

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO EXPERIMENTAL DO VOLUME MOLAR EXCESSO DE SOLUÇÕES DE DIETIL-AMINA/ACETONITRILA E S-BUTIL-AMINA/ACETONITRILA NA FAIXA DE 288,15 A 303,15 K, À PRESSÃO ATMOSFÉRICA, COM APLICAÇÃO DO MODELO ERAS.

Ricardo Belchior Tôres

Orientador: *Artur Zaghini Francesconi*

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

Área de Concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática.

Campinas – SP Brasil

Março - 1998



98/3314

UNIDADE	8C
N.º CHAMADA:	
V.	
TEMP. B.	34,91
PRV.	395/98
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	10/06/98
N.º CPD	

CM-00112593-1

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

T636e Tôrres, Ricardo Belchior
Estudo experimental do volume molar excesso de
soluções de dietil-amina/acetonitrila e s-butil-
amina/acetonitrila na faixa de 288,15 a 303,15 K, à
pressão atmosférica, com aplicação do modelo Eras. /
Ricardo Belchior Tôrres.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

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

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

DEDICATÓRIA

Este trabalho jamais teria chegado a plenitude de seus objetivos sem o amor, a compreensão e a paciência da minha esposa Mila; dos meus pais Tôrres e Walda; da minha avó Elmira; dos meus irmãos Débora, Alexandre e André; dos meus sobrinhos Murilo e Caio; e dos meus cunhados Lia, Roberta e Eduardo. Por acreditarmos em dias melhores para a humanidade, pelo meu orgulho e pela minha eterna gratidão, dedico a essas pessoas este trabalho.

À Mila, com amor

AGRADECIMENTOS

Sou profundamente grato ao Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi pela amizade e pela dedicação na orientação deste trabalho.

Também sou grato ao amigo Márcio Nagamachi que, durante o seu programa de doutorado, transmitiu-me muito do seus conhecimentos na diversas discussões deste trabalho. Agradeço ainda por ele ter gentilmente cedido os programas utilizados no modelo ERAS.

Aos amigos, com os quais trabalhei durante o período em que passei na FEQ, os meus mais sinceros agradecimentos pela amizade e apoio.

Aos amigos Simone, Márcio e Zé Vicente pela amizade e pelo agradável convívio ao longo deste trabalho.

Agradeço a Comissão de Pós-Graduação da FEQ pelo respeito que sempre demonstraram com os alunos dessa instituição, durante o período em que fui representante discente na CPG.

Os meus mais sinceros agradecimentos ao Sandro, técnico responsável pelo Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC).

Agradeço também aos Profs. Drs. Watson Loh, Roger Zemp e Alberto Luiz de Andrade por terem aceito o convite para a constituição da banca examinadora.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

<i>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</i>	(1)
1.1 – Relevância do Trabalho	(1)
1.2 – Objetivo	(2)
1.3 – Referências Bibliográficas	(3)
 <i>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	 (4)
2.1 – Introdução	(4)
2.2 – Sistemas Contendo Amina e/ou Nitrila Com Diferentes Grupos Funcionais	(5)
2.2.1 – Água	(5)
2.2.2 – Álcool	(5)
2.2.3 – Cetonas	(6)
2.2.4 – Éter	(7)
2.2.5 – Haletos Orgânicos	(8)
2.2.6 – Hidrocarbonetos	(8)
2.3 – Sistemas Contendo Amina e Nitrila	(9)
2.4 – Revisão Bibliográfica do Modelo ERAS	(10)
2.5 – Referências Bibliográficas	(13)
 <i>CAPÍTULO 3 – FORMALISMO TERMODINÂMICO</i>	 (16)
3.1 – Funções Excesso	(16)
3.2 – Existência de Relações Análogas	(17)
3.3 – Grandezas Parciais Molares	(20)
3.4 – Volume Molar e Parcial Molar Excesso em Soluções Diluídas	(22)
3.5 – Volume Molar Aparente	(22)
3.6 – Referências Bibliográficas	(25)
 <i>CAPÍTULO 4 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS</i>	 (26)
4.1 – Introdução	(26)
4.2 – Picnometria	(27)
4.3 – Densitometria de Oscilação Mecânica	(28)
4.4 – Densitometria de Flutuação Magnética	(30)

4.5 – Dilatometria de Batelada	(31)
4.6 – Dilatometria de Diluição	(36)
4.7 – Referências Bibliográficas	(41)
 <i>CAPÍTULO 5 – MODELO ERAS</i>	 (43)
5.1 – Introdução	(43)
5.2 – Contribuição Física	(44)
5.3 – Contribuição Química	(45)
5.4 – Equações do Modelo	(46)
5.5 – Referências Bibliográficas	(48)
 <i>CAPÍTULO 6 – METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</i>	 (51)
6.1 – Introdução	(51)
6.2 – Densímetro de Oscilação Mecânica	(54)
6.3 – Procedimento Experimental	(55)
6.4 – Reagentes	(57)
6.5 – Referência Bibliográfica	(59)
 <i>CAPÍTULO 7 – RESULTADOS</i>	 (60)
7.1 – Introdução	(60)
7.2 – Referências Bibliográficas	(62)
 <i>CAPÍTULO 8 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES</i>	 (89)
8.1 – Introdução	(89)
8.2 – Volume Molar Excesso	(89)
8.3 – Modelo ERAS	(91)
8.4 – Conclusões	(92)
8.5 – Sugestões Para Trabalhos Futuros	(92)
8.6 – Referências Bibliográficas	(93)
 <i>APÊNDICES</i>	 (94)
Apêndice A	(95)
Apêndice B	(105)
Apêndice C	(118)

Apêndice D

(123)

Apêndice E

(134)

LISTA DE FIGURAS

(Pág.)

Figura 4.1 - Picnômetro de Wood e Bruise.	(28)
Figura 4.2 - Densímetro de Oscilação Mecânica de Picker et al.	(29)
Figura 4.3 - Densímetro de Flutuação Magnética de Franks e Smith.	(30)
Figura 4.4 - Densímetro de Flutuação Magnética de Weeks e Benson.	(32)
Figura 4.5 - Densímetro de Flutuação Magnética de Barman e Rahim.	(33)
Figura 4.6 - Esquema de um Dilatômetro de Batelada.	(34)
Figura 4.7 - Dilatômetro de Batelada de Duncan, Sheridan e Swinton.	(34)
Figura 4.8 - Dilatômetro de Batelada de Stookey et al.	(35)
Figura 4.9 - Dilatômetro de Batelada de Stokes et al.	(37)
Figura 4.10 - Dilatômetro de Plug e Benson.	(38)
Figura 4.11 - Dilatômetro de Bottomley e Scott.	(39)
Figura 4.12 - Dilatômetro de Tanaka et al.	(40)
Figura 6.1 - Densímetro da Anton Paar (DMA 55).	(52)
Figura 6.2 - Indicador da Ahlborn Therm.	(52)
Figura 6.3 - Banho da PolyScience (Modelo 9500).	(53)
Figura 6.4 - Conjunto Utilizado na Determinação das Densidades.	(58)
Figura 6.5 - Tubo Oscilador.	(59)
Figura 7.1 - Valores experimentais da densidade em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2).	(64)
Figura 7.2 - Valores experimentais da densidade em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2).	(66)
Figura 7.3 - Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2).	(68)
Figura 7.4 - Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2).	(70)
Figura 7.5 - Volume excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) acetonitrila (2) a 288,15K.	(74)
Figura 7.6 - Volume excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) acetonitrila (2) a 293,15K.	(76)
Figura 7.7 - Volume excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) acetonitrila (2) a 298,15K.	(78)

Figura 7.8 - Volume excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) acetonitrila (2) a 303,15K. (80)

Figura 7.9 - Volume excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) acetonitrila (2) a 288,15K. (82)

Figura 7.10 - Volume excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) acetonitrila (2) a 293,15K. (84)

Figura 7.11 - Volume excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) acetonitrila (2) a 298,15K. (86)

Figura 7.12 - Volume excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) acetonitrila (2) a 303,15K. (88)

Figura D.1 - Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar da água para o sistema água (1) + etanol (2) a 298,15 K. (125)

- Tabela 6.1 – Valores da densidade e do índice de refração dos componentes puros. (58)
- Tabela 7.1 – Valores experimentais da densidade em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (63)
- Tabela 7.2 – Valores experimentais da densidade em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (65)
- Tabela 7.3 – Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (67)
- Tabela 7.4 – Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (69)
- Tabela 7.5 – Coeficientes da equação de Redlich-Kister e desvio padrão determinados pelo método dos mínimos quadrados. (71)
- Tabela 7.6 – Parâmetros dos componentes puros utilizados nos cálculos do Modelo ERAS. (72)
- Tabela 7.7 – Parâmetros de interação do modelo ERAS para os sistemas às temperaturas dos experimentos. (72)
- Tabela 7.8 – Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K. (73)
- Tabela 7.9 – Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K. (75)
- Tabela 7.10 – Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K. (77)
- Tabela 7.11 – Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K. (79)
- Tabela 7.12 – Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS para o sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K. (81)
- Tabela 7.13 – Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS para o sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K. (83)
- Tabela 7.14 – Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS para o sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K. (85)
- Tabela 7.15 – Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS para o sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K. (87)

Tabela A.1 – Massa molar e densidade dos componentes puros para diferentes temperaturas. (98)

Tabela A.2 – Valores da densidade das soluções para os diferentes sistemas a diferentes composições e temperaturas. (99)

Tabela A.3 – Valores das derivadas do volume molar excesso em relação à composição, densidade e temperatura para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes composições e temperaturas. (100)

Tabela A.4 – Valores das derivadas do volume molar excesso em relação à composição, densidade e temperatura para o sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes composições e temperaturas. (101)

Tabela A.5 – Valores da massa dos componentes puros, das derivadas da composição em relação à massa, e da incerteza nas frações molares para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes composições e temperaturas. (102)

Tabela A.6 – Valores da massa dos componentes puros, das derivadas da composição em relação à massa, e da incerteza nas frações molares para o sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes composições e temperaturas. (103)

Tabela A.7 – Valores calculados da incerteza do volume molar excesso para diferentes composições e temperaturas. (104)

Tabela B.1 – Valores do volume molar excesso, da derivada do volume molar excesso em função da composição e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K. (106)

Tabela B.2 – Valores do volume molar excesso, da derivada do volume molar excesso em função da composição e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K. (107)

Tabela B.3 – Valores do volume molar excesso, da derivada do volume molar excesso em função da composição e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K. (108)

Tabela B.4 – Valores do volume molar excesso, da derivada do volume molar excesso em função da composição e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K. (109)

Tabela B.5 – Valores do volume molar excesso, da derivada do volume molar excesso em função da composição e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K. (110)

Tabela B.6 – Valores do volume molar excesso, da derivada do volume molar excesso em função da composição e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K. (111)

Tabela B.7 – Valores do volume molar excesso, da derivada do volume molar excesso em função da composição e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K. (112)

Tabela B.8 – Valores do volume molar excesso, da derivada do volume molar excesso em função da composição e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K. (113)

Tabela B.9 – Volume molar aparente da dietil-amina em função da sua fração molar do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (114)

Tabela B.10 – Volume molar aparente da acetonitrila em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (115)

Tabela B.11 – Volume molar aparente da s-butil-amina em função da sua fração molar do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (116)

Tabela B.12 – Volume molar aparente da acetonitrila em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (117)

Tabela C.1 – Valores da derivada do volume molar excesso em relação à temperatura em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (119)

Tabela C.2 – Valores da derivada do volume molar excesso em relação à temperatura em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (120)

Tabela C.3 – Valores da derivada da entalpia molar excesso em relação à pressão em função da fração molar do componente 1 para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (121)

Tabela C.4 – Valores da derivada da entalpia molar excesso em relação à pressão em função da fração molar do componente 1 para o sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas. (122)

Tabela D.1 – Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar da água do sistema água (1) + etanol (2) a 298,15 K. (124)

Tabela D.2 – Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K. (126)

Tabela D.3 – Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K. (127)

Tabela D.4 – Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K. (128)

Tabela D.5 – Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K. (129)

Tabela D.6 – Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K. (130)

Tabela D.7 – Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K. (131)

Tabela D.8 – Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K. (132)

Tabela D.9 – Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K. (133)

NOMENCLATURA

A - Constante de calibração do densímetro, energia livre de Helmholtz, parâmetro da equação de Redlich-Kister

B - Constante de calibração do densímetro

c - Constante de calibração

cp - Capacidade calorífica

f - Frequência

G - Energia livre de Gibbs

g - Energia livre de Gibbs molar

H - Entalpia

h - Entalpia molar

K - Constante de associação

M - Massa molar, grandeza extensiva

m - Massa, número de pontos experimentais

m_ϕ - Grandeza molar aparente

n - Número de moles, número de parâmetro da equação de Redlich-Kister

P - Pressão

R - Constante universal dos gases

S - Entropia, relação área volume da molécula

s - Entropia molar

T - Temperatura, período

V - Volume

V_ϕ - Volume molar aparente

v - Volume molar

x - Composição

Letras Gregas

μ - Potencial químico

γ - Coeficiente de atividade

α - Coeficiente de expansão térmica

κ - Coeficiente de compressibilidade

χ - Parâmetro de interação física

Φ - Fração volumétrica

ϕ - Fração volumétrica do monômero

Θ - Fração superficial

σ - Desvio padrão, desvio relativo

$\bar{\sigma}$ - Desvio relativo médio

Δ - Incerteza ou desvio, variação da função devido à associação

η_D - Índice de refração

ρ - Densidade (massa específica)

Índice Superior

Ideal - Comportamento ideal

___ - Grandeza parcial molar

E - Grandeza excesso

~ - Grandeza reduzida

* - Grandeza característica

293,15 - Referente à temperatura de 293,15 K

exp - Experimental

cal - Calculado

o - Componente puro

Índice Inferior

F - Contribuição física

Q - Contribuição química

i - Componente i

j - Componente j

1 - Componente 1

2 - Componente 2

A - Componente A

B - Componente B

0 - Estado de referência

RESUMO

Tôres, R. B.; “Estudo Experimental do Volume Molar Excesso de Soluções de Dietil-amina/Acetonitrila e s-Butil-amina/Acetonitrila na Faixa de 288,15 e 303,15 K, à Pressão Atmosférica, Com aplicação do Modelo ERAS”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998.

Neste trabalho estudou-se o volume molar excesso v^E de soluções de dietil-amina + acetonitrila e s-butil-amina + acetonitrila, à pressão atmosférica, em função da composição e temperatura. A metodologia utilizada foi a densitometria, utilizando um densímetro de oscilação mecânica fabricado pela Anton Paar (Modelo DMA 55). Os dados experimentais foram ajustados em função da composição e da temperatura, através de um polinômio de Redlich-Kister, e utilizados nos cálculos de grandezas associadas ao volume excesso. Ainda como proposta deste trabalho testou-se a aplicabilidade do modelo ERAS para sistemas contendo amina + nitrila. Os valores experimentais estiveram em boa concordância com os resultados calculados pelo modelo, para frações molares das aminas menores que 0,55.

Palavras Chaves: Volume molar excesso, dietil-amina, s-butil-amina, acetonitrila, dados experimentais, modelo ERAS.

ABSTRACT

Tôrres, R B.; “Experimental study of the molar excess volume of solutions of diethyl-amine/acetonitrile and s-butyl-amine/acetonitrile in the range of 288.15 and 303.15 K, at atmospheric pressure, with application of the ERAS model”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998.

This work is a result of the study of the molar excess volume of solutions of diethyl-amine + acetonitrile e s-butyl-amine + acetonitrile, under atmospheric pressure, as a function of composition and temperature. The methodology used was the densitometry, using a densimeter of mechanical oscillation manufactured by Anton Paar (Model DMA 55). The experimental results were fitted with a Redlich-Kister equation and used to calculate functions related to the excess volume. Furthermore, the purpose of this work was to test the applicability of the ERAS model to the studied systems. The experimental data were in good agreement with the calculated results for molar fraction of amines less than 0.55.

Key Words: Molar excess volume, diethyl-amine, s-butyl-amine, acetonitrile, experimental data, ERAS model

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Relevância do Trabalho

O conhecimento do comportamento de grandezas termodinâmicas de soluções na fase líquida tem grande importância dentro da engenharia química devido à frequência com que elas são usadas no projeto de processos químicos. Na termodinâmica aplicada às soluções reais é comum descrever-se o desvio do comportamento dessas grandezas, em relação ao das mesmas para uma solução ideal, por meio de funções (ou grandezas) excesso.

Das grandezas excesso, o volume excesso v^E é uma das mais difíceis de se prever e também uma das mais importantes, tendo em vista que o seu comportamento está associado não somente às forças de interação, mas também aos efeitos estruturais. Essas dificuldades aumentam quando os componentes presentes na solução apresentam auto-associações e associações cruzadas (solvatação).

A origem de v^E pode ser entendida como o resultado principalmente de um dos seguintes fatores ou pela combinação desses: diferença entre os tamanhos das moléculas; diferença na forma das moléculas dos componentes; diferença na energia de interação intermolecular; formação de novas espécies químicas.

Conseqüentemente, a complexidade associada com a origem de v^E junto com a facilidade de obtê-lo experimentalmente com boa precisão, fazem com que essa grandeza seja de relevante importância no desenvolvimento e teste de modelos e teorias de soluções. Além

disso, o estudo de v^E tem sido de interesse na conversão de funções termodinâmicas excesso determinadas à pressão constante para condição a volume constante e para determinação de composição a partir de medidas de densidade. Portanto, medidas de volume excesso continuam sendo uma área de interesse para ser estudada e isso é refletido na enorme quantidade de trabalhos publicados anualmente.

1.2 - Objetivo

Como parte de um estudo experimental e de modelagem do volume molar excesso de soluções líquidas, desenvolvido por *Morrone (1994)* e depois por *Pina (1995)*, o objetivo deste trabalho consistiu-se na determinação experimental, por densitometria, do volume molar excesso de soluções de amina + nitrila em função da composição e da temperatura, com especial intenção de estudar os possíveis efeitos de interação entre os compostos no comportamento de grandezas termodinâmicas excesso.

Os sistemas estudados foram *s-butil-amina* ($C_2H_5CH(NH_2)CH_3$) + *acetonitrila* (CH_3CN) e *dietil-amina* ($(C_2H_5)_2NH$) + *acetonitrila* (CH_3CN) à pressão atmosférica e às temperaturas de 288,15 , 293,15 , 298,15 e 303,15 K. Não foram encontrados dados experimentais desses sistemas na literatura.

Os dados experimentais foram ajustados através de polinômios como séries da composição e temperatura e usados no cálculo de grandezas associadas ao volume molar excesso, tais como: volume parcial molar excesso, volume molar aparente, $\frac{\partial v^E}{\partial T}(T, P, x)$ e $\frac{\partial h^E}{\partial P}(T, P, x)$.

Ainda como proposta deste trabalho testou-se, pela primeira vez, a aplicação do *Modelo ERAS (Extended Real Associated Solution)* a sistemas contendo amina + nitrila.

1.3 - Referências Bibliográficas

Morrone, S. M.; “Determinação Experimental do Volume Excesso de Soluções de Ciclohexano/2-propanol, Ciclohexano/2-butanol, n-Hexano/2-propanol e n-Hexano/2-butanol a 298,15 K e a 288,15 K e Aplicação do Modelo ERAS”, *Dissertação de Mestrado*, FEQ, UNICAMP, 1994.

Pina, C. G.; “Estudo Experimental e Cálculo pelo Modelo ERAS do Volume em Excesso de Soluções de 1-Heptanol/Acetonitrila e 1-Octanol/Acetonitrila a 293,15 K, 298,15 K e 313,15 K”, *Dissertação de Mestrado*, FEQ, UNICAMP, 1995.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Introdução

Em 1971, **Battino** fez um levantamento bibliográfico do estudo do volume excesso incluindo nesse trabalho os principais métodos experimentais para a determinação de v^E , a relação dessa grandeza com outras funções termodinâmicas, e teoria de soluções aplicadas ao volume excesso. Ainda como parte desse trabalho, foi feito um levantamento de dados de v^E à pressão constante para um grande número de sistemas estudados entre 1955 e 1968, ressaltando as faixas de temperatura estudadas e as metodologias utilizadas.

Vale ressaltar que, anteriormente a esse trabalho, **Timmermans (1960)** cobriu toda a literatura envolvendo dados de volume excesso de sistemas binários.

Dando continuação ao trabalho de Battino, **Handa e Benson (1979)** apresentaram uma revisão bibliográfica de dados de volume excesso de sistemas binários desde 1969 até 1978. Nesse trabalho os autores apresentaram valores de v^E indicando métodos experimentais utilizados, condições de temperatura e pressão, parâmetros de funções polinomiais obtidos através de ajustes dos dados experimentais e os desvios padrões para cada um dos sistemas estudados.

Para a realização deste trabalho foi feita uma revisão bibliográfica a partir de 1970 fazendo um levantamento dos sistemas estudados, métodos experimentais utilizados, faixa de temperatura e pressão, e eventuais modelos encontrados na literatura para predição de v^E .

Devido ao grande número de publicações encontradas, os sistemas citados neste texto foram preferencialmente, e por motivos óbvios, relacionados a sistemas envolvendo aminas e nitrilas com diferentes outros grupos funcionais, e trabalhos nos quais a aplicação do modelo ERAS foi testada. Entretanto, foram mencionados outros estudos considerados importantes para a realização e compreensão deste trabalho.

2.2 - Sistemas Contendo Aminas e/ou Nitrilas Com Diferentes Grupos Funcionais

2.2.1 - Água

van Meurs e Somsen (1993) determinaram, por densitometria, o volume molar aparente, o volume molar excesso e o volume parcial molar excesso de soluções de água + acetonitrila em função da composição e temperatura. A faixa de temperatura estudada variou de 0°C a 25°C.

Às temperaturas de 1°C, 2,5°C e 5°C os valores das grandezas em estudo praticamente não variaram com a temperatura.

O comportamento do volume excesso foi assimétrico com um mínimo próximo a $x_1=0,7$ e tornou-se mais negativo com o aumento da temperatura.

O volume molar aparente da acetonitrila em função da composição apresentou um comportamento semelhante para todas as temperaturas, aumentando de valor da região de baixa concentração da nitrila, até atingir o seu valor máximo na região de alta concentração da mesma. O mesmo comportamento aconteceu para o volume parcial molar.

O volume molar aparente da água comportou-se de forma diferente com o mínimo variando com a temperatura de $x_1=0,2$ a $x_1=0,28$. Entretanto, o comportamento do volume molar aparente mostrou pontos de inflexão entre $x_1=0,4$ e $x_1=0,7$. Os valores do volume parcial molar da água seguiram aproximadamente uma forma semelhante, mas com pontos de inflexão muito mais pronunciados em torno de $x_1=0,5$.

2.2.2 - Álcool

Dhermaraju et al (1980) determinaram o volume molar excesso da ciclo-hexil-amina + 1-propanol, + 2-propanol, + 2-butanol, + 2-metil-2-propanol, + 1-pentanol, + 1-hexanol, e + 1-heptanol, como função da composição a 303,15 K.

Os valores de v^E para todos os sistemas estudados foram negativos. Os autores admitiram que as interações específicas nas soluções de amina + álcool através de ligações de hidrogênio, do tipo $N-H \cdots O$, foram mais fortes que as ligações da amina ($N-H \cdots N$) e do álcool ($O-H \cdots O$).

Dewan e Mehta (1986) determinaram, por dilatometria, o volume molar excesso de n-octanol + acetonitrila, + butironitrila, + nitrometano, e + nitroetano a 303,15 K. Todos os sistemas estudados apresentaram valores do volume molar excesso positivos. Os resultados foram discutidos em termos de interações entre os componentes e efeitos estruturais na solução.

Os valores positivos de v^E para n-octanol + acetonitrila, bem como para butironitrila, diminuíram na seqüência: butironitrila > acetonitrila. É sabido que álcoois são compostos fortemente auto-associados e a força da auto-associação depende do comprimento da cadeia, da posição do grupamento -OH e da temperatura, dentre outros fatores. A adição de outra substância pode resultar na despolimerização do álcool e conseqüentemente na expansão do volume. Esse efeito torna-se maior quando a cadeia do álcool aumenta. Outras substâncias podem também interagir com o álcool resultando na contração do volume. O efeito dominante na adição da acetonitrila ou butironitrila ao n-octanol pareceu ser a despolimerização do álcool, resultando na contribuição positiva do volume molar excesso. Acetonitrila e butironitrila não são bons receptores de próton. O octanol, por sua vez, não tem forte capacidade de doar um próton devido ao grande comprimento da cadeia carbônica. Portanto, caso tenha havido, a interação entre o álcool e as nitrilas foi provavelmente fraca.

2.2.3 - Cetonas

Sreennivasulu e Naidu (1978) determinaram, por dilatometria, o volume molar excesso da n-butil-amina com metil-etil-cetona, metil-n-propil-cetona e dietil-cetona a 303,15 K.

Para os três sistemas os valores de v^E foram negativos para toda faixa de composição. Os altos valores negativos de v^E indicaram possíveis interações específicas entre as moléculas da amina com uma cetona. A n-butil-amina se associa através de ligações de hidrogênio do tipo N - H --- N. Essas ligações foram rompidas com a adição de uma cetona, causando expansão do volume. Entretanto, os monômeros da n-butil-amina formaram com as cetonas ligações de hidrogênio do tipo N - H --- O. Isso contribuiu para contração no volume, levando a valores negativos de v^E .

Em 1980 esses mesmos autores estenderam seus trabalhos calculando os volumes molares excesso para os sistemas n-butil-amina + dicetonas (butano-2,3-diona, pentano-2,4-diona e hexano-2,5-diona). Para os valores negativos de v^E os autores sugeriram fortes interações específicas entre as moléculas dos dois compostos, já que cada dicetona é capaz de atrair duas moléculas de aminas através de ligações de hidrogênio do tipo $N-H \cdots O$.

Dharmaraju, Narayanaswamy e Raman (1982) determinaram o volume excesso e a compressibilidade isentrópica a 303,15 K para sistemas de acetonitrila com metil-etil-cetona (MEK), metil-propil-cetona (MPK), ciclo-pentanona, ciclo-hexanona e 2-metil-ciclo-hexanona. Os valores negativos de v^E foram atribuídos à formação de complexos entre a acetonitrila e as cetonas.

2.2.4 - Éter

Acevedo, Postigo e Katz (1988) determinaram dentre várias funções termodinâmicas excesso, o volume molar excesso de soluções de n-butil-amina + p-dioxano a 25°C.

Os valores de v^E , h^E , g^E e Ts^E foram positivos. Para os valores positivos do volume molar excesso, os autores concluíram que a principal contribuição para esse comportamento foi o desarranjo da estrutura da amina e, conseqüentemente, a predominância de forças de dispersão.

A n-butil-amina é um composto auto-associado em seu estado puro através de ligações de hidrogênio. A adição do p-dioxano, o qual é uma molécula não-polar, provocou a destruição da estrutura da amina e, portanto, uma contribuição positiva para v^E .

Letcher et al (1994) determinaram o volume molar excesso de soluções de dibutil-amina + um éter. Os éteres estudados foram: dietil-éter, dibutil-éter, di-1-metil-etil-éter, 1,1-dimetil-etil-metil-éter, 1,1-dimetil-propil-metil-éter, tetra-hidro-furano, tetra-hidro-pirano e 1,4-dioxano.

Os autores obtiveram resultados positivos e negativos para v^E . Para éteres com grande cadeia carbônica, cadeia ramificada e para um éter cíclico, os volumes molares excesso aumentaram com a massa molar do éter.

A dibutil-amina possui uma par de elétrons não-compartilhado no átomo de nitrogênio. Os éteres são base de Lewis fracas devido ao fato de possuírem dois pares de elétrons não compartilhados no átomo de oxigênio. Os autores justificaram os valores de v^E como consequência do desarranjo das estruturas da amina e dos éteres, e pela formação de um possível complexo entre esses compostos.

