
**UNICAMP - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA**

**“MODIFICAÇÕES E TESTES DE UM CALORÍMETRO DE
MISTURA E A OBTENÇÃO DE DADOS DA ENTALPIA EM
EXCESSO PARA O SISTEMA ÁGUA / SEC-BUTILAMINA A
298,15 K, COM APLICAÇÃO DO MODELO ERAS”**

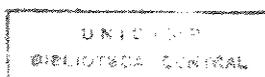
Autor : Bacharel e Eng. Quím. Márcio Yuji Nagamachi

Orientador : Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

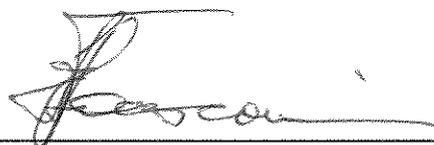
**Dissertação submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia
Química-UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química.**

Abril - 1996

Campinas - SP

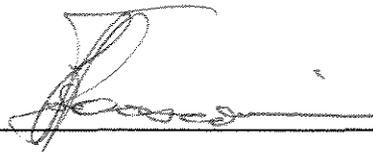


Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pelo Bacharel e Engenheiro Químico Márcio Yuji Nagamachi e aprovada pela comissão julgadora em 19 de Abril de 1996.



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

**Dissertação defendida e aprovada em 19 de abril de 1996, pela banca examinadora
constituída pelos professores doutores:**



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi



Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe



Prof. Dr. Roger Josef Zemp

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho, em especial ao Sr. Pedro, Eric e Leonardo pelas suas contribuições diretas.

Ao Prof. Dr. Artur Zaghini Franscesconi pelas orientações, pelas correções do trabalho e por toda a atenção dispensada.

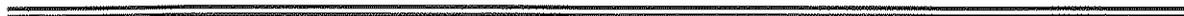
Ao CAPES pelo apoio financeiro.



À

Dalva Shizue Kodama

com amor



**MODIFICAÇÕES E TESTES DE UM
CALORÍMETRO DE MISTURA E A OBTENÇÃO
DA ENTALPIA EM EXCESSO DO SISTEMA ÁGUA
/ SEC-BUTILAMINA A 298,15 K, COM
APLICAÇÃO DO MODELO ERAS.**

Resumo

Uma versão comercial de um calorímetro de mistura, modelo Parr 1455, foi modificada e testada com o sistema água / etanol a 298,15 K e os resultados foram comparados com dados disponíveis na literatura. A concordância entre os dados experimentais e os da literatura é boa.

Dados da entalpia em excesso do sistema água / sec-butilamina a 298,15 K foram obtidos por meio do aparelho modificado, como parte de um estudo sistemático sobre a influência estérica do grupo apolar no efeito hidrofóbico dentro da família das butilaminas.

Esses resultados foram ainda comparados com os obtidos pelo modelo ERAS, e os desvios observados foram atribuídos à simplicidade das hipóteses básicas do modelo.

Abstract

A commercial version of a mixing calorimeter, Parr Model 1455, was modified and tested with the system water / ethanol at 298,15 K, and the results were compared with available data in literature. The agreement between the experimental data and literature values is good.

Excess enthalpies data for the water / sec-butylamine system were determined by means of this modified apparatus as a part of a systematic study of steric influence of apolar groups on hydrophobic effect in the family of butylamines.

The results were also compared with calculated ones from the Eras model and the deviations observed were attributed to simplicity of the basic hypothesis assumed in this model.

Sumário

Capítulo I - Introdução e objetivos

I.1 - Introdução.....	1
I.2 - Objetivos.....	2

Capítulo II - Formalismo Termodinâmico

II.1 - Grandezas em excesso.....	3
II.1.1 - Soluções ideais.....	5
II.1.2 - Soluções ideais lineares.....	6
II.1.3 - Relações análogas com as funções em excesso.....	6
II.2 - Relações termodinâmicas.....	8

Capítulo III - Revisão bibliográfica

III.1 - Água e soluções aquosas.....	10
III.1.1 - Água.....	10
III.1.2 - Soluções aquosas.....	12
III.1.2.1 - Solutos apolares.....	12
III.1.2.2 - Solutos polares.....	14
III.2 - Revisão bibliográfica de sistemas aquosos.....	16

Capítulo IV - Calorimetria

IV.1 - Calorimetria.....	22
IV.1.1 - Calorímetros adiabáticos.....	23
IV.1.2 - Calorímetros isotérmicos.....	26
IV.1.3 - Calorímetros de fluxo.....	31
IV.2 - Calorímetro Parr 1455.....	33
IV.2.1 - Modificações implementadas.....	35
IV.3 - Teste do calorímetro.....	39

Capítulo V - Modelos

V.1 - Modelos.....	40
V.2 - Modelo ERAS.....	42
V.2.1 - Contribuição física.....	42
V.2.2 - Contribuição química.....	43
V.3 - Equações do modelo ERAS.....	45
V.3.1 - Volume e entalpia em excesso.....	45
V.3.2 - Determinação da contribuição física para v^E e h^E	45
V.3.3 - Determinação da contribuição química para v^E e h^E	45
V.3.4 - Pressão e temperatura características e volume reduzido da solução.....	46
V.3.5 - Frações volumétricas, superficiais e volumétricas do monômero.....	47
V.3.6 - Determinação dos parâmetros característicos.....	49
V.3.6.1 - Coeficiente de expansão térmica e volume característico.....	49
V.3.6.2 - Coeficiente de compressibilidade e pressão característica.....	51
V.3.6.3 - Temperatura característica.....	53
V.3.7 - Método de Nath e Bender.....	54
V.3.8 - Método de Bondi.....	56

Capítulo VI - Roteiro de cálculos

VI.1 - Roteiro de cálculos das quantidades de reagentes.....	59
VI.1.1 - Utilização de reagentes puros.....	59
VI.1.2 - Utilização do método de diluição.....	60
VI.2 - Roteiro de cálculos da calibração.....	62
VI.3 - Roteiro de cálculos das capacidades caloríficas.....	63
VI.4 - Roteiro de cálculos da entalpia excesso.....	65
VI.5 - Roteiro de cálculos da propagação de incertezas.....	67
VI.5.1 - Expressão geral.....	67
VI.5.1.1 - Propagação de incertezas da calibração.....	68
VI.5.1.2 - Propagação de incertezas na capacidade calorífica.....	69
VI.5.1.3 - Propagação de incertezas na entalpia em excesso.....	72
VI.6 - Roteiro de cálculos dos parâmetros da equação de Redlich-Kister.....	74

VI.7 - Roteiro de cálculos do desvio padrão.....	76
Capítulo VII - Materiais, instrumentos e procedimentos	
VII.1 - Materiais.....	77
VII.1.1 - Reagentes.....	77
VII.2 - Instrumentos.....	78
VII.2.1 - Medição das quantidades dos reagentes.....	78
VII.2.2 - Calorimetria e medição da temperatura.....	79
VII.2.2.1 - Calorimetria.....	79
VII.2.2.2 - Termômetro e calibração.....	79
VII.2.2.3 - Registrador e Termograma.....	81
VII.3 - Procedimentos.....	84
VII.3.1 - Procedimento de ajustes das escalas do registrador.....	84
VII.3.2 - Procedimentos na calibração.....	85
VII.3.3 - Procedimentos na calorimetria e na calorimetria reversa.....	86
Capítulo VIII - Resultados experimentais	
VIII.1 - Resultados.....	87
VIII.2 - Tabelas.....	92
VIII.2.1 - Tabelas do sistema água / etanol.....	92
VIII.2.2 - Tabelas do sistema água / sec-butilamina.....	100
VIII.3 - Gráficos.....	108
VIII.3.1 - Gráficos do sistema água / etanol.....	108
VIII.3.2 - Gráficos do sistema água / sec-butilamina.....	110
Capítulo IX - Discussão e conclusão	
IX.1 - Discussão.....	112
IX.2 - Conclusão.....	115
Referência bibliográfica.....	116
Apêndice A - Cálculos para a determinação de c_p^E e h^E.....	122

Apêndice B - Cálculos da aplicação do modelo ERAS.....	125
Apêndice C - Fluxograma do programa de ajuste dos parâmetros do modelo ERAS..	130
Apêndice D - Programa de ajuste dos parâmetros do modelo ERAS em Turbo Pascal.....	135

Sumário das figuras

Figura III.1 - Clatrato formado por moléculas de água em torno de um hidrocarboneto.....	13
Figura IV.1 - Calorímetro adiabático de Larkin e Mc Glashan: vista do topo e lateral.....	23
Figura IV.2 - O calorímetro montado na câmara de vácuo.....	24
Figura IV.3 - Calorímetro isotérmico de deslocamento com a vista ampliada do vaso calorimétrico.....	26
Figura IV.4 - Calorímetro isotérmico de diluição com as vistas detalhadas do fundo e da tampa do vaso.....	28
Figura IV.5 - Calorímetro de fluxo de Mc Glashan e Stoeckli.....	31
Figura IV.6 - Calorímetro Parr 1455.....	33
Figura IV.7 - Vistas da tampa e da pastilha.....	37
Figura IV.8 - Tampa com a resistência presa aos furos.....	38
Figura V.1 - Vista parcial de uma molécula diatômica representada por duas esferas.....	56
Figura VII.1 - Termogramas de sistemas exotérmicos-A e de sistemas endotérmicos B.....	82
Figura IX.1 - Gráfico comparativo da entalpia em excesso da n-butilamina com a sec-butilamina.....	113
Figura IX.2 - Gráfico comparativo da entalpia em excesso da sec-butilamina com a obtida pelo modelo ERAS.....	114

Sumário das tabelas

Tabela VII.1 - Caracterização dos reagentes.....	77
Tabela VII.2 - Estimativa das incertezas na leitura das buretas.....	78
Tabela VII.3 - Incertezas estimadas na leitura do termograma.....	83
Tabela VIII.1 - Valores de Q e Cv obtidos por calibração com água e etanol puros à pressão atmosférica e na faixa de temperaturas entre 293,15 K a 313,15 K.....	87
Tabela VIII.2 - Parâmetros da equação de Redlich-Kister para cp^E dos sistemas, água-etanol e água-sec-butilamina.....	88
Tabela VIII.3 - Parâmetros da equação de Redlich-Kister para h^E dos sistemas, água-etanol e água-sec-butilamina.....	89
Tabela VIII.4 - Desvios padrões das medidas de entalpia em excesso em relação à correlação de Redlich-Kister.....	89
Tabela VIII.5 - Dados dos parâmetros empregados no modelo ERAS.....	90
Tabela VIII.6 - Dados para a calibração com os reagentes 1-H ₂ O (água) / 2-C ₂ H ₆ O (etanol).....	92
Tabela VIII.7 - Sistema 1-H ₂ O (água) / 2-C ₂ H ₆ O (etanol) a 293,15 K e pressão atmosférica. Volumes dos reagentes.....	93
Tabela VIII.8 - Sistema 1-H ₂ O (água) / 2-C ₂ H ₆ O (etanol). Capacidade calorífica em excesso a 298,15 K e pressão atmosférica	95
Tabela VIII.9 - Sistema 1-H ₂ O (água) / 2-C ₂ H ₆ O (etanol). Entalpia em excesso a 298,15 K e pressão atmosférica.....	97
Tabela VIII.10 - Dados para o cálculo do desvio padrão e da propagação de incertezas devido à composição do sistema 1-H ₂ O (água) / 2-C ₂ H ₆ O (etanol).....	99
Tabela VIII.11 - Dados para a calibração com os reagentes 1-H ₂ O (água) / 2-C ₂ H ₆ O (etanol) e para a determinação da capacidade calorífica do C ₄ H ₁₁ N (sec-butilamina).....	100
Tabela VIII.12 - Sistema 1-H ₂ O (água) / 2-C ₄ H ₁₁ N (sec-butilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica. Volumes de reagentes.....	101
Tabela VIII.13 - Sistema 1-H ₂ O (água) / 2-C ₄ H ₁₁ N (sec-butilamina) Capacidade calorífica em excesso a 298,15 K e pressão atmosférica	103

Tabela VIII 14 - Sistema 1-H ₂ O (água) / 2-C ₄ H ₁₁ N (sec-butilamina) Entalpia em excesso a 298,15 K e pressão atmosférica.....	105
Tabela VIII 15 - Dados para o cálculo do desvio padrão e da propagação de incertezas devido à composição para o sistema 1-H ₂ O (água) / 2-C ₄ H ₁₁ N (sec-butilamina).....	107
Tabela IX 16 - Tabela com os cinco parâmetros da equação de Redlich-Kister para os sistema água/etanol obtidos de diferentes trabalhos, todos referidos a 298,15 K.....	112

Sumário dos gráficos

Gráfico VIII.1 - Entalpia em excesso h^E para o sistema 1-água / 2-etanol a 298,15 K e pressão atmosférica.....	108
Gráfico VIII.2 - Capacidade calorífica em excesso cp^E para o sistema 1-água / 2-etanol na faixa de 293,15 a 313,15 K e pressão atmosférica.....	109
Gráfico VIII.3 - Entalpia em excesso h^E para o sistema 1-água / 2-sec-butilamina a 298,15 K e pressão atmosférica.....	110
Gráfico VIII.4 - Capacidade calorífica em excesso para o sistema água/sec-butilamina na faixa de 293,15 e 313,15 K e pressão atmosférica.....	111

Nomenclatura

c_p = capacidade calorífica molar.

d = densidade.

f = fugacidade.

g = energia livre de Gibbs molar.

h = entalpia molar, comprimento do segmento das esferas.

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

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

n = indica o número de mols, número de componentes da solução, número de monômeros associados, número de pontos experimentais.

n_D = índice de refração.

p = pressão, ensaio ou ponto experimental.

r = raio de van der Waals, resistência.

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

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

x = indica fração molar, variável.

y = variável.

A = energia livre de Helmholtz, área superficial da molécula, parâmetros da equação de Redlich-Kister, constante de calibração.

B = constante de calibração.

C = concentração, capacidade calorífica, constante de calibração.

C_v = capacidade calorífica do vaso.

D = constante de calibração.

F = grandeza, função a se minimizada.

G = energia livre de Gibbs total.

H = entalpia, constante da lei de Henry.

K = constante de associação.

L = comprimento da ligação.

M = massa molar.

N_A = número de Avogadro.

Q = calor fornecido pela resistência.
R = constante universal dos gases.
S = entropia total.
T = temperatura.
T₀ = temperatura de referência inicial.
T_r = temperatura de referência.
U = energia interna total.
V = volume total, volume molar (ERAS), volume da esfera.
X = logaritmo natural da resistência.

Letras gregas

α = fator de proporcionalidade, coeficiente de expansão térmica.
 χ = parâmetro de interação física.
 δ = incerteza ou desvio.
 ϕ = fração volumétrica.
 γ = coeficiente de atividade.
 φ = fração volumétrica do monômero isolado.
 κ = coeficiente de compressibilidade.
 θ = fração superficial.
 σ = desvio padrão.
 Δ = incremento na função, variação da função devido à associação.

Índice inferior

ass = efeito das associações das moléculas.
b = ebulição normal.
bid = ebulição ideal.
i = indica o componente "i".
id = ideal
i,0 = o componente "i" está inicialmente no Dewar antes da mistura.
j = indica o componente "j".
j,0 = o componente "j" está inicialmente no Dewar antes da mistura.
l = líquido.

polar = efeito da polaridade das moléculas.

v = vapor.

A = oligômeros "A", desvio padrão estatisticamente mais correto.

AB = oligômeros "AB".

A0 = grandeza de "A" referente a T_0 .

A1 = monômero "A" isolado.

B = oligômeros "B", desvio padrão estatisticamente mais usual.

B1 = monômero "B" isolado.

C = contribuição química, correlação de Redlich-Kister.

F = contribuição física.

HH = contribuição da hidratação hidrofóbica.

M = referente à solução.

0 = inicialmente no Dewar antes da mistura.

1 = componente "1".

2 = componente "2".

Índice superior

s = vapor saturado.

E = grandeza excesso.

v = vaporização.

- = grandeza molar parcial.

~ = grandeza reduzida.

ideal = comportamento ideal.

o = componente puro

* = grandeza característica.

20 = referente a 20°C.

Capítulo I - Introdução e objetivos

I.1 - Introdução

O estudo de soluções na fase líquida sempre despertou grande interesse devido à frequência com que ela aparece nos processos químicos. Uma forma muito promissora de realizar esses estudos é idealizar um modelo de solução, e estudar o desvio do comportamento real dessa solução em relação ao do modelo de solução idealizada. Uma das mais importantes grandezas termodinâmicas que representam tais desvios são as grandezas em excesso. Algumas dessas grandezas mantêm uma relação maior com certos fenômenos do que outros; é o caso da entalpia em excesso, cuja determinação experimental é feita por meio da calorimetria e cujo estudo sistemático com soluções binárias permite obter valiosas informações acerca da natureza das interações presentes nessas soluções. Um dos sistemas mais amplamente estudados são as soluções aquosas, cuja importância está na própria água, pelo fato dela estar presente em todos os processos bioquímicos, sendo o principal constituinte dos seres vivos, e ainda pelo fato de estar disponível em grande quantidade na crosta terrestre, o que faz com que ela participe da maioria dos processos químicos, seja como traços de impureza ou em grandes quantidades, como nos processos fermentativos.

A água ainda apresenta certos comportamentos anômalos quando comparada a outros líquidos; essas anomalias surgiriam da complexidade dos fenômenos presentes na sua fase líquida, sendo também extensivas para as suas soluções aquosas. Se, por um lado, essa complexidade cria dificuldades a esses estudos, por outro lado, aprofunda o seu conhecimento, permitindo com isso que modelos mais aprimorados sejam elaborados a partir de uma abordagem mais teórica desses fenômenos. Muito embora os resultados já alcançados ainda não sejam inteiramente satisfatórios, mostram ao menos uma preocupação crescente na busca de modelos com esse novo tipo de abordagem.

I.2 - Objetivos

O objetivo deste trabalho é testar e modificar o calorímetro comercial Parr 1455, de forma a torná-lo aplicável para fins acadêmicos. Os testes serão realizados com soluções aquosas de etanol a 298,15 K e pressão atmosférica, e os resultados obtidos serão comparados com dados da literatura.

Com as modificações implementadas e com o calorímetro testado, serão levantados dados da entalpia em excesso para o sistema água / sec-butilamina a 298,15 K e pressão atmosférica sobre toda a faixa de composições, pois os dados disponíveis na literatura para esse sistema, são antigos e restritos a uma estreita faixa de baixas composições. Esses dados serão utilizados para comporem um estudo sistemático da influência estereoquímica do grupo apolar na família das butilaminas, e suas consequências em termos da hidratação hidrofóbica.

Os dados desse sistema ainda serão correlacionados pelo modelo ERAS, a fim de observar a flexibilidade desse modelo diante de fenômenos não observados nas hipóteses básicas empregadas na sua formulação.

Capítulo II - Formalismo Termodinâmico

II.1 - Grandezas em excesso

Uma forma muito útil de descrever o desvio de certas grandezas termodinâmicas das soluções, em relação às grandezas das soluções ideais correspondentes, é através das grandezas em excesso. A origem desse termo é atribuída a Scatchard e Hamer [1], que a princípio, o relacionaram com a energia livre de Gibbs da solução, pela simplicidade com que essa grandeza podia ser escrita em termos do coeficiente de atividade de cada um dos componentes, e assim:

$$(II.1.1) \quad \bar{g}_i^E = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i$$

o qual é definido por:

$$(II.1.2) \quad \bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad \text{para } j \neq i$$

onde:

G^E = energia livre de Gibbs total em excesso da solução.

\bar{g}_i^E = energia livre de Gibbs molar parcial em excesso de “i”.

R = constante universal dos gases.

T = Temperatura absoluta.

γ_i = coeficiente de atividade de “i” na solução.

n_i = número de mols do componente “i”.

n_j = número de mols do componente “j”.

A grandeza em excesso é definida como sendo uma das duas formas equivalentes:

- A diferença entre a função termodinâmica da solução em algum estado especificado, e a da solução ideal no mesmo estado (nas mesmas condições de p e T).
- A diferença entre os incrementos na função termodinâmica, para formar a solução a partir de um estado de referência, e para formar a solução ideal.

$$(II.1.3) \quad m^E(p, T, x) = m(p, T, x) - m^{\text{ideal}}(p, T, x) = \Delta m(p, T, x) - \Delta m^{\text{ideal}}(p, T, x)$$

Obs. Embora haja considerações em se admitir o volume no lugar da pressão, apenas será feita referência a esta última neste trabalho.

O termo função em excesso, introduzido por Scatchard e Hamer [1], vinha sendo empregado de forma confusa como observou Guggenheim [2]. E assim, Missen [3] em 1969 redefiniu o termo, esclarecendo o espaço e as implicações dessas funções na termodinâmica das soluções.

II.1.1 - Soluções ideais

A função em excesso, portanto, é a medida da quantidade em “excesso” de uma grandeza termodinâmica da solução em relação à grandeza da solução ideal de mesma composição, e nas mesmas condições de pressão e temperatura. Dessa forma, a sua magnitude depende de como a solução ideal é definida. De uma forma geral, pode-se admitir como sendo aquela em que a fugacidade de cada componente é proporcional à sua composição, descrito em termos de sua fração molar.

$$(II.1.1.1) \quad f_i^{\text{ideal}} = \alpha_i \cdot x_i$$

sendo:

$$(II.1.1.2) \quad \gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{\text{ideal}}} = \frac{f_i}{\alpha_i \cdot x_i}$$

onde:

f_i = fugacidade do componente “i” na solução.

f_i^{ideal} = fugacidade do componente “i” na solução ideal.

α_i = fator de proporcionalidade característico de “i”.

Substituindo em (II.1.1), tem-se:

$$(II.1.1.3) \quad \bar{g}_i^E = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_i}{\alpha_i \cdot x_i}\right) = R \cdot T \cdot \ln(f_i) - R \cdot T \cdot \ln(\alpha_i \cdot x_i) = \bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{ideal}}$$

A escolha da solução ideal é feita com base nas seguintes leis:

-Lei de Raoult

$$(II.1.1.4) \quad \alpha_i = p_i^s, \text{ e assim, } f_i^{\text{ideal}} = p_i^s \cdot x_i$$

-Lei de Henry

$$(II.1.1.5) \quad \alpha_i = H_{ij}, \text{ e assim, } f_i^{\text{ideal}} = H_{ij} \cdot x_i$$

onde:

p_i^s = pressão do vapor saturado de “i” puro a T da solução.

H_{ij} = constante da lei de Henry para “i” no solvente “j”.

A última definição com base na lei de Henry restringe-se a concentrações baixas do composto “i”, porém, ela elimina a limitação da função em excesso para baixas pressões, que ocorre com a lei de Raoult.

II.1.2 - Soluções ideais lineares

A função em excesso definida em (II.1.3), pode ser reescrita como:

$$(II.1.2.1) \quad m - m^E = m^{ideal}$$

Em alguns casos, a função m^{ideal} da solução ideal pode ser descrita de forma linear em relação à alguma variável de composição, e assim, o volume e as funções da primeira lei da termodinâmica, como (H, cp, \dots) , são lineares em relação à fração molar, podendo ser escritas como:

$$(II.1.2.2) \quad h^{ideal} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot h_i^0$$

h_i^0 = entalpia molar do componente i puro.

n = número de componentes na solução.

Já a densidade, compressibilidade e o coeficiente de expansão, são lineares em relação às frações volumétricas, e assim:

$$(II.1.2.3) \quad \alpha^{ideal} = \sum_{i=1}^n \phi_i \cdot \alpha_i^0$$

α_i^0 = coeficiente de expansão do componente i puro.

Outras funções da segunda lei da termodinâmica, como a energia livre de Gibbs e Helmholtz, não são lineares com as variáveis de composição.

II.1.3 - Relações análogas com as funções em excesso

A função em excesso como foi definida, pode ser aplicada a qualquer grandeza termodinâmica, com exceção da própria pressão, temperatura e composição. Sua aplicação se estende às grandezas extensivas e intensivas, sejam elas quantidades molares ou molares parciais. Há um grande grupo de funções que mantém relações análogas com as suas funções em excesso correspondentes, por exemplo:

$$(II.1.3.1) \quad cp = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,x}$$

e

$$(II.1.3.2) \quad cp^{ideal} = \left(\frac{\partial h^{ideal}}{\partial T} \right)_{p,x}$$

como:

$$(II.1.3.3) \quad cp^E = cp - cp^{ideal}$$

então:

$$(II.1.3.4) \quad cp^E = \left(\frac{\partial(h - h^{ideal})}{\partial T} \right)_{p,x} = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{p,x}.$$

Há, portanto, uma relação análoga, devido à linearidade que cp mantém com h . Porém, um outro grupo de funções intensivas não mantém relações análogas, como é o caso do coeficiente de expansão térmica:

$$(II.1.3.5) \quad \alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,x}$$

e

$$(II.1.3.6) \quad \alpha^{ideal} = \frac{1}{V^{ideal}} \cdot \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{p,x}.$$

Como:

$$(II.1.3.7) \quad \alpha^E = \alpha - \alpha^{ideal},$$

então:

$$(II.1.3.8) \quad \alpha^E = \frac{1}{V} \cdot \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,x} - \frac{V}{V^{ideal}} \cdot \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{p,x} \right].$$

Substituindo V dentro do colchetes por:

$$(II.1.3.9) \quad V = V^E + V^{ideal}$$

tem-se:

$$(II.1.3.10) \quad \alpha^E = \frac{1}{V} \cdot \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x} - V^E \cdot \alpha^{ideal} \right] \neq \frac{1}{V^E} \cdot \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x}.$$

A relação não é análoga pois não ocorre linearidade entre α e $1/V$.

II.2 - Relações termodinâmicas

Existem relações análogas para todas as grandezas extensivas, tais como:

$$(II.2.1) \quad H = U + p \cdot V \rightarrow H^E = U^E + p \cdot V^E$$

$$(II.2.2) \quad G = H - T \cdot S \rightarrow G^E = H^E - T \cdot S^E$$

$$(II.2.3) \quad A = U - T \cdot S \rightarrow A^E = U^E - T \cdot S^E.$$

Da expressão (II.2.2), tem-se:

$$(II.2.4) \quad \frac{G^E}{T} = \frac{H^E}{T} - S^E$$

e derivando em relação a T:

$$(II.2.5) \quad \left(\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{H^E}{T^2}$$

Essa expressão é importante, pois mostra a relação entre uma grandeza estreitamente relacionada com o equilíbrio de fases G^E e a entalpia em excesso H^E , ligada à calorimetria. Substituindo (II.2.1) em (II.2.2), tem-se:

$$(II.2.6) \quad G^E = U^E + p \cdot V^E - T \cdot S^E$$

e derivando em relação a p:

$$(II.2.7) \quad \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T,x} = V^E.$$

Tomando-se as expressões (II.2.5) e (II.2.7), em termos das grandezas molares parciais, e substituindo \bar{g}_i^E por:

$$(II.2.8) \quad \bar{g}_i^E = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i$$

tem-se:

$$(II.2.9) \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{\bar{h}_i^E}{R \cdot T^2}$$

$$(II.2.10) \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i^E}{R \cdot T}$$

e assim:

$$(II.2.11) \quad d \ln \gamma_i = -\frac{\bar{h}_i^E}{R \cdot T^2} \cdot dT + \frac{\bar{v}_i^E}{R \cdot T} \cdot dp \quad \text{à composição "x" constante.}$$

A expressão (II.2.9) mostra a relação entre o coeficiente de atividade, que é uma grandeza de equilíbrio de fases com a entalpia molar parcial em excesso \bar{h}_1^E , grandeza obtida calorimetricamente.

Uma relação entre o volume e a entalpia em excesso pode ser obtida derivando-se a expressão (II.2.2) em relação a p.

$$(II.2.12) \quad \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial H^E}{\partial p} \right)_{T,x} - T \left(\frac{\partial S^E}{\partial p} \right)_{T,x}$$

e empregando-se a relação de Maxwell

$$(II.2.13) \quad \left(\frac{\partial S^E}{\partial p} \right)_{T,x} = - \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x}$$

obtem-se então:

$$(II.2.14) \quad V^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial p} \right)_{T,x} + T \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x}$$

ou:

$$(II.2.15) \quad \left(\frac{\partial H^E}{\partial p} \right)_{T,x} = V^E - T \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x}$$

Essas duas últimas expressões mostram a relação da entalpia com o volume em excesso, e a possibilidade de se conhecer o comportamento de H^E em função de p, a partir do conhecimento do comportamento de V^E em função de T.

Capítulo III - Revisão bibliográfica

III.1 - Água e soluções aquosas

III.1.1 - Água

Quando comparada a outros líquidos, a água apresenta comportamentos incomuns em relação a algumas de suas grandezas físicas, como por exemplo, o valor extremo da densidade a 4^oC, valores elevados da constante dielétrica e da viscosidade, entre outras. A necessidade de interpretação desses fenômenos tem levado à elaboração de diversos modelos, os quais podem ser agrupados basicamente em dois tipos, os contínuos e os de mistura. Nos modelos contínuos, admite-se que não existam moléculas de água em estados qualitativamente distintos, e que as variações nesses estados ocorram de forma contínua, devido às pequenas variações nas vizinhanças de cada uma dessas moléculas. Um desses modelos mais quantitativamente detalhado foi introduzido por Pople [4] em 1951. Nos modelos de mistura, pelo menos dois estados distintos para as moléculas de água devem ser considerados, podendo um deles ser formado por moléculas monoméricas orientadas e atraídas pelos seus dipolos, e o outro estado, composto de estruturas tridimensionais de pequeno tamanho semelhantes às do gelo. Segundo Frank e Wen [5], essas estruturas seriam aproximadamente tetraédricas, e formadas por moléculas de água associadas por ligações de hidrogênio a outras quatro moléculas, sendo duas através de orbitais híbridos sp^3 do oxigênio como receptores de próton, e as outras duas pelos hidrogênios como doadores de próton. Essas associações ocorreriam num processo cooperativo, em que as moléculas de água já estando orientadas pelos seus dipolos, apenas aguardariam uma flutuação energética favorável ou seja baixa, que permitisse a pelo menos uma dessas moléculas se ligar a outra, desencadeando assim um processo de associações sucessivas e praticamente simultâneas entre todas as outras moléculas mais próximas. Essas estruturas, designadas clusters, teriam não mais que 100 moléculas com um tempo de vida média estimada pelo método de relaxação dielétrica da ordem de 10^{-11} segundos. Nemethy e Scheraga [6] constataram que a 25^oC cerca de 70% das moléculas de água estão nessa forma estruturada.

No modelos de dois estados, pode-se considerar a água líquida como composta por duas fases em equilíbrio, uma delas formada por moléculas de água associadas quimicamente (clusters), e a outra apenas fisicamente através de seus dipolos. Normalmente, a fase menos densa é atribuída aos clusters devido às semelhanças estruturais que mantém com o gelo, que possui nos interstícios de sua rede cristalina inúmeras cavidades vazias. Porém, segundo Nemethy [7], a densidade desses clusters não seria tão baixa como normalmente se pensa, pois os efeitos das cavidades vazias na redução da densidade só se tornaria efetiva para grandes estruturas como as do gelo, não ocorrendo o mesmo com essas pequenas estruturas. Outro aspecto importante abordado por Haggis [8], é do grande papel desempenhado pelas superfícies dos clusters, uma vez que elas representam uma grande fração de toda a estrutura. Nemethy e Scheraga [6] propuseram que as moléculas nessa superfície estariam parcialmente ligadas à estrutura, por uma duas ou três ligações, surgindo assim mais três estados para as moléculas de água. Samoilov [9], a partir de observações feitas por difração de raio X, propôs que as cavidades dos clusters fossem parcialmente preenchidas com moléculas de água não associadas à sua estrutura, dando origem assim aos modelos intersticiais, cujo maior interesse está voltado principalmente às soluções aquosas.

III.1.2 - Soluções aquosas

III.1.2.1 - Solutos apolares

A dissolução de uma molécula apolar, seja de um gás inerte ou de um hidrocarboneto, é acompanhada de uma série de modificações na estrutura da água líquida, que ocorrem de modo a compensar as características desfavoráveis dessa dissolução. Algumas consequências disso podem ser observadas nas grandezas termodinâmicas do sistema, como uma redução na entalpia que ocorre normalmente com os solutos de menor tamanho, e que não pode obviamente ser atribuída à nenhuma associação química específica entre o soluto e a água, e um decréscimo acentuado da entropia. Butler [10] notou ainda que os dois efeitos estavam relacionados com as dimensões das moléculas, e com o fato delas serem lineares ou ramificadas para uma mesma fórmula molecular.

