases.

r = resistência.

S = entropia total.

s = entropia molar, relação área / volume da molécula.

T = temperatura.

T_0 = temperatura de referência inicial.

T_r = temperatura de referência.

U = energia interna total.

V = volume total, volume molar (ERAS).

v = volume molar, volume do segmento (ERAS).

X = logaritmo natural da resistência.

x = fração molar., variável.

y = variável.

LETRAS GREGAS

Δ = incremento na função, variação da função devido à associação.

α = fator de proporcionalidade, coeficiente de expansão térmica.

γ = coeficiente de atividade.

δ = incerteza ou desvio.

ϕ = fração volumétrica.

θ = fração superficial.

κ = coeficiente de compressibilidade.

σ = desvio padrão.

χ = parâmetro de interação física.

ÍNDICE INFERIOR

0 = inicialmente no vaso Dewar, antes da mistura.

A = oligômero "A", componente "A".

A0 = grandeza de "A" referente a T_0 .

A1 = monômero "A" isolado.

AB = oligômero "AB".

B = oligômero "B", componente "B".

b = ebulição normal.

B1 = monômero "B" isolado.

bid = ebulição ideal.

c = correlação de Redlich-Kister.

calc = valor calculado.

Fís. = contribuição física (ERAS).

i = componente "i".

i,0 = componente "i" no vaso Dewar antes da mistura.

id = ideal.

j = componente "j".

j,0 = componente "j" no vaso Dewar antes da mistura.

l = líquido.

M = referente à solução.

Quim. = contribuição química (ERAS).

v = vapor.

ÍNDICE SUPERIOR

- = grandeza molar parcial.

$\sim$ = grandeza reduzida.

* = grandeza característica.

E = grandeza em excesso.

ideal = comportamento ideal.

o = componente puro.

s = vapor saturado.

v = vaporização.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Relevância

O estudo do comportamento termodinâmico de soluções líquidas é de relevante importância para a Engenharia Química pois é a partir desse estudo que são executados projetos de equipamentos industriais para processos reativos ou de separação. A otimização energética de um processo industrial (separação ou reação) é um dos fatores predominantes para a redução nos custos de instalação e produção de uma indústria.

Uma forma de realizar esse estudo é idealizar um modelo de solução e analisar os desvios do comportamento real dessa solução em relação ao modelo idealizado. As grandezas termodinâmicas que representam tais desvios são as grandezas em excesso.

Uma dessas grandezas é a energia livre de Gibbs em excesso (G^E), grandeza essa importante para o estudo do equilíbrio termodinâmico em soluções líquidas não ideais, que está diretamente relacionada ao coeficiente de atividade (γ). Outra grandeza em excesso de grande importância no estudo de soluções é a entalpia em excesso (H^E), que será objeto de estudo deste trabalho.

O estudo do comportamento da entalpia em excesso em uma solução líquida contribui para a interpretação da natureza das forças intermoleculares presentes na formação da solução, através das interações físicas (dipolo, dispersão e indução) e químicas (associação e solvatação), além de testar os modelos de solução já existentes (Wilkinson (1980)) e desenvolver novos modelos de solução mais adequados à realidade (Nath / Bender (1981) e Aguirre-Ode (1983)). Os trabalhos realizados por Hanks / Christensen (1980) e Murthy / Zudkevitch (1980) apresentam estudos do efeito do calor de mistura a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, aplicando-os a um processo de separação (destilação).

1.2 Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho é a obtenção de dados experimentais de entalpia molar em excesso (h^E) em função da fração molar (x), de soluções líquidas binárias polares formadas por uma nitrila (acetonitrila) e aminas (dietilamina / sec-butilamina) à pressão atmosférica e temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15, 303,15 K, utilizando-se um calorímetro de mistura de operação adiabática (na literatura já existem publicados dados experimentais de volume molar em excesso v^E para esses sistemas (Torres / Francesconi (2002))). Os sistemas são estudados com o intuito de analisar o comportamento da entalpia excesso em relação à composição, efeito da temperatura e isomeria das aminas (dietilamina e sec-butilamina).

Um modelo de solução (ERAS – Extended Real Associated Solution), proposto por Heintz (1985), será utilizado para correlacionar os dados experimentais. Esse modelo combina o modelo de solução associada, desenvolvido por Kretschmer e Wiebe (1954) com a equação de estado de Flory (1944). Como as moléculas das aminas sofrem auto-associação, e o modelo de solução associada é baseado na hipótese da associação molecular, optou-se pela utilização do modelo ERAS. Com o estudo dessas soluções, é possível testar-se a aplicabilidade desse modelo, dando continuidade a vários trabalhos realizados sobre entalpia molar em excesso de soluções binárias polares (Nagata e Tamura (1988,1997 e 2000), Nagamachi (1996), Nagata e Gotoh (1996) e D'Agostini (2003)).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica traz a descrição das características e aplicações da acetonitrila, dietilamina e s-butilamina, bem como uma descrição cronológica dos estudos das grandezas em excesso para soluções líquidas binárias. As referências bibliográficas referentes a esses trabalhos encontram-se na Tabela 2.3. Na revisão será dada ênfase aos estudos de v^E , g^E e h^E para as soluções líquidas binárias envolvendo acetonitrila + aminas.

2.1 Acetonitrila

Composto orgânico pertencente à família das nitrilas (compostos orgânicos derivados do ácido cianídrico (HCN) pela substituição do hidrogênio por um hidrocarboneto), obtida como sub-produto da acrilonitrila (C_3H_3N), solvente de importante relevância mundial devido à sua excelente versatilidade, podendo ser utilizada para preparar aminas, amidas, ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e cetonas (Smiley (1981)).

A acetonitrila é uma substância líquida transparente com odor "doce" característico (lembra o odor de clorofórmio). Devido à sua alta constante dielétrica e momento dipolar, faz dela um excelente solvente tanto para substâncias orgânicas quanto para substâncias inorgânicas. Alguns compostos inorgânicos solúveis em acetonitrila são: $CaCl_2$, $CuCl$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $KMnO_4$, $AgNO_3$ e $ZrCl_2$. Muitos gases são altamente solúveis em acetonitrila sendo os mais importantes HCl , SO_2 e H_2S .

Devido à sua alta capacidade de dissolução e baixo ponto de ebulição, a acetonitrila é utilizada no preparo de diversos produtos farmacêuticos; é utilizada, por exemplo, na separação do butadieno, propileno e metilacetileno a partir da destilação de hidrocarbonetos. É ótimo solvente de polímeros e pode ser usada para a fiação de fibras e para a fundição e modelagem plástica. Muito utilizada em espectrofotometria e eletroquímica pois a acetonitrila pura não absorve raios UV. É utilizada na indústria fotográfica, extração e refino de cobre, tingimento de tecidos e na produção de perfumes. As aplicações industriais da acetonitrila são mencionadas por Morrison e Boyd (1983) e Smiley (1981). Suas grandezas termodinâmicas estão na Tabela 2.1, obtidas em Lide (1997/1998).

TABELA 2.1 Grandezas Termofísicas	Acetonitrila
Massa Molar g mol ⁻¹	41,05
Temperatura de Ebulição (1 atm), °C.	81,6
Temperatura de Fusão, °C.	-45,7
Densidade (20 °C), g cm ⁻³	0,786
Índice de Refração (20°C)	1,3441
Viscosidade (20°C), cP	0,35
Entalpia de Vaporização (80°C), kJ mol ⁻¹	32,94
Entalpia de Fusão (-45,7 °C), kJ mol ⁻¹	8,65
Entalpia de Combustão (25°C), kJ mol ⁻¹	-1273,80
Capacidade Calorífica Molar (liq. 20°C), J mol ⁻¹ K ⁻¹	91,5
Coefficiente de Expansão Térmica (20°C) (K ⁻¹)	10,23x10 ⁻⁴
Momento Dipolar, Debye	3,9
Constante Dielétrica (20°C)	38,8

2.2 Aminas

2.2.1 Definição

Aminas são compostos orgânicos de apreciável teor básico e de relevante importância industrial - Morrison e Boyd (1983) - devido a um grande número de aplicações, desde sua utilização como líquido refrigerante em sistemas de refrigeração (amônia – alta pressão) como corantes (anilinas) e na indústria farmacêutica; são utilizadas na síntese de diversos compostos orgânicos, como ingredientes na fabricação de certos tipos de sabão e na vulcanização da borracha. Algumas grandezas termofísicas são apresentadas na Tabela 2.2, obtidos em Lide (1997/1998).

TABELA 2.2 Grandezas Termofísicas - Aminas	dietilamina	s-butilamina
Massa Molar g mol ⁻¹	73,14	73,14
Temperatura de Ebulição (1 atm), °C.	55,20	62,30
Temperatura de Fusão, °C.	-48	-19
Densidade (20 °C), g cm ⁻³	0,7056	0,7246
Índice de Refração (20°C)	1,3862	1,3947
Entalpia de Vaporização, kJ mol ⁻¹	29,06	29,92
Entalpia de Fusão, kJ mol ⁻¹	24,8	32,9
Capac. Calorífica Molar (líq. 20°C) J mol ⁻¹ K ⁻¹	169,2	174,0
Coefficiente de Expansão Térmica (20°C) (K ⁻¹)	15,2x10 ⁻⁴	13,1x10 ⁻⁴

As aplicações industriais das aminas mencionadas são apresentadas por Shreve e Brink (1980).

2.2.2 Isomeria das Aminas

O fenômeno da isomeria é extremamente freqüente nas aminas. Todas elas, com exceção da metilamina, possuem isômeros e esse número aumenta consideravelmente com o aumento da cadeia carbônica. Considerando-se as aminas alifáticas com quatro átomos de carbono em sua cadeia, há a existência dos seguintes isômeros: n-butilamina, s-butilamina, t-butilamina, isobutilamina, metilpropilamina, metilisopropilamina, e dietilamina. Todas essas aminas possuem como fórmula molecular $C_4H_{11}N$, sendo denominados isômeros de cadeia.

2.3 Trabalhos realizados envolvendo grandezas molares em excesso (v^E , g^E e h^E)

Alguns trabalhos relativos ao estudo das grandezas molares em excesso (v^E , g^E e h^E) de soluções líquidas envolvendo a acetonitrila e aminas bem como seus autores, data, sistemas estudados, temperaturas e modelos utilizados, são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Trabalhos realizados envolvendo grandezas em excesso (v^E , g^E e h^E).

Autores (Ano)	Estudo Realizado	Sistemas Estudados e Temperatura	Modelo Utilizado	Desempenho do modelo
Copp e Everett (1953)	Estudos Experimentais de (g^E) , (h^E) e (s^E)	trietilamina + água 283,15 K dietilamina + água 322,15 K trietilamina + etanol 352,75 K dietilamina + etanol 323,15 K	Nenhum	Não Utilizado
Moritz (1961)	Auto associação via ligações de hidrogênio.	aminas	Nenhum	Não Utilizado
Feeney e Sutcliffe (1962)	Ressonância magnética nuclear.	monoetilamina, dietilamina, isobutilamina e amônia em solução com CCl_4	Nenhum	Não Utilizado
Whetsel e Lady (1964)	Auto associação via ligações de hidrogênio.	aminas	Nenhum	Não Utilizado
Bristrov e Lezina (1964)	Ressonância magnética nuclear.	monoetilamina, dietilamina, isobutilamina e amônia em solução com CCl_4	Nenhum	Não Utilizado
Springer e Meek (1966)	Ressonância magnética nuclear.	dietilamina + acetonitrila à 313,15 K	Nenhum	Não Utilizado
Letcher e Bayles (1971)	Estudos Experimentais de (g^E) , (h^E) e (v^E)	hidrocarboneto + hidrocarboneto e hidrocarboneto + (dietilamina ou trietilamina ou n- butilamina) à 298,15 K e 308,15 K.	Nenhum	Não Utilizado
Letcher (1972)	Estudos Experimentais de (v^E)	aminas primárias, secundárias e terciárias em solução com hidrocarbonetos.	Nenhum	Não Utilizado
Duttachohury e Mathur (1974)	Estudos Experimentais de (h^E)	n-butilamina + água e n- butilamina + (metanol ou etanol ou propanol ou butanol) à 313,15 K.	Nenhum	Não Utilizado
Nagata e Tamura (1986)	Um modelo de associação para reproduzir os dados de equilíbrio líquido-vapor	aminas alifáticas + hidrocarbonetos saturados à diversas temperaturas.	Modelo próprio	Satisfatório
Funke, Wetzel e Heintz (1989)	Aplicação de um modelo de correlação a dados experimentais de volume em excesso, entalpia em excesso e energia livre de Gibbs em excesso	(metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol) + (dietilamina, trietilamina e butilamina), (dietilamina + heptano) e (butilamina + hexano) entre 293,15 e 313,15 K.	ERAS	Satisfatório
Schaefer et al (1990)	Estudos Experimentais de (v^E)	1,4 dioxano + acetonitrila, n- butilamina + acetonitrila e 1,4 dioxano + n-butilamina à 293,15, 298,15, 303,15 e 313,15 K.	Prigogine- Flory- Patterson	Satisfatório
Reimann e Heintz (1990)	Estudos experimentais de (v^E) e correlação dos dados à um modelo.	etanol + n-butilamina, heptanol + n-butilamina e n-propanol + dibutilamina à 298,15 K.	ERAS	Satisfatório

Tabela 2.3 – continuação...

Autores (Ano)	Estudo Realizado	Sistemas Estudados e Temperatura	Modelo Utilizado	Desempenho do modelo
Davolio et al (1990)	Estudos experimentais de (h^E).	n-butilamina + acetonitrila a 298,15 K.	Nenhum	Não Utilizado
Pathak et al (1994)	Estudos experimentais de (v^E) e (h^E)	1-aminobutano (n-butilamina), 1-amino-2-metilpropano (isopropilamina), 2- aminobutano (s-butilamina) e 2-amino-2-metilpropano (t- butilamina) com acetonitrila à 303,15 K.	Nenhum	Não Utilizado
Nagata e Gotoh (1996)	Estudos experimentais de (h^E) e correlação dos dados à um modelo	aminas+acetonitrila, álcoois+acetonitrila e hidrocarbonetos+acetonitrila à diversas temperaturas.	Modelo próprio	Satisfatório
Reimers e Hall (1999)	Estudos experimentais de índice de refração, constante dielétrica e momento dipolar relacionados à solvatação da acetonitrila	Foram utilizados 33 solventes diferentes, formando soluções com a acetonitrila.	Nenhum	Não Utilizado
Torres e Francesconi (2002)	Estudos experimentais de (v^E) e correlação dos dados à um modelo	acetonitrila + dietilamina e acetonitrila + s-butilamina à 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K.	ERAS	Satisfatória apenas para o sistema contendo s- butilamina
Chaudhari (2002)	Estudos experimentais de (v^E) e de dados de equilíbrio líquido- vapor	dietilamina + acetona e dietilamina + acetonitrila à 298,15 K.	Nenhum	Não Utilizado
Torres e Francesconi (2003)	Estudos experimentais de (v^E) e correlação dos dados à um modelo.	acetonitrila + dietilamina e acetonitrila + s-butilamina à 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K.	Prigogine- Flory- Patterson	Satisfatória apenas para o sistema contendo s- butilamina
D'Agostini (2003)	Estudos experimentais de (h^E) e correlação dos dados à um modelo.	acetonitrila + 1-heptanol e acetonitrila + 1-octanol à 298,15 e 313,15 e 323,15 K.	ERAS	Qualitativamente satisfatório

Dando continuidade aos trabalhos já realizados para soluções polares do tipo acetonitrila + aminas (Torres / Francesconi (2002)), realizou-se neste trabalho o estudo do comportamento experimental de h^E , envolvendo os sistemas acetonitrila + dietilamina e acetonitrila + s-butilamina nas temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K, à pressão atmosférica.

3. FORMALISMO TERMODINÂMICO

As expressões e definições apresentadas neste capítulo estão presentes em Prausnitz, Lichenthaler e Azevedo (1986) e em Nagamachi (1996).

3.1 Definições

Uma grandeza em excesso é definida como a diferença entre o valor da grandeza numa solução em estudo e o valor da grandeza numa solução ideal, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição.

Matematicamente,

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

em que M^E é a grandeza em excesso da solução, M é a grandeza da solução em estudo e M^{id} é a grandeza na solução ideal.

Pode-se escrever para a entalpia em excesso

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

No caso de H^E , é válida a relação

$$H^E = \Delta H_{mix} \quad (3.1.3)$$

em que

H^E é a entalpia em excesso e

ΔH_{mix} é a entalpia de mistura.

3.2 Relações termodinâmicas

Existem relações termodinâmicas para todas as grandezas extensivas em excesso, tais como

$$G = H - TS \quad G^E = H^E - TS^E \quad (3.2.1)$$

$$H = U + PV \quad H^E = U^E + PV^E \quad (3.2.2)$$

$$A = U - TS \quad A^E = U^E - TS^E \quad (3.2.3)$$

Dividindo-se a expressão (3.2.1) por T , tem-se

$$\frac{G^E}{T} = \frac{H^E}{T} - S^E, \quad (3.2.4)$$

e derivando-se (3.2.4) em relação à temperatura, obtém-se

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{H^E}{T^2}. \quad (3.2.5)$$

Essa expressão é importante pois mostra a relação entre uma grandeza relacionada com o equilíbrio de fases, g^E , e a entalpia em excesso h^E , que pode ser obtida através da calorimetria. Através de um processo adiabático, por exemplo, observa-se o efeito térmico provocado pelo procedimento de mistura, de duas ou mais substâncias, pela variação da temperatura que ocorre no interior do calorímetro. Por essa variação de temperatura, obtém-se o calor devido ao processo de mistura que é igual à variação da entalpia ($\Delta H_{\text{Mlx}} = Q$), que por sua vez é igual à entalpia em excesso ($H^E = \Delta H_{\text{Mlx}}$).

3.3 Atividade e coeficiente de atividade

A atividade de um componente i (a_i) em uma solução, à determinada temperatura (T), pressão (p) e composição (x), é definida pela relação entre a fugacidade de i (f_i) nessas condições e a fugacidade de i no estado padrão (f_i^0), à mesma temperatura, pressão e composição da solução:

$$a_i \equiv \frac{f_i(T, p, x)}{f_i^0(T, p^0, x^0)} \quad (3.3.1)$$

em que p^0 e x^0 são a pressão e a composição no estado padrão, respectivamente.

Por outro lado, o coeficiente de atividade de um componente i em uma solução é definido por

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i(T, p, x)}{f_i^{ideal}(T, p, x)}, \quad (3.3.2)$$

em que f_i^{ideal} é a fugacidade desse componente na solução ideal.

A partir das equações

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_i - \bar{g}_{i(ideal)} \quad (3.3.3)$$

e

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{f_{i(ideal)}} \quad (3.3.4)$$

a relação entre o coeficiente de atividade (γ_i) e a energia de Gibbs parcial molar em excesso ($\bar{g}_i^E$) pode ser expressa por

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i. \quad (3.3.5)$$

Pela definição de fugacidade de uma substância, tem-se a equação

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0. \quad (3.3.6)$$

e quando a solução é ideal, o coeficiente de atividade (γ_i) é igual à 1 e a equação (3.3.6) torna-se

$$f_{i(ideal)} = x_i f_i^0. \quad (3.3.7)$$

A dependência do coeficiente de atividade (γ_i) com a temperatura, é dada pela expressão

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} = \frac{h_{i(puro)} - \bar{h}_i}{RT^2} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (3.3.8)$$

à pressão e composição constantes, em que $\bar{h}_i$ é a entalpia parcial molar do componente i a pressão e composição constantes, $h_{i(puro)}$ é a entalpia molar do componente i puro e $\bar{h}_i^E$ é a entalpia parcial molar em excesso. A expressão (3.3.8) mostra a relação entre o coeficiente de atividade γ_i , que é uma grandeza de equilíbrio de fases como a entalpia parcial molar em excesso $\bar{h}_i^E$.

3.4 Relações termodinâmicas análogas às grandezas em excesso

A definição de grandeza em excesso pode ser aplicada a qualquer grandeza termodinâmica, com exceção da pressão, temperatura e composição. Sua utilização se estende às grandezas extensivas e intensivas, sejam elas quantidades molares ou molares parciais. Há funções termodinâmicas que mantêm relações análogas com as suas funções em excesso correspondentes, como por exemplo

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (3.4.1)$$

e

$$C_p^{ideal} = \left(\frac{\partial h^{ideal}}{\partial T} \right)_{p,x}, \quad (3.4.2)$$

em que C_p é a capacidade calorífica molar da solução real, C_p^{ideal} é a capacidade calorífica molar da solução ideal, h é a entalpia molar da solução e T é a temperatura da solução.

Em termos de grandezas em excesso, tem-se

$$Cp^E = Cp - Cp^{ideal}, \quad (3.4.3)$$

então

$$Cp^E = \left(\frac{\partial(h - h^{ideal})}{\partial T} \right)_{p,x} = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{p,x}. \quad (3.4.4)$$

Há, portanto, uma relação análoga entre Cp e h .

4. CALORIMETRIA

A obtenção dos dados experimentais de entalpia em excesso das soluções empregadas neste trabalho foi realizada através de uma técnica experimental, denominada calorimetria.

A calorimetria é de relevante aplicação científica e industrial (Kopperl e Parascandola (1971)). É utilizada na obtenção de: entalpia de fusão, entalpia de combustão, entalpia de vaporização e entalpia de reação de substâncias; energias de ligação existente entre átomos e moléculas de substâncias puras e de soluções; capacidades caloríficas das substâncias, dentre outras. Industrialmente, a calorimetria é utilizada, por exemplo, na determinação da entalpia de combustão de alimentos, controle de qualidade de processos reativos e de fluxo e na pesquisa e fabricação de medicamentos.

O calorímetro é o instrumento científico destinado a medir as variações de energia térmica de um sistema. Pode ser classificado segundo uma variedade de critérios como, por exemplo, o modo de operação (isoperibólico, isotérmico e adiabático) e princípio de medição dos efeitos térmicos que ocorrem no sistema em estudo. Tais critérios são descritos com mais detalhes em Chagas (1999).

Nesse capítulo será apresentada uma breve descrição histórica e cronológica da evolução da calorimetria e do calorímetro, bem como a termodinâmica relacionada à calorimetria e um esquema de operação de um calorímetro adiabático.

4.1 História da calorimetria

A história e a evolução da calorimetria, bem como da calorimetria adiabática aqui apresentadas fazem parte dos trabalhos de Armstrong (1964), Kopperl e Parascandola (1971), Hemminger e Holne (1984) e Hudson (1992).

O início da calorimetria ocorreu no ano de 1761 com estudos realizados por Joseph Black sobre entalpia de fusão, utilizando-se de um bloco de gelo. Na mesma época, Cavendish determinou a entalpia de vaporização da água, utilizando um calorímetro de água. Em 1779, Lavoisier, Laplace e Antoine realizaram aperfeiçoamentos no calorímetro

de gelo de maneira que pudessem ser obtidas medidas de calor trocado pela combustão e pela respiração animal.

No início do século XIX, Adair Crawford desenvolveu um calorímetro, denominado calorímetro isoperibólico, constituído de dois compartimentos: um interior, chamado de vaso calorimétrico e um externo que servia como proteção (jaqueta). Entre os dois compartimentos era colocada água e a quantidade de calor trocada pela substância do interior do calorímetro era medida através do aumento da temperatura dessa água que envolvia o compartimento interno.

Em 1840, Joule iniciou seus estudos relacionados à calorimetria, estabelecendo as relações entre calor e algumas formas de energia (mecânica e elétrica). Joule conseguiu realizar a calibração de um calorímetro através do efeito térmico provocado por uma resistência elétrica. Em sua homenagem foi introduzida a unidade de energia denominada Joule.

No ano de 1849, Charles C. Person introduziu um novo conceito para a calorimetria. Person desenvolveu um calorímetro de operação adiabática (operação adiabática é aquela em que ocorre uma reação química sem que haja troca de calor entre o sistema reacional e o meio). Este tipo de calorímetro era idêntico ao isoperibólico com a diferença de que a temperatura da água, presente entre a jaqueta e o vaso calorimétrico, deveria ser mantida constante. Este conceito, introduziria mais um tipo de calorímetro relacionado ao método de operação, chamado calorímetro adiabático. Em 1886, Berthelot inventou a bomba calorimétrica que estabelecia uma maneira de determinar o calor de combustão de compostos orgânicos e Dickinson (1914) aperfeiçoou este equipamento, alcançando elevada importância na calorimetria de reação.

O método adiabático foi novamente sugerido por Silas Holman. A idéia era a de manter as trocas de calor entre o calorímetro e o meio nulas ou constantes. Holman sabia que esse tipo de controle era difícil, mas acreditava ser possível utilizar métodos elétricos de aquecimento combinados com meios termoeletrônicos de detecção e controle da diferença de temperatura entre o calorímetro e a jaqueta. Person e Holman foram os únicos pesquisadores de que se tem notícias, entre os anos de 1849 e 1905, que utilizaram o conceito de calorimetria adiabática. Em 1905, Theodore W. Richards re-introduziu esse

princípio através de estudos realizados em parceria com pesquisadores de sua época, tendo sido reconhecido como um dos criadores do conceito de calorimetria adiabática.

Com o avanço científico e tecnológico, muitas das dificuldades e limitações apresentadas pelos primeiros calorímetros foram superadas, principalmente pela aplicação de dispositivos elétrico-eletrônicos nos projetos dos novos calorímetros. A precisão com que os resultados eram obtidos, permitiu a utilização desses dispositivos, por exemplo, na determinação da entalpia em excesso; van Ness (1966) desenvolveu um equipamento para a obtenção dessas grandezas e os ótimos resultados obtidos levaram outros pesquisadores a desenvolverem novos calorímetros. Há vários critérios para a classificação dos calorímetros tais como os isotérmicos, os de fluxo e os adiabáticos, sendo esse último tipo utilizado neste trabalho e descrito em 4.2.

4.2 Calorímetro de operação adiabática.

Existem diversos tipos de calorímetros e várias maneiras de classificá-los (Chagas (1999)). A seguir, será apresentado o esquema de um calorímetro de operação adiabática idealizado para a determinação da variação da energia interna (ΔU) de uma substância líquida.

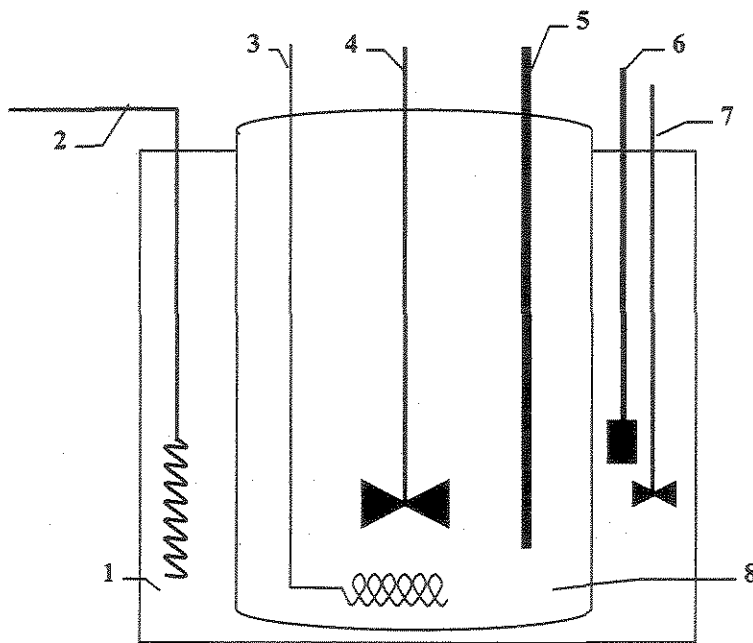


Figura 4.2.1 – Esquema de um calorímetro de operação adiabática. 1 – Banho Termostático, 2 – Termostato, 3 – Resistor, 4 – Agitador, 5 – Termistor, 6 – Termômetro, 7 – Agitador do Banho Termostático e 8 – Vaso Dewar.

Após ser inserida a substância líquida em estudo no interior do vaso Dewar (8) e este ser posicionado no interior do banho termostático (1), aciona-se o agitador (4) do interior do Dewar, para garantir a homogeneidade térmica da substância. O termostato (2) e o agitador (7) presentes no interior do banho, são também acionados para manter sua temperatura constante e uniforme. A garantia dessa uniformidade é observada pela leitura do termômetro (6) presente no banho. Ao ser atingida a temperatura de operação (observada agora pela leitura da temperatura do interior do Dewar, via termistor (5) instalado em seu interior), é realizada a comparação dessa com a temperatura de (6) do banho, devendo ser iguais. Isso observado, aciona-se o resistor (3) pela passagem de uma corrente elétrica de intensidade conhecida, por um intervalo de tempo pré-determinado. Essa ação promoverá o aumento de temperatura da substância presente no interior do Dewar. Terminado o tempo pré-estabelecido, é interrompido o fornecimento de corrente elétrica, e será observado, pela leitura dos dados fornecidos pelo termistor, que a temperatura do interior do Dewar é maior do que a temperatura observada no termômetro do banho, devendo permanecer constante, pois o Dewar está inserido em um banho termostático. Esse é o processo de operação adiabática, pois $q = 0$ e a variação de energia interna (ΔU) é observada apenas pelo trabalho elétrico (W_{el}) realizado pelo resistor. Então a equação $\Delta U = W + Q$ (4.2.3), apresentada em (4.2), torna-se

$$\Delta U = W_{el}, \quad (4.2.1)$$

em que W_{el} é o trabalho elétrico realizado pelo resistor. Mas

$$W_{el} = Ri^2t, \quad (4.2.2)$$

em que R é a resistência do resistor, i é a intensidade de corrente elétrica e t é o tempo de fornecimento de (i) à (R). Portanto,

$$\Delta U = Ri^2t. \quad (4.2.3)$$

Conhecendo-se a intensidade de corrente elétrica (i), a resistência do resistor (R) e o tempo de fornecimento de (i) à (R), é possível determinar a variação de energia interna (ΔU) de um sistema, através de um calorímetro de operação adiabática.

Os procedimentos acima descritos são aplicados na determinação da variação da energia interna (ΔU) de um sistema, bem como da variação da entalpia (ΔH) desse mesmo

sistema. À pressão constante e variação de volume muito pequena, a equação $dH = dU + pdV + Vdp$ torna-se

$$dH = dU \quad (4.2.4)$$

e

$$\Delta H = \Delta U \quad (4.2.5)$$

Para que ocorra a variação da energia interna (ΔU) do sistema, é necessário que ocorra variação de temperatura no interior do Dewar. Essa variação é captada pelo termistor em contato com a substância no interior do Dewar e enviada através de sinais elétricos à um registrador, reproduzindo-os em um termograma representado pela figura (4.2.2). Essa figura mostra o registro (gráfico) da variação da temperatura da substância do interior do Dewar em função do tempo em que se fornece energia elétrica ao resistor no interior do vaso, em um processo adiabático.

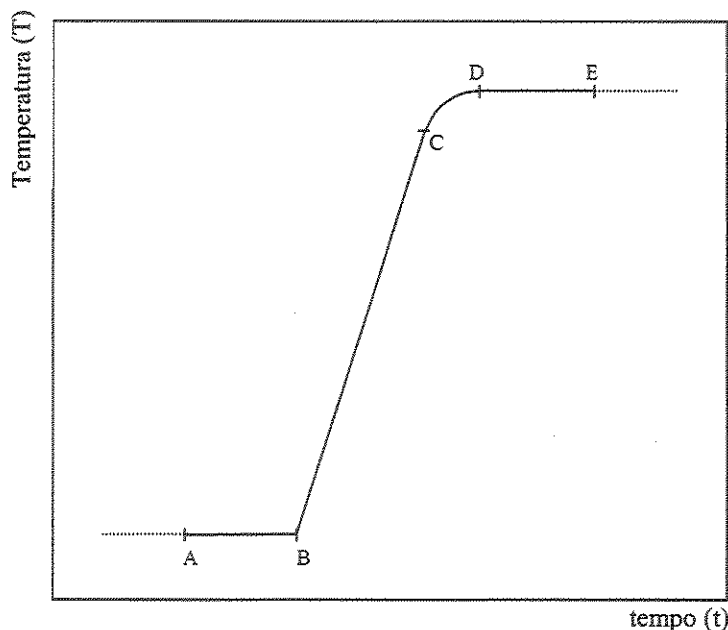


Figura (4.2.2) – Termograma característico para obtenção de dados experimentais de (ΔU) e (ΔH) com um calorímetro adiabático, pelo procedimento da calorimetria reversa.

Inicialmente, é observado o equilíbrio térmico pelo comportamento linear e constante da temperatura entre os pontos A e B (isso ocorre pois o processo é adiabático). A variação de temperatura ocorre pelo procedimento acima mencionado, representado no gráfico pela reta entre os pontos B e C. No ponto C, é observado o momento em que se

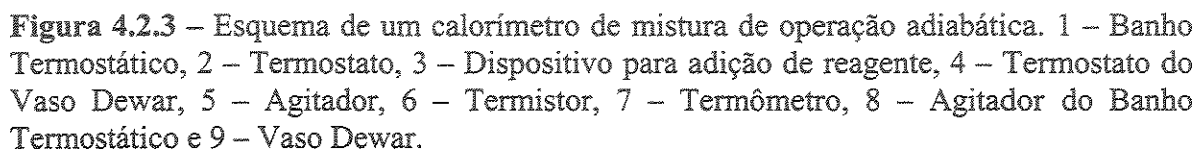
interrompe o fornecimento de energia elétrica ao resistor, devido a descaracterização do comportamento apresentado entre os pontos B e C. Há a formação de uma curva entre os pontos C e D, pois houve a interrupção do fornecimento de energia elétrica mas a temperatura variou, entre C e D com menor intensidade do que B e C, até atingir o equilíbrio térmico, observado pelo comportamento linear constante entre os pontos D e E. Como o calorímetro possui paredes adiabáticas, esse comportamento constante é observado por período muito maior do que se o calorímetro fosse construído com paredes diatérmicas (calorímetro isotérmico), pois as perdas de calor pelas paredes adiabáticas são desprezíveis em relação as que ocorrem nas paredes diatérmicas. Além disso, o vaso Dewar está imerso em um banho termostático, reduzindo as trocas de calor com o meio.

A variação de temperatura observada no gráfico (ΔT) é utilizada para a obtenção da capacidade calorífica (C_p) através da equação $\Delta H = C_p \Delta T$. A variação de entalpia (ΔH) é obtida pela equação (4.2.5), como descrito acima. O procedimento experimental, chamado calorimetria reversa, será apresentado no Capítulo 6.

Para a determinação da entalpia de mistura de duas ou mais substâncias (ΔH_{Mix}) é necessário a obtenção da quantidade de calor (Q), trocada pelo processo de mistura. A equação empregada é

$$Q = (nC_{pM} + C_v)\Delta T_{Mix} \quad (4.2.6)$$

em que n é a quantidade de substância, C_{pM} é a capacidade calorífica da mistura (solução), calculada através da calorimetria reversa (Capítulo 7), C_v é a capacidade calorífica do vaso Dewar, calculada (Capítulo 7) e ΔT_{Mix} é a variação da temperatura que ocorre pelo processo de mistura, obtida calorimetricamente. O esquema de um calorímetro de mistura de operação adiabática é representado pela figura 4.2.3. Ao ser adicionada a substância através de um dispositivo (3), no vaso Dewar (8), há a formação da solução e conseqüente variação da temperatura, que é captada pelo termistor (5). Essa variação é então substituída na equação (4.2.6) obtendo-se a entalpia de mistura. O roteiro de cálculo para C_{pM} e h^E , a partir dos dados experimentais obtidos calorimetricamente, são apresentados no Capítulo 7.


$$Q = -\Delta H_{\text{Mix}}. \quad (4.2.7)$$

Para a realização da leitura do termograma foi utilizado um método de extrapolação gráfica baseado no método de Dickinson, apresentado por Wadsö (1966). Segundo Dickinson, se o gráfico da variação da temperatura em função do tempo de uma reação química for caracterizado por uma curva exponencial, deve-se proceder como segue: prolonga-se a linha do pré-período do gráfico, no sentido em que o tempo aumenta; prolonga-se a linha do pós-período do gráfico no sentido em que o tempo diminui; traça-se uma reta perpendicular ao eixo do tempo, unindo-se esses dois prolongamentos, de modo que ela cruze a curva exatamente no ponto que representa 63% da temperatura total do experimento realizado; a variação da temperatura ocorrida nesse procedimento é a distância

entre os dois prolongamentos, respeitando-se as escalas do gráfico, que devem ser conhecidas.

Para obter-se a variação de temperatura ocorrida no processo de mistura, procede-se da maneira acima descrita. Já para a obtenção da variação da temperatura pelo processo da calorimetria reversa, procede-se da mesma forma, considerando-se não 63% da variação total da temperatura, e sim 50%. A figura 4.2.4 representa um esquema mostrando o método de Dickinson.

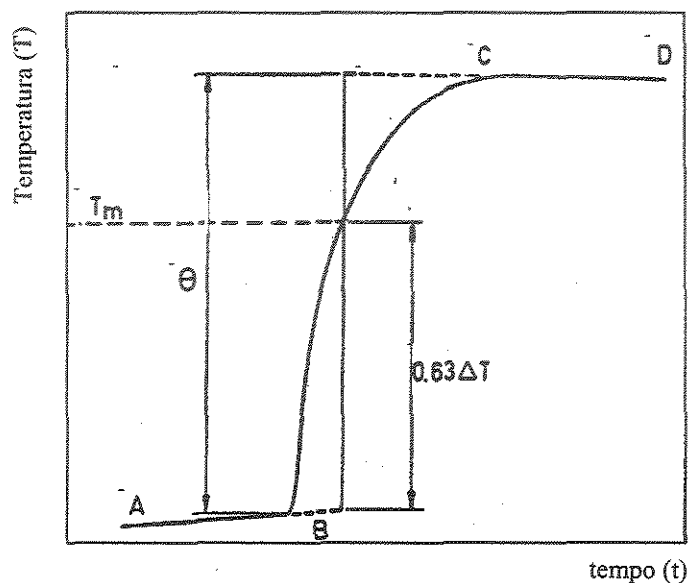


Figura 4.2.4 – Diagrama esquemático do método de Dickinson.

No Capítulo 6 será apresentado, como exemplo, um termograma obtido experimentalmente, de um dos sistemas estudados neste trabalho.

5. MODELAGEM

5.1 Modelos

Na Engenharia Química, um modelo é empregado no desenvolvimento ou otimização de processos e projetos industriais (Hanks e Christensen (1980), Murthy e Zudkevitch (1980), Wilkinson (1980) e Linnhoff e Smith (1980)), para minimizar a quantidade de experimentos necessários para descrever o comportamento termodinâmico de uma determinada solução, envolvida em um processo industrial. Então se faz necessário o estudo dessa solução, através de um modelo, cuja proposta é expressar suas propriedades em termos de forças intermoleculares e geometria molecular das substâncias puras envolvidas.

Uma das maneiras de se classificar um modelo é quanto à sua natureza. Modelo correlativo é aquele no qual seus parâmetros são ajustados aos dados experimentais do sistema em estudo, através de métodos matemáticos (regressão). Modelo preditivo é aquele em que seus parâmetros podem ser obtidos a partir das propriedades dos componentes puros do sistema ou através de dados de outros sistemas já correlacionados pelo próprio modelo.

Através da modelagem é possível descrever os efeitos específicos existentes em certos sistemas. As associações químicas entre as moléculas de álcoois através de ligações de hidrogênio, são confirmadas através de estudos espectroscópicos e termodinâmicos, e as evidências indicam a existência de monômeros e de oligômeros de diversas ordens, em estruturas lineares e cíclicas, tanto no líquido puro quanto nas soluções formadas.

Na elaboração de um modelo adequado ao estudo das grandezas em excesso, como a entalpia e a energia livre de Gibbs, de soluções líquidas, deve-se levar em consideração as associações químicas, as interações físicas e a geometria das moléculas na formação dessas soluções. Além disso, deve-se analisar a possibilidade de expressar as grandezas termodinâmicas, a partir das substâncias puras que constituem a solução, através de uma equação de estado.

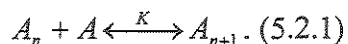
Um modelo termodinamicamente consistente, que considera apenas uma associação sequencial linear entre as moléculas, foi introduzido por Kretschmer e Wiebe

(1954) e posteriormente desenvolvido por Renon-Prausnitz (1967) e Kehiaian (1968), separadamente, denominado modelo de soluções associadas reais, o qual se baseia no modelo do reticulado de Flory (1944). Apesar desses modelos serem úteis para descrever a energia livre de Gibbs em excesso e a entalpia em excesso, não são aplicáveis ao volume em excesso, devido à sua aderência à teoria do reticulado rígido, a qual não permite variação no volume de mistura.

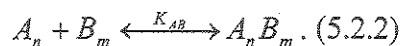
Alguns modelos combinados foram introduzidos por Brandani-Prausnitz (1981), Aguirre-Ode (1983) e Wenzel (1982). Heintz (1985), combinou a equação de Flory (1944) com o modelo de solução associada de Kretschmer e Wiebe (1954), criando o modelo de soluções associadas reais estendidas (ERAS). Esse modelo é capaz de correlacionar a energia livre de Gibbs em excesso (G^E), a entalpia em excesso (H^E) e o volume em excesso (V^E) simultaneamente.

5.2 MODELO ERAS

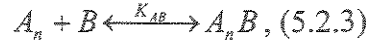
O modelo ERAS combina a equação de estado de Flory (1944) com o modelo de solução associada de Kretschmer-Wiebe (1954). As grandezas em excesso obtidas através dessa equação são compostas por duas parcelas, uma de natureza física, devido às interações não polares de van der Waals, incluindo os efeitos de volume livre na mistura e outra de natureza química, envolvendo associação e solvatação. Apenas uma associação linear é assumida, a qual é descrita por uma constante de equilíbrio químico K , que é independente do comprimento da cadeia, de acordo com a equação



Para a aplicação do modelo em substâncias em que ocorrem solvatação, tal como as aminas com nitrilas, torna-se necessário estendê-lo a esses sistemas. Porém, as inúmeras possibilidades de combinações de n monômeros de A com m monômeros de B, para formar um oligômero $A_n B_m$, tornam impraticável a descrição dessas reações, e portanto, também a definição de sua constante de equilíbrio. Uma das possibilidades é a associação de dois blocos de oligômeros A_n e B_m , para formar o oligômero $A_n B_m$ e assim,



Essa possibilidade foi introduzida por Nath e Bender (1981), denominada modelo de dois blocos, e é aplicável a sistemas nos quais um dos componentes possui uma constante de associação baixa e bem inferior à do outro componente como é o caso do sistema nitrila com amina. Nesse caso, boa parte do componente B estará dissociada na forma de seu monômero e assim, $m = 1$ e o modelo se reduzirá à forma



em que a constante de solvatação K_{AB} é definida por

$$K_{AB} = \frac{C_{A_n B}}{C_{A_n} C_B}. \quad (5.2.4)$$

A entalpia molar em excesso, h^E , é representada por

$$h_{ERAS}^E = h_P^E + h_C^E. \quad (5.2.5)$$

A expressão da contribuição física para entalpia em excesso (h_P^E) para um sistema binário composto de A e B é

$$h_P^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \left(\frac{\phi_A p_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B p_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{p_M^*}{\tilde{V}_M} \right) \quad (5.2.6)$$

em que x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B, V_A^* e V_B^* são os volumes característicos dos componentes A e B puros, ϕ_A e ϕ_B são as frações volumétricas dos componentes A e B, p_A^* , p_B^* e p_M^* são as pressões características dos componentes A, B e da solução e $\tilde{V}_A$, $\tilde{V}_B$ e $\tilde{V}_M$ são os volumes reduzidos dos componentes A, B e da solução, respectivamente. A expressão da contribuição química para entalpia em excesso (h_C^E) para um sistema binário composto de A e B é

$$h_C^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta h_B^* (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\phi_{B1} (1 - K_A \phi_{A1})}{\left(\frac{V_A^*}{V_B^*} \right) (1 - K_B \phi_{B1}) + K_{AB} \phi_{B1}} - \frac{p_M^* V_C^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (5.2.7)$$

em que K_A e K_B são as constantes de associação dos componentes puros A e B, Δh_A^* e Δh_B^* as entalpias de associação dos componentes puros A e B, ϕ_{A1} e ϕ_{B1} as frações

volumétricas dos monômeros A e B, φ_{A1}^0 e φ_{B1}^0 as frações volumétricas dos monômeros A e B, K_{AB} a constante de solvatação de AB, Δh_{AB}^* a entalpia de solvatação de AB, V_A^* e V_B^* os volumes característicos dos componentes puros A e B, p_M^* a pressão característica da solução e V_C^E a contribuição química de V^E . A expressão da contribuição química para o volume em excesso V_C^E para uma solução binária composta de A e B, supondo-se que se associam e que formam um complexo de solvatação AB é

$$V_C^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* \tilde{V}_M (\varphi_{B1} - \varphi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \frac{\varphi_{B1} (1 - K_A \varphi_{A1})}{\left(\frac{V_A^*}{V_B^*} \right) (1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} \quad (5.2.8)$$

As variáveis apresentadas na equação (5.2.8) são as mesmas apresentadas para a equação (5.2.7), com exceção de Δv_A^* e Δv_B^* , que são os volumes de associação dos componentes puros A e B, Δv_{AB}^* que é o volume de associação dos oligômeros AB formados e $\tilde{V}_M$, o volume reduzido da solução. Nas equações (5.2.7) e (5.2.8) K_{AB} , χ_{AB} , Δh_{AB}^* e Δv_{AB}^* , são os parâmetros relacionados com as interações e as associações entre as moléculas diferentes, obtidas por um método de regressão (mínimos quadrados, por exemplo) dos pontos experimentais da grandeza em excesso em estudo. As frações volumétricas do monômero A, φ_{A1} , e do monômero B, φ_{B1} , são obtidas pela resolução do seguinte sistema de duas equações:

$$\phi_A = \frac{\varphi_{A1}}{(1 - K_A \varphi_{A1})^2} \left[1 + \frac{V_A K_{AB} \varphi_{B1}}{V_B (1 - K_B \varphi_{B1})} \right] \quad (5.2.9)$$

e

$$\phi_B = \frac{\varphi_{B1}}{(1 - K_B \varphi_{B1})^2} \left[1 + \frac{K_{AB} \cdot \varphi_{A1}}{(1 - K_A \cdot \varphi_{A1})} \right] \quad (5.2.10)$$

A fração volumétrica do monômero A no líquido puro φ_{A1}^0 deve ser obtida da equações (5.2.9) e (5.2.10) fazendo-se $\phi_A = 1$ e $\phi_B = 0$. A fração volumétrica do componente A em um sistema binário é expressa em termos das frações molares e dos volumes característicos dos dois componentes e é dada por

$$\phi_A = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} \quad (5.2.11)$$

e, conseqüentemente,

$$\phi_B = \frac{x_B V_B^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} \quad (5.2.12)$$

Os volumes característicos V_A^* e V_B^* podem ser calculados a partir de dados dos coeficientes de expansão térmica α_i das substâncias puras pela equação

$$V_i^* = \left[\frac{(\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T}{1 + 4/3(\alpha_i - \alpha_i^*)T} \right]^3 \cdot V_i \quad (5.2.13)$$

em que V_i é o volume molar e α_i^* é o coeficiente de expansão térmica característico, que é calculado pela expressão

$$\alpha_i^* = \frac{\Delta v_i^*}{V_i^*} \frac{\Delta h_i^*}{R \cdot T^2} \left[\frac{(4K_i + 1)^{1/2} - 2K_i(4K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2K_i} \right] \quad (5.2.14)$$

em que R é a constante universal dos gases e T é a temperatura de ensaio. Os volumes reduzidos das substâncias puras $\tilde{V}_i$, as pressões reduzidas das substâncias puras $\tilde{P}_i$ e as temperaturas reduzidas das substâncias puras $\tilde{T}_i$ são obtidas pelas expressões

$$\tilde{V}_i = \frac{V}{V^*} \quad (6.2.15) \quad \tilde{P}_i = \frac{P}{P^*} \quad (6.2.16) \quad \tilde{T}_i = \frac{T}{T^*}, \quad (5.2.17)$$

respectivamente.