Esses mesmos autores repetiram o trabalho substituindo a dibutil-amina pela acetonitrila (1994-II). Para todos os sistemas os valores de v^E foram negativos e os resultados foram interpretados pela suposição de interações do tipo $n-\pi$ entre os pares de elétrons do átomo de oxigênio e os elétrons π da acetonitrila.

2.2.5 - Haletos Orgânicos

Chand, Handa e Fenby (1975) determinaram o volume molar excesso de trietil-amina + clorofórmio a 298,15 K e 308,15 K.

Os valores negativos foram atribuídos à formação de complexo entre os compostos. É para ser notado, entretanto, que $\partial V^E / \partial T$ é negativo. Esperava-se que a extensão da formação de complexo diminuísse com o aumento da temperatura, o qual possivelmente levaria a derivadas positivas. Contudo, os valores negativos de $\partial V^E / \partial T$ foram entendidos em termos de um decréscimo (com o aumento da temperatura) no volume molar do complexo formado, que deve ter compensado o decréscimo na formação do complexo.

Handa (1977) determinou o volume molar excesso do sistema acetonitrila + clorofórmio a 293,15 K e 313,15 K. Com evidências espectroscópicas e valores de g^E e h^E , o autor sugeriu a formação de complexo entre os compostos. Os valores negativos de $\partial V^E / \partial T$ foram justificados pelos mesmos motivos mencionados na referência anterior.

2.2.6 - Hidrocarbonetos

Mclure e James (1979) determinaram o volume molar excesso de soluções de dietil-amina + n-pentano a 298,15 , 305,13 e 317,81 K.

Os valores de v^E foram positivos. A dietil-amina encontrava-se provavelmente associadas na forma de tetrâmeros. O efeito da diluição em n-pentano e o desarranjo da estrutura da amina, levaram a valores positivos do volume molar excesso.

Kokkonen (1982) determinou o volume molar excesso de soluções de trietil-amina + o-xileno, + m-xileno, e + p-xileno a 293,15 , 303,15 , 313,15 e 323,15 K. Todos os valores de v^E foram negativos e diminuíram com o aumento da temperatura.

V^E diminuiu quando um ou dois grupamentos metilas foram adicionados ao anel aromático do benzeno e seguiu a ordem benzeno > m-xileno > tolueno > o-xileno > p-xileno. Os valores de v^E para o sistema trietil-amina + m-xileno, comparado com os outros xilenos, foram explicados admitindo um melhor empacotamento das moléculas na solução quando grupamentos metila estavam na posição orto e para no tolueno.

Miyanaga et al (1992) determinaram o volume molar excesso de soluções de acetonitrila + benzeno a 298,15 K. Os valores de v^E variaram de positivos a negativos com o decréscimo da fração molar da nitrila. Os autores sugeriram que, na região de baixa concentração de moléculas de benzeno, houve quebra dos dímeros da nitrila resultando em uma contribuição positiva ao volume molar excesso. Por outro lado, na região de alta concentração de moléculas de benzeno, as moléculas de acetonitrilas dissociadas se rearranjaram com moléculas de benzeno, resultando em uma contribuição negativa para v^E .

2.3 - Sistemas Contendo Amina e Nitrila

Schaefer et al (1990) determinaram, por densitometria, o volume molar excesso de soluções de n-butil-amina + acetonitrila, 1,4-dioxano + acetonitrila e n-butil-amina + 1,4-dioxano a diferentes temperaturas. As temperaturas estudadas foram 20°C, 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Os valores de v^E foram negativos para os sistemas 1,4-dioxano + acetonitrila e n-butil-amina + acetonitrila e positivos para o sistema n-butil-amina + 1,4-dioxano. Para o sistema n-butil-amina + acetonitrila, o volume molar excesso diminuiu com o aumento da temperatura.

Segundo os autores, a n-butil-amina existe em uma forma associada em seu estado puro através de ligações de hidrogênio, formando trímeros monocíclicos. Por sua vez, ainda segundo os autores, a acetonitrila forma dímeros cíclicos e polímeros lineares.

Os valores negativos para o sistema n-butil-amina + acetonitrila foram justificados supondo que a adição da acetonitrila à amina, provocou um desarranjo nas estruturas dos componentes puros, o que causaria uma expansão no volume. Entretanto, a formação de um complexo entre os compostos através de ligações de hidrogênios do tipo $N-H \cdots N$ ocasionou uma contração no volume, levando a valores negativos de v^E .

2.4 - Revisão Bibliográfica do Modelo ERAS

Em 1985 *Andreas Heintz* sugeriu uma expressão para a função partição, a partir da qual combinou o modelo de associação de Kretschmer-Wiebe com a equação de estado desenvolvida por Flory . Tal combinação deu origem ao chamado modelo da Solução Associada Real Estendido (modelo ERAS). O modelo contém dois parâmetros ajustáveis com os quais pode-se determinar simultaneamente v^E , h^E e g^E .

O modelo ERAS foi testado para sistemas contendo álcoois e alcanos. Os resultados obtidos com o modelo para tais grandezas excesso mostraram boa concordância com dados experimentais de soluções de álcool + alcano.

Estudando o comportamento volumétrico de sistemas álcool + alcano, *Costas, Caceres e Heintz (1987)* determinaram, por densitometria, o volume molar aparente (V_ϕ) para doze soluções de álcool + alcano entre $x_{OH} = 0,001$ e 0,2 a 298,15 K.

O fato do modelo ERAS ter sido capaz de prever simultaneamente e com bons resultados o volume molar excesso, o volume molar aparente e o volume parcial molar excesso à diluição infinita, mostrou que a soma das contribuições química e física do modelo permitiu a esse descrever o comportamento volumétrico de soluções de álcool + alcano.

Funkel, Wetzel e Heintz (1989) aplicaram o modelo ERAS para determinação de v^E , h^E e g^E de sistemas amina + alcano e amina + álcool a várias temperaturas. Nos sistemas amina + álcool os autores admitiram não só a auto-associação dos componentes, mas também a existência de associações cruzadas entre os mesmos.

A comparação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo para as funções excesso mostrou que o modelo ERAS é capaz de prever essas grandezas, desde valores positivos como os encontrados nos sistemas amina + alcano até valores negativos como os dos sistemas amina + álcool.

Reimann e Heintz (1991) determinaram, por densitometria, dados experimentais do volume molar excesso de sistemas álcool + amina. Os sistemas estudados foram etanol + n-butil-amina, heptanol + n-butil-amina e n-propanol + dibutil-amina a 20, 25 e 40° C. Juntamente com dados de entalpia molar excesso encontrados na literatura, os valores de v^E foram utilizados para testar a aplicabilidade do modelo ERAS.

Os altos valores negativos de v^E e h^E foram explicados supondo a existência de fortes interações intermoleculares entre o grupo –OH da molécula do álcool (A) e o grupo –NH da molécula da amina (B). As constantes das associações cruzadas K_{AB} foram maiores que as constantes K_A e K_B das auto-associações. Isso pôde ser entendido pelo fato do par de elétrons livres pertencentes ao átomo de nitrogênio ter uma maior polarizabilidade e, portanto, atuar como um melhor receptor de próton do grupamento –OH do álcool do que do próton dele.

Acevedo et al (1993) determinaram o volume molar excesso e o volume parcial molar excesso de soluções contendo dibutil-amina e cloro-alcanos. Os sistemas estudados foram dibutil-amina (DBA) + dicloro-metano (DCM), tricloro-metano (TCM) e tetra-cloro-metano (TC) a 25° C.

Os volumes molares excesso para o sistema DBA (A) + DCM (B) apresentaram um comportamento sigmóidal, mostrando uma contração a altas concentrações de DBA. Nessa região é possível que um complexo de solvatação tenha sido formado entre monômeros de DBA com moléculas de DCM provocando uma contração no volume, ou seja, $v^E < 0$.

Os outros dois sistemas apresentaram valores negativos de v^E , indicando fortes interações específicas entre os compostos nas soluções.

A aplicabilidade do modelo ERAS para a predição de funções excesso foi testada para o volume molar excesso. Os valores calculados pelo modelo mostraram-se muito boa concordância com os dados experimentais.

Pina (1995) determinou o volume molar excesso de soluções de álcoois + nitrilas. Os sistemas estudados foram 1-heptanol + acetonitrila e 1-octanol + acetonitrila na faixa de

293,15 a 313,15 K. Os valores dos volumes molares excesso foram todos positivos para toda faixa de composição, aumentando de valor com o aumento do comprimento da cadeia do álcool. Os valores de v^E também aumentaram com o aumento da temperatura.

Os resultados experimentais foram testados na aplicação do modelo ERAS, fornecendo bons resultados. Porém, desprezando a contribuição química, obteve-se melhores resultados. Isso estava de acordo com o que foi observado nos cálculos das forças intermoleculares, onde se verificou o prevalecimento das forças físicas para os sistemas estudados.

Em (1996) *Letcher e Bricknell* determinaram, por densitometria, o volume molar excesso para soluções contendo ligações de hidrogênio. Os sistemas estudados com as respectivas ligações de hidrogênio foram: 1-propanol + di-n-propil éter (OH---O), + tri-n-propil-amina (OH---N), + propil-tiopropano (OH---S), + 4-heptanona (OH---O), para di-n-propil-amina + di-n-propil éter (NH---O), + tri-n-propil-amina (NH---N), + propil-tiopropano (NH---S), + 4-heptanona (NH---O), e também para 1-propanotiol + di-n-propil éter (SH---O), + tri-n-propil-amina (SH---N), + propil-tiopropano (SH---S), + 4-heptanona (SH---O). Todos os valores de v^E foram calculados a 298,15 K.

Os valores do volume molar excesso juntamente com valores da entalpia molar excesso previamente calculados, foram usados na aplicação do modelo ERAS.

A ordem da força da ligação de hidrogênio encontrada foi: OH---N > O > S, NH ou SH---S > O > N. Isso mostrou que nas soluções líquidas em que o doador de próton apresentou uma auto-associação relativamente fraca, a área superficial disponível do receptor de próton foi um fator determinante na formação das forças das ligações de hidrogênio.

Letcher e Goldon (1996) com o objetivo de investigar as interações entre $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ e ROR', onde ROR' é um éter cíclico de cadeia linear ou ramificada, determinaram, por densitometria, o volume molar excesso da n-butil-amina + um éter a 298,15 K. Os sistemas estudados foram: $[x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 + (1-x)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]$ ou $(1-x)\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\}_2\text{O}$ ou $(1-x)\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\}_2\text{O}$ ou $(1-x)\{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\}_2\text{O}$ ou $(1-x)\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ ou $(1-x)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ ou $(1-x)\text{c}-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ou $(1-x)\text{c}-(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ou $(1-x)\text{c}-(\text{CH}_2)_5\text{O}$].

Os autores utilizaram seus dados experimentais para testar a aplicabilidade do modelo ERAS. Os resultados obtidos para v^E foram explicados pela suposição da formação de ligações de hidrogênio entre o fraco doador de próton (grupo-NH) da amina e o par de elétron não compartilhado do átomo de oxigênio do éter. Os valores de Δv_{AB}^* foram mais positivos que aqueles para a auto-associação da amina. Já os valores da constante de associação cruzada K_{AB} foram menores. Com isso, os autores concluíram que o par de elétron não-compartilhado do átomo do oxigênio no éter é um receptor de próton mais fraco que o par de elétron sobre o átomo de nitrogênio na n-butil-amina.

2.5 -Referências Bibliográficas

- Battino, R.;** "Volume Changes on Mixing for Binary Mixtures of Liquids", *Chem. Rev.*; v.7, n.1, p.1-45, 1971.
- Timermans, J.;** "The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions", Interscience, New York, N.Y.: v.1,2, 1959; v.3,4 1960.
- Handa, Y. P.; Benson, G. C.;** "Volumes Changes on Mixing Two Liquids: A Review of the Experimental Techniques and the Literature Data", *Fluid Phase Equilibria*, v.3, p.185-249, 1979.
- van Meurs, N.; Somsen, G.;** "Excess and Apparent Molar Volumes of Mixtures of Water and Acetonitrile Between 0 and 25°C", *J. Sol. Chem.*, v.22, n.5, p.427-436, 1993.
- Dharmaraju, G.; Narayanaswamy, G.; Rama, G. K.;** "Excess Volumes of (Cyclohexylamine + an Alkanol) at 303,15", *J.Chem. Thermodynamics*, v.13, p.249-251, 1981.
- Dewan, R. K.; Mehta, S. K.;** "Excess Volumes of n-Octanol + Acetonitrile, + Butyronitrile, + Nitromethane, and + Nitroethane", *J. Chem. Thermodynamics*, v.18, p.101-106, 1986.
- Sreenivasulu, M.; Naidu, P. R.;** "Excess Volumes of n-Butylamine + an Aliphatic Ketone at 303,15 K", *J. Chem. Thermodynamics*, v.10, p.731-733, 1978.
- Sreenivasulu, M.; Naidu, P. R.;** "Excess Volumes of n-Butylamine + an Aliphatic Diketone at 303,15 K", *J. Chem. Thermodynamics*, v.12, p.255-257, 1980.
- Dharmaraju, G.; Narayanaswamy, G.; Raman, G. K.;** "Excess Volumes and Isentropic Compressibilities of Binary Mixtures of a Ketone and Acetonitrile", *J. Chem. Eng. Data*, v.27, p.193-195, 1982.

- Acevedo, I. L.; Postigo, M. A.; Katz, M.;** “Excess Thermodynamics Properties and Vapor-Liquid Equilibrium Data for the n-Butylamine + p-Dioxane System at 25^o C”, *J. Sol. Chem.*, v.17, n.10, p.977-986, 1988.
- Letcher, T. M.; Domanska, U.; Govender, P.;** “The Excess Volumes of (Dibutylamine + an Ether) at the Temperature 298,15 K”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.26, p.1019-1023, 1994.
- Letcher, T. M.; Domanska, U.;** “The Excess Volumes of (Acetonitrile + an Ether) at the Temperature 298,15 K”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.26, p.113-119, 1994.
- Chand, A.; Handa, Y. P.; Fenby, D. V.;** “Excess Volumes of Triethylamine + Chloroform at 298,15 and 308,15 K”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.7, p.401-402, 1975.
- Handa, Y. P.;** “Molar Excess Volumes of Acetonitrile + Chloroform and of Acetonitrile + Deuteriochloroform”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.9, p.117-120, 1977.
- Mclure, I. A.; James, J. W.;** “Excess Volumes of Diethylamine + n-Pentane at 298,15, 305,13 and 317,81 K”, *J. Chem. Thermodynamics.*, v.11, p.507-508, 1979.
- Kokkonen, P.;** “Excess Volumes and Excess Enthalpies of Triethylamine + o-Xylene, + m-Xylene, and p-Xylene”, *J. Chem. Thermodynamics.*, v.14, p.585-591, 1982.
- Miyanaga, S.; Tamura, K.; Murakami, S.;** “Excess Molar Volumes, Isentropic and Isothermal Compressibilities, and Isochoric Heat Capacities of (Acetonitrile + Benzene), (Benzene + Dimethylformamide), and (Acetonitrile + Dimethylformamide) at the Temperature 298,15 K”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.24, p.1077-1086, 1985.
- Schaefer, C. R.; Davolio, F.; Katz, M.;** “Molar Excess Volumes of 1-4-Dioxane + Acetonitrile, n-Butylamine + Acetonitrile and n-Butylamine + 1,4-Dioxane at Different Temperatures”, *J. Sol. Chem.*, v.19, n.3, p.289-299, 1990.
- Heintz, A.;** “A New Theoretical Approach for Predicting Excess Properties of Alkanol/Alkane Mixtures”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.89, p.172-181, 1985.
- Costa, M.; Alonso, M. C.;** “Experimental and Theoretical Study of the Apparent Molar Volumes of 1-Alcohols in Linear Hydrocarbons”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.91, p.184-190, 1987.
- Funke, H.; Wetzel, M.; Heintz, A.;** “New Applications of the ERAS Model. Thermodynamics of Amine + Alkane and Alcohol + Amine Mixtures”, *Pure & Appl. Chem.*, v.61, n.8, p.1429-1439, 1989.
- Reimann, R.; Heintz, A.;** “Thermodynamics Excess Properties of Alkanol + Amines Mixtures and Application of the ERAS Model”, *J. Sol. Chem.* v.20, n.1, 1991.

Acevedo, I. L.; Arancibia, E. L.; Katz, M.; “Molar and Partial Molar Excess Volumes of Di-n-Butylamine with Chloroalkanes at 25° C”, *J. Sol. Chem.* v.22, n.2, 1993.

Pina, C. G.; “Estudo Experimental e Cálculo pelo Modelo ERAS do Volume em Excesso de Soluções de 1-Heptanol/Acetonitrila e 1-Octanol/Acetonitrila a 293,15, 298,15 e 313,15 K”, *Dissertação de Mestrado*, FEQ, UNICAMP, 1995.

Letcher, T. M.; Bricknell, B. C.; “Excess Molar Volumes of Some Hydrogen-Bonded Complexes at 298,15 K and the Application of the ERAS Model”, *J. Chem. Eng. Data*, v.41, p. 639-643, 1996.

Letcher, T. M.; Goldon, A.; “The Excess Molar Volumes of (n-Butylamine + an Ether) at the Temperature 298,15 K and the Application of the ERAS Model”, *Fluid Phase Equilibria*, v.114, p.147-159, 1996.

3 - FORMALISMO TERMODINÂMICO

3.1 - Funções Excesso

No estudo termodinâmico de soluções reais é comum descrever-se os desvios do seu comportamento em relação ao de uma solução considerada ideal por meio das funções (ou grandezas) excesso. Esse termo foi introduzido por *Scatchard e Hemer (1934)* os quais estudaram o comportamento da energia livre de Gibbs, embora *Scatchard (1931)* tenha usado o conceito anteriormente.

Scatchard definiu uma função excesso como a diferença entre o valor de uma função termodinâmica de solução em um estado qualquer e o valor dessa para uma solução ideal (ou solução diluída ideal) nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Logo, uma grandeza excesso para uma solução ideal é zero. Essas grandezas representam o excesso (positivo ou negativo) de uma função termodinâmica de solução em relação a uma solução ideal considerada como referência.

O termo função excesso vinha sendo empregado de uma forma confusa, como foi observado por *Guggenheim (1967)*. Em 1969, *Missen* redefiniu o termo estendendo o conceito e esclarecendo dúvidas a respeito do tipo de função que poderia ser definida como grandeza excesso, e se as relações termodinâmicas aplicáveis a uma determinada grandeza poderiam ser estendidas às suas similares excesso.

O conceito de função excesso pode ser aplicado para qualquer grandeza termodinâmica, e não é restrita a grandezas extensivas. Portanto, a definição hoje em dia é amplamente usada no âmbito do estudo da teoria de soluções às grandezas extensivas, intensivas, molares e parciais molares.

3.2 - Existência de Relações Análogas

Seja M uma grandeza extensiva de um sistema com m componentes. Definindo-se o sistema a partir das variáveis independentes $T, P, n_1, \dots$, tem-se $M = f(T, P, n_1, \dots)$.

Para grandezas extensivas, tem-se:

$$M^E(T, P, n_1, \dots) = M(T, P, n_1, \dots) - M^{\text{ideal}}(T, P, n_1, \dots) \quad (3.1)$$

Ex.: G^E, H^E, V^E

Para grandezas molares, tem-se

$$m^E(T, P, x_1, \dots) = m(T, P, x_1, \dots) - m^{\text{ideal}}(T, P, x_1, \dots) \quad (3.2)$$

Ex.: g^E, h^E, v^E

Para grandezas parciais molares, tem-se:

$$\bar{m}_i^E(T, P, x_1, \dots) = \bar{m}_i(T, P, x_1, \dots) - \bar{m}_i^{\text{ideal}}(T, P, x_1, \dots) \quad (3.3)$$

$$\text{Ex.: } \bar{g}_i^E = \frac{\partial G}{\partial n_i}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m) = RT \ln \gamma_i \quad (3.4)$$

A maioria das expressões termodinâmicas para grandezas extensivas excesso, grandezas molares excesso e parciais molares excesso, apresentam relações análogas às relações termodinâmicas usuais. Alguns exemplos são:

$$H = U + PV \quad H^E = U^E + PV^E \quad (3.5)$$

$$G = H - TS \quad G^E = H^E - TS^E \quad (3.6)$$

$$A = U - TS \quad A^E = U^E - TS^E \quad (3.7)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P,x} \quad c_p^E = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.8)$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad \left[\frac{\partial(\mu_i^E/T)}{\partial T} \right]_{P,x} = \frac{-\bar{h}_i^E}{T^2} \quad (3.9)$$

Também as derivadas parciais das funções extensivas excesso são análogas àquelas das funções extensivas. Por exemplo, derivando a Eq.(3.6) em relação a T obtém-se:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,n_1,\dots} = -S^E \quad (3.10)$$

De Eq. (3.6) temos que:

$$\left(\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right)_{P,n_1,\dots} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (3.11)$$

Substituindo Eq. (3.5) em Eq. (3.6) e derivando em relação a P tem-se:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,n_1,\dots} = V^E \quad (3.12)$$

Tomando as expressões Eq. (3.11) e Eq. (3.12) em termos de grandezas parciais molares e utilizando a definição de $\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i$, conclui-se que:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x_1,\dots} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x_1,\dots} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (3.14)$$

Pode-se obter uma relação entre o volume excesso e a entalpia excesso derivando a Eq. (3.6) em relação a P

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T,n_1,\dots} = \left(\frac{\partial H^E}{\partial P}\right)_{T,n_1,\dots} - T \left(\frac{\partial S^E}{\partial P}\right)_{T,n_1,\dots} \quad (3.15)$$

e fazendo uso da relação de Maxwell (*Prausnitz, 1986*),

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial P}\right)_{T,n_1,\dots} = - \left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{P,n_1,\dots} \quad (3.16)$$

obtem-se:

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial P}\right)_{T,n_1,\dots} = V^E - T \left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{P,n_1,\dots} \quad (3.17)$$

Para certas grandezas intensivas, não há relações análogas em termos de função excesso, como é o caso do coeficiente de expansão térmica. A sua definição é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,x} \quad (3.18)$$

$$\alpha^{\text{ideal}} = \frac{1}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T}\right)_{P,x} \quad (3.19)$$

Como

$$\alpha^E = \alpha - \alpha^{\text{ideal}}, \quad (3.20)$$

então

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,x} - \frac{1}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T}\right)_{P,x} \quad (3.21)$$

ou

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,x} - \frac{V}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T}\right)_{P,x} \right] \quad (3.22)$$

Substituindo $V = V^E + V^{ideal}$, tem-se:

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left\{ \left[\frac{\partial(V^E + V^{ideal})}{\partial T} \right]_{P,x} - \frac{V^E + V^{ideal}}{V^{ideal}} \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} \right\} \quad (3.23)$$

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} + \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V^E}{V^{ideal}} \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} - \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (3.24)$$

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} - V^E \alpha^{ideal} \right] \neq \frac{1}{V^E} \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.25)$$

É interessante notar-se que:

*A energia livre de Gibbs excesso em função da pressão pode ser determinada sem que seja necessário uma equação de estado, como está mostrado na Eq. (3.12).

*Conhecidos dados de volume excesso e a variação desse com a temperatura, é possível obter dados de entalpia excesso a uma dada pressão, como pode ser observado na Eq. (3.17).

*Com o volume parcial molar excesso de uma dado componente i em função de T , P e x , pode-se determinar através da Eq. (3.14) o coeficiente de atividade desse componente a uma dada pressão.

*Analogamente, o conhecimento de dados da entalpia parcial molar excesso de um componente i em função de T , P e x permite o cálculo do coeficiente de atividade desse componente a uma dada temperatura, mediante a Eq. (3.13).

3.3 - Grandezas Parciais Molares

O melhor método para calcular grandezas parciais molares depende de como os dados experimentais são apresentados. Como será visto adiante, funções parciais molares podem ser calculadas a partir de grandezas molares aparente.

Um outro caminho para apresentar dados experimentais de grandezas parciais molares de uma solução é definindo uma quantidade denominada de grandeza molar da solução.

Define-se o volume molar de uma solução binária como sendo:

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2} \quad (3.26)$$

onde V é o volume da Solução e n_1 e n_2 são os números de moles dos componentes 1 e 2 respectivamente.

Por definição (*Guggenheim, 1967*), o volume parcial molar de um componente 1 em uma solução binária, constituídas dos componentes 1 e 2 é:

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (3.27)$$

Derivando a Eq. (3.26) em relação ao componente 1, temos:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{(n_1 + n_2) \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} - V}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3.28)$$

mas,

$$V = v(n_1 + n_2) \quad (3.29)$$

logo,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{\bar{v}_1}{(n_1 + n_2)} - \frac{v}{(n_1 + n_2)} \quad (3.30)$$

Usando a regra da cadeia, a equação acima pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{\bar{v}_1}{(n_1 + n_2)} - \frac{v}{(n_1 + n_2)} = \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3.31)$$

Note que:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (3.32)$$

e portanto,

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3.33)$$

Multiplicando a Eq. (3.31) por $(n_1 + n_2)$ obtém-se:

$$\bar{v}_1 - v = \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (3.34)$$

ou

$$\bar{v}_1 = v + x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \quad (3.35)$$

De maneira análoga deduz-se o volume parcial molar do componente 2 como:

$$\bar{v}_2 = v + x_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} \quad (3.36)$$

Em termos de função excesso, os volumes parciais molares excesso dos componentes 1 e 2 são respectivamente:

$$\bar{v}_1^E = v^E + (1 - x_1) \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \quad (3.37)$$

$$\bar{v}_2^E = v^E + (1 - x_2) \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} \quad (3.38)$$

3.4 - Volume Molar e Parcial Molar Excesso em Soluções Diluídas

Do ponto de vista teórico, volume molar e parcial molar excesso em soluções diluídas têm sido de interesse, principalmente, porque nessas soluções as moléculas do soluto estão essencialmente isoladas uma das outras e as principais interações são soluto-solvente e

solvente-solvente. Assim sendo, as derivadas parciais das funções excesso à diluição infinita tornam-se importante, já que nessa região a interação soluto-soluto desaparece. Portanto, os valores das funções parciais molares excesso à diluição infinita são uma importante fonte de informação a respeito da interação soluto-solvente.

3.5 - Volume Molar Aparente

O volume molar aparente, denotado por V_{ϕ} , é uma grandeza que está relacionada com o volume parcial molar e que é freqüentemente encontrada na literatura. Embora essa grandeza tenha pouca utilidade termodinâmica, pode-se usá-la como uma alternativa para determinar o volume parcial molar.

Pelo teorema de Euler:

$$M = \sum_{i=1}^{i=m} n_i \bar{m}_i \quad (3.39)$$

onde M é uma grandeza extensiva e $\bar{m}_i$ a grandeza parcial molar correspondente.

A relação entre M e m_{ϕ_j} , a grandeza molar aparente do componente j , (Acree, 1984) é a seguinte:

$$M = n_j m_{\phi_j} + \sum_{i=1, i \neq j}^{i=m} n_i m_i^0 \quad (3.40)$$

onde m_i^0 é a grandeza molar do componente puro i .

Portanto,

$$m_{\phi_j} = \frac{M - \sum_{i=1, i \neq j}^{i=m} n_i m_i^0}{n_j} \quad (3.41)$$

Derivando a Eq. (3.40) com respeito a n_j , a seguinte relação entre grandeza parcial molar $\bar{m}_j$ e a grandeza molar aparente m_{ϕ_j} é obtida.

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \bar{m}_j = m_{\phi_j} + n_j \left(\frac{\partial m_{\phi_j}}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} \quad (3.42)$$

Note que :

$$\lim_{n_j \rightarrow 0} m_{\phi_j} = \bar{m}_j \quad (3.43)$$

significando que, quando o componente j encontra-se à diluição infinita, a grandeza parcial molar e a grandeza molar aparente são idênticas.