Frank e Evans [11], baseados nas observações feitas em diversos sistemas, propuseram que a presença de um soluto apolar provocaria mudanças nas moléculas de água mais próximas de forma a torná-las mais ordenadas, ou seja, mais semelhante ao gelo, designando o fenômeno como o de “formação de iceberg”. O decréscimo da entropia do sistema, decorreria do aumento da ordenação das moléculas devido à sua estruturação, enquanto que a liberação de calor surgiria da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. Glew [12] concluiu, a partir de comparações feitas com as entalpias de solução do metano na água e de formação de hidratos de metano, que estruturas semelhantes aos cristais de hidratos-clatratos de metano também se formariam ao redor das moléculas do soluto apolar em solução aquosa. Essa conclusão é reforçada pelo fato de que existe uma variedade desses hidratos-clatratos cristalinos obtidos do congelamento de soluções aquosas de solutos apolares, que não possuem a estrutura do gelo e que são estabilizadas por esses solutos. Portanto, é natural imaginar que se o soluto estabiliza os hidratos-clatratos, também estabilize estruturas semelhantes nas soluções aquosas, e assim, a idéia pouco realista de “formação de iceberg”, é agora substituída pela de formação dos hidratos-clatratos, cujo fenômeno é normalmente conhecido por “hidratação hidrofóbica”.

A possibilidade dos hidratos-clatratos comportarem solutos de diferentes tamanhos e formas, deve-se à capacidade que tem as ligações de hidrogênio de se distorcerem para dar ao clatrato diferentes formatos de poliedros. Esses se formariam por possuírem cavidades apropriadas para

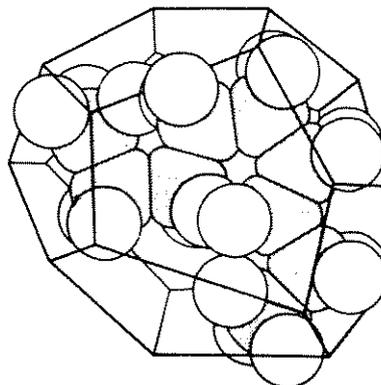


Fig.III.1 - Clatrato formado por moléculas de água em torno de um hidrocarboneto.

(extraído do "Physical Chemistry" Atkins,P.W. 1994)

acomodar solutos com diferentes formas e tamanhos. A fig.III.1 mostra um desses poliedros formados pela distorção nos ângulos de ligação. A forma e o tamanho das moléculas do soluto são fatores importantes na formação dos clatratos, de modo que para as moléculas esféricas e de menor tamanho, os hidratos-clatratos tem maior facilidade de se formarem. Porém, quando as moléculas do soluto são grandes e alongadas, o fenômeno de hidratação hidrofóbica fica prejudicado, surgindo em seu lugar um outro fenômeno igualmente importante, a interação hidrofóbica. Esse fenômeno pode ser considerado o reverso da hidratação, e envolve a aglomeração de moléculas em pequenos grupos com a finalidade diminuir as áreas de contato soluto-água. A princípio, tal fenômeno era designado como "associação hidrofóbica", porém, foi recentemente retificada por Hildebrand [13], por não se tratar propriamente de uma associação, mas de uma interação. As principais consequências desse último fenômeno podem ser observadas na bioquímica das membranas lipossolúveis, ou nas micelas dos sabões.

III.1.2.2 - Solutos polares

Os solutos polares são normalmente mais solúveis em água líquida do que os solutos apolares, porém, uma certa classe desses compostos apresentam uma solubilidade ainda maior por possuírem um grupo funcional que se associa com as moléculas de água, seja como receptores de prótons ou como doadores de prótons, podendo a solubilidade nesses casos se estender por toda a faixa de composições. Embora existam diversos dados experimentais com esses solutos, não existe ainda nenhuma teoria inteiramente satisfatória, de modo que os estudos em geral se restringem a certos grupos de compostos.

- Soluções diluídas - Efeitos hidrofóbicos

A versatilidade das ligações de hidrogênio da água para formar clatratos capazes de atender as exigências estereoquímicas dos solutos apolares, leva a estabelecer uma analogia em termos dos efeitos hidrofóbicos também para os solutos polares. As moléculas do soluto nesses casos ocupariam as cavidades dos hidratos-clatratos assim como ocorre nos compostos apolares. Porém, no caso de certos compostos polares anfipáticos, a existência tanto de grupos hidrofóbicos quanto de grupos hidrofílicos na molécula provocaria uma competição, de forma que, ou o soluto está contido na cavidade ou está associado às moléculas de água. Até recentemente, acreditava-se que os solutos polares quando contidos nos clatratos não interagissem com a sua estrutura, porém, novas evidências indicam o contrário, como a elucidação da estrutura dos hidratos de amônio quaternários que possuem formas semelhantes aos dos hidratos de gases inertes, ou as observações de Potts [14], demonstrando que há fortes indícios da participação dos grupos OH das moléculas dos álcoois na estrutura do clatrato. Tais fatos levam a imaginar que, além de efeitos competitivos, os grupos hidrofílicos também podem exercer efeitos cooperativos com os grupos hidrofóbicos na dissolução.

- Soluções concentradas - Efeitos hidrofílicos

Nessa faixa de composições predominam nos compostos com alta polaridade os efeitos hidrofílicos. As associações das moléculas do soluto com as da água (hidratação) são as principais responsáveis pela sua alta solubilidade, podendo se estender por toda a faixa de composições gerando inclusive valores negativos da entalpia em excesso. Os efeitos provocados por essas associações são normalmente relacionados com a basicidade desses solutos, e assim, compostos com grande caráter básico gerariam maiores efeitos hidrofílicos. Alguns fatores relacionados com a solubilidade desses compostos são: a presença de hidrogênio ligado ao átomo mais eletronegativo do grupo hidrofílico, a existência de grandes grupos alquila ligados ao grupo polar e o comprimento dos orbitais onde se situam os pares eletrônicos disponíveis para próton recepção. Esse último aspecto é significativo, e é o responsável direto pela ordem crescente da basicidade de quatro importantes grupos de compostos: as nitrilas, as cetonas, os álcoois e as aminas. Essa ordenação se deve ao fato das nitrilas possuírem pares eletrônicos disponíveis em orbitais híbridos sp , menos alongados, as cetonas em orbitais híbridos sp^2 e os álcoois e aminas em orbitais híbridos sp^3 , mais alongados. Nesses casos o aumento do caráter p (orbital mais longo) conduz a orbitais híbridos mais alongados.

III.2 - Revisão bibliográfica de sistemas aquosos

Esta revisão está montada de forma a dar uma visualização melhor de alguns dos estudos que estão sendo realizados sobre os complexos fenômenos existentes nas soluções aquosas, sem a preocupação didática de dividir ou classificar os sistemas aquosos em grandes grupos. Nesses estudos, os compostos dotados de grupos hidrofílicos são estudados sistematicamente através do comportamento da entalpia em excesso, juntamente com outros compostos similares derivados por substituições na molécula. Essas substituições são feitas normalmente com isótopos do hidrogênio, grupos alquílicos ou grupos hidrofílicos. Devido à sua maior disponibilidade e sua solubilidade em água, os compostos derivados por substituição com este último grupo são os mais frequentes.

- Acetonitrila

Morcon e Smith (1969) [15] levantaram a curva da entalpia em excesso do sistema água / acetonitrila a 278,15, 298,15 e 318,15 K e observaram valores positivos em uma ampla faixa de composições, com exceção de uma estreita faixa de soluções bem diluídas em acetonitrila, em que os valores são negativos para as duas temperaturas menores.

- Ácido acético e seus derivados

Khurma e Fenby (1980) [16] estudaram o efeito isotópico na entalpia em excesso para quatro sistemas aquosos de ácido acético e seus isômeros deuterados, tendo constatado uma larga faixa de valores positivos de h^E e uma outra faixa estreita de valores negativos em baixas concentrações do ácido. Os autores ressaltam as diferenças nas curvas e propõe a existência de uma parcela da entalpia em excesso decorrente do efeito de ionização desses isótopos.

Richon e Viallard (1976) [17] levantaram dados de h^E sobre toda a faixa de composições para quatro ésteres acéticos parcialmente miscíveis a 25^o C, o éster metil-acético, o etil-acético, o butil-acético e o amil-acético. As curvas apresentaram três regiões distintas, nas mais diluídas do éster valores negativos, nas mais concentradas valores positivos e um trecho linear de duas fases imiscíveis.

Álcool e derivados

Larkin (1975) [18] levantou dados da entalpia em excesso para o sistema água / etanol a 298,15 e a 383,15 K. Esses dados, juntamente com outros medidos a 323,15, 331,15, 343,15 e 363,15 K foram utilizados para a determinação de cp^E através de ajuste dos parâmetros do polinômio de correlação da entalpia com a temperatura.

Frank e Ives (1966) [19] elaboraram uma revisão sobre as grandezas das soluções aquosas de álcoois, dentre elas as grandezas em excesso, dando inclusive uma abordagem teórica sobre a estrutura da água e das soluções aquosas de álcoois.

Cooney e Morcom (1988) [20] levantaram dados da entalpia em excesso do sistema água / trifluor-etanol a 298,15 318,15 e 338,15 K e fizeram um estudo do seu comportamento termodinâmico comparando-o com o do sistema água / etanol. Desse estudo concluíram haver um aumento do efeito hidrofóbico e uma redução do efeito hidrofílico provocados pelos átomos de fluor ligados ao grupo alquílico, os quais acarretam valores menos negativos de h^E , e um deslocamento do ponto de máximo de sua curva para as faixas mais diluídas do trifluoretanol.

Denda, Touhara e Nakanishi (1987) [21] fizeram medições da entalpia em excesso de quatro soluções aquosas de fluoralcânóis: o 2,2,2-trifluoretanol (TFE), 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol (PFP), 1,1,1-trifluor-2-propanol (TFIP) e o 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol (HFIP), e de mais dois álcoois o 1-propanol e o 2-propanol, todos a 298,15 K. Desses compostos, apenas o (PFP) e o (TFIP) apresentaram faixa de imiscibilidade, e os principais efeitos observados foram: a da influencia dos átomos de fluor nos grupos hidrofóbicos na solubilidade e nos valores de h^E .

Touhara e outros (1982) [22] elaboraram um estudo sistemático sobre o efeito da hidrofobicidade dos grupos metila quando ligados a um grupo hidrofílico com três soluções aquosas: de 2-aminoetanol, N-metil-2-aminoetanol e de N,N-dimetil-2-aminoetanol todos a 298,15 e 308,15 K. Duas importantes conclusões foram: o aumento da hidrofobicidade (deslocamento da curva para a região mais concentrada de água) e a

diminuição da hidroflicidade (diminuição do número de ligações de hidrogênio) à medida que os hidrogênios da amina são substituídos pelos grupo metila na molécula.

- Aminas e aminas cíclicas

Rouw e Somsen (1981) [23] mediram a entalpia em excesso a 25^o C de doze compostos amínicos com água. O objetivo desse trabalho era promover um estudo sistemático sobre a influência da quantidade e do tamanho dos grupos hidrofóbicos nos desvios das entalpia de transferência da água para a mistura. Uma das conclusões foi a de que a diferença entre as aminas e os álcoois está na forma como ocorre a hidratação hidrofóbica das partes da molécula que estão adjacentes ao grupo hidrofílico.

Jones III e Arnett (1971) [24] fizeram uma revisão sobre os diversos fatores que influem na ionização dos compostos amínicos em soluções aquosas ácidas, e concluíram que além dos efeitos indutivos de dispersão de carga (Lewis), outros fatores como a retro-doação e os efeitos hidrofóbicos e hidrofílicos também estão envolvidos.

Chand, Mc Quillan e Fenby (1979) [25] estudaram o efeito isotópico no volume e na entalpia em excesso de sistemas aquosos deuterados e normais do trietilamina, tendo observado um ligeiro aumento na entalpia em excesso do sistema com D₂O e praticamente nenhum efeito sobre o volume em excesso.

Cabani, Conti e Lepori (1971) [26] mediram e determinaram as grandezas H, S, G de hidratação de cinco soluções aquosas de aminas cíclicas: com quatro, cinco e seis carbonos e as outras duas com quatro e cinco carbonos e mais um grupo metila ligado ao nitrogênio. A primeira observação foi a de que as duas últimas em relação às primeiras formavam maior número de ligações de hidrogênio com a água devido à maior hidroflicidade proporcionada pelo grupo metila. Por outro lado, foi observado também que nesses compostos a redução da entropia era pronunciada, fato também atribuído a esses grupos devido ao aumento da hidrofobicidade que eles provocam.

Franks e Watson (1969) [27] realizaram ensaios calorimétricos com seis soluções aquosas diluídas de dialquilaminas simétricas (etil, n-propil, n-butil, s-butil e i-butil) e verificaram a ausência de linearidade do calor de mistura com o incremento do grupo

CH₂, fato que foi atribuído à dependência do calor de hidratação com o número de carbonos presentes na molécula. Outro importante aspecto foi o de relacionar a diminuição acentuada da entropia com a perda da mobilidade rotacional do soluto, e não apenas à estruturação das moléculas de água.

- Éteres, éteres cíclicos

Nakayama e Shinoda (1971) [28] elaboraram um estudo sistemático com cinco soluções aquosas com: o 1,4 dioxano, o tetrahydrofurano, o dietilenoglicol-diéter, o dietileno-glicol e o dietilenoglicol-monoetil-éter. As curvas obtidas da entalpia em excesso com a composição são sigmóides para os três primeiros compostos sendo negativas na faixa de concentrações mais diluídas do éter, os demais compostos apresentaram valores negativos em toda a faixa de composições, com um ligeiro deslocamento da curva na direção das soluções mais diluídas. Segundo os pesquisadores, esses fatos devem ser atribuídos a vários fenômenos envolvendo quebra e formação de ligações de hidrogênio, assim como a formação de hidratos-clatratos.

Morcon e Smith (1970) [29] mediram a entalpia em excesso de três soluções aquosas de éteres cíclicos, o oxetano a 25^o e 45^o C, o 1,3 dioxano a 5^o, 25^o e 45^o C e o 1,4 dioxano a 15^o, 25^o e 45^o C como parte de um estudo sistemático e compararam o comportamento das curvas de h^E, juntamente com as de outros três éteres cíclicos o 1,3 dioxolano, tetrahydrofurano e o etilenoglicol-dimetil-éter, observando um comportamento sigmóide para todas, com destaque para o oxetano e o etilenoglicol-dimetil-éter que apresentaram valores muito exotérmicos em relação aos demais.

Blandamer e outros (1969) [30] estudaram algumas grandezas termodinâmicas do sistema 1,3 dioxolano e água, dentre elas a entalpia e o volume em excesso a 5^o, 25^o e 45^o C, e observaram um comportamento intermediário da curva de h^E quando comparando ao de outros dois sistemas, da água com acetonitrila e da água com terc-butanol.

Glew e Watts (1973) [31] interpretaram o comportamento sigmóide da curva de h^E para o sistema água / tetrahydrofurano, considerando a existência de duas regiões

distintas: uma região mais diluída do éter em que os valores negativos são explicados em termos da formação de ligações de hidrogênio entre o THF e as moléculas de água não auto-associadas, e uma outra região intermediária de comportamento linear, que segundo os pesquisadores se deve às substituições das ligações de hidrogênio das moléculas de água pelas ligações da água com o THF, isso ocorrendo de uma forma perfeitamente regular nesse trecho.

- Derivados do ácido fosfórico

Kertes e Tsimering (1977) [32] estudaram o comportamento de h^E para quatro soluções aquosas de triésteres, o trimetilfosfato, o trietilfosfato, o tri-n-propilfosfato e o tri-n-butilfosfato a 25^o C, como parte de um projeto de estudos calorimétricos da termodinâmica e termoquímica dos processos de extração por solventes. Os dois primeiros compostos são miscíveis em toda a faixa de composições, apresentando inclusive valores negativos de h^E , os outros dois só puderam ser ensaiados nas faixas mais concentradas do fosfato.

Jambon e Philippe (1975) [33] levantaram dados de h^E para alguns sistemas binários envolvendo solventes industriais, dentre eles a solução aquosa de hexametilfosfotriamida a 308,15 K. Nesse trabalho, os dados de G^E e H^E foram correlacionados simultaneamente através da equação de Redlich-Kister, com a hipótese da expansão polinomial dos parâmetros com relação à temperatura.

-Piridina e derivados

Abe, Nakanishi e Touhara (1978) [34] estudaram o comportamento das soluções aquosas da piridina e seus metilderivados: a 2-metilpiridina e a piridina a 298,15, 308,15 e 318,15 K, a 3-metilpiridina, a 4-metilpiridina e a 2,6 dimetilpiridina a 298,15 e 308,15 K, e concluíram diante dos valores acentuadamente negativos de h^E que ocorre a formação de complexos estáveis devido a uma reação ácido-base entre a piridina atuando como base de Lewis e a água atuando como o seu ácido conjugado. Foi observando ainda que o acréscimo do grupo metila aumenta o caráter básico, e para os compostos isômeros, a posição orto desfavorece as auto-associações.

Kurtyka (1971) [35] levantou dados de entalpia em excesso do sistema água - 2,6 dimetil-piridina e constatou valores acentuadamente exotérmicos, com a curva comportando-se de forma simétrica.

Capítulo IV - Calorimetria

IV.1 - Calorimetria

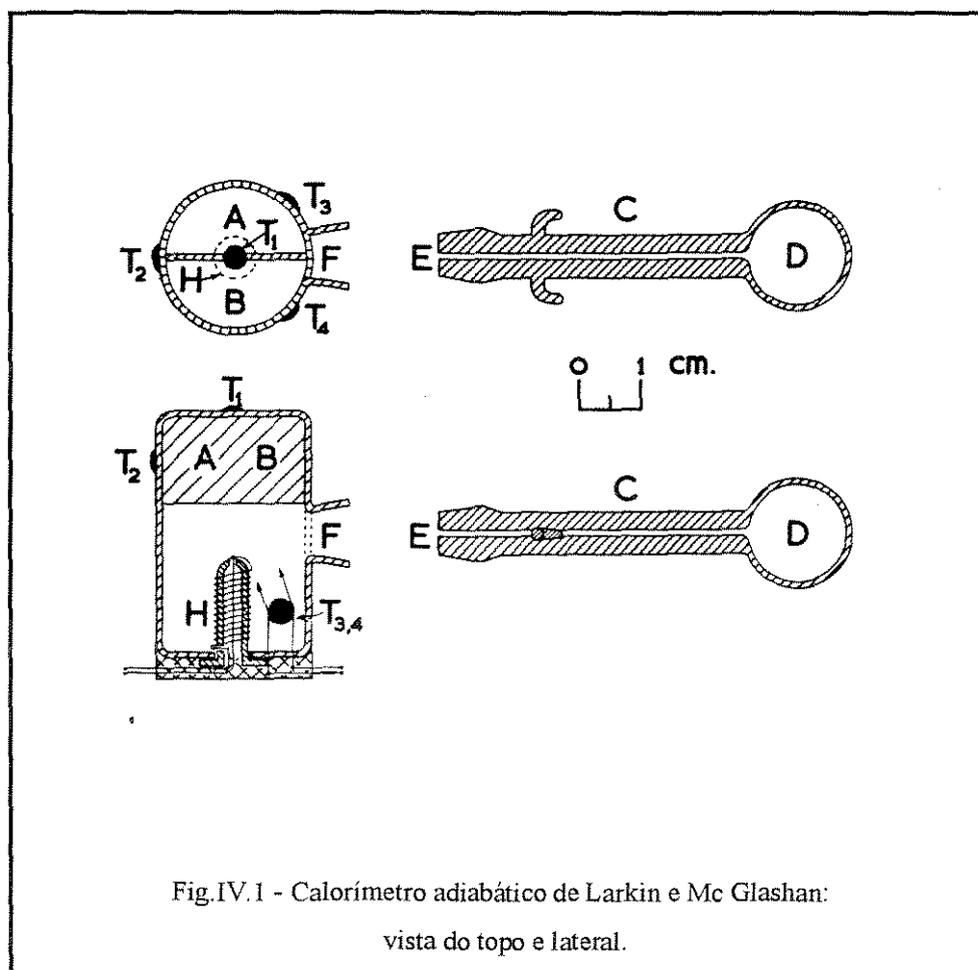
A calorimetria é uma técnica experimental que consiste na medição do calor, e a sua aplicação é ampla nos mais diversos campos, especialmente na termodinâmica, em que se concentram diversos estudos relacionados com a energia. Um dos calorímetros pioneiros foi introduzido por Lavoisier em 1780. Nele, a amostra fica contida no interior de uma câmara, e é rodeada por dupla parede formada por pedaços de gelo. O calor liberado pela amostra em seu interior flui por condução até a parede externa, onde o gelo se funde e a água assim formada é recolhida e pesada num recipiente, determinando-se daí o calor liberado. Apesar de ser conceitualmente simples, a sua operação exigia muita perícia por parte do operador de forma a compensar os poucos recursos desse calorímetro.

As dificuldades e limitações que os primeiros calorímetros impunham aos ensaios, restringiram a sua utilização a apenas alguns estudos, e foi só com o advento de novos dispositivos, principalmente elétrico-eletrônicos, que a calorimetria tomou um novo impulso. A precisão e a sensibilidade desses dispositivos permitiram, por exemplo, a sua utilização para medidas da entalpia em excesso com alto grau de confiabilidade. Um aparelho revolucionário na medição dessas grandezas foi introduzido por van Ness [36] em 1961, e os ótimos resultados obtidos com esse aparelho levaram outros pesquisadores nessa época a desenvolverem novos calorímetros. Quatro deles estão descritos neste capítulo, representando três das principais classes de calorímetros existentes: os adiabáticos, os isotérmicos e os de fluxo.

IV.1.1 - Calorímetros adiabáticos

- Calorímetro adiabático de Larkin e Mc Glashan [37]

Trata-se de um calorímetro adiabático que possui um vaso de vidro dotado de uma parede curta que divide a sua parte superior interna em duas câmaras, A e B, e mantém os dois líquidos separados antes da mistura, conforme a fig.IV.1. O calorímetro também possui um braço lateral de vidro dotado de um capilar C que faz a comunicação do bulbo de expansão D com o interior do vaso. A junção desses elementos é feita em



E-F por meio de suas superfícies cônicas de vidros esmerilhados. O acompanhamento da temperatura é realizado por meio de quatro termistores, um deles T_1 no topo do vaso, o outro T_2 entre as duas câmaras e os restantes T_3 e T_4 , na parte inferior próximos da resistência do aquecedor H. O calorímetro fica instalado em um cilindro evacuado, como mostra a fig.IV.2. Ele é preso pelo braço à borracha U e encaixado no tubo K fixo no

cilindro, contra o anteparo V. Esse cilindro é formado de dois corpos ligados pela flange FG75, e fixos por dois colares presos aos pinos salientes P, que estão ligados por dois parafusos R tensionados pelas molas Q. Esses colares também são formados por dois corpos que se ajustam às paredes do cilindro e são fixos pelos parafusos N. Um desses colares é ainda prêsô à haste S, que auxilia tanto na imersão do aparelho no banho termostático, quanto na rotação do conjunto para proceder a mistura. A evacuação do interior do cilindro é feita pelo tubo de borracha L, que ainda funciona como um conduto para a fiação elétrica. Esta última se liga aos termistores através da junta W indicada na figura.

O procedimento é o seguinte: o vaso é imerso em uma cuba contendo mercúrio, ficando o seu interior totalmente preenchido, e então, com o auxílio de uma seringa dotada com uma agulha de ponta curva, injetam-se os dois líquidos, cada qual em uma das câmaras através do orifício F. Eles então deslocam parte do mercúrio contido nessas câmaras, devido à sua menor densidade, mantendo-se em

sua parte superior sem se misturarem. O capilar também é preenchido com mercúrio, tomando-se o cuidado de manter ar no interior do bulbo. Este último compensa as variações volumétricas decorrentes da mistura dos dois líquidos. Junta-se o braço ao vaso, permanecendo o mercúrio em seu interior como um sêlo que impede a formação de espaços ocupáveis pelo vapor. O aparelho todo é imerso em um banho termostático e evacuado após atingir o equilíbrio. Todo o conjunto é girado em 180° num sentido, e trazido de volta no sentido inverso sem passar pela junção E-F, não permitindo assim que a mistura entre em contato com o ar contido no bulbo. Essa operação é repetida por

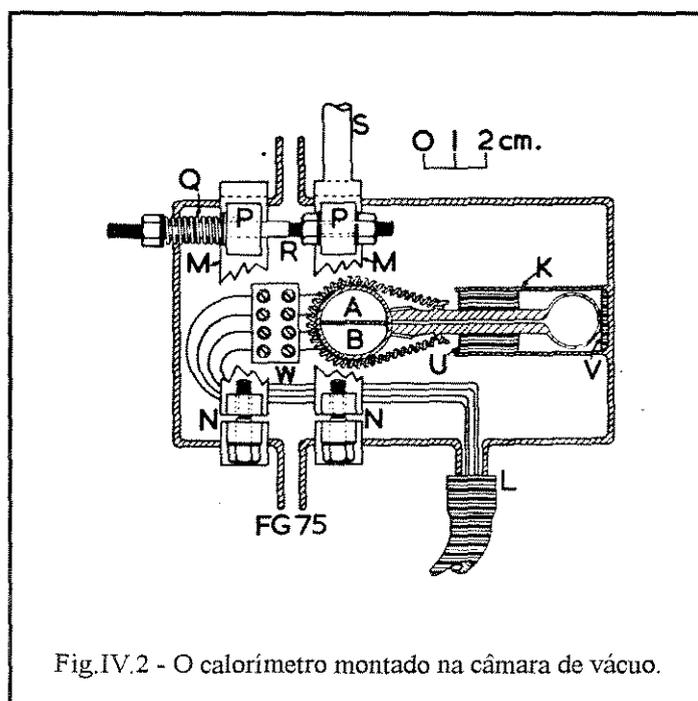


Fig.IV.2 - O calorímetro montado na câmara de vácuo.

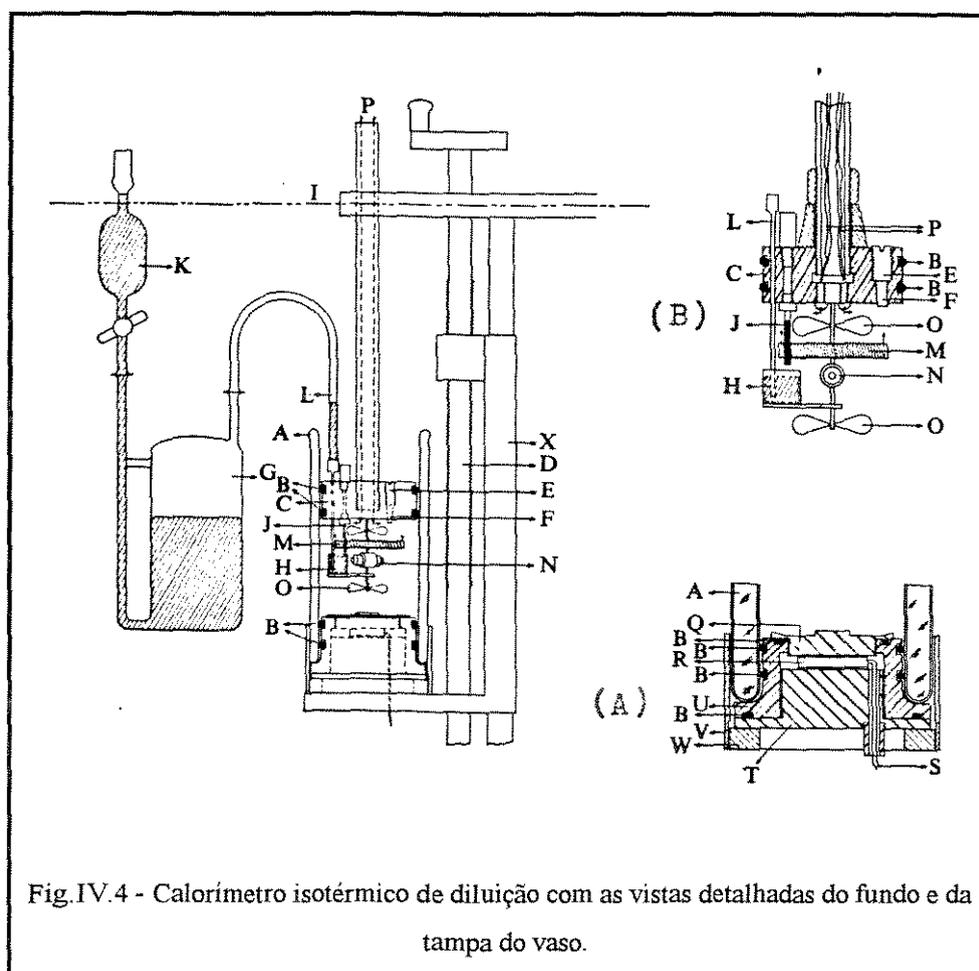
um número de vezes determinado até atingir a homogeneização, procedendo-se daí a determinação do calor de mistura. Neste ponto há uma diferença de procedimentos de acordo com o sistema em estudo. Nos endotérmicos, o efeito térmico provocado pela mistura é compensado, fornecendo-se calor por meio da resistência até que o sistema retorne à temperatura original do ensaio. Então, através de medidas elétricas, determina-se o calor de mistura. Nos exotérmicos, a compensação não é possível com a resistência, e assim, procede-se à reprodução do efeito térmico observado na mistura, por meio da resistência, e novamente através de medidas elétricas faz-se a determinação. Nos dois casos porém, é necessário deduzir a energia fornecida pela agitação (rotação do cilindro), a qual pode ser conhecida através de calibração. Neste caso, a calibração consiste em repetir a agitação da mesma forma como foi feita durante o ensaio e determinar o efeito térmico que ela provoca no sistema.

inoxidável, funciona como um alimentador para os dois componentes, e está ligado a um tubo flexível, cuja outra extremidade é dotada de um glândula cônica de Teflon. Esta glândula é encaixável no acoplador Q, que faz a sua comunicação com um outro tubo flexível também dotado com o mesmo tipo de glândula, sua outra extremidade porém, está ligada ao pistão-bureta através da válvula P, de três passagens. O vaso ainda possui um dispositivo para agitação, formado por uma haste que atravessa o tubo de aço inoxidável G, e está acoplado em sua parte superior à câmara guia M. Esta câmara por sua vez contém o imã-rotor que é acionado externamente. Na parte inferior da haste e dentro do vaso, estão fixos dois conjuntos de palhetas, a E com duas pás, e a F com quatro. O vaso também possui um dispositivo de aquecimento formado por uma resistência de Níquel-Cromo B alimentada pelos condutos C, que fazem a compensação dos efeitos endotérmicos dos sistemas. O calorímetro por sua vez fica confinado em uma câmara de vácuo J dotada de uma torneira S com todas as suas junções vedadas pelas selagens R, L e K.

A pipeta N possui duas marcas fiéis e, inicialmente, ajusta-se o nível de mercúrio, de tal forma que ele se mantenha na marca superior da pipeta e na superfície do fundo do vaso calorimétrico. O mercúrio é então transferido para o interior do vaso, erguendo-se a pipeta até que o nível atinja a sua marca inferior. O líquido 1 é então introduzido no interior do vaso por meio de uma seringa acoplada à glândula do tubo de entrada, ao mesmo tempo em que o ar contido em seu interior é expelido pela haste do agitador. A câmara guia também é preenchida com o mesmo líquido e fixa a essa haste. Os dois líquidos porém não se misturam devido à existência de um anel e de um espaço vazio entre eles. O calorímetro é imerso no banho termostático e trazido à temperatura de ensaio. Após o equilíbrio, o ar contido na câmara é evacuado e o pistão bureta preenchido com o líquido 2 sendo em seguida imerso no banho termostático. Com o pistão, aspira-se uma certa quantidade conhecida de mercúrio que evite a mistura dos dois líquidos no tubo de alimentação. O nível de mercúrio da pipeta é ajustado na marca inferior e os dois tubos acoplados em Q por meio de suas glândulas. O ensaio é então iniciado injetando-se o líquido 2 em pequenas porções que permitam uma compensação eficiente por parte do aquecedor. Essas injeções são ainda acompanhadas pelo deslocamento do nível de mercúrio da pipeta para cima devido ao acréscimo do volume do sistema, originando daí a sua denominação.