As variações do volume característico V_i^* do componente “i” puro, decorrentes da mudança na pressão, podem ser descritos pelo coeficiente de compressibilidade característico, da mesma forma que as variações do volume V_i são dadas pelo coeficiente de compressibilidade, ambos definidos por

$$k_i^* = -\frac{1}{V_i^*} \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial P} \right)_T \quad (5.2.18)$$

e

$$k_i = -\frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial P} \right)_T \quad (5.2.19)$$

respectivamente. A equação de Flory trabalha com os segmentos da molécula em que o volume característico do segmento v_i^* é dado por

$$v_i^* = \frac{V_i^*}{r_i} \quad (5.2.20)$$

em que r_i é o número de segmentos da molécula do composto "i". Multiplicando-se por r_i e dividindo-se por V_i^* , tem-se

$$k_i^* = \alpha_i^* T \frac{dv_i^*}{dh_i^*} = \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \quad (5.2.21)$$

Derivando-se o volume do componente "i" em relação a p e mantendo-se T constante, obtém-se

$$-\frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial P} \right)_T = -\frac{\tilde{P}_i}{\tilde{P} \tilde{V}_i} \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial \tilde{P}_i} \right)_{\tilde{T}_i} - \frac{1}{V_i^*} \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial P} \right)_T \quad (5.2.22)$$

e assim

$$(k_i - k_i^*)P = -\frac{\tilde{P}_i}{\tilde{V}_i} \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial \tilde{P}_i} \right)_{\tilde{T}_i} \quad (5.2.23)$$

Resolvendo a derivada da equação (5.2.23) tem-se

$$(k_i - k_i^*)P = \frac{3 \left(\tilde{V}_i^{1/3} - 1 \right)}{\left[1 - 3 \left(\tilde{V}_i^{1/3} - 1 \right) \right]} \frac{\tilde{V}_i^2}{\tilde{P}_i} \quad (5.2.24)$$

Dividindo-se (5.2.26) por (5.2.24) e substituindo-se k_i^* , obtém-se a equação da pressão característica do componente puro "i"

$$P_i^* = \frac{\alpha_i - \alpha_i^*}{\left(k_i - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)} T \tilde{V}_i^2. \quad (5.2.35)$$

A temperatura característica T^* da substância pura "i" é obtida diretamente pela equação de Flory, expressa por

$$T_i^* = \frac{\tilde{V}_i^{4/3}}{\left(\tilde{V}_i^{1/3} - 1 \right)} T \quad (5.2.36)$$

e a temperatura característica da mistura T_M^* é dada pela expressão

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{\frac{P_A^* \Phi_A}{T_A^*} + \frac{P_B^* \Phi_B}{T_B^*}}, \quad (5.2.37)$$

em que T_A^* e T_B^* são as temperaturas características dos líquidos puros. A pressão característica da mistura P_M^* é obtida pelo uso da regra de mistura, através da equação

$$P_M^* = P_A^* \phi_A + P_B^* \phi_B - \phi_A \theta_B \chi_{AB} \quad (5.2.38)$$

em que χ_{AB} é um parâmetro de interação física ajustável a dados experimentais de h^E do sistema em estudo e θ_B é a fração superficial do componente B na solução e é definida por

$$\theta_B = \frac{\phi_B S_B}{\phi_A S_A + \phi_B S_B} \quad (5.2.39)$$

em que S_A e S_B são a relação da área superficial pelo volume da molécula da substância A e substância B, estimadas pelo método de Bondi (1964). Essa relação é definida por

$$S_i = \frac{A_i}{V_i}. \quad (5.2.40)$$

Um exemplo numérico da aplicação do modelo ERAS será apresentado no apêndice B deste trabalho.

6 METODOLOGIA, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

6.1 Metodologia utilizada

Os valores da entalpia molar em excesso das soluções binárias estudadas foram determinados através da observação do efeito térmico (variação da temperatura pelo procedimento de mistura ($\Delta T_{calor.}$) e variação da temperatura através do fornecimento de energia térmica (via resistor elétrico), ($\Delta T_{rever.}$) dessas soluções, utilizando-se um calorímetro de mistura.

O termo calorimetria reversa foi empregado neste trabalho e nos trabalhos de Nagamachi (1996) e D'Agostini (2003), para designar o procedimento de fornecimento de calor à uma solução, através da passagem de corrente elétrica em um resistor, e determinação do valor de C_{pM} (capacidade calorífica da solução), pois, originalmente, o calorímetro PARR modelo 1455, empregado nos experimentos deste trabalho, é destinado à obtenção do calor de mistura. Com a modificação introduzida por Nagamachi (1996) no equipamento, é possível obter-se a variação da temperatura em uma substância pura ou uma solução, através do fornecimento de certa quantidade de energia ao resistor instalado em 1996. Como esse procedimento é “reverso” ao original do equipamento, adotou-se o termo calorimetria reversa.

6.2 Calorímetro de mistura

As características de um calorímetro de mistura, equipamento esse utilizado para a obtenção dos dados da entalpia em excesso dos sistemas estudados neste trabalho, são descritas a seguir. O esquema do equipamento descrito é representado pela figura 6.2.1.

O calorímetro de mistura, de fabricação da PARR Instruments, modelo 1455, é constituído por um vaso Dewar (8), que deve conter uma das substâncias e uma célula rotativa de vidro (1), que possui duas funções: a de conter a outra substância que formará, no interior do Dewar, a solução a ser estudada, e a de funcionar como agitador. A abertura existente na parte inferior da célula possui um disco de teflon (2), que age como tampa, para conter a substância em seu interior. Esse disco possui, em um dos lados, um encaixe para que seja introduzida uma haste de vidro (12) que serve para empurrá-lo e liberar a

substância presente no interior da célula, durante a realização do experimento. O Dewar possui uma tampa também confeccionada de teflon (16), cuja função é de servir de suporte para a célula, para o termistor (14) e para a resistência elétrica (10), introduzida como modificação por Nagamachi (1996), para a aplicação do procedimento de calibração e da calorimetria reversa. Após a tampa de teflon ser encaixada no Dewar, é necessário que se introduza uma polia (4) com uma haste metálica, em um encaixe de material plástico (3), existente na extremidade superior da célula de vidro, que servirá como eixo para movimentá-la. Essa polia é conectada à uma outra polia (6), encaixada em um motor elétrico (7), através de uma correia de borracha (5), movimentando a célula. Ao ser fechado com a tampa de teflon, o conjunto é inserido no banho termostático (9), para garantir que a temperatura do meio em que o calorímetro está inserido fique constante durante o experimento. O motor elétrico e o termistor são ligados à uma unidade microprocessadora (13); os efeitos térmicos captados pelo termistor são convertidos em sinais elétricos pela unidade microprocessadora e enviados ao registrador (15), que gera um termograma, através do qual pode-se realizar a leitura da variação da temperatura antes e durante o experimento, conforme descrito em 4.3.

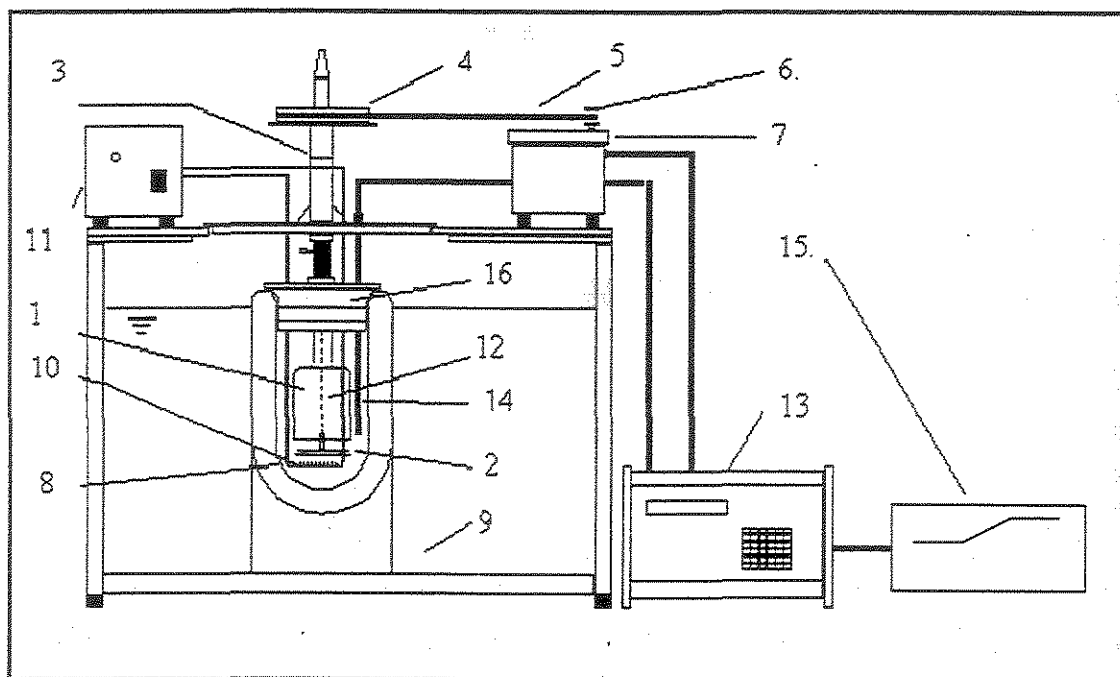


Figura 6.2.1 – Esquema do calorímetro. 1 – Célula de vidro, 2 – Disco de Teflon, 3 – Eixo, 4 – Polia, 5 – Correia, 6 – Polia do motor, 7 – Motor Elétrico, 8 – Vaso Dewar, 9 – Banho Termostático, 10 – Resistência Elétrica, 11 – Fonte de Tensão, 12 – Haste de Vidro, 13 – Unidade microprocessadora, 14 – Termistor, 15 – Registrador e 16 – Tampa do Vaso Dewar (Teflon).

6.3 Reagentes

A obtenção das quantidades dos reagentes a serem utilizadas em cada experimento foi feita através da volumetria a 20 °C e os instrumentos empregados foram duas buretas de 50 mL e 100 mL, calibradas à 20 °C. As incertezas nas leituras das buretas mencionadas foram de $\pm 0,05$ mL e $\pm 0,10$ mL, respectivamente.

A tabela (6.3.1) apresenta os valores da densidade (d) e do índice de refração (η) dos reagentes etanol, acetona, acetonitrila, dietilamina e sec-butilamina. A água utilizada nos experimentos foi obtida no laboratório por destilação. Os valores das densidades foram obtidos utilizando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico Anton Parr (modelo DMA 55, faixa de temperatura 263,15 a 333,15 K), e os índices de refração foram obtidos por um refratômetro Atago (modelo 3T, faixa de temperatura 273,15 a 323,15 K), com incertezas de $\pm 10^{-5}$ gcm⁻³ e $\pm 1.10^{-4}$, respectivamente. Os reagentes acetonitrila, dietilamina e sec-butilamina foram tratados com peneira molecular de tamanho 3Å, para a retenção de possíveis impurezas existentes nas substâncias, garantindo maior grau de pureza.

Tabela 6.3.1 – Densidade (d) e índice de refração (η) dos reagentes a temperatura de 293,15K.

Reagentes	d (g.cm ⁻³)		η		Fornecedores
	Literatura ^(a)	Experimental	Literatura ^(a)	Experimental	
Acetona	0,7908	0,7910	1,3597	1,3602	LabSynth Ltda
Etanol	0,7893	0,7915	1,3621	1,3623	Merck S.A.
Acetonitrila	0,7822	0,7821	1,3442	1,3443	Sigma Comp.
Dietilamina	0,7056	0,7047	1,3864	1,3862	Acros
s-Butilamina	0,7225	0,7226	1,3946	1,3947	Acros

^(a) Dados obtidos de Lide (1997 / 1998).

6.4 Procedimentos

6.4.1 Ajuste das escalas do registrador

1- Registra-se a temperatura inicial " T_0 ", ou seja, a escala zero do registrador no termômetro através do comando *124 seguido do valor dessa temperatura no painel de controle do calorímetro.

2- Registra-se a temperatura " T_c ", ou seja, a escala cheia do registrador no termômetro através do comando *122. Porém, nesse caso, seguido da diferença de " $T_c - T_0$ ", e não da temperatura " T_c " diretamente.

3- Aciona-se o comando *120 seguido da opção 3 para selecionar o comando manual da fonte de saída dos sinais.

4- Com o comando *126, seguido de T_0 , envia-se o sinal dessa temperatura para o registrador e ajusta-se a sua escala zero.

5- Ajusta-se com o botão "zero" a escala inferior da carta (escala zero).

6- Novamente, utiliza-se o comando *126 seguido de T_c e envia-se o sinal dessa temperatura para o registrador e ajusta-se a sua escala cheia.

7- Com o botão de sensibilidade, ajusta-se a escala superior da carta (escala cheia).

8- Aciona-se o comando *120 seguido da opção 1 para retornar a fonte de saída dos sinais para o termistor.

6.4.2 Calibração

1- Com o auxílio da bureta de 100 mL, preenche-se o vaso Dewar com 100 mL de um dos reagentes cujo valor de C_p é conhecido na literatura, no caso água, etanol ou acetona.

2- Monta-se o calorímetro e liga-se o agitador por cerca de 1 minuto. Para acionar o agitador, deve-se acionar o comando *101 seguido da opção 1 para colocá-lo em movimento e para pará-lo aciona-se o comando *101 seguido da opção 2.

3- Ajustam-se as escalas da carta de acordo com a temperatura de ensaio. A temperatura da escala zero deve ser um pouco inferior à temperatura de ensaio, enquanto que a temperatura da escala cheia deve ser pelo menos 2 °C maior.

4- Aciona-se o resistor por 30 segundos, e deixa-se agitar até consolidar uma curva bem definida do pós-período no termograma.

5- Repete-se novamente o procedimento anterior por mais duas vezes.

6- Efetua-se a leitura do termograma (ΔT_1 ou ΔT_2) e desliga-se a agitação.

7- Os procedimentos 1-6 são novamente repetidos com os outros reagentes.

8- Com os dados dos três reagentes (água, acetona e etanol) e as leituras dos dois termogramas, realiza-se os cálculos para a determinação de Q e C_v a serem fornecidas no Capítulo 8.

6.4.3 Calorimetria da mistura e calorimetria reversa

A aplicação da calorimetria neste trabalho visa a determinação da entalpia em excesso e a aplicação da calorimetria reversa visa a determinação das capacidades caloríficas das soluções estudadas.

6.4.3.1 Calorimetria da mistura

1- Com o auxílio das buretas apropriadas, preenche-se o vaso Dewar e a célula de vidro com os reagentes.

2- Monta-se o calorímetro e liga-se o agitador por cerca de 1 minuto.

3- Ajustam-se as escalas da carta de acordo com a temperatura de ensaio. A temperatura da escala zero deve ser um pouco inferior à temperatura de ensaio, enquanto que a temperatura da escala cheia deve ser estabelecida através da estimativa do calor envolvido no ensaio.

4- Libera-se o líquido presente no interior da célula empurrando-se a haste de vidro para baixo. A mistura dos líquidos provoca uma variação da temperatura da solução que é registrada no termograma.

5- Deixa-se agitando até que se forme uma curva bem definida no pós-período.

6- Desliga-se a agitação e faz-se a leitura do termograma ($\Delta T_{calor.}$).

6.4.3.2 Calorimetria reversa

Após a realização dos procedimentos 1-6 acima, segue-se

7- Ajustam-se as escalas da carta de acordo com a temperatura de ensaio. A temperatura da escala zero deve ser um pouco inferior à temperatura de ensaio, enquanto que a temperatura da escala cheia deve ser pelo menos 2 °C maior.

8- Aciona-se o resistor por 30 segundos, e deixa-se agitar até consolidar uma curva bem definida do pós período no termograma.

9- Repete-se novamente o procedimento anterior por mais duas vezes.

10- Desliga-se a agitação e efetua-se a leitura do termograma.

11- Com a leitura do termograma, obtém-se a variação da temperatura ($\Delta T_{rever.}$) conforme mencionado em (4.3) e juntamente com os dados de Q e C_v obtidos pelo procedimento da calibração, calcula-se a capacidade calorífica da solução (C_{pM}) (Cap. 7).

12- Repetem-se os procedimentos 7-11 para cada solução.

De posse dos valores de C_v , $\Delta T_{calor.}$ e C_p obtidos nos procedimentos de calibração, calorimetria e calorimetria reversa, respectivamente, calcula-se a entalpia molar em excesso através das equações apresentadas em Roteiro de Cálculos (Capítulo 7).

6.4.4 Termômetro e sua calibração

As medidas de temperatura são realizadas através do termômetro Parr 1672 acoplado ao calorímetro por meio de um sensor de temperatura que consiste de um termistor, cuja resistência possui uma relação não linear com a temperatura, dada pelo polinômio abaixo

$$T = \frac{1}{A - BX - CX^2 - DX^3} - 273,15,$$

em que X é $\ln r$ e r é a resistência (ohm). As constantes A, B, C e D são obtidas através de quatro padrões de diferentes temperaturas. O termistor é submetido a esses padrões e os valores da resistência do termistor (em ohms) são obtidos a cada uma das temperaturas no mostrador do aparelho. O ajuste do polinômio é realizado sobre esses quatro pontos e os valores das constantes obtidas são instaladas no processador do termômetro através dos comandos *201 a *204.

Há também a calibração do circuito eletrônico do termômetro. Este circuito recebe as informações do termistor através de uma corrente elétrica, convertendo-a em sinais digitais das resistências correspondentes. Esta conversão é realizada admitindo-se uma relação linear da corrente elétrica com a resistência. A calibração deve ser realizada de modo a obter-se essa relação, e a forma de se fazê-la é por meio de dois padrões de resistências conhecidas (de 0 ohm com incerteza de 0,3 ohms e de 11953,3 ohms $\pm$ 0,02 %, ambos com um coeficiente de temperatura de 5 ppm / °C). Esses dois padrões existem no aparelho e essas calibrações são realizadas automaticamente em pequenos períodos, devido às mudanças nas condições experimentais. Os sinais digitais de resistência são então processados e transformados em sinais de temperatura pelo polinômio já citado anteriormente e convertidas em sinais analógicos para serem enviados ao registrador.

6.4.5 Registrador e Termograma

Os sinais do termistor são enviados ao registrador de duplo canal, modelo 585 da Cole Parmer Instrument Company (USA), e variam de 0 a 10 V. Através de comandos apropriados é possível fixar as temperaturas correspondentes a esses dois extremos e conseqüentemente também ajustar a escala zero e cheia na carta (termograma) do registrador com essas mesmas temperaturas. A figura (6.4.1) mostra um termograma do sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 e pressão atmosférica obtido experimentalmente pelos procedimentos em 6.4.3.

A região I do termograma representa a variação da temperatura ocasionada pelo procedimento de mistura da acetonitrila com a dietilamina e conseqüente formação da solução. Pode-se observar que a formação dessa solução provoca um efeito endotérmico, pois houve a diminuição da temperatura, como mostra a curva. A variação de temperatura ΔT_{Mlx} pode ser observada pela leitura direta do termograma. A região II não faz parte do experimento. A região III é o termograma gerado pelo procedimento da calorimetria reversa, para a obtenção da capacidade calorífica molar da solução Cp_M . Há o fornecimento de calor à solução pela passagem de corrente elétrica pelo resistor, primeiro por um intervalo de 50 segundos; após esse intervalo a energia elétrica é interrompida e deixa-se a temperatura se estabilizar; estando a temperatura estabilizada, inicia-se um segundo fornecimento de energia elétrica ao resistor, agora por um intervalo de 30 segundos; ao fim

desse intervalo, interrompe-se o fornecimento de energia e determina-se a variação de temperatura ΔT_{rever} , ocorrida nesse procedimento.

Com relação ao tempo de fornecimento de energia elétrica ao resistor, no trabalho de Nagamachi (1996), foi adotado primeiro um valor de 50 segundos e repetiu-se por mais duas vezes o fornecimento de energia, por um intervalo de 30 segundos cada um, totalizando-se 110 segundos. Já no trabalho de D'Agostini, optou-se pelo fornecimento de energia por 30 segundos em três vezes, totalizando-se 90 segundos. Neste trabalho, foi adotado o fornecimento de energia de 50 segundos e de 30 segundos, totalizando 80 segundos, pois entendeu-se que o tempo de fornecimento de energia elétrica poderia ser escolhido arbitrariamente, desde que fosse mantido em todos os experimentos realizados na obtenção da variação de temperatura pelo fornecimento de energia elétrica (calorimetria reversa).

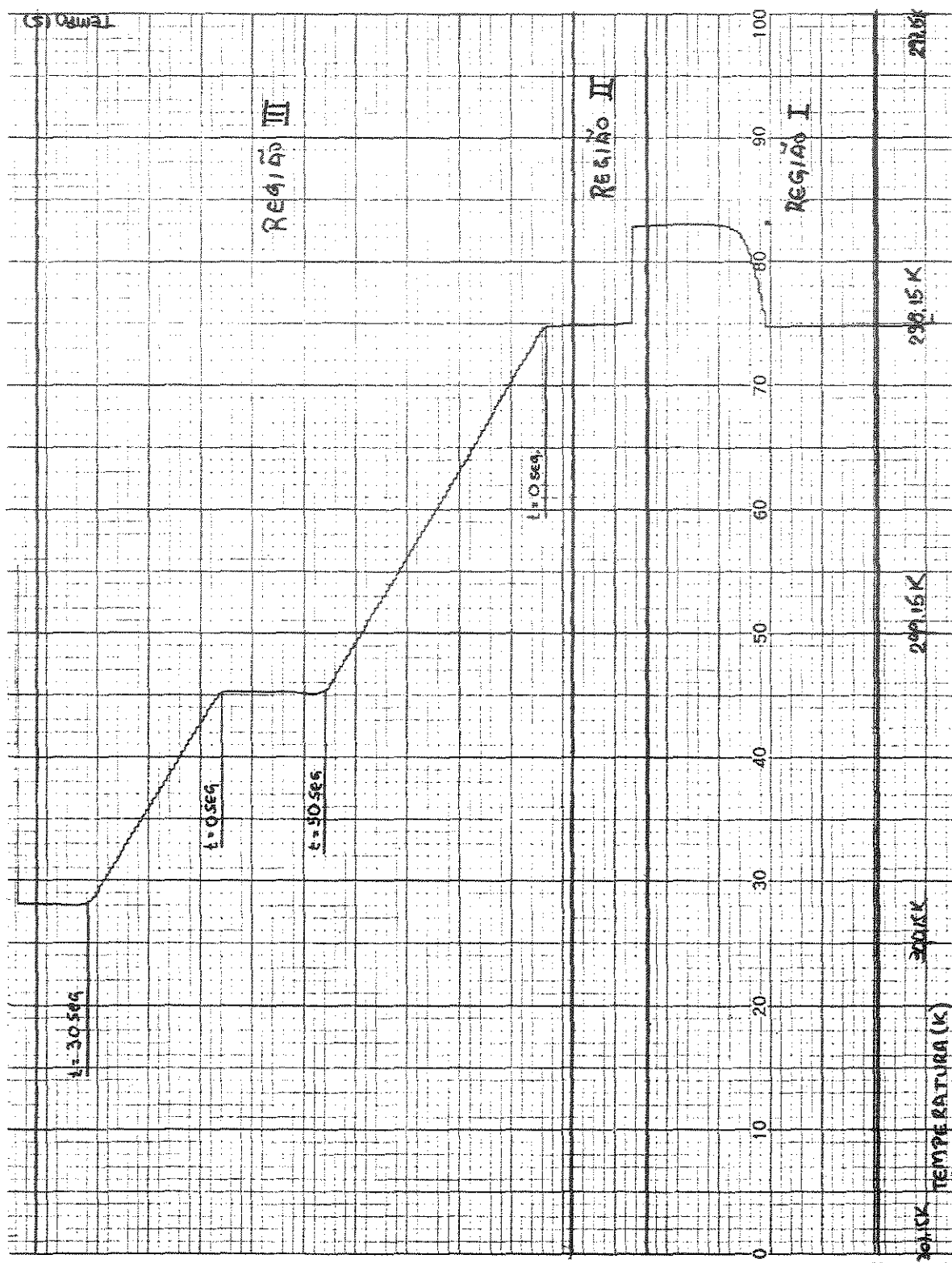


Figura 6.4.1 – Termograma do sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e pressão atmosférica, obtido experimentalmente (ensaio N° 1). Região I – variação da temperatura devido ao processo de mistura, Região II – desconsiderar e Região III – variação da temperatura devido ao processo da calorimetria reversa.

7. ROTEIRO DE CÁLCULOS

7.1 Cálculo das quantidades de substâncias puras e das soluções através do procedimento de diluições sucessivas

O primeiro procedimento de mistura para obtenção dos dados de h^E é realizado à partir das substâncias líquidas puras, cujas quantidades em volume são obtidas através da volumetria usando-se buretas. Conhecendo-se os volumes V_i e V_j , as massas molares M_i e M_j e as densidades d_i e d_j (obtidas experimentalmente ou da literatura) dessas substâncias, é possível calcular a quantidade de substância n_i e n_j de cada uma delas e conseqüentemente calcular-se a quantidade de substância n_T da solução formada. Para as substâncias puras i e j tem-se

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{d_i V_i}{M_i} \quad (7.1.1)$$

e

$$n_j = \frac{m_j}{M_j} = \frac{d_j V_j}{M_j} \quad (7.1.2)$$

A soma das quantidades n_i e n_j resulta na quantidade de substância de solução formada (n_T), ou seja

$$n_T = n_i + n_j. \quad (7.1.3)$$

As seguintes expressões são necessárias para obter-se as frações molares das substâncias presentes na solução:

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j} \quad (7.1.4)$$

e

$$x_j = \frac{n_j}{n_i + n_j} \quad (7.1.5)$$

Essas frações molares são referentes à solução 1 formada a partir dos componentes puros. Para a obtenção das demais frações molares segue-se o procedimento abaixo.

A quantidade n_{T1} de solução, contida no Dewar, é maior do que a necessária para a realização do segundo experimento, devido às limitações volumétricas pertinentes ao calorímetro utilizado. Há a necessidade de se descartar uma pequena quantidade de solução contida no Dewar. O cálculo da nova quantidade de solução no Dewar é feito através da expressão

$$n_2 = n_{T1} \frac{V_2}{V_{T1}} \quad (7.1.6)$$

em que V_2 é o volume da nova quantidade de solução e V_{T1} é o volume total da solução 1. Essa quantidade n_2 é inserida no Dewar e uma nova quantidade n_j de substância líquida pura j deve ser carregada na célula de vidro para ser adicionada à quantidade n_2 quando for realizado o procedimento de mistura, para a obtenção da solução 2, de quantidade n_{T2} . Então a quantidade dessa nova solução será

$$n_2 + n_j = n_{T2} \quad (7.1.7)$$

Em termos de quantidade de substância presente na solução 2, tem-se

$$n_{T1} - n_{\text{descartado}} = n_2 \quad \text{e} \quad n_2 = n_{i2} + n_{j2}, \quad (7.1.8)$$

em que n_{i2} e n_{j2} são as quantidades de substância i e j presentes nessa solução. A quantidade de substância n_{T1} é proporcional à quantidade de substância n_{i2} (ou n_{j2}), assim como a quantidade n_2 é proporcional à quantidade n_{i2} (ou n_{j2}). Aplicando-se a regra de três (proporcionalidade) obtém-se as expressões

$$n_{i2} = \frac{n_2 n_i}{n_{T1}} \quad (7.1.9)$$

e

$$n_{j2} = \frac{n_2 n_j}{n_{T1}} \quad (7.1.10)$$

Após o segundo experimento, misturando-se uma quantidade de n_j líquida pura para obtenção da solução 2, tem-se

$$n_{T2} = (n_{i2} + n_i) + n_{j2}. \quad (7.1.11)$$

Em termos de fração molar, a solução 2 terá

$$x_{i2} = \frac{(n_{i2} + n_i)}{(n_{i2} + n_i) + n_{j2}} \quad (7.1.12)$$

e

$$x_{j2} = \frac{n_{j2}}{(n_{i2} + n_i) + n_{j2}} \quad (7.1.13)$$

Partindo-se agora da quantidade n_{T2} de solução, é possível obter-se n_{T3} , n_{T4} , etc, de maneira análoga à obtenção da quantidade n_{T2} .

É possível perceber-se que a substância j está sendo concentrada e a substância i está sendo diluída, à medida que se realizam os procedimentos de mistura. É possível também realizar o processo inverso: concentrar-se i ao invés de j . Isso depende da diferença entre as massas molares das substâncias envolvidas no experimento, pois há a limitação da quantidade de substância, tanto na célula de vidro como no Dewar. Se essa diferença entre as substâncias i e j for da ordem de 15 unidades ou maior, e desejar-se obter mais de 12 pontos experimentais em todo o intervalo de composição, é necessário concentrar-se a substância de maior massa molar. Se a diferença entre as massas molares for a mesma mas deseja-se obter 12 ou menos pontos experimentais, deve-se concentrar a substância de menor massa molar. Se a diferença de 15 unidades entre as massas molares for menor, há a possibilidade de escolher qual das substâncias deve ser concentrada. Pode-se levar em conta também o custo de cada uma das substâncias e a quantidade disponível para a realização dos experimentos, sendo que o consumo maior é da substância que está sendo concentrada.

A número de vezes necessário para aplicar esse método depende das substâncias puras envolvidas na formação da solução a ser estudada, como mencionado no parágrafo acima. Procedendo-se assim, é possível obter as frações molares em todo o intervalo de

composição de um sistema, da maneira mais conveniente a cada situação. Um exemplo numérico é apresentado no Apêndice A deste trabalho.

7.2 Determinação de Cp^E

Na calorimetria é necessário conhecer-se a capacidade calorífica da substância líquida a ser utilizada nos experimentos.

A capacidade calorífica molar Cp_M é obtida a partir do método da calorimetria reversa descrito em 6.4.3. A equação utilizada para a obtenção de Cp_M é

$$Cp_M = \left(\frac{Q}{\Delta T_{rever.}} - Cv \right) \frac{1}{n} \quad (7.2.1)$$

em que $\Delta T_{rever.}$ (variação da temperatura na calorimetria reversa). As grandezas Q e Cv são obtidas pelas equações (7.3.7), (7.3.8) e (7.3.9) apresentadas no próximo item.

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

$$Cp_M^{ideal} = x_1 Cp_1 + x_2 Cp_2. \quad (7.2.2)$$

Portanto,

$$Cp_M^{ideal} = (1 - x_2) Cp_{p1} + x_2 Cp_{p2} \quad (7.2.3)$$

A capacidade calorífica molar Cp_M está relacionada com a capacidade calorífica molar em excesso Cp^E através da equação

$$Cp_M = Cp_M^{ideal} + Cp^E \quad (7.2.4)$$

ou

$$Cp^E = Cp_M - Cp_M^{ideal}. \quad (7.2.5)$$

Neste trabalho, além dos dados de h^E , também são fornecidos dados de Cp e Cp^E em função da fração molar.

7.3 Determinação de h^E

A variação térmica ΔT_{calor} , resultante da mistura dos reagentes é obtida graficamente, conforme descrito nos procedimentos da calorimetria de mistura, no Capítulo 6. Essa variação relaciona-se com a entalpia molar em excesso h^E através da expressão

$$h^E = -(nCp_M + Cv)\Delta T_{calor}. \quad (7.3.1)$$

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

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

$$nh^E = n_0 h_0^E + \Delta H_{Mix} \quad (7.3.2)$$

com

$$\Delta H = -(nCp_M + Cv)\Delta T \quad (7.3.3)$$

Portanto,

$$h^E = \frac{n_0}{n} h_0^E - \left(C_{p_M} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{Calor.} \quad (7.3.4)$$

em que n e n_0 são, respectivamente, a quantidade de solução formada após a mistura no Dewar e a quantidade de substância da solução inicial no Dewar antes da mistura (ambas expressas em mol) e h_0^E é a entalpia molar em excesso ($J \text{ mol}^{-1}$) da solução inicial no Dewar.

A entalpia molar em excesso da solução inicial h_0^E é relativa à mesma temperatura de referência (T_r) (neste trabalho são 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K). Há, então, a necessidade de corrigi-la para a temperatura de ensaio (T), que é a temperatura em que o ensaio efetivamente ocorre (e seu valor é muito próximo ao valor de (T_r)), utilizando-se Cp_0^E , que é a capacidade calorífica molar em excesso da solução inicial. A equação (7.2.2) torna-se

$$h^E = \frac{n_0}{n} [h_0^E + Cp_0^E (T - T_r)] - \left(C_{p_M} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{Calor.} \quad (7.3.5)$$

Mas há também a necessidade de se obter a entalpia molar em excesso h^E corrigida desde a temperatura de ensaio (T) até a de referência (T_r), desta vez utilizando-se Cp^E , que é a capacidade calorífica molar em excesso da solução final no Dewar. A equação (7.3.5) torna-se

$$h^E = \frac{n_0}{n} [h_0^E + Cp_0^E (T - T_r)] - \left(C_{p_M} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{Calor.} + Cp^E (T_r - T). \quad (7.3.6)$$

Essa expressão é geral e quando forem utilizadas somente substâncias puras, tem-se $n_0 = 0$ e a equação (7.3.6) reduz-se a

$$h^E = - \left(C_{p_M} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{Calor.} + Cp^E (T_r - T). \quad (7.3.5)$$

A capacidade calorífica das substâncias puras pode ser facilmente obtida da literatura, enquanto que dados da capacidade calorífica de uma determinada solução não são encontrados dessa maneira, sendo necessária a obtenção experimental através da calibração (descrito em 6.4.2). Nesse procedimento, a capacidade calorífica da solução é determinada a partir de uma quantidade de energia conhecida, que é introduzida na solução, e do efeito térmico observado (como descrito em 4.3). Essa quantidade de energia é fornecida pela resistência e pela fonte de tensão presentes no equipamento. A quantidade de energia e o efeito térmico (ΔT_{calib}) são relacionados pela expressão

$$Q = (n_i C_p + C_v) \Delta T_{calib} \quad (7.3.6)$$

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

$$Q = (n_1 C_{p1} + C_v) \Delta T_{1calib} \quad (7.3.7)$$

e

$$Q = (n_2 C_{p2} + C_v) \Delta T_{2calib} \quad (7.3.8)$$

Para resolver o sistema, pode-se igualar as equações (7.3.7) e (7.3.8), pois a quantidade de calor Q (via resistor) fornecida às substâncias puras é a mesma. Dessa forma, obtém-se

$$C_v = \frac{V}{\Delta T_{2calib} - \Delta T_{1calib}} \left(\frac{d_1 C_{p1} \Delta T_{1calib}}{M_1} - \frac{d_2 C_{p2} \Delta T_{2calib}}{M_2} \right) \quad (7.3.9)$$

em que d_1 e d_2 são as densidades (g cm^{-3}) e M_1 e M_2 são as massas molares (g mol^{-1}) das substâncias puras 1 e 2, respectivamente. Para obter-se Q , substitui-se o valor de C_v em qualquer uma das equações (6.6.7) ou (6.6.8). A determinação de Q e C_v deve ser realizada para todas as temperaturas de ensaio.

7.4 Cálculo dos parâmetros da equação Redlich-Kister e do desvio médio padrão.

A equação de correlação de Redlich-Kister (1948) para a entalpia em excesso é expressa abaixo em que A_j são os parâmetros a serem determinados e x é a fração molar da substância

$$h_C^E = x(1-x) \cdot \sum_{j=0}^m A_j \cdot (1-2x)^j \quad (7.4.1)$$

A determinação dos parâmetros A_j da equação é feita com o seu ajuste aos dados experimentais das entalpias em excesso pelo método dos mínimos quadrados, minimizando-se a função

$$F(A_i) = \sum_{p=1}^n (h_{C(p)}^E - h_{(p)}^E)^2 \quad (7.4.2)$$

em que n é o número de pontos experimentais, $h_{(p)}^E$ é a entalpia molar em excesso obtida experimentalmente em cada ponto p e $h_{C(p)}^E$ é a entalpia molar em excesso obtida pela correlação. Derivando-se a equação (7.4.2) em relação a cada um dos parâmetros e igualando-se a zero, tem-se

$$\frac{\partial F}{\partial A_i} = 2 \cdot \sum_{p=1}^n (h_{C(p)}^E - h_{(p)}^E) \cdot \frac{\partial h_{C(p)}^E}{\partial A_i} = 0 \quad (7.4.3)$$

Assim

$$\sum_{p=1}^n h_{C(p)}^E \frac{\partial h_{C(p)}^E}{\partial A_i} = \sum_{p=1}^n h_{(p)}^E \frac{\partial h_{C(p)}^E}{\partial A_i} \quad (7.4.4)$$

Sendo

$$h_C^E = \sum_{j=0}^m A_j \cdot x(1-x)(1-2x)^j \quad (7.4.5)$$

e

$$\frac{\partial h_C^E}{\partial A_i} = x(1-x) \cdot (1-2x)^i \quad (7.4.6)$$

obtem-se

$$\sum_{p=1}^n \sum_{j=0}^m A_j \cdot x_{(p)}^2 \cdot (1 - x_{(p)})^2 \cdot (1 - 2x_{(p)})^{i+j} = \sum_{p=1}^n h_{(p)}^E \cdot x_{(p)} \cdot (1 - x_{(p)}) \cdot (1 - 2x_{(p)})^i. \quad (7.4.7)$$

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

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^n |h_{(p)}^E - h_{C(p)}^E|^2}{n - m}}. \quad (7.4.8)$$

7.5 Propagação de incertezas

Seja F uma grandeza obtida a partir das grandezas experimentais $x, y, \dots$, ($F = F(x, y, \dots)$), suas incertezas poderão ser calculadas por propagação através da fórmula Pugh e Winslow (1966)

$$\delta F = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 \cdot (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 \cdot (\delta y)^2 + \dots} \quad (7.5.1)$$

em que δF é a incerteza da grandeza a ser calculada e δx e δy são as incertezas das grandezas $x, y, \dots$.

7.5.1 Propagação de incertezas de Q e C_v

A expressão da capacidade calorífica do vaso C_v é dada por

$$C_v = \frac{n_1 \cdot C_{p1} \cdot \Delta T_1 - n_2 \cdot C_{p2} \cdot \Delta T_2}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (7.5.2)$$

em que

$$C_v = C_v(n_1, n_2, \Delta T_1, \Delta T_2). \quad (7.5.3)$$

Então

$$\delta C_v = \sqrt{\left(\frac{\partial C_v}{\partial n_1}\right)^2 (\delta n_1)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial n_2}\right)^2 (\delta n_2)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_1}\right)^2 (\delta \Delta T_1)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_2}\right)^2 (\delta \Delta T_2)^2} \quad (7.5.4)$$

em que

$$\delta n_i = \sqrt{\left(\frac{\partial n_i}{\partial V_i}\right)^2 (\delta V_i)^2} \quad (7.5.5)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial V_i} = \frac{d_i}{M_i} \quad (7.5.6)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_1} = \frac{C_{p1} \cdot \Delta T_1}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (7.5.7)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_2} = -\frac{C_{p2} \cdot \Delta T_2}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (7.5.8)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_1} = \frac{(n_1 \cdot C_{p1} - n_2 \cdot C_{p2}) \cdot \Delta T_2}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)^2} \quad (7.5.9)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_2} = -\frac{(n_1 \cdot C_{p1} - n_2 \cdot C_{p2}) \cdot \Delta T_1}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)^2} \quad (7.5.10)$$

A energia elétrica fornecida pelo resistor ($Q \equiv \Delta H$)

$$Q \equiv \Delta H = (n_i C_{p_i} + C_v) \Delta T_i \quad (7.3.6)$$

em que

$$Q = Q(n_i, C_{p_i}, C_v, \Delta T_i) \quad (7.5.11)$$

$$\delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_i}\right)^2 (\delta n_i)^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial C_v}\right)^2 (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T_i}\right)^2 (\delta \Delta T_i)^2} \quad (7.5.12)$$

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial n_i} = C_{p_i} \cdot \Delta T_i \quad (7.5.13)$$

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial C_v} = \Delta T_i \quad (7.5.14)$$

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T_i} = n_i C_{p_i} + C_v \quad (7.5.15)$$

7.5.2 Propagação de incertezas na capacidade calorífica molar C_{p_M}

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

$$C_{p_M} = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T_M} - C_v \right) \cdot \frac{1}{n} \quad (7.2.6)$$

$$\delta C_{p_M} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial \Delta H} \right)^2 (\delta \Delta H)^2 + \left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial \Delta T_M} \right)^2 (\delta \Delta T_M)^2 + \left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial C_v} \right)^2 (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial n} \right)^2 (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial x_2} \right)^2 (\delta x_2)^2} \quad (7.5.16)$$

A quantidade de substância (n_i) é

$$\delta n_i = \sqrt{\left(\frac{\partial n_i}{\partial V_i} \right)^2 (\delta V_i)^2} \quad (7.5.2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial n_i} = 1 \quad (7.5.17)$$

Fração molar do componente 2 (x_2)

$$\delta x_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_2} \right)^2 (\delta n_2)^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial n} \right)^2 (\delta n)^2} \quad (7.5.18)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial n_2} = \frac{1}{n} \quad (7.5.19)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial n} = -\frac{n_2}{n^2} \quad (7.5.20)$$

$$\frac{\partial C_{pM}}{\partial \Delta H} = \frac{1}{n \cdot \Delta T_M} \quad (7.5.21)$$

$$\frac{\partial C_{pM}}{\partial \Delta T_M} = -\frac{\Delta H}{n \cdot \Delta T_M^2} \quad (7.5.22)$$

$$\frac{\partial C_{pM}}{\partial C_v} = -\frac{1}{n} \quad (7.5.23)$$

$$\frac{\partial C_{pM}}{\partial n} = -\left(\frac{\Delta H}{\Delta T_M} - C_v \right) \cdot \frac{1}{n^2} \quad (7.5.24)$$

$$\frac{\partial C_{pM}}{\partial x_2} = \frac{\partial C_{pC}^E}{\partial x_2} + C_{p_2} - C_{p_1} \quad (7.5.25)$$

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

A expressão da capacidade calorífica molar da solução ideal (C_{pM}^{Ideal}) é

$$C_{pM}^{Ideal} = (1 - x_2) \cdot C_{p_1} + x_2 \cdot C_{p_2} \quad (7.2.3)$$

em que

$$\delta C_{pM}^{Ideal} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{pM}^{Ideal}}{\partial C_{p_1}} \right)^2 \cdot (\delta C_{p_1})^2} \quad (7.5.26)$$

$$\frac{\partial C_{pM}^{Ideal}}{\partial C_{p_2}} = x_2 \cdot \quad (7.5.27)$$

A capacidade calorífica molar em excesso C_p^E é dada pela expressão

$$C_p^E = C_{p_M} - C_{p_M}^{ideal} \quad (7.2.5)$$

$$\delta C_p^E = \sqrt{\left(\frac{\partial C_p^E}{\partial C_{p_M}}\right)^2 (\delta C_{p_M})^2 + \left(\frac{\partial C_p^E}{\partial C_{p_M}^{ideal}}\right)^2 (\delta C_{p_M}^{ideal})^2 + \left(\frac{\partial C_p^E}{\partial x_2}\right)^2 (\delta x_2)^2} \quad (7.5.28)$$

$$\frac{\partial C_p^E}{\partial C_{p_M}} = 1 \quad (7.5.29)$$

$$\frac{\partial C_p^E}{\partial C_{p_M}^{ideal}} = -1 \quad (7.5.30)$$

$$\frac{\partial C_p^E}{\partial x_2} = \frac{\partial C_{p_c}^E}{\partial x_2} \quad (7.5.31)$$

7.5.3 Propagação de incertezas na entalpia molar em excesso h^E

A entalpia molar em excesso h^E é dada pela expressão

$$h^E = \frac{n_0}{n} [h_0^E + C_{p_0}^E (T - T_r)] - \left(C_{p_M} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T + C_p^E (T_r - T) \quad (7.3.4)$$

em que

$$h^E = h^E(C_{p_M}, C_v, n, \Delta T, n_0, h_0^E, C_{p_0}^E, T, C_p^E, x_2). \quad (7.5.32)$$

Então

$$\delta h^E = \sqrt{\left(\frac{\partial h^E}{\partial n_0}\right)^2 (\delta n_0)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n}\right)^2 (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E}\right)^2 (\delta h_0^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C_{p_0}^E}\right)^2 (\delta C_{p_0}^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial T}\right)^2 (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C_{p_M}}\right)^2 (\delta C_{p_M})^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C_v}\right)^2 (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T}\right)^2 (\delta \Delta T)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C_p^E}\right)^2 (\delta C_p^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial x_2}\right)^2 (\delta x_2)^2} \quad (7.5.33)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial n_0} = \frac{h_0^E + Cp_0^E(T - T_r)}{n} \quad (7.5.34)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial n} = -\frac{n_0[h_0^E + Cp_0^E(T - T_r)] - Cv\Delta T}{n^2} \quad (7.5.35)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E} = \frac{n_0}{n} \quad (7.5.36)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cp_0^E} = \frac{n_0}{n} \cdot (T - T_r) \quad (7.5.37)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial T} = \frac{n_0}{n} \cdot Cp_0^E - Cp^E \quad (7.5.38)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cp_M} = -\Delta T \quad (7.5.39)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cv} = -\frac{\Delta T}{n} \quad (7.5.40)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T} = -\left(Cp_M + \frac{Cv}{n}\right) \quad (7.5.41)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cp^E} = T - T_r \quad (7.5.42)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial x_2} = \frac{\partial h_C^E}{\partial x_2} \quad (7.5.43),$$

h_C^E é obtida da correlação de Redlich-Kister, assim como sua derivada.