Facilmente pode-se mostrar a relação existente entre uma grandeza molar aparente e uma grandeza molar excesso.

Tomando-se como exemplo o volume molar aparente de uma solução binária constituída dos componentes 1 e 2, pela Eq. (3.41) e supondo-se um mol de solução, tem-se:

$$v_{\phi_1} = \frac{\bar{v} - x_2 v_2^0}{x_1} \quad (3.44)$$

onde $\bar{v}$ é o volume molar da solução, x_1 é a fração molar do componente 1, x_2 é a fração molar do componente 2 e v_2^0 o volume molar do componente 2 puro.

Por definição (*Prigogine, 1957*):

$$\bar{v} = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 \quad (3.45)$$

Substituindo Eq. (3.45) em (3.44), obtém-se:

$$v_{\phi_1} = \frac{x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 - x_2 v_2^0}{x_1} \quad (3.46)$$

Mas,

$$v^E = v - v^{\text{ideal}} \quad (3.47)$$

Então,

$$v^E = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 - x_1 v_1^0 - x_2 v_2^0 \quad (3.48)$$

Dividindo a Eq. (3.48) por x_1 e substituindo na Eq. (3.45), obtém-se:

$$v_{\phi_1} = \frac{v^E + x_1 v_1^0}{x_1} \quad (3.49)$$

De forma semelhante chega-se a:

$$v_{\phi_2} = \frac{v^E + x_2 v_2^0}{x_2} \quad (3.48)$$

3.6 - Referências Bibliográficas

Scatchard, G.; Hamer, W. J.; “The Application of Equations for the Chemical Potentials to Partially Miscible Solutions” *J. Am. Chem. Soc.* v.57, p.1805, 1935

Scatchard, G.; “Equilibria in Non-Electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components”, *Chem. Rev.* v.8, p.321, 1931.

Guggenheim, E. A.; “*Thermodynamics*”, 5ª Edição, p.171,191 e 221 North-Holland Publishing Company 1967.

Missen, R. W. ; “Use of the Term Excess Function”, *I&EC Fundamentals*, v.8, n.1, p.81 1969.

Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N. ; Azevedo E. G.; “*Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*”, 2ª Edição, p.13, Prentice-Hall 1986.

Acree, W. E.; “*Thermodynamics Properties of Nonelectrolyte Solutions*” , p.19, Academic Press 1984.

Prigogine, I.; “*The Molecular Theory of Solution*”, p.5, North-Holland Publishing Company 1957.

4 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Introdução

Variações volumétricas resultantes da formação de solução a partir dos seus componentes são determinadas principalmente por dois métodos: (1) *indiretamente* através de medidas das densidades dos líquidos puros e suas soluções à composição conhecida; (2) *diretamente* observando a variação do volume quando dois líquidos são misturados.

A técnica de medida do volume excesso por via indireta, denominada de densitometria, tem como principais métodos a picnometria, a densitometria de oscilação mecânica e a densitometria de oscilação magnética.

Já nas técnicas via direta, denominada de dilatometria, destacam-se a dilatometria de batelada ou simples composição e a dilatometria de diluição.

As composições das soluções são obtidas determinando-se a massa de cada componente, ou pela medida do volume do mesmo. Em medidas em que somente a variação volumétrica é de interesse, a precisão na composição não necessita ser maior que a precisão no volume excesso. Se as composições são determinadas das densidades das soluções, então a precisão na composição é relacionada diretamente pela diferença nas densidades dos dois componentes e pela precisão na densidade.

Quando V^E é determinado diretamente, a pureza dos componentes não é muito crítica. Um exemplo foi mostrado por *Mclure e Swinton (1965)* quando nenhuma variação do volume excesso foi detectada para soluções com ciclohexano de 99,7% e

99,99% de pureza. Quando V^E é determinado por medidas de densidade, a pureza dos componentes novamente não é muito crítica, contanto que, a densidade dos componentes individuais seja determinada com a mesma precisão que a densidade da solução. Tais comentários, naturalmente, devem ser baseados no conhecimento da extensão e natureza das impurezas. **Brown e Lane (1976)** apresentaram uma discussão sobre a influência de vários fatores na determinação de densidade, tais como, impurezas, perdas por evaporação, pressão e temperatura.

4.2 - Picnometria

Na determinação de densidade pela técnica de picnometria, é importante determinar a composição da solução com precisão. Muitos trabalhos têm simplesmente pesado os dois componentes no picnômetro. Esse procedimento está aberto a muitas incertezas, principalmente as perdas por evaporação e composição correta da solução. A técnica para superar esse problema é usar um frasco de mistura do tipo descrito por **Wood e Brusie (1943)** ou uma versão aperfeiçoada desse, descrita por **Battino (1966)**.

Medidas de densidade usando picnômetro são as mais baratas e mais simples em termos de equipamento, embora seja a mais dispendiosa em termos de tempo. A formação de bolhas é uma freqüente fonte de erro. O tamanho recomendado para o picnômetro é de 10 a 30 cm³. O uso de picnômetro de tamanho menor do que 10 cm³ apresenta dificuldades nas pesagens precisas e calibração do volume, ao passo que picnômetros de tamanhos maiores que 30 cm³ muitas vezes resultam na perda da sensibilidade da balança e da incerteza associada com a grande superfície do vidro.

Um picnômetro descrito por Wood e Brusie está representado na Fig. 4.1. O bulbo tem aproximadamente 10 cm³ de capacidade e 1 mm de precisão. Uma seringa hipodérmica é usada para encher o equipamento.

As medidas realizadas por picnometria estão sujeitas a um número de correções, sendo que a mais importante é a quantidade de líquido ou solução líquida na fase vapor. Contudo, medidas cuidadosas usando esse método clássico pode proporcionar valores muito precisos de densidade.

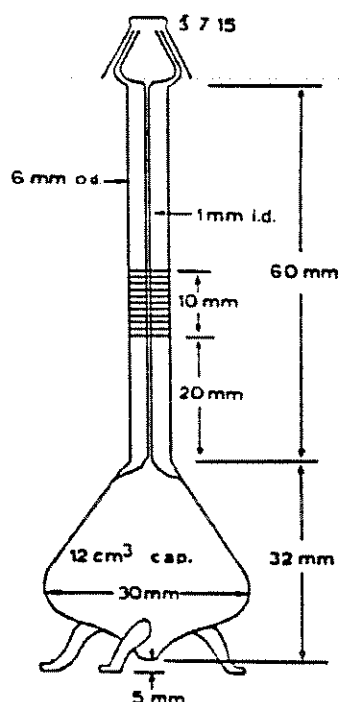


Fig. 4.1 - Picnômetro de *Wood e Bruise*.

4.3 - Densitometria de Oscilação Mecânica

Um modelo de equipamento que usa essa técnica tem sido comercializado pela Anton Paar, Graz, Áustria. Ela utiliza um tubo feito de vidro (oscilador) montado no centro de uma parede dupla cilíndrica, que é fundido no extremo e preenchido com um gás de alta condutividade térmica. Um líquido controlado termostaticamente flui entre as paredes desse cilindro. Isso permite que se alcance um equilíbrio térmico rapidamente. A célula da qual o oscilador faz parte é preenchida com o fluido. O volume do fluido necessário para encher a célula é aproximadamente de 1 cm³. Esse tipo de equipamento foi utilizado no presente trabalho e maiores detalhes serão fornecidos no capítulo 6.

Outro modelo de densímetro de oscilação mecânica desenvolvido por *Picker, Tremblay e Jolicoeur (1974)* e mostrado na Fig. 4.2, utiliza um tubo de aço inoxidável como oscilador. Isso permite alcançar um equilíbrio térmico mais rapidamente. A influência da viscosidade do líquido na determinação da densidade foi também observada e os resultados foram insensíveis para valores de viscosidade menores que 10 cP.

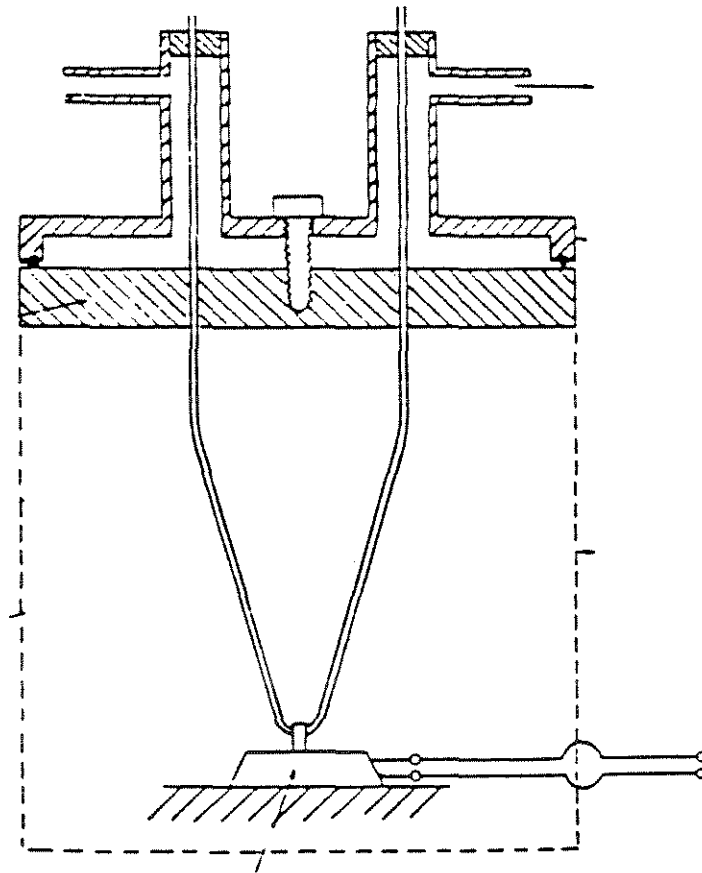


Fig. 4.2 - Densímetro de Oscilação Mecânica de *Picker et al.*

As variações na fração molar da solução líquida durante a preparação e a injeção da amostra podem ser as maiores fontes de erros.

Os densímetros descritos anteriormente são fáceis de operar e com cuidadosa calibração a uma dada temperatura, pode-se obter dados de volume excessivo muito precisos.

4.4 - Densitometria Flutuação Magnética

Franks e Smith (1967) descreveram uma técnica de flutuação magnética com detalhada descrição dos métodos e uma excelente análise dos erros. Um esquema do densímetro se encontra na Fig. 4.3. Detalhes sobre densitometria de flutuação magnética também são encontrados nos trabalhos de *Masterton e Seiler (1968)*.

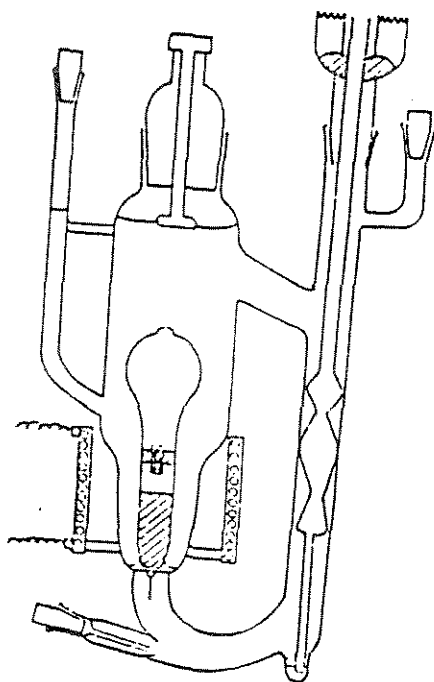


Fig. 4.3 - Densímetro de Flutuação Magnética de *Franks e Smith*.

Esses densímetros operam baseado no princípio de equilíbrio de efeitos opostos da gravidade, flutuação e campo magnético que atuam sobre um flutuador de ferro. Isso é feito passando uma corrente através de uma solenóide localizada abaixo da célula contendo o líquido. A densidade está relacionada à corrente à medida que o primeiro flutuador levanta do fundo da célula. Normalmente, tais densímetros podem cobrir somente uma faixa relativamente pequena de densidade e requerem grandes volumes das amostras para boa precisão. *Weeks e Benson (1973)* Fig. 4.4 e *Barman e Rahim (1977)* Fig. 4.5 usaram densímetro de flutuação magnética para determinação de V^E . O densímetro de Weeks e Benson utiliza um volume maior que 320 cm^3 ao passo que, no modelo de Barman e Rahim, o volume é maior que 100 cm^3 . Outros modelos de densímetros propostos por *Senter (1969)*, *Almeida e Crouch (1971)* e *Millero (1967)* são encontrados na literatura.

4.5 - Dilatometria de Batelada

O princípio de operação dos dilatômetros de batelada pode ser explicado pela Fig. 4.6. Com o capilar *A* removido, quantidades conhecidas de dois líquidos são injetadas dentro de dois compartimentos do vaso *C*. Os líquidos são mantidos sobre mercúrio e separados pela divisão *B*. Com o capilar de volta na posição, e depois de atingir o equilíbrio térmico, a mistura é feita virando-se o vaso de cabeça para baixo. O acompanhamento na variação do volume é feito observando-se a variação do nível do menisco capilar. Um das desvantagens associadas a esses dilatômetros é a perda devido à evaporação dos componentes voláteis durante a injeção.

Um dos dilatômetros de batelada mais simples é o de *Duncan, Sheridan e Swinton (1965)* e está representado na Fig. 4.7. Ele é composto por uma célula em forma de “V” e um capilar graduado adaptado a interseção dos ramos. O capilar é cheio com um líquido dilatométrico (Hg) e quantidades conhecidas dos líquidos que compõem a solução. O conjunto é montado num banho termostático. As medidas são realizadas após agitação do conjunto e estabelecido o equilíbrio térmico. As leituras são feitas através de catetômetro.

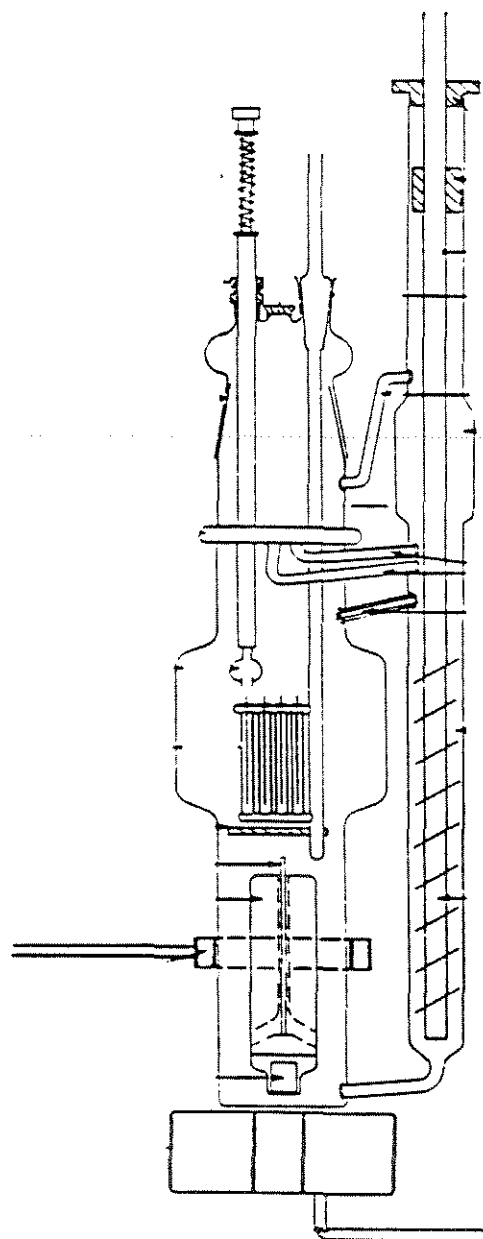


Fig. 4.4 - Densímetro de Flutuação Magnética de *Weeks e Benson*.

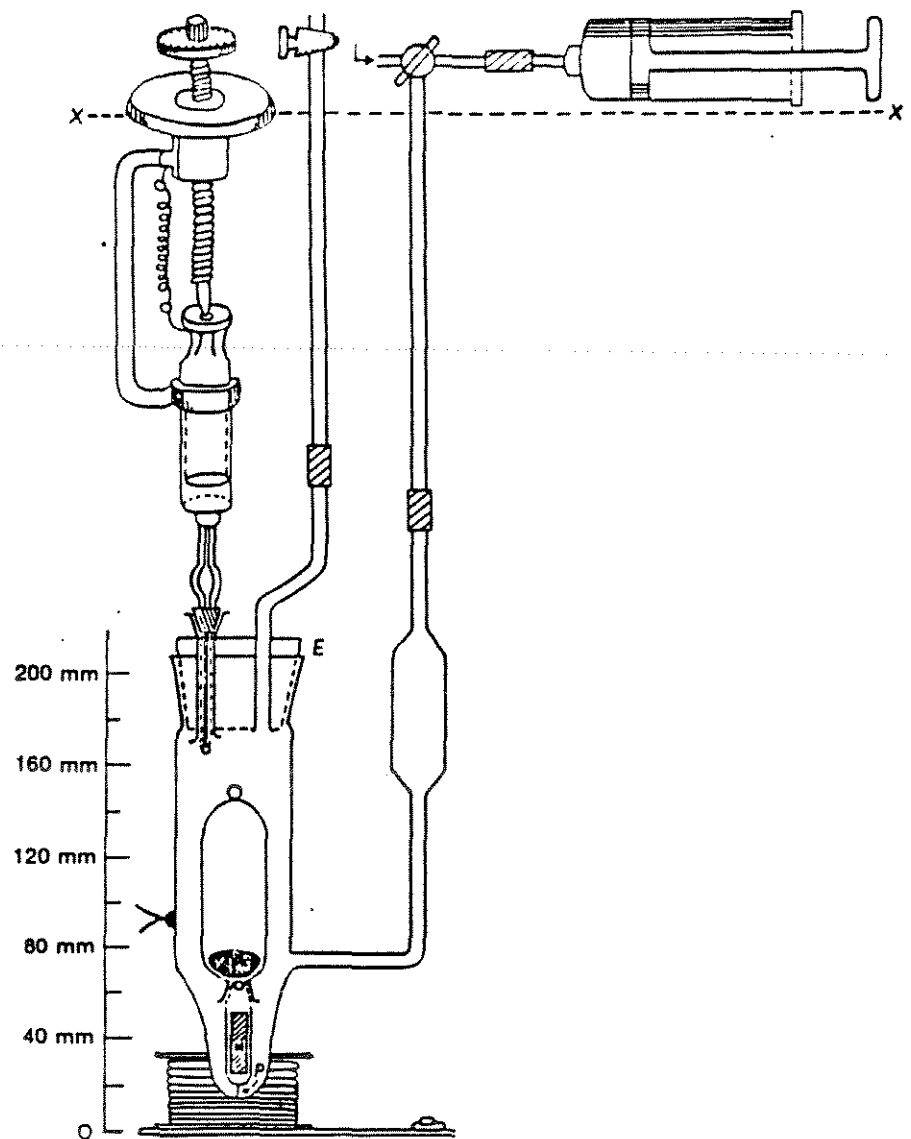


Fig. 4.5 - Densímetro de Flutuação Magnética de *Barman e Rahim*.

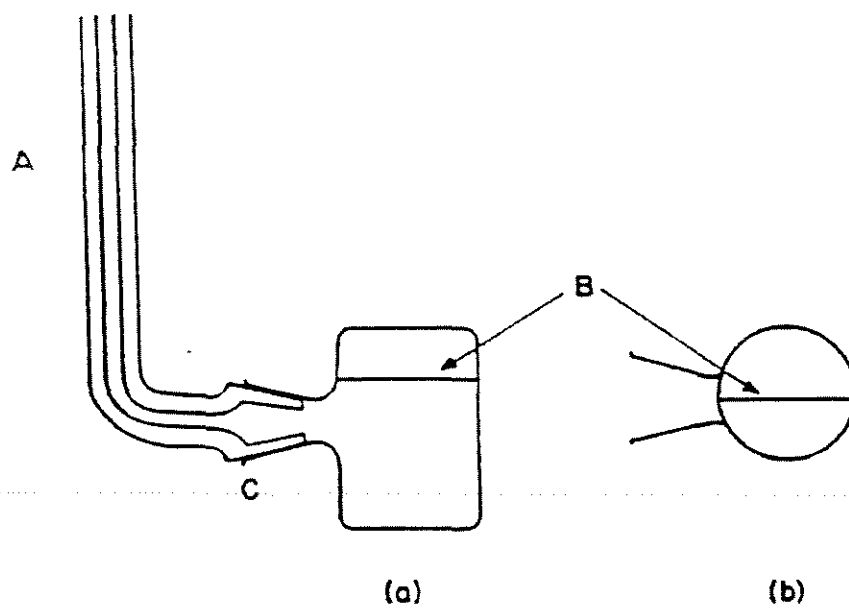


Fig. 4.6 - Esquema de um dilatômetro de batelada: (a) vista lateral, (b) vista superior.

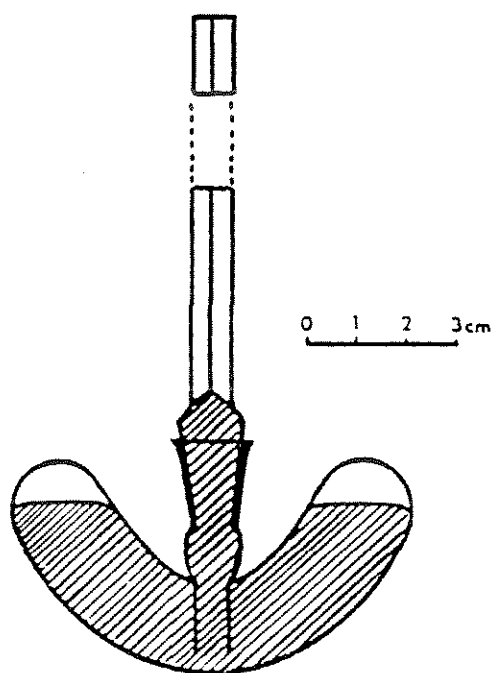


Fig. 4.7 - Dilatômetro de Batelada de *Duncan, Sheridan e Swinton*.

Um outro exemplo de dilatômetro foi apresentado por *Stookey et al (1973)* e seu esquema está mostrado na Fig. 4.8. O capilar adaptado à célula “V” foi mantido fixo com a ajuda de molas e anéis de borracha. Isso é feito porque qualquer rotação na junta esmerilhada gera erros na determinação dos valores do volume excesso. Os procedimentos de operação e leitura são idênticos aos descritos anteriormente. Esse modelo foi proposto com o objetivo de detectar e minimizar as fontes de erro, tais como compressibilidade dos líquidos, flutuações térmicas e leituras catetométricas.

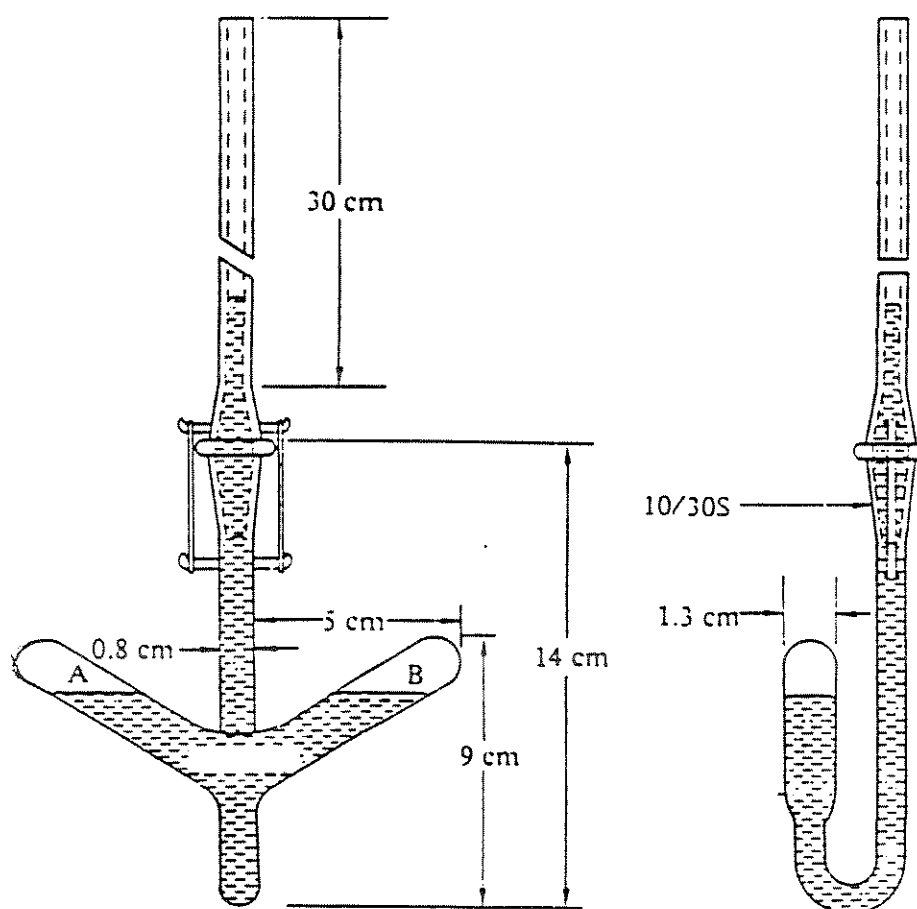


Fig. 4.8 - Dilatômetro de Batelada de *Stookey et al.*

4.6 - Dilatometria de Diluição

Stokes et al (1970) apresentaram um dilatômetro de diluição utilizando como sistema teste ciclohexano/benzeno (Fig.4.9). As leituras dos catetômetros M_1 , F_1 , M_3 e F_5 são realizadas até que a diferença entre as alturas $h(M_3)$ e $h(F_5)$ permaneça constante. O componente 1 é adicionado ao bulbo A através da torneira T_1 . O líquido no bulbo é misturado por uma agitação magnética e a variação na altura do menisco no capilar de altura constante aumenta ou diminui com o sinal do volume excesso. Se a variação for muito grande para ser acomodada no capilar de altura constante, mercúrio pode ser adicionado ou retirado pela torneira 2.

Martin e Murray (1972) modificou o projeto para facilitar a limpeza e o procedimento de calibração. Outro dilatômetro de diluição foi apresentados por *Pflug e Benson (1968)* (Fig.4.10). Em quase todos esses dilatômetros a célula onde ocorre a mistura tem volume de 50 cm^3 , parte do qual é ocupada por mercúrio. O processo de mistura ocorre na célula A, a qual está conectada aos reservatórios B e C, contendo os componentes. B e C são unidos pela célula D. O mercúrio contido na célula força o componente B para a célula D. A amostra de B adicionada é calculada pelo peso do mercúrio removido via tubo U e pela mudança no nível do mercúrio relativo à marca b, determinada com o catetômetro antes e após a adição. Após reajuste da pressão na célula, a variação do volume na solução é obtida através das diferenças do nível do mercúrio no tubo.