- Calorímetro isotérmico de diluição de Murakami e Benson [39]

O calorímetro isotérmico de diluição foi elaborado originalmente para a utilização com sistemas endotérmicos, porém, algumas modificações implementadas por Winterhalter e van Ness [40] ampliaram o seu emprego para sistemas exotérmicos com a instalação de um dispositivo de resfriamento baseado no efeito Peltier. Uma versão ligeiramente modificada foi proposta por Murakami e Benson, e transfere esse dispositivo do tampo para o fundo do vaso, como mostra a fig.IV.4.



O vaso cilíndrico Dewar A, aberto nas duas extremidades, tem a base formada por uma tampa de Teflon U, dotada de um dispositivo de resfriamento conforme mostra a fig.IV.4 - A. Esse dispositivo é composto de um disco de aço inoxidável Q rosqueado na tampa, cuja superfície superior fica em contato direto com o líquido ensaiante, sendo o responsável primário pelo seu resfriamento. Sua outra superfície fica em contato com o módulo de resfriamento R, que opera com base no efeito Peltier. O módulo é alimentado

pela corrente elétrica trazida pelos condutos S e transfere o calor do disco para o reservatório T, feito em aço inoxidável. Todo o conjunto, por sua vez, é fixo no vaso por meio de um anel W que fica rosqueado no tubo V, preso na parede externa do vaso. Funcionando como a tampa, fig.IV.4 - B, está um pistão C feito em Teflon que serve como suporte para quatro dispositivos, o aquecedor M formado por uma resistência enrolada em torno de uma haste e alimentada pelos condutos P, o agitador, composto de duas palhetas O e um ímã N, o termistor J e o alimentador, formado por uma seringa cuja ponta fica imersa na cuba H cheia com mercúrio, e que fica ligada ao bulbo de alimentação G através do tubo flexível L. O líquido dentro do bulbo é selado em sua parte inferior também com mercúrio proveniente do reservatório K, com o qual está ligado. O interior do vaso é vedado com anéis O-ring de Viton e o conjunto todo é imerso no banho termostático, em que I indica o nível da água. O movimento vertical do aparelho é feito por meio do acionador D apoiado no suporte X.

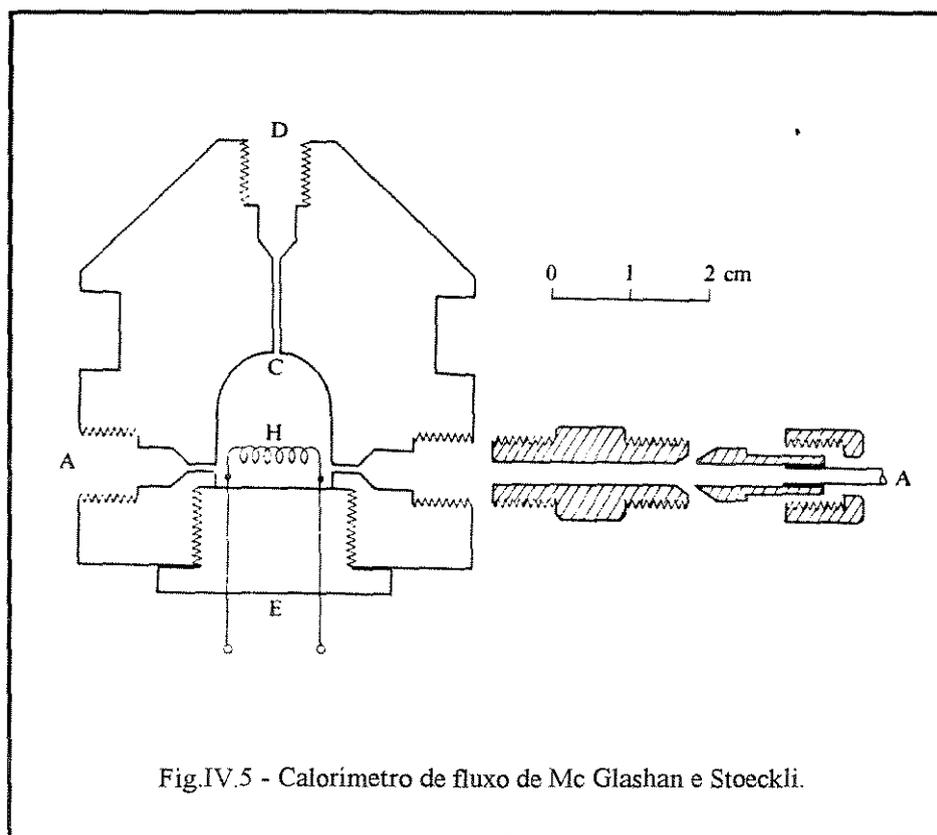
O reservatório K sendo submetido ao vácuo através de seu bocal, faz com que o mercúrio previamente preenchido no bulbo de alimentação G, seja aspirado para o seu interior arrastando consigo o líquido 2, que se transfere de um frasco através da seringa L para o interior do bulbo, passando assim a ocupar o espaço deixado pelo mercúrio. Uma pequena quantidade de mercúrio é ainda aspirado após o líquido para fazer a sua selagem. A montagem do calorímetro é então feita com a introdução do líquido 1 no vaso e a remoção do ar em seu interior, a qual é feita através de um orifício no pistão. O orifício é bloqueado com o pino cônico F e fixo ao pistão pelo parafuso E. Todo o aparelho é mergulhado no banho termostático e procede-se a um duplo nivelamento. O primeiro consiste em movimentar verticalmente o calorímetro por meio do acionador D, até que o nível do mercúrio no tubo L de alimentação ajuste-se à marca fiel 1 localizada logo acima da seringa. A seguir, procede-se ao segundo nivelamento, preenchendo-se com mercúrio o reservatório K através de seu bocal até que o seu nível atinja a marca fiel 2 situado logo abaixo desse bocal. Após o equilíbrio térmico, inicia-se o ensaio abaixando o calorímetro com o acionador D até que uma certa quantidade do líquido no bulbo borbulhe pela ponta da seringa, transferindo-se para o vaso e misturando-se com o líquido em seu interior. Os efeitos térmicos dessa mistura são compensados pelos dispositivos apropriados, de modo a manter a temperatura próxima ao do termostato. Procede-se então a um novo duplo nivelamento, desta vez, porém, com a restauração do

nível de mercúrio no reservatório feito com quantidades previamente pesadas, a fim de se calcular as concentrações das soluções ensaiadas.

IV.1.3 - Calorímetros de fluxo

- Calorímetro de fluxo de Mc Glashan e Stoeckli [41]

O aparelho é feito em Teflon e é composto de uma câmara de mistura C com um volume aproximado de $2,5 \text{ cm}^3$ e cinco canais comunicantes, sendo quatro dotados com os injetores A, e um com o ejetor D conforme mostra a fig.IV.5.



Os quatro injetores se situam na parte inferior da câmara, estando dispostos em ângulo reto e com um diâmetro de 1 mm em sua extremidade, tendo porém, sua seção transversal reduzida de $0,15 \text{ mm}^2$, devido à presença das guias dos termopares. A câmara possui ainda uma resistência que faz a compensação térmica para os sistemas endotérmicos, e cinco acopladores feitos de latão, uma para cada um dos canais.

Nesse calorímetro, o suprimento dos líquidos é feito por meio de dosadores de fluxo, que consistem de frascos de 900 cm^3 preenchidos com não mais que 400 cm^3 do líquido, sendo o restante preenchido pelo seu vapor. O frasco é provido de um tubo através do qual o líquido sai pela ação da pressão de seu próprio vapor, a qual por sua

vez é ajustável por meio de uma resistência de aquecimento presente no interior do frasco. O líquido que deixa o frasco é então termostatizado e segue através de um capilar de vidro até o calorímetro. A medida desse fluxo é baseado na relação linear que mantém com a queda de pressão do líquido ao longo desse capilar, relação essa que pode ser obtida por meio da calibração. O controle desse fluxo é feito pelo seu ajuste por meio da resistência, o qual opera segundo as leituras colhidas das quedas de pressão.

IV.2 - Calorímetro de mistura Parr 1455

Esta é uma versão comercial de um calorímetro de mistura a ser empregado neste trabalho. Ele é concebido para operar de forma adiabática e é formado por um vaso Dewar A, que contém um dos reagentes líquidos, e por uma célula de vidro rotativa B, que além de conter o outro reagente, também funciona como um agitador. Neste último, o reagente é mantido em seu interior por meio do disco de Teflon C, que funciona como uma tampa para o bocal da célula, conforme mostra a fig.IV.6

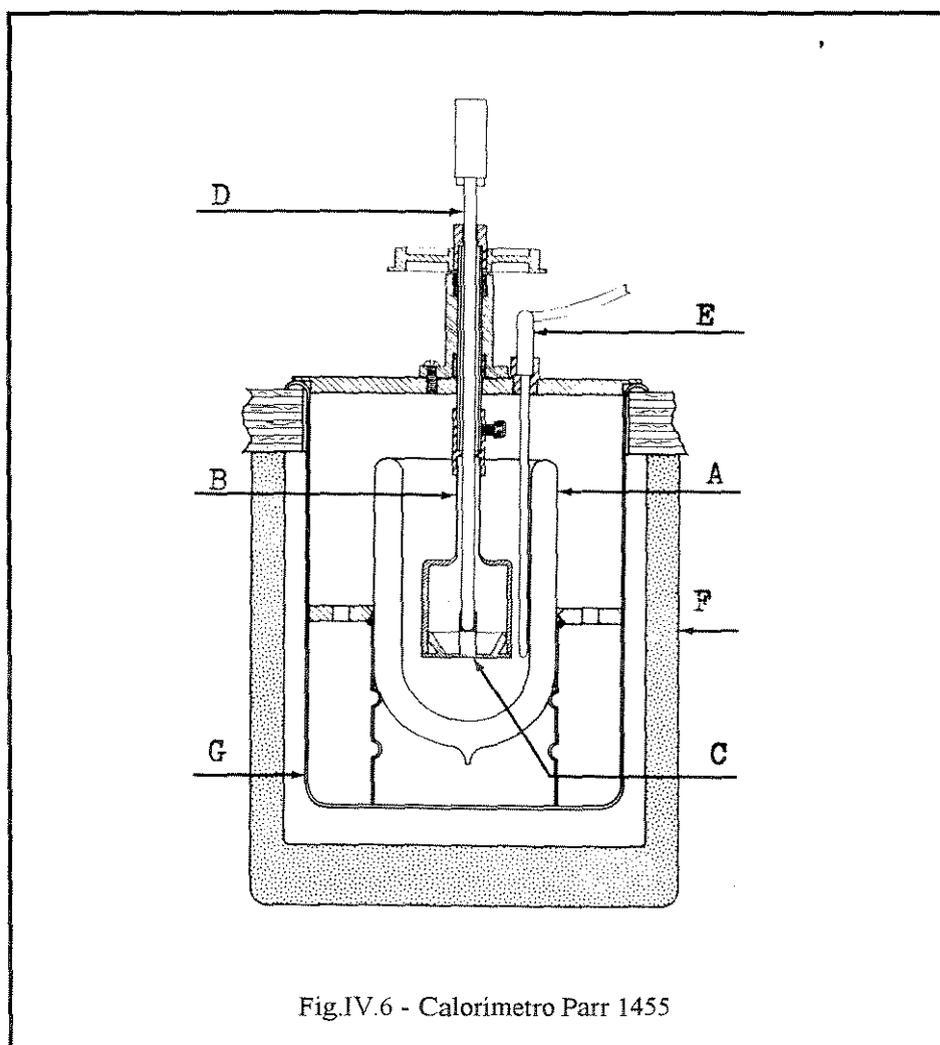


Fig.IV.6 - Calorímetro Parr 1455

A leitura da temperatura é feita por meio do termistor E. Seu sinal elétrico é convertido em sinal digital e enviado a um microprocessador, o qual transforma os sinais recebidos em sinais de temperaturas correspondentes através de um polinômio de calibração existente no próprio processador. Os sinais de temperatura são então

reconvertidos em sinais analógicos e retransmitidos a um registrador, que faz os registros da temperatura em uma carta apropriada denominada termograma.

O procedimento experimental é o seguinte: uma certa quantidade de reagente nunca inferior a 90 ml e nem superior a 120 ml é colocada no vaso Dewar, esse vaso é disposto no interior de um recipiente de aço inoxidável G, que por sua vez é envolvido por uma parede isolante F. O outro reagente é introduzido na célula de vidro rotativa cuja capacidade está limitada a 20 ml. A célula é acoplada a uma polia, que, por sua vez, é acionada por uma correia ligada a um motor elétrico. A célula é imersa no vaso e as suas paredes passam a estabelecer um contato térmico entre os reagentes. Aciona-se a agitação até que haja uma regularidade do comportamento da curva da temperatura no termograma, empurra-se então a haste D fixa ao disco de Teflon para baixo, desprendendo-o do bocal da célula e permitindo que o seu conteúdo se misture com o do vaso, mantendo-se a agitação até que uma nova fase de regularidade da temperatura ocorra. Porém, desta feita, o patamar da temperatura será bem diferente da inicial como consequência do calor de mistura.

IV.2.1 - Modificações implementadas

- Emprego do método de diluição

Quando reagentes puros são utilizados nos dois recipientes, o ensaio acaba-se restringindo a duas faixas de composições extremas, ficando as composições intermediárias descobertas pelo ensaio. Esse fato ocorre devido à limitação física imposta pelos volumes dos dois recipientes. Para contornar o problema e estender a sua aplicação a toda faixa de composições, faz-se o emprego do método de diluição. Esse método consiste em utilizar uma solução, cuja entalpia em excesso possa ser previamente obtida dentro das limitações do aparelho, no lugar do reagente puro no vaso calorimétrico. Dessa forma, o calor de diluição assim obtido é apropriadamente somado à entalpia previamente obtida para então comporem a entalpia em excesso da solução mais “diluída”. Esse procedimento permite trabalhar com o calor de diluição que corresponde a uma fração do calor de mistura, e dessa forma, as variações de temperatura dentro do vaso serão menores, diminuindo assim os erros cometidos com as perdas de calor devido à condução térmica.

A técnica de diluições sucessivas foi vista nos dois calorímetros isotérmicos anteriores, tendo sido pioneiramente introduzido por van Ness em 1961 [36]. Duas de suas vantagens estão em: possibilitar medições em uma faixa ampla de composições numa única rodada de ensaio, e permitir uma compensação térmica mais eficiente, por trabalhar com o calor de diluição. Nos calorímetros adiabáticos, porém, essa técnica seria pouco recomendada, visto que as diluições sucessivas conduziriam a variações crescentes entre a temperatura do sistema e a das vizinhanças, incorrendo assim, em erros cada vez maiores devido às trocas de calor por condução.

- Minimização dos efeitos da evaporação

No calorímetro de mistura Parr 1455, o vaso fica aberto no interior de um recipiente feito em aço inoxidável e o seu líquido pode evaporar até ocupar praticamente todo o seu volume. O erro que é introduzido nesse caso pode ser expressivo como observou Mc Glashan, por envolver o calor latente de vaporização. Nos calorímetros já

descritos, sempre houve a preocupação em eliminar esses espaços que pudessem vir a ser ocupados pelo vapor, seja pela selagem do líquido no vaso com mercúrio, ou pelo emprego de alguma tampa do tipo pistão que se movimenta solidariamente à superfície do líquido, evitando assim, a formação de espaços sobre a sua superfície. Em testes preliminares, foram detectados problemas decorrentes da evaporação excessiva, e assim, foi necessário introduzir uma tampa de Teflon no aparelho como mostra a fig.IV.7. A vedação é feita com as paredes internas do vaso por meio de dois anéis O-ring de borracha Nitrílica, e com o eixo rotativo da célula de vidro por meio de duas pastilhas de Teflon, que fazem o ajuste desse eixo com o furo central da tampa. A tampa foi dimensionada de modo que apenas exista um espaço mínimo sobre a superfície do líquido, de tal forma que uma pequena quantidade de vapor rapidamente sature esse espaço.

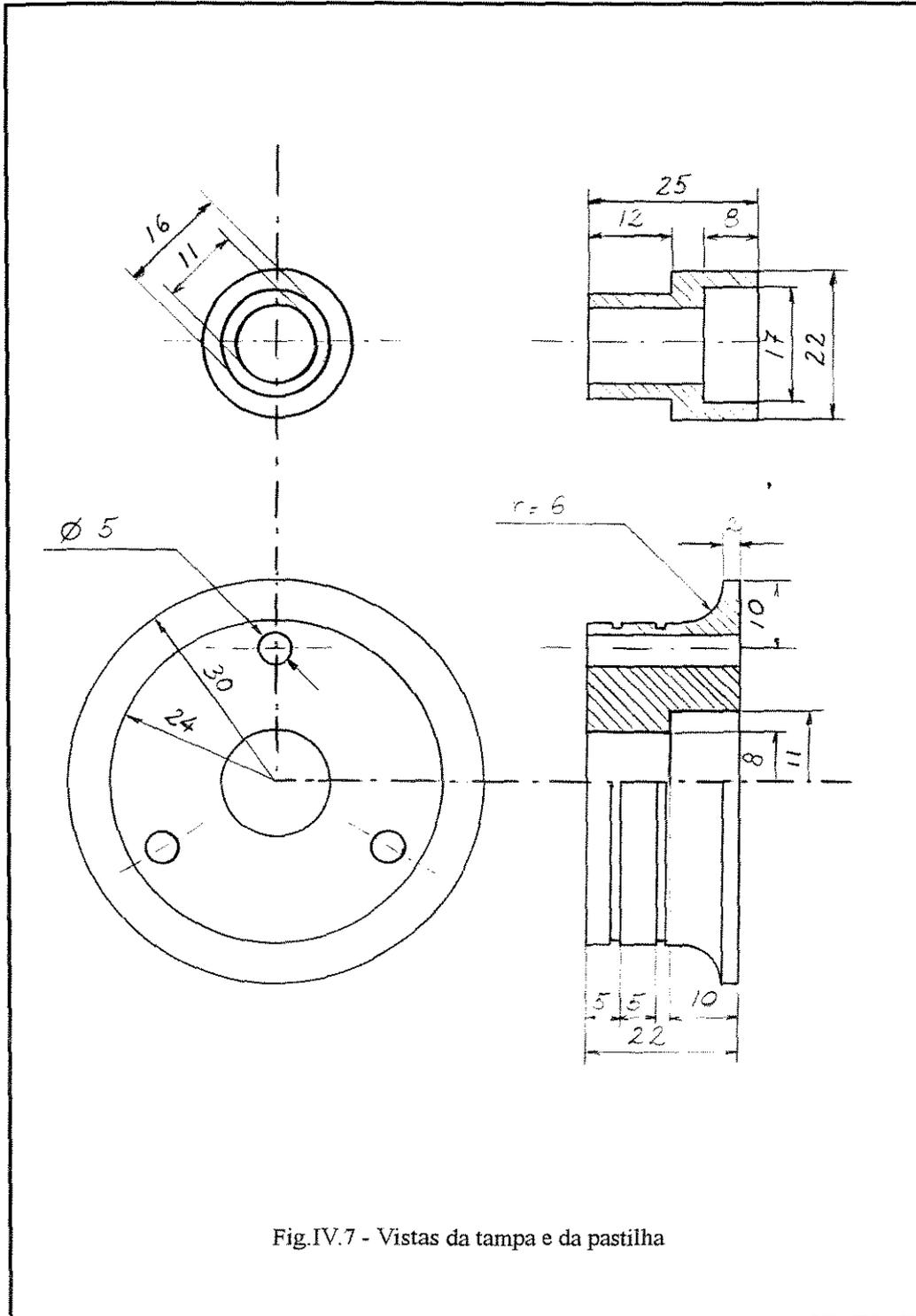


Fig.IV.7 - Vistas da tampa e da pastilha

- Aplicação em calorimetria reversa

Nos calorímetros adiabáticos como o Parr 1455, é fundamental conhecer-se tanto a capacidade calorífica da solução ensaiante quanto a do vaso. O fabricante do aparelho sugere obter esta última através da calibração com um padrão do National Institute of Standard and Technology, sob o código NIST ST'd.Ref.Mat'l. N^o 724, o qual consiste de uma reação exotérmica reprodutível do tri-hidroximetilaminometano com uma solução 0,1 N de HCl, reagente esse que o próprio fabricante fornece. Quanto à capacidade calorífica da solução, não há nenhuma referência por parte do fabricante, e assim, supõe-se que o mesmo admita as soluções como sendo ideais, podendo dessa forma ponderar-se as capacidades caloríficas dos componentes puros com as frações molares e determinar-se a capacidade calorífica da solução. Porém, em ensaios realizados sob essas condições, foi observado que os resultados eram pouco satisfatórios com essa aproximação, pois o próprio fato de se estar medindo o calor de mistura, já é um indicativo de não idealidade, e

dessa forma, contrapõe-se à própria hipótese anteriormente assumida. Para contornar esse problema, foi instalado um sistema elétrico (formado por um transformador, fusível, interruptor e lâmpada de alerta) e uma resistência que podem fornecer uma potência constante de aproximadamente 6,5 Watts ao sistema. Essa resistência fica acoplada a dois tubos de vidro

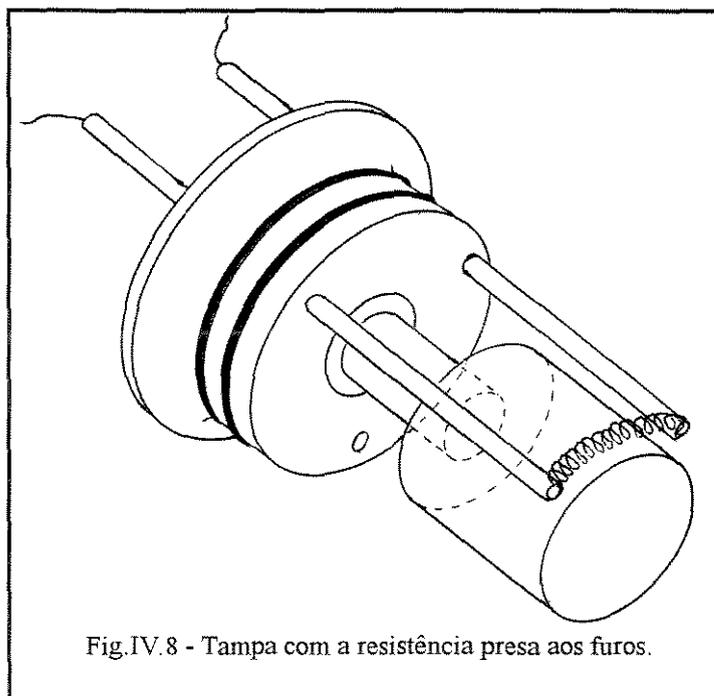


Fig.IV.8 - Tampa com a resistência presa aos furos.

de 5 mm presos aos dois furos da tampa, conforme mostra a fig.IV.8, e é alimentada por um transformador de 10 Volts. Essas modificações permitiram ainda determinar a capacidade calorífica em excesso. Embora esse não seja o método mais apropriado para a sua determinação, mostrou ótimos resultados quando utilizados para as correções de

temperatura da entalpia em excesso, fato importante nesse calorímetro que não dispõe de um banho termostático a não ser o próprio ar.

IV.3 - Teste do calorímetro

Numa comissão sobre Termodinâmica e Termoquímica organizada pela IUPAC [42], foi recomendada a utilização do sistema ciclohexano / n-hexano para testes de calorímetros. Esse sistema foi escolhido após um projeto iniciado por Mc Glashan que visava formar um conjunto de dados padrões que pudessem ser empregados na calibração dos calorímetros de mistura. Esse sistema foi ensaiado em diversos laboratórios ao redor do mundo, utilizando reagentes especificados com o grau de pureza Phillips para pesquisa. Os dados foram correlacionados pela equação de Redlich-Kister com quatro parâmetros a 25^oC, e são descritos pela expressão:

$$(IV.3.1)$$

$$h^E(\text{J / mol}) = x.(1-x).[866,10 - 249,4.(1-2.x) + 97,0.(1-2.x)^2 - 31,8.(1-2.x)^3],$$

onde :

x = fração molar do ciclohexano.

Sendo apenas uma recomendação feita pela IUPAC e, dessa forma, não sendo imperativa a utilização do sistema ciclohexano / n-hexano para testes de calorímetros, optou-se neste trabalho por empregar em seu lugar o sistema água / etanol, cujos custos dos reagentes são bem inferiores, e cujos dados na literatura são abundantes, sendo que em boa parte concordam bem entre si.

Capítulo V - Modelos

V.1 - Modelos

Uma das formas de se classificar os modelos é quanto à sua função, podendo ser: correlativos, nos quais os parâmetros dos modelos são ajustados aos dados experimentais do sistema em estudo através de métodos de regressão, e preditivos, em que esses parâmetros são obtidos a partir das propriedades dos componentes puros desse sistema, ou através de dados de outros sistemas já correlacionados pelo próprio modelo. Este último aspecto mostra o caráter bifuncional dos modelos deste segundo tipo.

A descrição de efeitos específicos (químicos) em certos sistemas tem sido alvo do estudo de diversos modelos. As associações químicas entre as moléculas de álcoois através de ligações de hidrogênio, por exemplo, tem sido confirmada através de estudos espectroscópicos e termodinâmicos, e as evidências indicam a existência, tanto no líquido puro quanto nas soluções, de monômeros e de oligômeros de diversas ordens, em estruturas lineares e cíclicas. A influência dessas associações sobre as grandezas em excesso, como a entalpia e a energia livre de Gibbs, muitas vezes, preponderam sobre os demais fatores, e por isso, tem sido largamente estudados através da elaboração de teorias voltadas principalmente para esse aspecto. Dentre essas teorias estão as Quasiquímicas e as Quasireticulares. Um modelo termodinamicamente consistente, que considera apenas uma associação sequencial linear entre as moléculas do álcool, foi introduzido por Kretschmer e Wiebe [43], e posteriormente desenvolvido por Renon-Prausnitz [44] e Treszczanowicz-Kehiaian [45], separadamente, tendo sido denominado modelo para soluções associadas reais, o qual se baseia no modelo do reticulado de Flory [46]. Embora tenham sido obtidos bons resultados nos cálculos de algumas grandezas em excesso, como a entalpia e a energia livre de Gibbs, tais modelos não são aplicáveis ao volume em excesso, devido à sua aderência à teoria do retículo.

Nos estudos envolvendo grandezas em excesso de sistemas formados por soluções líquidas, devem ser consideradas não apenas as associações químicas, as interações físicas e a própria geometria das moléculas, como também, grandezas adicionais dos componentes puros, manifestadas pelo seu comportamento através da pressão, do

volume e da temperatura, isto é, expressas por uma equação de estado. Diferentemente do que ocorre com a entalpia e a energia livre de Gibbs em excesso, que são largamente afetadas pelas associações, o volume excesso é significativamente afetado também pelos demais fatores. Isso tem despertado grande interesse, pois permite uma compreensão melhor dos fenômenos envolvidos nessas soluções, e ainda beneficiado pela facilidade e precisão com que as medidas volumétricas podem ser obtidas atualmente.

A utilização das equações de estado dão maior sensibilidade ao modelo quanto às variações volumétricas e de temperatura, além de serem aplicáveis diretamente em relações termodinâmicas exatas, para a obtenção das grandezas excesso. Entretanto, a natureza da sua dependência com a composição é desconhecida, o que tem levado à elaboração de regras de mistura, que em muitos casos acabam inviabilizando a utilização dessas equações. Porém, em algumas delas, a regra de mistura possui um parâmetro ajustável a dados experimentais, denominado parâmetro de interação física, o qual confere a estas equações melhores desempenhos, quando aplicados às soluções. Dessa forma, a combinação de uma equação de estado com o modelo de solução associada, permite estender a aplicação desta última a grandezas volumétricas, como o volume excesso. Recentemente, alguns modelos combinados tem sido introduzidos por Brandani-Prausnitz [47], Aguirre-Ode [48] e Wenzel [49]. Em 1985, Heintz [50] combinou o modelo de solução associada de Kretschmer-Wiebe [43], com a equação de estado de Flory [51], assumindo as hipóteses básicas dos dois modelos, e criando dessa forma o modelo para soluções associadas reais estendidas (ERAS).

V.2 - Modelo ERAS

O modelo ERAS combina, por meio de uma função partição, a equação de estado de Flory [51] com o modelo de associação de Kretschmer-Wiebe [43]. As grandezas em excesso obtidas através dessa função são compostas por duas parcelas, uma de natureza física e a outra química, devidas às contribuições da equação de estado e do modelo de associação, respectivamente, na função partição. Inicialmente aplicado a sistemas menos complexos, como os contendo álcoois ou aminas com alcanos, ele tem sofrido recentemente algumas modificações, introduzidas por Funke e Heintz [52], de modo a torná-lo aplicável a sistemas nos quais os dois componentes formam um complexo de solvatação, além de serem auto-associantes, como o caso dos álcoois com aminas. Esse sistema foi também estudado por Reimann-Heintz [53], aplicando o modelo ERAS com essas novas modificações, e obtendo graus muito altos de associação cruzada (solvatação) em relação aos de auto-associação, indicando assim, fortes ligações de hidrogênio entre os grupos amina e álcool.

V.2.1 - Contribuição física

A equação de estado de Flory [51] foi elaborada admitindo-se as grandezas características de um fluido formado por segmentos, ao invés das grandezas críticas do fluido real. Esse procedimento permite elaborar uma regra de mistura fisicamente consistente, baseada nos efeitos dos volumes livres ou empacotamento de moléculas de diferentes formas e tamanhos, e nas interações físicas. A equação é descrita em termos das suas grandezas reduzidas e é dada por:

$$(V.2.1.1) \quad \frac{\tilde{p}_i \cdot \tilde{V}_i}{\tilde{T}_i} = \frac{\tilde{V}_i^{1/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}_i \cdot \tilde{T}_i}$$

As grandezas reduzidas \tilde{p}_i , \tilde{V}_i e \tilde{T}_i , são definidas pelo quociente das grandezas de estado do fluido p_i , V_i e T_i , pelas suas grandezas características p_i^* , V_i^* e T_i^* , isto é,

$$(V.2.1.2) \quad \tilde{p}_i = \frac{p_i}{p_i^*} \quad (\text{pressão reduzida})$$

$$(V.2.1.3) \quad \tilde{V}_i = \frac{V_i}{V_i^*} \quad (\text{volume reduzido})$$

$$(V.2.1.4) \quad \tilde{T}_i = \frac{T_i}{T_i^*} \quad (\text{temperatura reduzida})$$

onde:

p = pressão

V = volume

T = temperatura

Índice

inferior: i = componente "i" puro

superior: * = grandeza característica

V.2.2 - Contribuição química

O modelo associativo de Kretschmer e Wiebe [43] assume algumas hipóteses básicas, tais como, a rigidez do modelo ao considerar o volume do oligômero como a soma dos volumes dos monômeros isolados, e a associação sequencial linear dos monômeros, esta última no papel de simplificadora do modelo, pois algumas reações paralelas, como as de ramificação, ciclização ou mesmo entre oligômeros, podem vir a ser até mais importantes. Apesar disso, esse modelo tem sido aplicado com bons resultados, tanto em sistemas de álcoois com alcanos, quanto de aminas com alcanos. A reação de associação é descrita por:



onde:

A = monômero

n = quantidade de monômeros associados em oligômeros

A constante de equilíbrio para essa associação K_A é admitida como independente do comprimento n do oligômero, quando definido em termos das concentrações. A sua dependência com a temperatura é dada pela expressão de vant'Hoff por:

$$(V.2.2.2) \quad K_A = \frac{C_{A_{n+1}}}{C_{A_n} \cdot C_A} = K_{A0} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta h_A^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)}$$

onde:

C = concentração.

K_{A0} = constante de associação a T_0 .

K_A = constante de associação a T .

Δh_A^* = entalpia de associação.

R = constante universal dos gases.

Para a aplicação do modelo a sistemas em que ocorrem associações cruzadas (solvatação) entre espécies diferentes, tal como o de álcoois com aminas, torna-se necessário estendê-lo a esses novos sistemas. Porém, as inúmeras possibilidades de combinações de n monômeros de A com m monômeros de B , para formar o multímero $A_n B_m$, 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 multímeros, A_n e B_m para formar o multímero $A_n B_m$, e assim:



Essa possibilidade foi introduzida consistentemente por Nath e Bender [54], sendo denominada como modelo de dois blocos, ou copolimerização por blocos, e é aplicável a sistemas nos quais um dos componentes possui uma constante de associação baixa, e bem inferior ao do outro componente, como é o caso do sistema amina com o álcool. Nessa situação, boa parte do componente B estará dissociada na forma de seu monômero, e assim $m \cong 1$, e o modelo se reduzirá à forma anterior:



onde a constante de associação K_{AB} é definida por:

$$(V.2.2.5) \quad K_{AB} = \frac{C_{A_n B}}{C_{A_n} \cdot C_B}$$

Dessa forma, o modelo tem sua aplicação estendida, assumindo uma hipótese muito restritiva.