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho foram obtidos experimentalmente valores de h^E em função da fração molar para os sistemas água / etanol a 298,15 K, água / acetona a 298,15 K e para os sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / sec-butilamina a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K conforme procedimentos descritos no Capítulo 6. Os valores de h^E para os dois primeiros sistemas foram comparados aos trabalhos de Lama e Lu (1965), Boyne e Williamson (1967), Nagamachi (1996) e D'Agostini (2003) (água / etanol) e aos trabalhos de French (1989) e Costas et. al (2001) (água / acetona).

8.1 Calibração do calorímetro

A calibração do calorímetro consiste na determinação da quantidade de energia (Q) fornecida pela resistência elétrica em um certo intervalo de tempo, (adotado neste trabalho 50 segundos) e da capacidade calorífica do vaso (C_v) nas temperaturas de ensaio (mencionadas acima), a partir das variações de temperatura da água pura, do etanol puro e da acetona pura, conforme descrito no item (6.4.2) do Capítulo 6. Os dados das substâncias puras necessários para os cálculos e os resultados obtidos na calibração são apresentados nas Tabelas (8.1.1), (8.1.2) e (8.1.3), respectivamente. As massas molares das substâncias água, etanol e acetona são $18,015 \text{ g mol}^{-1}$, $46,069 \text{ g mol}^{-1}$ e $58,080 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente, obtidas da literatura (Lange (1985)).

Tabela 8.1.1 – Temperatura de ensaio (T), Densidade (d_i) e Capacidade calorífica molar (C_{p_i}) das substâncias puras água, etanol e acetona obtidos na literatura (Lide, 1997/1998).

Substâncias	T (K)	d_i (g cm ⁻³)	C_{p_i} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Água	288,15	0,9998	75,14
	293,15	0,9957	75,16
	298,15	0,9922	75,18
	303,15	0,9881	75,20
Etanol	288,15	0,7942	111,10
	293,15	0,7901	111,70
	298,15	0,7850	112,30
	303,15	0,7800	112,80
Acetona	298,15	0,7858	125,92

Tabela 8.1.2 Resultados dos ensaios de calibração do calorímetro para a água e o etanol. Temperatura de ensaio (K), variação da temperatura devido ao calor fornecido à água $\Delta T_{\text{água}}$ e ao etanol ΔT_{etanol} , capacidade calorífica do vaso C_v e quantidade de energia fornecida pela resistência Q .

Temperatura (K)	$\Delta T_{\text{água}}$ (K)	ΔT_{etanol} (K)	C_v (J K ⁻¹)	Q (J)
288,15	0,670	1,204	90	339
293,15	0,661	1,185	91	335
298,15	0,653	1,170	92	332
303,15	0,642	1,148	93	326

Tabela 8.1.3 Resultados dos ensaios de calibração do calorímetro para a água e a acetona. Temperatura de ensaio (K), variação da temperatura devido ao calor fornecido à água $\Delta T_{\text{água}}$ e à acetona $\Delta T_{\text{acetona}}$, capacidade calorífica do vaso C_v e quantidade de energia fornecida pela resistência Q .

Temperatura (K)	$\Delta T_{\text{água}}$ (K)	$\Delta T_{\text{acetona}}$ (K)	C_v (J K ⁻¹)	Q (J)
298,15	0,634	1,259	106	328

Os dados de C_v e Q das substâncias puras utilizados neste trabalho, são os fornecidos pela tabela (8.1.2).

8.2 Densidade das substâncias puras

A Tabela 8.2.1 mostra os valores das massas molares da acetonitrila, dietilamina e s-butilamina, obtidos através da literatura (Lide 1997/1998), e de suas respectivas densidades, obtidas experimentalmente utilizando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico Anton Paar (modelo DMA 55, faixa de temperatura 263,15 – 333,15 K) com incerteza de $\pm 10^{-5}$ g cm⁻³, para as temperaturas dos experimentos.

Tabela 8.2.1 Massas molares (M_i), em g, e densidades (d_i), em g cm⁻³, das substâncias puras acetonitrila, dietilamina e s-butilamina, nas temperaturas dos experimentos.

Substância	M_i (g mol ⁻¹)	d_i (288,15 K)	d_i (293,15 K)	d_i (298,15 K)	d_i (303,15 K)
acetonitrila	41,05	0,7882	0,7834	0,7790	0,7718
dietilamina	73,14	0,7114	0,7040	0,7001	0,6945
s-butilamina	73,14	0,7294	0,7260	0,7208	0,7140

8.3 Resultados experimentais

As tabelas 8.3.1 a 8.3.20 apresentam os dados experimentais obtidos pelos procedimentos da calorimetria e da calorimetria reversa, apresentados no Capítulo 6.

Tabelas 8.3.1 a 8.3.20 – Sistemas: água (1) / etanol (2) a 298,15 K, água (1) / acetona (2) a 298,15 K, acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e acetonitrila (1) / s-butilamina (2) a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K, todos a pressão atmosférica. Fração molar de etanol (x_2) após a mistura, número de mols de água na solução (n_1) no Dewar, número de mols de etanol (n_2) no Dewar, número de mols total de solução (n_T) no Dewar, volume de água (V_1) no Dewar, volume de etanol (V_2) no Dewar, volume de solução inicial (V_3) no Dewar, volume de etanol (V_4) na célula, volume de solução (V_5) no Dewar, variação de temperatura ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da solução C_{p_M} , capacidade calorífica molar da solução ideal $C_{p_M}^{ideal}$, capacidade calorífica molar em excesso da solução C_p^E , variação de temperatura ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da solução C_{p_M} , capacidade calorífica molar da solução ideal $C_{p_M}^{ideal}$, capacidade calorífica molar em excesso da solução C_p^E , variação da temperatura devido a entalpia de mistura ΔT_M , temperatura do ensaio T , quantidade da solução inicial (n_0) no Dewar, capacidade calorífica molar em excesso da solução inicial $C_p^E_0$ no Dewar, entalpia molar em excesso da solução inicial h^E_0 do Dewar, entalpia molar em excesso h^E e entalpia molar em excesso obtida pela correlação de Redlich-Kister h_C^E .

Os procedimentos de cálculo para a obtenção dos dados mencionados nas tabelas (8.3.1) a (8.3.20) bem como o roteiro de cálculo das incertezas, foram apresentados no Capítulo 8 deste trabalho. As incertezas nas leituras dos volumes V_1 , V_2 , V_3 , V_4 e V_5 foram estabelecidas como sendo a metade da menor escala da bureta utilizada para a medição ($\pm 0,1$ mL para a bureta de 100 mL e $\pm 0,05$ mL para a bureta de 50 mL) e as incertezas nas medidas de ΔT_R e ΔT_M foram estimadas como sendo a metade da menor escala do termograma para a faixa de variação de temperatura (ΔT) de 0 – 10 °C ($\pm 0,005$ °C em que a menor divisão do termograma é de 0,01 °C). Os resultados dos cálculos das incertezas das grandezas δn , δC_v , δQ , δx_2 , δC_{p_M} , $\delta C_{p_M}^{ideal}$, δC_p^E e δh^E são fornecidos no Apêndice D.

Tabela 8.3.1 – Sistema água (1) / etanol (2) a 298,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,015	5,783	0,085	5,868	105,0	0	0	5	110
2	0,029	5,520	0,167	5,687	100,2	4,8	100	5	110
3	0,044	5,269	0,244	5,513	95,7	9,3	100	5	110
4	0,076	4,790	0,393	5,183	87,0	18,0	100	5	110
5	0,108	4,355	0,528	4,883	79,1	25,9	100	5	110
6	0,141	3,959	0,651	4,610	71,9	28,1	100	10	110
7	0,174	3,599	0,763	4,362	65,4	34,7	100	10	110
8	0,208	3,272	0,865	4,136	59,4	40,6	100	10	110
9	0,243	2,974	0,957	3,931	54,0	46,0	100	10	110
10	0,277	2,704	1,041	3,745	49,1	50,9	100	10	110
11	0,327	2,458	1,203	3,661	44,6	60,4	100	10	115
12	0,392	2,138	1,388	3,526	38,8	71,2	100	10	120
13	0,456	1,781	1,499	3,280	32,3	77,7	100	10	120
14	0,516	1,484	1,591	3,075	27,0	83,1	100	10	120
15	0,573	1,237	1,668	2,905	22,5	87,5	100	10	120
16	0,626	1,031	1,732	2,763	18,7	86,3	100	15	120
17	0,674	0,859	1,785	2,644	15,6	89,4	100	15	120
18	0,718	0,716	1,830	2,546	13,0	92,0	100	15	120
19	0,757	0,597	1,867	2,463	10,8	94,2	100	15	120
20	0,792	0,497	1,898	2,395	9,0	96,0	100	15	120
21	0,822	0,414	1,923	2,338	7,5	97,5	100	15	120
22	0,849	0,345	1,945	2,290	6,3	98,7	100	15	120
23	0,872	0,288	1,963	2,250	5,2	99,8	100	15	120
24	0,891	0,240	1,978	2,217	4,4	100,7	100	15	120
25	0,908	0,200	1,990	2,190	3,6	101,4	100	15	120
26	0,923	0,167	2,000	2,167	3,0	102,0	100	15	120
27	0,935	0,139	2,009	2,148	2,5	102,5	100	15	120
28	0,946	0,116	2,016	2,132	2,1	102,9	100	15	120
29	0,954	0,096	2,022	2,118	1,8	103,3	100	15	120
30	0,962	0,080	2,027	2,107	1,5	103,5	100	15	120
31	0,968	0,067	2,031	2,098	1,2	103,8	100	15	120
32	0,973	0,056	2,035	2,091	1,0	104,0	100	15	120
33	0,978	0,047	2,038	2,084	0,8	104,2	100	15	120

Tabela 8.3.2 – Sistema água (1) / etanol (2) a 298,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	$C_{p,0}^E$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	0,599	78,3	75,8	2,5	1,565	298,193	0,000	0,0	0	-144	-159
2	0,601	80,5	76,4	4,1	1,479	298,158	5,601	78,3	-144	-282	-296
3	0,605	82,4	76,9	5,5	1,284	298,147	5,428	80,5	-282	-402	-412
4	0,617	85,6	78,1	7,5	2,060	298,140	5,012	82,4	-402	-598	-593
5	0,622	90,0	79,3	10,7	1,317	298,149	4,712	85,6	-598	-717	-704
6	0,625	94,8	80,5	14,3	0,714	298,147	4,439	90,0	-717	-771	-761
7	0,630	99,3	81,8	17,5	0,350	298,149	4,191	94,8	-771	-782	-777
8	0,650	100,9	83,0	17,8	0,070	298,149	3,965	99,3	-782	-758	-762
9	0,671	102,1	84,3	17,8	-0,043	298,146	3,760	100,9	-758	-719	-728
10	0,690	103,7	85,6	18,1	-0,086	298,146	3,574	102,1	-719	-676	-683
11	0,693	105,5	87,5	18,0	-0,157	298,144	3,405	103,7	-676	-609	-610
12	0,705	107,4	89,9	17,6	-0,209	298,148	3,184	105,5	-609	-522	-519
13	0,743	108,2	92,2	16,0	-0,142	298,150	2,938	107,4	-522	-449	-444
14	0,776	109,4	94,4	15,0	-0,050	298,149	2,733	108,2	-449	-392	-387
15	0,804	110,9	96,5	14,3	-0,021	298,150	2,563	109,4	-392	-343	-343
16	0,830	112,0	98,5	13,5	0,036	298,150	2,421	110,9	-343	-306	-309
17	0,852	113,1	100,3	12,8	0,080	298,149	2,302	112,0	-306	-278	-281
18	0,875	113,5	101,9	11,6	0,090	298,149	2,204	113,1	-278	-253	-257
19	0,898	113,6	103,3	10,2	0,101	298,149	2,121	113,5	-253	-233	-236
20	0,920	113,3	104,6	8,7	0,108	298,149	2,053	113,6	-233	-216	-217
21	0,942	112,5	105,7	6,8	0,101	298,143	1,996	113,3	-216	-199	-199
22	0,960	111,9	106,7	5,2	0,100	298,150	1,948	112,5	-199	-184	-182
23	0,971	112,2	107,6	4,6	0,100	298,149	1,908	111,9	-184	-171	-166
24	0,983	112,1	108,3	3,8	0,070	298,150	1,875	112,2	-171	-155	-150
25	0,992	112,2	108,9	3,3	0,069	298,147	1,848	112,1	-155	-141	-134
26	0,998	112,4	109,5	2,9	0,020	298,150	1,825	112,2	-141	-122	-120
27	1,006	112,3	109,9	2,4	0,013	298,149	1,806	112,4	-122	-104	-106
28	1,010	112,4	110,3	2,2	0,029	298,149	1,790	112,3	-104	-92	-93
29	1,015	112,4	110,6	1,8	0,009	298,150	1,776	112,4	-92	-78	-81
30	1,022	112,0	110,9	1,2	0,011	298,148	1,765	112,4	-78	-67	-70
31	1,025	112,1	111,1	0,9	0,006	298,150	1,756	112,0	-67	-57	-60
32	1,029	111,9	111,3	0,6	-0,02	298,148	1,748	112,1	-57	-45	-51
33	1,033	111,7	111,5	0,2	-0,03	298,149	1,742	111,9	-45	-33	-44

Tabela 8.3.3 – Sistema água (1) / acetona (2) a 298,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,039	4,957	0,203	5,160	90,0	0,0	0	15	105
2	0,082	4,249	0,377	4,626	77,1	12,9	90	15	105
3	0,126	3,642	0,526	4,168	66,1	23,9	90	15	105
4	0,173	3,122	0,654	3,775	56,7	33,3	90	15	105
5	0,222	2,676	0,763	3,439	48,6	41,4	90	15	105
6	0,272	2,293	0,857	3,151	41,6	48,4	90	15	105
7	0,323	1,966	0,938	2,904	35,7	54,3	90	15	105
8	0,374	1,685	1,007	2,692	30,6	59,4	90	15	105
9	0,425	1,444	1,066	2,510	26,2	63,8	90	15	105
10	0,474	1,238	1,117	2,354	22,5	67,5	90	15	105
11	0,522	1,061	1,160	2,221	19,3	70,7	90	15	105
12	0,568	0,910	1,197	2,107	16,5	73,5	90	15	105
13	0,612	0,780	1,229	2,009	14,2	75,9	90	15	105
14	0,653	0,668	1,257	1,925	12,1	77,9	90	15	105
15	0,691	0,573	1,280	1,853	10,4	79,6	90	15	105
16	0,726	0,491	1,300	1,791	8,9	81,1	90	15	105
17	0,758	0,421	1,317	1,738	7,6	82,4	90	15	105
18	0,787	0,361	1,332	1,693	6,6	83,5	90	15	105
19	0,813	0,309	1,345	1,654	5,6	84,4	90	15	105
20	0,837	0,265	1,356	1,621	4,8	85,2	90	15	105
21	0,857	0,227	1,365	1,592	4,1	85,9	90	15	105
22	0,876	0,195	1,373	1,568	3,5	86,5	90	15	105
23	0,892	0,167	1,380	1,547	3,0	87,0	90	15	105
24	0,906	0,143	1,386	1,529	2,6	87,4	90	15	105
25	0,919	0,123	1,391	1,513	2,2	87,8	90	15	105

Tabela 8.3.4 – Sistema água (1) / acetona (2) a 298,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{p_M} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$C_{p_M}^{Ideal}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	$C_{p,0}^E$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	0,680	73,0	77,3	-4,3	3,200	298,156	0,000	0,0	0	-299	-296
2	0,698	78,8	79,4	-0,6	2,133	298,150	4,423	-4,3	-299	-503	-492
3	0,672	91,8	81,7	10,1	1,104	298,152	3,965	-0,6	-503	-608	-599
4	0,710	94,4	84,1	10,3	0,316	298,153	3,572	10,1	-608	-614	-634
5	0,725	100,8	86,5	14,2	0,181	298,155	3,236	10,3	-614	-602	-617
6	0,743	106,6	89,1	17,5	0,012	298,152	2,948	14,2	-602	-565	-563
7	0,752	113,9	91,7	22,2	-0,175	298,153	2,701	17,5	-565	-499	-485
8	0,774	118,2	94,2	24,0	-0,372	298,151	2,489	22,2	-499	-403	-394
9	0,789	123,5	96,8	26,8	-0,431	298,154	2,307	24,0	-403	-299	-295
10	0,852	118,7	99,3	19,4	-0,467	298,152	2,151	26,8	-299	-196	-195
11	0,916	113,6	101,7	11,9	-0,536	298,151	2,018	19,4	-196	-92	-96
12	0,918	119,5	104,1	15,4	-0,556	298,154	1,904	11,9	-92	11	-2
13	1,035	105,2	106,3	-1,1	-0,502	298,156	1,806	15,4	11	89	83
14	1,045	108,2	108,4	-0,2	-0,485	298,150	1,722	-1,1	89	159	156
15	1,076	107,5	110,3	-2,8	-0,432	298,156	1,650	-0,2	159	213	216
16	1,119	104,7	112,0	-7,4	-0,392	298,151	1,588	-2,8	213	253	261
17	1,125	106,9	113,7	-6,7	-0,351	298,152	1,535	-7,4	253	282	291
18	1,146	106,6	115,1	-8,5	-0,315	298,152	1,490	-6,7	282	302	308
19	1,151	108,4	116,5	-8,1	-0,269	298,154	1,451	-8,5	302	311	313
20	1,159	109,4	117,6	-8,2	-0,237	298,155	1,418	-8,1	311	314	308
21	1,164	110,6	118,7	-8,1	-0,179	298,153	1,389	-8,2	314	305	296
22	1,168	111,7	119,6	-7,9	0,100	298,150	1,365	-8,1	305	248	279
23	1,170	112,9	120,5	-7,5	0,100	298,149	1,344	-7,9	248	197	259
24	1,172	113,9	121,2	-7,2	0,070	298,150	1,326	-7,5	197	158	237
25	1,174	114,8	121,8	-7,0	0,069	298,147	1,310	-7,2	158	124	215

Tabela 8.3.5 – Sistema acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 288,15 K e pressão atmosférica

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,025	1,920	0,049	1,969	100,0	0	0	5,0	105,0
2	0,049	1,829	0,095	1,923	95,2	4,8	100,0	5,0	105,0
3	0,074	1,742	0,139	1,880	90,7	9,3	100,0	5,0	105,0
4	0,098	1,659	0,181	1,839	86,4	13,6	100,0	5,0	105,0
5	0,123	1,580	0,221	1,800	82,3	17,7	100,0	5,0	105,0
6	0,170	1,504	0,308	1,812	78,4	21,6	100,0	10,0	110,0
7	0,216	1,368	0,377	1,744	71,2	28,8	100,0	10,0	110,0
8	0,261	1,243	0,440	1,683	64,8	35,2	100,0	10,0	110,0
9	0,306	1,130	0,497	1,627	58,9	41,1	100,0	10,0	110,0
10	0,348	1,028	0,549	1,577	53,5	46,5	100,0	10,0	110,0
11	0,390	0,934	0,597	1,530	48,7	51,3	100,0	10,0	110,0
12	0,430	0,849	0,640	1,489	44,2	55,8	100,0	10,0	110,0
13	0,468	0,772	0,679	1,450	40,2	59,8	100,0	10,0	110,0
14	0,504	0,702	0,714	1,416	36,6	63,4	100,0	10,0	110,0
15	0,539	0,638	0,747	1,384	33,2	66,8	100,0	10,0	110,0
16	0,587	0,580	0,825	1,404	30,2	69,8	100,0	15,0	115,0
17	0,631	0,504	0,863	1,367	26,3	73,7	100,0	15,0	115,0
18	0,672	0,439	0,896	1,335	22,8	77,2	100,0	15,0	115,0
19	0,708	0,381	0,925	1,306	19,9	80,1	100,0	15,0	115,0
20	0,741	0,332	0,951	1,282	17,3	82,7	100,0	15,0	115,0
21	0,771	0,288	0,973	1,260	15,0	85,0	100,0	15,0	115,0
22	0,798	0,251	0,992	1,242	13,1	86,9	100,0	15,0	115,0
23	0,822	0,218	1,008	1,226	11,4	88,6	100,0	15,0	115,0
24	0,844	0,190	1,023	1,212	9,9	90,1	100,0	15,0	115,0
25	0,863	0,165	1,035	1,199	8,6	91,4	100,0	15,0	115,0
26	0,879	0,143	1,046	1,189	7,5	92,5	100,0	15,0	115,0
27	0,894	0,125	1,055	1,180	6,5	93,5	100,0	15,0	115,0
28	0,908	0,108	1,064	1,172	5,7	94,3	100,0	15,0	115,0
29	0,919	0,094	1,071	1,165	4,9	95,1	100,0	15,0	115,0
30	0,929	0,082	1,077	1,159	4,3	95,7	100,0	15,0	115,0
31	0,938	0,071	1,082	1,153	3,7	96,3	100,0	15,0	115,0
32	0,946	0,062	1,087	1,149	3,2	96,8	100,0	15,0	115,0
33	0,953	0,054	1,091	1,145	2,8	97,2	100,0	15,0	115,0

Tabela 8.3.6 – Sistema acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 288,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	$C_{p,0}^E$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	1,170	100,2	93,3	6,9	-0,500	288,177	0,000	0,0	0	70	71
2	1,220	96,7	95,2	1,5	-0,480	288,165	1,875	6,9	70	135	136
3	1,220	99,0	97,2	1,8	-0,460	288,168	1,832	1,5	135	196	196
4	1,254	97,2	99,0	-1,9	-0,420	288,165	1,791	1,8	196	250	251
5	1,238	101,1	100,9	0,2	-0,400	288,169	1,752	-1,9	250	301	301
6	1,178	107,9	104,6	3,2	-0,640	288,170	1,715	0,2	301	382	383
7	1,230	105,4	108,2	-2,9	-0,580	288,163	1,648	3,2	382	449	447
8	1,175	116,5	111,7	4,8	-0,460	288,168	1,586	-2,9	449	498	495
9	1,129	127,4	115,2	12,3	-0,360	288,163	1,530	4,8	498	531	529
10	1,217	118,4	118,5	-0,1	-0,300	288,163	1,480	12,3	531	549	550
11	1,170	128,9	121,7	7,2	-0,240	288,181	1,434	-0,1	549	558	561
12	1,133	138,6	124,8	13,8	-0,210	288,173	1,392	7,2	558	561	564
13	1,133	142,3	127,8	14,5	-0,180	288,165	1,354	13,8	561	559	560
14	1,071	157,4	130,6	26,8	-0,130	288,152	1,319	14,5	559	549	551
15	1,120	151,4	133,4	18,1	-0,120	288,162	1,288	26,8	549	535	538
16	1,202	135,2	137,1	-1,8	-0,190	288,154	1,259	18,1	535	516	513
17	1,146	148,6	140,5	8,1	-0,132	288,152	1,222	-1,8	516	488	484
18	1,006	181,6	143,6	38,0	-0,100	288,167	1,189	8,1	488	459	453
19	1,073	170,2	146,5	23,7	-0,056	288,151	1,161	38,0	459	420	420
20	1,022	185,3	149,1	36,2	-0,054	288,158	1,136	23,7	420	386	387
21	1,181	154,5	151,4	3,1	-0,048	288,175	1,115	36,2	386	352	355
22	1,045	185,5	153,5	32,0	-0,048	288,188	1,096	3,1	352	322	323
23	1,077	180,4	155,4	25,1	-0,034	288,161	1,080	32,0	322	292	293
24	1,131	170,7	157,0	13,7	-0,020	288,166	1,066	25,1	292	262	264
25	1,159	166,7	158,5	8,2	-0,020	288,162	1,054	13,7	262	234	237
26	1,165	166,9	159,8	7,1	-0,020	288,159	1,043	8,2	234	210	212
27	1,179	165,4	161,0	4,4	-0,018	288,199	1,034	7,1	210	189	189
28	1,194	163,6	162,0	1,6	-0,018	288,158	1,026	4,4	189	169	168
29	1,194	164,6	162,9	1,7	-0,014	288,202	1,019	1,6	169	151	149
30	1,195	165,3	163,7	1,6	-0,006	288,166	1,013	1,7	151	134	132
31	1,196	165,8	164,4	1,4	-0,004	288,191	1,008	1,6	134	118	116
32	1,211	163,6	165,0	-1,4	-0,004	288,167	1,003	1,4	118	104	102
33	1,230	160,5	165,5	-5,0	-0,002	288,160	0,999	-1,4	104	91	90

Tabela 8.3.7 – Sistema acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 293,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,025	1,908	0,048	1,957	100,0	0	0	5,0	105,0
2	0,049	1,818	0,094	1,912	95,2	4,8	100,0	5,0	105,0
3	0,074	1,731	0,138	1,869	90,7	9,3	100,0	5,0	105,0
4	0,098	1,649	0,179	1,828	86,4	13,6	100,0	5,0	105,0
5	0,122	1,570	0,219	1,789	82,3	17,7	100,0	5,0	105,0
6	0,169	1,495	0,305	1,800	78,4	21,6	100,0	10,0	110,0
7	0,216	1,359	0,374	1,733	71,2	28,8	100,0	10,0	110,0
8	0,261	1,236	0,436	1,672	64,8	35,2	100,0	10,0	110,0
9	0,305	1,123	0,493	1,616	58,9	41,1	100,0	10,0	110,0
10	0,348	1,021	0,545	1,566	53,5	46,5	100,0	10,0	110,0
11	0,389	0,929	0,592	1,520	48,7	51,3	100,0	10,0	110,0
12	0,429	0,844	0,634	1,478	44,2	55,8	100,0	10,0	110,0
13	0,467	0,767	0,673	1,440	40,2	59,8	100,0	10,0	110,0
14	0,504	0,698	0,708	1,406	36,6	63,4	100,0	10,0	110,0
15	0,539	0,634	0,740	1,375	33,2	66,8	100,0	10,0	110,0
16	0,587	0,577	0,818	1,394	30,2	69,8	100,0	15,0	115,0
17	0,631	0,501	0,856	1,357	26,3	73,7	100,0	15,0	115,0
18	0,671	0,436	0,889	1,325	22,8	77,2	100,0	15,0	115,0
19	0,708	0,379	0,918	1,297	19,9	80,1	100,0	15,0	115,0
20	0,741	0,330	0,943	1,272	17,3	82,7	100,0	15,0	115,0
21	0,771	0,287	0,964	1,251	15,0	85,0	100,0	15,0	115,0
22	0,798	0,249	0,983	1,233	13,1	86,9	100,0	15,0	115,0
23	0,822	0,217	1,000	1,216	11,4	88,6	100,0	15,0	115,0
24	0,843	0,189	1,014	1,202	9,9	90,1	100,0	15,0	115,0
25	0,862	0,164	1,026	1,190	8,6	91,4	100,0	15,0	115,0
26	0,879	0,143	1,037	1,180	7,5	92,5	100,0	15,0	115,0
27	0,894	0,124	1,047	1,171	6,5	93,5	100,0	15,0	115,0
28	0,907	0,108	1,055	1,163	5,7	94,3	100,0	15,0	115,0
29	0,919	0,094	1,062	1,156	4,9	95,1	100,0	15,0	115,0
30	0,929	0,082	1,068	1,150	4,3	95,7	100,0	15,0	115,0
31	0,938	0,071	1,073	1,144	3,7	96,3	100,0	15,0	115,0
32	0,946	0,062	1,078	1,140	3,2	96,8	100,0	15,0	115,0
33	0,953	0,054	1,082	1,136	2,8	97,2	100,0	15,0	115,0

Tabela 8.3.8 – Sistema acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 293,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{Ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	C_{p0}^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	1,213	93,0	93,3	-0,3	-0,520	293,160	0,000	0,0	0	71	70
2	1,208	95,7	95,2	0,5	-0,480	293,153	1,863	-0,3	71	136	136
3	1,169	102,7	97,1	5,6	-0,446	293,152	1,821	0,5	136	199	198
4	1,161	106,1	99,0	7,0	-0,386	293,158	1,780	5,6	199	253	254
5	1,161	108,4	100,9	7,5	-0,360	293,151	1,741	7,0	253	302	306
6	1,164	107,3	104,6	2,7	-0,690	293,156	1,704	7,5	302	392	393
7	1,120	117,8	108,2	9,6	-0,576	293,150	1,637	2,7	392	467	462
8	1,120	122,1	111,7	10,4	-0,450	293,154	1,575	9,6	467	517	514
9	1,138	123,4	115,1	8,3	-0,380	293,154	1,520	10,4	517	553	552
10	1,156	124,6	118,5	6,1	-0,320	293,163	1,469	8,3	553	576	576
11	1,100	137,7	121,7	16,0	-0,240	293,163	1,424	6,1	576	586	590
12	1,130	136,3	124,8	11,5	-0,216	293,159	1,382	16,0	586	590	594
13	1,113	142,9	127,8	15,2	-0,192	293,154	1,344	11,5	590	589	591
14	1,172	136,0	130,6	5,4	-0,164	293,157	1,309	15,2	589	581	582
15	1,200	134,5	133,3	1,1	-0,146	293,158	1,278	5,4	581	569	569
16	1,083	153,4	137,0	16,4	-0,168	293,164	1,250	1,1	569	546	543
17	1,088	156,6	140,5	16,2	-0,130	293,155	1,212	16,4	546	516	513
18	1,106	156,8	143,6	13,2	-0,100	293,158	1,180	16,2	516	482	480
19	1,107	160,1	146,5	13,6	-0,090	293,154	1,152	13,2	482	448	445
20	1,164	151,8	149,0	2,8	-0,060	293,177	1,128	13,6	448	411	410
21	1,213	145,5	151,4	-5,9	-0,050	293,160	1,106	2,8	411	374	376
22	1,076	175,2	153,5	21,7	-0,040	293,161	1,088	-5,9	374	339	342
23	1,088	174,7	155,3	19,4	-0,036	293,153	1,072	21,7	339	308	310
24	1,129	167,8	157,0	10,8	-0,028	293,156	1,058	19,4	308	278	280
25	1,138	167,6	158,5	9,1	-0,020	293,154	1,046	10,8	278	249	251
26	1,102	176,9	159,8	17,1	-0,020	293,161	1,035	9,1	249	223	225
27	1,111	176,3	161,0	15,4	-0,018	293,155	1,026	17,1	223	200	201
28	1,130	173,3	162,0	11,3	-0,016	293,160	1,018	15,4	200	179	179
29	1,120	176,6	162,9	13,7	-0,016	293,153	1,011	11,3	179	161	159
30	1,150	171,0	163,7	7,3	-0,016	293,200	1,005	13,7	161	144	140
31	1,170	167,5	164,4	3,2	-0,002	293,153	1,000	7,3	144	127	124
32	1,198	162,5	165,0	-2,5	-0,002	293,152	0,995	3,2	127	111	109
33	1,203	162,1	165,5	-3,4	-0,001	293,157	0,991	-2,5	111	97	96

Tabela 8.3.9 – Sistema acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 298,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,025	1,898	0,048	1,946	100,0	0	0	5,0	105,0
2	0,049	1,807	0,093	1,901	95,2	4,8	100,0	5,0	105,0
3	0,074	1,721	0,137	1,858	90,7	9,3	100,0	5,0	105,0
4	0,098	1,639	0,178	1,818	86,4	13,6	100,0	5,0	105,0
5	0,122	1,561	0,218	1,779	82,3	17,7	100,0	5,0	105,0
6	0,169	1,487	0,303	1,790	78,4	21,6	100,0	10,0	110,0
7	0,216	1,352	0,371	1,723	71,2	28,8	100,0	10,0	110,0
8	0,261	1,229	0,433	1,662	64,8	35,2	100,0	10,0	110,0
9	0,305	1,117	0,490	1,607	58,9	41,1	100,0	10,0	110,0
10	0,348	1,016	0,541	1,557	53,5	46,5	100,0	10,0	110,0
11	0,389	0,923	0,588	1,511	48,7	51,3	100,0	10,0	110,0
12	0,429	0,839	0,630	1,470	44,2	55,8	100,0	10,0	110,0
13	0,467	0,763	0,669	1,432	40,2	59,8	100,0	10,0	110,0
14	0,504	0,694	0,704	1,398	36,6	63,4	100,0	10,0	110,0
15	0,539	0,631	0,736	1,366	33,2	66,8	100,0	10,0	110,0
16	0,586	0,573	0,813	1,386	30,2	69,8	100,0	15,0	115,0
17	0,630	0,499	0,850	1,349	26,3	73,7	100,0	15,0	115,0
18	0,671	0,434	0,883	1,317	22,8	77,2	100,0	15,0	115,0
19	0,708	0,377	0,912	1,289	19,9	80,1	100,0	15,0	115,0
20	0,741	0,328	0,937	1,264	17,3	82,7	100,0	15,0	115,0
21	0,771	0,285	0,958	1,243	15,0	85,0	100,0	15,0	115,0
22	0,798	0,248	0,977	1,225	13,1	86,9	100,0	15,0	115,0
23	0,822	0,216	0,993	1,209	11,4	88,6	100,0	15,0	115,0
24	0,843	0,187	1,008	1,195	9,9	90,1	100,0	15,0	115,0
25	0,862	0,163	1,020	1,183	8,6	91,4	100,0	15,0	115,0
26	0,879	0,142	1,031	1,172	7,5	92,5	100,0	15,0	115,0
27	0,894	0,123	1,040	1,163	6,5	93,5	100,0	15,0	115,0
28	0,907	0,107	1,048	1,155	5,7	94,3	100,0	15,0	115,0
29	0,919	0,093	1,055	1,148	4,9	95,1	100,0	15,0	115,0
30	0,929	0,081	1,061	1,142	4,3	95,7	100,0	15,0	115,0
31	0,938	0,071	1,067	1,137	3,7	96,3	100,0	15,0	115,0
32	0,946	0,061	1,071	1,133	3,2	96,8	100,0	15,0	115,0
33	0,953	0,053	1,075	1,129	2,8	97,2	100,0	15,0	115,0

Tabela 8.3.10 – Sistema acetonitrila (1)/ dietilamina (2) a 298,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	C_{p0}^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	1,171	93,9	93,3	0,6	-0,505	298,163	0,000	0,0	0	72	70
2	1,120	102,7	95,2	7,5	-0,450	298,155	1,853	0,6	72	138	137
3	1,230	91,2	97,1	-6,0	-0,460	298,152	1,810	7,5	138	200	199
4	1,208	95,8	99,0	-3,2	-0,410	298,157	1,770	-6,0	200	255	258
5	1,196	99,4	100,9	-1,5	-0,400	298,159	1,731	-3,2	255	308	311
6	1,181	100,7	104,6	-3,9	-0,730	298,152	1,694	-1,5	308	403	403
7	1,208	101,1	108,2	-7,1	-0,650	298,155	1,627	-3,9	403	482	477
8	1,113	118,5	111,7	6,8	-0,470	298,154	1,566	-7,1	482	536	534
9	1,151	116,6	115,1	1,5	-0,420	298,155	1,511	6,8	536	577	575
10	1,190	114,5	118,5	-4,0	-0,340	298,152	1,461	1,5	577	601	603
11	1,220	113,5	121,7	-8,2	-0,300	298,155	1,415	-4,0	601	616	618
12	1,172	124,1	124,8	-0,7	-0,240	298,162	1,374	-8,2	616	620	623
13	1,173	127,2	127,7	-0,5	-0,210	298,152	1,336	-0,7	620	619	620
14	1,150	134,3	130,6	3,7	-0,160	298,155	1,302	-0,5	619	609	611
15	1,162	135,2	133,3	1,9	-0,150	298,153	1,270	3,7	609	597	596
16	1,085	147,5	137,0	10,5	-0,160	298,156	1,242	1,9	597	569	568
17	1,075	153,6	140,5	13,2	-0,130	298,157	1,205	10,5	569	537	535
18	1,052	162,4	143,6	18,8	-0,100	298,156	1,173	13,2	537	502	500
19	1,000	178,3	146,4	31,9	-0,080	298,150	1,145	18,8	502	466	463
20	1,074	164,1	149,0	15,1	-0,060	298,154	1,121	31,9	466	427	426
21	1,102	160,8	151,4	9,4	-0,052	298,154	1,099	15,1	427	390	390
22	1,061	172,4	153,5	19,0	-0,040	298,154	1,081	9,4	390	354	356
23	1,023	184,1	155,3	28,7	-0,030	298,156	1,065	19,0	354	320	323
24	1,001	192,0	157,0	35,0	-0,024	298,156	1,051	28,7	320	288	291
25	1,007	192,4	158,5	33,9	-0,020	298,157	1,039	35,0	288	258	262
26	1,031	187,7	159,8	27,9	-0,020	298,157	1,029	33,9	258	232	235
27	1,015	193,4	161,0	32,5	-0,020	298,157	1,019	27,9	232	209	210
28	1,194	153,5	162,0	-8,5	-0,020	298,154	1,011	32,5	209	188	187
29	1,194	154,4	162,9	-8,5	-0,020	298,156	1,005	-8,5	188	169	167
30	1,195	155,0	163,7	-8,7	-0,020	298,156	0,999	-8,5	169	152	148
31	1,196	155,5	164,4	-8,9	-0,005	298,155	0,993	-8,7	152	134	131
32	1,211	153,2	165,0	-11,8	-0,002	298,154	0,989	-8,9	134	118	115
33	1,230	150,1	165,5	-15,4	-0,001	298,152	0,985	-11,8	118	103	102

Tabela 8.3.11 – Sistema acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 303,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,025	1,880	0,048	1,928	100,0	0	0	5,0	105,0
2	0,049	1,791	0,093	1,883	95,2	4,8	100,0	5,0	105,0
3	0,074	1,705	0,136	1,841	90,7	9,3	100,0	5,0	105,0
4	0,098	1,624	0,177	1,801	86,4	13,6	100,0	5,0	105,0
5	0,122	1,547	0,216	1,763	82,3	17,7	100,0	5,0	105,0
6	0,169	1,473	0,301	1,774	78,4	21,6	100,0	10,0	110,0
7	0,216	1,339	0,368	1,707	71,2	28,8	100,0	10,0	110,0
8	0,261	1,218	0,430	1,647	64,8	35,2	100,0	10,0	110,0
9	0,305	1,107	0,486	1,592	58,9	41,1	100,0	10,0	110,0
10	0,348	1,006	0,536	1,543	53,5	46,5	100,0	10,0	110,0
11	0,389	0,915	0,583	1,497	48,7	51,3	100,0	10,0	110,0
12	0,429	0,832	0,625	1,456	44,2	55,8	100,0	10,0	110,0
13	0,467	0,756	0,663	1,419	40,2	59,8	100,0	10,0	110,0
14	0,504	0,687	0,697	1,385	36,6	63,4	100,0	10,0	110,0
15	0,539	0,625	0,729	1,354	33,2	66,8	100,0	10,0	110,0
16	0,587	0,568	0,806	1,374	30,2	69,8	100,0	15,0	115,0
17	0,631	0,494	0,844	1,338	26,3	73,7	100,0	15,0	115,0
18	0,671	0,430	0,877	1,306	22,8	77,2	100,0	15,0	115,0
19	0,708	0,373	0,905	1,279	19,9	80,1	100,0	15,0	115,0
20	0,741	0,325	0,930	1,255	17,3	82,7	100,0	15,0	115,0
21	0,771	0,282	0,952	1,234	15,0	85,0	100,0	15,0	115,0
22	0,798	0,246	0,971	1,217	13,1	86,9	100,0	15,0	115,0
23	0,822	0,214	0,987	1,201	11,4	88,6	100,0	15,0	115,0
24	0,844	0,186	1,002	1,187	9,9	90,1	100,0	15,0	115,0
25	0,863	0,161	1,014	1,175	8,6	91,4	100,0	15,0	115,0
26	0,880	0,140	1,025	1,165	7,5	92,5	100,0	15,0	115,0
27	0,894	0,122	1,034	1,156	6,5	93,5	100,0	15,0	115,0
28	0,908	0,106	1,042	1,149	5,7	94,3	100,0	15,0	115,0
29	0,919	0,092	1,049	1,142	4,9	95,1	100,0	15,0	115,0
30	0,929	0,080	1,056	1,136	4,3	95,7	100,0	15,0	115,0
31	0,938	0,070	1,061	1,131	3,7	96,3	100,0	15,0	115,0
32	0,946	0,061	1,066	1,126	3,2	96,8	100,0	15,0	115,0
33	0,953	0,053	1,070	1,122	2,8	97,2	100,0	15,0	115,0

Tabela 8.3.12 – Sistema acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 303,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	$C_{p,0}^E$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_c^E (Jmol ⁻¹)
1	1,171	92,5	93,3	-0,9	-0,514	303,157	0,000	0,0	0	74	73
2	1,120	88,7	95,2	-6,6	-0,500	303,155	1,836	-0,9	74	142	142
3	1,230	90,8	97,1	-6,4	-0,480	303,154	1,794	-6,6	142	208	207
4	1,208	88,7	99,0	-10,3	-0,450	303,159	1,753	-6,4	208	267	268
5	1,196	92,5	100,9	-8,4	-0,420	303,154	1,715	-10,3	267	322	323
6	1,181	99,5	104,6	-5,1	-0,720	303,156	1,679	-8,4	322	416	418
7	1,208	96,5	108,2	-11,7	-0,680	303,155	1,612	-5,1	416	498	495
8	1,113	107,5	111,7	-4,2	-0,520	303,159	1,552	-11,7	498	556	555
9	1,151	118,3	115,1	3,2	-0,440	303,158	1,497	-4,2	556	602	599
10	1,190	108,7	118,5	-9,8	-0,380	303,152	1,448	3,2	602	630	628
11	1,220	119,1	121,7	-2,6	-0,280	303,151	1,402	-9,8	630	642	645
12	1,172	128,7	124,8	3,9	-0,250	303,154	1,361	-2,6	642	649	652
13	1,173	132,0	127,7	4,3	-0,208	303,153	1,324	3,9	649	648	649
14	1,150	147,2	130,6	16,6	-0,160	303,155	1,290	4,3	648	638	640
15	1,162	140,8	133,3	7,5	-0,150	303,155	1,259	16,6	638	625	625
16	1,085	124,4	137,0	-12,6	-0,180	303,156	1,231	7,5	625	596	596
17	1,075	137,6	140,5	-2,9	-0,160	303,157	1,195	-12,6	596	566	561
18	1,052	171,0	143,6	27,4	-0,100	303,151	1,163	-2,9	566	528	524
19	1,000	159,0	146,5	12,5	-0,080	303,155	1,136	27,4	528	488	485
20	1,074	174,1	149,1	25,0	-0,050	303,156	1,112	12,5	488	445	446
21	1,102	142,4	151,4	-9,1	-0,049	303,157	1,091	25,0	445	405	407
22	1,061	173,8	153,5	20,3	-0,044	303,166	1,073	-9,1	405	368	371
23	1,023	168,4	155,4	13,0	-0,040	303,157	1,058	20,3	368	334	336
24	1,001	158,2	157,0	1,2	-0,030	303,152	1,044	13,0	334	301	303
25	1,007	153,9	158,5	-4,6	-0,026	303,156	1,032	1,2	301	271	273
26	1,031	154,0	159,8	-5,8	-0,024	303,162	1,022	-4,6	271	243	244
27	1,015	152,4	161,0	-8,6	-0,024	303,154	1,013	-5,8	243	219	218
28	1,194	150,4	162,0	-11,6	-0,023	303,154	1,005	-8,6	219	197	195
29	1,194	151,3	162,9	-11,6	-0,017	303,153	0,999	-11,6	197	176	173
30	1,195	151,9	163,7	-11,8	-0,006	303,155	0,993	-11,6	176	155	153
31	1,196	152,4	164,4	-12,0	-0,004	303,156	0,988	-11,8	155	137	136
32	1,211	150,0	165,0	-15,0	-0,003	303,172	0,983	-12,0	137	120	120
33	1,230	146,8	165,5	-18,7	-0,002	303,163	0,979	-15,0	120	105	105

Tabela 8.3.13 – Sistema acetonitrila (1) / s-butilamina (2) a 288,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,025	1,920	0,050	1,970	100,0	0	0	5,0	105,0
2	0,051	1,829	0,097	1,926	95,2	4,8	100,0	5,0	105,0
3	0,076	1,742	0,143	1,884	90,7	9,3	100,0	5,0	105,0
4	0,101	1,659	0,186	1,844	86,4	13,6	100,0	5,0	105,0
5	0,126	1,580	0,227	1,806	82,3	17,7	100,0	5,0	105,0
6	0,173	1,504	0,316	1,820	78,4	21,6	100,0	10,0	110,0
7	0,220	1,368	0,387	1,754	71,2	28,8	100,0	10,0	110,0
8	0,266	1,243	0,451	1,695	64,8	35,2	100,0	10,0	110,0
9	0,311	1,130	0,510	1,640	58,9	41,1	100,0	10,0	110,0
10	0,354	1,028	0,563	1,591	53,5	46,5	100,0	10,0	110,0
11	0,396	0,934	0,612	1,546	48,7	51,3	100,0	10,0	110,0
12	0,436	0,849	0,656	1,505	44,2	55,8	100,0	10,0	110,0
13	0,474	0,772	0,696	1,468	40,2	59,8	100,0	10,0	110,0
14	0,511	0,702	0,733	1,434	36,6	63,4	100,0	10,0	110,0
15	0,545	0,638	0,766	1,404	33,2	66,8	100,0	10,0	110,0
16	0,593	0,580	0,846	1,426	30,2	69,8	100,0	15,0	115,0
17	0,637	0,504	0,885	1,389	26,3	73,7	100,0	15,0	115,0
18	0,677	0,439	0,919	1,358	22,8	77,2	100,0	15,0	115,0
19	0,713	0,381	0,949	1,330	19,9	80,1	100,0	15,0	115,0
20	0,746	0,332	0,975	1,306	17,3	82,7	100,0	15,0	115,0
21	0,776	0,288	0,997	1,286	15,0	85,0	100,0	15,0	115,0
22	0,802	0,251	1,017	1,267	13,1	86,9	100,0	15,0	115,0
23	0,826	0,218	1,034	1,252	11,4	88,6	100,0	15,0	115,0
24	0,847	0,190	1,048	1,238	9,9	90,1	100,0	15,0	115,0
25	0,866	0,165	1,061	1,226	8,6	91,4	100,0	15,0	115,0
26	0,882	0,143	1,072	1,216	7,5	92,5	100,0	15,0	115,0
27	0,897	0,125	1,082	1,207	6,5	93,5	100,0	15,0	115,0
28	0,910	0,108	1,091	1,199	5,7	94,3	100,0	15,0	115,0
29	0,921	0,094	1,098	1,192	4,9	95,1	100,0	15,0	115,0
30	0,931	0,082	1,104	1,186	4,3	95,7	100,0	15,0	115,0
31	0,940	0,071	1,110	1,181	3,7	96,3	100,0	15,0	115,0
32	0,947	0,062	1,115	1,177	3,2	96,8	100,0	15,0	115,0
33	0,954	0,054	1,119	1,173	2,8	97,2	100,0	15,0	115,0