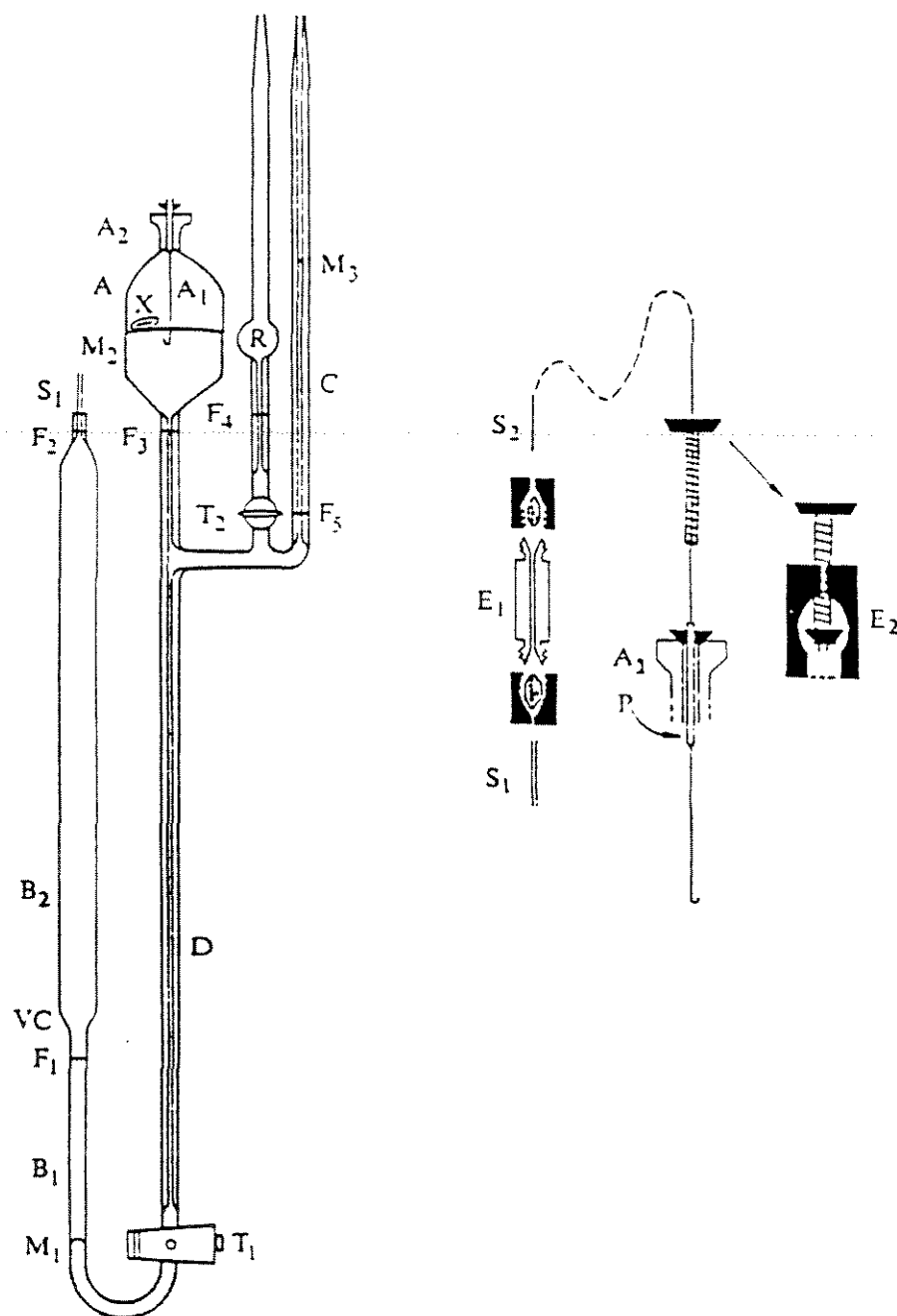


Fig. 4.9 - Dilatômetro de Batelada de Stokes et al.

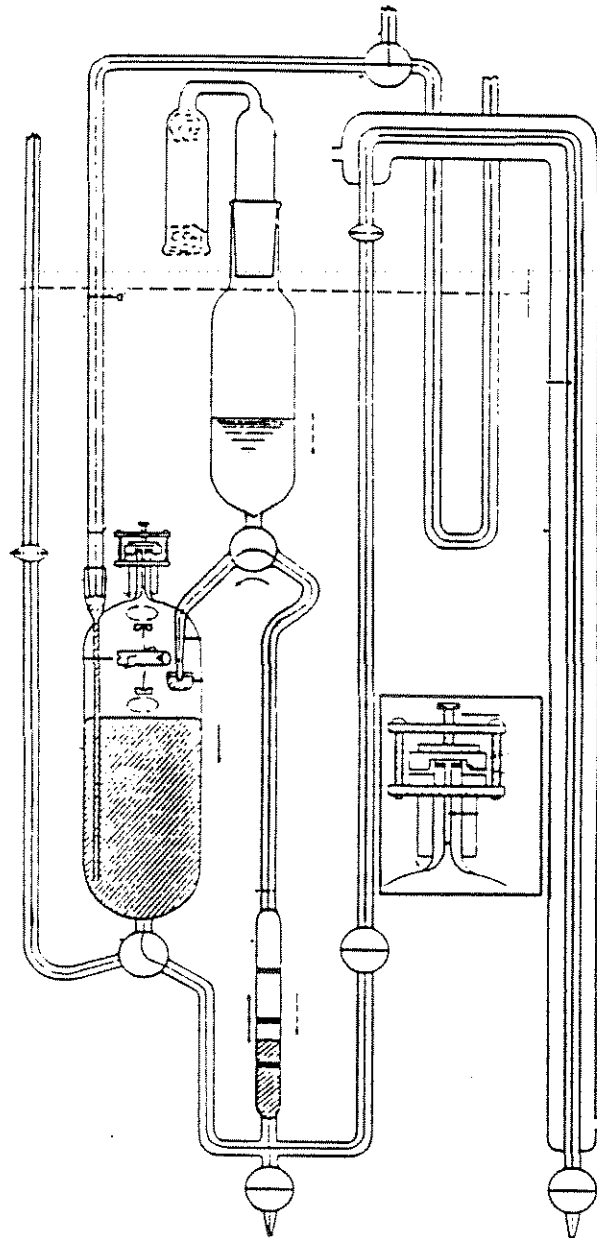


Fig. 4.10 - Dilatômetro de *Pflug e Benson*.

O projeto básico para a maior parte dos dilatômetros de diluição mencionados anteriormente consiste de uma célula de mistura contendo uma amostra conhecida de um componente sobre mercúrio e uma bureta calibrada com o segundo componente também sobre mercúrio. O nível de mercúrio na célula da mistura é mais alto que o da bureta. A variação do volume é obtida por meio da variação do nível de mercúrio no capilar conectado à célula da mistura.

Como resultado de seus estudos *Bottomley e Scott (1974)* construíram um dilatômetro de diluição, o qual é mostrado na Fig. 4.11. Amostras conhecidas de dois componentes puros são injetadas dentro da bureta calibrada A e na célula de mistura calibrada B respectivamente. Após o equilíbrio térmico, a mistura é realizada pela inclinação do dilatômetro no sentido anti-horário, e a variação do volume é registrado no capilar C.

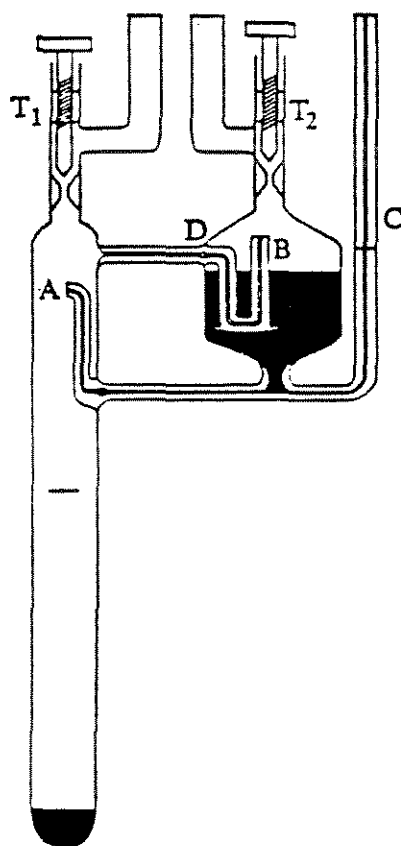


Fig. 4.11- Dilatômetro de *Bottomley e Scott*.

Um modelo de dilatômetro foi apresentado por *Tanaka et al (1975)* e está mostrada na Fig. 4.12.

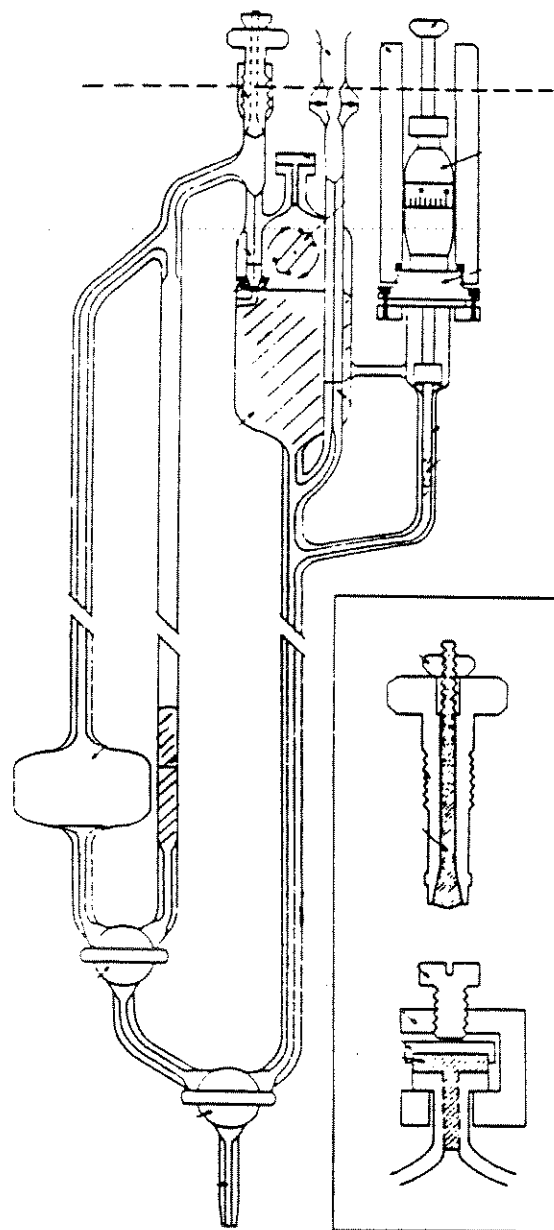


Fig. 4.12- Dilatômetro de *Tanaka et al.*

A variação no volume da célula F (capacidade 120 cm^3) é acomodada a um pistão controlado pelo micrômetro Q, onde este é girado para manter o mesmo nível do mercúrio na célula F e no capilar N. Por meio de um pequeno orifício da bureta calibrada D contendo o componente de alimentação, a precisão na fração molar é melhorada consideravelmente.

Um inconveniente em quase todos eles descritos anteriormente é que esses não medem variação no volume à pressão constante.

4.7 - Referências Bibliográficas

Mclure, I. A.; Swinton, F. L.; “Excess Volumes of Mixing”, *Trans. Faraday Soc.*, v. 61, p.421-428, (1965).

Brown, I.; Lane, J. E.; “Recommended Reference Material for Realization of Physicochemical Properties”, *Pure Appl. Chem.*, v.45, p.1-9, (1976).

Wood, S. E.; Brusie, J. P.; “The Volume of Mixing an the Thermodynamic Functions of Benzene-Carbon Tetrachloride Mixtures”, *J. Amer. Chem. Soc.*, v.65, p.1891-1895, (1943).

Battino, R.; “Thermodynamics of Binary Solutions of Nonelectrolytes with 2,2,4-Trimethylpentane. I. Volume of Mixing (25^0) and Vapor-Liquid Equilibrium ($35-75^0$) with Cyclohexane”, *J.Phys. Chem.* v.70, p.3408-3416, (1966).

Picker, P.; Tremblay, E.; Jolicoeur, C.; “A High-Precision Digital Readout Flow Densimeter for Liquids”, *J. Sol. Chem.*, v.3, n.5, p.377-384, (1974).

Radojkovic, N.; Tasic, A.; Djordjevic, B.; Grozdanic, D.; “Mixing Cell for Indirect Measurements of Excess Volume”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.8, p.1111-1114, (1976).

Franks, F.; Smith, H. T.; “Apparent Molal Volumes an Expansibilities of Electrolytes in Dilute Aqueous Solution”, *Trans. Faraday Soc.*, v.63, p.2586-2598, (1967).

Masterton, W. L.; Seiler, H. K.; “Apparent and Partial Volumes of Water in Organic Solvents”, *J. Phys. Chem.*, v.72, n.12, p.4257-4262 (1968).

Weeks, I. A.; Benson, G. C.; “Determination of the Excess Volume of Cyclohexane + Benzene by Means of a Magnetic Float Densimeter”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.5, p.107-115, (1973).

Barman, B. N.; Rahim, Z.; “Magnetic Float Densimeter for Wide Range Density Measurements”, *Rev. Sci. Instrum.*, v.48, n.12, p.1695-1698, (1977).

Senter, J. P.; “Magnetic Densimeter Utilizing Optical Sensing”, *Rev. Sci. Instrum.*, v.40, n.2, p.334-338, (1969).

Almeida, S. P.; Crouch, T. H.; “Magnetic Densimeter Using an rf Sensing Coil”, *Rev. Sci. Instrum.*, v.42, n.9, p.1344-1348, (1971).

Millero, Jr, F. J.; “High Precision Magnetic Float Densimeter”, *Rev. Sci. Instrum.*, v.38, n.10, p.1441-1444, (1967).

Duncan, W. A.; Sheridan, J. P.; Swinton, F. L.; “Thermodynamic Properties of Binary Systems Containing Hexafluorobenzene”, *Trans. Faraday Soc.*, v.62, p.1090-1096, (1966).

Stookey, D. J; Sallak, H. M.; Smith, B. D.; “Excess Volumes of some Aromatic + Cycloparaffin Mixtures. Analysis of Experimental Errors in Dilatometers Using V-Shaped Cells”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.5, p.741-751, (1973).

Stokes, R. H.; Levien, Barbara J.; Marsh, K. N.; “A Continuous Dilution Dilatometer. The Excess Volume for the System Cyclohexane+Benzene”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.2, p.43-52, (1970).

Martin, M. L.; Murray, R. S.; “Excess Volumes of Hexafluorobenzene + Aliphatic Ethers”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.4, p.723-729, (1972).

Pflug, H. D.; Benson, G. C.; “Molar Excess Volumes of Binary n-Alcohol Systems at 25 °C”, *Can. J. Chem.*, v.46, p.287-294, (1968).

Bottomley, G. A.; Scott, R. L.; “A Grease-Free Continuous Dilution Dilatometer; Excess Volumes for Benzene + Carbon Tetrachloride”, *J. Chem. Thermodynamics*, v.6, p.973-981, (1974).

Tanaka, R.; Kiyohara, O.; D’Arcy, P. J.; Benson G. C.; “A Micrometer Syringe Dilatometer: Application to the Measurement of the Excess Volumes of some Ethylbenzene Systems at 298,15 K”, *Can. J. Chem.*, v.53, p.2262-2267, (1975).

5 – MODELO ERAS

5.1 - Introdução

Parte das teorias de soluções líquidas prevê desvios da idealidade como resultado de dois efeitos: (1) um efeito estrutural, devido ao volume livre ou empacotamento das moléculas e (2) um efeito energético, devido às interações. No primeiro caso, as funções excesso resultam dos diferentes caminhos que as moléculas podem se movimentar umas em relação às outras, tanto na solução como nos componentes puros, como consequência das diferenças de formas e tamanho entre as mesmas. No segundo caso, as funções excesso resultam das forças de interação entre as moléculas.

Teorias quasiquímicas ou quasireticulares, tais como *UNQUAC*, *NRTL* (*Prausnitz, et al, 1986*) ou *DISQUAC* (*Kehiaian, 1983*) têm sido usadas para descrever a entalpia excesso e a energia de Gibbs excesso de soluções líquidas. Muitas dessas teorias assumem associações consecutivas de moléculas de álcoois. Um modelo de associação termodinamicamente consistente foi introduzido por *Kretschmer e Wiebe (1954)* e, posteriormente, desenvolvido por *Renon e Prausnitz (1957)*. Embora esses modelos sejam adequados para descrever h^E e g^E , eles são impróprios para prever o volume excesso já que as hipóteses desses modelos são baseadas na suposição de um modelo reticulado rígido. Para o cálculo de grandezas volumétricas a introdução de uma equação de estado torna-se necessária. Conseqüentemente, o uso de uma equação de estado com um modelo de associação oferece uma solução para esse problema. Alguns modelos combinados são encontrados na literatura, dentre eles, os trabalhos desenvolvidos por *Brandani e Prausnitz (1981)*, *Aguirre-Ode (1983)* e por *Wenzel et al (1982)*.

Em 1985 Andreas Heintz combinou, por meio de uma função partição, o modelo de solução associada real (*Kretschmer, 1954* e *Renon e Prausnitz, 1967*) com uma contribuição do efeito do volume livre, usando a equação de estado desenvolvida por *Flory (1964)*. Tal

combinação deu origem ao chamado modelo de solução associada real estendido, ou simplesmente, modelo ERAS.

O modelo ERAS foi originalmente desenvolvido para descrever funções termodinâmicas de soluções binárias (álcoois + alcanos) (*Heintz, 1985*) e tem sido aplicado às soluções contendo dois componentes auto-associantes (álcoois + aminas) (*Funke et al, 1989* e *Reimann e Heintz, 1991*) e soluções contendo um forte componente auto-associante e um não-associante com formação de associação cruzada entre os mesmos (*Letcher et al, 1995*). O modelo ERAS tem ainda sido utilizado para descrever dado de v^E , h^E , g^E , equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL) (*Bender e Heintz, 1993*), coeficiente de atividade (*Heintz et al, 1986*) e volume molar aparente (*Costa et al, 1987*) de soluções binárias, bem como, h^E e v^E de soluções ternárias (*Bender et al, 1991*).

5.2 - Contribuição Física (Teoria de Flory)

Flory et al (1964) e *Flory(1965)* desenvolveram uma teoria para soluções líquidas baseada na teoria de *Prigogine (1957)* de divisão de moléculas em segmentos. O método de Flory constitui uma equação de estado formulada em termos das grandezas dos fluidos puros, e não baseada nas grandezas características do fluido real. Isso permite elaborar regra de mistura baseada nos efeitos dos volumes livres ou empacotamento das moléculas de diferentes tamanhos, e nas interações físicas.

A equação de estado obtida é expressa na forma reduzida através da seguinte expressão:

$$\frac{\tilde{P} \cdot \tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v} \cdot \tilde{T}} \quad (5.1)$$

onde $\tilde{P}$, $\tilde{v}$ e $\tilde{T}$ são as grandezas reduzidas para a pressão P , o volume molar v e a temperatura T , respectivamente. Essas grandezas são definidas como a relação entre as grandezas do fluido e suas respectivas grandezas características, ou seja:

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad \text{e} \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (5.2)$$

5.3 - Contribuição Química (Teoria de Kretschmer-Wiebe)

O modelo de *Kretschmer-Wiebe (1954)* foi desenvolvido para explicar grandezas termodinâmicas de soluções de álcoois + hidrocarbonetos baseado na associação do álcool para formar oligômeros.

O modelo assume algumas hipóteses básicas como:

- O álcool existe na solução na forma de oligômeros lineares através de ligações de hidrogênio entre os monômeros, formado por sucessivas reações do tipo:



- A constante de associação para a reação é independente de m;
- O volume molar de um oligômero é dado pela soma dos monômeros multiplicado por m.
- A dependência da constante de associação (K_A) com a temperatura é tal que, o calor de formação de uma ligação de hidrogênio é independente da temperatura e grau de associação.

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

$$K_A = K_{A0} \exp \left[\frac{-\Delta h_A^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.4)$$

onde Δh_A^* é a entalpia de associação devido as ligações de hidrogênio e K_{A0} é a constante de associação à temperatura T_0 .

A aplicação do modelo ERAS a sistemas nos quais ocorrem associações cruzadas (solvatação), requer uma extensão do modelo original. É uma difícil tarefa justificar todas as possíveis combinações de espécies diferentes consistindo de moléculas de A e moléculas de B na solução. Uma alternativa é supor que somente “blocos copolímeros” do tipo $A_i B_j$ estão presentes em uma associação cruzada de $A_i + B_j$ de acordo com a equação:



5.4 - Equações do Modelo

O modelo ERAS combina o modelo de associação de Kretschmer-Wiebe com uma equação de estado desenvolvida por Flory. Esse modelo tem sido usado para descrever simultaneamente g^E , h^E e v^E bem como coeficiente de atividade e volume molar aparente. As grandezas excesso nesse modelo são compostas por duas parcelas, uma de natureza física devido à equação de estado, e outra de natureza química devido ao modelo de associação.

As equações do modelo ERAS (contribuição física e contribuição química) para um sistema binário composto de A e B, considerando que o componente A é auto-associante e que o componente B não se associa, mas que forma complexo de solvatação com A são dadas por:

$$V_F^E = (x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*) (\tilde{V}_M - \Phi_A \cdot \tilde{V}_A - \Phi_B \cdot \tilde{V}_B) \quad (5.6)$$

e

$$V_Q^E = \tilde{V}_M \cdot \left[x_A \cdot \Delta v_A^* \cdot K_A \cdot (\phi_{AI} - \phi_{AI}^0) + \frac{x_A \cdot K_{AB} \cdot \Delta v_{AB}^* \cdot \Phi_B \cdot (1 - K_A \cdot \phi_{AI})}{V_B / V_A + K_{AB} \cdot \phi_{BI}} \right] \quad (5.7)$$

x_A é a fração molar da amina e x_B é a fração molar da acetonitrila.

As frações volumétricas dos componentes A e B são expressas em termos das frações molares e dos volumes característicos dos dois componentes e são dadas por:

$$\Phi_A = 1 - \Phi_B = \frac{x_A \cdot V_A^*}{x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*} \quad (5.8)$$

ϕ_{AI} e ϕ_{BI} são, respectivamente, as frações volumétricas dos monômeros da amina e da acetonitrila na solução e são obtidas pela resolução simultânea das equações abaixo:

$$\Phi_A = \frac{\phi_{AI}}{(1 - K_A \cdot \phi_{AI})^2} \cdot \left(1 + \frac{V_A \cdot K_{AB} \cdot \phi_{BI}}{V_B \cdot (1 - K_B \cdot \phi_{BI})} \right) \quad (5.9)$$

$$\Phi_B = \frac{\phi_{B1}}{(1 - K_B \cdot \phi_{B1})^2} \cdot \left(1 + \frac{K_{AB} \cdot \phi_{A1}}{(1 - K_A \cdot \phi_{A1})} \right) \quad (5.10)$$

A fração volumétrica do monômero no líquido puro, ϕ_{A1}^0 é obtida fazendo $\Phi_A = 1$ e $\Phi_B = 0$ para o componente puro A e $\Phi_A = 0$ e $\Phi_B = 1$ para o componente B puro.

A temperatura e pressão características da solução são dadas pelas respectivas expressões:

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{P_A^* \cdot \Phi_A / T_A^* + P_B^* \cdot \Phi_B / T_B^*} \quad (5.11)$$

$$P_M^* = P_A^* \cdot \Phi_A + P_B^* \cdot \Phi_B - \Phi_A \cdot \Theta_B \cdot \chi_{AB} \quad (5.12)$$

sendo que χ_{AB} é o parâmetro de interação física e Θ_B é a fração superficial, definida por:

$$\Theta_B = \frac{S_B \Phi_B}{S_B \Phi_B + S_A \Phi_A} \quad (5.13)$$

S_A e S_B são as relações entre a área e o volume das moléculas A e B, determinadas pelo método de **Bondi (1964)**.

Os volumes característicos v_i^* ($i = A, B$) são calculados a partir dos dados de coeficientes de expansão térmica α_i das substâncias puras, usando a seguinte equação:

$$v_i^* = v_i \left[\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T}{1 + 4/3 \cdot (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T} \right]^3 \quad (5.14)$$

com

$$\alpha_i^* = \Delta v_i^* \cdot \Delta h_i^* \cdot \frac{(4 \cdot K_i + 1)^{1/2} - 2 \cdot K_i \cdot (4 \cdot K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2 \cdot K_i \cdot v_i^* \cdot R \cdot T} \quad (5.15)$$

onde K_i , Δh_i^* e Δv_i^* são, respectivamente, a constante de associação e a variação da entalpia e do volume devido às associações, através das ligações de hidrogênio. As duas primeiras são

calculadas pelo método de **Nath e Bender (1981)** e a última estimada através de dados de sistemas semelhantes ou ajustada a dados experimentais de v^E .

A pressão característica P_i^* é obtida a partir do coeficiente de compressibilidade κ_i pela seguinte expressão:

$$P_i^* = (\alpha_i - \alpha_i^*) T \tilde{v}_i^2 \left(\kappa_i - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)^{-1} \quad (5.16)$$

A temperatura característica T_i^* é obtida diretamente através da equação de Flory, podendo ser expressa como:

$$T_i^* = \left(\frac{\tilde{v}_i^{1/3}}{\tilde{v}_i^{1/3} - 1} \right) \cdot \left(\tilde{P}_i \cdot \tilde{v}_i + \frac{1}{\tilde{v}_i} \right)^{-1} \cdot T \quad (5.17)$$

Nas equações do modelo, χ_{AB} , K_{AB} e Δv_{AB}^* são parâmetros relacionados com as interações e associações entre os compostos A e B e foram determinadas através de regressão dos pontos experimentais de v^E .

5.5 - Referências Bibliográficas

- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E.G.;** “*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*”, 2nd edn. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ., 1986.
- Kehiaian, H. V.;** “Group Contribution Methods for Liquid Mixtures. A Critical Review”, *Fluid Phase Equilibria*, v.13, p.243-252, 1983.
- Kretschmer, C. B.; Wiebe, R.;** “Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Mixtures”, *J. Chem. Phys.* v.22, n.22, p.1697-1701, 1954.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M.;** “On the Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Solutions”, *Chem. Eng. Sci.*, v.22, p.299-307, 1967.
- Brandani, V.; Prausnitz, J. M.;** “A Free-Volume Non-Random-Mixing Theory for Liquid Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v.7, p.233, 1981.

Aguirre-Ode, F.; “Thermodynamics of Associated Solution With Volume Effects”, *Fluid Phase Equilibria*, v.13, p.321, 1983.

Wenzel, H.; Moorwood, R. A. S.; Baumgärtner, M.; “Calculation of Vapor-Liquid Equilibrium of Associated Systems by an Equation of State”, *Fluid Phase Equilibria*, v.9, p.225, 1982.

Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A.; “Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons”, *J. Am. Chem. Soc.*, v.86, p.3507-3514, 1964.

Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A.; “Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons”, *J. Am. Chem. Soc.*, v.86, p.3515-3520, 1964.

Heintz, A.; “A New Theoretical Approach for Predicting Excess Properties of Alkanol/Alkane Mixtures”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.89, p.172-181, 1985.

Funke, H.; Wetzel, M.; Heintz, A.; “New Applications of the ERAS Model. Thermodynamics of Amine + Alkane and Alcohol + Amine Mixtures”, *Pure & Appl. Chem.*, v.61, n.8, p.1429-1439, 1989.

Reimann, R.; Heintz, A.; “Thermodynamics Excess Properties of Alkanol + Amines Mixtures and Application of the ERAS Model”, *J. Chem. Thermodynamics.*, v.20, n.1, 1991.

Letcher, T. M.; Mercer-Chalmers, J.; Schnabel, S.; Heintz, A.; “Application of the ERAS Model to H^E and V^E of 1-Alkanol + 1-Alkene and 1-Alkanol + 1-Alkyne Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v.112, p.131-149, 1995.

Bender, M.; Heintz, A.; “Thermodynamics of 1-Alkanol + n-Alkane Mixtures Based on Predictions of the ERAS Model”, *Fluid Phase Equilibria*, v.89, p.197-215, 1993.

Heintz, A.; Dolch, E.; Lichtenthaler, R. N.; “New Experimental VLE-Data for Alkanol/Alkane Mixtures and their Description by an Extended Real Association (ERAS) Model”, *Fluid Phase Equilibria*, v.27, p.61-79, 1986.

Costa, M.; Alonso, M. C.; “Experimental and Theoretical Study of the Apparent Molar Volumes of 1-Alcohols in Linear Hydrocarbons”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.91, p.184-190, 1987.