V.3 - Equações do modelo ERAS

V.3.1 - Volume e entalpia em excesso

As grandezas termodinâmicas em excesso no modelo ERAS surgem compostas por duas parcelas, uma de contribuição física indicada por "P" e a outra química indicada por "C":

$$(V.3.1.1) \quad v^E = v_P^E + v_C^E$$

$$(V.3.1.2) \quad h^E = h_P^E + h_C^E$$

V.3.2 - Contribuição física para v^E e h^E

As expressões das contribuições físicas para o volume em excesso e para a entalpia em excesso para uma solução binária composta de A e B são dadas abaixo, e estão descritas com o índice inferior "P".

$$(V.3.2.1) \quad v_P^E = (x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*) \cdot (\tilde{V}_M - \phi_A \cdot \tilde{V}_A - \phi_B \cdot \tilde{V}_B)$$

$$(V.3.2.2) \quad h_P^E = (x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*) \cdot \left(\frac{\phi_A \cdot p_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B \cdot p_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{p_M^*}{\tilde{V}_M} \right)$$

V.3.3 - Contribuição química para v^E e h^E

As expressões das contribuições químicas para o volume em excesso e para a entalpia em excesso para uma solução binária composta de A e B, supondo-se que A e B se associam e formam também um complexo de solvatação AB são dadas abaixo e estão descritas com o subscrito "C":

$$(V.3.3.1) \quad v_C^E = x_A \cdot K_A \cdot \Delta v_A^* \cdot \tilde{V}_M \cdot (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B \cdot K_B \cdot \Delta v_B^* \cdot \tilde{V}_M \cdot (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A \cdot K_{AB} \cdot \Delta v_{AB}^* \cdot \tilde{V}_M \cdot \frac{\phi_{B1} \cdot (1 - K_A \cdot \phi_{A1})}{(V_B / V_A) \cdot (1 - K_B \cdot \phi_{B1}) + K_{AB} \cdot \phi_{B1}}$$

$$(V.3.3.2) \quad h_C^E = x_A \cdot K_A \cdot \Delta h_A^* \cdot (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B \cdot K_B \cdot \Delta h_B^* \cdot (\varphi_{B1} - \varphi_{B1}^0) + x_A \cdot K_{AB} \cdot \Delta h_{AB}^* \cdot \frac{\varphi_{B1} \cdot (1 - K_A \cdot \varphi_{A1})}{(V_B / V_A) \cdot (1 - K_B \cdot \varphi_{B1}) + K_{AB} \cdot \varphi_{B1}} - \frac{p_M^* \cdot V_C^E}{\tilde{V}_M^2}$$

V.3.4 - Pressão e temperatura características e volume reduzido da solução.

A pressão característica é calculada pela expressão abaixo, onde χ_{AB} é o parâmetro de interação física.

$$(V.3.4.1) \quad p_M^* = p_A^* \cdot \phi_A + p_B^* \cdot \phi_B - \phi_A \cdot \theta_B \cdot \chi_{AB}$$

A temperatura característica é dada pela expressão:

$$(V.3.4.2) \quad T_M^* = \frac{p_M^*}{\frac{p_A^* \cdot \phi_A}{T_A^*} + \frac{p_B^* \cdot \phi_B}{T_B^*}}$$

O cálculo do volume reduzido é feito utilizando e resolvendo a equação de Flory abaixo.

$$(V.3.4.3) \quad \frac{\tilde{p}_M \cdot \tilde{V}_M}{\tilde{T}_M} = \frac{\tilde{V}_M^{1/3}}{\tilde{V}_M^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}_M \cdot \tilde{T}_M}$$

com:

$$(V.3.4.4) \quad \tilde{p}_M = \frac{p_M}{p_M^*}$$

$$(V.3.4.5) \quad \tilde{T}_M = \frac{T_M}{T_M^*}$$

$$(V.3.4.6) \quad \tilde{V}_M = \frac{V_M}{V_M^*}$$

onde:

p = pressão do ensaio

T = temperatura do ensaio

índice inferior

M = solução

V.3.5 - Frações volumétricas, superficiais e volumétricas do monômero.

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

$$(V.3.5.1) \quad \phi_A = \frac{x_A \cdot V_A^*}{x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*}$$

A fração superficial do componente B num sistema binário é dada em termos das frações volumétricas e das relações de área por volume das moléculas de cada componente.

$$(V.3.5.2) \quad \theta_B = \frac{\phi_B \cdot S_B}{\phi_A \cdot S_A + \phi_B \cdot S_B}$$

As frações volumétricas do monômero A ϕ_{A1} e do monômero B ϕ_{B1} , devem ser obtidas pela resolução simultânea do sistema abaixo de duas equações:

$$(V.3.5.3) \quad \begin{cases} \phi_A = \frac{\phi_{A1}}{(1 - K_A \cdot \phi_{A1})^2} \cdot \left[1 + \frac{V_A \cdot K_{AB} \cdot \phi_{B1}}{V_B \cdot (1 - K_B \cdot \phi_{B1})} \right] \\ \phi_B = \frac{\phi_{B1}}{(1 - K_B \cdot \phi_{B1})^2} \cdot \left[1 + \frac{K_{AB} \cdot \phi_{A1}}{(1 - K_A \cdot \phi_{A1})} \right] \end{cases}$$

As frações volumétricas dos monômeros no líquido puro, ϕ_{A1}^0 e ϕ_{B1}^0 , devem ser obtidas fazendo-se, $\phi_A = 1$ e $\phi_B = 0$ para "A" puro, e $\phi_A = 0$ e $\phi_B = 1$ para "B" puro, respectivamente.

Nas equações do modelo, as variáveis com os índices mistos, χ_{AB} , K_{AB} , Δh_{AB}^* e Δv_{AB}^* , são parâmetros relacionados com as interações e as associações entre as moléculas não semelhantes, e são obtidas por regressão dos pontos experimentais da grandeza excesso em estudo. Algumas variáveis que aparecem com índices simples K_A , K_B , Δh_A^* , Δh_B^* , Δv_A^* e Δv_B^* estão relacionados com as auto-associações dos componentes puros, podendo as quatro primeiras ser obtidas a partir de dados da entalpia molar de vaporização e da temperatura ebulição normal pelo método de Nath e Bender, as duas últimas estimadas através de dados de sistemas relacionados. Outras

grandezas de índices simples como p_A^* , p_B^* , V_A^* , V_B^* , T_A^* e T_B^* são obtidas a partir de dados dos componentes puros, e estão descritas a seguir.

V.3.6 - Determinação dos parâmetros característicos

V.3.6.1 - Coeficiente de expansão térmica e volume característico

Conforme Heintz [50], o volume característico dos compostos auto-associantes varia devido à dependência dessa associação com a temperatura, ao contrário do que estabelecia a teoria original de Flory [51], e assim, para o componente puro “i” tem-se:

$$(V.3.6.1.1) \quad V_i^* = V_{ii}^* + \Delta v_i^* \cdot K_i \cdot \varphi_{ii}^0$$

e

$$(V.3.6.1.2) \quad \varphi_{ii}^0 = \frac{2 \cdot K_i + 1 - (4 \cdot K_i + 1)^{1/2}}{2 \cdot K_i^2},$$

onde:

V_i^* = volume característico do componente i puro

V_{ii}^* = volume característico do monômero do componente i

Δv_i^* = variação do volume devido às associações

φ_{ii}^0 = fração volumétrica do monômero i no líquido puro.

K_i = constante de associação do componente i

Substituindo (V.3.6.2) em (V.3.6.1) tem-se:

$$(V.3.6.1.3) \quad V_i^* = V_{ii}^* + \Delta v_i^* \cdot \left[\frac{2 \cdot K_i + 1 - (4 \cdot K_i + 1)^{1/2}}{2 \cdot K_i} \right]$$

Como o coeficiente de expansão térmica em termos das grandezas características é definido por:

$$(V.3.6.1.4) \quad \alpha_i^* = \frac{1}{V_i^*} \cdot \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial T} \right)_p,$$

Derivando-se a expressão (V.3.6.1.3) em relação a T (temperatura) a p (pressão) constante, e dividindo-se por V_i^* , tem-se:

$$(V.3.6.1.5) \quad \alpha_i^* = \frac{1}{V_i^*} \cdot \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta v_i^*}{V_i^*} \cdot \left[\frac{(4 \cdot K_i + 1)^{1/2} - 2 \cdot K_i \cdot (4 \cdot K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2 \cdot K_i} \right] \cdot \frac{1}{K_i} \cdot \frac{dK_i}{dT}$$

Como :

$$(V.3.6.1.6) \quad K_i(T) = K_i(T_0) \cdot \exp\left[-\frac{\Delta h_i^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right],$$

então:

$$(V.3.6.1.7) \quad \frac{1}{K_i} \cdot \frac{dK_i}{dT} = \frac{\Delta h_i^*}{R \cdot T^2}.$$

Finalmente, substituindo (V.3.6.1.7) em (V.3.6.1.5), tem-se:

$$(V.3.6.1.8) \quad \alpha_i^* = \frac{\Delta v_i^*}{V_i^*} \cdot \frac{\Delta h_i^*}{R \cdot T^2} \cdot \left[\frac{(4 \cdot K_i + 1)^{1/2} - 2 \cdot K_i \cdot (4 \cdot K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2 \cdot K_i} \right].$$

Nesta última expressão aparece V_i^* , que deve ser obtido conforme a dedução que se segue. O volume do componente “i” puro, pode ser descrito em termos do volume reduzido e do característico por:

$$(V.3.6.1.9) \quad V_i = V_i^* \cdot \tilde{V}_i$$

Derivando-se em relação a T (temperatura) a p (pressão) constante, e dividindo-se por V_i , tem-se:

$$(V.3.6.1.10) \quad \frac{1}{V_i} \cdot \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\tilde{T}_i}{T \cdot \tilde{V}_i} \cdot \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial \tilde{T}_i}\right)_{\tilde{p}_i} + \frac{1}{V_i^*} \cdot \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial T}\right)_p.$$

Por definição:

$$(V.3.6.1.11) \quad \alpha_i = \frac{1}{V_i} \cdot \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_p.$$

Substituindo esta última expressão em (V.3.6.1.10), juntamente com a (V.3.6.1.4), chega-se a:

$$(V.3.6.1.12) \quad (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T = \frac{\tilde{T}_i}{\tilde{V}_i} \cdot \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial \tilde{T}_i}\right)_{\tilde{p}_i}.$$

O segundo membro da expressão acima é obtido através da equação de Flory (V.2.1.1), simplificada para $p = 0$, isto é:

$$(V.3.6.1.13) \quad \tilde{T}_i = \frac{(\tilde{V}_i^{1/3} - 1)}{\tilde{V}_i^{4/3}}$$

Operando a derivada, multiplicando pela temperatura reduzida e dividindo pelo volume reduzido, tem-se:

$$(V.3.6.1.14) \quad (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T = \frac{3 \cdot (\tilde{V}_i^{1/3} - 1)}{[1 - 3 \cdot (\tilde{V}_i^{1/3} - 1)]}.$$

Por fim; explicitando-se \tilde{V}_i e substituindo-se a sua expressão em (V.3.6.1.9) tem-se:

$$(V.3.6.1.15) \quad V_i^* = \left[\frac{(\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T}{3 \cdot [1 - (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T]} + 1 \right]^{-3} \cdot V_i$$

V.3.6.2 - Coeficiente de compressibilidade e pressão característica

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:

$$(V.3.6.2.1) \quad \kappa_i^* = -\frac{1}{V_i^*} \cdot \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial p} \right)_T$$

$$(V.3.6.2.2) \quad \kappa_i = -\frac{1}{V_i} \cdot \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T$$

respectivamente.

A equação de Flory (V.2.1.1) trabalha com os segmentos da molécula, sendo que, o volume característico do segmento é dado por:

$$(V.3.6.2.3) \quad v_i^* = \frac{V_i^*}{r_i},$$

onde

r_i = é o número de segmentos da molécula do composto “i”.

Pelas relações termodinâmicas, a pressão e temperatura constantes, valem as seguintes relações:

$$(V.3.6.2.4) \quad dh_i^* = - \left[\begin{array}{c} \left(\frac{\partial v_i^*}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial v_i^*}{\partial p} \right)_T \end{array} \right] \cdot T \cdot dv_i^*$$

ou

$$(V.3.6.2.5) \quad - \left(\frac{\partial v_i^*}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v_i^*}{\partial T} \right)_p \cdot T \cdot \frac{dv_i^*}{dh_i^*}$$

Multiplicando-se por r_i e dividindo-se por V_i^* , tem-se:

$$(V.3.6.2.6) \quad \kappa_i^* = \alpha_i^* \cdot T \cdot \frac{dv_i^*}{dh_i^*} = \alpha_i^* \cdot T \cdot \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*}$$

Derivando-se o volume do componente i em relação a p (pressão) a T (temperatura) constante, analogamente ao que foi feito na expressão (V.3.6.1.10), tem-se:

$$(V.3.6.2.7) \quad - \frac{1}{V_i} \cdot \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T = - \frac{\tilde{p}_i}{p \cdot \tilde{V}_i} \cdot \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial \tilde{p}_i} \right)_{\tilde{T}_i} - \frac{1}{V_i^*} \cdot \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial p} \right)_T$$

e assim:

$$(V.3.6.2.8) \quad (\kappa_i - \kappa_i^*) \cdot p = - \frac{\tilde{p}_i}{\tilde{V}_i} \cdot \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial \tilde{p}_i} \right)_{\tilde{T}_i}$$

Operando-se da mesma forma que a realizada sobre a expressão (V.3.6.1.12) para se chegar em (V.3.6.1.14), tem-se, para a expressão (V.3.6.2.8):

$$(V.3.6.2.9) \quad (\kappa_i - \kappa_i^*) \cdot p = \frac{3 \cdot (\tilde{V}_i^{1/3} - 1)}{[1 - 3 \cdot (\tilde{V}_i^{1/3} - 1)]} \cdot \frac{\tilde{V}_i^2}{\tilde{p}_i}$$

Dividindo (V.3.6.1.14) por (V.3.6.2.9), e substituindo κ_i^* , chega-se em:

$$(V.3.6.2.10) \quad p_i^* = \frac{\alpha_i - \alpha_i^*}{\left(\kappa_i - \alpha_i^* \cdot T \cdot \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)} \cdot T \cdot \tilde{V}_i^2$$

V.3.6.3 - Temperatura característica

A temperatura característica é obtida diretamente pela equação de Flory (V.2.1.1) expressa por:

$$(V.3.6.3.1) \quad T_i^* = \left(\frac{\tilde{V}_i^{1/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} \right) \cdot \left(\tilde{p}_i \cdot \tilde{V}_i + \frac{1}{\tilde{V}_i} \right)^{-1} \cdot T$$

V.3.7 - Método de Nath e Bender

O método a ser empregado foi descrito por Nath e Bender [55] e tem por finalidade a obtenção de dados da constante de associação (K) e da entalpia de associação (Δh^*) a partir de dados da entalpia molar de vaporização (Δh^v) e da temperatura de ebulição normal (T_b). A entalpia de vaporização é considerada como composta de três partes:

- a entalpia requerida para reduzir as forças de interação física entre as moléculas, para passar da fase líquida para a gasosa.
- a entalpia necessária para diminuir as forças de interação física, causadas pela polaridade das moléculas.
- a entalpia necessária para diminuir as associações químicas das moléculas.

Então:

$$(V.3.7.1) \quad \Delta h^v = \Delta h_{id}^v + (h_{v,polar} - h_{l,polar}) + (h_{v,ass} - h_{l,ass}),$$

onde os índices inferiores:

l = líquido

v = vapor

id = ideal

polar = efeito da polaridade das moléculas

ass = efeito das associações das moléculas

Neste método, são desprezadas as parcelas correspondentes à entalpia devido aos efeitos da polaridade das moléculas ($h_{v,polar} - h_{l,polar}$) e a grandeza $h_{v,ass}$, então:

$$(V.3.7.2) \quad \Delta h^v = \Delta h_{id}^v - h_{l,ass}.$$

A entalpia molar de vaporização ideal é dada por:

$$(V.3.7.3) \quad \Delta h_{id}^v = \Delta s_{id}^v \cdot T_{bid}$$

A entropia de vaporização ideal Δs_{id}^v , e a temperatura de ebulição ideal T_{bid} para uma substância auto-associante foram definidas como tendo os mesmos valores que os de uma parafina de mesmo peso molecular.

A quantidade Δs_{id}^v é estimada pela relação de Kistiakowsky [56], devido à sua simplicidade, por:

$$(V.3.7.4) \quad \Delta s_{id}^v = R \cdot [4,41 + \ln(T_{bid})],$$

onde:

R = constante universal

T_{bid} = Temperatura de ebulição ideal dado em Kelvin

Vetere [57], correlacionou a temperatura de ebulição ideal T_{bid} , com o massa molar M das parafinas, pela expressão:

$$(V.3.7.5) \quad T_{bid} = [263 \cdot M]^{0,581}.$$

Δh_{id}^v pode ser então calculado, substituindo-se os valores obtidos nas expressões (V.3.7.4) e (V.3.7.5) na equação (V.3.7.3).

A entropia de vaporização é definida por:

$$(V.3.7.6) \quad \Delta s^v = \frac{\Delta h^v}{T_b}.$$

Partindo da mesma suposição já feita anteriormente para a entalpia de vaporização, a entropia de vaporização pode ser dada por:

$$(V.3.7.7) \quad \Delta s^v = \Delta s_{id}^v - s_{l,ass}.$$

Uma vez obtidos $h_{l,ass}$ e $s_{l,ass}$, obtém-se $g_{l,ass}$ pela relação abaixo, a qual, por sua vez, é função da constante de associação K_A , ou seja:

$$(V.3.7.8) \quad g_{l,ass} = h_{l,ass} - T \cdot s_{l,ass} = R \cdot T \cdot [1 - \ln(K_A)]$$

e então:

$$(V.3.7.9) \quad K_A = \exp \left[\frac{s_{l,ass}}{R} + 1 - \frac{h_{l,ass}}{R \cdot T} \right],$$

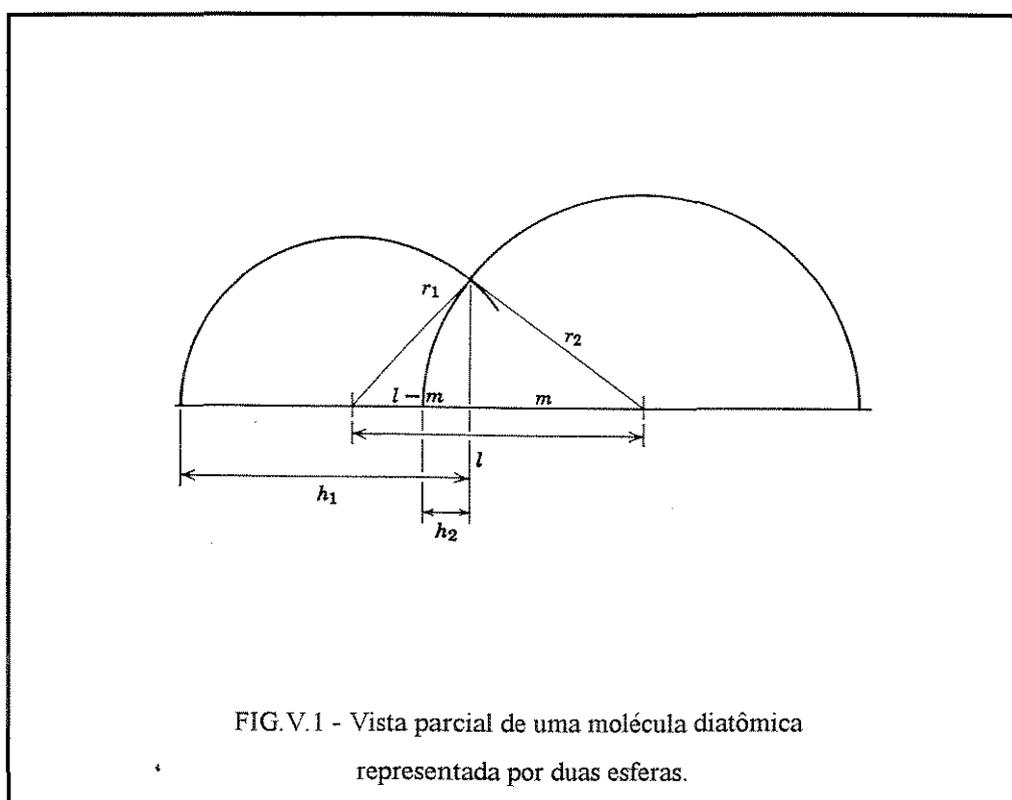
A constante de associação pode ser relacionada com a temperatura pela expressão de vant'Hoff:

$$(V.3.7.10) \quad K_A(T) = K_A(T_0) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta h^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right],$$

onde o valor da constante deve ser conhecida à temperatura T_0 , R é a constante universal dos gases e Δh^* tem o mesmo significado que $h_{l,ass}$.

V.3.8 - Método de Bondi

Para determinar a relação da área superficial pelo volume da molécula é preciso conhecer-se essas duas grandezas a partir da geometria da molécula. O método de Bondi [58], consiste em determiná-las a partir dos raios de van der Waals “ r ” e do comprimento da ligação “ L ” dos átomos constituintes da molécula. A fig.V.1 abaixo mostra uma molécula diatômica de raios r_1 e r_2 , ligados entre si e a uma distância L entre seus centros.



Na figura V.1 tem-se:

r_1 e r_2 = raios de van der Waals (Å)

L = comprimento da ligação (Å)

m = parâmetro auxiliar

h_1 e h_2 = comprimento do segmento das esferas

Por semelhança de triângulos determina-se m :

$$(V.3.8.1) \quad m = \frac{r_2^2 - r_1^2 + L^2}{2 \cdot L}$$

e as alturas h_1 e h_2 obtidas por:

$$(V.3.8.2) \quad h_1 = r_1 + L - m$$

$$(V.3.8.3) \quad h_2 = r_2 - m$$

- Cálculo do volume (V)

O volume da molécula é a soma do volume da esfera 2, mais o volume restante da esfera parcial 1. A primeira é obtida por:

$$(V.3.8.4) \quad V_2 = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_2^3}{3}$$

e a segunda, subtraindo-se o volume do segmento de esfera de altura h_2 , do volume do segmento de esfera de altura h_1 .

$$(V.3.8.5) \quad V_1 - \Delta V_{2-1} = \pi \cdot h_1^2 \cdot \left(r_1 - \frac{h_1}{3} \right) - \pi \cdot h_2^2 \cdot \left(r_2 - \frac{h_2}{3} \right).$$

Assim, para a molécula diatômica, o volume de um mol será dado por:

$$(V.3.8.6) \quad V = \left[V_2 + (V_1 - \Delta V_{2-1}) \right] \cdot N_A \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{/mol)}$$

onde:

$N_A =$ número de Avogadro $= 6,02 \cdot 10^{23}$.

Para a molécula de água, 1 será igual a H, e 2 será igual a O, e assim:

$$(V.3.8.7) \quad V_{H_2O} = \left[V_O + 2 \cdot (V_H - \Delta V_{O-H}) \right] \cdot N_A \cdot 10^{-24}.$$

onde o 2 na frente do parênteses corresponde às duas moléculas de hidrogênio ligadas ao oxigênio.

- Cálculo das áreas superficiais (A)

A área superficial é calculada como sendo a soma das áreas de dois segmentos de esferas. A do segmento de esfera de altura h_1 é calculada por:

$$(V.3.8.8) \quad A_1 = 2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot h_1$$

e a área do outro segmento, calculado, subtraindo-se a área superficial do segmento de esfera de altura h_2 , da área superficial da esfera de raio r_2 , e assim:

$$(V.3.8.9) \quad A_2 - \Delta A_{2-1} = 4 \cdot \pi \cdot r_2^2 - 2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot h_2 .$$

A área superficial para um mol da molécula diatômica será então:

$$(V.3.8.10) \quad A = [A_1 + (A_2 - \Delta A_{2-1})] \cdot N_A \cdot 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{/mol)}$$

ou

$$(V.3.8.11) \quad A = [A_2 + (A_1 - \Delta A_{2-1})] \cdot N_A \cdot 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{/mol)}.$$

Para a água, tem-se:

$$(V.3.8.12) \quad A_{H_2O} = [A_O + 2 \cdot (A_H - \Delta A_{O-H})] \cdot N_A \cdot 10^{-16}$$

A relação da área superficial pelo volume da molécula i é dada por:

$$(V.3.8.13) \quad s_i = \frac{A_i}{V_i}$$

Capítulo VI - Roteiro de cálculos

VI.1 - Roteiro de cálculos das quantidades de reagentes

VI.1.1 - Utilização de reagentes puros

Nas soluções cujo calor de mistura pode ser obtido diretamente com a dissolução dos dois reagentes puros, deve-se inicialmente fixar a composição em termos da fração molar do componente contido na célula de vidro:

$$(VI.1.1.1) \quad x_i = \frac{1}{\frac{V_{j,0} \cdot M_i \cdot d_j}{V_i \cdot M_j \cdot d_i} + 1},$$

onde os índices inferiores correspondem a:

i = componente “ i ” contido na célula de vidro.

$j,0$ = componente “ j ” contido no vaso Dewar.

$V_{j,0}$, V_i = volume dos componentes (ml).

M_j , M_i = massa molar dos componentes (g/mol).

d_j , d_i = densidade dos componentes (g/ml).

Obs: o índice inferior “0” que acompanha o “ j ” indica apenas que esse componente está inicialmente no vaso Dewar antes da mistura.

Portanto:

$$(VI.1.1.2) \quad \frac{V_{j,0}}{V_i} = \frac{M_j \cdot d_i}{M_i \cdot d_j} \cdot \left(\frac{1-x_i}{x_i} \right)$$

O volume total da solução, sem considerar os efeitos volumétricos da dissolução, é fixado em 100 ml, e assim:

$$(VI.1.1.3) \quad V_{j,0} + V_i = 100$$

Resolvendo:

$$(VI.1.1.4) \quad V_{j,0} = \left[\frac{100}{\frac{M_i \cdot d_j}{M_j \cdot d_i} \cdot \frac{x_i}{(1-x_i)} + 1} \right]$$

e

$$(VI.1.1.5) \quad V_i = \frac{100}{\left[\frac{M_j \cdot d_i}{M_i \cdot d_j} \cdot \frac{(1-x_i)}{x_i} + 1 \right]}$$

onde V_i deve ser sempre menor que 20 ml.

O número de mols iniciais no Dewar " n_0 " é assumido igual a zero e da solução final " n ", como sendo:

$$(VI.1.1.6) \quad \begin{cases} n_0 = 0 \\ n = \frac{V_{j,0} \cdot d_j}{M_j} + \frac{V_i \cdot d_i}{M_i} \end{cases}$$

VI.1.2 - Utilização do método de diluição

Nas soluções cujo valor de V_i é maior que 20 ml para uma dada composição desejada, há o problema da limitação do volume da célula. Nesse caso, no lugar do reagente puro no vaso Dewar, utiliza-se uma solução apropriada cuja entalpia em excesso possa ser previamente obtida dentro das limitações do aparelho. Assim, partindo-se de uma solução no frasco Dewar de composição $x_{i,0}$ conhecida, tem-se:

$$(VI.1.2.1) \quad \frac{V_{j,0}}{V_{i,0}} = \frac{M_j \cdot d_i}{M_i \cdot d_j} \cdot \left(\frac{1-x_{i,0}}{x_{i,0}} \right)$$

onde:

$j,0$ = componente " j " da solução contido apenas no vaso.

$i,0$ = componente " i " da solução contido no vaso.

Após a operação de mistura com a introdução do componente i através da célula de vidro, tem-se:

$$(VI.1.2.2) \quad \frac{V_{j,0}}{V_{i,0} + V_i} = \frac{M_j \cdot d_i}{M_i \cdot d_j} \cdot \left(\frac{1-x_i}{x_i} \right)$$

onde:

i = o mesmo componente " i " de $i,0$, porém contido na célula.

$V_{j,0}$ = é o volume do componente " j " da solução inicial contida no vaso.

$V_{i,0}$ = é o volume do componente " i " da solução inicial contida no vaso.

V_i = é o volume do componente "i" contido na célula.

x_i = fração molar do componente "i" desejada.

Novamente, o volume total da solução desprezando os efeitos da mistura é de 100 ml, e assim:

$$(VI.1.2.3) \quad V_{j,0} + V_{i,0} + V_i = 100$$

ou

$$(VI.1.2.4) \quad V_{i,0} + V_i = 100 - V_{j,0} .$$

Substituindo em (VI.1.2.2), tem-se:

$$(VI.1.2.5) \quad V_{j,0} = \frac{100}{\left[\frac{M_i \cdot d_j}{M_j \cdot d_i} \cdot \frac{x_i}{(1-x_i)} + 1 \right]}$$

De (VI.1.2.1), calcula-se $V_{i,0}$:

$$(VI.1.2.6) \quad V_{i,0} = \frac{M_i \cdot d_j}{M_j \cdot d_i} \cdot \frac{x_{i,0}}{(1-x_{i,0})} \cdot V_{j,0}$$

e de (VI.1.2.4), calcula-se:

$$(VI.1.2.7) \quad V_i = 100 - \left[1 + \frac{M_i \cdot d_j}{M_j \cdot d_i} \cdot \frac{x_{i,0}}{(1-x_{i,0})} \right] \cdot V_{j,0}$$

Esses são os três volumes a serem empregados no ensaio, $V_{i,0}$ e $V_{j,0}$ no frasco Dewar para formar a solução inicial de composição $x_{i,0}$, e V_i que ficará contido na célula.

O número de mols n_0 da solução inicial no Dewar, e n da solução final, podem ser descritos por:

$$(VI.1.2.8) \quad \left| \begin{array}{l} n_0 = \frac{V_{j,0} \cdot d_j}{M_j} + \frac{V_{i,0} \cdot d_i}{M_i} \\ n = \frac{V_{j,0} \cdot d_j}{M_j} + \frac{(V_{i,0} + V_i) \cdot d_i}{M_i} \end{array} \right.$$

VI.2 - Roteiro de cálculos da calibração

O sistema elétrico, incorporado posteriormente ao calorímetro, fornece uma potência constante em seu resistor de aproximadamente 6,5 Watts. Nos ensaios envolvendo a calorimetria reversa e a calibração, uma certa quantidade de calor Q , a ser fornecida pela resistência em um intervalo de tempo de 50 segundos, produzirá um aumento da temperatura ΔT do líquido no interior do vaso calorimétrico, tendo-se então:

$$(VI.2.1) \quad Q = C \cdot \Delta T$$

A amplitude da variação da temperatura ΔT é função da capacidade calorífica C do conjunto; porém, a utilização de um líquido de quantidade n e capacidade calorífica cp conhecidas não permite a determinação direta do calor Q trocado pela resistência, pois o líquido contido no vaso calorimétrico está em contato direto com as suas partes internas, e dessa forma transfere-lhe parte desse calor. Assim, a sua capacidade calorífica C_v deve ser somada à do líquido $n \cdot cp$ para então comporem a capacidade calorífica total C do conjunto. Tem-se,

$$(VI.2.2) \quad Q = (n \cdot cp + C_v) \cdot \Delta T$$

Para a determinação das duas incógnitas Q e C_v , são necessárias duas equações, que são obtidas ensaiando-se dois líquidos puros de quantidades n_1 e n_2 e capacidades caloríficas cp_1 e cp_2 conhecidas.

$$(VI.2.3) \quad Q = (n_1 \cdot cp_1 + C_v) \cdot \Delta T_1$$

$$(VI.2.4) \quad Q = (n_2 \cdot cp_2 + C_v) \cdot \Delta T_2$$

Resolvendo:

$$(VI.2.5) \quad (n_1 \cdot cp_1 + C_v) \cdot \Delta T_1 = (n_2 \cdot cp_2 + C_v) \cdot \Delta T_2$$

e

$$(VI.2.6) \quad C_v = \frac{n_1 \cdot cp_1 \cdot \Delta T_1 - n_2 \cdot cp_2 \cdot \Delta T_2}{\Delta T_2 - \Delta T_1}$$

A calibração, portanto, consiste na determinação das quantidades Q e C_v a serem empregadas nas etapas posteriores, sendo recomendada a sua realização sempre que um período relativamente longo entre os ensaios ocorra.