Tabela 8.3.14 – Sistema acetonitrila (1)/s-butilamina (2) a 288,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	C_{p0}^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	1,193	97,4	93,5	4,0	-0,410	288,166	0,000	0,0	0	56	56
2	1,210	97,7	95,6	2,1	-0,400	288,159	1,876	4,0	56	110	110
3	1,203	100,7	97,7	3,0	-0,380	288,158	1,834	2,1	110	162	161
4	1,207	102,4	99,7	2,7	-0,360	288,159	1,794	3,0	162	209	209
5	1,180	107,9	101,8	6,2	-0,300	288,162	1,757	2,7	209	249	254
6	1,130	113,8	105,7	8,0	-0,620	288,159	1,720	6,2	249	333	332
7	1,170	112,5	109,6	2,9	-0,546	288,164	1,655	8,0	333	400	397
8	1,180	115,0	113,4	1,6	-0,480	288,151	1,595	2,9	400	454	450
9	1,160	121,7	117,1	4,7	-0,380	288,155	1,541	1,6	454	491	490
10	1,170	124,0	120,7	3,4	-0,344	288,165	1,491	4,7	491	520	519
11	1,180	126,1	124,1	2,0	-0,280	288,170	1,446	3,4	520	536	539
12	1,160	132,7	127,4	5,3	-0,240	288,166	1,405	2,0	536	545	550
13	1,150	137,7	130,6	7,1	-0,230	288,159	1,368	5,3	545	552	553
14	1,140	142,6	133,6	9,0	-0,180	288,166	1,335	7,1	552	549	550
15	1,140	145,7	136,5	9,3	-0,170	288,158	1,304	9,0	549	544	542
16	1,134	144,5	140,4	4,1	-0,200	288,150	1,276	9,3	544	527	523
17	1,130	149,0	144,0	5,0	-0,140	288,159	1,240	4,1	527	499	497
18	1,100	158,3	147,3	10,9	-0,110	288,150	1,208	5,0	499	468	467
19	1,004	182,6	150,3	32,3	-0,080	288,156	1,181	10,9	468	435	434
20	1,072	170,4	153,0	17,3	-0,072	288,154	1,157	32,3	435	401	401
21	1,104	166,3	155,5	10,8	-0,050	288,152	1,136	17,3	401	366	367
22	1,075	174,9	157,7	17,3	-0,040	288,164	1,118	10,8	366	332	333
23	1,029	187,8	159,6	28,2	-0,024	288,155	1,102	17,3	332	298	301
24	0,992	199,4	161,4	38,0	-0,020	288,153	1,088	28,2	298	268	271
25	1,000	199,2	162,9	36,3	-0,020	288,156	1,077	38,0	268	240	243
26	1,041	190,4	164,3	26,2	-0,020	288,158	1,066	36,3	240	216	217
27	1,008	200,2	165,5	34,8	-0,016	288,161	1,057	26,2	216	193	193
28	1,080	183,7	166,5	17,2	-0,014	288,156	1,049	34,8	193	173	171
29	1,100	180,2	167,5	12,8	-0,010	288,174	1,043	17,2	173	154	151
30	0,980	211,4	168,3	43,1	-0,005	288,165	1,037	12,8	154	135	133
31	0,970	215,2	169,0	46,2	-0,005	288,151	1,032	43,1	135	119	117
32	0,950	222,0	169,7	52,4	-0,001	288,156	1,027	46,2	119	104	103
33	0,930	229,0	170,2	58,8	0,000	288,150	1,023	52,4	104	91	91

Tabela 8.3.15 – Sistema acetonitrila (1) / s-butilamina (2) a 293,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,025	1,908	0,050	1,958	100,0	0	0	5,0	105,0
2	0,051	1,818	0,097	1,914	95,2	4,8	100,0	5,0	105,0
3	0,076	1,731	0,142	1,873	90,7	9,3	100,0	5,0	105,0
4	0,101	1,649	0,185	1,833	86,4	13,6	100,0	5,0	105,0
5	0,126	1,570	0,226	1,796	82,3	17,7	100,0	5,0	105,0
6	0,174	1,495	0,314	1,809	78,4	21,6	100,0	10,0	110,0
7	0,221	1,359	0,385	1,744	71,2	28,8	100,0	10,0	110,0
8	0,267	1,236	0,449	1,685	64,8	35,2	100,0	10,0	110,0
9	0,311	1,123	0,508	1,631	58,9	41,1	100,0	10,0	110,0
10	0,354	1,021	0,561	1,582	53,5	46,5	100,0	10,0	110,0
11	0,396	0,929	0,609	1,537	48,7	51,3	100,0	10,0	110,0
12	0,436	0,844	0,653	1,497	44,2	55,8	100,0	10,0	110,0
13	0,475	0,767	0,693	1,460	40,2	59,8	100,0	10,0	110,0
14	0,511	0,698	0,729	1,427	36,6	63,4	100,0	10,0	110,0
15	0,546	0,634	0,762	1,396	33,2	66,8	100,0	10,0	110,0
16	0,594	0,577	0,842	1,418	30,2	69,8	100,0	15,0	115,0
17	0,637	0,501	0,881	1,382	26,3	73,7	100,0	15,0	115,0
18	0,677	0,436	0,915	1,351	22,8	77,2	100,0	15,0	115,0
19	0,714	0,379	0,944	1,323	19,9	80,1	100,0	15,0	115,0
20	0,746	0,330	0,970	1,300	17,3	82,7	100,0	15,0	115,0
21	0,776	0,287	0,992	1,279	15,0	85,0	100,0	15,0	115,0
22	0,802	0,249	1,012	1,261	13,1	86,9	100,0	15,0	115,0
23	0,826	0,217	1,029	1,246	11,4	88,6	100,0	15,0	115,0
24	0,847	0,189	1,044	1,232	9,9	90,1	100,0	15,0	115,0
25	0,866	0,164	1,056	1,220	8,6	91,4	100,0	15,0	115,0
26	0,882	0,143	1,067	1,210	7,5	92,5	100,0	15,0	115,0
27	0,897	0,124	1,077	1,201	6,5	93,5	100,0	15,0	115,0
28	0,910	0,108	1,086	1,193	5,7	94,3	100,0	15,0	115,0
29	0,921	0,094	1,093	1,187	4,9	95,1	100,0	15,0	115,0
30	0,931	0,082	1,099	1,181	4,3	95,7	100,0	15,0	115,0
31	0,940	0,071	1,105	1,176	3,7	96,3	100,0	15,0	115,0
32	0,947	0,062	1,110	1,171	3,2	96,8	100,0	15,0	115,0
33	0,954	0,054	1,114	1,167	2,8	97,2	100,0	15,0	115,0

Tabela 8.3.16 – Sistema acetonitrila (1) / s-butilamina (2) a 293,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	$C_{p,0}^E$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	1,213	93,0	93,5	-0,5	-0,430	293,160	0,000	0,0	0	59	59
2	1,208	95,6	95,6	0,0	-0,420	293,153	1,958	-0,5	59	116	115
3	1,169	102,5	97,7	4,9	-0,382	293,152	1,914	0,0	116	170	169
4	1,161	105,8	99,7	6,0	-0,350	293,158	1,873	4,9	170	218	219
5	1,161	108,0	101,8	6,2	-0,320	293,151	1,833	6,0	218	262	265
6	1,164	106,8	105,7	1,0	-0,640	293,156	1,796	6,2	262	346	347
7	1,120	117,0	109,6	7,4	-0,540	293,150	1,809	1,0	346	416	415
8	1,120	121,1	113,4	7,7	-0,480	293,154	1,744	7,4	416	474	470
9	1,138	122,3	117,1	5,2	-0,380	293,154	1,685	7,7	474	511	512
10	1,156	123,3	120,7	2,7	-0,360	293,163	1,631	5,2	511	543	542
11	1,100	136,2	124,1	12,1	-0,270	293,163	1,582	2,7	543	560	562
12	1,130	134,7	127,4	7,2	-0,250	293,159	1,537	12,1	560	571	573
13	1,113	141,0	130,6	10,5	-0,210	293,154	1,497	7,2	571	574	575
14	1,172	134,1	133,6	0,5	-0,186	293,157	1,460	10,5	574	570	571
15	1,200	132,4	136,5	-4,1	-0,172	293,158	1,427	0,5	570	563	562
16	1,083	150,9	140,4	10,5	-0,186	293,164	1,396	-4,1	563	543	540
17	1,088	153,9	144,0	9,8	-0,140	293,155	1,418	10,5	543	514	513
18	1,106	153,8	147,3	6,5	-0,110	293,158	1,382	9,8	514	482	482
19	1,107	156,9	150,3	6,6	-0,100	293,154	1,351	6,5	482	449	448
20	1,164	148,6	153,1	-4,4	-0,090	293,177	1,323	6,6	449	418	415
21	1,213	142,3	155,5	-13,2	-0,060	293,160	1,300	-4,4	418	382	381
22	1,076	171,2	157,7	13,6	-0,040	293,161	1,279	-13,2	382	346	348
23	1,088	170,7	159,6	11,1	-0,040	293,153	1,261	13,6	346	314	317
24	1,129	163,8	161,4	2,5	-0,034	293,156	1,246	11,1	314	284	287
25	1,138	163,5	162,9	0,6	-0,028	293,154	1,232	2,5	284	256	259
26	1,102	172,6	164,3	8,3	-0,028	293,161	1,220	0,6	256	231	233
27	1,111	171,9	165,5	6,4	-0,026	293,155	1,210	8,3	231	209	208
28	1,130	168,9	166,5	2,4	-0,022	293,160	1,201	6,4	209	188	186
29	1,120	172,0	167,5	4,6	-0,014	293,153	1,193	2,4	188	168	166
30	1,150	166,5	168,3	-1,8	-0,010	293,200	1,187	4,6	168	149	147
31	1,170	163,1	169,0	-5,9	-0,006	293,153	1,181	-1,8	149	132	130
32	1,198	158,2	169,7	-11,5	-0,003	293,152	1,176	-5,9	132	116	115
33	1,203	157,8	170,2	-12,4	-0,001	293,157	1,171	-11,5	116	101	102

Tabela 8.3.17 – Sistema acetonitrila (1) / s-butilamina (2) a 298,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,025	1,898	0,049	1,947	100,0	0	0	5,0	105,0
2	0,051	1,807	0,096	1,904	95,2	4,8	100,0	5,0	105,0
3	0,076	1,721	0,141	1,862	90,7	9,3	100,0	5,0	105,0
4	0,101	1,639	0,184	1,823	86,4	13,6	100,0	5,0	105,0
5	0,126	1,561	0,224	1,785	82,3	17,7	100,0	5,0	105,0
6	0,173	1,487	0,312	1,799	78,4	21,6	100,0	10,0	110,0
7	0,220	1,352	0,382	1,734	71,2	28,8	100,0	10,0	110,0
8	0,266	1,229	0,446	1,675	64,8	35,2	100,0	10,0	110,0
9	0,311	1,117	0,504	1,621	58,9	41,1	100,0	10,0	110,0
10	0,354	1,016	0,557	1,572	53,5	46,5	100,0	10,0	110,0
11	0,396	0,923	0,605	1,528	48,7	51,3	100,0	10,0	110,0
12	0,436	0,839	0,648	1,488	44,2	55,8	100,0	10,0	110,0
13	0,474	0,763	0,688	1,451	40,2	59,8	100,0	10,0	110,0
14	0,511	0,694	0,724	1,418	36,6	63,4	100,0	10,0	110,0
15	0,545	0,631	0,757	1,387	33,2	66,8	100,0	10,0	110,0
16	0,593	0,573	0,836	1,409	30,2	69,8	100,0	15,0	115,0
17	0,637	0,499	0,875	1,373	26,3	73,7	100,0	15,0	115,0
18	0,677	0,434	0,908	1,342	22,8	77,2	100,0	15,0	115,0
19	0,713	0,377	0,938	1,315	19,9	80,1	100,0	15,0	115,0
20	0,746	0,328	0,963	1,291	17,3	82,7	100,0	15,0	115,0
21	0,776	0,285	0,985	1,270	15,0	85,0	100,0	15,0	115,0
22	0,802	0,248	1,005	1,253	13,1	86,9	100,0	15,0	115,0
23	0,826	0,216	1,021	1,237	11,4	88,6	100,0	15,0	115,0
24	0,847	0,187	1,036	1,223	9,9	90,1	100,0	15,0	115,0
25	0,866	0,163	1,049	1,212	8,6	91,4	100,0	15,0	115,0
26	0,882	0,142	1,060	1,201	7,5	92,5	100,0	15,0	115,0
27	0,897	0,123	1,069	1,193	6,5	93,5	100,0	15,0	115,0
28	0,910	0,107	1,078	1,185	5,7	94,3	100,0	15,0	115,0
29	0,921	0,093	1,085	1,178	4,9	95,1	100,0	15,0	115,0
30	0,931	0,081	1,091	1,172	4,3	95,7	100,0	15,0	115,0
31	0,940	0,071	1,097	1,167	3,7	96,3	100,0	15,0	115,0
32	0,947	0,061	1,102	1,163	3,2	96,8	100,0	15,0	115,0
33	0,954	0,053	1,106	1,159	2,8	97,2	100,0	15,0	115,0

Tabela 8.3.18 – Sistema acetonitrila (1) / s-butilamina (2) a 298,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	$C_{p,0}^E$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	1,121	100,5	93,5	7,0	-0,440	298,165	0,000	0,0	0	65	64
2	1,196	93,2	95,6	-2,3	-0,430	298,163	1,854	7,0	65	125	125
3	1,230	91,3	97,7	-6,4	-0,420	298,171	1,813	-2,3	125	182	182
4	1,230	93,3	99,7	-6,5	-0,390	298,160	1,774	-6,4	182	233	234
5	1,180	101,5	101,8	-0,3	-0,340	298,155	1,736	-6,5	233	279	283
6	1,144	105,5	105,7	-0,2	-0,640	298,181	1,700	-0,3	279	365	367
7	1,080	119,2	109,6	9,6	-0,560	298,156	1,635	-0,2	365	442	437
8	1,045	129,4	113,4	16,1	-0,440	298,156	1,576	9,6	442	497	492
9	1,060	131,0	117,1	13,9	-0,360	298,156	1,523	16,1	497	535	534
10	1,138	121,7	120,7	1,1	-0,330	298,167	1,474	13,9	535	562	564
11	1,076	136,0	124,1	11,9	-0,270	298,159	1,429	1,1	562	579	583
12	1,083	138,4	127,4	11,0	-0,240	298,159	1,389	11,9	579	589	592
13	1,050	148,4	130,6	17,8	-0,200	298,152	1,352	11,0	589	592	594
14	1,080	145,8	133,6	12,2	-0,180	298,156	1,319	17,8	592	589	589
15	1,100	145,1	136,5	8,6	-0,160	298,154	1,289	12,2	589	581	579
16	1,085	145,7	140,4	5,3	-0,180	298,155	1,261	8,6	581	559	557
17	1,089	148,7	144,0	4,7	-0,150	298,155	1,225	5,3	559	531	529
18	1,054	159,6	147,3	12,3	-0,118	298,155	1,194	4,7	531	500	497
19	1,004	174,6	150,3	24,3	-0,088	298,152	1,167	12,3	500	465	464
20	1,072	161,9	153,0	8,8	-0,080	298,152	1,143	24,3	465	431	430
21	1,104	157,6	155,5	2,1	-0,064	298,155	1,123	8,8	431	395	396
22	1,075	166,1	157,7	8,5	-0,050	298,157	1,105	2,1	395	361	364
23	1,029	179,2	159,6	19,6	-0,050	298,154	1,089	8,5	361	330	332
24	0,992	190,8	161,4	29,4	-0,030	298,155	1,076	19,6	330	298	302
25	1,000	190,5	162,9	27,6	-0,030	298,155	1,064	29,4	298	270	273
26	1,041	181,4	164,3	17,2	-0,028	298,156	1,054	27,6	270	244	246
27	1,008	191,4	165,5	25,9	-0,026	298,154	1,045	17,2	244	221	221
28	1,080	174,4	166,5	7,9	-0,024	298,159	1,037	25,9	221	200	198
29	1,100	170,8	167,5	3,3	-0,022	298,158	1,030	7,9	200	180	177
30	0,980	202,5	168,3	34,2	-0,012	298,152	1,025	3,3	180	161	157
31	0,960	209,3	169,0	40,3	-0,008	298,154	1,019	34,2	161	143	140
32	0,920	222,8	169,7	53,2	-0,002	298,156	1,015	40,3	143	125	124
33	0,900	230,3	170,2	60,1	-0,001	298,154	1,011	53,2	125	109	109

Tabela 8.3.19 – Sistema acetonitrila (1) / s-butilamina (2) a 303,15 K e pressão atmosférica.

Ensaio	x_2	n_1 (mol)	n_2 (mol)	n_T (mol)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	V_4 (mL)	V_5 (mL)
1	0,025	1,880	0,049	1,929	100,0	0	0	5,0	105,0
2	0,051	1,791	0,095	1,886	95,2	4,8	100,0	5,0	105,0
3	0,076	1,705	0,140	1,845	90,7	9,3	100,0	5,0	105,0
4	0,101	1,624	0,182	1,806	86,4	13,6	100,0	5,0	105,0
5	0,126	1,547	0,222	1,769	82,3	17,7	100,0	5,0	105,0
6	0,173	1,473	0,309	1,782	78,4	21,6	100,0	10,0	110,0
7	0,220	1,339	0,379	1,718	71,2	28,8	100,0	10,0	110,0
8	0,266	1,218	0,442	1,659	64,8	35,2	100,0	10,0	110,0
9	0,311	1,107	0,499	1,606	58,9	41,1	100,0	10,0	110,0
10	0,354	1,006	0,551	1,558	53,5	46,5	100,0	10,0	110,0
11	0,396	0,915	0,599	1,514	48,7	51,3	100,0	10,0	110,0
12	0,436	0,832	0,642	1,474	44,2	55,8	100,0	10,0	110,0
13	0,474	0,756	0,681	1,437	40,2	59,8	100,0	10,0	110,0
14	0,511	0,687	0,717	1,404	36,6	63,4	100,0	10,0	110,0
15	0,545	0,625	0,749	1,374	33,2	66,8	100,0	10,0	110,0
16	0,593	0,568	0,828	1,396	30,2	69,8	100,0	15,0	115,0
17	0,637	0,494	0,866	1,360	26,3	73,7	100,0	15,0	115,0
18	0,677	0,430	0,900	1,329	22,8	77,2	100,0	15,0	115,0
19	0,713	0,373	0,929	1,302	19,9	80,1	100,0	15,0	115,0
20	0,746	0,325	0,954	1,279	17,3	82,7	100,0	15,0	115,0
21	0,776	0,282	0,976	1,258	15,0	85,0	100,0	15,0	115,0
22	0,802	0,246	0,995	1,241	13,1	86,9	100,0	15,0	115,0
23	0,826	0,214	1,012	1,225	11,4	88,6	100,0	15,0	115,0
24	0,847	0,186	1,026	1,212	9,9	90,1	100,0	15,0	115,0
25	0,866	0,161	1,039	1,200	8,6	91,4	100,0	15,0	115,0
26	0,882	0,140	1,050	1,190	7,5	92,5	100,0	15,0	115,0
27	0,897	0,122	1,059	1,181	6,5	93,5	100,0	15,0	115,0
28	0,910	0,106	1,068	1,174	5,7	94,3	100,0	15,0	115,0
29	0,921	0,092	1,075	1,167	4,9	95,1	100,0	15,0	115,0
30	0,931	0,080	1,081	1,161	4,3	95,7	100,0	15,0	115,0
31	0,940	0,070	1,086	1,156	3,7	96,3	100,0	15,0	115,0
32	0,947	0,061	1,091	1,152	3,2	96,8	100,0	15,0	115,0
33	0,954	0,053	1,095	1,148	2,8	97,2	100,0	15,0	115,0

Tabela 8.3.20 – Sistema acetonitrila (1)/s-butilamina (2) a 303,15K e pressão atmosférica.

Ensaio	ΔT_R (K)	C_{pM} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^{ideal} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_{pM}^E (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT_M (K)	T (K)	n_0 (mol)	$C_{p,0}^E$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	h_0^E (Jmol ⁻¹)	h^E (Jmol ⁻¹)	h_C^E (Jmol ⁻¹)
1	1,064	107,5	93,5	14,0	-0,420	303,153	0,000	0,0	0	67	68
2	1,072	108,7	95,6	13,1	-0,400	303,155	1,837	14,0	67	130	132
3	1,065	112,2	97,7	14,6	-0,390	303,150	1,796	13,1	130	191	192
4	1,059	115,6	99,7	15,9	-0,380	303,154	1,757	14,6	191	251	248
5	1,056	118,5	101,8	16,8	-0,320	303,154	1,720	15,9	251	300	299
6	1,033	121,5	105,7	15,8	-0,580	303,158	1,685	16,8	300	386	389
7	1,061	121,2	109,6	11,6	-0,560	303,152	1,620	15,8	386	464	462
8	1,008	135,2	113,4	21,8	-0,460	303,156	1,562	11,6	464	527	522
9	1,020	137,3	117,1	20,3	-0,350	303,159	1,508	21,8	527	564	567
10	1,000	145,7	120,6	25,1	-0,320	303,154	1,460	20,3	564	596	599
11	1,020	145,7	124,1	21,6	-0,280	303,158	1,416	25,1	596	617	619
12	0,966	161,8	127,4	34,4	-0,230	303,153	1,376	21,6	617	629	629
13	1,006	156,6	130,6	26,0	-0,192	303,153	1,340	34,4	629	629	631
14	0,980	166,4	133,6	32,8	-0,176	303,155	1,307	26,0	629	627	625
15	1,017	161,2	136,5	24,7	-0,142	303,155	1,277	32,8	627	616	614
16	0,977	168,1	140,4	27,7	-0,160	303,156	1,249	24,7	616	590	589
17	0,965	175,6	144,0	31,6	-0,140	303,157	1,214	27,7	590	561	558
18	1,001	170,5	147,3	23,2	-0,100	303,151	1,183	31,6	561	524	524
19	1,008	172,3	150,3	22,0	-0,090	303,155	1,156	23,2	524	487	488
20	0,995	178,8	153,0	25,7	-0,070	303,156	1,132	22,0	487	449	451
21	0,978	186,2	155,5	30,7	-0,060	303,157	1,112	25,7	449	413	416
22	0,985	186,9	157,7	29,3	-0,056	303,166	1,094	30,7	413	379	381
23	0,997	186,0	159,6	26,4	-0,054	303,157	1,079	29,3	379	348	347
24	0,978	193,3	161,4	32,0	-0,038	303,152	1,066	26,4	348	317	315
25	1,003	188,3	162,9	25,4	-0,030	303,156	1,054	32,0	317	286	285
26	1,009	188,3	164,3	24,0	-0,030	303,162	1,044	25,4	286	259	257
27	1,010	189,4	165,5	23,9	-0,024	303,154	1,035	24,0	259	233	231
28	0,998	193,9	166,5	27,4	-0,017	303,154	1,027	23,9	233	209	207
29	0,995	195,9	167,5	28,4	-0,009	303,153	1,021	27,4	209	185	185
30	1,005	194,0	168,3	25,8	-0,008	303,155	1,015	28,4	185	164	165
31	0,963	207,1	169,0	38,1	-0,007	303,156	1,010	25,8	164	145	146
32	0,952	211,3	169,7	41,7	-0,005	303,172	1,005	38,1	145	128	130
33	0,949	213,0	170,2	42,8	-0,002	303,163	1,002	41,7	128	112	115

8.4 Parâmetros da equação Redlich-Kister e desvios padrão

As tabelas abaixo apresentam os valores dos parâmetros da equação de Redlich-Kister e dos desvios padrão σ para a entalpia molar em excesso h^E dos sistemas água / etanol, água / acetona, acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / sec-butilamina. O valor de m da equação (7.4.8) apresentada em (7.4), no Capítulo 7 deste trabalho foi considerado igual a 4, fazendo com que o número de parâmetros utilizados seja igual a 5 (pois $m + 1$ é o número de parâmetros da equação de Redlich-Kister). A quantidade de parâmetros ajustáveis da equação de Redlich-Kister para este trabalho foi escolhida para efeito de comparação entre os parâmetros publicados na literatura dos sistemas água / etanol e água / acetona com os obtidos neste trabalho.

Tabela 8.4.1 – Parâmetros da equação de Redlich-Kister para h^E e desvios padrão σ do sistema água / etanol a 298,15 K e pressão atmosférica.

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ (J mol ⁻¹)
Este trabalho	-1608	-1807	-3279	-3029	-2136	$\pm 1,22$
Lama e Lu	-1594	-1787	-3174	-2933	-1906	$\pm 12,30$
Boyne e Willianson	-1580	-1785	-3487	-3187	-1957	$\pm 7,90$
Nagamachi	-1576	-1797	-3167	-2952	-2248	$\pm 10,60$
D'Agostini	-1602	-1735	-3197	-3109	-2364	$\pm 1,00$

Tabela 8.4.2 – Parâmetros da equação de Redlich-Kister para h^E e desvios padrão σ do sistema água / acetona a 298,15 K e pressão atmosférica.

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ (J mol ⁻¹)
Este trabalho	-567	-4121	-524	-2175	-1852	----	$\pm 1,99$
H. T. French	-520	-4137	-665	-1915	-1859	-1097	$\pm 2,00$
Costas et al.	-586	-4022	-608	-2486	-1824	----	$\pm 6,73$

Tabela 8.4.3 – Parâmetros da equação de Redlich-Kister para h^E e desvios padrão σ do sistema acetonitrila / dietilamina a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e pressão atmosférica.

Sistema	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ (J mol ⁻¹)
acetonitrila/dietilamina 288,15 K	2208,3	598,5	399,5	-127,3	-121,7	± 2,28
acetonitrila/dietilamina 293,15 K	2332,9	602,5	328,3	-208,3	-108,9	± 2,58
acetonitrila/dietilamina 298,15 K	2447,6	655,3	221,8	-349,0	-52,4	± 2,60
acetonitrila/dietilamina 303,15 K	2565,4	655,3	154,8	-333,8	9,8	± 2,42

Tabela 8.4.4 – Parâmetros da equação de Redlich-Kister para h^E e desvio padrão σ do sistema acetonitrila / s-butilamina a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e pressão atmosférica.

Sistema	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ (J mol ⁻¹)
acetonitrila / s- butilamina 288,15 K	2228,5	242,9	13,6	-155,3	-93,9	± 2,53
acetonitrila / s- butilamina 293,15 K	2317,0	315,1	-10,4	-344,5	68,7	± 2,18
acetonitrila / s- butilamina 298,15 K	2389,4	365,0	93,0	-386,0	120,5	± 2,80
acetonitrila / s- butilamina 303,15 K	2534,8	417,1	24,3	-428,3	182,2	± 2,14

8.5 Gráficos

Os gráficos (8.5.1) e (8.5.2) representam os dados da literatura (Lama e Lu (1965) e Costigan et al (1980) para o sistema água / etanol e H. T. French (1989) e M. Costas et al (2001) para o sistema água / acetona), os resultados da equação de Redlich-Kister e os resultados experimentais da entalpia molar em excesso (h^E) em função da fração molar (do etanol e da acetona) para os mesmos sistemas à temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica.

Os gráficos (8.5.3) e (8.5.4) representam os dados experimentais e os resultados da equação de Redlich-Kister da entalpia molar em excesso (h^E) em função da fração molar das aminas, para os sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / s-butilamina nas temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e pressão atmosférica.

Os gráficos (8.5.5) a (8.5.8) representam um comparativo do comportamento dos resultados experimentais da entalpia molar em excesso h^E em relação à isomeria existente entre as aminas empregadas neste estudo (dietilamina e s-butilamina), nas temperaturas dos experimentos realizados.

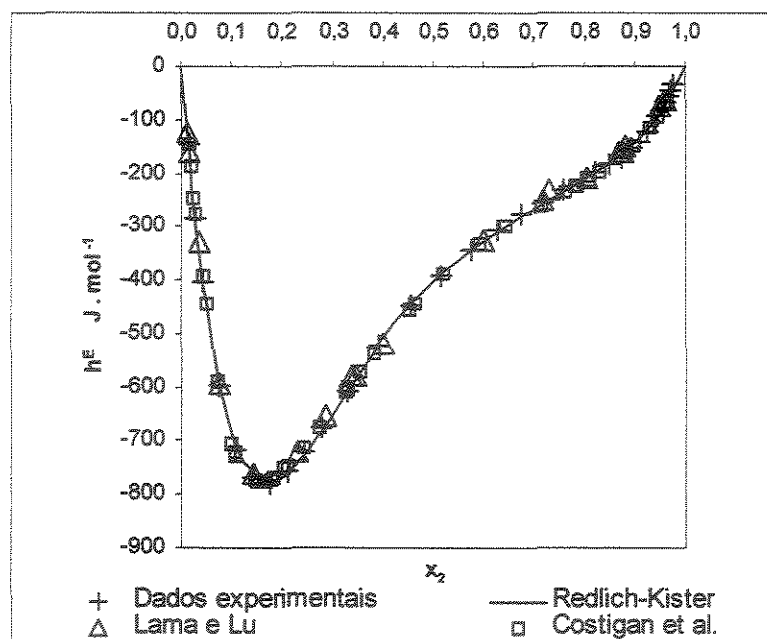


Gráfico 8.5.1 – Entalpia molar em excesso (h^E) do sistema água (1) / etanol (2) a 298,15 K e pressão atmosférica.

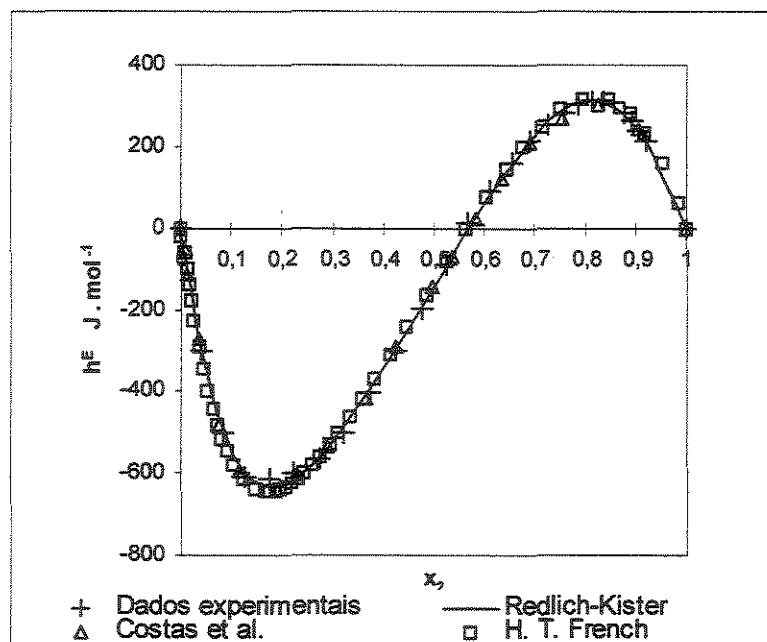


Gráfico 8.5.2 – Entalpia molar em excesso (h^E) do sistema água (1) / acetona (2) a 298,15 K e pressão atmosférica.

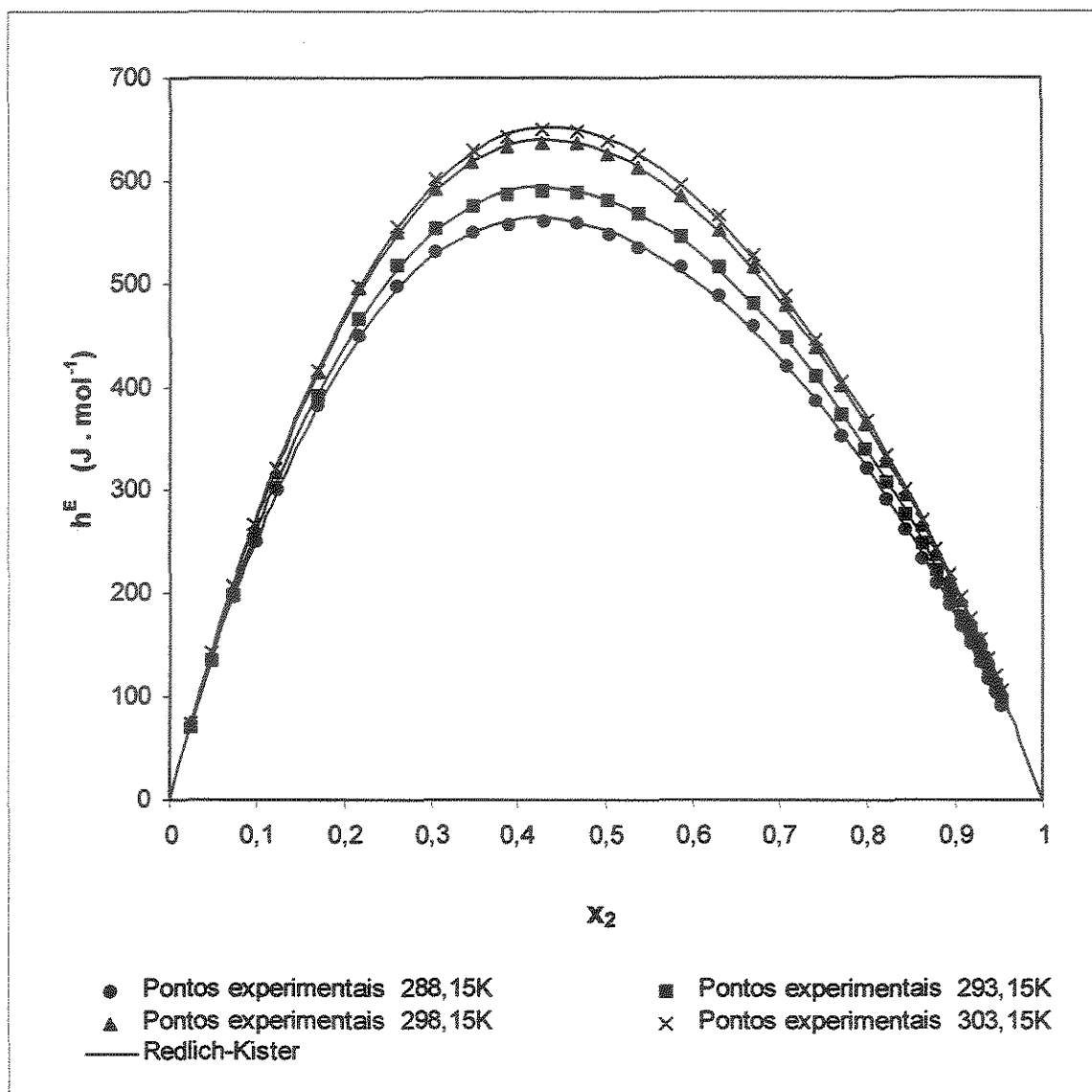


Gráfico 8.5.3 – Entalpia molar em excesso (h^E) do sistema acetonitrila (1) / dietilamina (2) a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e pressão atmosférica.

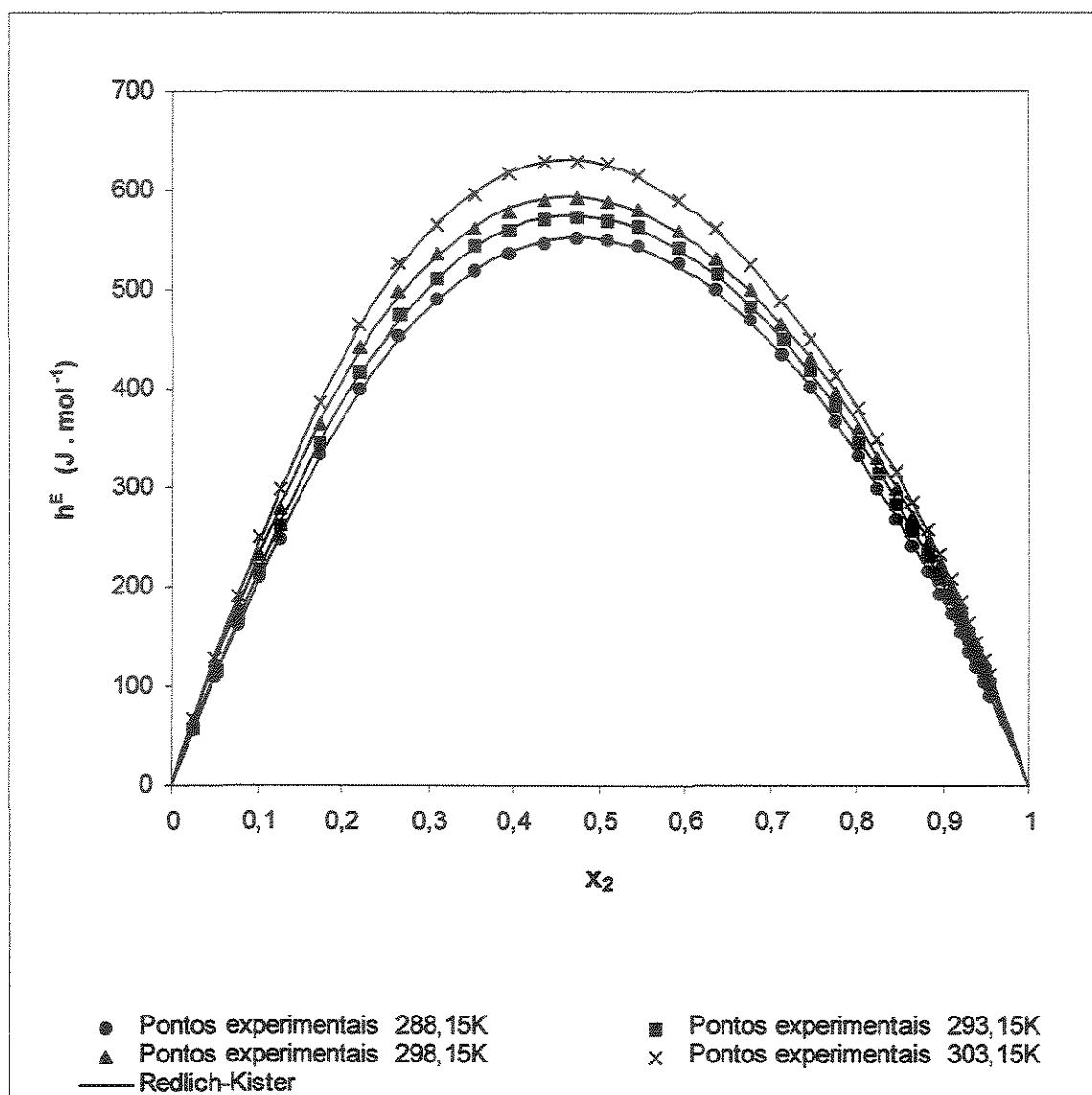


Gráfico 8.5.4 – Entalpia molar em excesso (h^E) do sistema acetonitrila (1) / s-butilamina (2) a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e pressão atmosférica.

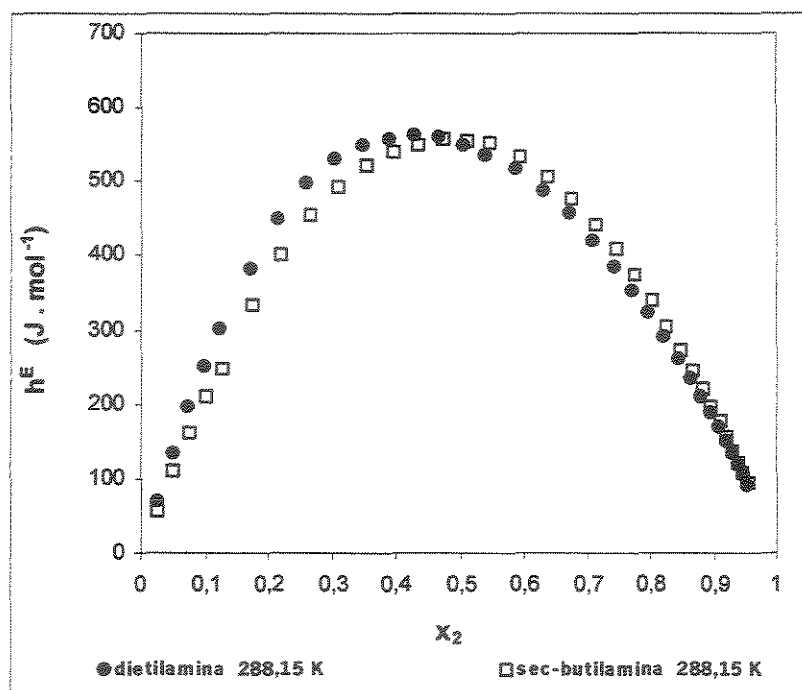


Gráfico 8.5.5 – Valores de h^E para os sistemas acetoneitrila / dietilamina e acetoneitrila / s-butilamina a 288,15 K e pressão atmosférica.

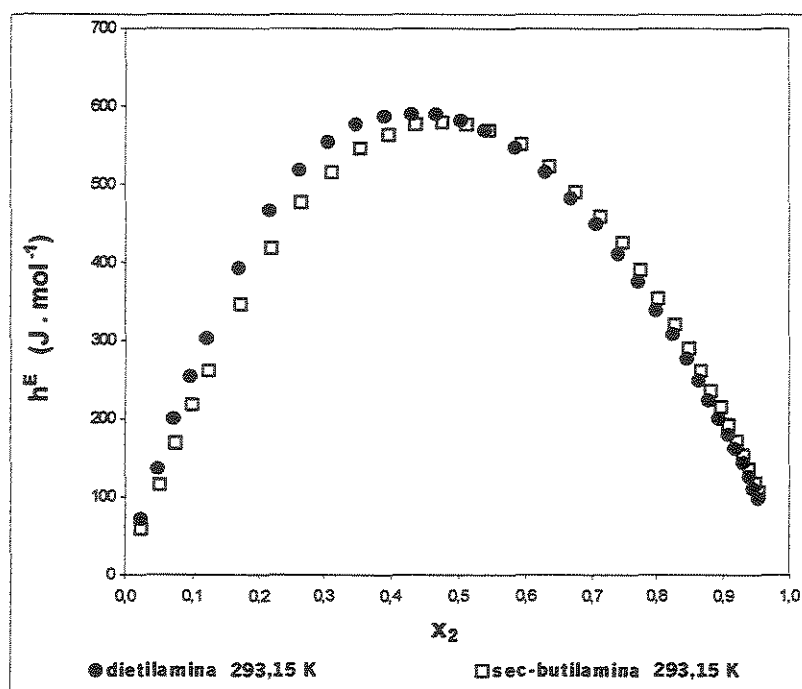


Gráfico 8.5.6 – Valores de h^E para os sistemas acetoneitrila / dietilamina e acetoneitrila / s-butilamina a 293,15 K e pressão atmosférica.

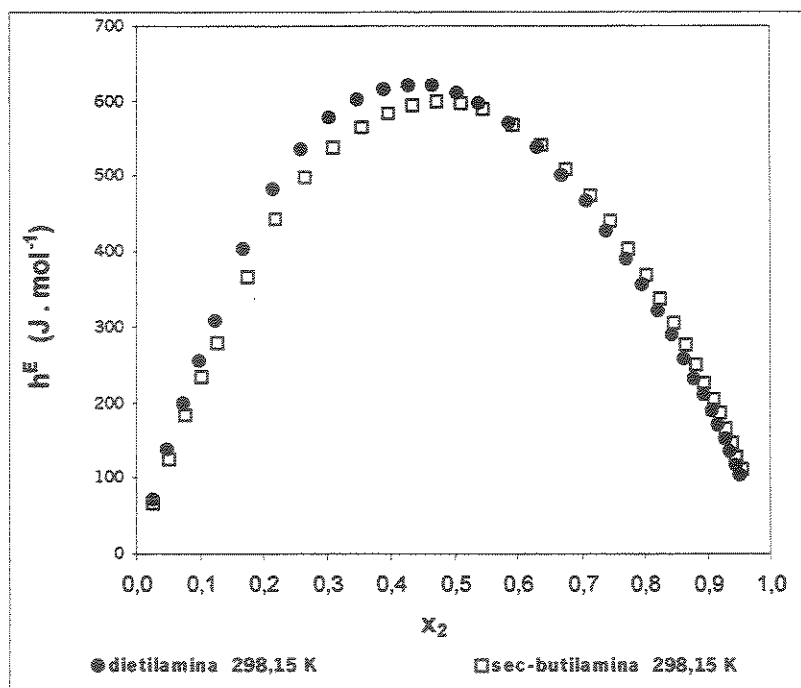


Gráfico 8.5.7 – Valores de h^E para os sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / s-butilamina a 298,15 K e pressão atmosférica.