Bender, M.; Hauser, J.; Heintz, A.; “Thermodynamics of the Ternary Mixture Propan-1-ol + Triethylamine + n-Heptane. Experimental Results and ERAS-Model Calculations of H^E and V^E ”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.95, n.7, p.801-811, 1991.

Flory, P. J.; “Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures”, *J. Am. Chem. Soc.*, v.87, p.1833-1838, 1965.

Prigogine, I.; “*The Molecular Theory of Solutions*”, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.

Bondi, A.; “van der Waals Volumes and Radii”, *J. Phys. Chem.*, v.68, n.3, p.441-451, 1964.

Nath, A; Bender, E.; “On The Thermodynamics of Associated Solutions. I. An Analytical Method for Determining the Enthalpy and Entropy of Association and Equilibrium Constant for Pure Liquid Substances”, *Fluid Phase Equilibria*, v.7, p.275-286, 1981.

6 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 - Metodologia

A metodologia utilizada neste trabalho foi a densitometria, usando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico fabricado pela *Anton Paar* (Modelo DMA 55, faixa de temperatura e pressão de -10 a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 bar respectivamente, Fig.6.1). Os valores do volume molar excesso foram determinados através das medidas de densidade dos componentes puros e das soluções à pressão atmosférica e às temperaturas de 288,15 , 293,15 , 298,15 e 303,15 K. A temperatura foi medida no tubo oscilador com um termistor do tipo NTC (2mm de diâmetro , 100mm de comprimento e faixa de temperatura de 273 a 353 K) fabricado pela *Ahlborn Therm* com um indicador de resolução (*Ahlborn Therm*, Modelo 3280-6, Fig. 6.2) de 1×10^{-2} K, o qual foi previamente calibrado com um termômetro digital de resistência de platina fabricado pela *Guildline* (Modelo 9540), com resolução de 1×10^{-3} K. A temperatura foi mantida constante conectando ao densímetro um banho termostático fabricado pela *PolyScience* (Modelo 9500, faixa de temperatura de -60 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, Fig.6.3) e com controle de temperatura de 5×10^{-2} K.

Antes de se estudar os sistemas aminas/nitrila, a metodologia foi testada determinando-se o volume molar excesso do sistema água/etanol em função da composição a 298,15 K e comparando os resultados obtidos com os valores encontrados nos trabalhos realizados por *Grolier e Wilhelm (1981)* e *Arce et al (1993)*.



Fig. 6.1 – Densímetro da Anton Paar (DMA 55)

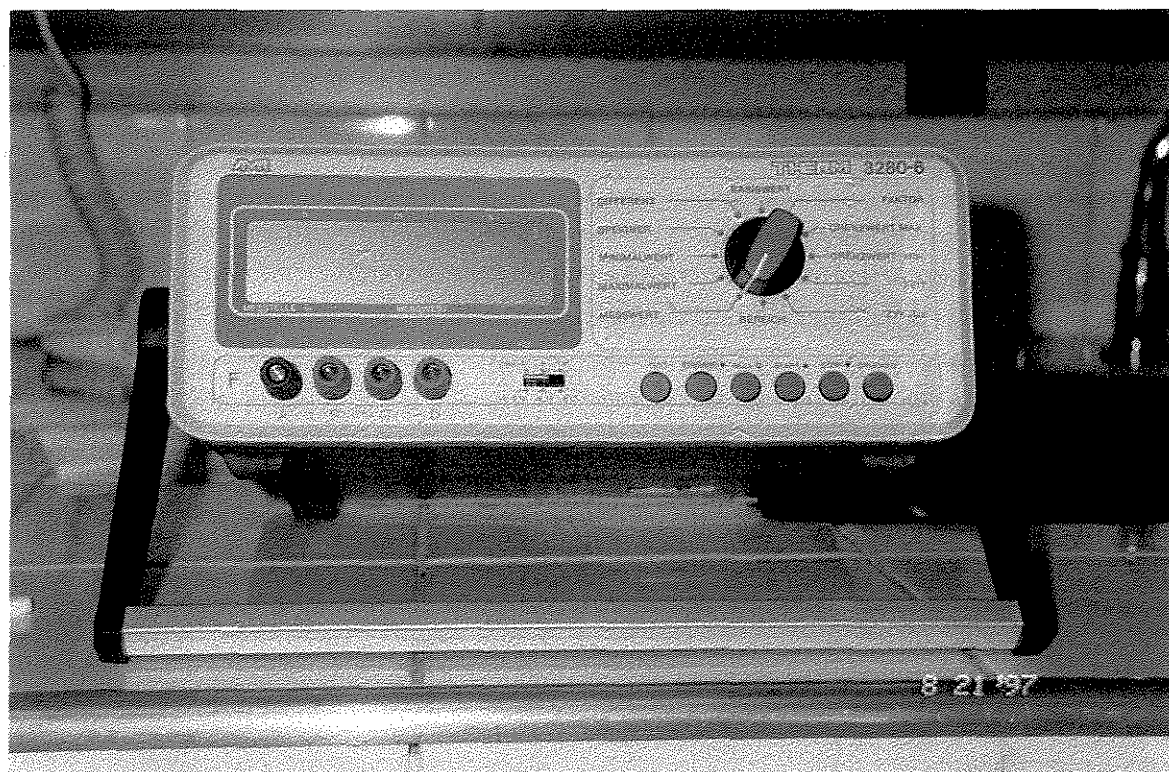


Fig. 6.2 – Indicador da Ahlborn Therm

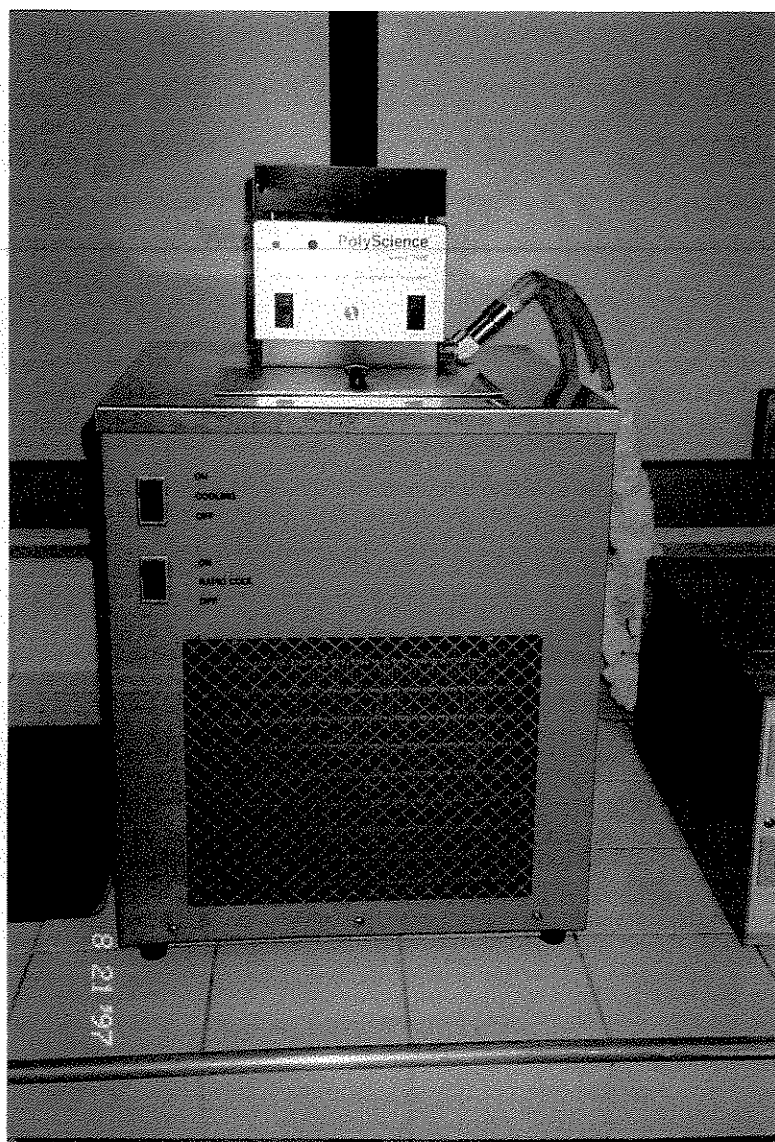


Fig. 6.3 – Banho da *PolyScience* (Modelo 9500)

6.2 - Densímetro de Oscilação Mecânica

Esse tipo de densímetro é fácil de operar e com cuidadosa calibração do oscilador em uma temperatura escolhida, dados precisos de densidade podem ser obtidos. O oscilador feito de vidro (Duran 50) é montado no centro de um cilindro de parede dupla, o qual é fundido em ambas as extremidades e cheio com um gás de alta condutividade térmica. Um líquido é controlado termostaticamente entre as paredes internas e externas desse cilindro. Esse arranjo permite que o equilíbrio térmico seja alcançado rapidamente.

O cilindro de vidro é rigidamente suportado num tubo cilíndrico metálico, que por sua vez, encontra-se montado num bloco metálico. O cilíndrico metálico é dotado de um corte para que se possa observar o enchimento do tubo oscilador.

O princípio de operação desse densímetro se baseia na variação da frequência natural de um oscilador cheio com gás ou líquido. A massa e, portanto, a densidade do líquido ou do gás, varia essa frequência natural devido a variação da massa do oscilador, pela introdução do fluido (líquido ou gás).

Para o cálculo da densidade, considera-se um sistema equivalente a um representado por um corpo oco de massa m , que é suspenso por uma mola de constante c e seu volume é preenchido por uma amostra de densidade ρ .

A frequência natural do sistema é:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{\rho v + m}} \quad (6.1)$$

logo, o período T é $1/f$, ou seja:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{\rho v + m}{c}} \quad (6.2)$$

Tirando a raiz e introduzindo

$$A = \frac{4\pi^2 v}{c} \quad (6.3)$$

e

$$B = \frac{4\pi^2 m}{c} \quad (6.4)$$

obtém-se

$$\rho = \frac{1}{A} (T^2 - B) \quad (6.5)$$

onde A e B são as constantes do equipamento, determinadas através de medidas de densidade de substâncias conhecidas.

Para duas substâncias de densidades conhecidas, pode-se calcular as constantes do aparelho através das relações:

$$A = \frac{T_1^2 - T_2^2}{\rho_1 - \rho_2} \quad (6.6)$$

e

$$B = T_i - (\rho_i \cdot A) \quad (6.7)$$

onde i representa uma das substâncias cuja densidade é conhecida.

6.3 - Procedimento Experimental

O primeiro passo antes dos ensaios começarem, foi calibrar o equipamento com ar e água destilada, e determinar as densidades dos componentes puros. Esse procedimento foi feito após algum tempo de termostatização do banho conectado ao equipamento, que neste trabalho, durou em torno de três horas.

Em seguida, as quantidades dos componentes puros usados nos ensaios foram mantidas em um isopor contendo gelo e a temperatura no laboratório foi mantida a mais baixa possível. Tudo isso visou diminuir as perdas por evaporação dos reagentes e, conseqüentemente, erros

na pesagem dos reagentes, os quais levariam a valores incorretos nos cálculos das composições.

As soluções foram preparadas em frascos de 10 cm³ e levadas imediatamente ao equipamento para que fossem feitas as leituras dos períodos de oscilação. As amostras foram injetadas, por meio de seringas plásticas especiais, no tubo oscilador do densímetro. Após estabelecido o equilíbrio térmico (adotou-se um período de 15 minutos como suficiente para as leituras), o período médio de oscilação do tubo oscilador contendo a amostra foi anotado e a densidade (ρ) calculada através da seguinte equação:

$$\rho = \frac{1}{A}(T^2 - B) \quad (6.8)$$

sendo que:

A e B representam as constantes do equipamento obtidas através de calibração.

T é o período de oscilação do tubo oscilador contendo a amostra.

As composições das soluções foram determinadas através das pesagens das massas dos componentes puros, usando uma balança analítica fabricada pela *Sartorius* (resolução de 1x10⁻⁴ g). As frações molares das soluções foram calculadas pela fórmula:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (6.9)$$

sendo que:

x_1 é a fração molar da amina.

m_1 e m_2 são as massas da amina e da acetonitrila respectivamente.

M_1 e M_2 são suas massas molares.

A partir da definição de grandeza excesso, obteve-se a seguinte expressão para o volume molar excesso:

$$v^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (6.10)$$

sendo que v^E é o volume excesso molar da solução, ρ é a densidade da solução e ρ_1 e ρ_2 são as densidades da amina e da acetonitrila respectivamente.

Os volumes parciais molares excesso e os volumes molares aparentes foram calculados pelas Eq. (6.11- 6.12) e Eq. (6.13-6.14), respectivamente (**Cap. 3**).

$$\bar{v}_1^E = v^E + (1 - x_1) \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \quad (6.11)$$

$$\bar{v}_2^E = v^E + (1 - x_2) \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} \quad (6.12)$$

$$v_{\phi_1} = \frac{v^E + x_1 v_1^0}{x_1} \quad (6.13)$$

$$v_{\phi_2} = \frac{v^E + x_2 v_2^0}{x_2} \quad (6.14)$$

6.4 - Reagentes

Conforme as especificações encontradas nos rótulos de análise nas embalagens dos reagentes, os teores mínimos de pureza foram:

Acetonitrila (Merck, 99,8%)

Dietil-amina (Fluka, >99,5%)

Etanol (Merck, Cromatografia 99,5%)

s-Butil-amina (Sigma Company, PA)

Água Destilada

A água destilada utilizada nas calibrações foi fornecida pelos laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. A pureza dos reagentes foi verificada comparando valores de densidade e índices de refração a 293,15 K com os encontrados no *Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition (1989-1990), CRC Press*. As densidades foram

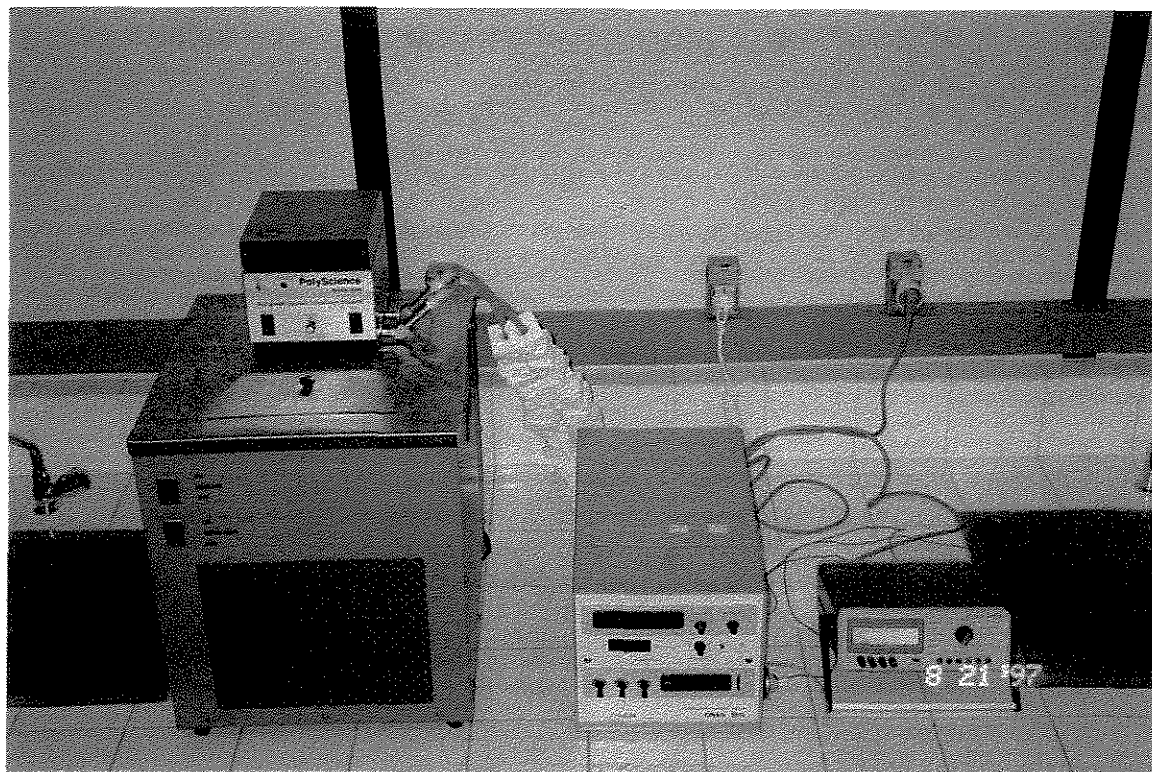
determinadas utilizando o densímetro mencionado anteriormente, e os índices de refração por um refratômetro de Abbé da *Carl Zeiss-Jena* (Modelo 32G 110d) com resolução de 1×10^{-4} .

Com exceção da s-butil-amina que foi mantida em hidróxido de potássio e depois destilada, os reagentes foram usados sem purificações adicionais.

Os valores medidos experimentalmente das densidades e dos índices de refração dos compostos utilizados neste trabalho, e os respectivos valores encontrados na literatura, podem ser comparados na tabela abaixo.

Tabela 6.1 - Valores da densidade e do índice de refração dos componentes puros.

Reagentes	Densidade $\rho^{293,15}$ (g/cm ³)		Índice de Refração $n_D^{293,15}$	
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental
Acetonitrila	0,7857	0,78307	1,3442	1,3441
Água	0,99707	0,99703	1,3334	1,3336
Dietil-amina	0,7056	0,70553	1,3864	1,3862
Etanol	0,7893	0,78661	1,3611	1,3628
s-Butil-amina	0,7246	0,72441	1,3946	1,3947



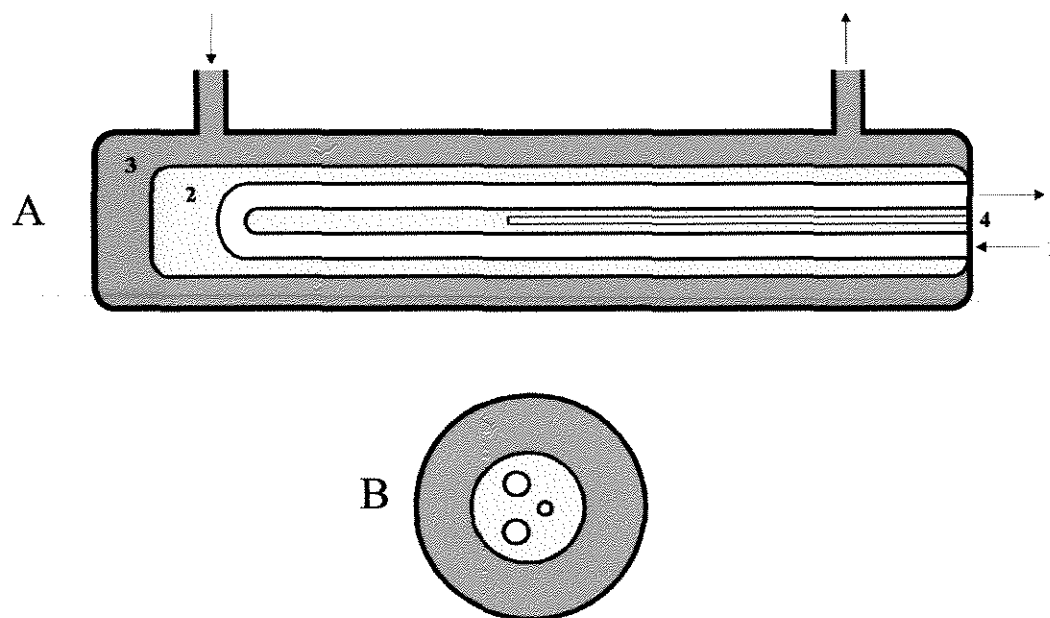


Fig. 6.5 – Tubo Oscilador: A – vista lateral; B – vista frontal; 1 – amostra; 2 – gás de alta condutividade térmica; 3 – líquido controlado termostaticamente; 4 – orifício para o termistor.

6.5 - Referências Bibliográficas

Grolier, J.P. E.; Wilhelm, E.; “Excess Volumes and Excess Heat Capacities of Water + Ethanol at 298,15 K”, *Fluid Phase Equilibria*, v.6, p.283-287, 1981.

Arce, A; Blanco, A.; Soto A.; Souza, P.; Vidal, I.; “Excess Volumes and Refractions and Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Ethanol + Hexyl Acetate”, *Fluid Phase Equilibria*, v.87, p.347-364, 1993.

Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition , CRC Press, 1989-1990.

7 - RESULTADOS

7.1 – Introdução

Os volumes molares excesso foram calculados através da equação:

$$v^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (7.1)$$

Para cada temperatura os pontos experimentais foram ajustados através da equação de Redlich-Kister (*Redlich-Kister, 1948*) do tipo:

$$v^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{j=0}^n A_j (1 - 2x_1)^j \quad (7.2)$$

onde A_j são os parâmetros obtidos através do método dos mínimos quadrados.

Uma tendência observada nos últimos 20 anos é superestimar os números de parâmetros mesmo para um conjunto com poucos dados experimentais. *Treszczanowicz (1993)* recomenda um número mínimo de 3-4 pontos por parâmetro. *Peneloux (1974)* recomenda uma regra um pouco mais rigorosa dada por:

$$n = 1 + \text{int eiro} \frac{m - 4}{8}, \quad (7.3)$$

sendo que m é o número de pontos experimentais.

Neste trabalho, com exceção do sistema *s-butil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 288,15 K, todos os demais sistemas obedeceram à regra proposta por Peneloux.

Os desvios padrões foram calculados através da expressão (*Treszczanowicz, 1993*):

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^m (v_i^{E,\text{exp}} - v_i^{E,\text{cal}})^2 / (m - n) \right)^{1/2} \quad (7.4)$$

Os volumes parciais molares excesso (*Apêndice B*) foram calculados através da equação:

$$\bar{v}_i^E = v^E + (1 - x_i) \partial v^E / \partial x_i \quad (7.5)$$

sendo que $\partial v^E / \partial x_i$ foram calculadas derivando a Eq.7.2 em relação à fração molar do componente i.

Os volumes molares aparentes (*Apêndice B*) foram calculados pela expressão:

$$V_{\phi_i} = (v^E + x_i v_i^o) / x_i, \quad (7.6)$$

onde os volumes molares dos componentes puros v_i^o foram calculados dividindo a massa molar do componente i pelas respectivas densidades (massas específicas) para toda composição.

As equações utilizadas para determinar a contribuição física e química do modelo foram respectivamente as Eq. (5.6) e (5.7).

Os desvios do modelo em relação aos pontos experimentais foram calculados pela expressão:

$$\sigma = \left| \frac{V^{E,\text{exp}} - V^{E,\text{cal}}}{V^{E,\text{cal}}} \right| \quad (7.7)$$

e o desvios relativos médios foram calculados pela expressão:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum \sigma}{m} \quad (7.8)$$

As derivadas do volume molar excesso em função da temperatura foram calculadas estendendo a equação Eq. 7.2 para representar v^E como uma função da temperatura e composição, considerando os coeficientes A_j como uma função polinomial da temperatura, isto é:

$$A_j(T) = \sum_{l=0}^P A_{jl} T^l \quad (7.9)$$

Neste trabalho uma dependência linear ou quadrática foi suficiente para a determinação dos parâmetros A_{jl} .

Os parâmetros de interação do modelo foram calculados através de ajuste dos dados experimentais. O método dos mínimos quadrados foi utilizado para minimizar o erro entre o valor calculado e o valor experimental, dado pela seguinte função:

$$f = \sum (v_i^{E, \text{exp}} - v_i^{E, \text{cal}})^2 \quad (7.10)$$

7.2 - Referências Bibliográficas

Redlich, O.; Kister, A. T.; “Algebraic Representation of Thermodynamics Properties and the Classification of Solutions”, *Ind. Eng. Chem.*, v.40, p.345, 1948.

Treszczanowicz, A. J.; Treszczanowicz, T.; Benson, G. C.; “Review of Experimental and Recommended Data for the Excess Molar Volumes of 1-Alkanol + n-Alkane Binary Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v.83, p.31-56, 1993.

Peneloux, A.; 1974, Personal Communication to S. Malanowski, 1974.