VI.3 - Roteiro de cálculos das capacidades caloríficas

Na calorimetria, é necessário conhecer-se a capacidade calorífica do líquido ensaiante. No caso das soluções, uma simples estimativa pode ser feita através do modelo de solução ideal, bastando apenas conhecer-se as composições e as capacidades caloríficas molares de cada um dos componentes. Para os sistemas binários tem-se:

$$(VI.3.1) \quad cp_M^{ideal} = x_1 \cdot cp_1 + x_2 \cdot cp_2$$

onde:

$$(VI.3.2) \quad x_1 + x_2 = 1 .$$

Portanto,

$$(VI.3.3) \quad cp_M^{ideal} = (1 - x_2) \cdot cp_1 + x_2 \cdot cp_2 .$$

Normalmente, a capacidade calorífica da solução cp_M difere da do modelo de mistura ideal cp_M^{ideal} , e o seu uso no lugar de cp_M pode acarretar erros significativos nos resultados finais. Com o objetivo de evitar tais erros, as capacidades caloríficas das soluções cp_M são obtidas experimentalmente através da calorimetria reversa, a qual consiste em transferir para a solução contida no vaso calorimétrico de capacidade calorífica C_V , uma quantidade de calor Q , ambas previamente determinadas na calibração, e com o aumento da temperatura ΔT_M ocorrido, calcular-se cp_M , admitindo-se a sua pouca variação com a temperatura dentro da faixa de operação do calorímetro. As equações são:

$$(VI.3.4) \quad Q = (n \cdot cp_M + C_V) \cdot \Delta T_M$$

$$(VI.3.5) \quad cp_M = \left(\frac{Q}{\Delta T_M} - C_V \right) \cdot \frac{1}{n} .$$

A grandeza cp_M está relacionada com a capacidade calorífica molar em excesso cp^E através da relação:

$$(VI.3.6) \quad cp_M = cp_M^{ideal} + cp^E$$

ou

$$(VI.3.7) \quad cp^E = cp_M - cp_M^{ideal} .$$

A capacidade calorífica molar em excesso cp^E está diretamente relacionada com a entalpia molar em excesso h^E :

$$(VI.3.8) \quad \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{P, X_1, X_2} = cp^E .$$

Dessa forma, admitindo-se a pouca variação de cp^E com a temperatura, a expressão para o cálculo da entalpia excesso a uma certa temperatura é:

$$(VI.3.9) \quad h^E(T) = h^E(T_0) + cp^E \cdot (T - T_0)$$

O método acima foi utilizado também para a determinação do cp da sec-butilamina.

VI.4 - Roteiro de cálculos da entalpia em excesso

A limitação da quantidade dos reagentes, imposta pelo próprio aparelho (20 ml, no máximo na célula e 100 ml, no máximo no frasco Dewar), impede que as medições das entalpias em excesso das soluções de composições mais intermediárias, possam ser feitas diretamente com a mistura dos dois reagentes puros. O procedimento que permite medições em toda a faixa de composições utiliza como reagente no vaso calorimétrico uma quantidade n_0 de uma solução cuja entalpia molar em excesso h_0^E seja previamente determinável dentro das limitações do aparelho. O calor assim obtido ΔH deve ser somado à entalpia em excesso dessa solução inicial, para então comporem a entalpia em excesso da solução de composição desejada.

$$(VI.4.1) \quad n \cdot h^E = n_0 \cdot h_0^E + \Delta H$$

com

$$(VI.4.2) \quad \Delta H = -(n \cdot cp_M + Cv) \cdot \Delta T$$

portanto:

$$(VI.4.3) \quad n \cdot h^E = n_0 \cdot h_0^E - (n \cdot cp_M + Cv) \cdot \Delta T$$

A entalpia em excesso da mistura inicial h_0^E , é sempre referida à mesma temperatura de referência Tr , e assim deve ser corrigida para a temperatura de ensaio T , utilizando-se cp_0^E .

$$(VI.4.4) \quad n \cdot h^E = n_0 \cdot [h_0^E + cp_0^E \cdot (T - Tr)] - (n \cdot cp_M + Cv) \cdot \Delta T$$

e portanto dividindo-se por n :

$$(VI.4.5) \quad h^E = \frac{n_0}{n} \cdot [h_0^E + cp_0^E \cdot (T - Tr)] - \left(cp_M + \frac{Cv}{n} \right) \cdot \Delta T$$

Finalmente, a entalpia em excesso assim obtida, deve então ser corrigida desde a temperatura de ensaio, até a de referência Tr , desta vez utilizando-se cp^E .

$$(VI.4.6) \quad h^E = \frac{n_0}{n} \cdot [h_0^E + cp_0^E \cdot (T - Tr)] - \left(cp_M + \frac{Cv}{n} \right) \cdot \Delta T + cp^E \cdot (Tr - T)$$

Essa expressão é geral. Toda que vez que for feito emprego apenas de reagentes puros, assume-se n_0 como sendo igual a zero, e ela se reduz a:

$$(VI.4.7) \quad h^E = -\left(cp_M + \frac{C_V}{n}\right)\Delta T + cp^E \cdot (Tr - T)$$

VI.5 - Roteiro de cálculos da propagação de incertezas

VI.5.1 - Expressão geral

As grandezas físicas e químicas, normalmente, não podem ser obtidas experimentalmente de maneira direta, sendo muitas vezes descritas por fórmulas matemáticas em função de outras grandezas. Dessa forma, para que se possa determinar o seu erro total, é necessário conhecer-se as contribuições individuais de cada um dessas outras grandezas presentes na fórmula.

Supondo F um grandeza descrita em termos de x,y,... pela relação:

$$(VI.5.1.1) \quad F = F(x, y, \dots)$$

tem-se:

$$(VI.5.1.2) \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) \cdot dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) \cdot dy + \dots$$

Substituindo-se d por δ , que corresponde aos erros das grandezas, obtém-se:

$$(VI.5.1.3) \quad \delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) \cdot \delta x + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) \cdot \delta y + \dots$$

O cálculo do erro δF por esse método não é rigoroso, pois, a probabilidade de erros extremos é praticamente nula, e assim, elevando-se ao quadrado os dois membros da equação tem-se:

$$(VI.5.1.4) \quad (\delta F)^2 = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 \cdot (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 \cdot (\delta y)^2 + 2 \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) \cdot \delta x \cdot \delta y + \dots$$

e desprezando-se todos os termos mistos, e tirando-se a raiz quadrada, obtém-se uma expressão para o erro mais estatisticamente correta.

$$(VI.5.1.5) \quad \delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 \cdot (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 \cdot (\delta y)^2 + \dots}$$

VI.5.1.1 - Propagação de incertezas da calibração

- Número de mols (n_i) $i =$ componente 1, 2, 1,0 e 2,0

$$(VI.5.1.1.1) \quad n_i = n_i(V_i)$$

$$(VI.5.1.1.2) \quad n_i = \frac{V_i \cdot d_i}{M_i}$$

$$(VI.5.1.1.3) \quad \delta n_i = \left[\left(\frac{\partial n_i}{\partial V_i} \right)^2 \cdot (\delta V_i)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.1.4) \quad \frac{\partial n_i}{\partial V_i} = \frac{d_i}{M_i}$$

- Capacidade calorífica do vaso (C_v)

$$(VI.5.1.1.5) \quad C_v = C_v(n_1, n_2, \Delta T_1, \Delta T_2)$$

$$(VI.5.1.1.6) \quad C_v = \frac{n_1 \cdot cp_1 \cdot \Delta T_1 - n_2 \cdot cp_2 \cdot \Delta T_2}{\Delta T_2 - \Delta T_1}$$

$$(VI.5.1.1.7)$$

$$\delta C_v = \left[\left(\frac{\partial C_v}{\partial n_1} \right)^2 \cdot (\delta n_1)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial n_2} \right)^2 \cdot (\delta n_2)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_1} \right)^2 \cdot (\delta \Delta T_1)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_2} \right)^2 \cdot (\delta \Delta T_2)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.1.8) \quad \frac{\partial C_v}{\partial n_1} = \frac{cp_1 \cdot \Delta T_1}{\Delta T_2 - \Delta T_1}$$

$$(VI.5.1.1.9) \quad \frac{\partial C_v}{\partial n_2} = -\frac{cp_2 \cdot \Delta T_2}{\Delta T_2 - \Delta T_1}$$

$$(VI.5.1.1.10) \quad \frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_1} = \frac{(n_1 \cdot cp_1 - n_2 \cdot cp_2) \cdot \Delta T_2}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)^2}$$

$$(VI.5.1.1.11) \quad \frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_2} = -\frac{(n_1 \cdot cp_1 - n_2 \cdot cp_2) \cdot \Delta T_1}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)^2}$$

- Calor liberado pela resistencia ($Q \equiv \Delta H$)

$$(VI.5.1.1.12) \quad \Delta H = \Delta H(n_1, C_v, \Delta T_1)$$

$$(VI.5.1.1.13) \quad \Delta H = (n_1 \cdot cp_1 + C_v) \cdot \Delta T_1$$

$$(VI.5.1.1.14)$$

$$\delta \Delta H = \left[\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)^2 \cdot (\delta n_1)^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial C_v} \right)^2 \cdot (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T_1} \right)^2 \cdot (\delta \Delta T_1)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.1.15) \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} = cp_1 \cdot \Delta T_1$$

$$(VI.5.1.1.17) \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial C_v} = \Delta T_1$$

$$(VI.5.1.1.18) \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T_1} = n_1 \cdot cp_1 + C_v$$

VI.5.1.2 - Propagação de incertezas na capacidade calorífica

- Número de mols (n)

Os cálculos das incertezas de n_i já foram definidas anteriormente no item VI.5.1.1, e assim:

$$(VI.5.1.2.1) \quad n = n(n_i)$$

$$(VI.5.1.2.2) \quad n = \sum_i n_i \quad i = 1, 2, 1,0 \text{ ou } 2,0$$

$$(VI.5.1.2.3) \quad \delta n = \left[\sum_i \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)^2 \cdot (\delta n_i)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.2.4) \quad \frac{\partial n}{\partial n_i} = 1$$

- Fração molar do componente 2 (x_2)

$$(VI.5.1.2.5) \quad x_2 = x_2(n_2, n)$$

$$(VI.5.1.2.6) \quad x_2 = \frac{n_2}{n}$$

$$(VI.5.1.2.7) \quad \delta x_2 = \left[\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_2} \right)^2 (\delta n_2)^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial n} \right)^2 (\delta n)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.2.8) \quad \frac{\partial x_2}{\partial n_2} = \frac{1}{n}$$

$$(VI.5.1.2.9) \quad \frac{\partial x_2}{\partial n} = -\frac{n_2}{n^2}$$

- Capacidade calorífica molar da solução (cp_M)

$$(VI.5.1.2.10) \quad cp_M = cp_M(\Delta H, \Delta T_M, C_V, n, x_2)$$

$$(VI.5.1.2.11) \quad cp_M = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T_M} - C_V \right) \cdot \frac{1}{n}$$

$$(VI.5.1.2.12) \quad \delta cp_M = \left[\left(\frac{\partial cp_M}{\partial \Delta H} \right)^2 \cdot (\delta \Delta H)^2 + \right.$$

$$\left. \left(\frac{\partial cp_M}{\partial \Delta T_M} \right)^2 \cdot (\delta \Delta T_M)^2 + \left(\frac{\partial cp_M}{\partial C_V} \right)^2 \cdot (\delta C_V)^2 + \left(\frac{\partial cp_M}{\partial n} \right)^2 \cdot (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial cp_M}{\partial x_2} \right)^2 \cdot (\delta x_2)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.2.13) \quad \frac{\partial cp_M}{\partial \Delta H} = \frac{1}{n \cdot \Delta T_M}$$

$$(VI.5.1.2.14) \quad \frac{\partial cp_M}{\partial \Delta T_M} = -\frac{\Delta H}{n \cdot \Delta T_M^2}$$

$$(VI.5.1.2.15) \quad \frac{\partial cp_M}{\partial C_V} = -\frac{1}{n}$$

$$(VI.5.1.2.16) \quad \frac{\partial cp_M}{\partial n} = -\left(\frac{\Delta H}{\Delta T_M} - C_V \right) \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$(VI.5.1.2.17) \quad \frac{\partial cp_M}{\partial x_2} = \frac{\partial cp_C^E}{\partial x_2} + cp_2 - cp_1$$

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

- Capacidade calorífica da solução (cp_M^{ideal})

$$(VI.5.1.2.18) \quad cp_M^{\text{ideal}} = cp_M^{\text{ideal}}(cp_2)$$

$$(VI.5.1.2.19) \quad cp_M^{\text{ideal}} = (1 - x_2) \cdot cp_1 + x_2 \cdot cp_2$$

$$(VI.5.1.2.20) \quad \delta cp_M^{\text{ideal}} = \left[\left(\frac{\partial cp_M^{\text{ideal}}}{\partial cp_2} \right)^2 \cdot (\delta cp_2)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.2.21) \quad \frac{\partial cp_M^{\text{ideal}}}{\partial cp_2} = x_2$$

Obs: esses cálculos estão restritos apenas ao sec-butilamina, devido a não disponibilidade de dados da sua capacidade calorífica na literatura.

- Capacidade calorífica em excesso (cp^E)

$$(VI.5.1.2.22) \quad cp^E = cp^E(cp_M, cp_M^{\text{ideal}}, x_2)$$

$$(VI.5.1.2.23) \quad cp^E = cp_M - cp_M^{\text{ideal}}$$

$$(VI.5.1.2.24)$$

$$\delta cp^E = \left[\left(\frac{\partial cp^E}{\partial cp_M} \right)^2 \cdot (\delta cp_M)^2 + \left(\frac{\partial cp^E}{\partial cp_M^{\text{ideal}}} \right)^2 \cdot (\delta cp_M^{\text{ideal}})^2 + \left(\frac{\partial cp^E}{\partial x_2} \right)^2 \cdot (\delta x_2)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.2.25) \quad \frac{\partial cp^E}{\partial cp_M} = 1$$

$$(VI.5.1.2.26) \quad \frac{\partial cp^E}{\partial cp_M^{\text{ideal}}} = -1$$

$$(VI.5.1.2.27) \quad \frac{\partial cp^E}{\partial x_2} = \frac{\partial cp_C^E}{\partial x_2}$$

Obs: cp_C^E e sua derivada já foram citadas anteriormente.

VI.5.1.3 - Propagação de incertezas na entalpia em excesso

- Expressão geral da entalpia em excesso (h^E)

$$(VI.5.1.3.1)$$

$$h^E = h^E(cp_M, C_V, n, \Delta T, n_0, h_0^E, cp_0^E, T, cp^E, x_2)$$

$$(VI.5.1.3.2)$$

$$h^E = -\left(cp_M + \frac{C_V}{n}\right) \cdot \Delta T + \frac{n_0}{n} \cdot [h_0^E + cp_0^E \cdot (T - Tr)] + cp^E \cdot (Tr - T)$$

$$(VI.5.1.3.3)$$

$$\delta h^E = \left[\left(\frac{\partial h^E}{\partial cp_M}\right)^2 \cdot (\delta cp_M)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C_V}\right)^2 \cdot (\delta C_V)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n}\right)^2 \cdot (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n_0}\right)^2 \cdot (\delta n_0)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E}\right)^2 \cdot (\delta h_0^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial cp_0^E}\right)^2 \cdot (\delta cp_0^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial T}\right)^2 \cdot (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial cp^E}\right)^2 \cdot (\delta cp^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial x_2}\right)^2 \cdot (\delta x_2)^2 \right]^{1/2}$$

$$(VI.5.1.3.4) \quad \frac{\partial h^E}{\partial cp_M} = -\Delta T$$

$$(VI.5.1.3.5) \quad \frac{\partial h^E}{\partial C_V} = -\frac{\Delta T}{n}$$

$$(VI.5.1.3.6) \quad \frac{\partial h^E}{\partial \Delta T} = -\left(cp_M + \frac{C_V}{n}\right)$$

$$(VI.5.1.3.7) \quad \frac{\partial h^E}{\partial n} = -\frac{n_0 \cdot [h_0^E + cp_0^E \cdot (T - Tr)] - C_V \cdot \Delta T}{n^2}$$

$$(VI.5.1.3.8) \quad \frac{\partial h^E}{\partial n_0} = \frac{[h_0^E + cp_0^E \cdot (T - Tr)]}{n}$$

$$(VI.5.1.3.9) \quad \frac{\partial h^E}{\partial h_0^E} = \frac{n_0}{n}$$

$$(VI.5.1.3.10) \quad \frac{\partial h^E}{\partial cp_0^E} = \frac{n_0}{n} \cdot (T - Tr)$$

$$(VI.5.1.3.11) \quad \frac{\partial h^E}{\partial T} = \frac{n_0}{n} \cdot cp_0^E - cp^E$$

$$(VI.5.1.3.12) \quad \frac{\partial h^E}{\partial cp^E} = Tr - T$$

$$(VI.5.1.3.13) \quad \frac{\partial h^E}{\partial x_2} = \frac{\partial h_C^E}{\partial x_2}$$

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

VI.6 - Roteiro de cálculos dos parâmetros da equação de Redlich-Kister

A equação de correlação de Redlich-Kister [59] para a entalpia em excesso é dada pela expressão abaixo, na qual os A_j são os parâmetros a serem determinados e x a fração molar.

$$(VI.6.1) \quad h_C^E = x \cdot (1-x) \cdot \sum_{j=0}^m A_j \cdot (1-2 \cdot x)^j$$

E a sua derivada em relação a composição x é dada pela expressão:

$$(VI.6.2) \quad \frac{\partial h_C^E}{\partial x} = \sum_{j=0}^m A_j \cdot (1-2 \cdot x)^j \cdot \left[\frac{1 - (4 + 2 \cdot j) \cdot x \cdot (1-x)}{1-2 \cdot x} \right]$$

onde:

$m+1$ = número de parâmetros

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

$$(VI.6.3) \quad F(A_i) = \sum_{p=1}^n (h_C^E(p) - h^E(p))^2$$

onde:

n = número de pontos experimentais.

h^E = valor obtido experimentalmente em cada ponto "p".

h_C^E = valor obtido pela correlação.

Derivando-se em relação a cada um dos parâmetros e igualando-se a zero tem-se

$$(VI.6.4) \quad \frac{\partial F}{\partial A_i} = 2 \cdot \sum_{p=1}^n (h_C^E(p) - h^E(p)) \cdot \frac{\partial h_C^E(p)}{\partial A_i} = 0$$

Assim:

$$(VI.6.5) \quad \sum_{p=1}^n h_C^E(p) \cdot \frac{\partial h_C^E(p)}{\partial A_i} = \sum_{p=1}^n h^E(p) \cdot \frac{\partial h_C^E(p)}{\partial A_i}$$

sendo:

$$(VI.6.6) \quad h_C^E = \sum_{j=0}^m A_j \cdot x \cdot (1-x) \cdot (1-2 \cdot x)^j$$

e

$$(VI.6.7) \quad \frac{\partial h_C^E}{\partial A_i} = x.(1-x).(1-2.x)^i$$

obtém-se:

$$(VI.6.8) \quad \sum_{p=1}^n \sum_{j=0}^m A_j \cdot x_{(p)}^2 \cdot (1-x_{(p)})^2 \cdot (1-2 \cdot x_{(p)})^{i+j} = \sum_{p=1}^n h^E(p) \cdot x_{(p)} \cdot (1-x_{(p)}) \cdot (1-2 \cdot x_{(p)})^i$$

O sistema linear de i linhas, j colunas e $m+1$ parâmetros, onde $i = j = m + 1$, é então resolvido pelo método de resolução de sistemas lineares de Gauss.

Esse mesmo procedimento é aplicado para as correlações da capacidade calorífica em excesso cp^E , de modo a obter a propagação de erros decorrentes das incertezas na composição.

VI.7 - Roteiro de cálculo do desvio padrão

A variância das medidas de entalpia em excesso em relação aos valores calculados pela equação de correlação de Redlich-Kister será calculada pelas expressões:

$$(VI.7.1) \quad \sigma_A^2 = \frac{\sum_{p=1}^n \left(\frac{h_C^E(p) - h^E(p)}{h_C^E(p)} \right)^2}{n}$$

estatisticamente mais correta, e pela expressão:

$$(VI.7.2) \quad \sigma_B^2 = \frac{\sum_{p=1}^n \left(\frac{h_C^E(p) - h^E(p)}{h^E(p)} \right)^2}{n - k}$$

que é a forma comumente empregada.

das expressões:

σ^2 = variância.

h_C^E = entalpia em excesso calculada por Redlich-Kister.

h^E = entalpia em excesso obtida experimentalmente.

n = número de pontos experimentais.

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

O desvio padrão, por sua vez, é obtido extraíndo-se a raiz quadrada da variância.

Então:

$$(VI.7.3) \quad \sigma_A = \pm \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^n \left(\frac{h_C^E(p) - h^E(p)}{h_C^E(p)} \right)^2}{n}}$$

$$(VI.7.4) \quad \sigma_B = \pm \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^n \left(\frac{h_C^E(p) - h^E(p)}{h^E(p)} \right)^2}{n - k}}$$

Capítulo VII - Materiais, instrumentos e procedimentos

VII.1 - Materiais

VII.1.1 - Reagentes

Na tabela VII.1 abaixo estão apresentados todos os reagentes empregados. O etanol contém um teor mínimo de 99,8 % e a sec-butilamina de 99 %, conforme rótulos de análise na embalagem. No caso da água, ela foi obtida no próprio laboratório por destilação. Para estabelecer comparações em termos da pureza dos reagentes, foram adotadas duas grandezas físicas ambas à 20°C, a densidade e o índice de refração, cujos dados para comparação foram extraídos do Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition (1995), CRC Press. As medidas de densidade foram realizadas por meio do densímetro Anton Paar (modelo DMA55), e os índices de refração por refratômetro da Carl Zeiss-Jena. Em vista do grau de pureza observado dos reagentes, optou-se por não empregar nenhuma técnica de purificação adicional, uma vez que o grau de pureza é considerado suficiente para as medidas realizadas neste trabalho.

Tabela VII.1

Caracterização dos reagentes

Reagentes	Literatura		Medidos		Fornecedores
	d^{20} (g/cm ³)	n_D^{20}	d^{20} (g/cm ³)	n_D^{20}	
água	0,9984	1,3334	-	1,3333	-
etanol	0,7893	1,3611	0,7919	1,3628	Merck S/A
sec-butilamina	0,7246	1,3932	0,7270	1,4000	Sigma company

VII.2 - Instrumentos

VII.2.1 - Medição das quantidades dos reagentes

Para a medição das quantidades dos reagentes, foi adotada a volumetria a 20^oC. O método se mostrou o mais apropriado para esse tipo de ensaio, pois os erros da volumetria afetam muito pouco os resultados finais. Os instrumentos de medição empregados para tal fim foram três buretas, de 25, 50 e 100 ml, todas calibradas a 20^oC. As estimativas das incertezas nas leituras foram estabelecidas como sendo de 1/2 da menor escala da bureta, e estão descritos na tabela VII.2 abaixo.

Tabela VII.2
Estimativa das incertezas
na leitura das buretas

Buretas	faixa de volumes (ml)	menor escala da bureta (ml)	incerteza (ml)
25 ml	0 - 25	0,1	±0,05
50 ml	25 - 50	0,1	±0,05
100 ml	50 - 100	0,2	±0,1

II.2.2 - Calorimetria e medição da temperatura

VII.2.2.1 - Calorimetria

O aparelho empregado neste trabalho para a obtenção dos dados de entalpia excesso é o calorímetro Parr 1455, fabricado pela Parr Instruments Company (USA). Seus detalhes construtivos, bem como as modificações implementadas, já foram descritas no capítulo IV sobre calorímetros, restando ressaltar certos aspectos relacionados à calibração do termômetro Parr 1672, que acompanha o aparelho.

VII.2.2.2 - Termômetro e calibração

As medidas de temperatura são realizadas pelo termômetro Parr 1672, acoplado ao calorímetro. Seu sensor de temperatura consiste de um termistor cuja resistência tem uma relação não linear com a temperatura, dada pelo polinômio abaixo:

$$(VII.2.2.2.1) \quad T = \frac{1}{A - B.X - C.X^2 - D.X^3} - 273,15 ,$$

onde:

$X = \ln r$.

r = resistência (ohm).

As constantes A,B,C e D são obtidas utilizando-se quatro padrões de diferentes temperaturas. O termistor é submetido a esses padrões, e os valores de resistência do termistor lidas a cada uma dessas temperaturas no próprio mostrador do aparelho. O ajuste do polinômio é então feito sobre esses quatro pontos, e os valores das constantes assim obtidas, instaladas no processador do termômetro através dos comando * 201 a * 204.

- Calibração do circuito eletrônico

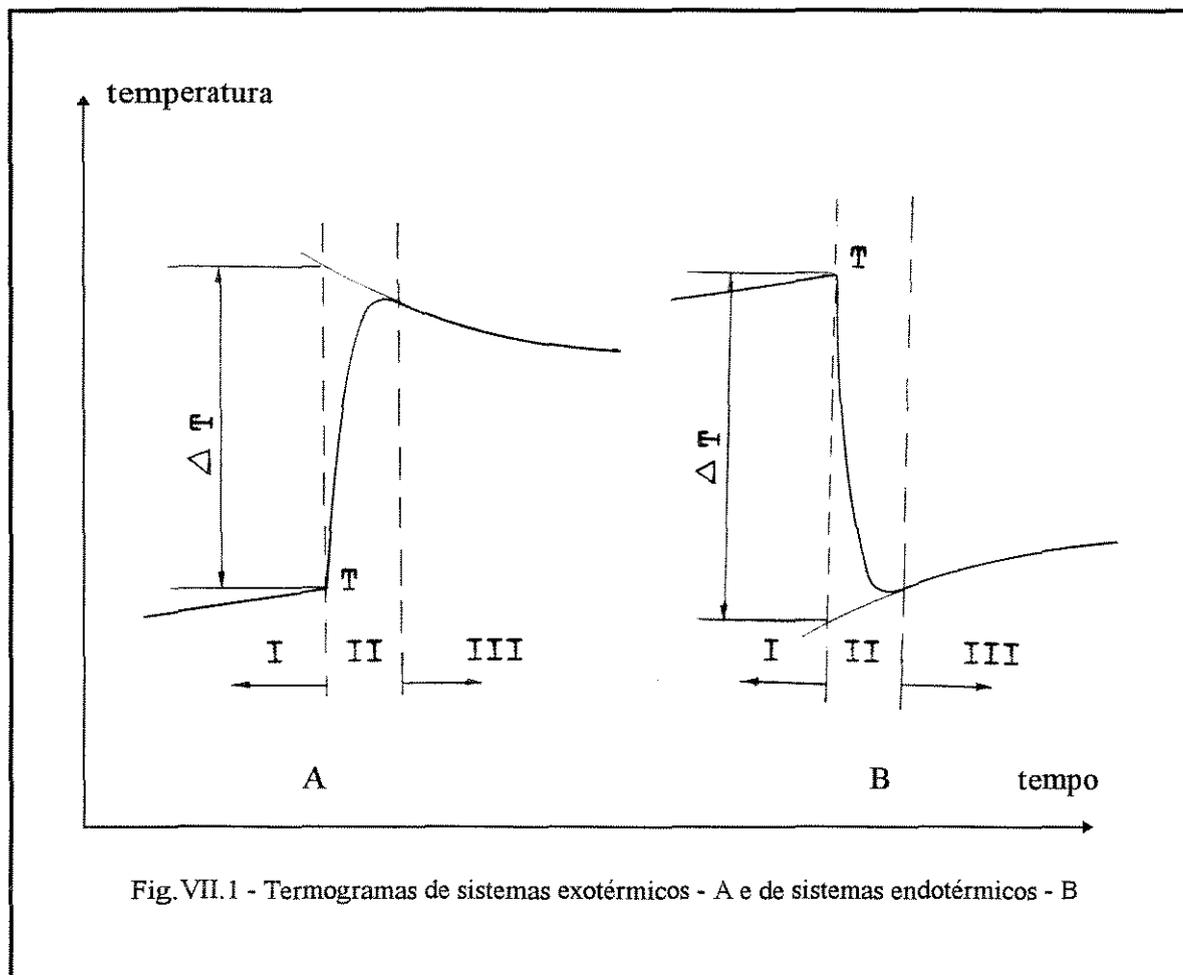
A segunda calibração envolve o circuito eletrônico do termômetro. Este circuito recebe as informações do termistor na forma de corrente elétrica, e as converte em sinais digitais das resistências correspondentes. Esta conversão é feita admitindo-se uma relação linear da corrente elétrica com a resistência. A calibração deve ser feita de modo a obter essa relação, e a forma de se fazê-la é por meio de dois padrões de resistências conhecidas (de 0 ohms com incerteza de 0,3 ohms e de 11953,3 ohms \pm 0,02 %, ambos com um coeficiente de temperatura de 5 ppm / °C). Estes fixam os dois pontos e estabelecem-se uma relação linear para as demais resistências. Esses dois padrões já existem no próprio aparelho, e essas calibrações são realizadas de forma automática 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.

VII.2.2.3 - Registrador e Termograma

Os sinais de temperatura 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 do registrador com essas mesmas temperaturas.

A leitura da variação da temperatura é feita em uma carta apropriada, gerada pelo registrador, e denominada termograma. Os termogramas podem inicialmente se desdobrar em dois grupos, para os sistemas exotérmicos e para os sistemas endotérmicos.

A fig VII.1 A e B, mostram dois termogramas característicos dos sistemas exotérmicos e endotérmicos, respectivamente. A região I assinalada na carta, indica o pré-período, região na qual os reagentes ainda não foram misturados, mantendo-se porém em constante agitação. A região II é aquela em que ocorre a mistura sendo também a mais importante, pois o comportamento da curva nessa região, definirá a precisão da leitura do termograma. Finalmente, a região III ou pós-período é a faixa em que os componentes já estão completamente misturados e é marcada por uma regularidade do comportamento da temperatura.



O primeiro passo para a leitura do termograma é fazer o prolongamento da curva do pós-período, essencialmente próximo ao pico da curva, até que ele cruze com a linha vertical traçada a partir do ponto "T" (temperatura do ensaio) onde se deu a mistura dos dois componentes. A distância entre esse ponto e o do cruzamento das duas linhas corresponde à variação da temperatura ocorrida (ΔT). A determinação dessa variação é feita conhecendo-se as temperatura fixadas para a escala zero e cheia da carta, e estabelecendo uma regra de três entre essa distância e o comprimento da carta.

- Estimativa de erros na leitura do termograma

A tabela VII.3 abaixo mostra as estimativas utilizadas das incertezas nas leituras das temperaturas nas cartas. Nessas estimativas não estão incluídas as incertezas decorrentes do prolongamento das curvas do pós-período.

Tabela VII.3
Incertezas estimadas na leitura do termograma

faixa de ΔT (K)	incerteza (K)
0,000 - 0,500	0,001
0,500 - 1,000	0,002
1,000 - 1,500	0,003
1,500 - 2,000	0,004
2,000 - 2,500	0,005
2,500 - 3,000	0,006
3,000 - 3,500	0,007
3,500 - 4,000	0,008
4,000 - 4,500	0,009
4,50 - 5,00	0,01
5,00 - 10,00	0,02
10,00 - 20,00	0,03

VII.3 - Procedimentos

Tendo em vista que os procedimentos utilizados nos dois ensaios (com o etanol e com o sec-butilamina) são praticamente os mesmos, a descrição desses procedimentos será feita de forma genérica, com exceção de uma ressalva feita na etapa de calibração do calorímetro com o sistema água / sec-butilamina. Nesse caso, a capacidade calorífica deste último não pode ser localizada na literatura, e assim, a calibração teve de ser realizada novamente com o sistema água / etanol. Os dados obtidos nessa nova calibração foram então empregados na determinação da capacidade calorífica do composto sec-butilamina por calorimetria reversa.

VII.3.1 - Procedimento de ajustes das escalas do registrador

- 1- Registra-se a temperatura " T_0 " correspondente a 0 Volts de sinal de saída, 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 " correspondente a 10 Volts de sinal de saída, ou seja, a escala cheia do registrador no termômetro através do comando *122. Porém, neste caso, seguido da diferença " $T_C - T_0$ ", e não da temperatura " T_C " diretamente.
 - 3- Aciona-se o comando *120 seguido da opção 3 para selecionar o comando manual como 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- Com o botão de sensibilidade do registrador totalmente girado no sentido "CAL", 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).
- Aciona-se o comando *120 seguido da opção 1 para retornar a fonte de saída dos sinais para o termistor ("Channel 1").