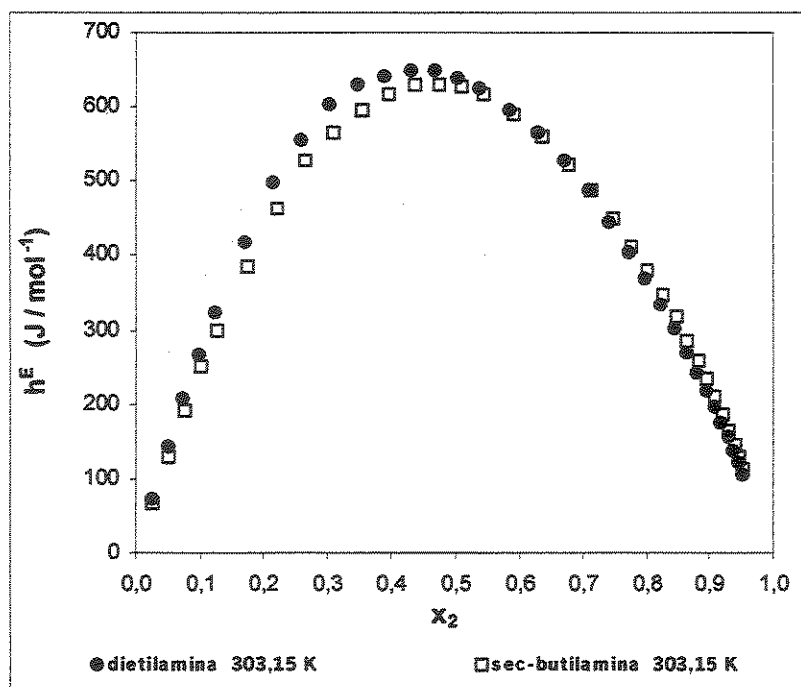


Gráfico 8.5.8 – Valores de h^E para os sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / s-butilamina a 303,15 K e pressão atmosférica.

8.6 Modelo ERAS

As tabelas (8.6.1), (8.6.2) e (8.6.3) apresentam os valores dos parâmetros empregados nas equações (5.2.6), (5.2.7) e (5.2.8) do modelo ERAS, apresentadas no Capítulo 6. Os dados das substâncias puras foram obtidos da literatura.

As tabelas (8.6.4) a (8.6.11) apresentam os dados experimentais da entalpia molar em excesso h^E dos sistemas acetonitrila / aminas em função da fração molar x_2 , nas temperaturas de cada experimento e pressão atmosférica, bem como dados de entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

Os gráficos (8.6.3) a (8.6.10) apresentam os dados experimentais e os calculados pelo modelo ERAS e pela equação de Redlich-Kister da entalpia molar em excesso h^E em função da fração molar das aminas nas temperaturas 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e pressão atmosférica.

Tabela 8.6.1 – Dados das substâncias puras nas temperaturas de ensaio e pressão atmosférica. Constante de associação K , fração superficial da molécula S , volume molar V_m , coeficiente de compressibilidade térmica κ , coeficiente de expansão térmica α , entalpia molar de associação Δh^* e volume molar de associação Δv^* .

Substâncias	T (K)	K^a	S^d (nm ⁻¹)	V_m (cm ³ mol ⁻¹)	κ^b (x10 ⁴ mPa ⁻¹)	α^b (x10 ⁴ K ⁻¹)	$-\Delta h^{*c}$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta v^{*c}$ (cm ³ mol ⁻¹)
acetonitrila	288,15	-	15,19	52,08	9,76	13,53	-	-
	293,15	-	15,19	52,45	10,23	13,60	-	-
	298,15	-	15,19	52,70	10,70	13,68	-	-
	303,15	-	15,19	53,20	11,17	13,75	-	-
dietilamina	288,15	6,56	14,19	102,88	13,27	15,10	8,50	4,70
	293,15	6,35	14,19	103,69	13,99	15,20	8,50	4,70
	298,15	6,16	14,19	104,47	14,71	15,30	8,50	4,70
	303,15	5,97	14,19	105,26	15,49	15,40	8,50	4,70
s-butilamina	288,15	10,72	14,41	100,19	14,14	13,04	13,20	2,80
	293,15	10,26	14,41	101,01	15,02	13,07	13,20	2,80
	298,15	9,86	14,41	101,81	15,90	13,11	13,20	2,80
	303,15	9,46	14,41	102,62	16,78	13,14	13,20	2,80

^(a)Nath / Bender (1981), ^(b)Torres / Francesconi (2002), ^(c)Funke et al (1989) e ^(d)Bondi (1946).

A constante de associação K bem como os valores da entalpia molar de associação Δh^* e volume molar de associação Δv^* para a acetonitrila, foram desconsiderados neste

trabalho, pois essa substância não apresenta auto-associação (Griffiths (1973), Loewenschuss / Yellin (1974)).

Tabela 8.6.2 – Dados dos parâmetros característicos das equações do modelo ERAS, nas temperaturas de ensaio. Coeficiente de expansão térmica característico α^* , temperatura característica T^* , volume característico V^* e pressão característica P^* .

Substâncias	T (K)	α^* ($\times 10^4 \text{ K}^{-1}$)	T^* (K)	V^* ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	P^* (J cm^{-3})
acetonitrila	288,15	0	4408,1	39,80	682,6
	293,15	0	4437,6	39,96	671,5
	298,15	0	4465,9	40,07	662,4
	303,15	0	4497,1	40,19	653,8
dietilamina	288,15	0,136	4208,8	77,23	577,6
	293,15	0,132	4236,5	77,48	566,4
	298,15	0,128	4264,5	77,66	556,7
	303,15	0,124	4294,3	77,93	546,2
s-butilamina	288,15	0,141	4509,8	77,32	441,7
	293,15	0,133	4543,5	77,66	427,3
	298,15	0,125	4577,5	77,98	415,2
	303,15	0,118	4609,5	78,32	404,1

As equações pelas quais se obtém os parâmetros característicos mencionados na Tabela 8.6.2 foram fornecidas no Capítulo 5 em (5.2).

Tabela 8.6.3 – Parâmetros otimizados das equações do modelo ERAS nas temperaturas T de ensaio. Parâmetro ajustável de interação física χ_{AB} , constante de associação dos oligômeros AB formados K_{AB} , entalpia molar de associação dos oligômeros formados AB Δh_{AB} e volume molar de associação dos oligômeros AB formados Δv_{AB} .

Sistema	T (K)	χ_{AB} (J cm^{-3})	K_{AB}	$-\Delta h_{AB}$ (kJ mol^{-1})	$-\Delta v_{AB}$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
acetonitrila / dietilamina	288,15	65	2,920	4,05	3,21
	293,15	64	2,840	3,95	3,43
	298,15	63	2,765	3,65	3,63
	303,15	62	2,695	3,60	3,82
acetonitrila / s-butilamina	288,15	90	1,700	8,50	1,48
	293,15	89	1,610	8,35	1,77
	298,15	88	1,523	8,30	2,09
	303,15	87	1,435	8,05	2,36

8.6.1 Método iterativo utilizado para obtenção dos parâmetros K_{AB} , χ_{AB} , Δv_{AB}^* e Δh_{AB}^* .

Os valores dos parâmetros ajustáveis (das equações (5.2.7), (5.2.8) e (5.2.38)), relacionados com as interações e associações entre moléculas diferentes (K_{AB} , χ_{AB} , Δv_{AB}^* e Δh_{AB}^*), foram obtidos, neste trabalho, através de um procedimento iterativo usando-se uma planilha eletrônica.

Como primeiro passo, substituem-se os valores dos parâmetros de interação (K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB}^*) apresentados por Torres / Francesconi (2002), para o volume molar em excesso (v^E) em função de x_2 , dos sistemas acetonitrila (1) / dietilamina (2) e acetonitrila (1) / sec-butilamina (2), nas equações (5.2.7), (5.2.8) e (5.2.38).

Para o cálculo do volume molar em excesso, utilizando-se o modelo ERAS, somente três parâmetros ajustáveis (K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB}^*) são utilizados em suas equações. Para o cálculo da entalpia molar em excesso pelo modelo ERAS, utiliza-se um quarto parâmetro (Δh_{AB}^*). Como não existe na literatura um valor para Δh_{AB}^* dos sistemas estudados neste trabalho, esse valor foi estimado e substituído nas equações (5.2.7) e (5.2.8), para comparar, à uma determinada fração molar (x_2), o valor de h^E , obtido experimentalmente, ao valor obtido através do modelo ERAS. O gráfico (8.6.1) mostra a curva dos dados experimentais de h^E e a curva obtida pelo modelo ERAS, para o sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e pressão atmosférica, utilizando-se os valores de K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB}^* , obtidos na literatura (Torres / Francesconi – (2002)), e um valor de Δh_{AB}^* estimado.

Como o valor de Δh_{AB}^* é estimado, tenta-se mudá-lo com a intenção de ajustar a curva de h^E do modelo à de h^E experimental. Pode-se optar por um valor positivo para Δh_{AB}^* , mas na literatura (Heintz (1985), Funke et al (1989), Reimann / Heintz (1990)), para outros sistemas binários estudados (álcoois / aminas e alcanos / aminas), os valores para esse parâmetro são negativos. A título de ilustração, o gráfico (8.6.2) mostra o comportamento das curvas com o valor de Δh_{AB}^* positivo, considerando-se os parâmetros de K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB}^* de Torres / Francesconi.

Assumindo-se que o valor de Δh_{AB}^* seja negativo, escolhe-se, então, por mudar os valores dos outros parâmetros ajustáveis (K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB}^*), na tentativa de ajustar-se as curvas. Após algumas tentativas, é possível observar-se que as curvas dos dados experimentais e do modelo começam a se ajustar. Essa observação é possível devido à

utilização dos meios computacionais (planilha eletrônica – Microsoft EXCEL, por exemplo) em que as alterações dos valores dos parâmetros é observada imediatamente. Nessa planilha eletrônica inserem-se as equações do modelo ERAS, necessárias para os cálculos das variáveis e obtenção dos parâmetros pelo método descrito. Os gráficos (8.6.1) à (8.6.8), apresentados neste Capítulo, mostram o ajuste do modelo ERAS aos dados experimentais obtidos neste trabalho, utilizando-se um determinado conjunto de parâmetros ajustáveis K_{AB} , χ_{AB} , Δv_{AB}^* e Δh_{AB}^* .

Foi possível utilizar-se esse método de obtenção de K_{AB} , χ_{AB} , Δv_{AB}^* e Δh_{AB}^* neste trabalho pois já existiam valores de K_{AB} , χ_{AB} , Δv_{AB}^* na literatura para os sistemas estudados e o valor de Δh_{AB}^* pôde então ser estimado para ajustar o modelo aos dados experimentais. Se não existissem esses valores na literatura, poder-se-ia obtê-los através de um método de regressão (por exemplo – mínimos quadrados) dos pontos experimentais da grandeza em estudo (no caso a entalpia molar em excesso) conforme mencionado no item 5.2 do Capítulo 5.

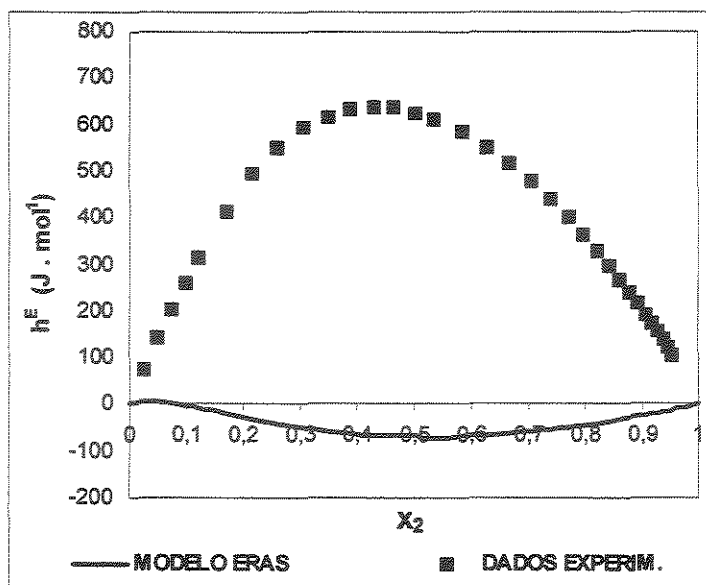


Gráfico (8.6.1) – Sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e pressão atmosférica. Dados de entalpia molar em excesso em função de x_2 , calculados pelo modelo ERAS (utilizando-se os valores de K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB}^* de Torres / Francesconi e o valor de Δh_{AB}^* estimado (negativo)) e dados experimentais obtidos neste trabalho.

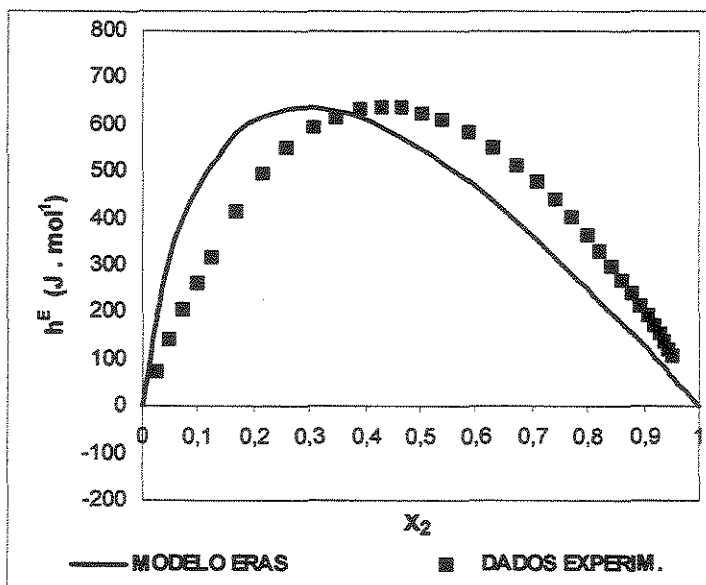


Gráfico (8.6.2) – Sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e pressão atmosférica. Dados de entalpia molar em excesso em função de x_2 , calculados pelo modelo ERAS (utilizando-se os valores de K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB}^* de Torres / Francesconi e o valor de Δh_{AB}^* estimado (positivo)) e dados experimentais obtidos neste trabalho.

Tabela 8.6.4 – Dados de entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila / dietilamina em função da fração molar x_2 , a 288,15 K e à pressão atmosférica. Entalpia molar em excesso experimental h^E , entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

x_2	h^E (J mol ⁻¹)	h^E_C (J mol ⁻¹)	h^E_{ERAS} (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Fis.}$ (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Quim.}$ (J mol ⁻¹)
0,025	70	71	63,1	103,8	-40,7
0,049	135	136	127,0	196,5	-69,5
0,074	196	196	187,3	279,0	-91,8
0,098	250	251	242,8	352,4	-109,6
0,123	301	301	293,3	417,3	-124,0
0,170	382	383	377,3	522,2	-144,8
0,216	449	447	443,4	601,8	-158,4
0,261	498	495	493,3	660,0	-166,7
0,306	531	529	529,1	700,0	-170,8
0,348	549	550	552,7	724,5	-171,8
0,390	558	561	565,9	736,2	-170,3
0,430	561	564	570,3	737,2	-167,0
0,468	559	560	567,4	729,5	-162,2
0,504	549	551	558,5	714,8	-156,3
0,539	535	538	544,9	694,6	-149,7
0,587	516	513	518,5	657,6	-139,1
0,631	488	484	486,7	614,7	-128,0
0,672	459	453	451,9	568,8	-116,9
0,708	420	420	415,8	521,7	-106,0
0,741	386	387	379,5	475,1	-95,5
0,771	352	355	344,1	429,9	-85,7
0,798	322	323	310,3	386,9	-76,6
0,822	292	293	278,4	346,6	-68,2
0,844	262	264	248,8	309,3	-60,5
0,863	234	237	221,5	275,1	-53,6
0,879	210	212	196,6	243,9	-47,3
0,894	189	189	174,1	215,7	-41,7
0,908	169	168	153,7	190,4	-36,7
0,919	151	149	135,5	167,7	-32,2
0,929	134	132	119,2	147,4	-28,3
0,938	118	116	104,7	129,5	-24,8
0,946	104	102	91,8	113,5	-21,7
0,953	91	90	80,5	99,4	-19,0

Tabela 8.6.5 – Dados de entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila / dietilamina em função da fração molar x_2 , a 293,15 K e à pressão atmosférica. Entalpia molar em excesso experimental h^E , entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

x_2	h^E (J mol ⁻¹)	h^E_C (J mol ⁻¹)	h^E_{ERAS} (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Fis.}$ (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Quim.}$ (J mol ⁻¹)
0,025	71	70	68,9	104,8	-35,9
0,049	136	136	136,8	198,5	-61,7
0,074	199	198	200,2	282,0	-81,8
0,098	253	254	258,1	356,1	-98,0
0,122	302	306	310,6	421,8	-111,3
0,169	392	393	397,7	528,3	-130,6
0,216	467	462	465,8	609,2	-143,5
0,261	517	514	517,0	668,4	-151,4
0,305	553	552	553,6	709,1	-155,5
0,348	576	576	577,4	734,1	-156,7
0,389	586	590	590,5	746,1	-155,6
0,429	590	594	594,6	747,3	-152,7
0,467	589	591	591,1	739,6	-148,5
0,504	581	582	581,6	724,8	-143,2
0,539	569	569	567,1	704,4	-137,3
0,587	546	543	539,3	666,9	-127,7
0,631	516	513	506,0	623,6	-117,6
0,671	482	480	469,7	577,1	-107,4
0,708	448	445	431,9	529,4	-97,5
0,741	411	410	394,2	482,1	-87,9
0,771	374	376	357,4	436,3	-78,9
0,798	339	342	322,2	392,7	-70,5
0,822	308	310	289,1	351,9	-62,8
0,843	278	280	258,3	314,0	-55,7
0,862	249	251	229,9	279,3	-49,3
0,879	223	225	204,1	247,7	-43,6
0,894	200	201	180,6	219,0	-38,4
0,907	179	179	159,5	193,3	-33,8
0,919	161	159	140,6	170,3	-29,7
0,929	144	140	123,7	149,7	-26,0
0,938	127	124	108,6	131,5	-22,8
0,946	111	109	95,3	115,3	-20,0
0,953	97	96	83,5	101,0	-17,5

Tabela 8.6.6 – Dados de entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila / dietilamina em função da fração molar x_2 , a 298,15 K e à pressão atmosférica. Entalpia molar em excesso experimental h^E , entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

x_2	h^E (J mol ⁻¹)	h^E_C (J mol ⁻¹)	h^E_{ERAS} (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Fis.}$ (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Quim.}$ (J mol ⁻¹)
0,025	72	70	76,4	109,9	-33,6
0,049	138	137	150,4	208,2	-57,9
0,074	200	199	219,0	295,9	-76,9
0,098	255	258	281,5	373,8	-92,3
0,122	308	311	338,0	442,9	-104,9
0,169	403	403	431,5	554,8	-123,4
0,216	482	477	504,3	640,0	-135,7
0,261	536	534	559,1	702,3	-143,3
0,305	577	575	598,0	745,3	-147,3
0,348	601	603	623,3	771,8	-148,5
0,389	616	618	637,1	784,6	-147,6
0,429	620	623	641,1	786,0	-144,9
0,467	619	620	637,2	778,1	-140,9
0,504	609	611	626,7	762,6	-136,0
0,539	597	596	610,9	741,3	-130,3
0,586	569	568	580,7	702,0	-121,3
0,630	537	535	544,8	656,5	-111,7
0,671	502	500	505,6	607,6	-102,0
0,708	466	463	464,9	557,5	-92,6
0,741	427	426	424,2	507,7	-83,5
0,771	390	390	384,6	459,5	-74,9
0,798	354	356	346,7	413,7	-67,0
0,822	320	323	311,0	370,7	-59,6
0,843	288	291	277,9	330,8	-52,9
0,862	258	262	247,4	294,2	-46,9
0,879	232	235	219,6	260,9	-41,4
0,894	209	210	194,3	230,8	-36,5
0,907	188	187	171,6	203,7	-32,1
0,919	169	167	151,2	179,4	-28,2
0,929	152	148	133,0	157,8	-24,7
0,938	134	131	116,9	138,5	-21,7
0,946	118	115	102,5	121,5	-19,0
0,953	103	102	89,8	106,4	-16,6

Tabela 8.6.7 – Dados de entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila / dietilamina em função da fração molar x_2 , a 303,15 K e à pressão atmosférica. Entalpia molar em excesso experimental h^E , entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

x_2	h^E (J mol ⁻¹)	h^E_C (J mol ⁻¹)	h^E_{ERAS} (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Fis.}$ (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Quim.}$ (J mol ⁻¹)
0,025	74	73	79,4	110,3	-30,9
0,049	142	142	155,4	208,9	-53,5
0,074	208	207	225,5	296,7	-71,2
0,098	267	268	289,2	374,8	-85,6
0,122	322	323	346,5	444,0	-97,5
0,169	416	418	441,0	555,9	-114,9
0,216	498	495	514,4	641,0	-126,6
0,261	556	555	569,4	703,3	-133,9
0,305	602	599	608,3	746,1	-137,8
0,348	630	628	633,5	772,6	-139,1
0,389	642	645	647,0	785,3	-138,3
0,429	649	652	650,8	786,6	-135,8
0,467	648	649	646,4	778,6	-132,2
0,504	638	640	635,5	763,1	-127,6
0,539	625	625	619,3	741,7	-122,4
0,587	596	596	588,3	702,2	-113,9
0,631	566	561	551,6	656,4	-104,9
0,671	528	524	511,5	607,3	-95,8
0,708	488	485	470,1	557,0	-86,9
0,741	445	446	428,7	507,1	-78,4
0,771	405	407	388,5	458,8	-70,3
0,798	368	371	350,1	412,9	-62,9
0,822	334	336	313,9	369,9	-56,0
0,844	301	303	280,4	330,1	-49,7
0,863	271	273	249,5	293,5	-44,0
0,880	243	244	221,4	260,2	-38,8
0,894	219	218	195,9	230,1	-34,2
0,908	197	195	173,0	203,1	-30,1
0,919	176	173	152,4	178,8	-26,4
0,929	155	153	134,1	157,2	-23,2
0,938	137	136	117,7	138,1	-20,3
0,946	120	120	103,3	121,1	-17,8
0,953	105	105	90,4	106,0	-15,6

Tabela 8.6.8 – Dados de entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila / s-butilamina em função da fração molar x_2 , a 288,15 K e à pressão atmosférica. Entalpia molar em excesso experimental h^E , entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

x_2	h^E (J mol ⁻¹)	h^E_C (J mol ⁻¹)	h^E_{ERAS} (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Fis.}$ (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Quim.}$ (J mol ⁻¹)
0,025	56	56	41,3	111,7	-70,4
0,051	110	110	92,5	213,8	-121,3
0,076	162	161	145,3	306,6	-161,3
0,101	209	209	196,8	390,5	-193,7
0,126	249	254	245,7	465,9	-220,2
0,173	333	332	331,4	590,2	-258,9
0,220	400	397	402,5	686,9	-284,3
0,266	454	450	459,1	759,1	-300,0
0,311	491	490	502,0	810,0	-308,1
0,354	520	519	532,4	842,7	-310,3
0,396	536	539	551,7	859,8	-308,0
0,436	545	550	561,6	863,9	-302,3
0,474	552	553	563,3	857,2	-293,8
0,511	549	550	558,4	841,8	-283,4
0,545	544	542	547,9	819,5	-271,6
0,593	527	523	524,9	777,5	-252,6
0,637	499	497	495,4	728,1	-232,7
0,677	468	467	462,0	674,5	-212,5
0,713	435	434	426,5	619,3	-192,8
0,746	401	401	390,4	564,3	-173,9
0,776	366	367	354,8	510,9	-156,1
0,802	332	333	320,5	460,1	-139,5
0,826	298	301	288,1	412,3	-124,3
0,847	268	271	257,8	368,1	-110,3
0,866	240	243	229,7	327,4	-97,7
0,882	216	217	204,1	290,4	-86,3
0,897	193	193	180,8	256,8	-76,0
0,910	173	171	159,8	226,7	-66,9
0,921	154	151	140,9	199,7	-58,8
0,931	135	133	124,0	175,6	-51,6
0,940	119	117	109,0	154,2	-45,2
0,947	104	103	95,6	135,2	-39,6
0,954	91	91	83,8	118,4	-34,6

Tabela 8.6.9 – Dados de entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila / s-butilamina em função da fração molar x_2 , a 293,15 K e à pressão atmosférica. Entalpia molar em excesso experimental h^E , entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

x_2	h^E (J mol ⁻¹)	h^E_C (J mol ⁻¹)	h^E_{ERAS} (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Fis.}$ (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Quim.}$ (J mol ⁻¹)
0,025	59	59	45,0	114,1	-69,0
0,051	116	115	99,3	218,3	-119,0
0,076	170	169	154,8	313,1	-158,4
0,101	218	219	208,7	398,8	-190,2
0,126	262	265	259,7	475,8	-216,2
0,174	346	347	348,7	602,7	-254,1
0,221	416	415	422,3	701,4	-279,0
0,267	474	470	480,7	775,0	-294,4
0,311	511	512	524,7	826,9	-302,3
0,354	543	542	555,7	860,2	-304,4
0,396	560	562	575,4	877,5	-302,1
0,436	571	573	585,1	881,6	-296,4
0,475	574	575	586,5	874,7	-288,1
0,511	570	571	581,0	858,9	-277,9
0,546	563	562	569,8	836,0	-266,3
0,594	543	540	545,5	793,1	-247,6
0,637	514	513	514,6	742,6	-228,0
0,677	482	482	479,6	687,9	-208,3
0,714	449	448	442,6	631,5	-188,9
0,746	418	415	405,0	575,4	-170,4
0,776	382	381	368,0	520,9	-152,9
0,802	346	348	332,3	469,0	-136,7
0,826	314	317	298,6	420,3	-121,7
0,847	284	287	267,1	375,2	-108,0
0,866	256	259	238,1	333,7	-95,6
0,882	231	233	211,5	295,9	-84,5
0,897	209	208	187,3	261,7	-74,4
0,910	188	186	165,5	231,0	-65,5
0,921	168	166	145,9	203,5	-57,5
0,931	149	147	128,4	178,9	-50,5
0,940	132	130	112,9	157,1	-44,2
0,947	116	115	99,0	137,8	-38,7
0,954	101	102	86,8	120,7	-33,9

Tabela 8.6.10 – Dados de entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila / s-butilamina em função da fração molar x_2 , a 298,15 K e à pressão atmosférica. Entalpia molar em excesso experimental h^E , entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

x_2	h^E (J mol ⁻¹)	h^E_C (J mol ⁻¹)	h^E_{ERAS} (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Fis.}$ (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Quim.}$ (J mol ⁻¹)
0,025	65	64	42,7	118,8	-76,1
0,051	125	125	97,2	227,4	-130,2
0,076	182	182	153,8	326,2	-172,3
0,101	233	234	209,3	415,4	-206,1
0,126	279	283	262,0	495,7	-233,6
0,173	365	367	354,5	627,9	-273,4
0,220	442	437	431,3	730,8	-299,4
0,266	497	492	492,5	807,6	-315,1
0,311	535	534	538,7	861,7	-323,0
0,354	562	564	571,6	896,4	-324,8
0,396	579	583	592,5	914,6	-322,0
0,436	589	592	603,2	918,8	-315,6
0,474	592	594	605,2	911,7	-306,5
0,511	589	589	599,9	895,3	-295,4
0,545	581	579	588,6	871,5	-282,9
0,593	559	557	563,9	826,8	-262,9
0,637	531	529	532,3	774,2	-241,9
0,677	500	497	496,4	717,2	-220,8
0,713	465	464	458,2	658,5	-200,2
0,746	431	430	419,5	600,0	-180,5
0,776	395	396	381,2	543,2	-162,0
0,802	361	364	344,4	489,1	-144,7
0,826	330	332	309,5	438,3	-128,8
0,847	298	302	276,9	391,3	-114,3
0,866	270	273	246,8	348,0	-101,2
0,882	244	246	219,3	308,6	-89,4
0,897	221	221	194,3	273,0	-78,8
0,910	200	198	171,7	240,9	-69,3
0,921	180	177	151,4	212,2	-60,9
0,931	161	157	133,2	186,6	-53,4
0,940	143	140	117,1	163,9	-46,8
0,947	125	124	102,7	143,7	-40,9
0,954	109	109	90,1	125,9	-35,8

Tabela 8.6.11 – Dados de entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila / s-butilamina em função da fração molar x_2 , a 303,15 K e à pressão atmosférica. Entalpia molar em excesso experimental h^E , entalpia molar em excesso calculada pela equação de Redlich-Kister h^E_C , entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS h^E_{ERAS} , contribuição física da entalpia molar em excesso do modelo ERAS e contribuição química da entalpia molar em excesso do modelo ERAS.

x_2	h^E (J mol ⁻¹)	h^E_C (J mol ⁻¹)	h^E_{ERAS} (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Fis.}$ (J mol ⁻¹)	$h^E_{ERAS}^{Quim.}$ (J mol ⁻¹)
0,025	67	68	46,5	121,0	-74,5
0,051	130	132	104,2	231,7	-127,5
0,076	191	192	163,7	332,3	-168,7
0,101	251	248	221,7	423,4	-201,7
0,126	300	299	276,7	505,2	-228,5
0,173	386	389	372,8	640,1	-267,3
0,220	464	462	452,4	744,9	-292,5
0,266	527	522	515,6	823,3	-307,8
0,311	564	567	563,3	878,6	-315,3
0,354	596	599	597,0	914,1	-317,1
0,396	617	619	618,4	932,6	-314,2
0,436	629	629	629,1	937,0	-307,9
0,474	629	631	630,8	929,8	-299,0
0,511	627	625	625,0	913,1	-288,1
0,545	616	614	613,0	888,9	-275,8
0,593	590	589	587,0	843,3	-256,3
0,637	561	558	553,9	789,7	-235,8
0,677	524	524	516,4	731,6	-215,2
0,713	487	488	476,6	671,7	-195,1
0,746	449	451	436,1	612,0	-175,9
0,776	413	416	396,3	554,1	-157,8
0,802	379	381	358,0	498,9	-141,0
0,826	348	347	321,7	447,2	-125,5
0,847	317	315	287,8	399,1	-111,4
0,866	286	285	256,5	355,0	-98,6
0,882	259	257	227,8	314,9	-87,0
0,897	233	231	201,8	278,5	-76,7
0,910	209	207	178,3	245,8	-67,5
0,921	185	185	157,2	216,5	-59,3
0,931	164	165	138,4	190,4	-52,0
0,940	145	146	121,6	167,2	-45,6
0,947	128	130	106,7	146,6	-39,9
0,954	112	115	93,5	128,4	-34,9

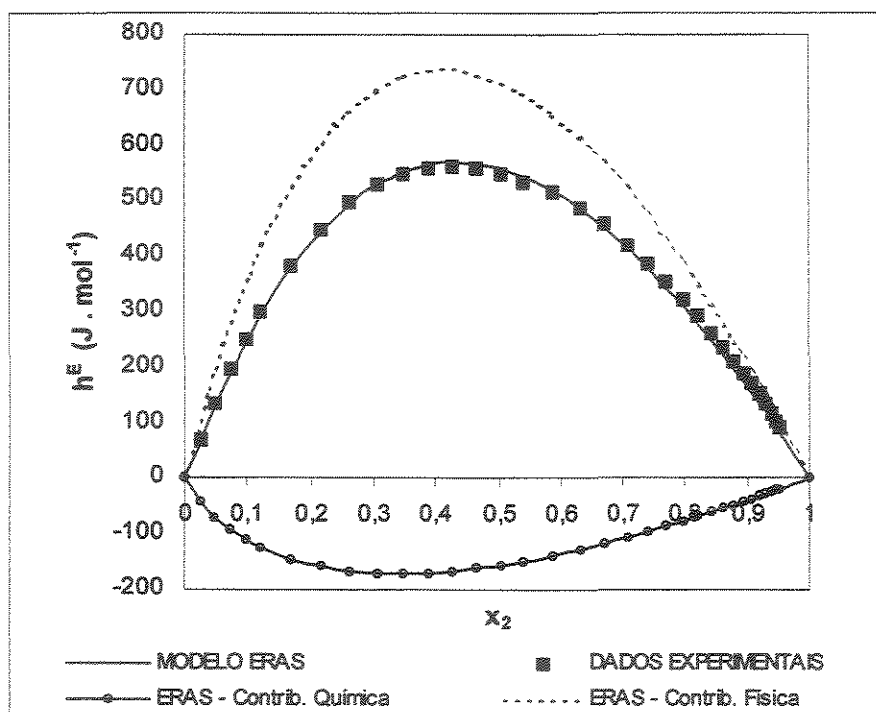


Gráfico 8.6.3 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso h^E e calculados pelo modelo ERAS para o sistema acetonitrila / dietilamina a 288,15 K e à pressão atmosférica.

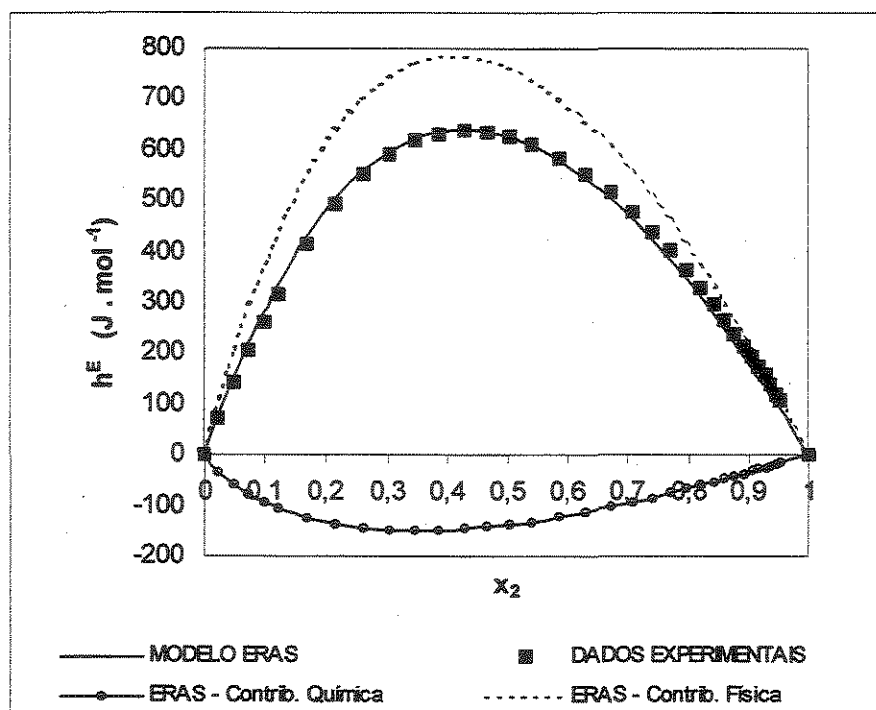


Gráfico 8.6.4 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso h^E e calculados pelo modelo ERAS para o sistema acetonitrila / dietilamina a 293,15 K e à pressão atmosférica.

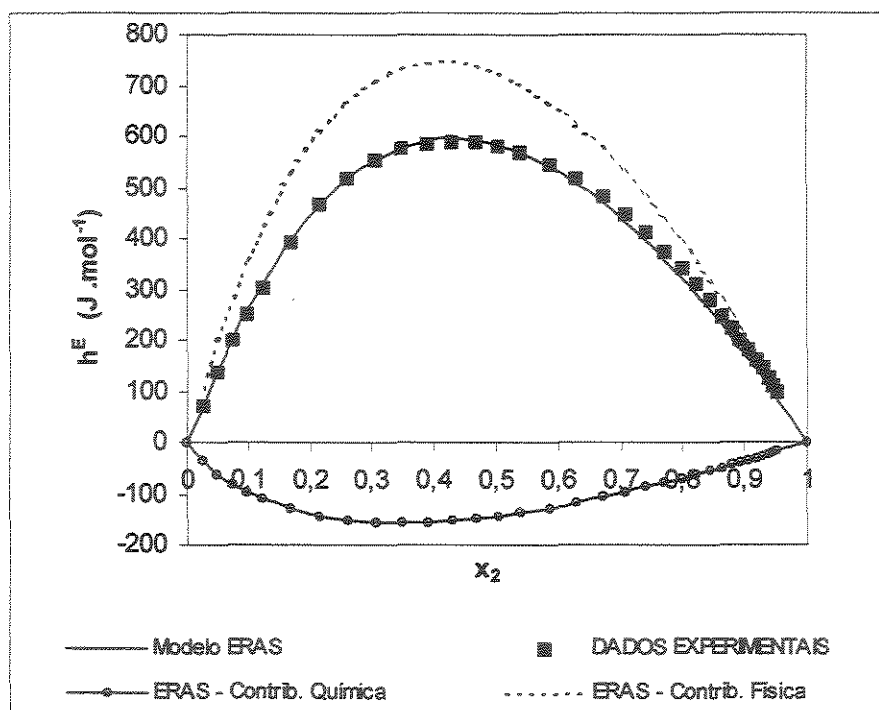


Gráfico 8.6.5 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso h^E e calculados pelo modelo ERAS para o sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e à pressão atmosférica.

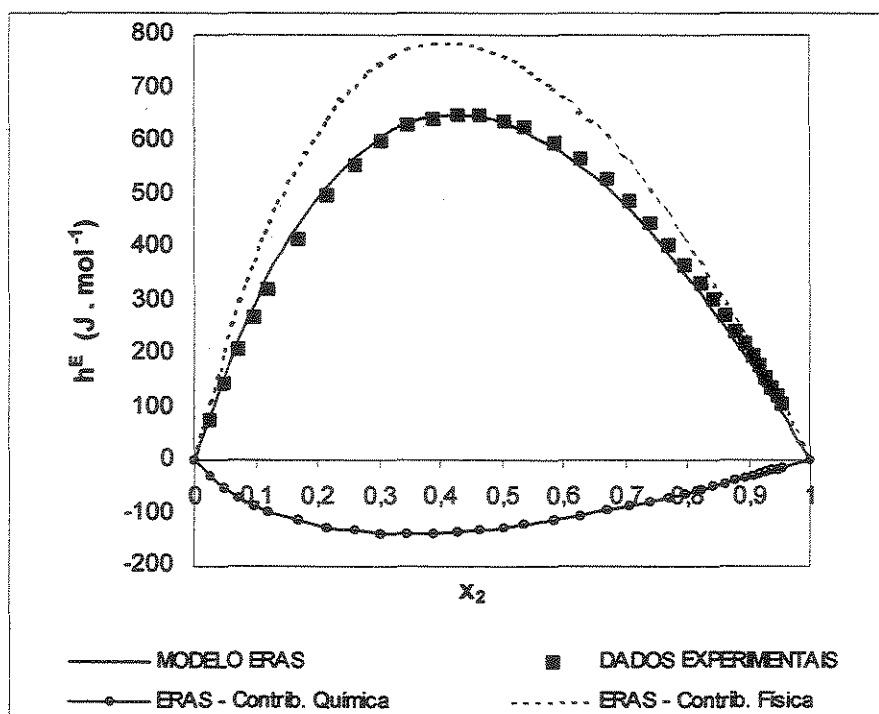


Gráfico 8.6.6 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso h^E e calculados pelo modelo ERAS para o sistema acetonitrila / dietilamina a 303,15 K e à pressão atmosférica.

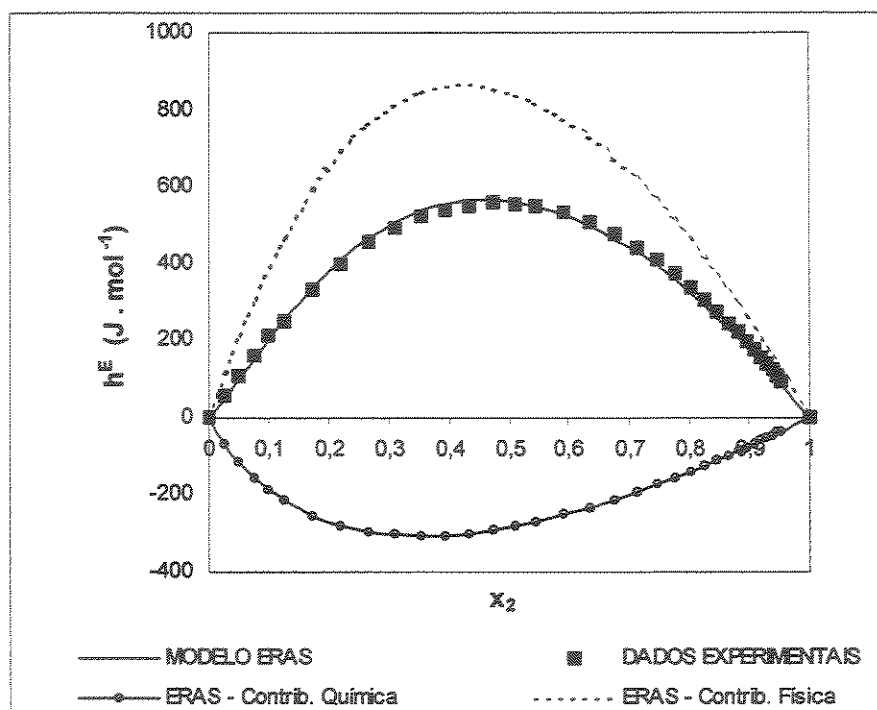


Gráfico 8.6.7 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso h^E e calculados pelo modelo ERAS para o sistema acetonitrila / s-butilamina a 288,15 K e à pressão atmosférica.

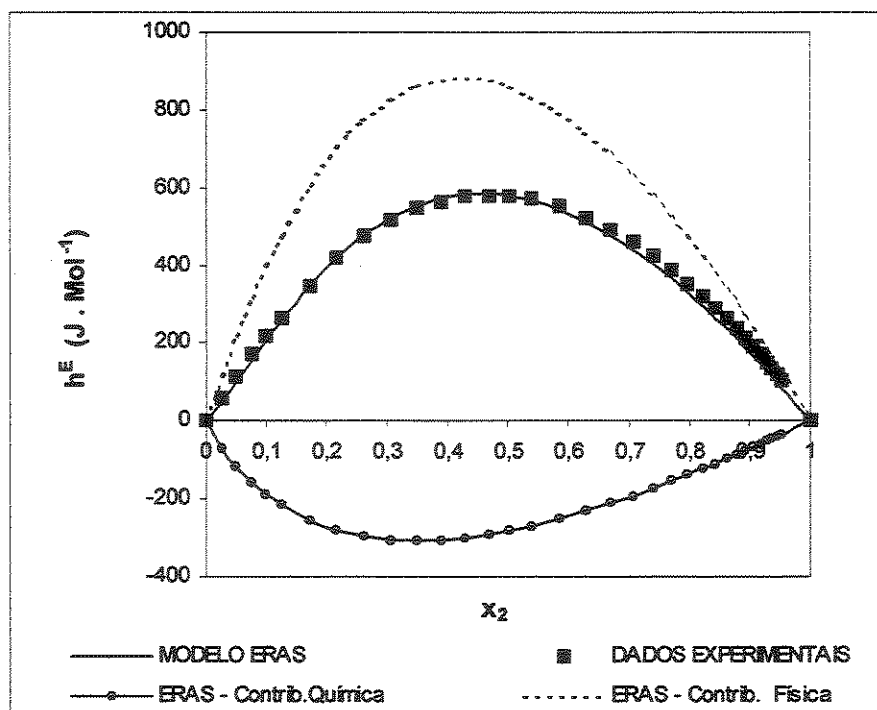


Gráfico 8.6.8 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso h^E e calculados pelo modelo ERAS para o sistema acetonitrila / s-butilamina a 293,15 K e à pressão atmosférica.

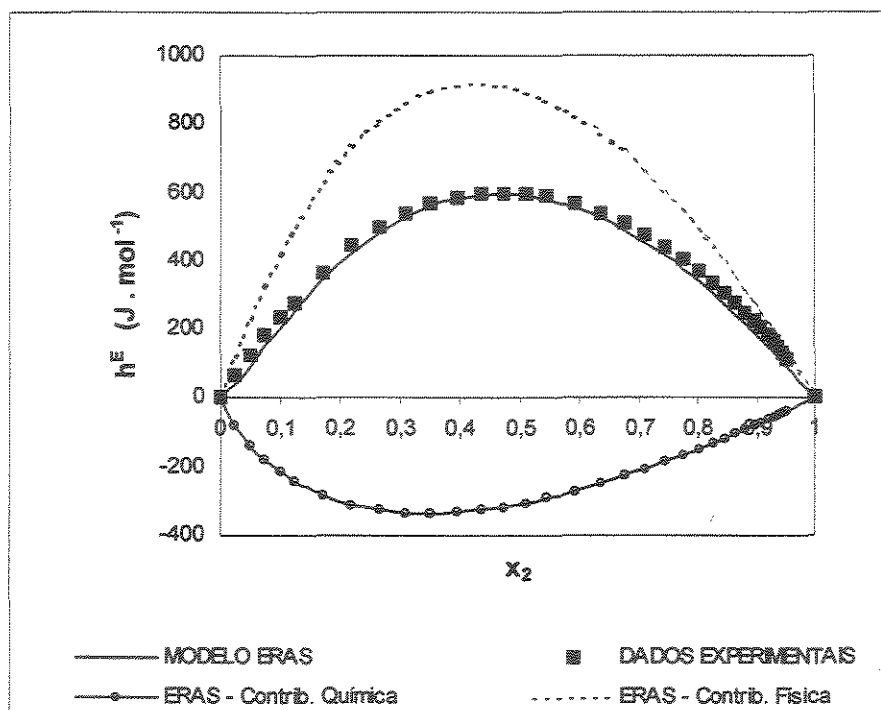


Gráfico 8.6.9 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso h^E e calculados pelo modelo ERAS para o sistema acetonitrila / s-butilamina a 298,15 K e à pressão atmosférica.

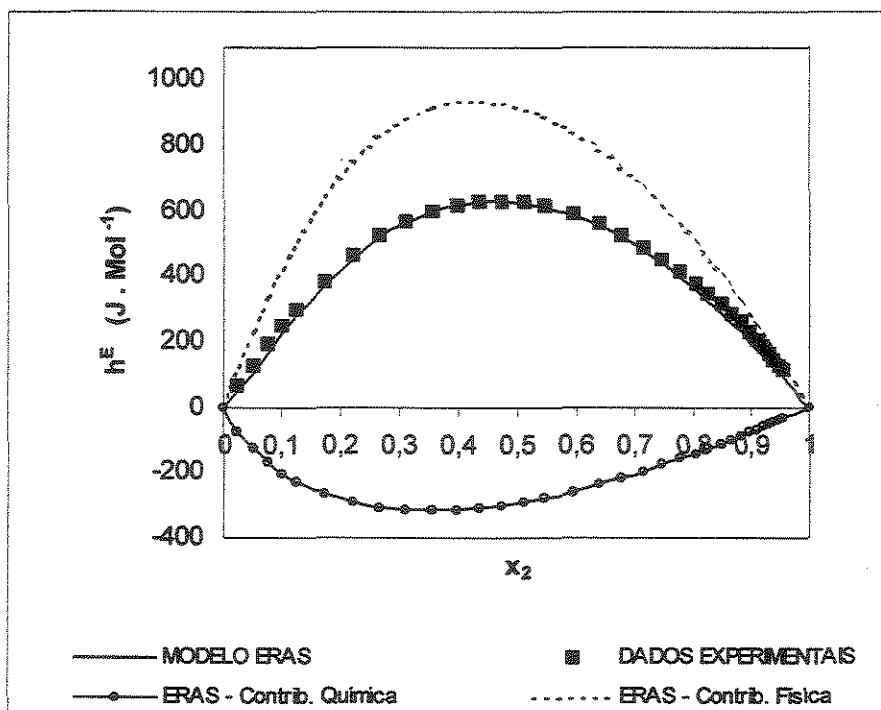


Gráfico 8.6.10 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso h^E e calculados pelo modelo ERAS para o sistema acetonitrila / s-butilamina a 303,15 K e à pressão atmosférica.