Tabela 7.1 - Valores experimentais da densidade em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0.0017	0.78816	0.0028	0.78271	0.0019	0.77754	0.0024	0.77176
0.0055	0.78755	0.0040	0.78257	0.0052	0.77713	0.0049	0.77143
0.0104	0.78688	0.0074	0.78208	0.0130	0.77610	0.0075	0.77112
0.0124	0.78660	0.0098	0.78116	0.0265	0.77432	0.0103	0.77077
0.0159	0.78611	0.0137	0.78112	0.0328	0.77348	0.0144	0.77024
0.0244	0.78494	0.0250	0.77970	0.0444	0.77196	0.0240	0.76904
0.0362	0.78337	0.0330	0.77862	0.0536	0.77077	0.0333	0.76784
0.0452	0.78218	0.0437	0.77724	0.0663	0.76960	0.0429	0.76665
0.0547	0.78097	0.0541	0.77585	0.0739	0.76829	0.0548	0.76520
0.0654	0.77960	0.0621	0.77482	0.0827	0.76720	0.0646	0.76402
0.0755	0.77834	0.0731	0.77345	0.0991	0.76523	0.0728	0.76304
0.0845	0.77722	0.0838	0.77212	0.1031	0.76478	0.0923	0.76073
0.0944	0.77602	0.0942	0.77087	0.1140	0.76349	0.1006	0.75975
0.1017	0.77517	0.1033	0.76978	0.1223	0.76253	0.1112	0.75863
0.1091	0.77428	0.1235	0.76744	0.1732	0.75691	0.1219	0.75740
0.1157	0.77350	0.1523	0.76426	0.2206	0.75206	0.1722	0.75179
0.1233	0.77266	0.1750	0.76187	0.2702	0.74732	0.2266	0.74635
0.1727	0.76719	0.2238	0.75688	0.3212	0.74277	0.2729	0.74189
0.2234	0.76202	0.2753	0.75198	0.3743	0.73827	0.3259	0.73718
0.2745	0.75715	0.3228	0.74775	0.4246	0.73432	0.3739	0.73315
0.3226	0.75287	0.3709	0.74373	0.4736	0.73070	0.4203	0.72950
0.3706	0.74886	0.4201	0.73983	0.5230	0.72724	0.4732	0.72554
0.4252	0.74458	0.4715	0.73601	0.5738	0.72389	0.5120	0.72291
0.4733	0.74089	0.5212	0.73255	0.6215	0.72091	0.5728	0.71884
0.5346	0.73677	0.5729	0.72913	0.6732	0.71784	0.6227	0.71570
0.5724	0.73430	0.6198	0.72620	0.7180	0.71527	0.6605	0.71342
0.6107	0.73190	0.6727	0.72308	0.7668	0.71258	0.7205	0.70995
0.6280	0.73086	0.7206	0.72037	0.8234	0.70965	0.7659	0.70741
0.6768	0.72799	0.7731	0.71752	0.8663	0.70735	0.8203	0.70449
0.7243	0.72535	0.8237	0.71505	0.8869	0.70627	0.8721	0.70178
0.7745	0.72266	0.8705	0.71262	0.9038	0.70535	0.8978	0.70042
0.8226	0.72019	0.8907	0.71159	0.9215	0.70448	0.9095	0.69979
0.8672	0.71737	0.9143	0.71038	0.9400	0.70350	0.9316	0.69859
0.9021	0.71565	0.9320	0.70945	0.9597	0.70247	0.9507	0.69759
0.9244	0.71449	0.9417	0.70890	0.9709	0.70189	0.9719	0.69645
0.9440	0.71351	0.9642	0.70738	0.9864	0.70103	0.9821	0.69589
0.9626	0.71249	0.9815	0.70643	0.9914	0.70075	0.9907	0.69545
0.9711	0.71199	0.9905	0.70593				
0.9853	0.71180	0.9942	0.70576				
0.9922	0.71140						

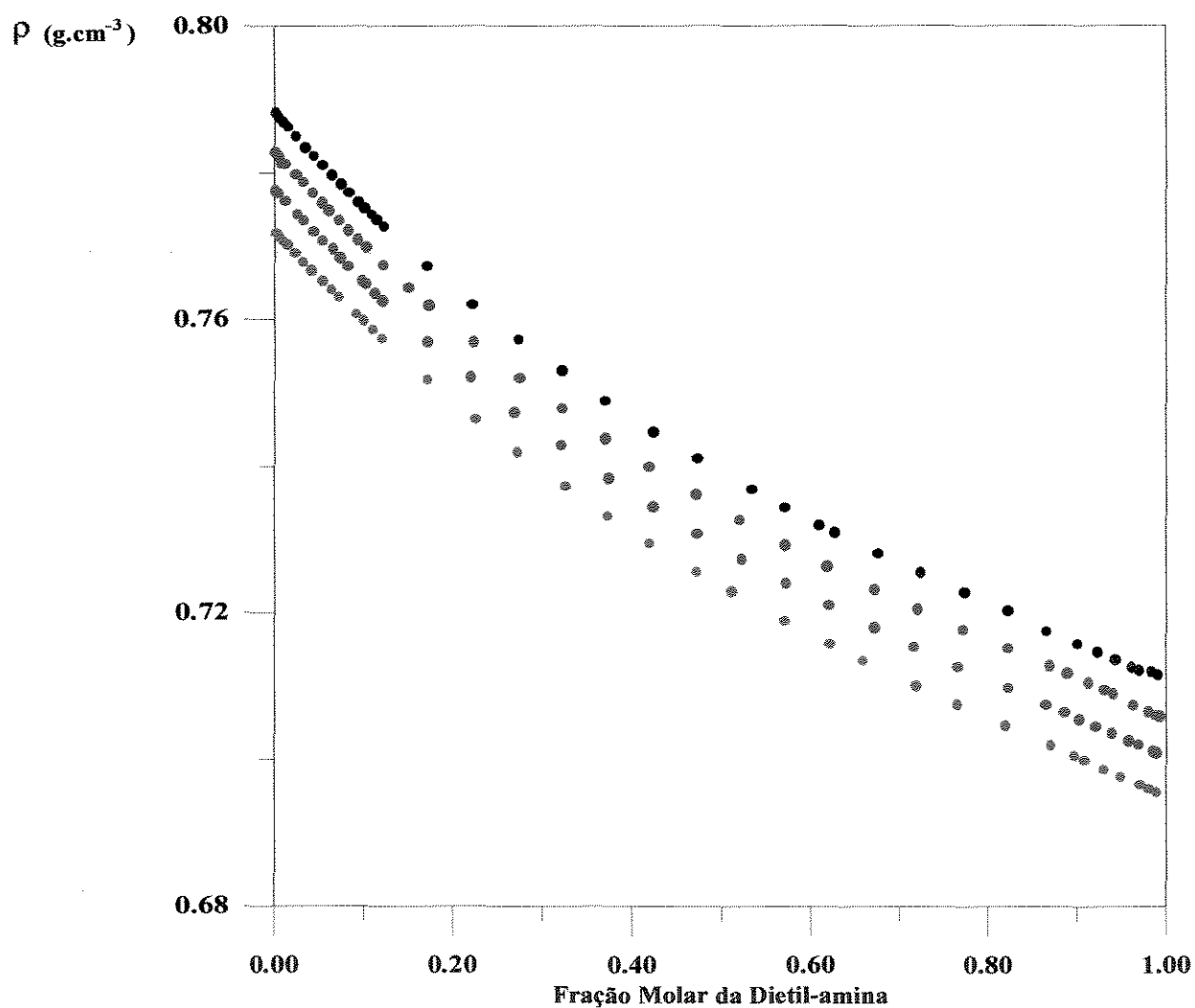


Figura 7.1 - Valores experimentais da densidade em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2).

● 288,15 K ● 293,15 K ● 298,15 K ● 303,15 K

Tabela 7.2 - Valores experimentais da densidade em função da fração molar do componente 1 do sistema *s*-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0013	0,78815	0,0018	0,78289	0,0014	0,77763	0,0022	0,77172
0,0149	0,78649	0,0033	0,78273	0,0030	0,77750	0,0040	0,77156
0,0329	0,78474	0,0066	0,78238	0,0056	0,77723	0,0057	0,77139
0,0571	0,78296	0,0084	0,78212	0,0063	0,77721	0,0132	0,77072
0,0874	0,77975	0,0097	0,78207	0,0088	0,77695	0,0170	0,77049
0,1143	0,77788	0,0137	0,78161	0,0125	0,77658	0,0236	0,76982
0,1532	0,77465	0,0227	0,78071	0,0136	0,77643	0,0250	0,76959
0,1764	0,77286	0,0301	0,77987	0,0151	0,77637	0,0275	0,76939
0,2191	0,76948	0,0337	0,77955	0,0183	0,77597	0,0371	0,76846
0,2755	0,76501	0,0485	0,77834	0,0259	0,77521	0,0479	0,76739
0,3193	0,76202	0,0536	0,77781	0,0381	0,77409	0,0534	0,76701
0,4001	0,75763	0,0700	0,77639	0,0384	0,77407	0,0701	0,76540
0,4933	0,75245	0,0959	0,77413	0,0463	0,77371	0,0972	0,76300
0,5495	0,74934	0,1235	0,77140	0,0482	0,77352	0,1273	0,76045
0,6128	0,74631	0,1470	0,76987	0,0556	0,77262	0,1485	0,75870
0,6780	0,74340	0,1950	0,76547	0,0698	0,77154	0,1868	0,75567
0,8240	0,73707	0,2516	0,76133	0,0969	0,76912	0,2257	0,75275
0,9056	0,73393	0,3083	0,75742	0,1209	0,76704	0,2667	0,74984
0,9353	0,73281	0,3429	0,75511	0,1278	0,76645	0,3300	0,74557
0,9679	0,73159	0,3806	0,75272	0,1476	0,76479	0,3786	0,74248
0,9827	0,73076	0,4263	0,74996	0,1785	0,76197	0,4080	0,74068
0,9921	0,72871	0,5080	0,74535	0,2697	0,75517	0,4252	0,73966
		0,5785	0,74137	0,3798	0,74787	0,4889	0,73593
		0,6385	0,73869	0,4260	0,74508	0,5754	0,73142
		0,7152	0,73651	0,5078	0,74052	0,5979	0,73047
		0,7906	0,73338	0,5733	0,73713	0,6681	0,72701
		0,8475	0,73111	0,6688	0,73259	0,7095	0,72530
		0,8725	0,72867	0,7204	0,73029	0,7782	0,72224
		0,9180	0,72841	0,7872	0,72734	0,8308	0,72001
		0,9386	0,72760	0,8518	0,72456	0,8705	0,71840
		0,9492	0,72719	0,9093	0,72203	0,9126	0,71671
		0,9683	0,72644	0,9351	0,72099	0,9332	0,71581
		0,9879	0,72574	0,9588	0,72026	0,9565	0,71482
		0,9912	0,72558	0,9833	0,71931	0,9800	0,71393
		0,9956	0,72540	0,9958	0,71912	0,9941	0,71337
		0,9959	0,72540			0,9951	0,71331

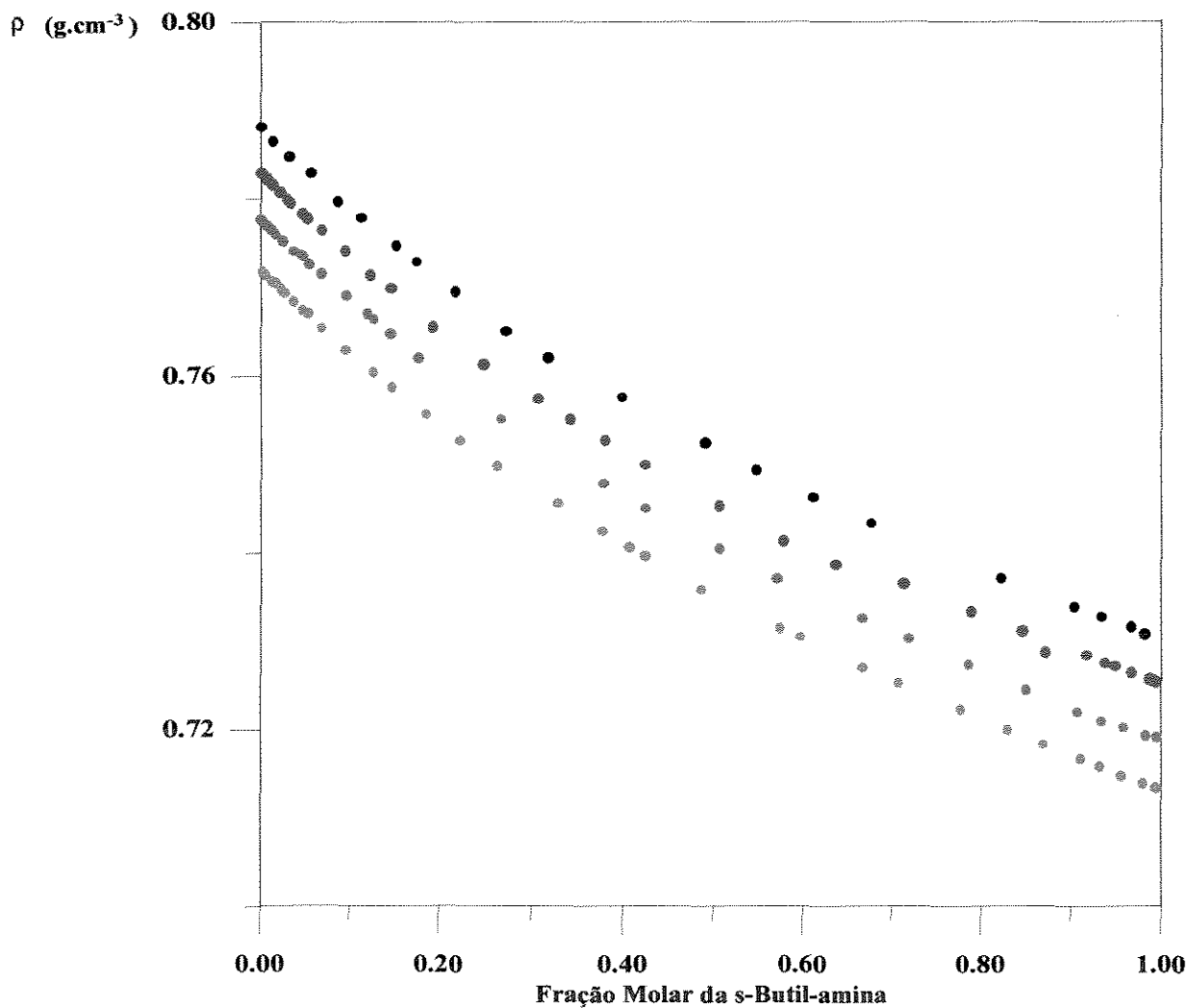


Figura 7.2 - Valores experimentais da densidade em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2).

● 288,15 K ● 293,15 K ● 298,15 K ● 303,15 K

Tabela 7.3 - Valores do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas.

x_1	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	x_1	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	x_1	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	x_1	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0017	-0,001	0,0028	-0,002	0,0019	-0,003	0,0024	-0,003
0,0055	-0,003	0,0040	-0,004	0,0052	-0,009	0,0049	-0,007
0,0104	-0,007	0,0074	-0,006	0,0130	-0,018	0,0075	-0,012
0,0124	-0,008	0,0098	-0,009	0,0265	-0,034	0,0103	-0,017
0,0159	-0,010	0,0137	-0,012	0,0328	-0,039	0,0144	-0,022
0,0244	-0,016	0,0250	-0,022	0,0444	-0,049	0,0240	-0,038
0,0362	-0,025	0,0330	-0,029	0,0536	-0,057	0,0333	-0,049
0,0452	-0,031	0,0437	-0,039	0,0663	-0,069	0,0429	-0,062
0,0547	-0,039	0,0541	-0,049	0,0739	-0,078	0,0548	-0,078
0,0654	-0,045	0,0621	-0,055	0,0827	-0,085	0,0646	-0,090
0,0755	-0,052	0,0731	-0,064	0,0991	-0,097	0,0728	-0,100
0,0845	-0,057	0,0838	-0,073	0,1031	-0,102	0,0923	-0,120
0,0944	-0,064	0,0942	-0,079	0,1140	-0,110	0,1006	-0,127
0,1017	-0,069	0,1033	-0,085	0,1223	-0,116	0,1112	-0,137
0,1091	-0,073	0,1235	-0,101	0,1732	-0,150	0,1219	-0,146
0,1157	-0,076	0,1523	-0,124	0,2206	-0,179	0,1722	-0,182
0,1233	-0,082	0,1750	-0,139	0,2702	-0,207	0,2266	-0,215
0,1727	-0,110	0,2238	-0,167	0,3212	-0,230	0,2729	-0,239
0,2234	-0,138	0,2753	-0,193	0,3743	-0,249	0,3259	-0,264
0,2745	-0,161	0,3228	-0,213	0,4246	-0,264	0,3739	-0,280
0,3226	-0,180	0,3706	-0,230	0,4736	-0,274	0,4203	-0,293
0,3706	-0,195	0,4201	-0,246	0,5230	-0,281	0,4732	-0,301
0,4252	-0,209	0,4715	-0,256	0,5738	-0,286	0,5120	-0,305
0,4733	-0,218	0,5212	-0,265	0,6215	-0,286	0,5728	-0,308
0,5346	-0,226	0,5729	-0,269	0,6732	-0,285	0,6227	-0,308
0,5724	-0,229	0,6198	-0,271	0,7180	-0,277	0,6605	-0,303
0,6107	-0,230	0,6727	-0,271	0,7668	-0,262	0,7205	-0,290
0,6280	-0,230	0,7206	-0,266	0,8234	-0,234	0,7659	-0,272
0,6768	-0,229	0,7731	-0,254	0,8663	-0,202	0,8203	-0,243
0,7246	-0,225	0,8237	-0,235	0,8869	-0,181	0,8721	-0,203
0,7745	-0,219	0,8705	-0,203	0,9038	-0,160	0,8978	-0,174
0,8226	-0,206	0,8907	-0,187	0,9215	-0,136	0,9095	-0,154
0,8672	-0,186	0,9143	-0,164	0,9400	-0,109	0,9316	-0,118
0,9021	-0,165	0,9320	-0,140	0,9597	-0,078	0,9507	-0,088
0,9244	-0,140	0,9417	-0,121	0,9709	-0,059	0,9719	-0,048
0,9440	-0,119	0,9642	-0,065	0,9864	-0,025	0,9821	-0,025
0,9626	-0,085	0,9815	-0,029	0,9914	-0,012	0,9907	-0,009
0,9711	-0,064	0,9905	-0,013				
0,9853	-0,024	0,9942	-0,005				
0,9922	-0,006						

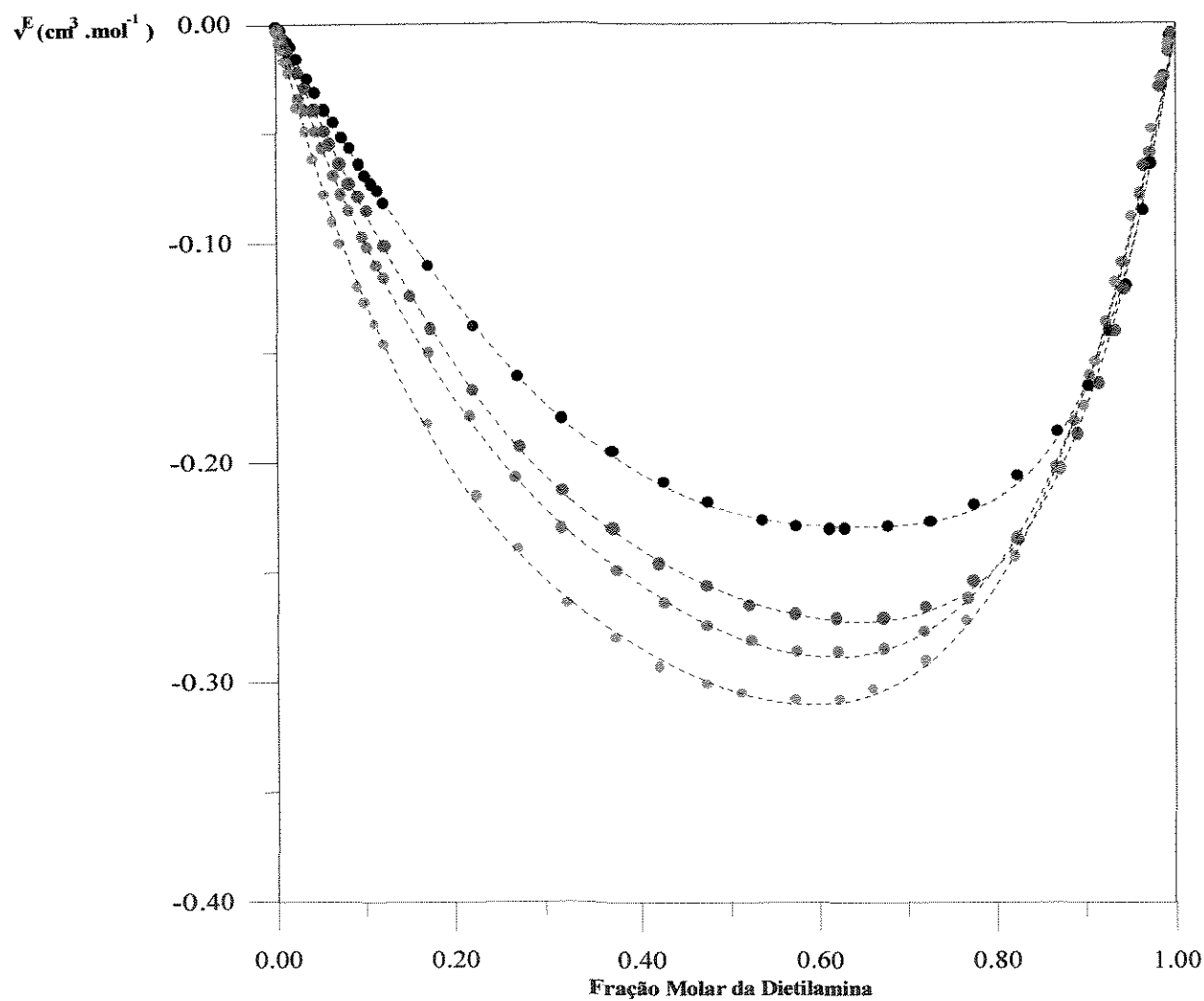


Figura 7.3 - Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2).

● 288,15 K ○ 293,15 K ◐ 298,15 K ⊗ 303,15 K.

— Redlich-Kister

Tabela 7.4 - Valores do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *s-butil-amina* (1) + *acetoneitrila* (2) para diferentes temperaturas.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0013	-0,001	0,0018	-0,001	0,0014	-0,001	0,0022	-0,002
0,0149	-0,009	0,0033	-0,002	0,0030	-0,004	0,0040	-0,005
0,0329	-0,020	0,0066	-0,004	0,0056	-0,006	0,0057	-0,007
0,0571	-0,033	0,0084	-0,005	0,0063	-0,010	0,0132	-0,015
0,0874	-0,049	0,0097	-0,006	0,0088	-0,011	0,0170	-0,019
0,1143	-0,062	0,0137	-0,010	0,0125	-0,015	0,0236	-0,023
0,1532	-0,079	0,0227	-0,017	0,0136	-0,019	0,0250	-0,027
0,1764	-0,090	0,0301	-0,022	0,0151	-0,020	0,0275	-0,032
0,2191	-0,105	0,0337	-0,027	0,0183	-0,024	0,0371	-0,039
0,2755	-0,121	0,0485	-0,037	0,0259	-0,033	0,0479	-0,048
0,3193	-0,131	0,0536	-0,042	0,0381	-0,046	0,0534	-0,057
0,4001	-0,143	0,0700	-0,053	0,0384	-0,047	0,0701	-0,068
0,4933	-0,149	0,0959	-0,070	0,0463	-0,053	0,0972	-0,089
0,5495	-0,150	0,1235	-0,084	0,0482	-0,054	0,1273	-0,111
0,6128	-0,148	0,1470	-0,100	0,0556	-0,063	0,1485	-0,125
0,6780	-0,144	0,1950	-0,122	0,0698	-0,073	0,1868	-0,148
0,8240	-0,119	0,2516	-0,145	0,0969	-0,093	0,2257	-0,173
0,9056	-0,083	0,3083	-0,158	0,1209	-0,108	0,2667	-0,190
0,9353	-0,064	0,3429	-0,165	0,1278	-0,113	0,3300	-0,213
0,9679	-0,039	0,3806	-0,171	0,1476	-0,124	0,3786	-0,224
0,9827	-0,016	0,4263	-0,177	0,1785	-0,138	0,4080	-0,229
0,9921	-0,009	0,5080	-0,182	0,2697	-0,171	0,4252	-0,231
		0,5785	-0,183	0,3798	-0,197	0,4889	-0,238
		0,6385	-0,181	0,4260	-0,205	0,5754	-0,240
		0,7152	-0,171	0,5078	-0,214	0,5979	-0,240
		0,7906	-0,152	0,5733	-0,215	0,6681	-0,234
		0,8475	-0,129	0,6699	-0,210	0,7095	-0,225
		0,8725	-0,115	0,7204	-0,199	0,7782	-0,205
		0,9180	-0,082	0,7872	-0,175	0,8308	-0,176
		0,9386	-0,063	0,8518	-0,139	0,8705	-0,151
		0,9492	-0,053	0,9093	-0,094	0,9126	-0,112
		0,9683	-0,037	0,9351	-0,069	0,9332	-0,090
		0,9879	-0,014	0,9588	-0,039	0,9565	-0,058
		0,9912	-0,008	0,9833	-0,014	0,9800	-0,024
		0,9956	-0,002	0,9958	-0,002	0,9941	-0,005
		0,9959	-0,001			0,9951	-0,001

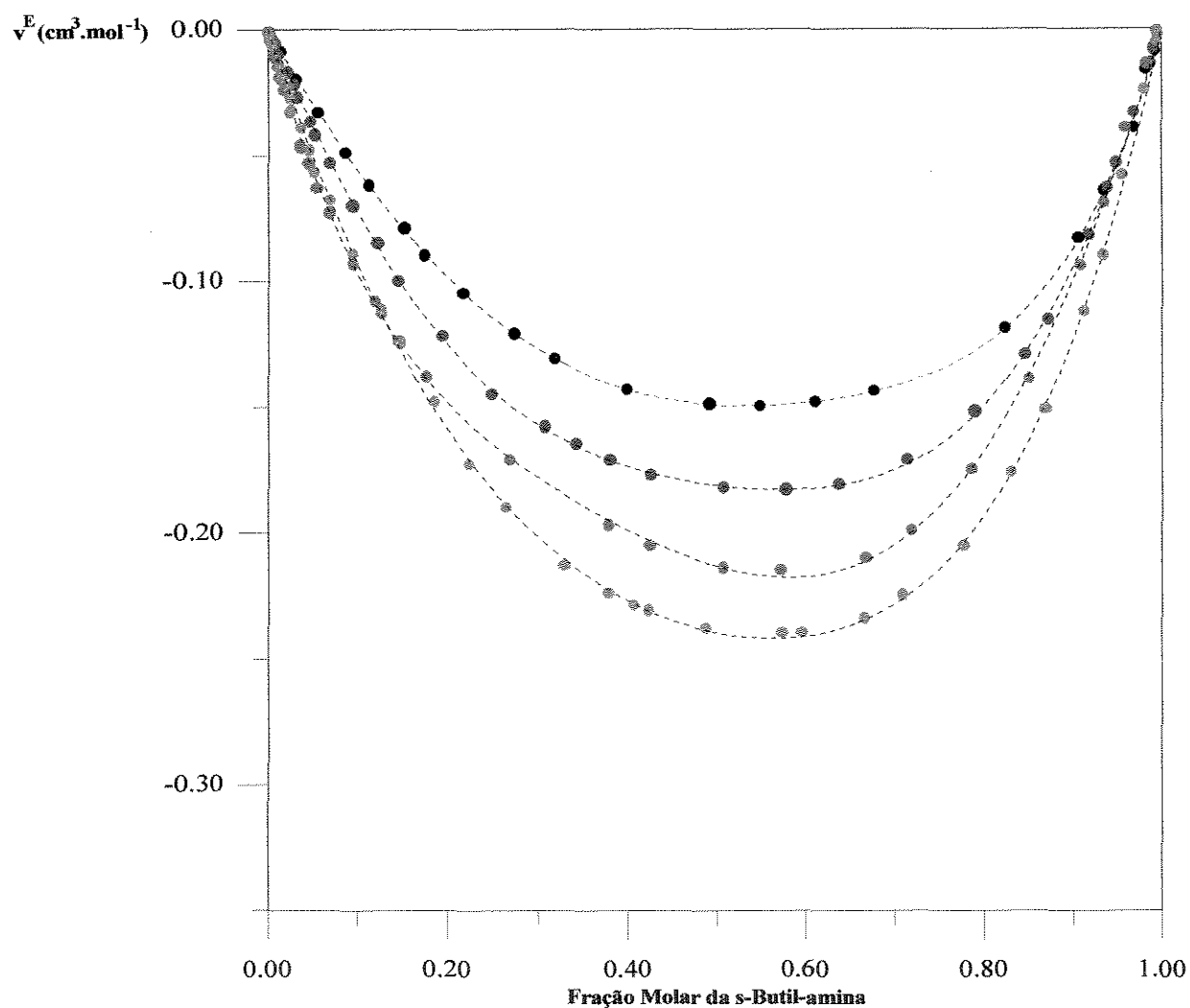


Figura 7.4 - Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2).

● 288,15 K ○ 293,15 K ◐ 298,15 K ○ 303,15 K.

--- Redlich-Kister

Tabela 7.5 - Coeficientes da equação de Redlich-Kister e desvio padrão determinados pelo método dos mínimos quadrados.