VII.3.2 - Procedimentos na calibração

- 1- Com o auxílio da bureta de 100 ml, preenche-se o vaso Dewar com 100 ml de um dos compostos que possuem o valor de c_p conhecido na literatura, no caso água ou etanol.
- 2- Monta-se o aparelho e liga-se o agitador com o comando *101 seguido da opção 1, por cerca de um minuto.
- 3- Lê-se a temperatura e ajustam-se as escalas da carta de acordo com a leitura feita. A temperatura da escala zero deve ser um pouco inferior à temperatura lida, enquanto que da escala cheia deve ser pelo menos 2°C maior.
- 4- Aciona-se a resistência por 50 segundos, e deixa-se agitar até consolidar uma curva bem definida do pós-período no termograma.
- 5- Repete-se novamente a instrução anterior, desta vez por apenas 25 segundos de acionamento.
- 6- Desliga-se a agitação com o comando *101 seguido da opção 2 e procede-se a leitura do termograma.
- 7- Os procedimentos 1-6 são então novamente repetidos com o outro composto, no caso (água ou etanol).
- 8- Com os dados dos dois compostos e as leituras dos dois termogramas, faz-se os cálculos para a determinação de Q e C_v utilizando-se as equações (VI.2.3) e (VI.2.6) do roteiro de cálculos.

Ressalva: os dois próximos procedimentos não pertencem à calibração, sendo exclusivos para a realização da calorimetria reversa do composto sec-butilamina.

- 1- Uma vez realizada a calibração acima, repetem-se os procedimentos 1-6 da calibração para o composto sec-butilamina.
- 2- Com a leitura do termograma, juntamente com os dados de Q e C_v obtidos da calibração, calcula-se a capacidade calorífica do composto sec-butilamina usando a equação (VI.3.5) do roteiro de cálculos.

VII.3.2 - Procedimentos na calorimetria e na calorimetria reversa

Os procedimentos 1-7 descritos abaixo pertencem à calorimetria, e visam a determinação do calor de mistura ou do calor de diluição.

- 1- Com o auxílio de buretas apropriadas, preenche-se o vaso de Dewar e a célula rotativa com os reagentes.
- 2- Monta-se o aparelho e liga-se o agitador com o comando *101 seguido da opção 1, por cerca de um minuto.
- 3- Lê-se a temperatura e ajustam-se as escalas. A temperatura da escala zero deve ser um pouco inferior à temperatura lida, enquanto que a temperatura da escala cheia deve ser estabelecida através da estimativa do calor envolvido no ensaio.
- 4- Libera-se o líquido no interior da célula empurrando-se a haste para baixo. A mistura dos líquidos provoca uma variação da temperatura do sistema 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 com o comando *101 seguido da opção 2 e faz-se a leitura do termograma.
- 7- Calcula-se então o calor de mistura ou o calor de diluição através da equação (VI.4.2) do roteiro de cálculos.

Os procedimentos seguintes de 1-5 se referem à calorimetria reversa, e objetivam determinar as capacidades caloríficas das soluções.

- 1- Após realizados os procedimentos 1-7 acima, o vaso montado deve ser removido e mantido imerso em água por pelo menos duas horas.
- 2- O vaso montado é recolocado no aparelho e a calorimetria reversa é iniciada.
- 3- Seguem-se os procedimentos 2-6 descritos para a calibração.
- 4- Com a leitura do termograma, juntamente com os dados de Q e Cv obtidos na calibração, calcula-se a capacidade calorífica da solução através da equação (VI.3.5) do roteiro de cálculos.
- 5- Repetem-se todos os procedimentos deste item para cada solução.

Capítulo VIII - Resultados experimentais

VIII.1 - Resultados

A primeira etapa dos ensaios envolve a determinação do calor fornecido pela resistência Q e da capacidade calorífica C_v do vaso. Para esse ensaio foram utilizados dois reagentes puros, a água e o etanol obtendo-se os resultados calculados a partir do item VI.2 do Roteiro de cálculos. A faixa de temperaturas e a pressão bem como os valores de Q e C_v estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela VIII.1

Valores de Q e C_v obtidos por calibração
com água e etanol puros à pressão atmosférica
e na faixa de temperaturas entre 293,15 K a 313,15 K.

Reagentes	Calibração	
	Q (Joule)	C_v (Joule/K)
água / etanol	323 ± 2	77 ± 2
água / etanol	324 ± 2	89 ± 3

As quantidades de reagentes empregadas em cada um das calibrações estão indicadas nas tabelas VIII.6 para o primeiro ensaio e na tabela VIII.11 para o segundo ensaio, e foram calculadas segundo o item VI.2 do roteiro de cálculos.

As capacidades caloríficas das soluções foram obtidas por calorimetria reversa, e as capacidades caloríficas em excesso cp^E calculadas a partir desses dados, seguindo o item VI.3 do Roteiro de cálculos. As duas grandezas para as várias soluções aquosas de etanol e de sec-butilamina estão apresentados nas tabelas VIII.8 e VIII.13 e as capacidades caloríficas em excesso juntamente com as correlações de Redlich-Kister estão representadas nos gráficos VIII.2 e VIII.4, respectivamente.

Com os valores determinados de cp^E para as várias soluções dos dois sistemas, foram feitas correlações através da equação de Redlich-Kister com cinco parâmetros,

item VI.6 do Roteiro de cálculos para $m = 4$, obtendo-se os resultados apresentados na tabela abaixo:

Tabela VIII.2

Parâmetros da equação de Redlich-Kister para cp^E
dos sistemas, água-etanol e água-sec-butilamina.

Sistemas	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
água / etanol	52,64	52,12	51,96	46,43	10,89
água / sec- butilamina	76,49	28,11	-0,87	89,76	88,13

A derivação da equação de Redlich-Kister em relação a x_2 , conforme o item VI.6 do Roteiro de cálculos, juntamente com os cinco parâmetros determinados acima, permitem obter os valores de $\left(\frac{\partial cp^E}{\partial x_2}\right)$. Esse valor juntamente com os das incertezas da fração molar δx_2 são utilizados para a cálculo da propagação da incerteza de cp^E decorrente da incerteza dos volumes medidos dos reagentes. Os dados para esse cálculo estão descritos nas tabelas VIII.10 e VIII.15, respectivamente para as soluções aquosas de etanol e sec-butilamina.

Os dados obtidos e os resultados calculados através do item VI.4 do roteiro de cálculos, para a entalpia em excesso estão descritos na tabela VIII.9 e VIII.14 respectivamente para os sistemas aquosos de etanol e sec-butilamina. Os valores obtidos foram correlacionados pela equação de Redlich-Kister com cinco parâmetros, de forma análoga à que fora feito para o cp^E , e os seus parâmetros estão dados na tabela abaixo.

Tabela VIII.3

Parâmetros da equação de Redlich Kister para h^E
dos sistemas água-etanol e água-sec-butilamina.

Sistemas	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
água / etanol	-1576	-1797	-3167	-2952	-2248
água / sec- butilamina	-13220	-3450	524	-2030	-2609

Assim como foi feito para cp^E , a equação de Redlich-Kister é derivada seguindo o item VI.6 do Roteiro de cálculos para se obter $\left(\frac{\partial h^E}{\partial x_2}\right)$, que juntamente com os valores de δx_2 são utilizados para cálculo da propagação de erros de h^E decorrentes das incertezas nas medidas dos volumes utilizados dos reagentes. Os valores obtidos estão descritos nas mesmas tabelas VIII.10 e VIII.15 já referidas anteriormente.

O desvios padrões foram calculados para a entalpia em excesso segundo o item VI.7 do Roteiro de cálculos através das duas expressões e estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela VIII.4

Desvios padrões das medidas de entalpia em excesso
em relação à correlação de Redlich-Kister
para os sistemas água / etanol e água / sec-butilamina.

	σ_A	σ_B
água / etanol	$\pm 0,01477$	$\pm 0,02095$
água / sec-butilamina	$\pm 0,03252$	$\pm 0,04274$

Os gráficos VIII.1 e VIII.3 mostram os dados obtidos da entalpia em excesso para os dois sistemas água / etanol e água / sec-butilamina juntamente com as correlações de Redlich-Kister obtidas. O gráfico VIII.1 mostra ainda dados colhidos da

literatura para comparação dos resultados, e o gráfico VIII.2 mostra os resultados obtidos com a aplicação do modelo ERAS. Os parâmetros utilizados nesse modelo estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela VIII.5
Dados dos parâmetros empregados no modelo ERAS

Grandezas	Componentes $i = A$ ou B	
	A - água	B - sec-butilamina
p_i^* (J / cm ³)	181,5 ^(a)	269,7 ^(e)
V_i^* (cm ³ / mol)	16,8 ^(a)	84,2 ^(e)
T_i^* (K)	13078,31 ^(a)	6101,03 ^(a)
V_i (cm ³ / mol)	18,1 ^(b)	100,9 ^(b)
s_i (nm) ⁻¹	18,9 ^(c)	14,4 ^(c)
K_i	2303 ^(d)	0,96 ^(e)
Δh_i^* (J / mol)	-25600 ^(d)	-13200 ^(e)
Δv_i^* (cm ³ / mol)	-5,6 ^(e)	-2,8 ^(e)

onde:

(a)-calculados a partir de dados de α e κ_T para água, extraídos do Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition (1990), CRC Press.

(b)-calculados a partir de dados obtidos do Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition (1995), CRC Press.

(c)-calculados pelo método de Bondi.

(d)-calculados pelo método de Nath e Bender.

(e)-estimados pelos dados de Reimann e Heintz [60],(obs: Δv_A^* foi estimado como sendo o mesmo do etanol e p_B^* , V_B^* , K_B e Δh_B^* como sendo os mesmos da n-butilamina).

Os parâmetros do modelo ERAS obtidos para esse sistema foram obtidos através de um programa de regressão apresentado nos apêndices C e D:

$$\chi_{AB} = 15 \quad (\text{J/cm}^3)$$

$$K_{AB} = 300$$

$$\Delta h_{AB}^* = -64500 \quad (\text{J/mol})$$

$$\Delta v_{AB}^* = -10 \quad (\text{cm}^3/\text{mol})$$

Um exemplo de cálculo de cp^E e h^E para uma solução de água / sec-butilamina está descrito no apêndice A. No apêndice B está descrito um outro exemplo com esse mesmo sistema, porém, para o cálculo de v^E e h^E através do modelo ERAS.

VIII.2 - Tabelas

VIII.2.1 - Tabelas do sistema água / etanol

Tabela VIII.6

Dados para a calibração com os reagentes

1-H₂O (água) / 2-C₂H₆O (etanol)

Compo- nente	Literatura*			Ensaios		
	M _i (g/mol)	d _i (293,15 K) (g/ml)	cp _i (298,15 K) (J/mol.K)	V _i (ml)	n _i (mol)	ΔT _i (K)
H ₂ O	18,015	0,998	75,3	100,0 ±0,1	5,540 ±0,006	0,654 ±0,002
C ₂ H ₆ O	46,069	0,789	112,3	100,0 ±0,1	1,713 ±0,002	1,200 ±0,003

Tabela com dados dos componentes puros, e resultados do ensaio de calibração do calorímetro, onde M_i = massa molar de i, d_i = densidade de i, cp_i = capacidade calorífica molar de i, V_i = volume de i empregado no ensaio, n_i = número de mols de i empregado no ensaio, ΔT_i = variação da temperatura devido ao calor fornecido.

Índice superior

* dados obtido do Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, CRC Press.

Tabela VIII.7

Sistema 1-H₂O (água) / 2-C₂H₆O (etanol)

a 293,15 K e pressão atmosférica

Volume dos reagentes

Ensaio n ^o	x _{2,0}	x ₂	n ₀ (mol)	n (mol)	V _{1,0} (ml)	V _{2,0} (ml)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)
1	0,0000	0,0582 ±0,0002	0,000	4,902 ±0,006	83,3 ±0,1	0,00	0,00	16,67 ±0,05
2	0,0582 ±0,0002	0,1198 ±0,0003	4,085 ±0,006	4,370 ±0,006	69,44 ±0,1	13,89 ±0,05	0,00	16,67 ±0,05
3	0,1198 ±0,0003	0,1837 ±0,0004	3,642 ±0,006	3,927 ±0,006	57,9 ±0,1	25,46 ±0,05	0,00	16,67 ±0,05
4	0,4127 ±0,0009	0,2981 ±0,0007	2,402 ±0,003	3,325 ±0,004	25,46 ±0,05	57,9 ±0,1	16,67 ±0,05	0,00
5	0,607 ±0,001	0,4127 ±0,0009	1,959 ±0,003	2,882 ±0,004	13,89 ±0,05	69,4 ±0,1	16,67 ±0,05	0,00
6	0,607 ±0,001	0,500 ±0,001	2,155 ±0,003	2,616 ±0,004	15,28 ±0,05	76,4 ±0,1	8,33 ±0,05	0,00
7	1,000	0,607 ±0,001	0,000	2,351 ±0,003	0,00	83,3 ±0,1	16,67 ±0,05	0,00
8	1,000	0,701 ±0,001	0,000	2,159 ±0,003	0,00	88,3 ±0,1	11,67 ±0,05	0,00
9	1,000	0,812 ±0,002	0,000	1,968 ±0,003	0,00	93,3 ±0,1	6,67 ±0,05	0,00
10	1,000	0,900 ±0,002	0,000	1,840 ±0,003	0,00	96,7 ±0,1	3,33 ±0,05	0,00

Tabela com as frações molares, o número de mols e os volumes empregados de reagentes no vaso de Dewar e na célula, onde $x_{2,0}$ = fração molar da solução inicial no Dewar, x_2 = fração molar da solução final, n_0 = número de mols da solução inicial no Dewar, n = número de mols da solução final, $V_{1,0}$ e/ou $V_{2,0}$ são os volumes dos

reagentes 1 e 2 contidos inicialmente no vaso Dewar e V_1 ou V_2 são os volumes dos reagentes 1 e 2 contidos na célula.

Tabela VIII.8

Sistema 1-H₂O (água) / 2-C₂H₆O (etanol)

Capacidade calorífica em excesso

a 298,15 K e pressão atmosférica

Ensaio n ^o	x ₂	n ₂ (mol)	n (mol)	ΔT _M (K)	cp _M (J/mol.K)	cp _M ^{ideal} (J/mol.K)	cp ^E (J/mol.K)
1	0,0582 ±0,0002	0,2855 ±0,0009	4,902 ±0,006	0,657 ±0,002	84,6 ±0,8	77,5	7,1 ±0,8
2	0,1198 ±0,0003	0,523 ±0,001	4,370 ±0,006	0,642 ±0,002	97,6 ±0,9	79,7	17,9 ±0,9
3	0,1837 ±0,0004	0,722 ±0,001	3,927 ±0,006	0,686 ±0,002	100 ±1	82,1	18 ±1
4	0,2981 ±0,0007	0,991 ±0,002	3,325 ±0,004	0,774 ±0,002	102 ±1	86,3	16 ±1
5	0,4127 ±0,0009	1,189 ±0,002	2,882 ±0,004	0,840 ±0,002	107 ±1	90,6	16 ±1
6	0,500 ±0,001	1,308 ±0,002	2,616 ±0,004	0,903 ±0,002	107 ±1	93,8	14 ±1
7	0,607 ±0,001	1,427 ±0,002	2,351 ±0,003	0,978 ±0,002	108 ±1	97,8	10 ±1
8	0,701 ±0,001	1,513 ±0,002	2,159 ±0,003	1,035 ±0,003	109 ±1	101,2	8 ±1
9	0,812 ±0,002	1,598 ±0,002	1,968 ±0,003	1,101 ±0,003	110 ±1	105,4	5 ±1
10	0,900 ±0,002	1,656 ±0,002	1,840 ±0,003	1,149 ±0,003	111 ±2	108,6	2 ±2

Dados experimentais e os resultados obtidos na determinação da capacidade calorífica da solução, através do roteiro de cálculos da capacidade calorífica em excesso, onde x₂ = fração molar do componente 2, n = número de mols da solução, ΔT_M = variação térmica devido ao aquecimento da resistência, cp_M = capacidade calorífica

molar da solução, cp_M^{ideal} = capacidade calorífica molar da solução ideal, cp^E = capacidade calorífica molar em excesso.

Tabela VIII.9
 Sistema 1-H₂O (água) / 2-C₂H₆O (etanol)
 Entalpia em excesso
 a 298,15 K e pressão atmosférica

Ensaio n ^o	x ₂	ΔT (K)	T (K)	n ₀ (mol)	cp ₀ ^E (J/mol.K)	h ₀ ^E (J/ mol)	h ^E (J/ mol)
1	0,0582 ±0,0002	4,86 ±0,01	298,37 ±0,01	0,000	0,0	0	-489 ±5
2	0,1198 ±0,0003	2,544 ±0,006	296,60 ±0,01	4,085 ±0,006	7,1 ±0,8	-489 ±5	-733 ±6
3	0,1837 ±0,0004	0,597 ±0,002	298,68 ±0,01	3,642 ±0,006	17,9 ±0,9	-733 ±6	-752 ±6
4	0,2981 ±0,0007	2,220 ±0,005	299,36 ±0,01	2,402 ±0,003	16 ±1	-496 ±4	-642 ±4
5	0,4127 ±0,0009	2,202 ±0,005	296,86 ±0,01	1,959 ±0,003	10 ±1	-315 ±3	-496 ±4
6	0,500 ±0,001	1,050 ±0,003	296,69 ±0,01	2,155 ±0,003	10 ±1	-315 ±3	-384 ±4
7	0,607 ±0,001	2,337 ±0,005	296,83 ±0,01	0,000	0	0	-315 ±3
8	0,701 ±0,001	1,815 ±0,004	297,50 ±0,01	0,000	0	0	-258 ±3
9	0,812 ±0,002	1,392 ±0,003	296,91 ±0,01	0,000	0	0	-202 ±3
10	0,900 ±0,002	0,945 ±0,002	296,23 ±0,01	0,000	0	0	-140 ±5

Na tabela estão apresentados os dados empregados no roteiro de cálculos da entalpia em excesso, e os resultados obtidos, onde x₂ = fração molar do componente 2, ΔT = variação térmica devido ao calor de mistura, T = temperatura do ensaio, n₀ = número de mols da solução inicial no Dewar, cp₀^E = capacidade calorífica molar em

excesso da solução inicial no Dewar, h_0^E = entalpia molar em excesso da solução inicial do Dewar, h^E = entalpia molar em excesso.

Tabela VIII.10

Dados para o cálculo do desvio padrão
e da propagação de incertezas devido à composição
do sistema 1-H₂O (água) / 2-C₂H₆O (etanol)

Ensaio n ^o	h^E (J/mol)	h_c^E (J/mol)	$ h^E - h_c^E $ (J/mol)	$\frac{\partial cp_c^E}{\partial x_2}$ (J/mol.K)	$\frac{\partial h_c^E}{\partial x_2}$ (J/mol)	δx_2
1	-489	-495	6	126.5	-5758	±0,0002
2	-733	-720	13	62.5	-1871	±0,0003
3	-752	-763	11	20.3	275	±0,0004
4	-642	-643	1	-15.5	1434	±0,0007
5	-496	-485	11	-25.1	1210	±0,0009
6	-384	-394	10	-26.1	899	±0,001
7	-315	-313	2	-26.4	643	±0,001
8	-258	-258	0	-27.6	536	±0,001
9	-202	-200	2	-28.6	546	±0,002
10	-140	-142	2	-26.4	863	±0,002

Nesta tabela estão apresentados alguns dos resultados obtidos através da correlação de Redlich-Kister. Os valores de h^E para o sistema água / etanol obtidos experimentalmente e calculados pela correlação estão descritos nas duas primeiras colunas, a terceira coluna mostra o desvio das duas medidas e é empregado no cálculo do desvio padrão. A quarta e quinta colunas correspondem às derivadas das correlações de h^E e cp_c^E em relação a x_2 , e são utilizadas juntamente com a última coluna para a obtenção das incertezas nas medidas de h^E e cp_c^E decorrentes da incerteza na composição.

VIII.2.2 - Tabelas do sistema água / sec-butilamina

Tabela VIII.11

Dados para a calibração com os reagentes

1-H₂O (água) / 2-C₂H₆O (etanol)e para a determinação da capacidade calorífica do C₄H₁₁N (sec-butilamina)

Compo- nente	Literatura*			Ensaio		
	M _i (g/mol)	d _i (293,15 K) (g/ml)	cp _i (298,15 K) (J/mol.K)	V _i (ml)	n _i (mol)	ΔT _i (K)
H ₂ O	18,015	0,998	75,3	100,0 ±0,1	5,540 ±0,006	0,641 ±0,002
C ₂ H ₆ O	46,069	0,789	112,3	100,0 ±0,1	1,713 ±0,002	1,153 ±0,003
C ₄ H ₁₁ N	73,139	0,725	174** ±4	100,0 ±0,1	0,991 ±0,001	1,240 ±0,003

Tabela com dados dos componentes puros, e resultados do ensaio de calibração do calorímetro, onde M_i = massa molar de i, d_i = densidade de i, cp_i = capacidade calorífica molar de i, V_i = volume de i empregado no ensaio, n_i = número de mols de i empregado no ensaio, ΔT_i = variação da temperatura devido ao calor fornecido. No emprego do roteiro de cálculos para a obtenção da capacidade calorífica do composto sec-butilamina, emprega-se a equação (VI.3.5) assumindo-se ΔT_M = ΔT_i e n = n_i. Dessa forma, o cp_M obtido será a sua capacidade calorífica.

Índices superiores

* dados obtidos do Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, CRC Press.

** obtido por calorimetria reversa com o próprio aparelho.

Tabela VIII.12

Sistema 1-H₂O (água) / 2-C₄H₁₁N (sec-butilamina)

a 293,15 K e pressão atmosférica

Volume de reagentes

Ensaio n ^o	x _{2,0}	x ₂	n ₀ (mol)	n (mol)	V _{1,0} (ml)	V _{2,0} (ml)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)
1	0,0000	0,0428 ±0,0001	0,000	4,630 ±0,006	80,0 ±0,1	0,00	0,00	20,00 ±0,05
2	0,0428 ±0,0001	0,0914 ±0,0002	3,704 ±0,006	3,904 ±0,006	64,0 ±0,1	16,00 ±0,05	0,00	20,00 ±0,05
3	0,3000 ±0,0007	0,2001 ±0,0004	1,926 ±0,003	2,888 ±0,004	24,33 ±0,05	58,3 ±0,1	17,38 ±0,05	0,00
4	0,4171 ±0,0008	0,3000 ±0,0007	1,677 ±0,003	2,331 ±0,004	17,64 ±0,05	70,5 ±0,1	11,82 ±0,05	0,00
5	1,0000	0,4171 ±0,0008	0,000	1,901 ±0,003	0,00	80,0 ±0,1	20,00 ±0,05	0,00
6	1,0000	0,500 ±0,001	0,000	1,682 ±0,003	0,00	84,8 ±0,1	15,18 ±0,05	0,00
7	1,0000	0,600 ±0,001	0,000	1,476 ±0,003	0,00	89,3 ±0,1	10,66 ±0,05	0,00
8	1,0000	0,700 ±0,002	0,000	1,315 ±0,003	0,00	92,9 ±0,1	7,12 ±0,05	0,00
9	1,0000	0,800 ±0,002	0,000	1,186 ±0,003	0,00	95,7 ±0,1	4,28 ±0,05	0,00
10	1,0000	0,900 ±0,003	0,000	1,080 ±0,003	0,00	98,1 ±0,1	1,95 ±0,05	0,00

Tabela com as frações molares, o número de mols e os volumes empregados de reagentes no vaso de Dewar e na célula, onde $x_{2,0}$ = fração molar do componente 2 da solução inicial no Dewar, x_2 = fração molar do componente 2 da solução final, n_0 = número de mols da solução inicial no Dewar, n = número de mols da solução final, $V_{1,0}$

e/ou $V_{2,0}$ são os volumes dos reagentes 1 e 2 contidos inicialmente no vaso Dewar e V_1 e V_2 são os volumes dos reagentes 1 e 2 contidos na célula.

Tabela VIII.13

Sistema 1-H₂O (água) / 2-C₄H₁₁N (sec-butilamina)

Capacidade calorífica em excesso

a 298,15 K e pressão atmosférica

Ensaio n ^o	x ₂	n ₂ (mol)	n (mol)	ΔT _M (K)	cp _M (J/mol.K)	cp _M ^{ideal} (J/mol.K)	cp ^E (J/mol.K)
1	0,0428 ±0,0001	0,1983 ±0,0005	4,630 ±0,006	0,640 ±0,002	90,3 ±0,9	79,5 ±0,2	10,8 ±0,9
2	0,0914 ±0,0002	0,3569 ±0,0007	3,904 ±0,006	0,680 ±0,002	99 ±1	84,3 ±0,4	15 ±1
3	0,2001 ±0,0004	0,578 ±0,001	2,888 ±0,004	0,780 ±0,002	113 ±1	95,0 ±0,8	18 ±1
4	0,3000 ±0,0007	0,699 ±0,001	2,331 ±0,004	0,840 ±0,002	128 ±1	105 ±1	23 ±1
5	0,4171 ±0,0008	0,793 ±0,001	1,901 ±0,003	0,940 ±0,002	135 ±2	117 ±2	18 ±3
6	0,500 ±0,001	0,841 ±0,001	1,682 ±0,003	0,980 ±0,002	144 ±2	125 ±2	19 ±3
7	0,600 ±0,001	0,886 ±0,001	1,476 ±0,003	1,036 ±0,003	152 ±2	135 ±2	17 ±3
8	0,700 ±0,002	0,921 ±0,001	1,315 ±0,003	1,100 ±0,003	157 ±2	144 ±3	12 ±4
9	0,800 ±0,002	0,949 ±0,001	1,186 ±0,003	1,156 ±0,003	162 ±2	154 ±3	7 ±4
10	0,900 ±0,003	0,972 ±0,001	1,080 ±0,003	1,200 ±0,003	168 ±3	164 ±4	4 ±5

Dados experimentais e os resultados obtidos na determinação da capacidade calorífica da solução, através do roteiro de cálculos da capacidade calorífica em excesso, onde x_2 = fração molar do componente 2, n = número de mols da solução, ΔT_M = variação térmica devido ao aquecimento da resistência, cp_M = capacidade calorífica

molar da solução, cp_M^{ideal} = capacidade calorífica molar da solução ideal, cp^E = capacidade calorífica molar em excesso.

Tabela VIII.14

Sistema 1-H₂O (água) / 2-C₄H₁₁N (sec-butilamina)

Entalpia em excesso

a 298,15 K e pressão atmosférica

Ensaio n ^o	x ₂	ΔT (K)	T (K)	n ₀ (mol)	cp ₀ ^E (J/mol.K)	h ₀ ^E (J/mol)	h ^E (J/mol)
1	0,0428 ±0,0001	7,82 ±0,02	299,32 ±0,01	0,000	0,0	0	-869 ±9
2	0,0914 ±0,0002	4,80 ±0,01	306,21 ±0,01	3,704 ±0,006	10,8 ±0,9	-869 ±9	-1450 ±15
3	0,2001 ±0,0004	2,590 ±0,006	311,17 ±0,01	1,926 ±0,003	23 ±1	-3131 ±51	-2502 ±38
4	0,3000 ±0,0007	3,460 ±0,007	312,92 ±0,01	1,677 ±0,003	18 ±3	-3360 ±50	-3131 ±51
5	0,4171 ±0,0008	18,90 ±0,03	294,26 ±0,01	0,000	0	0	-3360 ±50
6	0,500 ±0,001	17,00 ±0,03	295,77 ±0,01	0,000	0,0	0	-3300 ±47
7	0,600 ±0,001	14,08 ±0,03	296,36 ±0,01	0,000	0,0	0	-2955 ±41
8	0,700 ±0,002	11,01 ±0,03	296,29 ±0,01	0,000	0,0	0	-2499 ±37
9	0,800 ±0,002	7,36 ±0,02	296,65 ±0,01	0,000	0,0	0	-1733 ±30
10	0,900 ±0,003	3,650 ±0,008	295,99 ±0,01	0,000	0,0	0	-905 ±32

Na tabela estão apresentados os dados empregados no roteiro de cálculos da entalpia em excesso, e os resultados obtidos, onde x₂ = fração molar do componente 2, ΔT = variação térmica devido ao calor de mistura, T = temperatura do ensaio, n₀ = número de mols da solução inicial no Dewar, cp₀^E = capacidade calorífica molar em

excesso da solução inicial no Dewar, h_0^E = entalpia molar em excesso da solução inicial do Dewar, h^E = entalpia molar em excesso.

Tabela VIII.15

Dados para o cálculo do desvio padrão
e da propagação de incertezas devido à composição
para o sistema 1-H₂O (Água) / 2-C₄H₁₁N (sec-butilamina)

Ensaio n ^o	h^E (J/mol)	h_C^E (J/mol)	$ h^E - h_C^E $ (J/mol)	$\frac{\partial cp_C^E}{\partial x_2}$ (J/mol.K)	$\frac{\partial h_C^E}{\partial x_2}$ (J/mol)	δx_2
1	-869	-794	75	168,7	-16366	±0,0001
2	-1450	-1487	37	87,2	-12652	±0,0002
3	-2502	-2540	38	10,3	-7201	±0,0004
4	-3131	-3090	41	-0,9	-3922	±0,0007
5	-3360	-3352	8	-4,4	-591	±0,0008
6	-3300	-3305	5	-14,1	1725	±0,001
7	-2955	-2999	44	-31,5	4333	±0,001
8	-2499	-2456	43	-45,4	6431	±0,002
9	-1733	-1738	5	-46,8	7802	±0,002
10	-905	-914	9	-38,7	8635	±0,003

Nesta tabela estão apresentados alguns dos resultados obtidos através da correlação de Redlich-Kister. Os valores de h^E para o sistema água / sec-butilamina obtidos experimentalmente e calculados pela correlação estão descritos nas duas primeiras colunas, a terceira coluna mostra o desvio das duas medidas e é empregado no cálculo do desvio padrão. A quarta e quinta colunas correspondem às derivadas das correlações de h^E e cp^E em relação a x_2 , e são utilizadas juntamente com a última coluna para a obtenção das incertezas nas medidas de h^E e cp^E decorrentes da incerteza na composição.