9. DISCUSSÃO

Os sistemas água (1)/ etanol (2) e água(1)/ acetona (2), ambos a 298,15 K e pressão atmosférica, foram utilizados como sistemas-teste do equipamento utilizado nos experimentos (calorímetro de mistura), para verificar a reprodutibilidade dos dados de entalpia molar em excesso desses sistemas, quando comparados aos dados já existentes na literatura. A recomendação da IUPAC (1970) é pelo uso do sistema ciclohexano/ n-hexano, pois existem muitos dados de h^E publicados para esse sistema. Mas há também muitos dados publicados na literatura para os sistemas água/ etanol e água/ acetona, principalmente à 298,15 K. Por isso e também pelos baixos custos dessas substâncias, é que se optou pela sua utilização.

9.1 Sistema água / etanol a 298,15 K e pressão atmosférica

Analisando-se o gráfico (8.5.1), observa-se satisfatória concordância dos dados experimentais de h^E para o sistema água/ etanol obtidos neste trabalho ($(x_2 = 0,1413; h^E = -771 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,277; h^E = -676 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,394; h^E = -522 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,627; h^E = -306 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,719; h^E = -253 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,793; h^E = -216 \text{ J mol}^{-1})$ e $(x_2 = 0,962; h^E = -67 \text{ J mol}^{-1})$), com os dados experimentais dos trabalhos de Lema e Lu (1965) ($(x_2 = 0,147; h^E = -762 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,286; h^E = -653 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,402; h^E = -518 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,600; h^E = -326 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,718; h^E = -250 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,807; h^E = -208 \text{ J mol}^{-1})$ e $(x_2 = 0,960; h^E = -62 \text{ J mol}^{-1})$) e Costigan et al (1980) ($(x_2 = 0,1442; h^E = -774 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,272; h^E = -677 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,383; h^E = -537 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,591; h^E = -333 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,714; h^E = -260 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,808; h^E = -211 \text{ J mol}^{-1})$ e $(x_2 = 0,963; h^E = -68 \text{ J mol}^{-1})$) e aos dados de correlação de h^E da equação de Redlich-Kister à esses mesmos trabalhos. Quando os dados são comparados em termos dos parâmetros da equação de Redlich-Kister a esses trabalhos e aos de Boyne e Willianson (1967), Nagamachi (1996) e D'Agostini (2003), também observa-se boa concordância, como pode ser visto na tabela (8.2.1).

9.2 Sistema água / acetona a 298,15 K e pressão atmosférica

Analisando-se os dados experimentais de h^E do sistema água / acetona ($(x_2 = 0,081; h^E = -503 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,222; h^E = -602 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,272; h^E = -562 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,522; h^E = -92 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,758; h^E = +282 \text{ J mol}^{-1})$ e $(x_2 = 0,906; h^E = +237 \text{ J mol}^{-1})$) e os dados de correlação da equação de Redlich-Kister deste trabalho e comparando-os aos dados experimentais obtidos por Costas et al (2001) ($(x_2 = 0,076; h^E = -482 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,23; h^E = -613 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,291; h^E = -534 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,537; h^E = -70 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,752; h^E = +266 \text{ J mol}^{-1})$ e $(x_2 = 0,906; h^E = +244 \text{ J mol}^{-1})$) e French (1989) ($(x_2 = 0,0711; h^E = -482 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,232; h^E = -602 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,292; h^E = -531 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,524; h^E = -80 \text{ J mol}^{-1})$, $(x_2 = 0,752; h^E = +291 \text{ J mol}^{-1})$ e $(x_2 = 0,918; h^E = +234 \text{ J mol}^{-1})$) (gráfico (8.5.2)), nota-se satisfatória concordância. A tabela (8.2.2) apresenta os parâmetros de correlação deste e dos trabalhos citados, bem como os desvios padrão de cada um deles, observando-se também boa concordância.

9.3 Sistemas acetonitrila / aminas às temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K e pressão atmosférica

Os gráficos (8.5.3) e (8.5.4) apresentam as curvas referentes aos dados experimentais da entalpia molar em excesso h^E em função da fração molar das aminas. Os valores de h^E são positivos em todo o intervalo de composição para os dois sistemas, apresentando um valor máximo próximo à fração molar 0,43 para o sistema acetonitrila / dietilamina (nas temperaturas 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K, os valores máximos de h^E são 561, 590, 637 e 649 J mol^{-1} , respectivamente) e 0,47 para o sistema acetonitrila / sec-butilamina (nas temperaturas 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K, os valores máximos de h^E são 552, 574, 592 e 629 J mol^{-1} , respectivamente). Observa-se também que com o aumento da temperatura, há o aumento do valor de h^E . Esse comportamento é explicado pelo aumento do valor da capacidade calorífica molar da mistura (C_{pM}) (obtido pelo procedimento da calorimetria reversa) com o aumento da temperatura de ensaio. Os gráficos apresentam as curvas referentes aos dados de h^E da correlação de Redlich-Kister e os parâmetros calculados pelo método dos mínimos quadrados estão nas tabelas (8.2.3) para o sistema acetonitrila / dietilamina e (8.2.4) para o sistema acetonitrila / sec-butilamina.

A entalpia molar em excesso das soluções estudadas está relacionada com as forças intermoleculares atuantes nessas soluções. Essas forças podem ser classificadas em dois tipos – as forças de natureza física e as forças específicas.

A contribuição física se deve às interações existentes entre as espécies semelhantes e distintas na solução e contribuem para os valores positivos de h^E dos sistemas estudados. As ligações que ocorrem entre as moléculas das substâncias puras e da solução são as ligações de hidrogênio. Do ponto de vista das características das moléculas, as principais forças de interação presentes na solução são do tipo dipolo, dispersão e indução.

Pathak et al (1994) afirmam em seus estudos, que a formação dessas soluções ocorrem em quatro etapas, com diferentes efeitos térmicos. Inicialmente, ocorre o rompimento das ligações de hidrogênio da amina pela molécula de acetonitrila, provocando um efeito endotérmico; em seguida, há a formação de ligações de hidrogênio entre a acetonitrila e a amina, ocorrendo um efeito exotérmico; depois, há o rompimento das ligações dipolo-dipolo com um efeito endotérmico; e finalmente, há a formação das interações específicas entre as moléculas da acetonitrila e da amina. Eles concluem afirmando que não é possível calcular as contribuições dos efeitos endotérmicos e exotérmicos mas o efeito endotérmico é o que prevalece sobre o exotérmico. Essa última afirmação foi constatada através dos experimentos realizados neste trabalho e podem ser observadas pela análise dos gráficos (8.5.3) e (8.5.4).

Estudos espectroscópicos realizados por Springer e Meek (1966) confirmam a existência das ligações de hidrogênio na formação da solução de acetonitrila / dietilamina. Para o sistema acetonitrila / sec-butilamina não foram encontrados, na literatura, dados espectroscópicos referentes a esse sistema. Apesar disso, pode-se considerar que ocorrem ligações de hidrogênio entre as moléculas dessas substâncias ao formar-se a solução, como no caso da acetonitrila / dietilamina.

As interações específicas são atribuídas ao efeito da autoassociação das aminas e da formação do complexo de solvatação entre a acetonitrila e as aminas. A autoassociação da acetonitrila foi desconsiderada neste trabalho, com base nos estudos espectroscópicos realizados por Griffiths (1973) e Kratochwill / Yellin (1975), mencionado no trabalho de Torres / Francesconi (2002). Nagata e Tamura (1996), apresentam um valor de 0,8 para a constante de associação da acetonitrila a temperatura de 323,15 K, que é baixo, comparado

ao valor da constante de associação das aminas utilizadas neste trabalho, podendo ser então desprezado.

9.4 Discussão sob o ponto de vista da isomeria das aminas

A isomeria de cadeia distingue uma molécula da outra somente pela posição do grupo (NH-): na dietilamina o grupo (NH-) se posiciona entre dois grupos (C_2H_5) e na molécula da sec-butilamina o grupo (NH-) posiciona-se em uma das extremidades da cadeia carbônica. Observando-se os gráficos (8.5.5) a (8.5.8) é possível comparar o comportamento da entalpia molar em excesso em função da fração molar das aminas das soluções estudadas neste trabalho, nas temperaturas dos experimentos, levando-se em conta o efeito da isomeria entre as aminas estudadas. O ligeiro deslocamento para a esquerda, observado na curva do sistema acetonitrila / dietilamina em relação à curva do sistema acetonitrila / sec-butilamina, mostra que apesar de as aminas serem isômeras, há um comportamento levemente diferenciado entre os sistemas estudados. Isso se deve ao posicionamento do grupo (NH-) na molécula das aminas, mencionado acima, que caracteriza cada uma dessas substâncias. Esse posicionamento diferenciado do grupo (NH-) nas aminas, provoca também diferenças em suas grandezas termodinâmicas, conforme mostrado na tabela (2.2).

9.5 Modelo ERAS – interações físicas e químicas

Os gráficos (8.6.3) a (8.6.10) apresentam, além das curvas dos dados experimentais e do modelo ERAS, as curvas das contribuições físicas (positivas) e químicas (negativas) da entalpia molar em excesso h^E , calculadas através desse modelo. Esses resultados podem ser interpretados em termos de interações físicas e químicas existentes entre as moléculas que formam o complexo de solvatação. As interações físicas (dispersão, dipolo-dipolo e indução) são predominantes em relação às interações químicas (associação e solvatação), fato esse que pode ser observado tanto nos gráficos como nas tabelas (8.6.4) a (8.6.11). Como os valores de h^E são positivos (experimental e modelo), prevalecem as contribuições físicas em relação às contribuições químicas, significando que as interações físicas predominam.

9.6 Comparativo entre os dados experimentais de h^E para o sistema acetonitrila / sec-butilamina a 303,15 K obtidos neste trabalho e os dados apresentados na literatura

Pathak et al (1994) estudaram o comportamento da entalpia molar em excesso h^E a 303,15 K e do volume molar em excesso v^E a 298,15 K para os sistemas acetonitrila / isômeros da butilamina (n-butilamina, isopropilamina, sec-butilamina e t-butilamina). O gráfico (9.6.1) mostra as curvas referentes aos dados experimentais de h^E obtidos neste trabalho e os dados experimentais desses autores para o sistema acetonitrila / sec-butilamina a 303,15 K.

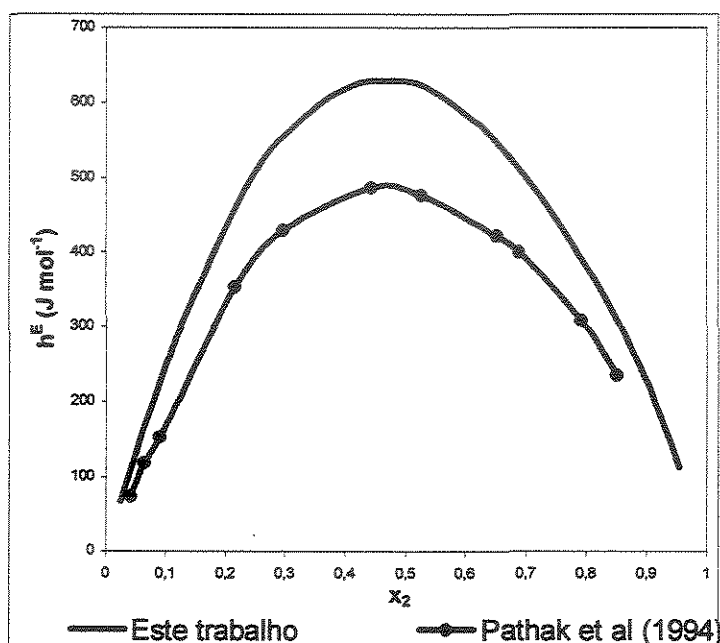


Gráfico 9.6.1 – Comparativo entre os dados experimentais de h^E obtidos neste trabalho e na literatura (Pathak et al (1994)) para o sistema acetonitrila / sec-butilamina a 303,15 K.

É possível observar expressiva diferença entre os valores experimentais de h^E , que podem chegar a 150 J mol⁻¹ (aproximadamente 30 %), para as frações molares da amina, entre 0,35 e 0,60.

A confiabilidade nos resultados experimentais de h^E para os sistemas acetonitrila / aminas deste trabalho deve-se ao fato de terem sido realizados testes no equipamento (calorímetro) utilizado nos experimentos, com sistemas cujos dados de h^E são bem conhecidos e divulgados na literatura (para o sistema água / etanol (Boyne / Williamson (1967), Lama / Lu (1965), Costigan et al (1980), Nagamachi (1996)) e para o sistema água / acetona (French (1989), Costas et al (2001))). A realização desses testes tem como objetivo

comparar os dados experimentais de h^E obtidos neste trabalho e os obtidos da literatura para verificar a reprodutibilidade desses dados (confirmada pela análise dos gráficos (8.5.1) e (8.5.2) e pelos exemplos comparativos apresentados nos itens 9.1 e 9.2 deste Capítulo). Como os dados experimentais de h^E para os sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / sec-butilamina foram obtidos utilizando-se o mesmo equipamento, é possível concluir-se que esses dados são confiáveis. No trabalho de Pathak et al (1994) não foi mencionado se foi utilizado algum tipo de teste no equipamento utilizado em seus experimentos para verificar a reprodutibilidade dos dados experimentais de h^E para os sistemas estudados por esses autores.

9.7 Parâmetros do modelo ERAS

Heintz (1985), desenvolveu o modelo ERAS tendo em vista que um mesmo conjunto de parâmetros ajustáveis (K_{AB} – constante de solvatação, χ_{AB} – parâmetro de interação física, Δv_{AB} – volume de solvatação e Δh_{AB} – entalpia de solvatação) pudessem ser utilizados para correlacionar simultaneamente dados experimentais de energia de Gibbs molar em excesso g^E , entalpia molar em excesso h^E e volume molar em excesso v^E , para soluções de alcanos e álcoois, pois os modelos existentes até então (UNIQUAC, UNIFAC e modelo de associação de Kretschmer / Wiebe (1954) e Renon / Prausnitz (1967)) conseguiam correlacionar de forma simultânea somente dados de g^E e de h^E desses sistemas. Diversos trabalhos foram realizados comprovando esse ponto de vista (Funke et al (1989), Reiman / Heintz (1991), Pina (1996) / D'Agostini (2003)). Além disso, foram utilizados outros sistemas como álcoois / aminas e acetonitrila / álcoois, na intenção de testar a aplicabilidade desse modelo e também confirmar a premissa de Heintz de que um mesmo conjunto de parâmetros pode descrever o comportamento simultâneo de g^E , h^E e v^E .

As tabelas (9.7.1) e (9.7.2) comparam os parâmetros ajustáveis do modelo ERAS mencionados no trabalho de Torres (2002) e deste trabalho. Os dados de Δh_{AB} para o trabalho de Torres não foram apresentados pois esse trabalho é referente somente a dados de v^E .

Tabela (9.7.1) – Parâmetros ajustáveis do modelo ERAS para o sistema acetonitrila / dietilamina calculados por Torres (2002) e deste trabalho.

	288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
Parâmetros	Torres	Este trabalho	Torres	Este trabalho	Torres	Este trabalho	Torres	Este trabalho
K_{AB}	0,690	2,920	0,640	2,840	0,560	2,765	0,240	2,695
$-\Delta v_{AB}$ (cm ³ mol ⁻¹)	2,94	3,17	2,93	3,43	2,92	3,63	2,70	3,82
χ_{AB} (J cm ⁻³)	-7,02	65,00	-9,31	64,00	-10,35	63,00	-10,85	62,00
$-\Delta h_{AB}$ (kJ mol ⁻¹)	--	4,05	--	3,95	--	3,65	--	3,60

Tabela (9.7.2) – Parâmetros ajustáveis do modelo ERAS para o sistema acetonitrila / sec-butilamina calculados por Torres (2002) e deste trabalho.

	288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
Parâmetros	Torres	Este trabalho	Torres	Este trabalho	Torres	Este trabalho	Torres	Este trabalho
K_{AB}	0,36	1,700	0,35	1,610	0,34	1,523	0,33	1,435
$-\Delta v_{AB}$ (cm ³ mol ⁻¹)	2,60	1,48	2,59	1,77	2,59	2,09	2,58	2,36
χ_{AB} (J cm ⁻³)	-23,05	90,00	-25,26	89,00	-27,22	88,00	-28,39	87,00
$-\Delta h_{AB}$ (kJ mol ⁻¹)	--	8,50	--	8,35	--	8,30	--	8,05

É possível concluir que as maiores diferenças entre os parâmetros estão nos valores de χ_{AB} dos dois trabalhos. Há diferenças entre os valores de K_{AB} mas não são muito grandes. Os valores que mais se aproximam entre os trabalhos são os de Δv_{AB} . Talvez essas diferenças apresentadas sejam consequência do método utilizado de obtenção dos parâmetros ajustáveis do modelo ERAS. No trabalho de Torres foi utilizado um programa de otimização, elaborado por Nagamachi (1996) em Turbo Pascal, que calcula os parâmetros do modelo ERAS otimizados, a partir dos dados experimentais nele inseridos. Neste trabalho não foi utilizado esse programa para realizar a obtenção dos parâmetros do modelo ERAS. Foram utilizadas somente as equações do modelo propostas originalmente por Heintz (1985), apresentadas no Capítulo 6 deste trabalho e um exemplo numérico dos

cálculos é apresentado no Apêndice B. No Apêndice C, são apresentados os resultados dos cálculos utilizando-se as equações do modelo ERAS, para o sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e pressão atmosférica.

9.8 Comparativo entre os dados de v^E obtidos experimentalmente por Torres / Francesconi e os dados de v^E calculados através do modelo ERAS utilizando-se os parâmetros obtidos neste trabalho

Devido à disponibilidade dos dados experimentais e de correlação ao modelo ERAS do volume molar em excesso v^E dos sistemas acetonitrila / aminas na literatura (Torres / Francesconi), é possível compará-los à esse modelo utilizando-se os parâmetros ajustáveis (K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB}) obtidos neste trabalho. Os gráficos do sistema acetonitrila / dietilamina (9.8.1) e do sistema acetonitrila / dietilamina (9.8.2), ambos à 298,15 K e pressão atmosférica, mostram esse comparativo. As contribuições físicas e químicas apresentadas nesses gráficos são referentes ao presente trabalho.

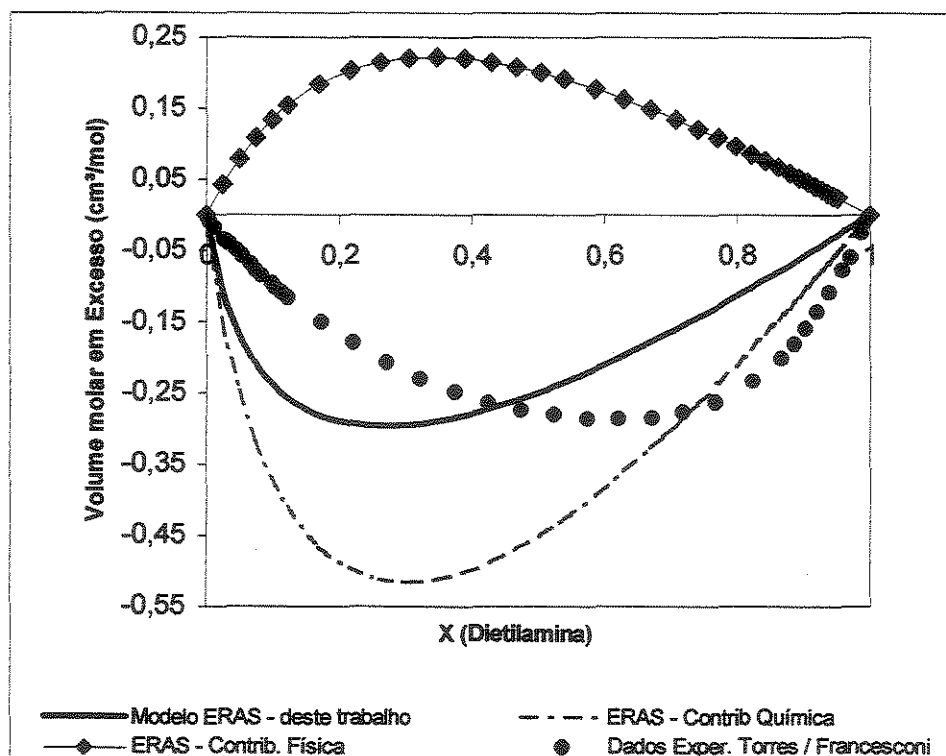


Gráfico 9.8.1 - Comparativo entre os dados experimentais de v^E obtidos por Torres / Francesconi (2002) e de v^E calculados através do modelo ERAS utilizando-se os parâmetros obtidos neste trabalho para o sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K.

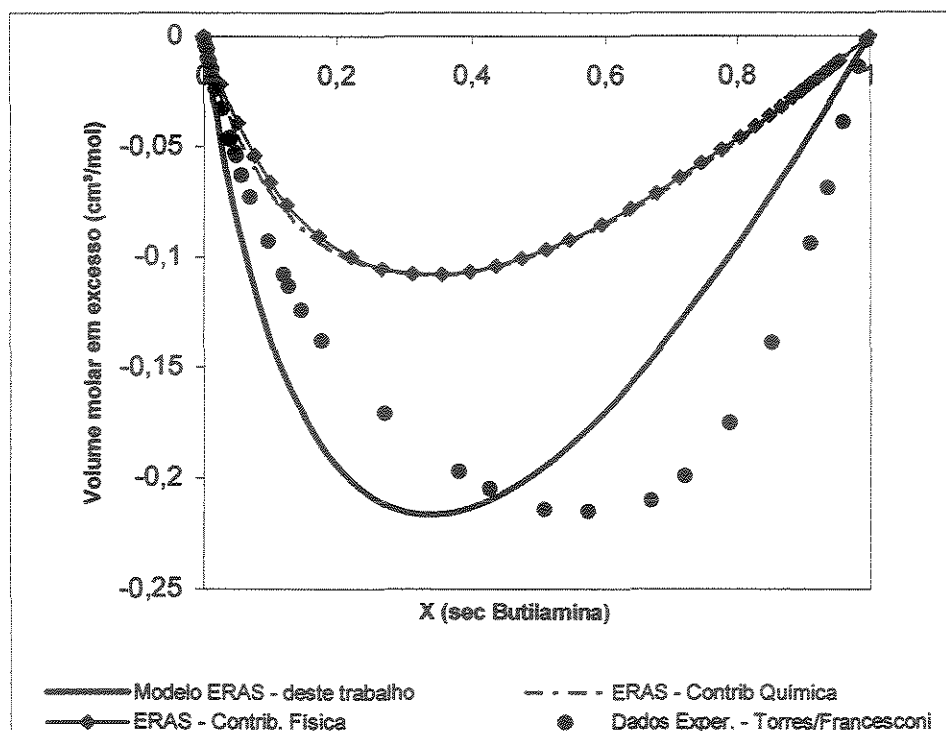
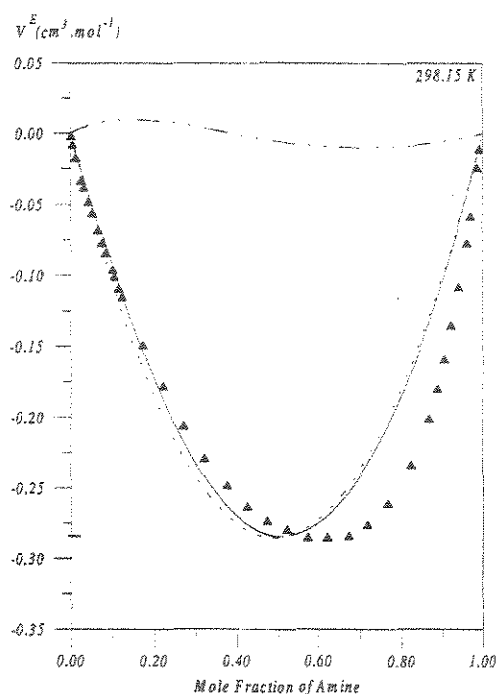
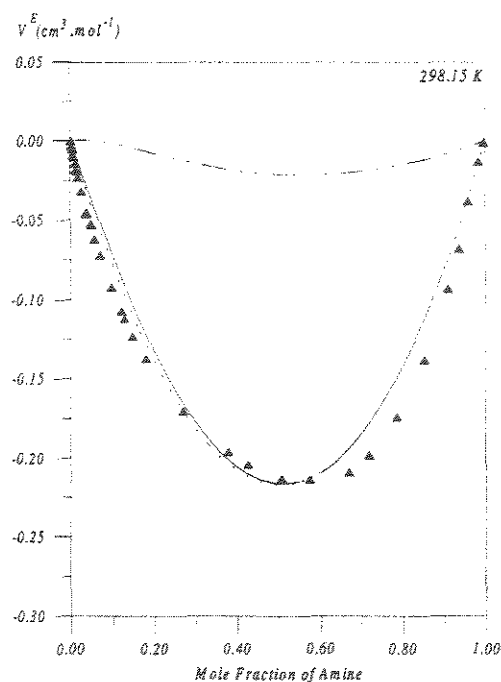


Gráfico 9.8.2 - Comparativo entre os dados experimentais de v^E obtidos por Torres / Francesconi (2002) e de v^E calculados através do modelo ERAS utilizando-se os parâmetros obtidos neste trabalho para o sistema acetonitrila / sec-butilamina à 298,15 K.

Comparando-se a curva dos dados experimentais de v^E do trabalho de Torres / Francesconi (2002) à curva do comportamento de v^E do modelo ERAS obtida neste trabalho, nota-se que não é possível descrever qualitativamente os dados de volume molar em excesso para os sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / sec-butilamina utilizando-se os parâmetros K_{AB} , χ_{AB} e Δv_{AB} obtidos neste trabalho. Entretanto, se forem utilizados os parâmetros obtidos no trabalho de Torres / Francesconi (2002) (tabelas (9.6.1) e (9.6.2)) nas equações do modelo ERAS (gráficos 9.8.3 e 9.8.4), é possível descrever qualitativamente os dados de v^E ; quantitativamente nota-se que os valores experimentais de v^E aproximam-se dos valores calculados de v^E pelo modelo na faixa de composição em torno de $x_2 = 0,40$ para o sistema acetonitrila / dietilamina e $x_2 = 0,50$ para o sistema acetonitrila / sec-butilamina, nas temperaturas dos ensaios.



(a)



(b)

Gráficos 9.8.3 (a) e 9.8.4 (b) – Curvas referentes aos dados experimentais e modelo ERAS de v^E em função da fração molar das aminas referentes ao trabalho de Torres / Francesconi (2002). (a) – sistema acetonitrila / dietilamina e (b) sistema acetonitrila / sec-butilamina, à temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica. Os triângulos representam os pontos experimentais e a linha cheia o modelo ERAS.

Para h^E , se forem utilizados os parâmetros do modelo ERAS obtidos por Torres / Francesconi (2002) mais o parâmetro Δh_{AB} obtido neste trabalho, a correlação entre os dados experimentais e os dados do modelo torna-se impraticável, como mostra o gráfico (9.8.5).

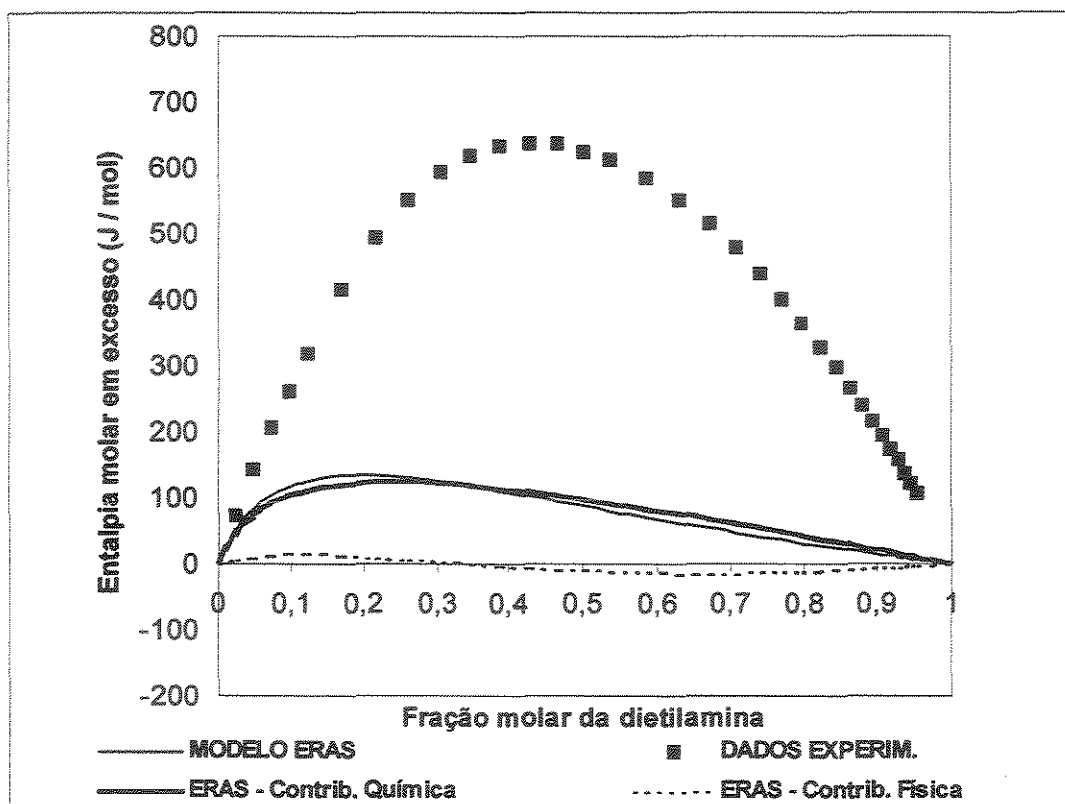


Gráfico 9.8.5 – Dados experimentais e do modelo ERAS para os valores de h^E utilizando-se os parâmetros de Torres / Francesconi (2002) (tabela 9.6.1) e o valor de $\Delta h_{AB} = -3,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido no presente trabalho, para o sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e pressão atmosférica.

Mas, mudando-se o valor de Δh_{AB} de $-3,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, a mudança do comportamento da curva do modelo é significativa, (gráfico (9.8.6)). Sugere-se na literatura (Funke et al (1989) – sistemas álcoois / aminas e aminas / alcanos e Reiman – Heintz (1991) – sistemas álcoois / aminas) que os valores de Δh_{AB} sejam negativos. Dessa forma, é inadequado adotar-se valor positivo de Δh_{AB} , mesmo a curva do modelo correlacionado-se qualitativamente de maneira aceitável à curva dos dados experimentais. Além disso, os parâmetros do modelo obtidos neste trabalho são mais adequados, como pode-se observar nos gráficos ((8.6.1) a (8.6.8)), apresentados no Capítulo 8.

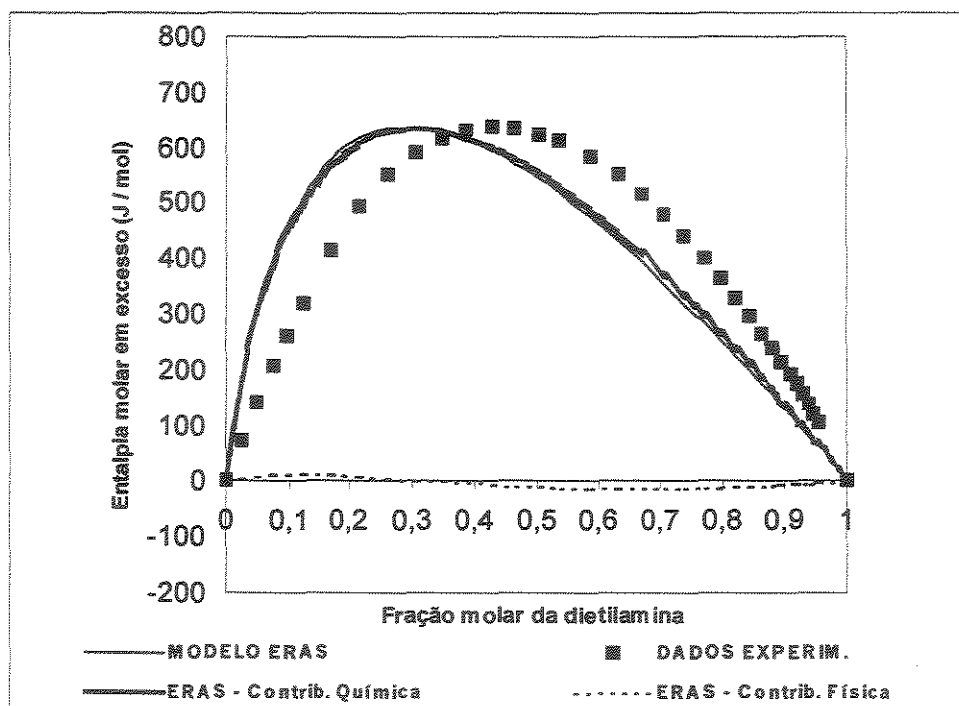
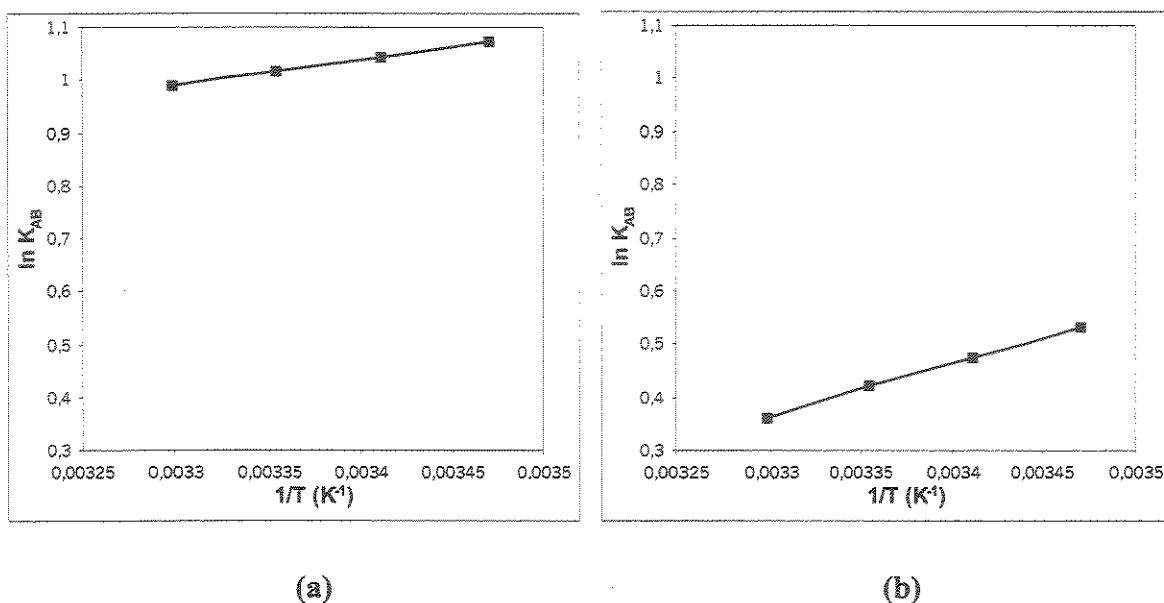


Gráfico 9.8.6 – Dados experimentais e do modelo ERAS para os valores de h^E utilizando-se os parâmetros de Torres / Francesconi (2002) (tabela 9.6.1) e o valor de $h_{AB} = 9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido no presente trabalho, para o sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e pressão atmosférica.

9.9 Linearização da curva da constante de equilíbrio de solvatação obtida em função de $1/T$.

Quando se faz o gráfico de $\ln K_{AB}$ (em que K_{AB} é a constante de solvatação do sistema em estudo, à uma determinada temperatura) em função de $1/T$ (em que T é a temperatura do ensaio), os pontos se alinham formando uma reta. O coeficiente angular dessa reta é proporcional ao valor de $\Delta h_{AB}/R$, em que R é a constante universal dos gases e seu valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Os gráficos 9.9.1 (a) – (sistema acetonitrila / dietilamina) e 9.9.1 (b) – (sistema acetonitrila / sec-butilamina) representam esse comportamento.



Gráficos 9.9.1 (a) e (b) – Linearização da curva de K_{AB} em função de $1/T$ para os sistemas acetonitrila / dietilamina (a) e acetonitrila / sec-butilamina (b).

Calculando-se o coeficiente angular das retas nos gráficos acima, tem-se para o sistema acetonitrila / dietilamina o valor de $\Delta h_{AB} = -3,88 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para o sistema acetonitrila / sec-butilamina o valor de $\Delta h_{AB} = -8,20 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esses valores estão dentro do intervalo dos valores de Δh_{AB} obtidos através do método iterativo apresentado no item (8.6.1) em ambos os sistemas ($-4,05$ e $-3,60 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o sistema acetonitrila / dietilamina e $-8,50$ e $-8,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o sistema acetonitrila / sec-butilamina). Esse fato mostra coerência dos valores de Δh_{AB} do modelo e do método utilizado para sua obtenção.

A energia das ligações de hidrogênio existente entre moléculas associadas (Δh_A – substância pura) e moléculas solvatadas (Δh_{AB} – solução) possui valor menor que 40 kJ mol^{-1} , segundo apresentado por Prausnitz et al. (1986). Esses mesmos autores fazem um comparativo dessas ligações com as ligações do tipo covalente, cuja energia pode variar entre 200 e 400 kJ mol^{-1} (dependendo da substância), indicando que as ligações de hidrogênio são de intensidade fraca em relação às ligações covalentes. Como os valores de Δh_{AB} obtidos neste trabalho, através do modelo ERAS, são menores que 40 kJ mol^{-1} , é possível concluir-se que ocorrem somente ligações de hidrogênio entre as moléculas da substância pura e as moléculas da solução, empregadas neste trabalho.

10. CONCLUSÃO

Os dados experimentais obtidos neste trabalho de entalpia molar em excesso h^E dos sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / sec-butilamina, através da calorimetria, apresentam valores positivos em toda a faixa de composição. Observa-se que, com o aumento da temperatura, ocorre o aumento de h^E , para ambos sistemas.

Os valores experimentais de h^E foram correlacionados através do modelo de soluções ERAS, o qual descreveu quantitativamente de maneira satisfatória o comportamento de h^E para os sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / sec-butilamina nas temperaturas estudadas, como pode-se observar pela análise dos gráficos (8.6.1) a (8.6.8). Como há o prevalecimento das contribuições físicas em relação às contribuições químicas, é possível que o uso de um modelo de soluções que considere apenas as contribuições das interações físicas, como por exemplo, o modelo de Prigogine – Flory – Patterson (PFP), descreva, também, de maneira satisfatória. O modelo PFP foi aplicado aos dados de v^E para esses sistemas (Torres / Francesconi (2003)).

O estudo experimental do comportamento termodinâmico (g^E , h^E e v^E) de soluções binárias contendo substâncias polares tem sido realizado, há anos, por diversos pesquisadores, com o intuito de observar os efeitos que ocorrem na formação desse tipo de solução (Duttachoudhury / Mathur (1974), Funke et al (1989), Schaefer et al (1990), Reimann / Heintz (1991), Pathak et al (1994), Nagata / Gotoh (1996), Pina / Francesconi (1998), Torres / Francesconi (2002), D'Agostini (2003)). O conhecimento das características desses efeitos é de grande interesse para o Engenheiro Químico na elaboração e otimização de projetos de equipamentos industriais (Hanks / Christensen (1980), Murty / Zudkevitch (1980), Wilkinson (1980), Linnhoff / Smith (1980)).

Existem, na literatura, dados de g^E , h^E e v^E de diversas soluções binárias contendo substâncias polares tais como álcoois / aminas, água / aminas, acetonitrila / álcoois, acetonitrila / aminas, cuja literatura referente a esses trabalhos encontra-se citada no parágrafo anterior, e, apesar dessa ampla existência, havia uma lacuna na literatura com relação a dados experimentais de h^E para os sistemas acetonitrila / dietilamina e acetonitrila / sec-butilamina, nas temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K, que deve ser preenchida com a apresentação deste trabalho à comunidade científica.

Sugere-se para trabalhos futuros o estudo do comportamento de g^E (energia de Gibbs molar em excesso) para os sistemas e temperaturas ensaiados neste trabalho, devido à lacuna existente na literatura e com o intuito de saber se é possível descrever simultaneamente o comportamento de g^E , h^E e v^E através do modelo ERAS, utilizando-se um mesmo conjunto de parâmetros ajustáveis do modelo aos dados experimentais. Sugere-se também o estudo de h^E para os sistemas álcoois / dietilamina e álcoois / sec-butilamina, para verificar o efeito da isomeria das aminas no comportamento de h^E e devido à falta desses dados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aguirre-Ode, F. "Thermodynamics of Associated Solutions with Volume Effects", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 13, (1983), p. 321-329.
- [2] Armstrong, G. T. "The Calorimeter and Its Influence on the Development of Chemistry", *J. Chemical Education*, vol. 41 (1964) p. 297-307.
- [3] Bondi, A. "van der Waals Volumes and Radii", *J. Physical Chemistry*, vol. 68 (1964) p. 441-451.
- [4] Boyne, J. A. and Williamson, A. G. "Enthalpies of mixing of ethanol and water at 25 °C", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 12 (1967) p. 318.
- [5] Brandani, V. and Prausnitz, J. M. "A free-volume, nonrandom-mixing theory for liquid mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 7 (1981) p. 233.
- [6] Chagas, A. P. "Termodinâmica Química" Editora da UNICAMP, 1999.
- [7] Chaudhari, S. K., "Vapor-Liquid equilibria and excess molar volumes of diethylamine (1) + acetone(2) and diethylamine (1) + acetonitrile systems", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 200 (2002) 329-336.
- [8] Copp, J. L. and Everett, D. H. "Thermodynamics of binary mixtures containing amines", (1953), p. 174-188.
- [9] Costas M., Piñeiro A., Olvera A. and Garcia-Miaja, G. "Excess molar enthalpies of Tetrahidrofuran or Diisopropil Ether + 1-Alkanols at 298,15 K, using a newly designed flow mixing cell for an isothermal microcalorimeter", *J. Chem. Eng. Data*, (2001), 46, 1274-1279.
- [10] Costigan M. J. et al, *Australian J. Chem.*, vol. 33 (1980), p. 2103-2119.
- [11] D'Agostini, L., "Estudo experimental e modelagem da entalpia em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila à 298,15, 313,15 e 323,15 K e pressão atmosférica", Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 2003.
- [12] Davolio, F., Schaefer, C. R. de, Salas, J. A. e Katz M., " " *Lat. Am. Res. Appl.* vol. 20 (1990) p. 161-166.
- [13] Dickinson, H. C., *Bull. Nat. Bur. Std.*, vol. 11 (1914) p.189.
- [14] Duttachoudhury, M. K. and Mathur H. B. "Heats of Mixing of n-Butylamine / Water and n-Butylamine / Alcohol Systems", *J. Chemical Engineering Data*, vol. 19, (1974) p. 145-147.
- [15] Feeney, J., Sutcliffe, L. H., "A Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrogen Bonding of Some Amines", *J. Chem. Soc.*, (1962) p. 1123-1126.

- [16] Flory, P. J. "Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions", J. of Chemical Physics, vol. 12 (1944), 425-438.
- [17] French, H. T. "Excess enthalpies of (acetone + water) at 278,15, 288,15, 298,15, 308,15, 318,15 and 328,15 K", J. Chem. Thermodynamics (1989), 21, 801-809.
- [18] Funke, H., Wetzel, M. and Heintz A., " New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine + alkane and alcohol + amine mixtures", Pure & Appl. Chem., vol. 61 (1989) 1429-1439.
- [19] Griffiths J. E. "Molecular reorientational motion in liquid acetonitrile: Raman band shapes, diffusion constants and activation energy of reorientation", The Journal of Chemical Physics, vol. 59 N° 2, (1973), 751-758.
- [20] Hanks, Richard W. and Christensen, James J. "The Prediction of Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria from Binary Heats of Mixing", I. Chem. Symposium Series N° 56 (1980).
- [21] Heintz, A. "A New Theoretical Approach for Predicting Excess Properties of Alkanol / Alkane Mixtures", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., vol. 89 (1985) 172-181.
- [22] Hemminger, W. and Holne, G. "Calorimetry – Fundamentals and Practice", 1984.
- [23] Hudson, J., "The History of Chemistry", 1992, The McMillan Press, London.
- [24] IUPAC (Commission on thermodynamics and thermochemistry) "Bulletin of thermodynamics and thermochemistry" vol. 13, (1970), pág. 507.
- [25] Kehiaian, H. and Treszcznowicz, A. J. "Sur la thermodynamique des mélanges associés", Bull. Soc. Chim. France, vol. 5 (1969) p. 1561.
- [26] Kopperl, S. and Parascandola, J. "The Development of the Adiabatic Calorimeter", J. Chemical Education, vol. 48 (1971) p.237-242.
- [27] Kretschmer C. B. and Wiebe, R. "Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Mixtures", J. Chemical Physics, vol. 22 (1954) p. 1697-1701.
- [28] Lama R. F. and Lu, B. C. Y. "Excess thermodynamic properties of aqueous alcohol solutions", J. Chem. Eng. Data, vol. 10 (1965) p. 216-219.
- [29] Lange, Norbert A. "Lange's Handbook of Chemistry" 1985, thirteenth edition, Mc Graw-Hill, Inc.
- [30] Letcher, T. M. and Bayles, J. W. "Thermodynamics of Some Binary Liquid Mixtures Containing Aliphatic Amines", J. Chemical Engineering Data, vol. 16 (1971) p. 266-271.
- [31] Letcher, T. M., " ", J. Chem. Thermodynamics, 1972, vol. 4, pág. 159-173.
- [32] Lide, D. R. , "Handbook of Chemistry and Physics", 1997-1998, 78TH Edition – CRC Press, Boca Raton.
- [33] Linnhoff, B. and Smith, R. "The Thermodynamic Efficiency of Distillation", I. Chem. Symposium Series N° 56 (1980).