T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ (cm ³ .mol ⁻¹)
Diethyl-amina (1) + Acetonitrila (2)						
288,15	-0,597	0,045	-0,254	-0,272	-0,075	0,001
293,15	-0,725	0,090	-0,437	0,105	0,189	0,002
298,15	-0,853	0,205	-0,364	-0,286	-0,011	0,002
303,15	-0,958	0,143	-0,416	0,106	0,064	0,003
s-Butil-amina (1) + Acetonitrila (2)						
288,15	-0,889	0,223	-0,316	0,702	-0,469	0,004
293,15	-1,041	0,311	-0,544	0,485	-0,116	0,005
298,15	-1,113	0,334	-0,487	0,188	-0,093	0,002
303,15	-1,214	0,270	-0,595	-0,008	-0,039	0,004

Tabela 7.6 Parâmetros dos componentes puros utilizados nos cálculos do Modelo ERAS

Componente	T	K	S_i	P^*	v	v^*	$10^4 \cdot \alpha$	$10^4 \cdot \kappa$	Δv^*	Δh^*
Acetonitrila	288,15	0	15,19 ^b	390,1 ^f	52,07 ^f	42,31 ^f	9,7 ^f	10,5 ^f	0	0
	293,15	0	15,19 ^b	399,1 ^c	52,42	42,27 ^c	10,1 ^c	11,1 ^c	0	0
	298,15	0	15,19 ^b	408,1 ^c	52,78	42,24 ^c	10,5 ^c	11,7 ^c	0	0
	303,15	0	15,19 ^b	417,1 ^f	53,16	42,20 ^f	10,9 ^f	12,3 ^f	0	0
Dietil-amina	288,15	0,94 ^a	14,19 ^b	525,1 ^f	102,88	77,55 ^f	15,1 ^f	13,27 ^f	-4,7 ^d	-8,5 ^d
	293,15	0,89 ^d	14,19 ^b	518,1 ^d	105,07	78,69 ^d	15,2 ^d	13,99 ^d	-4,7 ^d	-8,5 ^d
	298,15	0,84 ^d	14,19 ^b	511,3 ^d	105,86	78,84 ^d	15,3 ^d	14,71 ^d	-4,7 ^d	-8,5 ^d
	303,15	0,79 ^d	14,19 ^b	503,8 ^d	106,67	79,01 ^d	15,4 ^d	15,49 ^d	-4,7 ^d	-8,5 ^d
s-Butil-amina	288,15	0,99 ^a	14,41 ^b	165,1 ^f	100,83	82,22 ^f	5,8 ^f	9,9 ^f	-2,8 ^c	-13,2 ^c
	293,15	0,97 ^c	14,41 ^b	217,4 ^c	100,96	81,60 ^c	6,9 ^c	10,5 ^c	-2,8 ^c	-13,2 ^c
	298,15	0,96 ^c	14,41 ^b	269,7 ^c	101,76	81,29 ^c	8,1 ^c	11,1 ^c	-2,8 ^c	-13,2 ^c
	303,15	0,88 ^a	14,41 ^b	322,0 ^f	102,56	80,99 ^f	9,4 ^f	11,7 ^f	-2,8 ^c	-13,2 ^c

Unidades: T (K); S_i (nm⁻¹); P^* (J.cm⁻³); v (cm³.mol⁻¹); v^* (cm³.mol⁻¹); α (K⁻¹); κ (MPa⁻¹); Δv^* (cm³.mol⁻¹), Δh^* (kJ.mol⁻¹).

^a Calculado pelo método de Nath e Bender (1981); ^b Bondi (1964); ^c Pina (1995); ^d Funke e Heintz (1989); ^e valores da n-butil-amina utilizados por Reimann e Heintz (1991); ^f interpolados.

Tabela 7.7 - Parâmetros de interação do modelo ERAS para os sistemas às temperaturas dos experimentos.

Sistemas	T (K)	K_{AB}	χ_{AB} (J.cm ⁻³)	Δv_{AB}^* (cm ³ .mol ⁻¹)
Dietil-amina + Acetonitrila	288,15	1,81	2,4	-4,1
	293,15	1,65	2,4	-4,1
	298,15	1,47	2,4	-4,1
	303,15	0,80	2,4	-4,1
s-Butil-amina + Acetonitrila	288,15	2,68	3,5	-2,3
	293,15	2,60	3,5	-2,3
	298,15	2,40	3,5	-2,3
	303,15	2,22	3,5	-2,3

Tabela 7.8 - Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS do volume excesso para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K.

x_1	v_F^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_Q^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{ERAS}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{exp}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	σ
0,0017	0,002	-0,003	-0,001	-0,001	0,0000
0,0055	0,008	-0,010	-0,002	-0,003	0,3333
0,0104	0,015	-0,019	-0,004	-0,007	0,4286
0,0124	0,017	-0,022	-0,005	-0,008	0,3750
0,0159	0,022	-0,028	-0,006	-0,010	0,4000
0,0244	0,033	-0,043	-0,010	-0,016	0,3750
0,0362	0,048	-0,063	-0,015	-0,025	0,4000
0,0452	0,059	-0,079	-0,019	-0,031	0,3871
0,0547	0,070	-0,094	-0,024	-0,039	0,3846
0,0654	0,082	-0,112	-0,030	-0,045	0,3333
0,0755	0,093	-0,128	-0,035	-0,052	0,3269
0,0845	0,100	-0,142	-0,043	-0,057	0,2456
0,0944	0,111	-0,157	-0,047	-0,064	0,2656
0,1017	0,118	-0,169	-0,050	-0,069	0,2754
0,1091	0,125	-0,180	-0,055	-0,073	0,2466
0,1157	0,130	-0,189	-0,060	-0,076	0,2105
0,1233	0,134	-0,200	-0,066	-0,082	0,1951
0,1727	0,172	-0,267	-0,095	-0,110	0,1364
0,2234	0,200	-0,326	-0,126	-0,138	0,0870
0,2745	0,218	-0,375	-0,157	-0,161	0,0248
0,3226	0,228	-0,412	-0,183	-0,180	0,0167
0,3706	0,238	-0,438	-0,200	-0,195	0,0256
0,4252	0,240	-0,457	-0,217	-0,209	0,0383
0,4733	0,236	-0,463	-0,227	-0,218	0,0413
0,5346	0,226	-0,456	-0,231	-0,226	0,0221
0,5724	0,216	-0,445	-0,229	-0,229	0,0000
0,6107	0,205	-0,428	-0,223	-0,230	0,0304
0,6280	0,199	-0,419	-0,219	-0,230	0,0478
0,6768	0,181	-0,386	-0,206	-0,229	0,1004
0,7243	0,160	-0,348	-0,187	-0,227	0,1762
0,7745	0,136	-0,299	-0,163	-0,219	0,2557
0,8226	0,111	-0,246	-0,135	-0,206	0,3447
0,8672	0,085	-0,191	-0,106	-0,186	0,4301
0,9021	0,064	-0,144	-0,080	-0,165	0,5152
0,9244	0,050	-0,113	-0,063	-0,140	0,5500
0,9440	0,037	-0,085	-0,048	-0,119	0,5966
0,9626	0,025	-0,057	-0,032	-0,085	0,6235
0,9711	0,019	-0,045	-0,025	-0,064	0,6094
0,9853	0,010	-0,023	-0,013	-0,024	0,4583
0,9922	0,005	-0,012	-0,007	-0,006	0,1667

Desvio Relativo Médio, $\bar{\sigma} = 0,2620$

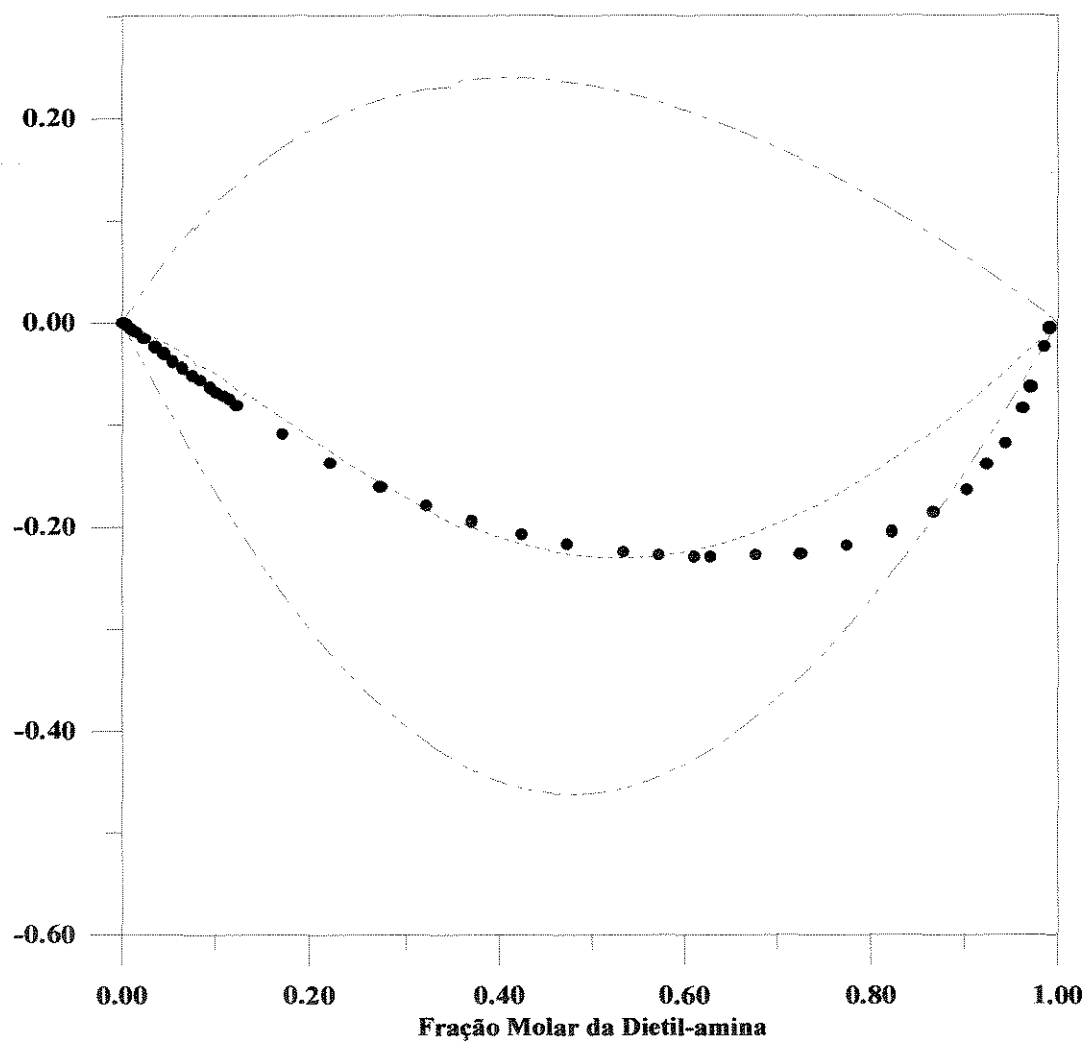
$V^E \text{ (cm}^3\text{.mol}^{-1}\text{)}$ 

Figura 7.5 - Volume excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K.

• Resultados experimentais, ——— V_F^E , V_Q^E , ——— V_{ERAS}^E

Tabela 7.9 - Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS do volume excesso para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K.

x_1	v_F^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_Q^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{ERAS}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{exp}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	σ
0,0028	0,003	-0,005	-0,002	-0,002	0,0000
0,0040	0,004	-0,007	-0,003	-0,004	0,2500
0,0074	0,008	-0,013	-0,005	-0,006	0,1667
0,0098	0,011	-0,017	-0,007	-0,009	0,2222
0,0137	0,015	-0,024	-0,009	-0,012	0,2500
0,0250	0,027	-0,044	-0,017	-0,022	0,2273
0,0330	0,033	-0,058	-0,025	-0,029	0,1379
0,0437	0,045	-0,076	-0,031	-0,039	0,2051
0,0541	0,055	-0,093	-0,038	-0,049	0,2245
0,0621	0,062	-0,106	-0,044	-0,055	0,2000
0,0731	0,069	-0,124	-0,055	-0,064	0,1406
0,0838	0,081	-0,140	-0,060	-0,073	0,1781
0,0942	0,089	-0,156	-0,067	-0,079	0,1518
0,1033	0,096	-0,170	-0,074	-0,085	0,1294
0,1235	0,110	-0,199	-0,089	-0,101	0,1188
0,1523	0,127	-0,238	-0,111	-0,124	0,1048
0,1750	0,139	-0,267	-0,128	-0,139	0,0791
0,2238	0,160	-0,322	-0,163	-0,167	0,0240
0,2753	0,173	-0,371	-0,197	-0,193	0,0207
0,3228	0,188	-0,405	-0,217	-0,213	0,0188
0,3709	0,194	-0,431	-0,237	-0,230	0,0304
0,4201	0,195	-0,447	-0,251	-0,246	0,0203
0,4715	0,193	-0,453	-0,260	-0,256	0,0156
0,5212	0,187	-0,449	-0,262	-0,265	0,0113
0,5729	0,177	-0,434	-0,257	-0,269	0,0446
0,6198	0,166	-0,413	-0,247	-0,271	0,0887
0,6727	0,150	-0,380	-0,230	-0,271	0,1513
0,7206	0,133	-0,342	-0,209	-0,266	0,2143
0,7731	0,113	-0,292	-0,180	-0,254	0,2913
0,8237	0,091	-0,238	-0,147	-0,235	0,3744
0,8705	0,068	-0,181	-0,113	-0,203	0,4433
0,8907	0,058	-0,155	-0,097	-0,187	0,4813
0,9143	0,046	-0,124	-0,078	-0,164	0,5244
0,9320	0,037	-0,100	-0,062	-0,140	0,5571
0,9417	0,032	-0,086	-0,054	-0,121	0,5537
0,9642	0,020	-0,054	-0,034	-0,065	0,4769
0,9815	0,010	-0,028	-0,018	-0,029	0,3793
0,9905	0,005	-0,014	-0,009	-0,013	0,3076
0,9942	0,003	-0,009	-0,006	-0,005	0,2000

Desvio Relativo Médio, $\bar{\sigma} = 0,2055$

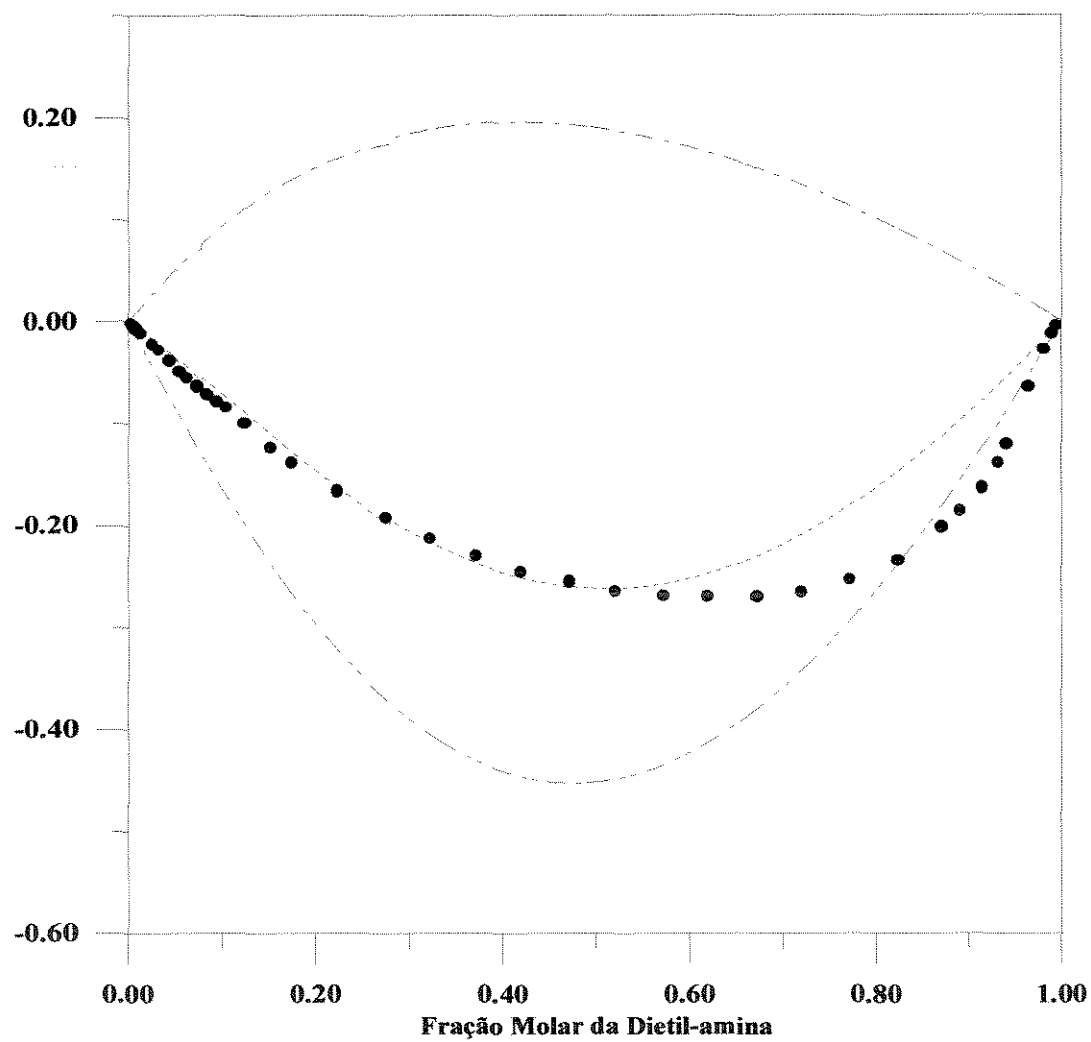
$V^E \text{ (cm}^3\text{.mol}^{-1}\text{)}$ 

Figura 7.6 - Volume excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K.

• Resultados experimentais, ——— V_F^E , — · — V_Q^E , - - - V_{ERAS}^E

Tabela 7.10 - Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS do volume excesso para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K.

x_1	v_F^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_Q^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{ERAS}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{exp}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	σ
0,0019	0,004	-0,003	0,001	-0,003	1,3333
0,0052	0,007	-0,009	-0,002	-0,009	0,7778
0,0130	0,013	-0,023	-0,010	-0,018	0,4444
0,0265	0,025	-0,046	-0,021	-0,034	0,3824
0,0328	0,029	-0,056	-0,027	-0,039	0,3077
0,0444	0,038	-0,075	-0,037	-0,049	0,2449
0,0536	0,045	-0,090	-0,045	-0,057	0,2105
0,0663	0,053	-0,110	-0,057	-0,069	0,1739
0,0739	0,058	-0,122	-0,063	-0,078	0,1923
0,0827	0,064	-0,135	-0,071	-0,085	0,1647
0,0991	0,073	-0,159	-0,086	-0,097	0,1134
0,1031	0,076	-0,165	-0,089	-0,102	0,1275
0,1140	0,081	-0,180	-0,099	-0,110	0,1000
0,1223	0,086	-0,192	-0,106	-0,116	0,0862
0,1732	0,107	-0,257	-0,149	-0,150	0,0067
0,2206	0,127	-0,308	-0,182	-0,179	0,0168
0,2702	0,139	-0,353	-0,213	-0,207	0,0290
0,3212	0,148	-0,388	-0,240	-0,230	0,0435
0,3743	0,153	-0,414	-0,261	-0,249	0,0482
0,4246	0,155	-0,428	-0,273	-0,264	0,0341
0,4736	0,153	-0,432	-0,280	-0,274	0,0219
0,5230	0,148	-0,427	-0,279	-0,281	0,0071
0,5738	0,141	-0,413	-0,272	-0,286	0,0490
0,6215	0,132	-0,392	-0,260	-0,286	0,0909
0,6732	0,120	-0,361	-0,241	-0,285	0,1544
0,7180	0,107	-0,327	-0,219	-0,277	0,2094
0,7668	0,092	-0,284	-0,191	-0,262	0,2710
0,8234	0,073	-0,226	-0,153	-0,234	0,3462
0,8663	0,057	-0,177	-0,120	-0,202	0,4059
0,8869	0,049	-0,152	-0,103	-0,181	0,4309
0,9038	0,042	-0,131	-0,089	-0,160	0,4438
0,9215	0,035	-0,108	-0,074	-0,136	0,4559
0,9400	0,027	-0,084	-0,057	-0,109	0,4771
0,9597	0,018	-0,057	-0,039	-0,078	0,5000
0,9709	0,013	-0,042	-0,028	-0,059	0,5254
0,9864	0,007	-0,020	-0,013	-0,025	0,4800
0,9914	0,004	-0,012	-0,008	-0,012	0,3333

Desvio Relativo Médio, $\bar{\sigma} = 0.2713$

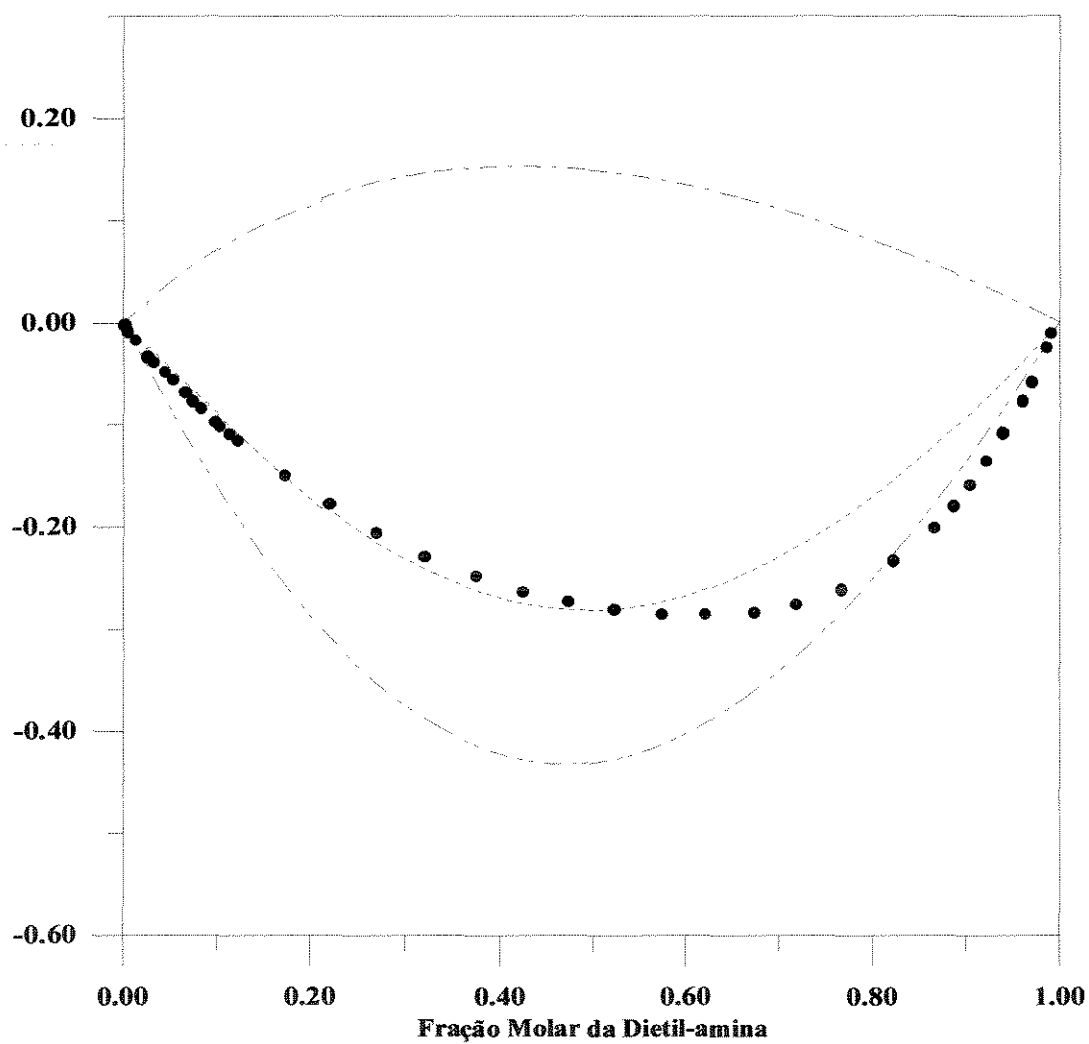
$V^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 

Figura 7.7 - Volume excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K.

● Resultados Experimentais, $--- V_F^E$, $- \cdot - V_Q^E$, $\cdots V_{ERAS}^E$

Tabela 7.11- Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS do volume excesso para o sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K.

x_1	V_F^E (cm ³ .mol ⁻¹)	V_Q^E (cm ³ .mol ⁻¹)	V_{ERAS}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	V_{exp}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	σ
0,0024	0,001	-0,005	-0,003	-0,003	0,0000
0,0049	0,003	-0,010	-0,007	-0,007	0,0000
0,0075	0,004	-0,015	-0,010	-0,012	0,1667
0,0103	0,006	-0,020	-0,014	-0,017	0,1765
0,0144	0,009	-0,028	-0,019	-0,022	0,1364
0,0240	0,014	-0,046	-0,032	-0,038	0,1579
0,0333	0,019	-0,063	-0,044	-0,049	0,1020
0,0429	0,024	-0,080	-0,056	-0,062	0,0968
0,0548	0,030	-0,101	-0,071	-0,078	0,0897
0,0646	0,034	-0,117	-0,083	-0,090	0,0778
0,0728	0,038	-0,131	-0,093	-0,100	0,0700
0,0923	0,046	-0,161	-0,115	-0,120	0,0417
0,1006	0,049	-0,174	-0,124	-0,127	0,0236
0,1112	0,053	-0,189	-0,136	-0,137	0,0073
0,1219	0,057	-0,204	-0,147	-0,146	0,0068
0,1722	0,076	-0,267	-0,191	-0,182	0,0495
0,2266	0,091	-0,322	-0,232	-0,215	0,0791
0,2729	0,099	-0,359	-0,259	-0,239	0,0837
0,3259	0,106	-0,389	-0,283	-0,264	0,0720
0,3739	0,110	-0,407	-0,297	-0,280	0,0607
0,4203	0,111	-0,416	-0,305	-0,293	0,0410
0,4732	0,110	-0,417	-0,307	-0,301	0,0199
0,5120	0,108	-0,411	-0,303	-0,305	0,0066
0,5728	0,103	-0,393	-0,290	-0,308	0,0584
0,6227	0,096	-0,370	-0,274	-0,308	0,1104
0,6605	0,090	-0,348	-0,258	-0,303	0,1485
0,7205	0,078	-0,305	-0,226	-0,290	0,2207
0,7659	0,068	-0,266	-0,198	-0,272	0,2721
0,8203	0,055	-0,214	-0,159	-0,243	0,3457
0,8721	0,041	-0,159	-0,118	-0,203	0,4187
0,8978	0,033	-0,129	-0,096	-0,174	0,4483
0,9095	0,030	-0,115	-0,086	-0,154	0,4416
0,9316	0,023	-0,088	-0,066	-0,118	0,4407
0,9507	0,017	-0,065	-0,048	-0,088	0,4545
0,9719	0,010	-0,037	-0,027	-0,048	0,4375
0,9821	0,007	-0,024	-0,017	-0,025	0,3200
0,9907	0,004	-0,012	-0,009	-0,009	0,0000

Desvio Relativo Médio, $\bar{\sigma}=0,1536$

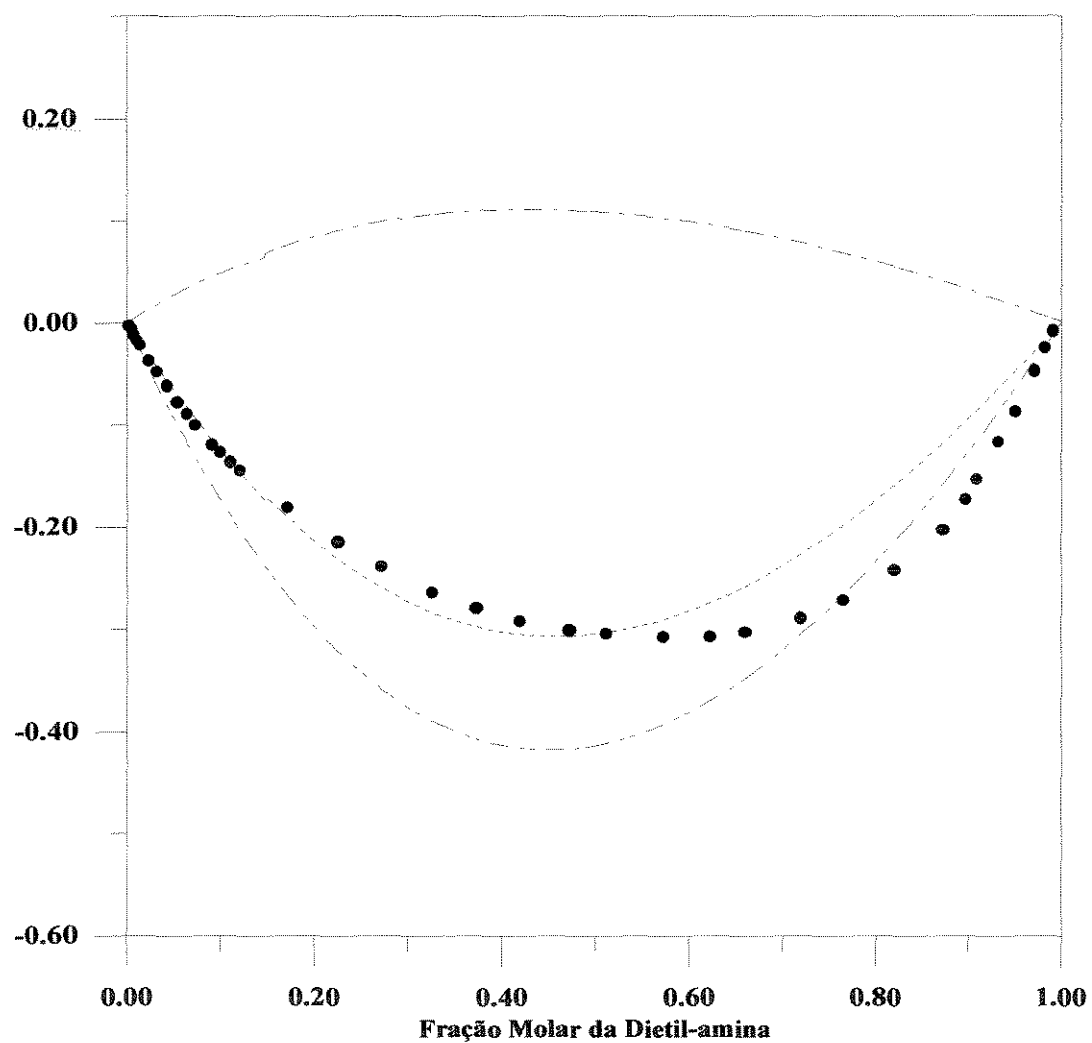
$V^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 

Figura 7.8 - Volume excesso em função da fração molar da dietil-amina do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K.