VIII.3 - Gráficos

VIII.3.1 - Gráficos do sistema água / etanol

Gráfico VIII.1

Entalpia em excesso h^E para o
sistema 1-água / 2-etanol
a 298,15 K e pressão atmosférica

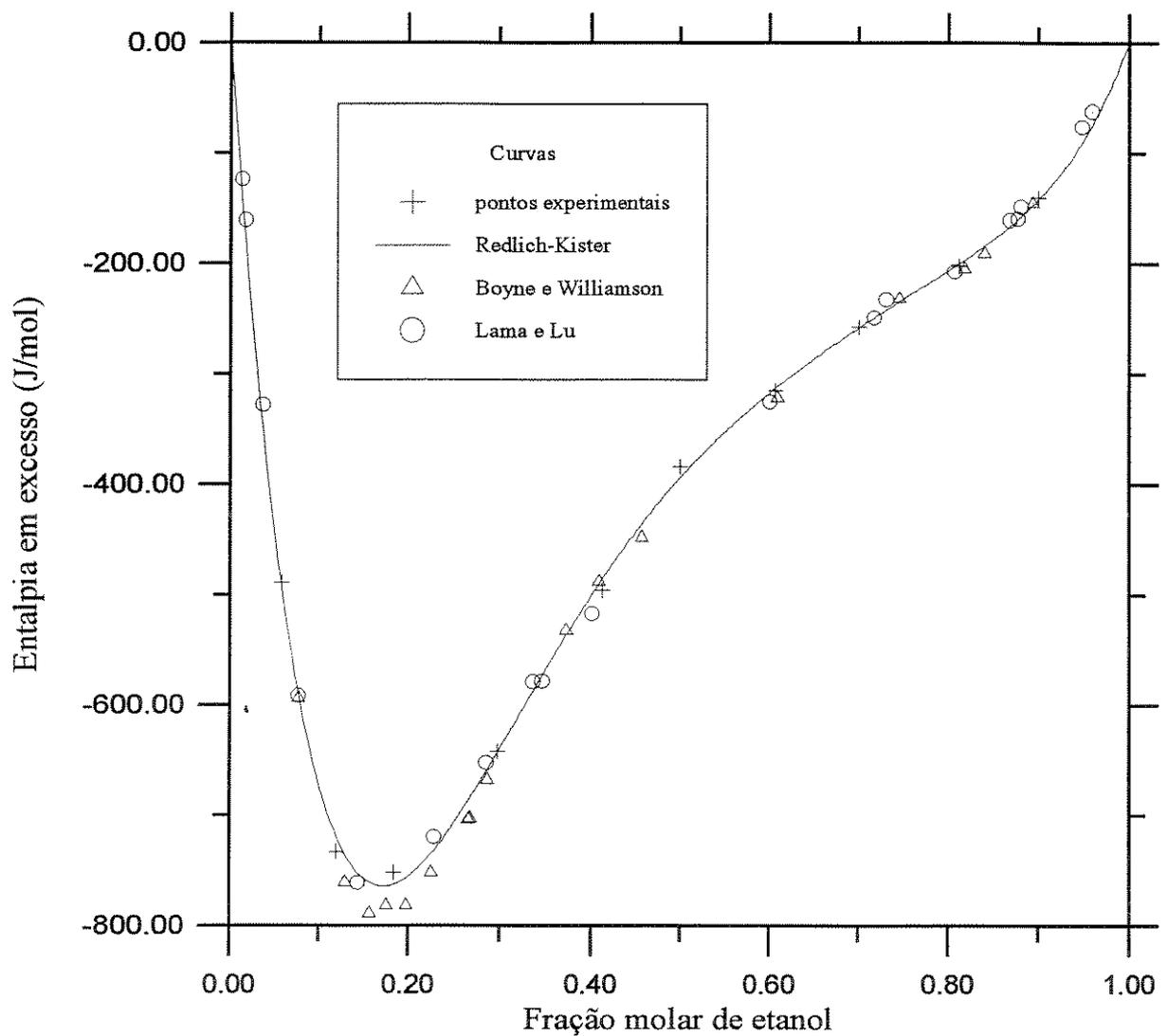
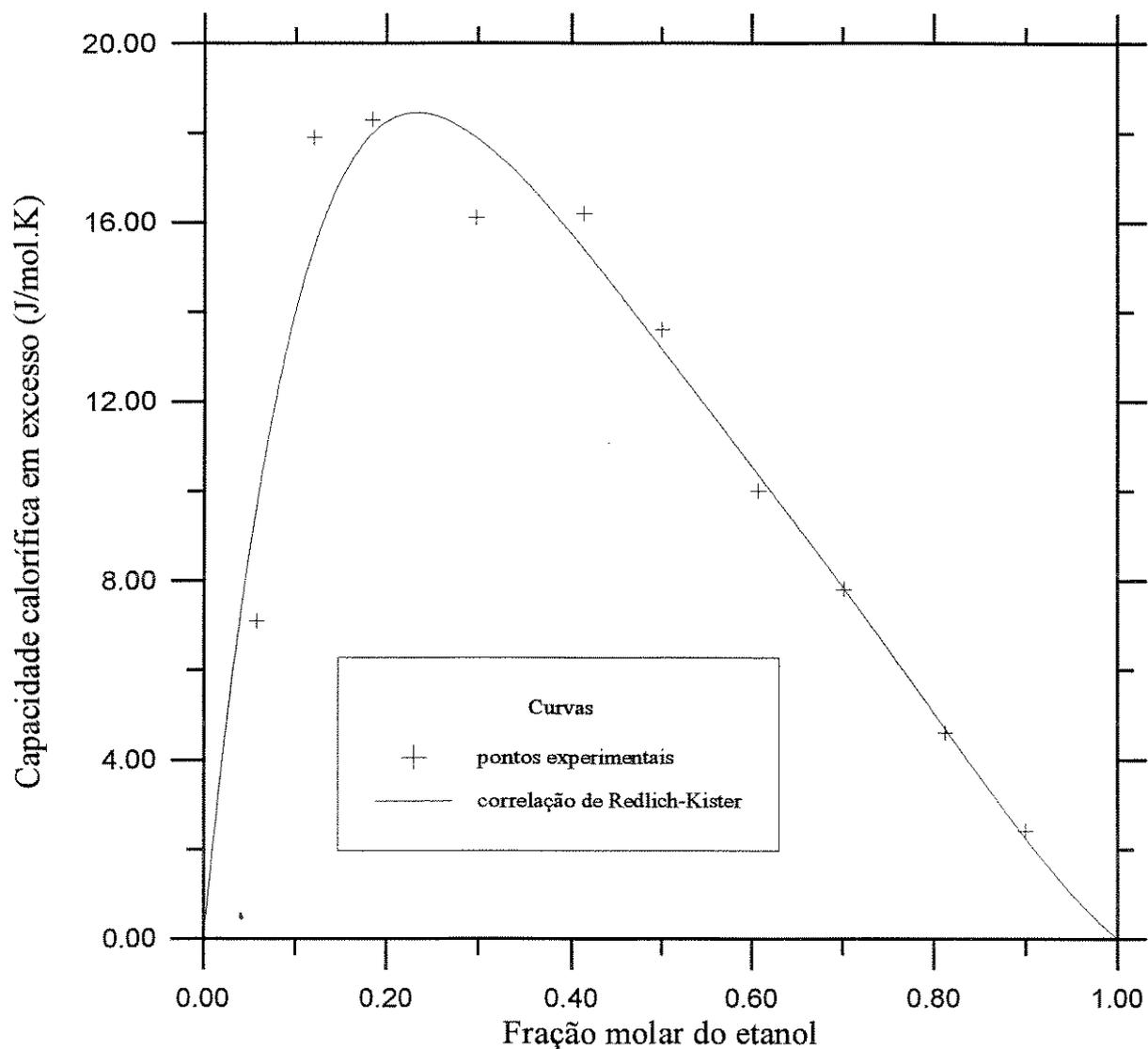


Gráfico VIII.2

Capacidade calorífica em excesso cp^E para o sistema 1-água / 2-etanol na faixa de 293,15 a 313,15 K e pressão atmosférica



VIII.3.2 - Gráficos do sistema água / sec-butilamina

Gráfico VIII.3

Entalpia em excesso h^E para o sistema 1-água / 2-sec-butilamina a 298,15 K e pressão atmosférica

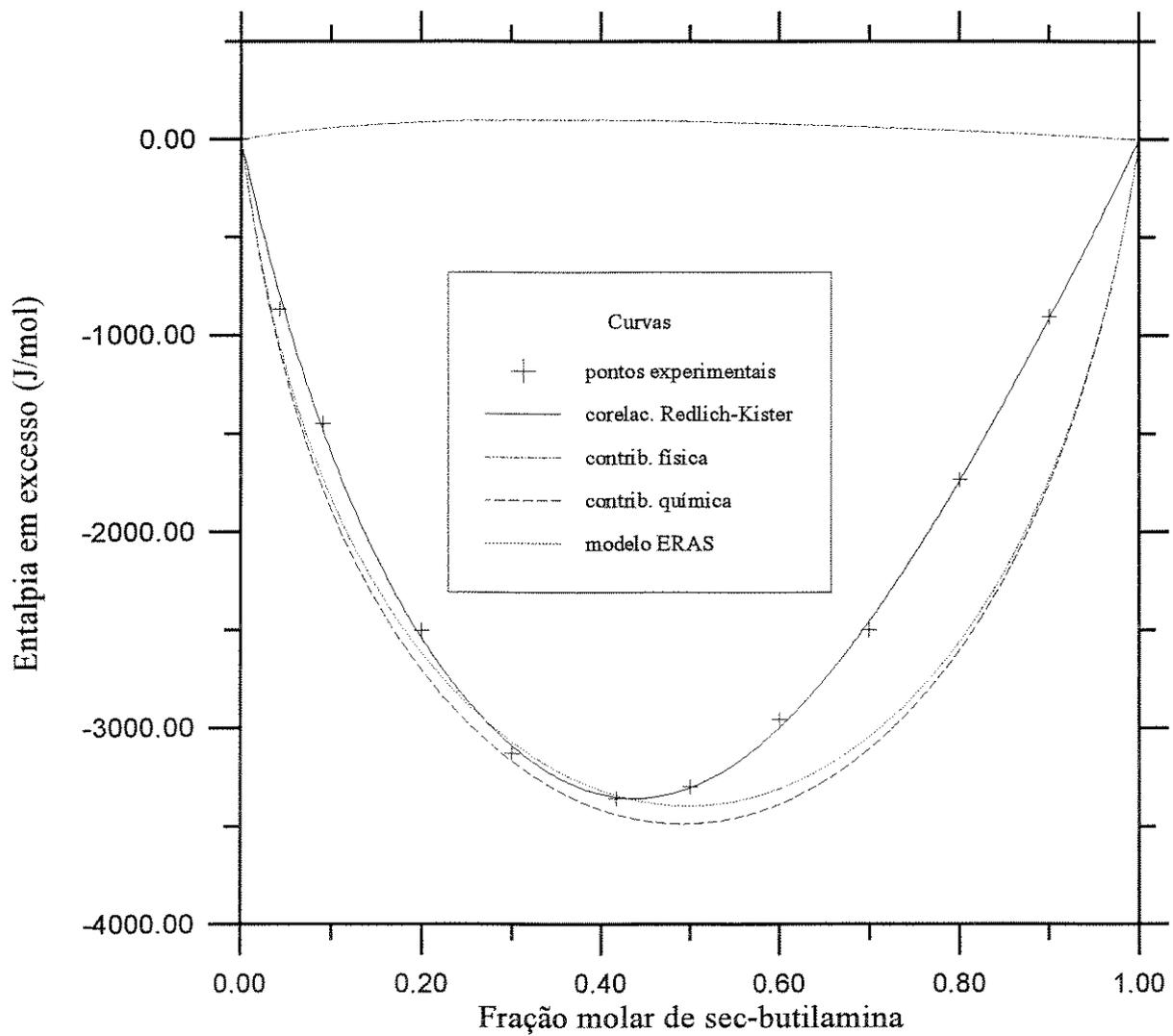
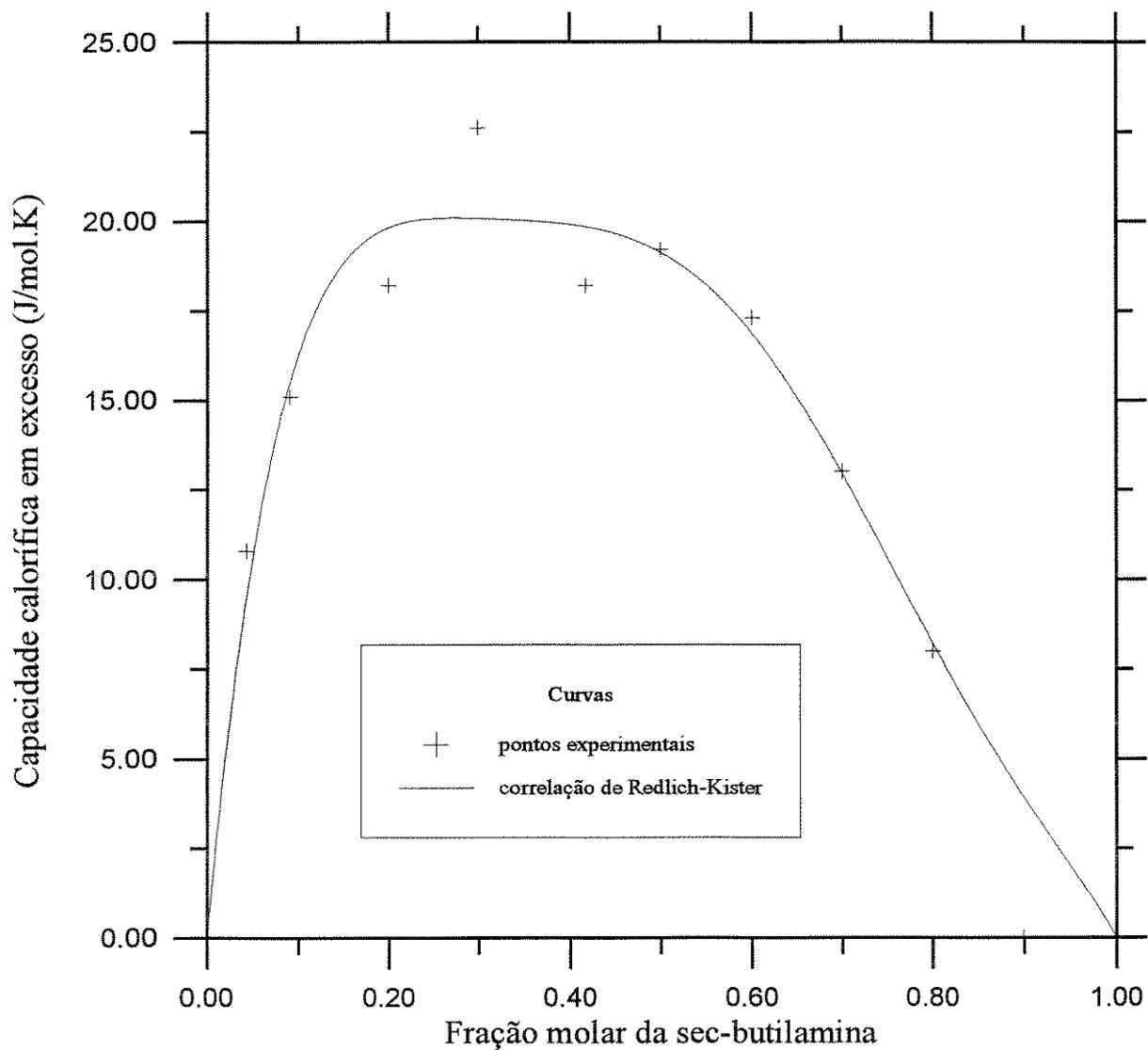


Gráfico VIII.4

Capacidade calorífica em excesso para o
sistema 1-água / 2-sec-butilamina
na faixa de 293,15 a 313,15 K e pressão atmosférica



Capítulo IX - Discussão e conclusão

IX.1 - Discussão

Ao se observar o gráfico VIII.1, nota-se boa concordância dos pontos experimentais obtidos neste trabalho para o sistema água / etanol, com os obtidos por Lama e Lu [61] e Boyne e Williamson [62]. Apenas na região situada no extremo inferior da curva há alguma diferença devido ao pequeno número de pontos ensaiados nessa região. Quando os dados são comparados em termos dos parâmetros da equação de Redlich-Kister com os demais trabalhos, também observa-se boa concordância, conforme pode ser visto na tabela abaixo.

Tabela IX.16

Tabela com os cinco parâmetros da equação de Redlich-Kister para o sistema água / etanol obtidos de diferentes trabalhos, todos referidos a 298,15 K

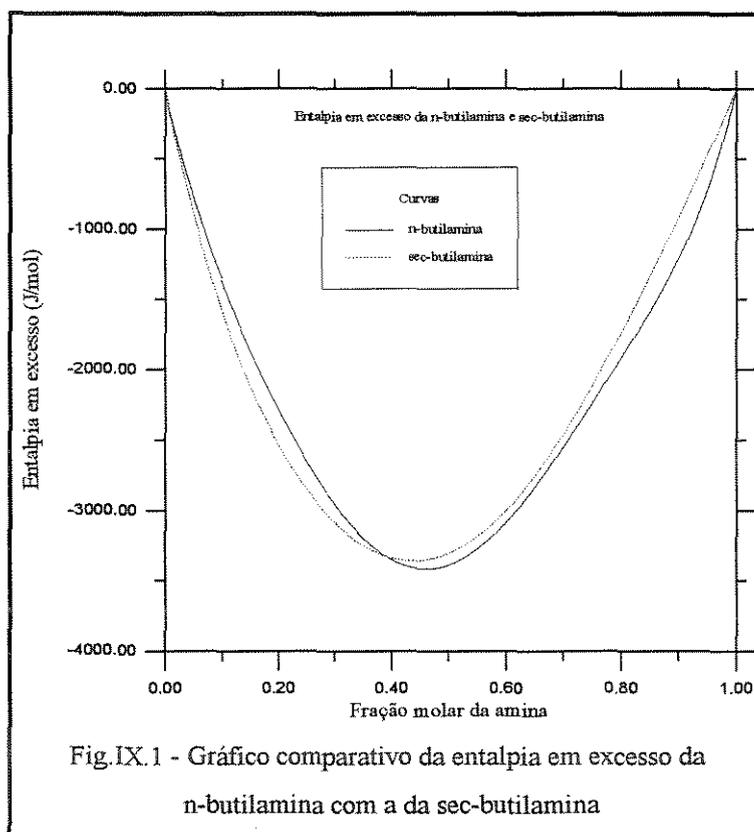
	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
este trabalho	-1576	-1797	-3167	-2952	-2248
Lama e Lu	-1594	-1787	-3174	-2933	-1906
Boyne e Williamson	-1580	-1785	-3487	-3187	-1957

Os resultados de testes preliminares realizados com o calorímetro original haviam-se mostrado ruins e muito inferiores aos conseguidos após as modificações no aparelho. Uma das modificações que introduziu uma expressiva melhora nos resultados foi a instalação da resistência. As medidas obtidas de cp^E com esse recurso, embora realizadas com uma metodologia não muito apropriada, mostraram nos dois ensaios um comportamento muito regular em sua curva com a composição. E, ao se utilizar essa

grandeza para as correções de temperatura da entalpia em excesso, foram obtidos excelentes resultados quando comparados com os dos testes preliminares realizados sem as correções. Esse é um importante aspecto tendo em vista que esse aparelho não dispõe de banho termostático além do próprio ar.

Os dados obtidos do sistema água / sec-butilamina estão representados na gráfico VIII.3, e mostram boa concordância com o correlação de Redlich-Kister. Esses dados também estão representados na fig.IX.1 abaixo, juntamente com o do sistema água / n-

butilamina [63]. Dessa figura, observa-se que a curva do sec-butilamina é levemente deslocada para a faixa mais diluída do que a do n-butilamina, indicando que na primeira há um efeito hidrofóbico um pouco mais pronunciado. Esse maior efeito pode ser explicado em termos da posição relativa do grupo NH_2 na molécula, pois no caso do n-butilamina, a sua cadeia mais alongada dificulta a formação do hidrato-clatrato, enquanto que no caso da sec-butilamina, mais



esférica, a posição mais central ocupada pelo grupo NH_2 na molécula, facilita a sua formação. Esse fenômeno já foi observado nos estudos sistemáticos com álcoois, em que através de substituições sucessivas de grupos alquila de diferentes formas e tamanhos, observava-se esse comportamento para os grupos alquílicos mais esféricos.

O modelo ERAS foi aplicado para esse sistema e está representado no gráfico VIII.3 com as respectivas contribuições químicas e físicas. A fig.IX.2 mostra também os pontos obtidos com esse modelo, porém, de forma mais simplificada. Observando-se a figura, nota-se que o modelo falha para as faixas mais concentradas da amina, produzindo valores mais negativos para h^E . Esse fato pode ser interpretado como a ausência do fenômeno de hidratação

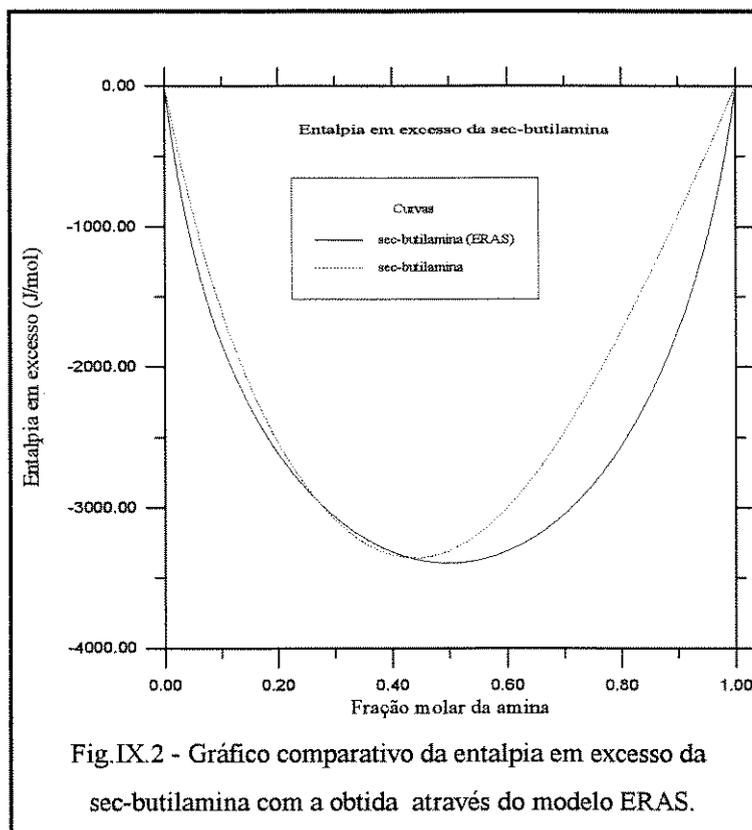


Fig.IX.2 - Gráfico comparativo da entalpia em excesso da sec-butilamina com a obtida através do modelo ERAS.

hidrofóbica nas hipóteses básicas de formulação do modelo. A constante de associação da água nas soluções aquosas não pode ser considerada constante e igual ao da água pura devido ao fenômeno de formação do hidrato-clatrato. Dessa forma, para se introduzir uma correção, é necessário introduzir-se uma parcela adicional referente ao efeito hidrofóbico, além das parcelas química e física já consideradas para comporem a entalpia em excesso. Assim, pode-se expressar da seguinte forma:

$$(IX.1.1) \quad h^E = h_C^E + h_P^E + h_{HH}^E$$

Alternativamente, poder-se-ia fazer correções do valor de K_{H_2O} expressando-o como uma função da forma e tamanho (s_B) da molécula do soluto e a sua composição (x_B), além naturalmente da temperatura:

$$(IX.1.2) \quad K_{H_2O} = K_{H_2O}(s_B, x_B, T)$$

onde:

s_B = relação da área superficial pelo volume da molécula do soluto B.

índice inferior:

C = indica contribuição química.

P = indica contribuição física.

HH = indica a contribuição da hidratação hidrofóbica.

IX.1 - Conclusão

As modificações implementadas no calorímetro mostraram ser suficientes para torná-lo aplicável para fins acadêmicos. Porém, os valores de C_v obtidos através da calibração diferiram um pouco entre si, sendo recomendável a sua obtenção através de medidas elétricas ou através de um padrão.

Quanto ao estudo da hidratação hidrofóbica, seria importante fazê-lo de forma sistemática dentro da família das butilaminas para se conhecer melhor os fenômenos hidrofóbicos nesses tipos de compostos e a relação que ela tem com a esfericidade de seu grupo apolar. Os ensaios podem ser feitos com os sistemas aquosos de terc-butilamina e isobutilamina, sistemas cujos dados não se encontram na literatura.

Embora, normalmente, não se necessite de graus muito altos de pureza dos reagentes nesse tipo de ensaio, recomenda-se purificar os reagentes devido à pureza um pouco baixa verificada.

O modelo ERAS deve ser testado para os sistemas aquosos, pois já se mostrou muito útil para os sistemas mais simples, porém, é necessário incluir outros fenômenos presentes nos sistemas mais complexos e verificar a validade simultânea para duas grandezas em excesso, como por exemplo a entalpia e o volume.

Referência bibliográfica

- [1] SCATCHARD G.; HAMER W.J. J.Am.Chem.Soc. "The application of equation for the chemical potentials to partially miscible solutions" (1935), vol.57, pág.1805.
- [2] GUGGENHEIM E.A. "Thermodynamics" (1967), 5ª edição, pág.191, North-Holland, Amsterdam.
- [3] MISSEN R.W. Ind.Eng.Chem.Fund. "Use of the term "excess function"" (1969), vol.8, pág.81.
- [4] POPLÉ J.A. Proc.Roy.Soc. "Molecular association in liquids. II.A theory of the structure of water" (1951), vol. A205, pág.163.
- [5] FRANK H.S.; WEN W.Y. Disc.Faraday Soc. "Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. III. Ion-solvent interaction" (1957), vol.24, pág.133.
- [6] NÉMETHY G.; SCHERAGA H.A. J.Chem.Phys. "Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamics properties of liquid water" (1962), vol.36, pág.3382.
- [7] NÉMETHY G. Ann.Ist.Super.Sanità "The structure of water and thermodynamic properties of aqueous solutions" (1970), vol.6, pág.491.
- [8] HAGGIS G.H.; HASTED J.B.; BUCHANAN T.J. J.Chem.Phys. "The dielectric properties of water in solutions" (1952), vol.20, pág.1452.
- [9] SAMOILOV O.Y. "Structure of aqueous solutions and the hydration of ions, (1965), Consultants bureau, New York.
- [10] BUTLER J.A.V. Trans.Faraday Soc. "The energy and entropy of hydration of organic compounds" (1937), vol.33, pág.507.
- [11] FRANK H.S.; EVANS M.J. J.Chem.Phys. "Free-volume and entropy in condensed systems.III.Entropy in binary liquid mixtures; partial molar entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes" (1945), vol.13, pág.507.
- [12] GLEW D. N. J.Phys.Chem. "Aqueous solubility and the gas-hydrates. The methane-water system" (1962), vol.66, pág.605.
- [13] HILDEBRAND J.H. J.Phys.Chem. "A criticism of the term "hydrofobic bond"" (1968), vol.72, pág.1841.

- [14] POTTS A.D.; DAVIDSON D.W. J.Phys.Chem. "Ethanol hydrate" (1965), vol.69, pág.996.
- [15] MORCON K.W.; SMITH R.W. J.Chem.Thermodynamics "Enthalpies of mixing of water + methyl cyanide" (1969), vol.1, pág.503.
- [16] KHURMA J.R.; FENBY D.V. Australian J.Chem. "Calorimetric study of deuterium isotope effects in water-acetic acid systems" (1980), vol.33, pág.2349.
- [17] RICHON D.; VIALARD A. Canadian J.Chem. "Les systèmes eau/ester. I. Etude calorimétrique des systèmes eau/acetate d'alcoyle" (1976), vol.54, pág.2584.
- [18] LARKIN J.A. J.Chem.Thermodynamics "Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures. I. Excess enthalpy for water + ethanol at 298,15 K to 383,15 K" (1975), vol.7, pág.137.
- [19] FRANKS F.; IVES D.J.G. Quart.Rev.Chem.Soc. "The structural properties of alcohol-water mixtures" (1966), vol.20, pág.1.
- [20] COONEY A.; MORCON K.W. J.Chem.Thermodynamics "Thermodynamic behaviour of mixtures containing fluoroalcohols. I. Water + 2,2,2 trifluoroethanol" (1988), vol.20, pág.735.
- [21] DENDA M.; TOUHARA H.; NAKANISHI K. J.Chem.Thermodynamics "Excess molar enthalpies for water + fluoroalkanol" (1987), vol.19, pág.539.
- [22] TOUHARA H.; OKAZAKI S.; OKINO F.; TANAKA H.; IKARI K.; NAKANISHI K. J.Chem.Thermodynamics "Thermodynamic properties of aqueous mixtures of hydrophilic compounds. 2. Aminoethanol and its methyl derivatives" (1982), vol.14, pág.145.
- [23] ROW A.C.; SOMSEN G. J.Solution Chem. "Solvation and hydrophobic hydration of different types of alkylamines in N,N-dimethylformamide and water mixtures" (1981), vol. 10, pág.533.

- [24] JONES III F.M.; ARNETT E.M. Progress in physical organic chemistry "Thermodynamics of ionization and solution of aliphatic amines in water" (1974), vol.11, pág.263.
- [25] CHAND A.; MC QUILLAN A.R.; FENBY D.V. Fluid Phase Equil. "Thermodynamic study of systems with lower critical solution temperatures: H₂O + (C₂H₅)₃N, D₂O + (C₂H₅)₃N" (1979), vol.2, pág.263.
- [26] CABANI S.; CONTI G.; LEPORI L. Trans.Faraday Soc. "Thermodynamic study on aqueous dilute solutions of organic compounds.Part-1.Cyclic amines" (1971), vol.67, pág.1933.
- [27] FRANKS F.; WATSON B. Trans.Faraday Soc. "Calorimetric study of dilute aqueous solutions of dialkylamines: Hydration of alkyl groups" (1969), vol.65, pág.2339.
- [28] NAKAYAMA H.; SHINODA K. J.Chem.Thermodynamics "Enthalpies of mixing of water with some cyclic and linear ethers" (1971), vol.3, pág.401.
- [29] MORCON K.W.; SMITH R.W. Trans.Faraday Soc. "Thermodynamic behaviour of aqueous solutions of cyclic ethers" (1970), vol.66, pág.1073.
- [30] BLANDAMER M.J.; HIDDEN N.J.; MORCON K.W.; SMITH R.W.; TRELOAR N.C.; WOOTTEN M.J. Trans.Faraday Soc. "Thermodynamic, spectroscopic and ultrasonic absorption studies of water + 1,3 dioxolane mixtures" (1969), vol.65, pág.2633.
- [31] GLEW D.N.; WATTS H. Canadian J.Chem. "Aqueous nonelectrolyte solutions. Part XII. Enthalpies of mixing of water and deuterium oxide with tetrahydrofuran" (1973), vol.51, pág.1933.
- [32] KERTES A.S.; TSIMERING L. J.Phys.Chem. "Enthalpies of mixing and solution in trialkylphosphate-water systems" (1977), vol.81, pág.120.

- [33] JAMBOM C.; PHILIPPE R. J.Chem.Thermodynamics "Correlation of excess thermodynamic properties of binary mixtures. Application to dimetilsulfoxide + halomethane and hexamethylphosphotriamide + water" (1975), vol.7, pág.479.
- [34] ABE J.; NAKANISHI K.; TOUHARA H. J.Chem.Thermodynamics "Thermodynamic properties of aqueous solutions of hydrophilic compounds. 1. Pyridine and methylpyridines" (1978), vol. 10, pág.483.
- [35] KURTYKA Z.M. J.Chem.Eng.Data "Vapor-liquid equilibrium at 29,3⁰C in system 2,6 lutidine-water" (1971), vol.16, pág.188.
- [36] MRAZEK R. V.; VAN NESS H.C. A.I.Che. Journal (1961), vol.7, pág.190, apud (ref. [40]).
- [37] LARKIN J.A.; MC GLASHAN M.L. J.Chem.Soc. "A new calorimeter for heat of mixing. The heat of mixing of benzene with carbon tetrachloride" (1969), pág.3425.
- [38] STOKES R.H.; MARSH K.N.; TOMLINS R.P. J.Chem.Thermodynamics "An isothermal displacement calorimeter for endothermic enthalpies of mixing" (1969), vol.1, pág.211.
- [39] MURAKAMI S.; BENSON G.C. J.Chem.Thermodynamics "An isothermal dilution calorimeter for measuring enthalpies of mixing" (1969), vol.1, pág.559.
- [40] WINTERHALTER D.R.; VAN NESS H.C. J.Chem.Eng.Data "An isothermal dilution calorimeter for exothermic heats of mixing" (1966), vol.11, pág.189.
- [41] MC GLASHAN M.L.; STOECKLI H.F. J.Chem.Thermodynamics "A flow calorimeter for enthalpies of mixing. The enthalpy of mixing of n-hexane + cyclohexane at 298.15 K" (1969), vol.1, pág.589.
- [42] IUPAC (Commission on thermodynamics and thermochemistry) "Bulletin of thermodynamics and thermochemistry" (1970), vol.13, pág.507.
- [43] KRETSCHMER C.B.; WIEBE R. J.Chem.Phys. "Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures" (1954), vol.22, pág.1697.

- [44] RENON H.; PRAUSNITZ J.M. Chem.Eng.Science "On thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions" (1967), vol.22, pág.299.
- [45] KEHIAIAN H.; TRESZCZANOWICZ A.J. Bull.Soc.Chim.France "Sur la thermodynamique des mélanges associés" (1969), nº.5, pág.1561.
- [46] FLORY P.J. J.Chem.Phys. "Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions" (1944), vol.12, pág.425.
- [47] BRANDANI V.; PRAUSNITZ J.M. Fluid Phase Equil. "A free-volume, non-random-mixing theory for liquid mixtures" (1981), vol.7, pág.233.
- [48] AGUIRRE-ODE F. Fluid Phase Equil. "Thermodynamics of associated solutions with volume effects" (1983), vol.13, pág.321.
- [49] WENZEL H.; MOORWOOD R.A.S.; BAUMGÄRTNER M. Fluid Phase Equil. "Calculation of vapour-liquid equilibrium of associated systems by an equation of state" (1982), vol.9, pág.225.
- [50] HEINTZ A. Ber.Bunsenges Phys.Chem. "A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol / alkane mixtures" (1985), vol.89, pág.172.
- [51] FLORY P.J.; ORWOLL R.A.; VRIJ A. J.Am.Chem.Soc. "Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons" (1964), vol.86, pág.3507.
- [52] FUNKE H.; WETZEL M.; HEINTZ A. Pure Appl.Chem. "New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine + alkane and alcohol + amine mixtures" (1989), vol.61, pág.1429.
- [53] REIMANN R.; HEINTZ A. J.Sol.Chem. "Thermodynamic excess properties of alkanol + amine mixtures and application of the ERAS model" (1991), vol.20, pág.29.
- [54] NATH A.; BENDER E. Fluid Phase Equil. "On thermodynamics of associated solutions. III. Vapour-liquid equilibria of binary and ternary systems with any number of associating components" (1983), vol.10, pág.43.