- [34] Loewenschuss, A. and Yellin, N. "On the structure of some acetonitrile vibrational bands", *Spectrochimica Acta*, vol. 31A (1975) 207-212.
- [35] Morrison, R. T. e Boyd, R. N., "Química Orgânica", 1983, 8ª Edição – Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.
- [36] Murty, A. K. S. and Zudkevitch, D. "Effect of Heat of Mixing and Vapor-Liquid Equilibrium on Design, Performance and Economics of Distillation", I. Chem. Symposium Series N° 56 (1980).
- [37] Nagamachi, M. Y., "Modificações e testes de um calorímetro de mistura e a obtenção de dados de entalpia em excesso para o sistema água / sec-butilamina a 298,15 K, com aplicação do modelo ERAS", Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 1996.
- [38] Nagata, I. and Gotoh, K. "Thermodynamics of amine and acetonitrile solutions", *Thermochimica Acta*, vol. 274, (1996) 81-99.
- [39] Nagata, I. and Tamura, K. "Excess Molar Enthalpies for (1-propanol or 2-propanol + acetonitrile + 1,1 dimethylethylmethyl ether) at the temperature 298,15 K", *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 32 (2000), p. 197-205.
- [40] Nagata, I. and Tamura, K. "Thermodynamics of amine solutions", *Thermochimica Acta*, vol. 101 (1986), p. 305-323.
- [41] Nagata, I. and Tamura, K. "Thermodynamics of solutions containing acetonitrile and 1-butanol", *Thermochimica Acta*, vol. 124 (1988), p. 53-63.
- [42] Nagata, I., Tamura, K. and Gotoh, K. "Association Model of Fluids. Phase Equilibria and Excess Enthalpies in Mixtures Containing Alcohol and Acetonitrile", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 199 (1997), p. 1-23.
- [43] Nath, A. and Bender, E. "On thermodynamics of associated solutions I. An analytical method for determining the enthalpy and entropy of association and equilibrium constant for pure liquid substances", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 7, (1981), 275-287.
- [44] Pathak, G., Adyanthaya, S. D., Patil, K., R. and Pradhan, S. D. "Excess enthalpies and excess volumes of mixing for mixtures of isomeric butyl amines and acetonitrile", *Thermochimica Acta*, vol. 236 (1994) 123-130.
- [45] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G. "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria" 2nd Edition, 1986, Prentice-Hall International Series.
- [46] Pugh, E.W. and Winslow, G. H. "The Analysis of Physical Measurements" (1966) Addison-Wesley, Reading, Mass.
- [47] Redlich, O. and Kister, A. T. "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions", *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40 (1948) p. 345-348.

- [48] Reimann, R. and A. Heintz, "Thermodynamic Excess Properties of Alkanol + Amine Mixtures and Application of the ERAS Model", *J. Solution Chemistry*, vol. 20 (1991) p.29-37.
- [49] Reimers J. R. and Hall, L. E. "The Solvation of Acetonitrile", *J. Am. Chem. Soc.*, vol 121 (1999) 3730-3744.
- [50] Renon, H. and Prausnitz, J. M. "On the thermodynamics of alcohol-hydrocarbon solutions", *Chemical Engineering Science*, vol. 22 (1967) p. 299-307.
- [51] Schaefer, C. R., Davolio, F. and Katz, M., "Molar Excess Volumes of 1,4 Dioxane + Acetonitrile, n-Butylamine + Acetonitrile and n-Butylamine + 1,4 Dioxane at Different Temperatures", *J. Solution Chemistry*, vol. 19 (1990) p. 289-299.
- [52] Shreve, R. N e Brink Jr., J. A., "Indústrias de Processos Químicos", 1980, 4ª Edição, Editora Guanabara Dois S. A. – Rio de Janeiro – Brasil.
- [53] Smiley, R. A., "Encyclopaedia of Chemical Technology", 1981, Third Edition, vol. 15, Du Pont de Nemours & Co., Inc.
- [54] Springer, C. S. and Meek, D. W. "A Nuclear Magnetic Resonance Study of Diethylamine Bonding", *J. Physical Chemistry*, vol. 70 (1966) p. 481-486.
- [55] Torres R.B., and Francesconi, A. Z. "Application of the ERAS-Model to binary mixtures of diethylamine and s-butylamine with acetonitrile in the temperature range (288.15 – 303.15) K", *Fluid Phase Equilibria* vol. 200 (2002) 317-328.
- [56] Torres, R. B. and Francesconi, A. Z. "Modeling of Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile with Amines using the Prigogine-Flory-Patterson Theory", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 103 (2003) 99-110.
- [57] Wadsö I. "Calculation methods in reaction calorimetry", *Science Tools – The LKB Journal*, vol. 13 N° 3, (1966), p. 33.
- [58] Wenzel, H., Moorwood, R. A. S. and Baumgärtner, M. "Calculation of vapor-liquid equilibrium of associated systems by an equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 9 (1982) p. 225.
- [59] Whetsel, K. B. and Lady, J. H. "Infrared Studies of Amine Complexes II. Formation Constants and Thermodynamic Properties of Amine-Chloroform Complexes", *J. Physical Chemistry* vol. 68 (1964) p. 1010-1016.
- [60] Wilkinson S. "The Prediction of Vapor-Liquid Equilibria from Heat of Mixing Data", *I. Chem. Symposium Series N° 56* (1980).
- [61] Winterhalter D.R. and Van Ness, H. C. "An isothermal dilution calorimeter for exothermic heats of mixing", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 11 (1966) p. 189.

APÊNDICE A

Exemplo de cálculo para a determinação de h^E experimental

A seguir será apresentado um exemplo do roteiro de cálculo para a determinação da entalpia molar em excesso do sistema acetonitrila (1)/ dietilamina (2) à 298,15 K e pressão atmosférica. O ensaio utilizado é o de número 6, com a fração molar da dietilamina (x_2) igual a 0,170.

A.1 Determinação de Q e C_v

A determinação dos valores de Q e C_v é feita pelo procedimento da calibração com água (1) e etanol (2) e com as equações

$$Q = (n_1 C_{p1} + C_v) \Delta T_{1calib} \quad (A.1.1),$$

$$Q = (n_2 C_{p2} + C_v) \Delta T_{2calib} \quad (A.1.2),$$

e

$$C_v = \frac{n_1 C_{p1} \Delta T_{1calib} - n_2 C_{p2} \Delta T_{2calib}}{\Delta T_{2calib} - \Delta T_{1calib}} \quad (A.1.3),$$

em que

$C_{p1}=75,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (tabela 9.1.1)	$n_1=5,54 \text{ mol}$	$\Delta T_1=0,653 \text{ K}$ (tabela 9.1.2)
$C_{p2}=112,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (tabela 9.1.1)	$n_2=1,71 \text{ mol}$	$\Delta T_2=1,170 \text{ K}$ (tabela 9.1.2)

A quantidade de matéria das substâncias água (n_1) e etanol (n_2) é calculada pela expressão

$$n_1 = \frac{V_1 \cdot d_1}{M_1} \quad \text{e} \quad n_2 = \frac{V_2 \cdot d_2}{M_2}$$

em que

$$\begin{array}{lll}
 V_1 = 100 \text{ mL} & d_1 = 0,9922 \text{ g cm}^{-3} \text{ (tabela 9.1.1)} & M_1 = 18,015 \text{ g mol}^{-1} \text{ (tabela 9.1.1)} \\
 V_2 = 100 \text{ mL} & d_2 = 0,7850 \text{ g cm}^{-3} \text{ (tabela 9.1.1)} & M_2 = 46,069 \text{ g mol}^{-1} \text{ (tabela 9.1.1)}
 \end{array}$$

Portanto

$$n_1 = \frac{100 \cdot 0,9922}{18,015} = 5,54 \text{ mol} \qquad n_2 = \frac{100 \cdot 0,7850}{46,069} = 1,71 \text{ mol}$$

Substituindo-se os dados acima na equação (A.1.3) tem-se

$$C_v = \frac{5,54 \cdot 75,2 \cdot 0,653 - 1,71 \cdot 112,3 \cdot 1,170}{1,170 - 0,653} \qquad C_v = 91,6 \text{ J K}^{-1}$$

Substituindo-se o valor de C_v encontrado na equação (A.1.1) (ou (A.1.2)), obtém-se o valor de Q

$$Q = (5,54 \cdot 75,18 + 91,6) \cdot 0,653 \qquad Q = 331,7 \text{ J}$$

A.2 Determinação dos volumes, das quantidades de matéria e das frações molares das substâncias

Conforme mencionado no Capítulo 8, no item 8.1, a aplicação numérica do cálculo das quantidades de substância utilizadas nos experimentos são descritas a seguir.

A partir do volume total da solução 5 formada por acetonitrila e dietilamina, descarta-se uma certa quantidade dessa solução, devido à limitação volumétrica do vaso Dewar. A quantidade de solução 5 é de 105 mL e descartando-se 5 mL dessa solução, através do ensaio volumétrico (bureta), o volume de 100 mL será retornado ao interior do Dewar, para a realização do ensaio 6. A equação que permite o cálculo da quantidade de matéria n_6 existente nesses 100 mL é

$$n_6 = n_{T5} \frac{V_6}{V_{T5}} \quad (\text{A.2.1})$$

em que n_{T5} é a quantidade de matéria da solução 5, V_6 são os 100 mL que farão parte do próximo ensaio e V_{T5} é o volume total da solução 5. O valor de n_6 é

$$n_6 = 1,779 \cdot \frac{100}{105} = 1,694 \text{ mol}$$

O volume de dietilamina V_{dietil} que será inserido na célula de vidro é de 10 mL e sua quantidade de matéria n_{dietil} é calculada pela equação

$$n_{dietil} = \frac{V_{dietil} \cdot d_{dietil}}{M_{dietil}} \quad (\text{A.2.2})$$

em que d_{dietil} é a densidade e M_{dietil} é a massa molar da dietilamina. Seu valor é

$$n_{dietil} = \frac{10,07001}{73,14} = 0,0957 \text{ mol.}$$

Após o procedimento de mistura a quantidade de matéria n_{T6} da solução 6 é

$$n_{T6} = n_6 + n_{dietil} = 1,790 \text{ mol.}$$

As frações molares da acetonitrila (x_1) e da dietilamina (x_2) para a solução de quantidade de matéria n_{T6} são calculadas como se segue:

A quantidade de matéria n_6 (1,694 mol) é a soma da quantidade de acetonitrila com a quantidade de dietilamina, cujo volume é de 100 mL, que é obtido pelo descarte de 5 mL da solução obtida no ensaio anterior (ensaio 5). Desses 100 mL, 78,4 mL são acetonitrila e 21,6 mL são dietilamina. Após a adição de 10 mL de dietilamina aos 100 mL da solução 5, será formada a solução 6 (ensaio 6) cujo volume é de 110 mL, dos quais 31,6 mL são de dietilamina. A quantidade de matéria n_{T6} (1,790 mol) foi calculada

anteriormente. Conhecendo-se os volumes da acetonitrila (78,4 mL) e da dietilamina (31,6) (que são apresentados na tabela (9.3.9) para todos os ensaios realizados na temperatura de 298,15 K) é possível calcular-se as quantidades de matéria de cada substância que compõe a solução 6, utilizando-se as expressões

$$n_{\text{aceto}} = \frac{V_{\text{aceto}} \cdot d_{\text{aceto}}}{M_{\text{aceto}}} = \frac{78,4 \cdot 0,7790}{41,05} = 1,487 \text{ mol}$$

e

$$n_{\text{dietil}} = \frac{V_{\text{dietil}} \cdot d_{\text{dietil}}}{M_{\text{dietil}}} = \frac{31,6 \cdot 0,7001}{73,14} = 0,303 \text{ mol.}$$

Para calcular-se as frações molares da acetonitrila (x_1) e da dietilamina (x_2) nessa solução utilizam-se as expressões

$$x_1 = \frac{n_{\text{aceto}}}{n_{T6}} = \frac{1,487}{1,790} = 0,83 \quad \text{e} \quad x_2 = \frac{n_{\text{dietil}}}{n_{T6}} = \frac{0,303}{1,790} = 0,17.$$

A.3 Cálculo da capacidade calorífica molar da solução Cp_M

A capacidade calorífica molar Cp_M da solução 6 é determinada pelo efeito térmico medido usando o procedimento da calorimetria reversa, citado no Capítulo 7. O cálculo é realizado pela equação

$$Cp_{M6} = \left(\frac{Q}{\Delta T_{\text{rever.6}}} - Cv \right) \frac{1}{n_{T6}} \quad (\text{A.3.1})$$

em que Q e Cv foram calculados no item A.1 deste Apêndice, $\Delta T_{\text{rever.6}}$ foi determinado pela calorimetria reversa e n_{T6} foi calculado no item A.2 deste Apêndice. O valor de $\Delta T_{\text{rever.6}}$, observado pela leitura do termograma gerado no experimento 6 é 1,181 K. Então

$$Cp_{M6} = \left(\frac{331,7}{1,181} - 91,6 \right) \frac{1}{1,790} = 105,73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A.4 Cálculo da capacidade calorífica molar da solução ideal Cp_M^{ideal} e capacidade calorífica molar em excesso Cp^E .

As equações para calcular capacidade calorífica molar da solução ideal Cp_M^{ideal} e capacidade calorífica molar em excesso Cp^E são

$$Cp_M^{ideal} = (1 - x_2)Cp_1 + x_2Cp_2 \quad (\text{A.4.1})$$

e

$$Cp^E = Cp_M - Cp_M^{ideal} \quad (\text{A.4.2})$$

em que x_2 é a fração molar da dietilamina (calculada no item A.2.A), Cp_1 é a capacidade calorífica molar da acetonitrila, Cp_2 é a capacidade calorífica molar da dietilamina e Cp_M é a capacidade calorífica molar da solução calculada no item A.3 deste Apêndice.

Portanto,

$$Cp_M^{ideal} = (1 - 0,170).91,4 + 0,170.169,2 = 104,60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e

$$Cp_6^E = 105,73 - 104,60 = 1,13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

A.5 Cálculo da entalpia molar em excesso h^E

A entalpia molar em excesso h^E é calculada através da equação

$$h_6^E = \frac{n_6}{n_{T6}} [h_5^E + Cp_5^E (T_6 - T_r)] - \left(Cp_{M6} + \frac{C_v}{n_{T6}} \right) \Delta T_{calor.6} + Cp_6^E (T_r - T_6) \quad (\text{A.5.1})$$

a partir das grandezas conhecidas da solução inicial e do efeito térmico observado pelo procedimento da calorimetria de mistura, apresentado no Capítulo 7. Os valores de h_5^E e Cp_5^E são obtidos nos cálculos realizados no ensaio número 5; n_6 e n_{T6} são calculados em A.2; Cp_{M6} e Cp_6^E são calculados no item A.4; Cv é calculado no item A.1; T_6 é a temperatura do ensaio 6 e é igual a 298,152 K e T_r é a temperatura de referência que é de 298,15 K; e finalmente, $\Delta T_{calor.6}$ é a variação da temperatura observada pelo procedimento de mistura da solução do Dewar (n_6) com a dietilamina contida na célula de vidro n_{dietil} . Substituindo-se esses valores na equação (A.5.1) tem-se

$$h_6^E = \frac{1,694}{1,790} [316,69 + 3,50(298,152 - 298,15)] - \left(105,73 + \frac{91,6}{1,790} \right) (-0,73) + 1,13(298,15 - 298,152)$$

$$h_6^E = 414,28 \text{ J mol}^{-1}.$$

APÊNDICE B

Exemplo de cálculo de h^E utilizando-se o modelo ERAS

Utilizando-se o ensaio de número 6 do sistema acetonitrila(A) / dietilamina(B), em que a fração molar da dietilamina é $x_B = 0,170$, será aplicado o modelo ERAS para a determinação da entalpia molar em excesso h^E referente a esse ensaio. Assim

$$x_A = 1 - 0,170 = 0,830. \text{ (B.1)}$$

B.1 Cálculo dos volumes característicos

Os volumes característicos V_A^* e V_B^* são calculados pela expressão

$$V_i^* = \left[\frac{(\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T}{1 + 4/3(\alpha_i - \alpha_i^*)} \right]^3 \cdot V_i \text{ (B.1.1)}$$

em que o índice i representa o componente puro. Os valores de α_A e α_B são obtidos na literatura (tabela 9.6.1). A temperatura T é 298,15 K. Os volumes molares da acetonitrila (V_A) e da dietilamina (V_B) são calculados pelas expressões

$$V_A = M_A d_A \quad \text{e} \quad V_B = M_B d_B \text{ (B.1.2)}$$

em que M_A e M_B são as massas molares da acetonitrila e da dietilamina e d_A e d_B são as densidades dessas substâncias, respectivamente. Esses valores são obtidos da literatura e estão na tabela (9.3.1). Os valores são

$$\begin{aligned} M_A &= 41,05 \text{ g mol}^{-1} & \text{e} & & M_B &= 73,14 \text{ g mol}^{-1} \\ d_A &= 0,7790 \text{ g cm}^{-3} & \text{e} & & d_B &= 0,7001 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

e os resultados das equações são

$$V_A = 52,70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{e} \quad V_B = 104,47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Para calcular os coeficientes de expansão térmica característicos da acetonitrila α_A^* e da dietilamina α_B^* utiliza-se a expressão

$$\alpha_i^* = \frac{\Delta v_i^*}{V_i^*} \frac{\Delta h_i^*}{R \cdot T^2} \left[\frac{(4K_i + 1)^{1/2} - 2K_i(4K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2K_i} \right]. \quad (\text{B.1.3})$$

Explicitando-se essa expressão em termos de V_i^* e substituindo-a na expressão (B.1.1) é possível encontrar-se os valores de α_A^* e α_B^* . Os valores das constantes de equilíbrio da acetonitrila K_A e da dietilamina K_B são obtidos pelo método de Nath – Bender (1981). A expressão é

$$K_{i(T)} = \exp \left[\left(\frac{s_i}{R} \right) + 1 - \left(\frac{h_i}{RT} \right) \right] \quad (\text{B.1.4})$$

em que s_i é a entropia molar de associação e h_i é a entalpia molar de associação. Para a acetonitrila a constante de equilíbrio $K_A = 0$, pois a acetonitrila não possui auto-associação. Para a dietilamina $S_B = -8,6 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $h_B = -4590,0 \text{ J.mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e a temperatura $T = 298,15 \text{ K}$. Então

$$K_{B(298,15)} = \exp \left[\left(\frac{-8,6}{8,314} \right) + 1 - \frac{(-4590)}{(8,314)(298,15)} \right]$$

$$K_{B(298,15)} = 6,1551.$$

O valor de $\Delta v_i^* = -4,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ é obtido na tabela (9.6.1). Então, o coeficiente de expansão térmica característico da dietilamina α_B^* é calculado. Assim

$$\alpha_B^* = 0,128 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Substituindo-se o valor de α_B^* na expressão (B.1.1) é possível obter-se o valor do volume característico V_B^* . Para calcular-se V_A^* , o valor de $\alpha_A^* = 0$. Então

$$V_A^* = 39,98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{e} \quad V_B^* = 77,66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

B.2 Cálculo das frações volumétricas

As frações volumétricas (ϕ_A e ϕ_B) e superficial (θ_B) são obtidas pelas expressões

$$\phi_A = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} \quad (\text{B.2.1}),$$

$$\phi_B = \frac{x_B V_B^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} \quad (\text{B.2.2})$$

e

$$\theta_B = \frac{\phi_B S_B}{\phi_A S_A + \phi_B S_B} \quad (\text{B.2.3})$$

em que

$$\begin{array}{ll} x_A = 0,830 & x_B = 0,170 \\ V_A^* = 40,07 \text{ cm}^3 / \text{mol} & V_B^* = 77,66 \text{ cm}^3 / \text{mol} \\ S_A = 15,19 \text{ (nm)}^{-1} & S_B = 14,19 \text{ (nm)}^{-1} \end{array}$$

Os valores de S_A e S_B forma obtidos da literatura (Torres / Francesconi (2002)) e são apresentados na tabela (9.6.1). Substituindo-se esses valores nas equações acima tem-se

$$\begin{array}{ll} \phi_A = 0,7168 & \theta_B = 0,2696 \\ \phi_B = 0,2832. & \end{array}$$

As frações volumétricas dos monômeros (φ_{A1} e φ_{B1}) são obtidas através da resolução do sistema de equações abaixo

$$\phi_A = \frac{\varphi_{A1}}{(1 - K_A \varphi_{A1})^2} \left[1 + \frac{V_A K_{AB} \varphi_{B1}}{V_B (1 - K_B \varphi_{B1})} \right] \quad (\text{B.2.4})$$

$$\phi_B = \frac{\varphi_{B1}}{(1 - K_B \varphi_{B1})^2} \left[1 + \frac{K_{AB} \cdot \varphi_{A1}}{(1 - K_A \cdot \varphi_{A1})} \right] \quad (\text{B.2.5})$$

em que

$$\begin{aligned} K_A &= 0 & V_A &= 52,82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ K_B &= 6,1551 \text{ (Nath - Bender)} & V_B &= 104,42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ K_{AB} &= 2,65 \text{ (otimização pelo método iterativo apresentado no Capítulo 9)} \end{aligned}$$

Para

$$\text{solução} \quad \phi_A = 0,7168 \quad \text{e} \quad \phi_B = 0,2832$$

$$\text{"B" puro} \quad \phi_A = 0 \quad \text{e} \quad \phi_B = 1$$

e resolvendo-se o sistema para os dois casos, tem-se

$$\text{solução} \quad \varphi_{A1} = 0,5886 \quad \text{e} \quad \varphi_{B1} = 0,0761$$

$$\text{"B" puro} \quad \varphi_{B1}^0 = 0,1089.$$

B.3 Cálculo dos volumes reduzidos $\tilde{V}_A$ e $\tilde{V}_B$ das substâncias puras

Os volumes reduzidos da acetonitrila $\tilde{V}_A$ e da dietilamina $\tilde{V}_B$ são calculados pela expressão

$$V_i = V_i^* \cdot \tilde{V}_i. \quad (\text{B.3.1})$$

em que V_A , V_B , V_A^* e V_B^* são calculados no item B.1 deste Apêndice. Então

$$\tilde{V}_A = \frac{52,70}{39,98} = 1,3182$$

e

$$\tilde{V}_B = \frac{104,47}{77,66} = 1,3445.$$

B.4 Cálculo das pressões características P_A^* e P_B^* das substâncias puras

Os valores das pressões características da acetonitrila P_A^* e da dietilamina P_B^* são obtidas pela expressão

$$P_i^* = \frac{\alpha_i - \alpha_i^*}{\left(k_i - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)} T \tilde{V}_i^2 \quad (\text{B.4.1})$$

Os dados necessários para calcular as pressões características P_A^* e P_B^* foram calculados nos itens anteriores neste apêndice, com exceção dos coeficientes de compressibilidade κ_A e κ_B da acetonitrila e da dietilamina, respectivamente, que são obtidos na literatura e estão na tabela (9.6.1). O valor de $\kappa_A = 10,70 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ e $\kappa_B = 14,71 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$. Assim,

$$P_A^* = \left(\frac{0,128 \cdot 10^{-4} - 0}{(10,7 \cdot 10^{-4} - 0)} \right) 298,15 \cdot (1,3182)^2$$

$$P_A^* = 662,4 \text{ J cm}^{-3}$$

$$P_B^* = \frac{15,30 \cdot 10^{-4} - 0,128 \cdot 10^{-4}}{\left(14,71 \cdot 10^{-4} - 0,128 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15 \frac{(-4,7)}{(-8500)} \right)} \cdot 298,15 \cdot (1,3445)^2$$

$$P_B^* = 556,73 \text{ J cm}^{-3}.$$

B.5 Cálculo das temperaturas características T_A^* e T_B^* das substâncias puras

As temperaturas características da acetonitrila T_A^* e da dietilamina T_B^* são calculadas pela expressão

$$T_i^* = \frac{\tilde{V}_i^{4/3}}{\left(\tilde{V}_i^{1/3} - 1\right)} T \quad (\text{B.5.1})$$

em que $\tilde{V}_A = 1,3182$, $\tilde{V}_B = 1,3445$ e $T = 298,15$ K. Então

$$T_A^* = 4465,88 \text{ K} \quad \text{e} \quad T_B^* = 4264,53 \text{ K}.$$

B.6 Cálculo da pressão característica P_M^* e da temperatura característica T_M^* da solução

A pressão e a temperatura características da solução são calculadas pelas expressões

$$P_M^* = P_A^* \phi_A + P_B^* \phi_B - \phi_A \theta_B \chi_{AB} \quad (\text{B.6.1})$$

e

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{\frac{P_A^* \phi_A}{T_A^*} + \frac{P_B^* \phi_B}{T_B^*}} \quad (\text{B.6.2})$$

em que os dados necessários para calcular-se a pressão e volume característicos da solução são mencionados nos itens anteriores deste Apêndice, com exceção do parâmetro ajustável de interação física χ_{AB} , que é obtido pelo método iterativo de otimização (apresentado no Capítulo 9). Para o sistema acetonitrila / dietilamina a temperatura de 298,15 K, esse parâmetro é 70,0 J cm⁻³. Assim,

$$P_M^* = 662,4.0,7168 + 556,73.0,2832 - 0,7168.0,2696.70 \quad P_M^* = 618,88 \text{ J cm}^{-3}$$

e

$$T_M^* = \frac{618,89}{\frac{662,4 \cdot 0,7168}{4465,88} + \frac{556,73 \cdot 0,2832}{4264,53}} \quad T_M^* = 4375,37 \text{ K.}$$

B.7 Cálculo da pressão reduzida $\tilde{P}_M$ e da temperatura reduzida $\tilde{T}_M$ da solução

A expressão que calcula a pressão reduzida da solução $\tilde{P}_M$ é

$$\tilde{P}_M = \frac{P_M}{P_M^*} \quad (\text{B.7.1})$$

em que P_M é a pressão do experimento que é de 0,1013 J / cm³ (1,0133 bar) e a P_M^* é calculada pela expressão (B.6.1). Então

$$\tilde{P}_M = \frac{0,1013}{618,88} = 0,000164.$$

Para a temperatura reduzida da solução $\tilde{T}_M$ a expressão é

$$\tilde{T}_M = \frac{T_M}{T_M^*} \quad (\text{B.7.2})$$

em que T_M é a temperatura do experimento que é de 298,15 K e a T_M^* é calculada pela expressão (B.6.2). Então

$$\tilde{T}_M = \frac{298,15}{4375,37} = 0,06814.$$

B.8 Cálculo do volume reduzido da solução $\tilde{V}_M$

O valor do volume reduzido da solução $\tilde{V}_M$ é obtido pela expressão

$$T_i^* = \frac{\tilde{V}_i^{4/3}}{\left(\tilde{V}_i^{1/3} - 1\right)} \cdot T. \quad (\text{B.5.1})$$

Essa expressão já foi mencionada no item B.5 deste Apêndice, para o cálculo das temperaturas características das substâncias acetonitrila e dietilamina. Ela pode ser usada para calcular o volume reduzido da solução, em que o índice i pode ser substituído por M. Então a equação torna-se

$$T_M^* = \frac{\tilde{V}_M^{4/3}}{\left(\tilde{V}_M^{1/3} - 1\right)} \cdot T. \quad (\text{B.8.2})$$

Substituindo-se o valor de T_M^* por 4375,37 K, calculado pela equação (B.6.2), T por 298,15 K, a expressão (B.8.2) torna-se

$$4375,37 = \frac{\tilde{V}_M^{4/3}}{\left(\tilde{V}_M^{1/3} - 1\right)} \cdot 298,15 \quad (\text{B.8.3})$$

Resolvendo-se essa equação, é possível encontrar-se uma equação de quarto grau, que pode ser calculada utilizando-se, por exemplo, o MatLab, que é um programa que permite cálculos numéricos para usos científico e tecnológico. A expressão de quarto grau obtida para esse ensaio é

$$\tilde{V}_M^4 - 44,0252\tilde{V}_M^3 + 646,076\tilde{V}_M^2 - 3160,41\tilde{V}_M + 3160,41 = 0. \quad (\text{B.8.4})$$

Como a equação é de quarto grau, são obtidos quatro valores como raízes, em que duas são imaginárias (complexas) e duas são reais. Seus valores são

$$\tilde{V}_{M1} = 1,3297 \quad \text{e} \quad \tilde{V}_{M2} = 7,002.$$

Como os valores dos volumes reduzidos das substâncias acetonitrila e dietilamina puras são respectivamente, 1,3182 e 1,3445, espera-se que o valor do volume reduzido da solução $\tilde{V}_M$ esteja entre esses dois valores. Portanto, escolhe-se o valor de $\tilde{V}_M = 1,3297$ para a realização dos cálculos.

B.9 Cálculo das contribuições físicas e químicas para o volume molar em excesso

As expressões abaixo calculam as contribuições físicas e químicas para o volume molar em excesso, que somadas, resultam no valor do volume molar em excesso do modelo ERAS para o presente ensaio.

$$V_{\text{Fis.}}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \left(\tilde{V} - \phi_A \tilde{V}_A - \phi_B \tilde{V}_B \right) \quad (\text{B.9.1})$$

e

$$v_{\text{Quim.}}^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* \tilde{V}_M (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \frac{\phi_{B1} (1 - K_A \phi_{A1})}{\left(\frac{V_A^*}{V_B^*} \right) (1 - K_B \phi_{B1}) + K_{AB} \phi_{B1}} \quad (\text{B.9.2})$$

Substituindo-se os valores nas expressões (B.9.1) e (B.9.2), obtidos nos itens B.1 à B.8 deste Apêndice, tem-se

$$v_{\text{Fis.}}^E = (0,83.39,98 + 0,17.77,66)(1,3297 - 0,7168.1,3182 - 0,2832.1,3445) \quad (\text{B.9.3})$$

$$v_{\text{Fis.}}^E = 0,18449 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$v_{\text{Quim.}}^E = 0,17.6,1551.(-4,7).1,3297(0,0762 - 0,1089) + 0,83.2,65.(-4,7).1,3297. \frac{0,0762}{\left(\frac{39,98}{77,66} \right) (1 - 6,1551.0,0762) + 2,65.0,0762} \quad (\text{B.9.4})$$

$$v_{Quim.}^E = -0,4625 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

O volume molar em excesso calculado através do modelo ERAS para o ensaio 6 deste trabalho é obtido pela soma das equações (B.9.3) e (B.9.4). Assim

$$v_{ERAS}^E = v_{Fis.}^E + v_{Quim.}^E \quad (\text{B.9.5})$$

$$v_{ERAS}^E = 0,18449 + (-0,4625)$$

$$v_{ERAS}^E = -0,278 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

B.10 Cálculo das contribuições físicas e químicas para a entalpia molar em excesso

As expressões abaixo calculam as contribuições físicas e químicas para entalpia molar em excesso, que somadas, resultam no valor da entalpia molar em excesso do modelo ERAS para o presente ensaio.

$$h_{Fis.}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \left(\frac{\phi_A p_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B p_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{p_M^*}{\tilde{V}_M} \right) \quad (\text{B.10.1})$$

e

$$h_{Quim.}^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta h_B^* (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\phi_{B1} (1 - K_A \phi_{A1})}{\left(\frac{V_A^*}{V_B^*} \right) (1 - K_B \phi_{B1}) + K_{AB} \phi_{B1}} - \frac{p_M^* V_C^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (\text{B.10.2})$$

Substituindo-se os valores nas expressões (B.10.1) e (B.10.2), obtidos nos itens B.1 à B.9 deste Apêndice, tem-se

$$h_{Fis.}^E = (0,83.39,98 + 0,17.77,66) \left(\frac{0,7168.662,40}{1,3182} + \frac{0,2832.556,73}{1,3445} - \frac{618,88}{1,3298} \right) \quad (\text{B.10.3})$$

$$h_{Fis.}^E = 554,9 \text{ J mol}^{-1}$$

$$h_{Quim}^E = 0,176,1551(-8500)(0,0762-0,1089) + \\ + 0,83.2,65.(-4300) \cdot \frac{0,0762}{\left(\frac{39,98}{77,66}\right) \cdot (1-6,1551 \cdot 0,0762) + 2,65 \cdot 0,0762} - \frac{61888 \cdot (-0,4625)}{(1,3298)^2}$$

(B.10.4)

$$h_{Quim.}^E = -123,4 \text{ J mol}^{-1}$$

A entalpia molar em excesso calculada através do modelo ERAS para o ensaio 6 deste trabalho é obtida pela soma das equações (B.10.3) e (B.10.4). Assim

$$h_{ERAS}^E = h_{Fis.}^E + h_{Quim.}^E \quad (\text{B.10.5})$$

$$h_{ERAS}^E = 554,9 + (-123,4)$$

$$h_{ERAS}^E = 431,6 \text{ J mol}^{-1}.$$

No Apêndice C são apresentados os resultados, calculados através de uma planilha eletrônica, para todos os ensaios realizados no sistema acetonitrila / dietilamina à temperatura de 298,15 K.

APÊNDICE C

Resultados das grandezas termofísicas nas equações do modelo ERAS

Neste Apêndice são apresentados os resultados, calculados através de uma planilha eletrônica (Microsoft – EXCEL), para todos os ensaios realizados para o sistema acetonitrila / dietilamina à temperatura de 298,15 K. As grandezas com índice *a* são referentes a acetonitrila e as grandezas com índice *d* são referentes a dietilamina.

V_A^*	40,06870893	S_{aceto}	15,19	P_a^*	662,404431	T_a^*	4465,882674
V_D^*	77,66216051	S_{dietil}	14,19	P_d^*	556,726154	T_d^*	4264,525265
α_{aceto}	0,001368	K_{aceto}	0,00107	α_{dietil}	0,00153	K_{dietil}	0,001471
α^*_{aceto}	0			α^*_{dietil}	0,00001278		
$\Phi^{\circ}_{\text{dietil}}$	0,108862141	P_{a+d}	0,1013				
		T_{a+d}	298,15				
Φ_{aceto}	Φ_{dietil}	θ_{dietil}	P_{a+d}^*	T_{a+d}^*	$\tilde{P}_{a+d}$	$\tilde{T}_{a+d}$	$\tilde{V}_{a+d}$
0,9533955	0,04660452	0,0436704	654,56488	4448,2705	0,00015476	0,0670261	1,3205
0,9089178	0,091082182	0,08559926	647,33283	4431,9745	0,00015649	0,0672725	1,3225
0,8664741	0,133525931	0,12584174	640,66094	4417,7289	0,00015812	0,0674894	1,3243
0,825975	0,174025025	0,16445253	634,50541	4405,1839	0,00015965	0,0676816	1,3259
0,7873349	0,212665149	0,20148568	628,82578	4394,0647	0,00016109	0,0678529	1,3273
0,7168232	0,283176803	0,2695597	618,95293	4375,6433	0,00016366	0,0681386	1,3296
0,6525395	0,347460511	0,33218471	610,51195	4360,6615	0,00016593	0,0683727	1,3316
0,5939486	0,40605144	0,38973823	603,2897	4348,2898	0,00016791	0,0685672	1,3332
0,5405587	0,459441339	0,44258149	597,10457	4337,9442	0,00016965	0,0687307	1,3346
0,4919184	0,508081612	0,49105831	591,802	4329,2014	0,00017117	0,0688695	1,3358
0,4476137	0,552386259	0,53549446	587,25058	4321,7472	0,0001725	0,0689883	1,3368
0,4072653	0,592734662	0,5761973	583,33869	4315,3433	0,00017366	0,0690907	1,3377
0,3705258	0,62947423	0,61345582	579,9716	4309,806	0,00017466	0,0691794	1,3384
0,3370771	0,662922877	0,64754083	577,0689	4304,991	0,00017554	0,0692568	1,3391
0,3066286	0,693371352	0,67870535	574,56241	4300,7836	0,00017631	0,0693246	1,3397
0,266855	0,733145016	0,7196121	571,48468	4295,5238	0,00017726	0,0694095	1,3404
0,2322155	0,767784534	0,75542226	568,98683	4291,1473	0,00017804	0,0694803	1,3410
0,2020534	0,797946567	0,78674401	566,95131	4287,4819	0,00017867	0,0695397	1,3415
0,1757947	0,824205264	0,81411943	565,28559	4284,3952	0,0001792	0,0695898	1,3419
0,1529377	0,847062273	0,83803011	563,9167	4281,7839	0,00017964	0,0696322	1,3423
0,1330444	0,866955622	0,85890262	562,787	4279,5662	0,00018	0,0696683	1,3426
0,1157324	0,884267579	0,87711391	561,85082	4277,6765	0,0001803	0,0696991	1,3429
0,1006684	0,899331591	0,89299639	561,07186	4276,0618	0,00018055	0,0697254	1,3431
0,0875616	0,912438405	0,90684259	560,42119	4274,6786	0,00018076	0,0697479	1,3433
0,0761586	0,923841441	0,9189096	559,87566	4273,4915	0,00018093	0,0697673	1,3435
0,0662385	0,933761518	0,929423	559,41667	4272,4707	0,00018108	0,069784	1,3436
0,057609	0,942390996	0,93858052	559,02923	4271,5917	0,00018121	0,0697983	1,3437
0,0501026	0,949897405	0,94655527	558,70117	4270,8337	0,00018131	0,0698107	1,3438
0,0435734	0,95642662	0,9534987	558,42261	4270,1794	0,0001814	0,0698214	1,3439
0,0378944	0,962105637	0,95954318	558,18548	4269,6141	0,00018148	0,0698307	1,3440
0,032955	0,967045001	0,96480433	557,98312	4269,1251	0,00018155	0,0698387	1,3441
0,0286591	0,971340924	0,96938309	557,81008	4268,702	0,0001816	0,0698456	1,3441
0,0249229	0,975077132	0,97336754	557,66182	4268,3355	0,00018165	0,0698516	1,3442

V_a	52,82	V_d	104,42	Δv_a^*	0
K_a	0	K_d	6,1551	Δv_d^*	-4,7
d_{aceto}	0,779	$d_{diethyl}$	0,7001	Δh_a^*	0
				Δh_d^*	-8500
$\tilde{V}_a$	1,31823564	K_{a+d}	2,65	Δv_{a+d}^*	-3,8
$\tilde{V}_d$	1,3445415	χ_{a+d}	70	Δh_{a+d}^*	-4300

x_2	φ_{DI}	V_p^e	V_c^e	V_{ERAS}^e	H_p^e	H_c^e	H_{ERAS}^e
0,02459992	0,02932729	0,04307148	-0,1493099	-0,1062384	109,9	-33,6	76,4
0,04916003	0,04485687	0,0789031	-0,2460957	-0,1671926	208,2	-57,9	150,4
0,0736513	0,05503015	0,10870407	-0,3159331	-0,207229	295,9	-76,9	219,0
0,09804502	0,06239406	0,13343801	-0,3685317	-0,2350937	373,8	-92,3	281,5
0,12231294	0,06804908	0,15388312	-0,4088887	-0,2550055	442,9	-104,9	338,0
0,16930931	0,0761276	0,18379646	-0,4629479	-0,2791514	554,8	-123,4	431,5
0,21551565	0,08183031	0,20328847	-0,4940853	-0,2907969	640,0	-135,7	504,3
0,26074783	0,08610307	0,21495891	-0,5094848	-0,2945259	702,3	-143,3	559,1
0,30483802	0,08943387	0,22071087	-0,5136072	-0,2928964	745,3	-147,3	598,0
0,34763681	0,09210472	0,22197162	-0,5094772	-0,2875056	771,8	-148,5	623,3
0,38901475	0,09429196	0,21983255	-0,4992678	-0,2794353	784,6	-147,6	637,1
0,42886327	0,09611256	0,21514094	-0,4846031	-0,2694621	786,0	-144,9	641,1
0,467095	0,09764763	0,20856202	-0,466729	-0,258167	778,1	-140,9	637,2
0,50364355	0,09895554	0,20062218	-0,4466185	-0,2459964	762,6	-136,0	626,7
0,53846283	0,10007951	0,1917398	-0,4250392	-0,2332994	741,3	-130,3	610,9
0,58634249	0,10146171	0,17768918	-0,3919789	-0,2142897	702,0	-121,3	580,7
0,63043211	0,10259392	0,16311012	-0,3584918	-0,1953817	656,5	-111,7	544,8
0,67078486	0,10353063	0,14856454	-0,3255961	-0,1770316	607,6	-102,0	505,6
0,70751183	0,10431183	0,13444023	-0,2939886	-0,1595484	557,5	-92,6	464,9
0,74076932	0,10496758	0,1209948	-0,2641241	-0,1431293	507,7	-83,5	424,2
0,77074676	0,10552101	0,10838874	-0,2362759	-0,1278872	459,5	-74,9	384,6
0,79765572	0,10599015	0,09671055	-0,2105819	-0,1138714	413,7	-67,0	346,7
0,82172044	0,10638934	0,08599609	-0,1870811	-0,101085	370,7	-59,6	311,0
0,84316993	0,10673006	0,07624358	-0,1657411	-0,0894975	330,8	-52,9	277,9
0,86223168	0,10702165	0,06742501	-0,1464809	-0,0790559	294,2	-46,9	247,4
0,8791268	0,10727175	0,05949498	-0,1291871	-0,0696921	260,9	-41,4	219,6
0,89406653	0,10748668	0,05239724	-0,1137268	-0,0613296	230,8	-36,5	194,3
0,90724987	0,10767168	0,04606967	-0,0999575	-0,0538878	203,7	-32,1	171,6
0,91886205	0,10783114	0,04044782	-0,0877335	-0,0472857	179,4	-28,2	151,2
0,92907388	0,10796876	0,03546749	-0,0769115	-0,041444	157,8	-24,7	133,0
0,93804151	0,10808764	0,03106651	-0,0673535	-0,036287	138,5	-21,7	116,9
0,94590677	0,10819043	0,02718584	-0,0589294	-0,0317435	121,5	-19,0	102,5
0,95279763	0,10827937	0,02377033	-0,0515177	-0,0277474	106,4	-16,6	89,8

APÊNDICE D

Tabela D.4.1 – Valores calculados das incertezas para o sistema água / etanol a 298,15 K e pressão atmosférica.

$\delta n_{\text{água}}$	$\pm 0,0028$	δC_V	$\pm 0,3174$
δn_{etanol}	$\pm 0,0009$	δQ	$\pm 2,5931$
		δn	$\pm 0,0029$

x_2	δx_2	δC_{pM}	δC_{pM}^{ideal}	δC_p^E	δh^E
0,0145	$\pm 0,0001$	$\pm 0,5473$	$\pm 0,0290$	$\pm 0,5481$	$\pm 1,1641$
0,0293	$\pm 0,0002$	$\pm 0,5788$	$\pm 0,0586$	$\pm 0,5817$	$\pm 1,4636$
0,0443	$\pm 0,0002$	$\pm 0,6077$	$\pm 0,0886$	$\pm 0,6141$	$\pm 1,7342$
0,0758	$\pm 0,0002$	$\pm 0,6612$	$\pm 0,1516$	$\pm 0,6784$	$\pm 2,1946$
0,1082	$\pm 0,0002$	$\pm 0,7331$	$\pm 0,2164$	$\pm 0,7644$	$\pm 2,4842$
0,1413	$\pm 0,0002$	$\pm 0,8144$	$\pm 0,2825$	$\pm 0,8620$	$\pm 2,3896$
0,1749	$\pm 0,0002$	$\pm 0,8963$	$\pm 0,3498$	$\pm 0,9621$	$\pm 2,5417$
0,2090	$\pm 0,0003$	$\pm 0,9357$	$\pm 0,4181$	$\pm 1,0249$	$\pm 2,3608$
0,2434	$\pm 0,0003$	$\pm 0,9719$	$\pm 0,4869$	$\pm 1,0870$	$\pm 2,4886$
0,2780	$\pm 0,0003$	$\pm 1,0139$	$\pm 0,5560$	$\pm 1,1563$	$\pm 2,3079$
0,3286	$\pm 0,0003$	$\pm 1,0518$	$\pm 0,6572$	$\pm 1,2402$	$\pm 2,4490$
0,3937	$\pm 0,0004$	$\pm 1,0980$	$\pm 0,7874$	$\pm 1,3512$	$\pm 2,2840$
0,4569	$\pm 0,0005$	$\pm 1,1412$	$\pm 0,9139$	$\pm 1,4620$	$\pm 2,4187$
0,5173	$\pm 0,0006$	$\pm 1,1919$	$\pm 1,0347$	$\pm 1,5783$	$\pm 2,2455$
0,5742	$\pm 0,0006$	$\pm 1,2457$	$\pm 1,1483$	$\pm 1,6942$	$\pm 2,3924$
0,6269	$\pm 0,0007$	$\pm 1,2936$	$\pm 1,2537$	$\pm 1,8015$	$\pm 2,2336$
0,6751	$\pm 0,0008$	$\pm 1,3380$	$\pm 1,3503$	$\pm 1,9009$	$\pm 2,3964$
0,7188	$\pm 0,0009$	$\pm 1,3697$	$\pm 1,4376$	$\pm 1,9856$	$\pm 2,2479$
0,7578	$\pm 0,0011$	$\pm 1,8754$	$\pm 1,5156$	$\pm 2,4113$	$\pm 2,4252$
0,7924	$\pm 0,0011$	$\pm 2,0028$	$\pm 1,5848$	$\pm 2,5540$	$\pm 2,2822$
0,8228	$\pm 0,0012$	$\pm 1,9301$	$\pm 1,6456$	$\pm 2,5363$	$\pm 2,5223$
0,8492	$\pm 0,0013$	$\pm 1,9484$	$\pm 1,6985$	$\pm 2,5848$	$\pm 2,2690$
0,8722	$\pm 0,0014$	$\pm 1,9844$	$\pm 1,7443$	$\pm 2,6420$	$\pm 2,5800$
0,8919	$\pm 0,0014$	$\pm 2,0074$	$\pm 1,7838$	$\pm 2,6854$	$\pm 2,2242$
0,9088	$\pm 0,0015$	$\pm 2,0329$	$\pm 1,8175$	$\pm 2,7269$	$\pm 2,5475$
0,9232	$\pm 0,0015$	$\pm 2,0565$	$\pm 1,8463$	$\pm 2,7637$	$\pm 2,1946$
0,9354	$\pm 0,0015$	$\pm 2,0703$	$\pm 1,8708$	$\pm 2,7904$	$\pm 2,5304$
0,9458	$\pm 0,0016$	$\pm 2,0889$	$\pm 1,8915$	$\pm 2,8181$	$\pm 2,1814$
0,9545	$\pm 0,0016$	$\pm 2,0994$	$\pm 1,9090$	$\pm 2,8376$	$\pm 2,5347$
0,9619	$\pm 0,0016$	$\pm 2,1000$	$\pm 1,9238$	$\pm 2,8480$	$\pm 2,1844$
0,9681	$\pm 0,0017$	$\pm 2,1087$	$\pm 1,9362$	$\pm 2,8628$	$\pm 2,5546$
0,9733	$\pm 0,0017$	$\pm 2,1114$	$\pm 1,9467$	$\pm 2,8719$	$\pm 2,2009$
0,9777	$\pm 0,0017$	$\pm 2,1116$	$\pm 1,9554$	$\pm 2,8779$	$\pm 2,5892$

Tabela D.4.2 – Valores calculados das incertezas para o sistema água / acetona a 298,15 K e pressão atmosférica.