-
- [55] NATH A.; BENDER E. Fluid Phase Equil. "On the thermodynamics of associated solutions. I. An analytical method for determining the enthalpy and entropy of associating components" (1981), vol.7, pág.275.
- [56] KISTIAKOWSKY W. Z.Phys.Chem. "Die Verdampfungswärme und einige Gleichungen, welche die Eigenschaften der unassozierten Flüssigkeiten bestimmen" (1923), vol.107, pág.65.
- [57] VETERE A. Chim.Ind. "Empirical correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds" (1979), vol.61, pág.8.
- [58] BONDI A. "Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses" (1968), pág.450, J.Wiley, New York.
- [59] REDLICH O.; KISTER A.T. Ind.Eng.Chem. "Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions" (1948), vol.40, pág.345.
- [60] REIMANN R.; HEINTZ A. J.Solution Chem. "Thermodynamic excess properties of alkanol + amine mixtures and application of the ERAS model" (1991), vol.20, pág.29.
- [61] LAMA R.F.; LU B.C.Y. J.Chem.Eng.Data "Excess thermodynamic properties of aqueous alcohol solutions" (1965), vol.10, pág.216.
- [62] BOYNE J.A.; WILLIAMSON A.G. J.Chem.Eng.Data "Enthalpies of mixing of ethanol and water at 25°C" (1967), vol.12, pág.318.
- [63] CHRISTENSEN C.; GMEHLING J.; RASMUSSEN P.; WEIDLICH U. "Heats of mixing data collection. Binary systems" Chemistry Data Series (DECHEMA) (1984), vol.III-1, pág.787.
-

Apêndice A

Cálculos para a determinação de cp^E e h^E .

A determinação de Q e C_v são feitas por meio da calibração com 1-água e 2-etanol juntamente com as expressões (VI.2.3) e (VI.2.6), onde;

$$cp_1 = 75,3 \text{ J/mol.K} \quad \Delta T_1 = 0,641 \text{ K} \quad n_1 = 5,540 \text{ mol}$$

$$cp_2 = 112,3 \text{ J/mol.K} \quad \Delta T_2 = 1,153 \text{ K} \quad n_2 = 1,713 \text{ mol}$$

$$(A-1) \quad C_v = \frac{5,540 \cdot 75,3 \cdot 0,641 - 1,713 \cdot 112,3 \cdot 1,153}{1,153 - 0,641} = 89 \text{ J/K}$$

$$(A-2) \quad Q = (5,540 \cdot 75,3 + 89) \cdot 0,641 = 324,4 \text{ J}$$

A partir das equações (VI.1.2.5), (VI.1.2.6) e (VI.1.2.7) calculam-se os valores dos volumes dos reagentes a serem empregados no ensaio. Como exemplo, seja o ensaio 2 do sistema água / etanol. Neste ensaio não é possível determinar o calor de mistura para a solução de composição $x_2 = 0,0914$ diretamente através da dissolução dos dois reagentes puros, de modo que, deve ser utilizada uma solução previamente ensaiada de composição $x_{2,0} = 0,0428$ no vaso, no lugar do reagente puro. Assim, com:

$$M_1 = 18,015 \text{ g/mol} \quad d_1 = 0,998 \text{ g/ml}$$

$$M_2 = 73,139 \text{ g/mol} \quad d_2 = 0,725 \text{ g/ml}$$

obtem-se:

$$(A-3) \quad V_{1,0} = \frac{100}{\left[\frac{73,139 \cdot 0,998}{18,015 \cdot 0,725} \cdot \frac{0,0914}{(1-0,0914)} + 1 \right]} = 64,00 \text{ ml}$$

$$(A-4) \quad V_{2,0} = \frac{73,139 \cdot 0,998}{18,015 \cdot 0,725} \cdot \frac{0,0428}{(1-0,0428)} \cdot 64,00 = 16,00 \text{ ml}$$

$$(A-5) \quad V_2 = 100 - \left[1 + \frac{73,139 \cdot 0,998}{18,015 \cdot 0,725} \cdot \frac{0,0428}{(1-0,0428)} \right] \cdot 64,00 = 20,00 \text{ ml}$$

O número de mols iniciais no Dewar (n_0) e total (n) são calculados pelas expressões dadas em (VI.1.2.8).

$$(A-6) \quad n_0 = \frac{64,00 \cdot 0,998}{18,015} + \frac{16,00 \cdot 0,725}{73,139} = 3,704 \text{ mol}$$

$$(A-7) \quad n = \frac{64,00 \cdot 0,998}{18,015} + \frac{(16,00 + 20,00) \cdot 0,725}{73,139} = 3,904 \text{ mol}$$

A capacidade calorífica da solução cp_M é determinada por calorimetria reversa juntamente com a expressão (VI.3.5), a capacidade calorífica da solução ideal e a capacidade calorífica excesso são calculadas por (VI.3.3) e (VI.3.7) respectivamente, onde:

$$Q = 324,4 \text{ J}$$

$$C_V = 89 \text{ J/K}$$

$$\Delta T_M = 0,680 \text{ K}$$

$$n = 3,904 \text{ mol}$$

$$(A-8) \quad cp_M = \left(\frac{324,4}{0,680} - 89 \right) \cdot \frac{1}{3,904} = 99,4 \text{ J/mol.K}$$

$$(A-9) \quad cp_M^{\text{ideal}} = (1 - 0,0914) \cdot 75,3 + 0,0914 \cdot 112,3 = 84,32 \text{ J/mol.K}$$

$$(A-10) \quad cp^E = 99,4 - 84,32 = 15,1 \text{ J/mol.K}$$

A entalpia em excesso h^E é determinada a partir das grandezas conhecidas da solução inicial e do calor de diluição obtido, onde:

$$n_0 = 3,704 \text{ mol}$$

$$h_0^E = -869 \text{ J/mol}$$

$$cp_0^E = 10,8 \text{ J/mol.K}$$

$$n = 3,904 \text{ mol}$$

$$T = 306,21 \text{ K}$$

$$T_r = 298,15 \text{ K}$$

$$cp_M = 99,4 \text{ J/mol.K}$$

$$C_V = 89 \text{ J/K}$$

$$Q = 324,4 \text{ J}$$

$$\Delta T = 4,800 \text{ K}$$

$$cp^E = 15,1 \text{ J/mol.K}$$

(A-11)

$$h^E = \frac{3,704}{3,904} \cdot [-869 + 10,8 \cdot (306,21 - 298,15)] - \left(99,4 + \frac{89}{3,904} \right) \cdot 4,800 + 15,1 \cdot (298,15 - 306,21)$$

$$h^E = -1450 \text{ J/mol}$$

Apêndice B

Cálculos da aplicação do modelo ERAS.

Para a aplicação do modelo ERAS para o sistema água / sec-butilamina, "A" é a água e "B" é a sec-butilamina. Para o ensaio 2, $x_B = 0,0914$, e assim:

$$(B-1) \quad x_A = 1 - 0,0914 = 0,9086$$

A fração volumétrica e superficial são obtidas pelas expressões (V.3.5.1) e (V.3.5.2) respectivamente, onde:

$$V_A^* = 16,8 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad s_A = 18,9 \text{ (nm)}^{-1}$$

$$V_B^* = 84,2 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad s_B = 14,4 \text{ (nm)}^{-1}$$

$$(B-2) \quad \phi_A = \frac{0,9086 \cdot 16,8}{0,9086 \cdot 16,8 + 0,0914 \cdot 84,2} = 0,6648$$

com:

$$(B-3) \quad \phi_B = 1 - 0,6648 = 0,3352$$

e:

$$(B-4) \quad \theta_B = \frac{0,3352 \cdot 14,4}{0,6648 \cdot 18,9 + 0,3352 \cdot 14,4} = 0,2775$$

As frações volumétricas dos monômeros isolados são obtidas através da resolução do sistema (V.3.5.3), onde:

$$K_A = 2303 \quad V_A = 18,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$K_B = 0,96 \quad V_B = 100,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$K_{AB} = 300$$

$$(B-5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_A = \frac{\varphi_{A1}}{(1 - 2303 \cdot \varphi_{A1})^2} \cdot \left[1 + \frac{18,1 \cdot 300 \cdot \varphi_{B1}}{100,9 \cdot (1 - 0,96 \cdot \varphi_{B1})} \right] \\ \phi_B = \frac{\varphi_{B1}}{(1 - 0,96 \cdot \varphi_{B1})^2} \cdot \left[1 + \frac{300 \cdot \varphi_{A1}}{(1 - 2303 \cdot \varphi_{A1})} \right] \end{array} \right.$$

Para:

solução: $\phi_A = 0,6648$ e $\phi_B = 0,3352$

“A” puro: $\phi_A = 1$ e $\phi_B = 0$

“B” puro: $\phi_A = 0$ e $\phi_B = 1$

e portanto, resolvendo tem-se:

solução: $\varphi_{A1} = 0,0004066$ e $\varphi_{B1} = 0,09492$

“A” puro: $\varphi_{A1}^0 = 0,0004253$

“B” puro: $\varphi_{B1}^0 = 0,3906$

A pressão e a temperatura características da solução são calculadas pelas expressões (V.3.4.1) e (3.4.2) respectivamente, onde:

$$p_A^* = 181,5 \text{ J/cm}^3 \quad T_A^* = 13078,31 \text{ K} \quad \phi_A = 0,6648$$

$$p_B^* = 269,7 \text{ J/cm}^3 \quad T_B^* = 6101,03 \text{ K} \quad \phi_B = 0,3352$$

$$\chi_{AB} = 15 \text{ J/cm}^3$$

$$(B-5) \quad p_M^* = 181,5 \cdot 0,6648 + 269,7 \cdot 0,3352 - 0,6648 \cdot 0,2775 \cdot 15 = 208,3 \text{ J/cm}^3$$

e:

$$(B-6) \quad T_M^* = \frac{208,3}{\frac{181,5 \cdot 0,6648}{13078,31} + \frac{269,7 \cdot 0,3352}{6101,03}} = 8663,36 \text{ K}$$

Das equações (V.3.4.4) e (V.3.4.5) calcula-se a pressão e temperatura reduzidas da solução respectivamente, e de (V.3.4.3) o seu volume reduzido, onde:

$$p_M = 0,1013 \text{ J/cm}^3$$

$$T_M = 298,15 \text{ K}$$

$$(B-7) \quad \tilde{p}_M = \frac{0,1013}{208,3} = 0,0004863$$

$$(B-8) \quad \tilde{T}_M = \frac{298,15}{8663,36} = 0,03442$$

$$(B-9) \quad \frac{0,03442 \cdot \tilde{V}_M}{0,0004863} = \frac{\tilde{V}_M^{1/3}}{\tilde{V}_M^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}_M \cdot 0,03442}$$

Resolvendo:

$$(B-10) \quad \tilde{V}_M = 1,126$$

Os volumes reduzidos dos componentes A e B são obtidos através da expressão (V.2.1.3), onde:

$$V_A = 18,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_A^* = 16,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_B = 100,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_B^* = 84,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$(B-11) \quad \tilde{V}_A = \frac{18,1}{16,8} = 1,077$$

$$(B-12) \quad \tilde{V}_B = \frac{100,9}{84,2} = 1,198$$

As contribuições físicas para o volume e para a entalpia em excesso podem ser obtidas pelas expressões (V.3.2.1) e (V.3.2.2), e as contribuições químicas pelas expressões (V.3.3.1) e (V.3.3.2) respectivamente, onde:

$$x_A = 0,9086$$

$$V_A^* = 16,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\phi_A = 0,6648$$

$$\tilde{V}_A = 1,077$$

$$\begin{aligned}
x_B &= 0,0914 & V_B^* &= 84,2 \text{ cm}^3/\text{mol} & \phi_B &= 0,3352 & \tilde{V}_B &= 1,198 \\
p_A^* &= 181,5 \text{ J/cm}^3 & K_A &= 2303 & \varphi_{A1} &= 0,0004217 & \varphi_{A1}^0 &= 0,0004253 \\
p_B^* &= 269,7 \text{ J/cm}^3 & K_B &= 0,96 & \varphi_{B1} &= 0,005594 & \varphi_{B1}^0 &= 0,05315 \\
\Delta v_A^* &= -5,6 \text{ cm}^3/\text{mol} & \Delta h_A^* &= -25600 \text{ J/mol} \\
\Delta v_B^* &= -2,8 \text{ cm}^3/\text{mol} & \Delta h_B^* &= -13200 \text{ J/mol} \\
\Delta v_{AB}^* &= -10 \text{ cm}^3/\text{mol} & \Delta h_{AB}^* &= -64500 \text{ J/mol} \\
\chi_{AB} &= 15 \text{ J/cm}^3 & K_{AB} &= 300 \\
p_M^* &= 208,3 \text{ J/cm}^3 & \tilde{V}_M &= 1,126
\end{aligned}$$

(B-13)

$$v_P^E = (0,9086 \cdot 16,8 + 0,0914 \cdot 84,2) \cdot (1,126 - 0,6648 \cdot 1,077 - 0,3352 \cdot 1,198) = 0,194 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

(B-14)

$$h_P^E = (0,9086 \cdot 16,8 + 0,0914 \cdot 84,2) \cdot \left(\frac{0,6648 \cdot 181,5}{1,077} + \frac{0,3352 \cdot 269,7}{1,198} - \frac{208,3}{1,126} \right) = 57,5 \text{ J/mol}$$

(B-15)

$$v_C^E = \left[-0,9086 \cdot 2303 \cdot 5,6 \cdot (0,0004066 - 0,0004253) - 0,0914 \cdot 0,96 \cdot 2,8 \cdot (0,09492 - 0,3906) - \right. \\
\left. 0,9086 \cdot 300 \cdot 10 \cdot \frac{0,09492 \cdot (1 - 2303 \cdot 0,0004066)}{(100,9 / 18,1) \cdot (1 - 0,96 \cdot 0,09492) + 300 \cdot 0,09492} \right] \cdot 1,126 = -0,224 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

(B-16)

$$h_c^E = -0,9086 \cdot 2303 \cdot 25600 \cdot (0,0004066 - 0,0004253) - 0,0914 \cdot 0,96 \cdot 13200 \cdot (0,09492 - 0,3906) -$$

$$0,9086 \cdot 300 \cdot 64500 \cdot \frac{0,09492 \cdot (1 - 2303 \cdot 0,0004066)}{(100,9 / 18,1) \cdot (1 - 0,96 \cdot 0,09492) + 300 \cdot 0,09492} - \frac{208,3 \cdot v_c^E}{1,126^2} = -1783,3$$

J/mol

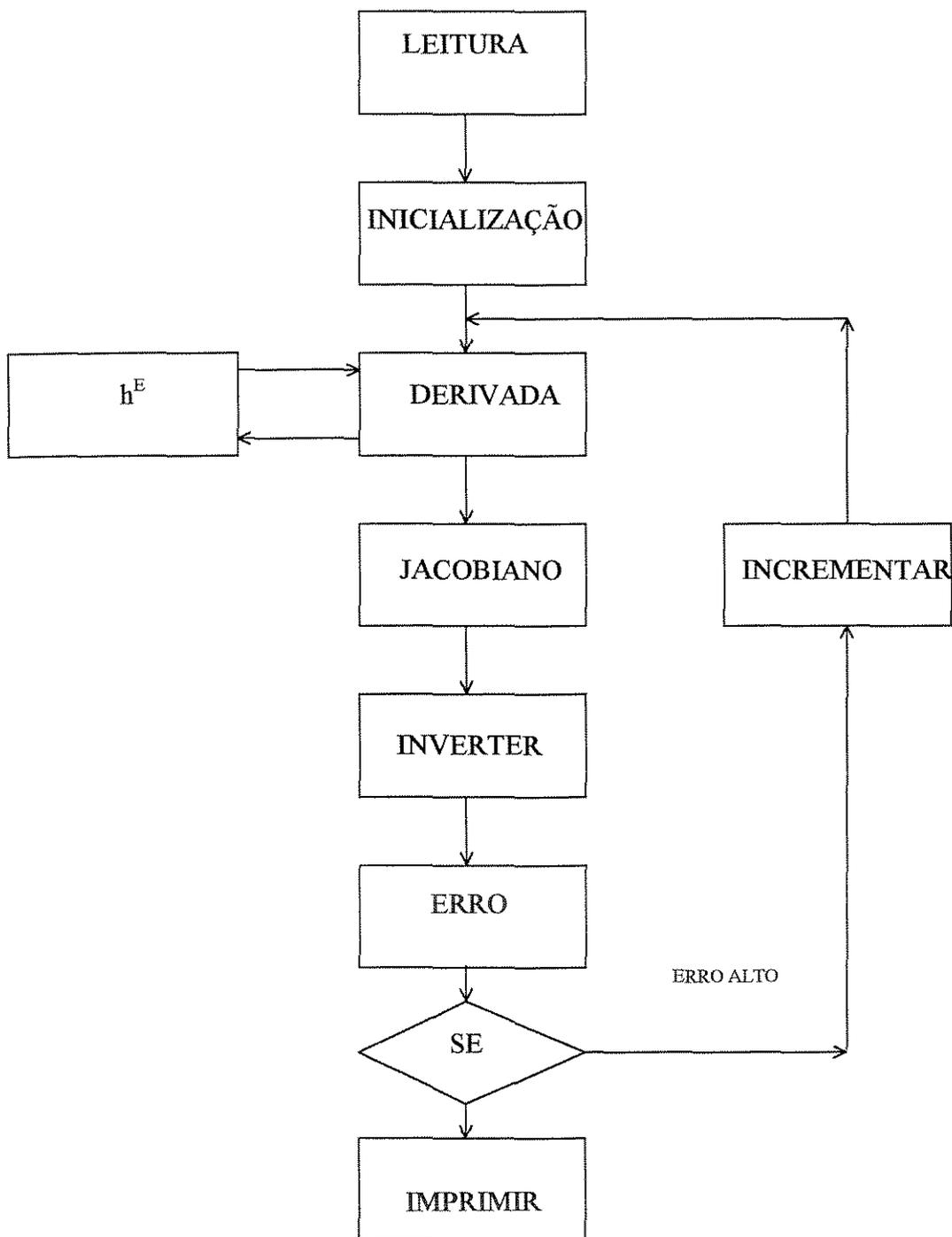
O volume e a entalpia em excesso são calculadas pelas expressões: (V.3.1.1) e (V.3.1.2), para:

$$(B-17) \quad v^E = 0,194 - 0,224 = -0,03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$(B-18) \quad h^E = 57,5 - 1783,3 = -1725,8 \text{ J/mol}$$

Apêndice C

Fluxograma do programa de ajuste dos parâmetros do modelo ERAS



Apêndice D

Programa de ajuste dos parâmetros do modelo ERAS em Turbo Pascal

```
Program Calculo_da_entalpia_em_excesso;
```

```
Type matriz = array [0..4,0..4] of real;
```

```
vetor = array [0..20] of real;
```

```
Var y, Pm, Tm, Xab, Kab, Dhab, Dvab, Vep, Vec, V, Hep, Hec, H : real;
```

```
graf : text;
```

```
i, j, p, n : integer;
```

```
Jac, Jacob, dh : matriz;
```

```
x, hex, e, f, par : vetor;
```

```
convergencia : boolean;
```

```
***** LEITURA *****
```

```
Procedure Leitura;
```

```
Begin
```

```
Pm := 0.1013;
```

```
Tm := 298.15;
```

```
p := 10;
```

```
x[1] := 0.0428; hex[1] := -869;
```

```
x[2] := 0.0914; hex[2] := -1450;
```

```
x[3] := 0.2001; hex[3] := -2502;
```

```
x[4] := 0.3000; hex[4] := -3131;
```

```
x[5] := 0.4171; hex[5] := -3360;
```

```
x[6] := 0.4999; hex[6] := -3300;
```

```
x[7] := 0.6000; hex[7] := -2955;
```

```
x[8] := 0.7002; hex[8] := -2499;
```

```
x[9] := 0.8000; hex[9] := -1733;
```

```
x[10] := 0.8999; hex[10] := -905;
```

```
End;
```

```
*****
```

```
***** INICIALIZAÇÃO *****
```

```
Procedure Inicializacao;
```

```
Var in : integer;
```

```
Begin
```

```

For in := 1 to 4 do e[in] := 0;
par[0] := 0;
par[1] := 10;
par[2] := 200;
par[3] := -50000;
par[4] := -10;
End;
*****

***** DERIVADA *****

Procedure derivada (xd : real);
Var id, jd, kd : integer;
    wd, ed : vetor;
    hd : matriz;

Begin
    For kd := 0 to 4 do wd[kd] := 0.01 * par[kd];
    For id := 0 to 4 do
    For jd := id to 4 do
    Begin
        For kd := 0 to 4 do ed[kd] := 0;
        ed[id] := ed[id] + wd[id];
        ed[jd] := ed[jd] + wd[jd];
        Xab := par[1] + ed[1];
        Kab := par[2] + ed[2];
        Dhab := par[3] + ed[3];
        Dvab := par[4] + ed[4];
        hd[id,jd] := he (xd);
        hd[jd,id] := hd[id,jd];
    End;
    For id := 0 to 4 do
    For jd := id to 4 do
    Begin
        if (id = jd) and (id = 0) then dh[id,jd] := hd[id,jd];
        if (id = jd) and (id <> 0) then dh[id,jd] := (hd[id,jd] - 2 * hd[id,0] + hd[0,0]) / (wd[id] * wd[jd]);
        if (id <> jd) and (id * jd = 0) then dh[id,jd] := (hd[id,jd] - hd[0,0]) / (wd[id] + wd[jd]);
        if (id <> jd) and (id * jd <> 0) then dh[id,jd] := (hd[id,jd] - hd[id,0] - hd[0,jd] + hd[0,0]) /

```

```

      (wd[id]*wd[jd]);
      dh[jd,id] := dh[id,jd];
    End;
  End;
  *****

***** JACOBIANO *****

Procedure Jacobiano;
Begin
  For n := 1 to p do
    Begin
      derivada (x[n]);
      for i := 1 to 4 do
        Begin
          f[i] := f[i] + 2 * (dh[0,0] - hex[n]) * dh[i,0];
          for j := 1 to 4 do
            Jacob[i,j] := Jacob[i,j] + 2 * (dh[i,0] * dh[0,j] + (dh[0,0] - hex[n]) * dh[i,j]);
          End;
        End;
      End;
    End;
  End;
  *****

***** INVERTER *****

Procedure Inverter (Ai : matriz; ni, mi : integer);
Var ii, ji, ki : integer;
    Qi : real;
    Aux : array [1..4,1..8] of real;
Begin
  For ii := 1 to ni do
    Begin
      For ji := 1 to ni do
        Aux [ii,ji] := Ai [ii,ji];
      For ji := ni + 1 to 2 * ni do
        if ji - ii = ni then Aux [ii,ji] := 1 else Aux [ii,ji] := 0;
      End;
    End;
  For ji := 1 to ni - 1 do

```

```

Begin
  For ii := ji + 1 to ni do
    Begin
      Qi := Aux [ii,ji] / Aux [ji,ji];
      For ki := 1 to 2 * ni do
        Aux [ii,ki] := Aux [ii,ki] - Qi * Aux[ji,ki];
      End;
    End;
  For ji := ni downto 2 do
    Begin
      For ii := ji - 1 downto 1 do
        Begin
          Qi := Aux [ii,ji] / Aux [ji,ji];
          For ki := 1 to 2 * ni do
            Aux [ii,ki] := Aux [ii,ki] - Qi * Aux [ji,ki];
          End;
        End;
      End;
    End;
  For ii := 1 to ni do
    Begin
      For ji := ni + 1 to 2 * ni do
        case mi of
          1 : Jac [ii,ji-ni] := Aux [ii,ji] / Aux [ii,ii];
          2 : Jacob [ii,ji-ni] := Aux [ii,ji] / Aux [ii,ii];
        End;
      End;
    End;
  End;
*****

***** ERRO *****

Procedure Erro;
Begin
  For i := 1 to 4 do e[i] := 0;
  For i := 1 to 4 do
    For j := 1 to 4 do e[i] := e[i] - Jacob[i,j] * f[j];
  convergencia := true;
  For i := 1 to 4 do
    if abs (e[i] / par[i]) > 0.01 then convergencia := false;

```

End;

***** INCREMENTAR *****

Procedure Incrementar;

Begin

For i := 1 to 4 do par[i] := par[i] + e[i];

For i := 1 to 4 do

Begin

f[i] := 0;

for j := 1 to 4 do Jacob[i,j] := 0;

End;

End.

***** IMPRIMIR *****

Procedure Imprimir;

Begin

Writeln;

Writeln (' PARAMETROS ');

Writeln;

Writeln ('Xab = ',Xab:6:2);

Writeln ('kab = ',Kab:8:2);

Writeln ('Dhab = ',Dhab:10:2);

Writeln ('Dvab = ',Dvab:5:2);

Assign (graf,'b:grafico.dat');

Rewrite (graf);

For i := 0 to 20 do

Begin

y := i * 0.05;

H := He (y);

Writeln (graf,y:4:3,Vep:8:3,Vec:8:3,V:8:3,Hep:10:2,Hec:10:2,H:10:2);

End;

Close (graf);

Writeln;

End;

***** h^B *****

Function He (xb : real) : real;

Var xa, sa, sb, Ka, kb, Pas, Pbs, Pms, Pmv, Tmv, Vmv, Tas, Tbs, Tms, Va,

Vb, Vas, Vbs, Vms, Fa, Fb, Vav, Vbv, Dha, Dhb, Ra, Rb, Rab, Fia, Fib, Fiao,

Fibo, Dva, Dvb : real;

Procedure Dados;

Begin

Tas := 13078.31; Tbs := 6101.03;

Pas := 181.5; Pbs := 269.7;

Vas := 16.8; Vbs := 84.2

Va := 18.1; Vb := 100.9;

sa := 18.9; sb := 14.4;

Ka := 2303; Kb := 0.96;

Dha := -25600; Dhb := 13200;

Dva := -5.6; Dvb := -2.8;

End;

Function Flory (Pf, Tf : real) : real;

Var Ef, F, Vf, df, Qf : real;

Begin

Ef := 0;

Vf := 1.1;

Repeat

Vf := Vf + Ef;

Qf := exp((1/3) * ln(Vf));

df := 1 / (Sqr(Vf) * Tf) - Pf / Tf;

df := df - 1 / (3 * Sqr(Sqr(Qf)) - 6 * Vf + 3 * Sqr(Qf));

F := Qf / (Qf - 1) - 1 / (Vf * Tf) - Pf * Vf / Tf;

Ef := - F / df;

Until abs(Ef) < 1E-4;

Flory := Vf;

End;

Procedure Fracoes (Pa, Pb : real; nf : integer);

```

Var Pia, Pib, Ea, Eb, Qa, Qb, Qas, Qbs, Pfa, Pfb : real;
    convergiu : boolean;
Begin
    Pia := 0.005;
    Pib := 0.005;
    Ea := 0;
    Eb := 0;
    convergiu := false;
Repeat
    Pia := Pia + Ea;
    Pib := Pib + Eb;
    Qa := 1 - Ka * Pia;
    Qb := 1 - Kb * Pib;
    Qas := 1 + Ka * Pia;
    Qbs := 1 + Kb * Pib;
    Jac [1,1] := Qas * (1 + ((Va / Vb) * Kab * Pib) / Qb) / (Qa * Sqr(Qa));
    Jac [1,2] := ((Va / Vb) * Kab * Pia) / Sqr(Qb * Qa);
    Jac [2,1] := (Kab * Pib) / Sqr(Qa * Qb);
    Jac [2,2] := Qbs * (1 + (Kab * Pia) / Qa) / (Qb * Sqr(Qb));
    Inverter (Jac, 2, 1);
    Pfa := Pia * (1 + ((Va / Vb) * Kab * Pib) / Qb) / Sqr(Qa) - Pa;
    Pfb := Pib * (1 + (Kab * Pia) / Qa) / Sqr(Qb) - Pb;
    Ea := -Jac [1,1] * Pfa - Jac [1,2] * Pfb;
    Eb := -Jac [2,1] * Pfa - Jac [2,2] * Pfb;
    if (abs(Ea) < 1E-10) and (abs(Eb) < 1E-10)
    then convergiu := true;
Until convergiu;
case nf of
1 : Begin
    Fia := Pia;
    Fib := Pib;
    End;
2 : Fiao := Pia;
3 : Fibo := Pib;
End;
End;

Begin

```

```

Dados;
xa := 1 - xb;
Vms := xa * Vas + xb * Vbs;
Fa := xa * Vas / Vms;
Fb := xb * Vbs / Vms;
Pms := Fa * Pas + Fb * Pbs - (Fa * Fb * Xab) / (Fa * (sa / sb) + Fb);
Tms := Pms / ((Fa * Pas) / Tas + (Fb * Pbs) / Tbs);
Pmv := Pm / Pms;
Tmv := Tm / Tms;
Vmv := Flory (Pmv, Tmv);
Vav := Va / Vas;
Vbv := Vb / Vbs;
Vep := Vms * (Vmv - Fa * Vav - Fb * Vbv);
Hep := Vms * ((Fa * Pas) / Vav + (Fb * Pbs) / Vbv - Pms / Vmv);
Fracoes (Fa, Fb, 1);
Fracoes (1,0,2);
Fracoes (0,1,3);
Ra := xa * Ka * (Fia - Fiao);
Rb := xb * Kb * (Fib - Fibo);
Rab := xa * Kab * Fib * (1 - Ka * Fia) / ((Vb / Va) * (1 - Kb * Fib) + Kab * Fib);
Vec := Dva * Vmv * Ra + Dvb * Vmv * Rb + Dvab * Vmv * Rab;
Hec := Dha * Ra + Dhb * Rb + Dhab * Rab - (Pms * Vec) / Sqr(Vmv);
He := Hep + Hec;
V := Vep + Vec;
H := Hep + Hec;

End;
*****

***** PROGRAMA PRINCIPAL *****

Begin
  Leitura;
  Inicializacao;
  Repeat
    Derivada;
    Jacobiano;
    Inverter (Jacob, 4, 2);
    Erro;
  
```

```

Dados;
xa := 1 - xb;
Vms := xa * Vas + xb * Vbs;
Fa := xa * Vas / Vms;
Fb := xb * Vbs / Vms;
Pms := Fa * Pas + Fb * Pbs - (Fa * Fb * Xab) / (Fa * (sa / sb) + Fb);
Tms := Pms / ((Fa * Pas) / Tas + (Fb * Pbs) / Tbs);
Pmv := Pm / Pms;
Tmv := Tm / Tms;
Vmv := Flory (Pmv, Tmv);
Vav := Va / Vas;
Vbv := Vb / Vbs;
Vep := Vms * (Vmv - Fa * Vav - Fb * Vbv);
Hep := Vms * ((Fa * Pas) / Vav + (Fb * Pbs) / Vbv - Pms / Vmv);
Fracoes (Fa, Fb, 1);
Fracoes (1,0,2);
Fracoes (0,1,3);
Ra := xa * Ka * (Fia - Fiao);
Rb := xb * Kb * (Fib - Fibo);
Rab := xa * Kab * Fib * (1 - Ka * Fia) / ((Vb / Va) * (1 - Kb * Fib) + Kab * Fib);
Vec := Dva * Vmv * Ra + Dvb * Vmv * Rb + Dvab * Vmv * Rab;
Hec := Dha * Ra + Dhb * Rb + Dhab * Rab - (Pms * Vec) / Sqr(Vmv);
He := Hep + Hec;
V := Vep + Vec;
H := Hep + Hec;

End;
*****

***** PROGRAMA PRINCIPAL *****

Begin
  Leitura;
  Inicializacao;
  Repeat
    Derivada;
    Jacobiano;
    Inverter (Jacob, 4, 2);
    Erro;
  
```

Until convergencia;

Imprimir;

End.