$\delta n_{\text{água}}$	$\pm 0,0028$	δC_v	$\pm 0,3737$
$\delta n_{\text{acetona}}$	$\pm 0,0007$	δQ	$\pm 2,4133$
		δn	$\pm 0,0028$

x_2	δx_2	δC_{pM}	δC_{pM}^{ideal}	δC_p^E	δh^E
0,0393	$\pm 0,0001$	$\pm 0,4781$	$\pm 0,0787$	$\pm 0,4845$	$\pm 1,7108$
0,0815	$\pm 0,0002$	$\pm 0,5660$	$\pm 0,1630$	$\pm 0,5890$	$\pm 1,9561$
0,1262	$\pm 0,0002$	$\pm 0,7507$	$\pm 0,2524$	$\pm 0,7920$	$\pm 2,2713$
0,1732	$\pm 0,0002$	$\pm 0,8204$	$\pm 0,3464$	$\pm 0,8905$	$\pm 2,0287$
0,2220	$\pm 0,0003$	$\pm 0,9477$	$\pm 0,4439$	$\pm 1,0465$	$\pm 2,1875$
0,2721	$\pm 0,0003$	$\pm 1,0769$	$\pm 0,5442$	$\pm 1,2066$	$\pm 1,9312$
0,3230	$\pm 0,0004$	$\pm 1,2382$	$\pm 0,6459$	$\pm 1,3966$	$\pm 2,1057$
0,3740	$\pm 0,0005$	$\pm 1,3612$	$\pm 0,7480$	$\pm 1,5532$	$\pm 1,9315$
0,4246	$\pm 0,0006$	$\pm 1,5071$	$\pm 0,8493$	$\pm 1,7299$	$\pm 2,2051$
0,4742	$\pm 0,0006$	$\pm 1,4743$	$\pm 0,9484$	$\pm 1,7530$	$\pm 2,0656$
0,5223	$\pm 0,0007$	$\pm 1,4345$	$\pm 1,0445$	$\pm 1,7745$	$\pm 2,3868$
0,5683	$\pm 0,0008$	$\pm 1,5890$	$\pm 1,1366$	$\pm 1,9537$	$\pm 2,2958$
0,6119	$\pm 0,0009$	$\pm 1,3821$	$\pm 1,2238$	$\pm 1,8461$	$\pm 2,6155$
0,6528	$\pm 0,0010$	$\pm 1,4774$	$\pm 1,3057$	$\pm 1,9717$	$\pm 2,4204$
0,6909	$\pm 0,0011$	$\pm 1,5063$	$\pm 1,3817$	$\pm 2,0440$	$\pm 2,7589$
0,7259	$\pm 0,0012$	$\pm 1,4937$	$\pm 1,4518$	$\pm 2,0830$	$\pm 2,5023$
0,7579	$\pm 0,0013$	$\pm 1,5696$	$\pm 1,5158$	$\pm 2,1820$	$\pm 2,8370$
0,7869	$\pm 0,0014$	$\pm 1,5965$	$\pm 1,5738$	$\pm 2,2418$	$\pm 2,5475$
0,8131	$\pm 0,0016$	$\pm 2,1548$	$\pm 1,6261$	$\pm 2,6995$	$\pm 2,9031$
0,8365	$\pm 0,0017$	$\pm 2,2572$	$\pm 1,6730$	$\pm 2,8096$	$\pm 2,6051$
0,8573	$\pm 0,0018$	$\pm 2,3004$	$\pm 1,7147$	$\pm 2,8691$	$\pm 2,9481$
0,8760	$\pm 0,0018$	$\pm 2,3679$	$\pm 1,7516$	$\pm 2,9453$	$\pm 2,5937$
0,8920	$\pm 0,0019$	$\pm 2,4343$	$\pm 1,7842$	$\pm 3,0182$	$\pm 2,9230$
0,9064	$\pm 0,0020$	$\pm 2,4926$	$\pm 1,8128$	$\pm 3,0821$	$\pm 2,5642$
0,9190	$\pm 0,0020$	$\pm 2,5431$	$\pm 1,8379$	$\pm 3,1378$	$\pm 2,9045$

Tabela D.4.3 – Valores calculados das incertezas para o sistema acetonitrila / dietilamina a 288,15 K e pressão atmosférica.

$\delta n_{\text{acetonitrila}}$	$\pm 0,0010$	δC_v	$\pm 0,2109$
$\delta n_{\text{dietilamina}}$	$\pm 0,0005$	δQ	$\pm 1,2838$
		δn	$\pm 0,0011$

x_2	δx_2	δC_{p_M}	$\delta C_{p_M}^{ideal}$	δC_p^E	δh^E
0,0247	$\pm 0,0003$	$\pm 1,7881$	$\pm 0,0494$	$\pm 1,7888$	$\pm 1,6678$
0,0494	$\pm 0,0003$	$\pm 1,6136$	$\pm 0,0987$	$\pm 1,6166$	$\pm 1,8990$
0,0739	$\pm 0,0003$	$\pm 1,6899$	$\pm 0,1479$	$\pm 1,6963$	$\pm 2,2149$
0,0984	$\pm 0,0003$	$\pm 1,5991$	$\pm 0,1968$	$\pm 1,6112$	$\pm 2,3243$
0,1228	$\pm 0,0003$	$\pm 1,7459$	$\pm 0,2455$	$\pm 1,7631$	$\pm 2,5919$
0,1699	$\pm 0,0003$	$\pm 2,0577$	$\pm 0,3397$	$\pm 2,0856$	$\pm 2,9015$
0,2161	$\pm 0,0003$	$\pm 1,9019$	$\pm 0,4323$	$\pm 1,9505$	$\pm 3,2692$
0,2614	$\pm 0,0003$	$\pm 2,4044$	$\pm 0,5228$	$\pm 2,4606$	$\pm 3,4062$
0,3056	$\pm 0,0004$	$\pm 2,9692$	$\pm 0,6111$	$\pm 3,0314$	$\pm 3,7664$
0,3484	$\pm 0,0004$	$\pm 2,4148$	$\pm 0,6968$	$\pm 2,5133$	$\pm 3,7561$
0,3898	$\pm 0,0004$	$\pm 2,9497$	$\pm 0,7796$	$\pm 3,0510$	$\pm 4,1324$
0,4297	$\pm 0,0005$	$\pm 3,5009$	$\pm 0,8593$	$\pm 3,6048$	$\pm 3,9473$
0,4679	$\pm 0,0005$	$\pm 3,6867$	$\pm 0,9358$	$\pm 3,8036$	$\pm 4,3455$
0,5044	$\pm 0,0005$	$\pm 4,7487$	$\pm 1,0089$	$\pm 4,8546$	$\pm 4,1370$
0,5392	$\pm 0,0006$	$\pm 4,2194$	$\pm 1,0785$	$\pm 4,3551$	$\pm 4,5395$
0,5871	$\pm 0,0006$	$\pm 3,1781$	$\pm 1,1742$	$\pm 3,3880$	$\pm 4,2792$
0,6312	$\pm 0,0006$	$\pm 3,9816$	$\pm 1,2623$	$\pm 4,1769$	$\pm 4,6935$
0,6715	$\pm 0,0007$	$\pm 6,7285$	$\pm 1,3429$	$\pm 6,8612$	$\pm 4,4827$
0,7081	$\pm 0,0008$	$\pm 7,0208$	$\pm 1,4163$	$\pm 7,1623$	$\pm 4,9295$
0,7414	$\pm 0,0008$	$\pm 8,6631$	$\pm 1,4827$	$\pm 8,7891$	$\pm 4,6695$
0,7713	$\pm 0,0009$	$\pm 5,3733$	$\pm 1,5426$	$\pm 5,5904$	$\pm 5,1100$
0,7981	$\pm 0,0009$	$\pm 8,6748$	$\pm 1,5963$	$\pm 8,8204$	$\pm 4,8399$
0,8222	$\pm 0,0009$	$\pm 8,0004$	$\pm 1,6443$	$\pm 8,1676$	$\pm 5,3408$
0,8436	$\pm 0,0010$	$\pm 6,8716$	$\pm 1,6871$	$\pm 7,0757$	$\pm 4,9995$
0,8626	$\pm 0,0010$	$\pm 6,4361$	$\pm 1,7252$	$\pm 6,6633$	$\pm 5,4861$
0,8794	$\pm 0,0010$	$\pm 6,4467$	$\pm 1,7589$	$\pm 6,6824$	$\pm 5,1240$
0,8944	$\pm 0,0010$	$\pm 6,2860$	$\pm 1,7887$	$\pm 6,5355$	$\pm 5,6333$
0,9075	$\pm 0,0011$	$\pm 6,1012$	$\pm 1,8150$	$\pm 6,3654$	$\pm 5,2635$
0,9191	$\pm 0,0011$	$\pm 6,1853$	$\pm 1,8382$	$\pm 6,4526$	$\pm 5,7898$
0,9293	$\pm 0,0011$	$\pm 6,2410$	$\pm 1,8585$	$\pm 6,5119$	$\pm 5,4060$
0,9382	$\pm 0,0011$	$\pm 6,2878$	$\pm 1,8764$	$\pm 6,5619$	$\pm 6,1524$
0,9461	$\pm 0,0011$	$\pm 6,0682$	$\pm 1,8921$	$\pm 6,3564$	$\pm 5,4844$
0,9529	$\pm 0,0011$	$\pm 5,7857$	$\pm 1,9059$	$\pm 6,0915$	$\pm 6,2475$

Tabela D.4.4 – Valores calculados das incertezas para o sistema acetonitrila / dietilamina a 293,15 K e pressão atmosférica.

$\delta n_{\text{acetonitrila}}$	$\pm 0,0010$	δC_v	$\pm 0,1414$
$\delta n_{\text{dietilamina}}$	$\pm 0,0005$	δQ	$\pm 1,3011$
		δn	$\pm 0,0011$

x_2	δx_2	δC_{pM}	δC_{pM}^{ideal}	δC_p^E	δh^E
0,0247	$\pm 0,0002$	$\pm 1,5936$	$\pm 0,0492$	$\pm 1,5944$	$\pm 1,5967$
0,0494	$\pm 0,0003$	$\pm 1,6911$	$\pm 0,0983$	$\pm 1,6939$	$\pm 1,8615$
0,0739	$\pm 0,0003$	$\pm 1,9893$	$\pm 0,1473$	$\pm 1,9947$	$\pm 2,2331$
0,0984	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1305$	$\pm 0,1961$	$\pm 2,1395$	$\pm 2,4056$
0,1228	$\pm 0,0003$	$\pm 2,2235$	$\pm 0,2446$	$\pm 2,2369$	$\pm 2,7113$
0,1699	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1756$	$\pm 0,3387$	$\pm 2,2018$	$\pm 3,0866$
0,2161	$\pm 0,0003$	$\pm 2,6969$	$\pm 0,4311$	$\pm 2,7311$	$\pm 3,6294$
0,2614	$\pm 0,0003$	$\pm 2,8965$	$\pm 0,5217$	$\pm 2,9431$	$\pm 3,7956$
0,3056	$\pm 0,0004$	$\pm 2,9241$	$\pm 0,6099$	$\pm 2,9871$	$\pm 4,1508$
0,3484	$\pm 0,0004$	$\pm 2,9432$	$\pm 0,6955$	$\pm 3,0242$	$\pm 4,1612$
0,3898	$\pm 0,0004$	$\pm 3,7391$	$\pm 0,7783$	$\pm 3,8193$	$\pm 4,5904$
0,4297	$\pm 0,0005$	$\pm 3,5843$	$\pm 0,8580$	$\pm 3,6855$	$\pm 4,3525$
0,4679	$\pm 0,0005$	$\pm 3,9887$	$\pm 0,9345$	$\pm 4,0967$	$\pm 4,7785$
0,5044	$\pm 0,0005$	$\pm 3,4723$	$\pm 1,0076$	$\pm 3,6155$	$\pm 4,4880$
0,5392	$\pm 0,0006$	$\pm 3,3364$	$\pm 1,0773$	$\pm 3,5060$	$\pm 4,8850$
0,5871	$\pm 0,0006$	$\pm 4,7023$	$\pm 1,1730$	$\pm 4,8464$	$\pm 4,6358$
0,6312	$\pm 0,0006$	$\pm 4,8803$	$\pm 1,2612$	$\pm 5,0406$	$\pm 5,0873$
0,6715	$\pm 0,0007$	$\pm 4,8235$	$\pm 1,3419$	$\pm 5,0067$	$\pm 4,7757$
0,7081	$\pm 0,0008$	$\pm 6,3693$	$\pm 1,4153$	$\pm 6,5246$	$\pm 5,2410$
0,7414	$\pm 0,0008$	$\pm 5,6366$	$\pm 1,4818$	$\pm 5,8281$	$\pm 4,8993$
0,7713	$\pm 0,0009$	$\pm 4,9612$	$\pm 1,5418$	$\pm 5,1952$	$\pm 5,3450$
0,7981	$\pm 0,0009$	$\pm 7,9129$	$\pm 1,5955$	$\pm 8,0721$	$\pm 5,0183$
0,8222	$\pm 0,0009$	$\pm 7,8282$	$\pm 1,6437$	$\pm 7,9989$	$\pm 5,5121$
0,8436	$\pm 0,0010$	$\pm 7,0229$	$\pm 1,6865$	$\pm 7,2225$	$\pm 5,1528$
0,8626	$\pm 0,0010$	$\pm 6,9831$	$\pm 1,7246$	$\pm 7,1930$	$\pm 5,6509$
0,8794	$\pm 0,0010$	$\pm 8,0062$	$\pm 1,7584$	$\pm 8,1970$	$\pm 5,2877$
0,8944	$\pm 0,0010$	$\pm 7,9176$	$\pm 1,7883$	$\pm 8,1171$	$\pm 5,8137$
0,9075	$\pm 0,0011$	$\pm 7,5614$	$\pm 1,8146$	$\pm 7,7761$	$\pm 5,4280$
0,9191	$\pm 0,0011$	$\pm 7,9179$	$\pm 1,8378$	$\pm 8,1284$	$\pm 5,9715$
0,9293	$\pm 0,0011$	$\pm 7,2802$	$\pm 1,8582$	$\pm 7,5136$	$\pm 5,5781$
0,9382	$\pm 0,0011$	$\pm 6,9122$	$\pm 1,8762$	$\pm 7,1623$	$\pm 6,3543$
0,9461	$\pm 0,0011$	$\pm 6,4060$	$\pm 1,8919$	$\pm 6,6795$	$\pm 5,6508$
0,9529	$\pm 0,0011$	$\pm 6,3616$	$\pm 1,9057$	$\pm 6,6409$	$\pm 6,4350$

Tabela D.4.5 – Valores calculados das incertezas para o sistema acetonitrila / dietilamina a 298,15 K e pressão atmosférica.

$\delta n_{\text{acetonitrila}}$	$\pm 0,0009$	δC_v	$\pm 0,1408$
$\delta n_{\text{dietilamina}}$	$\pm 0,0005$	δQ	$\pm 1,3296$
		δn	$\pm 0,0011$

x_2	δx_2	δC_{p_M}	$\delta C_{p_M}^{ideal}$	δC_p^E	δh^E
0,0247	$\pm 0,0002$	$\pm 1,9156$	$\pm 0,0492$	$\pm 1,9162$	$\pm 1,7489$
0,0494	$\pm 0,0003$	$\pm 2,3537$	$\pm 0,0983$	$\pm 2,3558$	$\pm 2,1228$
0,0739	$\pm 0,0003$	$\pm 1,7587$	$\pm 0,1473$	$\pm 1,7648$	$\pm 2,4348$
0,0984	$\pm 0,0003$	$\pm 1,9596$	$\pm 0,1961$	$\pm 1,9693$	$\pm 2,5688$
0,1228	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1194$	$\pm 0,2446$	$\pm 2,1335$	$\pm 2,8785$
0,1699	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1902$	$\pm 0,3386$	$\pm 2,2162$	$\pm 3,2709$
0,2161	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1785$	$\pm 0,4310$	$\pm 2,2207$	$\pm 3,7339$
0,2614	$\pm 0,0003$	$\pm 3,1440$	$\pm 0,5215$	$\pm 3,1869$	$\pm 3,9556$
0,3056	$\pm 0,0004$	$\pm 2,9777$	$\pm 0,6097$	$\pm 3,0394$	$\pm 4,3473$
0,3484	$\pm 0,0004$	$\pm 2,8132$	$\pm 0,6953$	$\pm 2,8978$	$\pm 4,3428$
0,3898	$\pm 0,0004$	$\pm 2,7302$	$\pm 0,7780$	$\pm 2,8389$	$\pm 4,7462$
0,4297	$\pm 0,0005$	$\pm 3,3336$	$\pm 0,8577$	$\pm 3,4421$	$\pm 4,4914$
0,4679	$\pm 0,0005$	$\pm 3,5004$	$\pm 0,9342$	$\pm 3,6229$	$\pm 4,9110$
0,5044	$\pm 0,0005$	$\pm 3,9465$	$\pm 1,0073$	$\pm 4,0730$	$\pm 4,6231$
0,5392	$\pm 0,0006$	$\pm 3,9763$	$\pm 1,0769$	$\pm 4,1195$	$\pm 5,0486$
0,5871	$\pm 0,0006$	$\pm 4,9593$	$\pm 1,1727$	$\pm 5,0961$	$\pm 4,7857$
0,6312	$\pm 0,0006$	$\pm 5,4153$	$\pm 1,2609$	$\pm 5,5602$	$\pm 5,2597$
0,6715	$\pm 0,0007$	$\pm 6,1526$	$\pm 1,3416$	$\pm 6,2972$	$\pm 4,9635$
0,7081	$\pm 0,0008$	$\pm 9,8142$	$\pm 1,4150$	$\pm 9,9157$	$\pm 5,4962$
0,7414	$\pm 0,0008$	$\pm 8,0619$	$\pm 1,4815$	$\pm 8,1969$	$\pm 5,1628$
0,7713	$\pm 0,0009$	$\pm 7,4456$	$\pm 1,5415$	$\pm 7,6035$	$\pm 5,6542$
0,7981	$\pm 0,0009$	$\pm 8,8494$	$\pm 1,5953$	$\pm 8,9920$	$\pm 5,3054$
0,8222	$\pm 0,0009$	$\pm 10,4294$	$\pm 1,6434$	$\pm 10,5581$	$\pm 5,8384$
0,8436	$\pm 0,0010$	$\pm 11,6051$	$\pm 1,6863$	$\pm 11,7270$	$\pm 5,4917$
0,8626	$\pm 0,0010$	$\pm 11,6175$	$\pm 1,7245$	$\pm 11,7448$	$\pm 6,0522$
0,8794	$\pm 0,0010$	$\pm 10,8682$	$\pm 1,7583$	$\pm 11,0095$	$\pm 5,6746$
0,8944	$\pm 0,0010$	$\pm 11,7230$	$\pm 1,7881$	$\pm 11,8586$	$\pm 6,2568$
0,9075	$\pm 0,0011$	$\pm 6,5797$	$\pm 1,8145$	$\pm 6,8253$	$\pm 5,8151$
0,9191	$\pm 0,0011$	$\pm 6,6709$	$\pm 1,8377$	$\pm 6,9194$	$\pm 6,3707$
0,9293	$\pm 0,0011$	$\pm 6,7314$	$\pm 1,8581$	$\pm 6,9831$	$\pm 5,9189$
0,9382	$\pm 0,0011$	$\pm 6,7822$	$\pm 1,8761$	$\pm 7,0369$	$\pm 6,7156$
0,9461	$\pm 0,0011$	$\pm 6,5448$	$\pm 1,8918$	$\pm 6,8127$	$\pm 5,9633$
0,9529	$\pm 0,0011$	$\pm 6,2392$	$\pm 1,9056$	$\pm 6,5237$	$\pm 6,7806$

Tabela D.4.6 – Valores calculados das incertezas para o sistema acetonitrila / dietilamina a 303,15 K e pressão atmosférica.

$\delta n_{\text{acetonitrila}}$	$\pm 0,0009$	δC_V	$\pm 0,1398$
$\delta n_{\text{dietilamina}}$	$\pm 0,0005$	δQ	$\pm 1,3545$
		δn	$\pm 0,0011$

x_2	δx_2	δC_{pM}	δC_{pM}^{ideal}	δC_p^E	δh^E
0,0247	$\pm 0,0002$	$\pm 1,8895$	$\pm 0,0493$	$\pm 1,8902$	$\pm 1,7325$
0,0494	$\pm 0,0003$	$\pm 1,7066$	$\pm 0,0984$	$\pm 1,7094$	$\pm 1,9873$
0,0739	$\pm 0,0003$	$\pm 1,7875$	$\pm 0,1475$	$\pm 1,7936$	$\pm 2,3272$
0,0984	$\pm 0,0003$	$\pm 1,6925$	$\pm 0,1963$	$\pm 1,7039$	$\pm 2,4519$
0,1228	$\pm 0,0003$	$\pm 1,8478$	$\pm 0,2449$	$\pm 1,8640$	$\pm 2,7373$
0,1699	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1767$	$\pm 0,3389$	$\pm 2,2029$	$\pm 3,1404$
0,2161	$\pm 0,0003$	$\pm 2,0139$	$\pm 0,4312$	$\pm 2,0595$	$\pm 3,5899$
0,2614	$\pm 0,0003$	$\pm 2,5447$	$\pm 0,5217$	$\pm 2,5976$	$\pm 3,7619$
0,3056	$\pm 0,0004$	$\pm 3,1411$	$\pm 0,6098$	$\pm 3,1998$	$\pm 4,2039$
0,3484	$\pm 0,0004$	$\pm 2,5585$	$\pm 0,6954$	$\pm 2,6514$	$\pm 4,2095$
0,3898	$\pm 0,0004$	$\pm 3,1240$	$\pm 0,7781$	$\pm 3,2195$	$\pm 4,6249$
0,4297	$\pm 0,0005$	$\pm 3,7065$	$\pm 0,8578$	$\pm 3,8045$	$\pm 4,4138$
0,4679	$\pm 0,0005$	$\pm 3,9041$	$\pm 0,9343$	$\pm 4,0143$	$\pm 4,8473$
0,5044	$\pm 0,0005$	$\pm 5,0248$	$\pm 1,0074$	$\pm 5,1248$	$\pm 4,6077$
0,5392	$\pm 0,0006$	$\pm 4,4691$	$\pm 1,0770$	$\pm 4,5970$	$\pm 5,0466$
0,5871	$\pm 0,0006$	$\pm 3,3682$	$\pm 1,1731$	$\pm 3,5666$	$\pm 4,7293$
0,6312	$\pm 0,0006$	$\pm 4,2140$	$\pm 1,2615$	$\pm 4,3987$	$\pm 5,1785$
0,6715	$\pm 0,0007$	$\pm 7,1013$	$\pm 1,3424$	$\pm 7,2271$	$\pm 4,9132$
0,7081	$\pm 0,0008$	$\pm 7,4171$	$\pm 1,4160$	$\pm 7,5510$	$\pm 5,3954$
0,7414	$\pm 0,0008$	$\pm 9,1276$	$\pm 1,4825$	$\pm 9,2472$	$\pm 5,0815$
0,7713	$\pm 0,0009$	$\pm 5,6805$	$\pm 1,5425$	$\pm 5,8862$	$\pm 5,5420$
0,7981	$\pm 0,0009$	$\pm 9,1479$	$\pm 1,5963$	$\pm 9,2862$	$\pm 5,2110$
0,8222	$\pm 0,0009$	$\pm 8,4380$	$\pm 1,6444$	$\pm 8,5967$	$\pm 5,7234$
0,8436	$\pm 0,0010$	$\pm 7,2511$	$\pm 1,6872$	$\pm 7,4448$	$\pm 5,3435$
0,8626	$\pm 0,0010$	$\pm 6,7924$	$\pm 1,7253$	$\pm 7,0081$	$\pm 5,8497$
0,8794	$\pm 0,0010$	$\pm 6,8024$	$\pm 1,7590$	$\pm 7,0262$	$\pm 5,4515$
0,8944	$\pm 0,0010$	$\pm 6,6326$	$\pm 1,7888$	$\pm 6,8696$	$\pm 5,9738$
0,9075	$\pm 0,0011$	$\pm 6,4376$	$\pm 1,8151$	$\pm 6,6886$	$\pm 5,5585$
0,9191	$\pm 0,0011$	$\pm 6,5251$	$\pm 1,8383$	$\pm 6,7791$	$\pm 6,0948$
0,9293	$\pm 0,0011$	$\pm 6,5830$	$\pm 1,8587$	$\pm 6,8403$	$\pm 5,6671$
0,9382	$\pm 0,0011$	$\pm 6,6315$	$\pm 1,8765$	$\pm 6,8919$	$\pm 6,4377$
0,9461	$\pm 0,0011$	$\pm 6,4004$	$\pm 1,8922$	$\pm 6,6742$	$\pm 5,7239$
0,9529	$\pm 0,0011$	$\pm 6,1032$	$\pm 1,9060$	$\pm 6,3938$	$\pm 6,5180$

Tabela D.4.7 – Valores calculados das incertezas para o sistema acetonitrila / sec-butilamina a 288,15 K e pressão atmosférica.

δn_{aceto}	$\pm 0,0010$	δC_v	$\pm 0,1420$
$\delta n_{\text{sec-butil}}$	$\pm 0,0005$	δQ	$\pm 1,2761$
		δn	$\pm 0,0011$

x_2	δx_2	δC_{pM}	δC_{pM}^{ideal}	δC_p^E	δh^E
0,025	$\pm 0,0003$	$\pm 1,6511$	$\pm 0,0506$	$\pm 1,6519$	$\pm 1,5326$
0,051	$\pm 0,0003$	$\pm 1,6414$	$\pm 0,1011$	$\pm 1,6445$	$\pm 1,7448$
0,076	$\pm 0,0003$	$\pm 1,7502$	$\pm 0,1513$	$\pm 1,7567$	$\pm 2,0401$
0,101	$\pm 0,0003$	$\pm 1,8043$	$\pm 0,2013$	$\pm 1,8155$	$\pm 2,1743$
0,126	$\pm 0,0003$	$\pm 2,0391$	$\pm 0,2510$	$\pm 2,0545$	$\pm 2,4376$
0,173	$\pm 0,0003$	$\pm 2,3484$	$\pm 0,3468$	$\pm 2,3738$	$\pm 2,8521$
0,220	$\pm 0,0003$	$\pm 2,2280$	$\pm 0,4408$	$\pm 2,2712$	$\pm 3,2720$
0,266	$\pm 0,0003$	$\pm 2,3147$	$\pm 0,5326$	$\pm 2,3752$	$\pm 3,4073$
0,311	$\pm 0,0004$	$\pm 2,6266$	$\pm 0,6218$	$\pm 2,6992$	$\pm 3,7421$
0,354	$\pm 0,0004$	$\pm 2,7061$	$\pm 0,7082$	$\pm 2,7972$	$\pm 3,7849$
0,396	$\pm 0,0004$	$\pm 2,7782$	$\pm 0,7915$	$\pm 2,8888$	$\pm 4,1747$
0,436	$\pm 0,0005$	$\pm 3,1167$	$\pm 0,8716$	$\pm 3,2363$	$\pm 3,9784$
0,474	$\pm 0,0005$	$\pm 3,3800$	$\pm 0,9482$	$\pm 3,5105$	$\pm 4,3952$
0,511	$\pm 0,0005$	$\pm 3,6543$	$\pm 1,0214$	$\pm 3,7943$	$\pm 4,1673$
0,545	$\pm 0,0006$	$\pm 3,8153$	$\pm 1,0909$	$\pm 3,9682$	$\pm 4,5864$
0,593	$\pm 0,0006$	$\pm 3,7703$	$\pm 1,1863$	$\pm 3,9525$	$\pm 4,3530$
0,637	$\pm 0,0006$	$\pm 4,0211$	$\pm 1,2739$	$\pm 4,2181$	$\pm 4,7780$
0,677	$\pm 0,0007$	$\pm 4,6442$	$\pm 1,3539$	$\pm 4,8375$	$\pm 4,5020$
0,713	$\pm 0,0008$	$\pm 6,7711$	$\pm 1,4266$	$\pm 6,9197$	$\pm 4,9795$
0,746	$\pm 0,0008$	$\pm 5,5135$	$\pm 1,4922$	$\pm 5,7118$	$\pm 4,6855$
0,776	$\pm 0,0009$	$\pm 5,1119$	$\pm 1,5513$	$\pm 5,3421$	$\pm 5,1401$
0,802	$\pm 0,0009$	$\pm 5,7971$	$\pm 1,6043$	$\pm 6,0149$	$\pm 4,8245$
0,826	$\pm 0,0009$	$\pm 6,9821$	$\pm 1,6516$	$\pm 7,1748$	$\pm 5,3185$
0,847	$\pm 0,0010$	$\pm 8,1742$	$\pm 1,6937$	$\pm 8,3478$	$\pm 5,0116$
0,866	$\pm 0,0010$	$\pm 8,0889$	$\pm 1,7310$	$\pm 8,2720$	$\pm 5,5371$
0,882	$\pm 0,0010$	$\pm 7,0908$	$\pm 1,7641$	$\pm 7,3069$	$\pm 5,1944$
0,897	$\pm 0,0010$	$\pm 8,1072$	$\pm 1,7934$	$\pm 8,3032$	$\pm 5,7400$
0,910	$\pm 0,0011$	$\pm 6,3686$	$\pm 1,8192$	$\pm 6,6234$	$\pm 5,3663$
0,921	$\pm 0,0011$	$\pm 6,0229$	$\pm 1,8418$	$\pm 6,2982$	$\pm 5,9084$
0,931	$\pm 0,0011$	$\pm 9,3159$	$\pm 1,8618$	$\pm 9,5001$	$\pm 5,5522$
0,940	$\pm 0,0011$	$\pm 9,7631$	$\pm 1,8793$	$\pm 9,9423$	$\pm 6,3632$
0,947	$\pm 0,0011$	$\pm 10,6327$	$\pm 1,8946$	$\pm 10,8002$	$\pm 5,7188$
0,954	$\pm 0,0011$	$\pm 11,5903$	$\pm 1,9081$	$\pm 11,7463$	$\pm 6,5780$

Tabela D.4.8 – Valores calculados das incertezas para o sistema acetonitrila / sec-butilamina a 293,15 K e pressão atmosférica.

δn_{aceto}	$\pm 0,0010$	δC_V	$\pm 0,1413$
$\delta n_{\text{sec-butil}}$	$\pm 0,0005$	δQ	$\pm 1,3030$
		δn	$\pm 0,0011$

x_2	δx_2	δC_{pM}	δC_{pM}^{ideal}	δC_p^E	δh^E
0,025	$\pm 0,0003$	$\pm 1,5977$	$\pm 0,0507$	$\pm 1,5985$	$\pm 1,5287$
0,051	$\pm 0,0003$	$\pm 1,6927$	$\pm 0,1012$	$\pm 1,6958$	$\pm 1,7659$
0,076	$\pm 0,0003$	$\pm 1,9879$	$\pm 0,1515$	$\pm 1,9937$	$\pm 2,1010$
0,101	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1257$	$\pm 0,2016$	$\pm 2,1352$	$\pm 2,2675$
0,126	$\pm 0,0003$	$\pm 2,2151$	$\pm 0,2513$	$\pm 2,2293$	$\pm 2,5568$
0,173	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1616$	$\pm 0,3472$	$\pm 2,1894$	$\pm 2,9057$
0,220	$\pm 0,0003$	$\pm 2,6721$	$\pm 0,4413$	$\pm 2,7083$	$\pm 3,4209$
0,266	$\pm 0,0003$	$\pm 2,8624$	$\pm 0,5331$	$\pm 2,9116$	$\pm 3,6403$
0,311	$\pm 0,0004$	$\pm 2,8824$	$\pm 0,6224$	$\pm 2,9489$	$\pm 3,9983$
0,354	$\pm 0,0004$	$\pm 2,8941$	$\pm 0,7088$	$\pm 2,9797$	$\pm 4,0466$
0,396	$\pm 0,0004$	$\pm 3,6676$	$\pm 0,7922$	$\pm 3,7522$	$\pm 4,4981$
0,436	$\pm 0,0005$	$\pm 3,5079$	$\pm 0,8723$	$\pm 3,6147$	$\pm 4,2901$
0,474	$\pm 0,0005$	$\pm 3,8951$	$\pm 0,9489$	$\pm 4,0090$	$\pm 4,7273$
0,511	$\pm 0,0005$	$\pm 3,3840$	$\pm 1,0221$	$\pm 3,5349$	$\pm 4,4486$
0,545	$\pm 0,0006$	$\pm 3,2453$	$\pm 1,0916$	$\pm 3,4239$	$\pm 4,8555$
0,593	$\pm 0,0006$	$\pm 4,5606$	$\pm 1,1870$	$\pm 4,7126$	$\pm 4,6169$
0,637	$\pm 0,0006$	$\pm 4,7214$	$\pm 1,2746$	$\pm 4,8904$	$\pm 5,0736$
0,677	$\pm 0,0007$	$\pm 4,6559$	$\pm 1,3545$	$\pm 4,8489$	$\pm 4,7625$
0,713	$\pm 0,0008$	$\pm 6,1469$	$\pm 1,4272$	$\pm 6,3104$	$\pm 5,2337$
0,746	$\pm 0,0008$	$\pm 5,4288$	$\pm 1,4928$	$\pm 5,6303$	$\pm 4,9008$
0,776	$\pm 0,0008$	$\pm 4,7695$	$\pm 1,5518$	$\pm 5,0156$	$\pm 5,3503$
0,802	$\pm 0,0009$	$\pm 7,5930$	$\pm 1,6047$	$\pm 7,7607$	$\pm 5,0159$
0,826	$\pm 0,0009$	$\pm 7,5003$	$\pm 1,6520$	$\pm 7,6801$	$\pm 5,5105$
0,847	$\pm 0,0009$	$\pm 6,7198$	$\pm 1,6940$	$\pm 6,9300$	$\pm 5,1466$
0,866	$\pm 0,0010$	$\pm 6,6737$	$\pm 1,7314$	$\pm 6,8946$	$\pm 5,6459$
0,882	$\pm 0,0010$	$\pm 7,6428$	$\pm 1,7644$	$\pm 7,8439$	$\pm 5,2783$
0,897	$\pm 0,0010$	$\pm 7,5511$	$\pm 1,7936$	$\pm 7,7613$	$\pm 5,8049$
0,910	$\pm 0,0010$	$\pm 7,2054$	$\pm 1,8194$	$\pm 7,4316$	$\pm 5,4144$
0,921	$\pm 0,0011$	$\pm 7,5395$	$\pm 1,8421$	$\pm 7,7612$	$\pm 5,9559$
0,931	$\pm 0,0011$	$\pm 6,9278$	$\pm 1,8620$	$\pm 7,1737$	$\pm 5,5558$
0,940	$\pm 0,0011$	$\pm 6,5740$	$\pm 1,8795$	$\pm 6,8374$	$\pm 6,3312$
0,947	$\pm 0,0011$	$\pm 6,0896$	$\pm 1,8948$	$\pm 6,3776$	$\pm 5,6250$
0,954	$\pm 0,0011$	$\pm 6,0447$	$\pm 1,9082$	$\pm 6,3388$	$\pm 6,4088$

Tabela D.4.9 – Valores calculados das incertezas para o sistema acetonitrila / sec-butilamina a 298,15 K e pressão atmosférica.

δn_{aceto}	$\pm 0,0009$	δC_V	$\pm 0,1407$
$\delta n_{\text{sec-butil}}$	$\pm 0,0005$	δQ	$\pm 1,3438$
		δn	$\pm 0,0011$

x_2	δx_2	δC_{p_M}	$\delta C_{p_M}^{ideal}$	δC_p^E	δh^E
0,025	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1754$	$\pm 0,0506$	$\pm 2,1760$	$\pm 1,7717$
0,051	$\pm 0,0003$	$\pm 1,8043$	$\pm 0,1011$	$\pm 1,8072$	$\pm 1,9907$
0,076	$\pm 0,0003$	$\pm 1,7063$	$\pm 0,1513$	$\pm 1,7130$	$\pm 2,2802$
0,101	$\pm 0,0003$	$\pm 1,7801$	$\pm 0,2013$	$\pm 1,7915$	$\pm 2,3938$
0,126	$\pm 0,0003$	$\pm 2,1497$	$\pm 0,2510$	$\pm 2,1643$	$\pm 2,6799$
0,173	$\pm 0,0003$	$\pm 2,3661$	$\pm 0,3468$	$\pm 2,3914$	$\pm 3,0733$
0,220	$\pm 0,0003$	$\pm 3,1344$	$\pm 0,4407$	$\pm 3,1652$	$\pm 3,7191$
0,266	$\pm 0,0003$	$\pm 3,7870$	$\pm 0,5325$	$\pm 3,8242$	$\pm 4,0248$
0,311	$\pm 0,0004$	$\pm 3,8360$	$\pm 0,6217$	$\pm 3,8861$	$\pm 4,4658$
0,354	$\pm 0,0004$	$\pm 3,1514$	$\pm 0,7081$	$\pm 3,2300$	$\pm 4,4723$
0,396	$\pm 0,0004$	$\pm 4,0872$	$\pm 0,7914$	$\pm 4,1631$	$\pm 4,9582$
0,436	$\pm 0,0005$	$\pm 4,2107$	$\pm 0,8715$	$\pm 4,3000$	$\pm 4,7277$
0,474	$\pm 0,0005$	$\pm 4,9548$	$\pm 0,9482$	$\pm 5,0447$	$\pm 5,2190$
0,511	$\pm 0,0005$	$\pm 4,6830$	$\pm 1,0213$	$\pm 4,7931$	$\pm 4,9329$
0,545	$\pm 0,0006$	$\pm 4,5739$	$\pm 1,0908$	$\pm 4,7022$	$\pm 5,3967$
0,593	$\pm 0,0006$	$\pm 4,6612$	$\pm 1,1862$	$\pm 4,8097$	$\pm 5,0893$
0,637	$\pm 0,0006$	$\pm 4,8427$	$\pm 1,2738$	$\pm 5,0074$	$\pm 5,5712$
0,677	$\pm 0,0007$	$\pm 5,7124$	$\pm 1,3539$	$\pm 5,8706$	$\pm 5,2339$
0,713	$\pm 0,0008$	$\pm 9,0321$	$\pm 1,4265$	$\pm 9,1441$	$\pm 5,7703$
0,746	$\pm 0,0008$	$\pm 7,5667$	$\pm 1,4922$	$\pm 7,7124$	$\pm 5,4067$
0,776	$\pm 0,0008$	$\pm 6,8925$	$\pm 1,5513$	$\pm 7,0650$	$\pm 5,9087$
0,802	$\pm 0,0009$	$\pm 7,8422$	$\pm 1,6042$	$\pm 8,0046$	$\pm 5,5174$
0,826	$\pm 0,0009$	$\pm 9,4696$	$\pm 1,6515$	$\pm 9,6125$	$\pm 6,0623$
0,847	$\pm 0,0009$	$\pm 11,1126$	$\pm 1,6936$	$\pm 11,2409$	$\pm 5,6802$
0,866	$\pm 0,0010$	$\pm 11,0279$	$\pm 1,7310$	$\pm 11,1630$	$\pm 6,2480$
0,882	$\pm 0,0010$	$\pm 9,6977$	$\pm 1,7641$	$\pm 9,8568$	$\pm 5,8325$
0,897	$\pm 0,0010$	$\pm 11,1046$	$\pm 1,7934$	$\pm 11,2485$	$\pm 6,4187$
0,910	$\pm 0,0010$	$\pm 8,7511$	$\pm 1,8191$	$\pm 8,9382$	$\pm 5,9755$
0,921	$\pm 0,0011$	$\pm 8,2928$	$\pm 1,8418$	$\pm 8,4948$	$\pm 6,5566$
0,931	$\pm 0,0011$	$\pm 12,8170$	$\pm 1,8618$	$\pm 12,9515$	$\pm 6,1282$
0,940	$\pm 0,0011$	$\pm 13,9740$	$\pm 1,8793$	$\pm 14,0998$	$\pm 6,9996$
0,947	$\pm 0,0011$	$\pm 16,5169$	$\pm 1,8946$	$\pm 16,6252$	$\pm 6,2743$
0,954	$\pm 0,0011$	$\pm 18,0686$	$\pm 1,9081$	$\pm 18,1690$	$\pm 7,2030$

Tabela D.4.10 – Valores calculados das incertezas para o sistema acetonitrila / sec-butilamina a 303,15 K e pressão atmosférica.

δn_{aceto}	$\pm 0,0009$	δC_V	$\pm 0,1396$
$\delta n_{\text{sec-butil}}$	$\pm 0,0005$	δQ	$\pm 1,3604$
		δn	$\pm 0,0011$

x_2	δx_2	δC_{p_M}	$\delta C_{p_M}^{ideal}$	δC_p^E	δh^E
0,025	$\pm 0,0003$	$\pm 2,7024$	$\pm 0,0506$	$\pm 2,7028$	$\pm 1,9539$
0,051	$\pm 0,0003$	$\pm 2,7505$	$\pm 0,1011$	$\pm 2,7523$	$\pm 2,3080$
0,076	$\pm 0,0003$	$\pm 2,9425$	$\pm 0,1513$	$\pm 2,9464$	$\pm 2,7612$
0,101	$\pm 0,0003$	$\pm 3,1342$	$\pm 0,2013$	$\pm 3,1406$	$\pm 3,0112$
0,126	$\pm 0,0003$	$\pm 3,3006$	$\pm 0,2509$	$\pm 3,3101$	$\pm 3,3841$
0,173	$\pm 0,0003$	$\pm 3,5236$	$\pm 0,3467$	$\pm 3,5406$	$\pm 3,9191$
0,220	$\pm 0,0003$	$\pm 3,4388$	$\pm 0,4407$	$\pm 3,4669$	$\pm 4,5552$
0,266	$\pm 0,0003$	$\pm 4,4447$	$\pm 0,5324$	$\pm 4,4765$	$\pm 4,8955$
0,311	$\pm 0,0004$	$\pm 4,5415$	$\pm 0,6216$	$\pm 4,5838$	$\pm 5,3737$
0,354	$\pm 0,0004$	$\pm 5,1917$	$\pm 0,7080$	$\pm 5,2397$	$\pm 5,4820$
0,396	$\pm 0,0004$	$\pm 5,1111$	$\pm 0,7914$	$\pm 5,1720$	$\pm 6,0664$
0,436	$\pm 0,0005$	$\pm 6,5891$	$\pm 0,8714$	$\pm 6,6464$	$\pm 5,8325$
0,474	$\pm 0,0005$	$\pm 5,9627$	$\pm 0,9481$	$\pm 6,0376$	$\pm 6,3885$
0,511	$\pm 0,0005$	$\pm 6,8796$	$\pm 1,0212$	$\pm 6,9550$	$\pm 6,0485$
0,545	$\pm 0,0006$	$\pm 6,2664$	$\pm 1,0907$	$\pm 6,3606$	$\pm 6,5907$
0,593	$\pm 0,0006$	$\pm 7,0433$	$\pm 1,1861$	$\pm 7,1425$	$\pm 6,2125$
0,637	$\pm 0,0006$	$\pm 7,7639$	$\pm 1,2738$	$\pm 7,8677$	$\pm 6,8150$
0,677	$\pm 0,0007$	$\pm 7,1009$	$\pm 1,3538$	$\pm 7,2288$	$\pm 6,3528$
0,713	$\pm 0,0008$	$\pm 9,1540$	$\pm 1,4264$	$\pm 9,2645$	$\pm 6,9369$
0,746	$\pm 0,0008$	$\pm 9,9672$	$\pm 1,4921$	$\pm 10,0782$	$\pm 6,4706$
0,776	$\pm 0,0008$	$\pm 11,0570$	$\pm 1,5512$	$\pm 11,1653$	$\pm 7,0722$
0,802	$\pm 0,0009$	$\pm 11,1213$	$\pm 1,6042$	$\pm 11,2364$	$\pm 6,5967$
0,826	$\pm 0,0009$	$\pm 10,9413$	$\pm 1,6515$	$\pm 11,0652$	$\pm 7,2155$
0,847	$\pm 0,0009$	$\pm 12,0452$	$\pm 1,6936$	$\pm 12,1636$	$\pm 6,7170$
0,866	$\pm 0,0010$	$\pm 11,2175$	$\pm 1,7310$	$\pm 11,3502$	$\pm 7,3395$
0,882	$\pm 0,0010$	$\pm 11,1881$	$\pm 1,7641$	$\pm 11,3263$	$\pm 6,8181$
0,897	$\pm 0,0010$	$\pm 11,3382$	$\pm 1,7933$	$\pm 11,4792$	$\pm 7,4599$
0,910	$\pm 0,0010$	$\pm 12,0266$	$\pm 1,8191$	$\pm 12,1634$	$\pm 6,9258$
0,921	$\pm 0,0011$	$\pm 12,3206$	$\pm 1,8418$	$\pm 12,4575$	$\pm 7,5872$
0,931	$\pm 0,0011$	$\pm 12,0107$	$\pm 1,8618$	$\pm 12,1541$	$\pm 7,0382$
0,940	$\pm 0,0011$	$\pm 14,2049$	$\pm 1,8793$	$\pm 14,3287$	$\pm 7,9995$
0,947	$\pm 0,0011$	$\pm 14,9533$	$\pm 1,8946$	$\pm 15,0729$	$\pm 7,1220$
0,954	$\pm 0,0011$	$\pm 15,2452$	$\pm 1,9081$	$\pm 15,3642$	$\pm 8,1317$