• Resultados experimentais, — V_F^E , - - - V_Q^E , - - - V_{ERAS}^E

Tabela 7.12 - Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS do volume excesso para o sistema *s-butil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 288,15 K.

x_1	v_F^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_Q^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{ERAS}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{exp}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	σ
0,0013	0,000	-0,001	-0,001	-0,001	0,0000
0,0149	0,006	-0,016	-0,009	-0,009	0,0000
0,0329	0,014	-0,034	-0,020	-0,020	0,0000
0,0571	0,024	-0,058	-0,034	-0,033	0,0303
0,0874	0,037	-0,087	-0,050	-0,049	0,0204
0,1143	0,047	-0,111	-0,064	-0,062	0,0323
0,1534	0,061	-0,143	-0,083	-0,079	0,0506
0,1764	0,068	-0,161	-0,093	-0,090	0,0333
0,2191	0,081	-0,190	-0,109	-0,105	0,0381
0,2755	0,096	-0,223	-0,127	-0,121	0,0496
0,3193	0,106	-0,242	-0,137	-0,131	0,0458
0,4001	0,119	-0,266	-0,147	-0,143	0,0280
0,4933	0,126	-0,271	-0,145	-0,149	0,0268
0,5495	0,126	-0,264	-0,137	-0,150	0,0867
0,6128	0,123	-0,247	-0,124	-0,148	0,1622
0,6780	0,115	-0,221	-0,107	-0,144	0,2569
0,8240	0,079	-0,137	-0,059	-0,119	0,5042
0,9056	0,047	-0,078	-0,030	-0,083	0,6386
0,9353	0,034	-0,054	-0,020	-0,064	0,6875
0,9679	0,018	-0,027	-0,010	-0,039	0,7436
0,9827	0,010	-0,015	-0,005	-0,016	0,6875
0,9921	0,005	-0,007	-0,002	-0,009	0,7778

Desvio Relativo Médio, $\bar{\sigma} = 0,2227$

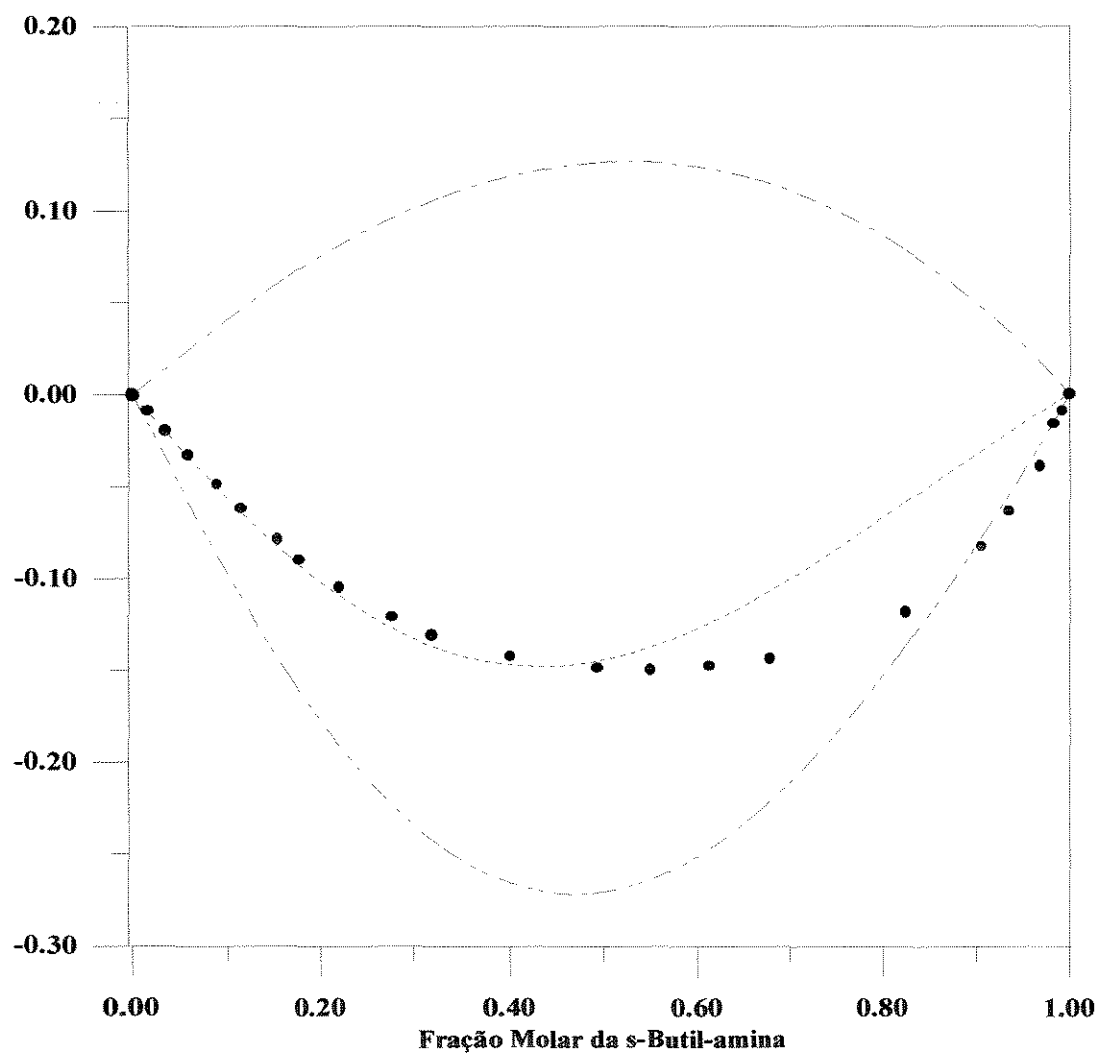
$V^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 

Figura 7.9 - Volume excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K.

● Resultados experimentais, V_F^E , V_Q^E , V_{ERAS}^E

Tabela 7.13 - Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS do volume excesso para o sistema *s-butil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 293,15 K.

x_1	v_F^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_Q^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{ERAS}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{exp}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	σ
0,0018	0,001	-0,002	-0,001	-0,001	0,0000
0,0033	0,001	-0,004	-0,002	-0,002	0,0000
0,0066	0,003	-0,007	-0,004	-0,004	0,0000
0,0084	0,003	-0,009	-0,006	-0,005	0,2000
0,0097	0,004	-0,010	-0,007	-0,006	0,1667
0,0137	0,005	-0,015	-0,009	-0,010	0,1000
0,0227	0,008	-0,024	-0,016	-0,017	0,0588
0,0301	0,011	-0,031	-0,021	-0,022	0,0455
0,0337	0,012	-0,035	-0,023	-0,027	0,1481
0,0485	0,017	-0,050	-0,033	-0,037	0,1081
0,0536	0,019	-0,055	-0,036	-0,042	0,1429
0,0700	0,024	-0,071	-0,047	-0,053	0,1132
0,0959	0,032	-0,095	-0,063	-0,070	0,1000
0,1235	0,039	-0,119	-0,080	-0,085	0,0588
0,1470	0,046	-0,139	-0,093	-0,100	0,0700
0,1950	0,057	-0,175	-0,118	-0,122	0,0328
0,2516	0,068	-0,211	-0,142	-0,145	0,0207
0,3083	0,077	-0,238	-0,161	-0,158	0,0190
0,3429	0,082	-0,251	-0,170	-0,165	0,0303
0,3806	0,085	-0,262	-0,177	-0,171	0,0351
0,4263	0,088	-0,269	-0,181	-0,177	0,0226
0,5080	0,090	-0,270	-0,180	-0,182	0,0110
0,5785	0,088	-0,257	-0,170	-0,183	0,0710
0,6385	0,083	-0,238	-0,155	-0,181	0,1436
0,7152	0,073	-0,203	-0,130	-0,171	0,2398
0,7906	0,059	-0,159	-0,100	-0,152	0,3421
0,8475	0,046	-0,121	-0,075	-0,129	0,4186
0,8725	0,040	-0,103	-0,063	-0,115	0,4522
0,9180	0,027	-0,068	-0,041	-0,082	0,5000
0,9386	0,021	-0,051	-0,031	-0,063	0,5079
0,9492	0,017	-0,043	-0,026	-0,053	0,5094
0,9683	0,011	-0,027	-0,016	-0,033	0,5152
0,9879	0,004	-0,010	-0,006	-0,014	0,5714
0,9912	0,003	-0,008	-0,004	-0,008	0,5000
0,9956	0,002	-0,004	-0,002	-0,002	0,0000
0,9959	0,002	-0,004	-0,002	-0,001	1,0000

Desvio Relativo Médio, $\bar{\sigma} = 0,1919$

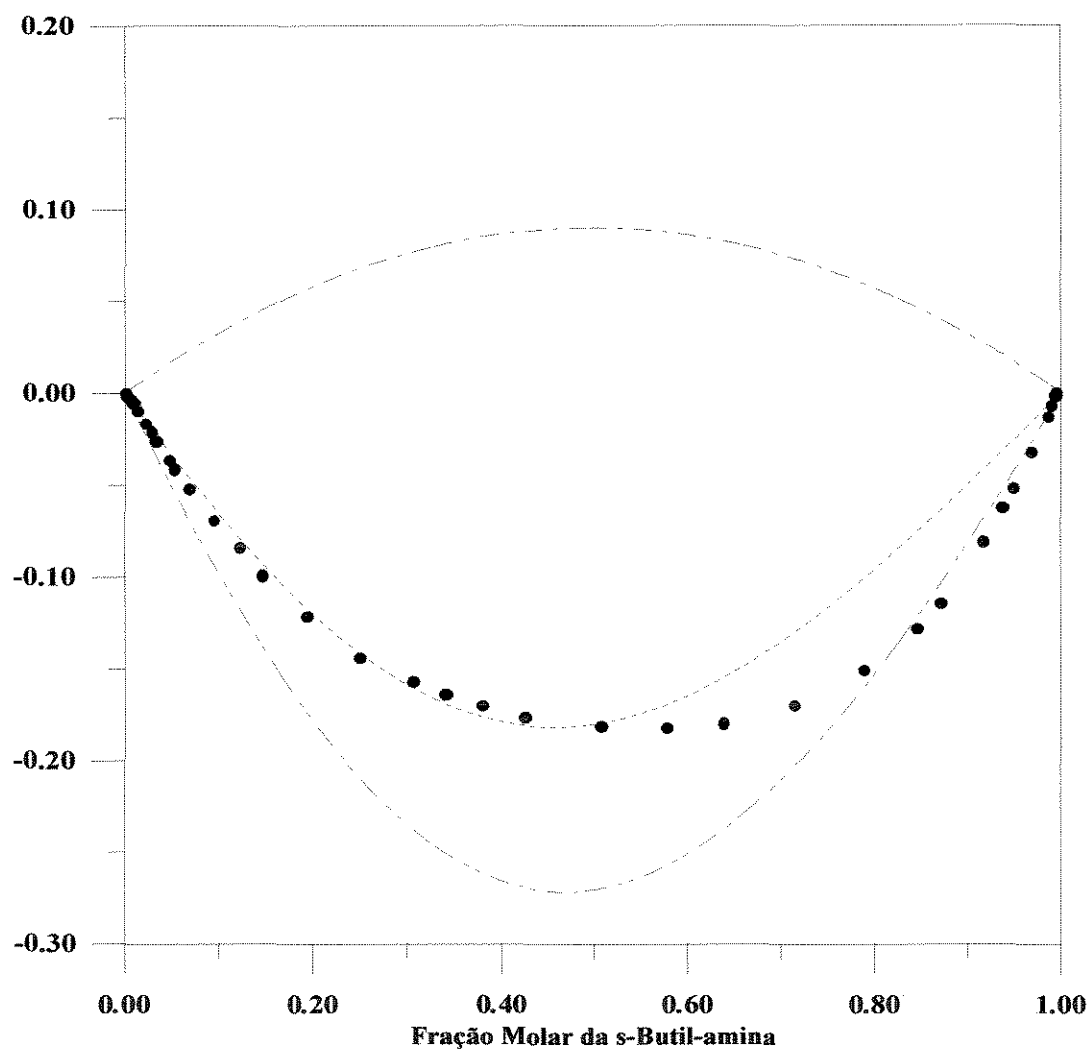
$V^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 

Figura 7.10 - Volume excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K.

● Resultados experimentais, — V_F^E , V_Q^E , -.- V_{ERAS}^E

Tabela 7.14 - Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS do volume excesso para o sistema *s-butil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 298,15 K.

x_1	v_F^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_Q^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{ERAS}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{exp}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	σ
0,0014	0,000	-0,001	0,001	-0,001	0,0000
0,0030	0,000	-0,003	-0,003	-0,004	0,2500
0,0056	0,001	-0,006	-0,005	-0,006	0,1667
0,0063	0,001	-0,007	-0,006	-0,010	0,4000
0,0088	0,002	-0,009	-0,008	-0,011	0,2727
0,0125	0,002	-0,013	-0,011	-0,015	0,2667
0,0136	0,002	-0,014	-0,012	-0,019	0,3684
0,0151	0,003	-0,016	-0,013	-0,020	0,3500
0,0183	0,003	-0,019	-0,016	-0,024	0,3333
0,0259	0,005	-0,027	-0,022	-0,033	0,3333
0,0381	0,007	-0,039	-0,032	-0,046	0,3043
0,0384	0,007	-0,039	-0,032	-0,047	0,3191
0,0463	0,012	-0,047	-0,035	-0,053	0,3396
0,0482	0,012	-0,049	-0,037	-0,054	0,3148
0,0556	0,011	-0,056	-0,045	-0,063	0,2857
0,0698	0,008	-0,070	-0,061	-0,073	0,1644
0,0969	0,017	-0,094	-0,077	-0,093	0,1720
0,1209	0,021	-0,115	-0,094	-0,108	0,1296
0,1278	0,022	-0,121	-0,099	-0,113	0,1239
0,1476	0,024	-0,137	-0,112	-0,124	0,0968
0,1785	0,028	-0,160	-0,132	-0,138	0,0435
0,2697	0,038	-0,216	-0,178	-0,171	0,0409
0,3798	0,044	-0,256	-0,211	-0,197	0,0711
0,4260	0,045	-0,263	-0,218	-0,205	0,0634
0,5078	0,046	-0,263	-0,218	-0,214	0,0187
0,5733	0,044	-0,252	-0,208	-0,215	0,0326
0,6688	0,039	-0,220	-0,181	-0,210	0,1381
0,7204	0,036	-0,196	-0,160	-0,199	0,1960
0,7872	0,029	-0,158	-0,129	-0,175	0,2629
0,8518	0,022	-0,115	-0,094	-0,139	0,3237
0,9093	0,014	-0,073	-0,059	-0,094	0,3723
0,9351	0,010	-0,053	-0,043	-0,069	0,3768
0,9588	0,007	-0,034	-0,027	-0,039	0,3077
0,9833	0,003	-0,014	-0,011	-0,014	0,2143
0,9958	0,001	-0,004	-0,003	-0,002	0,5000

Desvio Relativo Médio, $\bar{\sigma} = 0,2272$

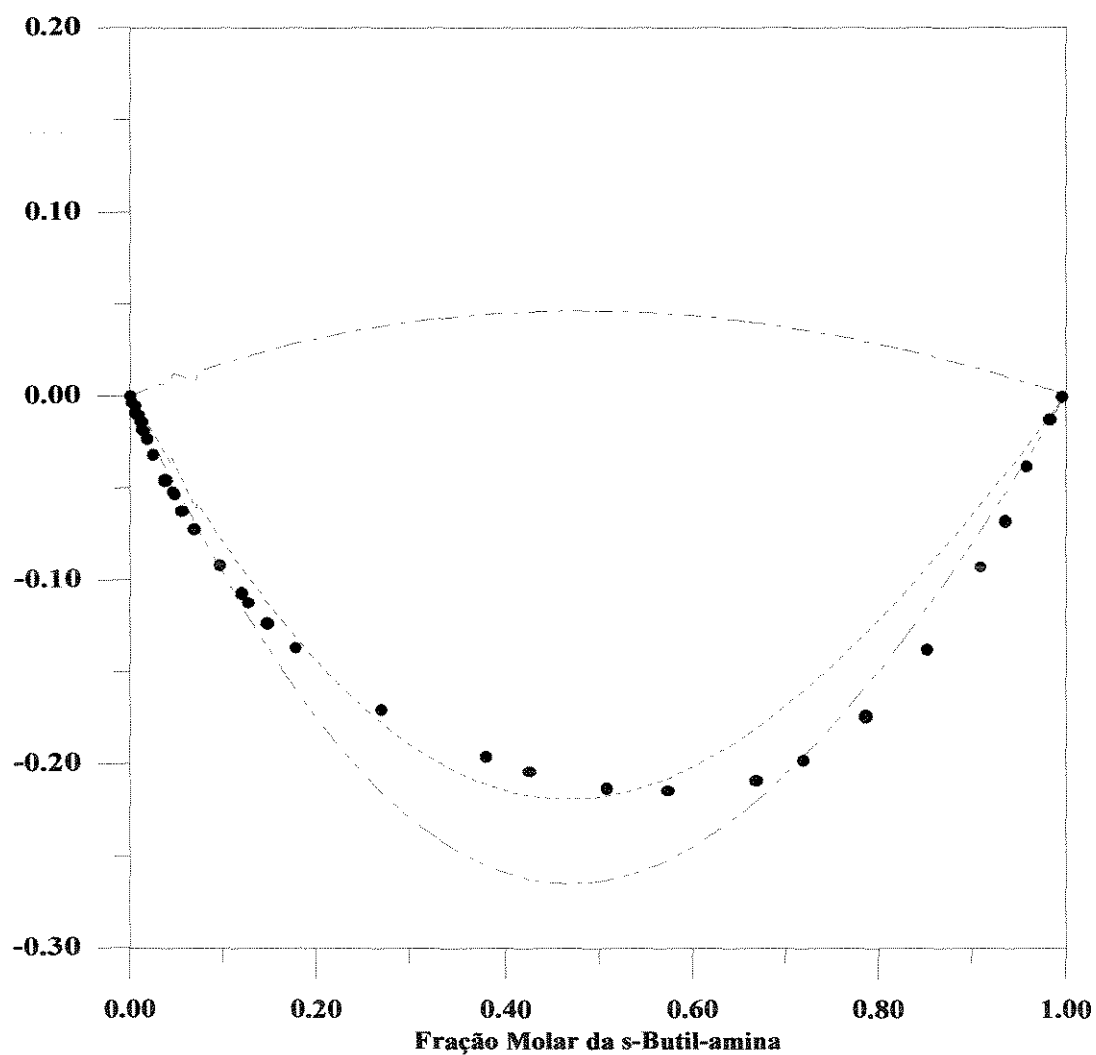
$V^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$


Figura 7.11 - Volume excesso em função da fração molar da s-butil-amina do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K.

● Resultados experimentais, — V_F^E , — V_Q^E , --- V_{ERAS}^E

Tabela 7.15 - Valores experimentais e calculados pelo modelo ERAS do volume excesso para o sistema *s-butil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) a 303,15 K.

x_1	v_F^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_Q^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{ERAS}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	v_{exp}^E (cm ³ .mol ⁻¹)	σ
0,0022	0,000	-0,002	-0,002	-0,002	0,0000
0,0040	0,000	-0,004	-0,004	-0,005	0,2000
0,0057	0,001	-0,006	-0,006	-0,007	0,1429
0,0132	0,001	-0,014	-0,013	-0,015	0,1333
0,0170	0,002	-0,018	-0,017	-0,019	0,1053
0,0236	0,002	-0,025	-0,023	-0,023	0,0000
0,0250	0,002	-0,026	-0,024	-0,027	0,1111
0,0275	0,003	-0,029	-0,027	-0,032	0,1563
0,0371	0,003	-0,039	-0,035	-0,039	0,1026
0,0479	0,004	-0,050	-0,045	-0,048	0,0625
0,0534	0,005	-0,055	-0,050	-0,057	0,1228
0,0701	0,006	-0,071	-0,065	-0,068	0,0441
0,0972	0,008	-0,097	-0,088	-0,089	0,0112
0,1273	0,011	-0,123	-0,112	-0,111	0,0090
0,1485	0,012	-0,140	-0,128	-0,125	0,0240
0,1868	0,014	-0,169	-0,154	-0,148	0,0405
0,2257	0,017	-0,194	-0,178	-0,173	0,0289
0,2667	0,018	-0,217	-0,199	-0,190	0,0474
0,3300	0,021	-0,245	-0,224	-0,213	0,0516
0,3786	0,022	-0,258	-0,237	-0,224	0,0580
0,4080	0,022	-0,264	-0,242	-0,229	0,0568
0,4252	0,023	-0,266	-0,243	-0,231	0,0519
0,4889	0,023	-0,267	-0,245	-0,238	0,0294
0,5754	0,022	-0,254	-0,232	-0,240	0,0333
0,5979	0,022	-0,248	-0,226	-0,240	0,0583
0,6681	0,020	-0,222	-0,203	-0,234	0,1325
0,7095	0,018	-0,203	-0,185	-0,225	0,1778
0,7782	0,015	-0,165	-0,150	-0,205	0,2683
0,8308	0,012	-0,131	-0,119	-0,176	0,3239
0,8705	0,010	-0,103	-0,093	-0,151	0,3841
0,9126	0,007	-0,071	-0,064	-0,112	0,4286
0,9332	0,005	-0,055	-0,050	-0,090	0,4444
0,9565	0,004	-0,036	-0,033	-0,058	0,4310
0,9800	0,002	-0,017	-0,015	-0,024	0,3750
0,9941	0,001	-0,005	-0,004	-0,005	0,2000
0,9951	0,000	-0,001	-0,001	-0,001	0,0000

Desvio Relativo Médio, $\bar{\sigma} = 0,1346$

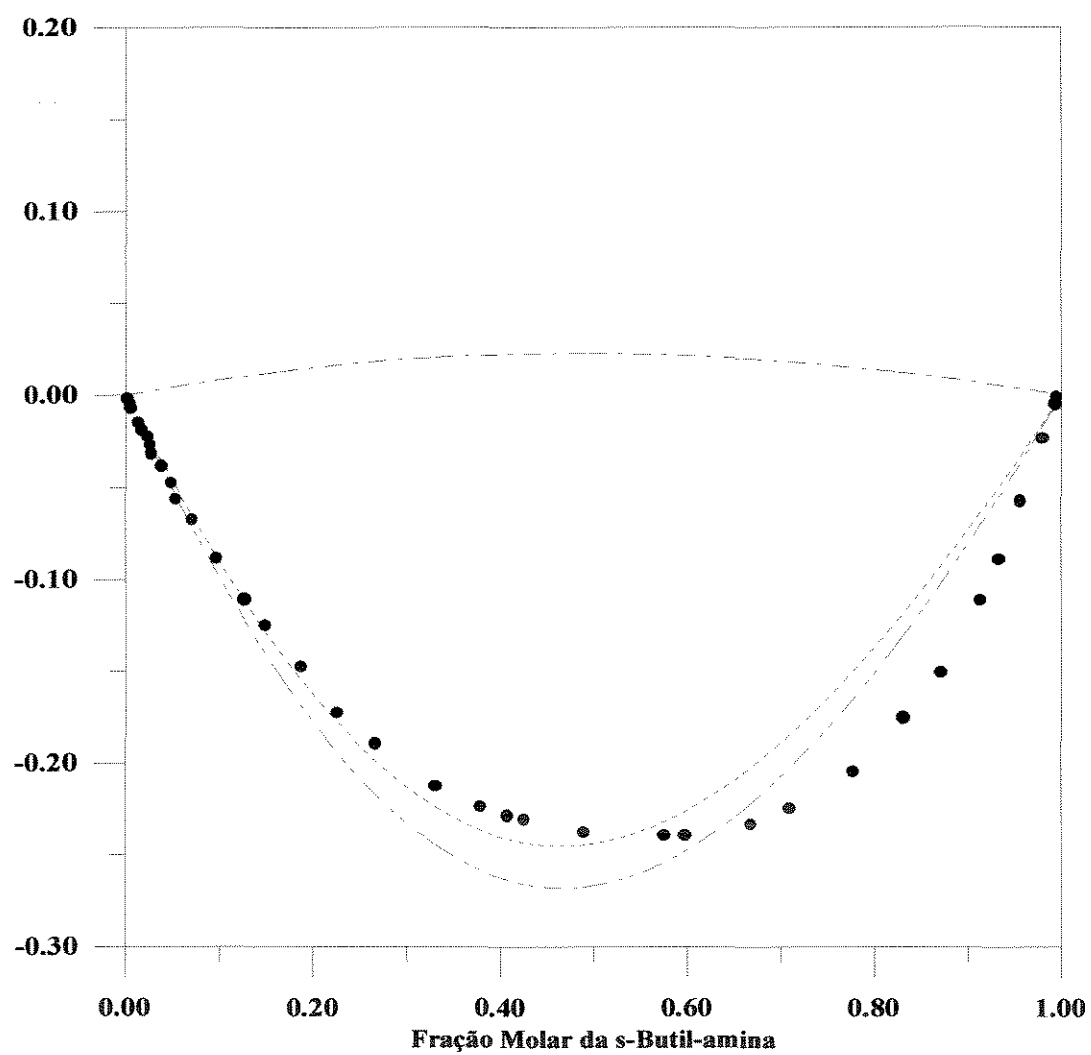
$V^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 

Figura 7.12 - Volume excesso em função da fração molar da s-butil-amina (1) do sistema s-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K.

● Resultados experimentais, $--- V_F^E$, $— V_Q^E$, $- · - V_{ERAS}^E$

8 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

8.1 - Introdução

Como mencionado anteriormente, v^E pode ser entendido como resultante da contribuição de diferentes efeitos, divididos em três tipos: físicos, químicos e estruturais.

Os efeitos físicos são decorrentes das interações físicas e envolvem, principalmente, forças de dispersão e dipolo-dipolo. Esses efeitos provocam uma contribuição positiva ao volume molar excesso. As contribuições químicas decorrem de interações específicas entre as moléculas dos componentes presentes na solução e provocam uma contribuição negativa ao v^E . As contribuições estruturais advêm das acomodações entre as moléculas presentes na solução devido à diferença nas formas e tamanhos das mesmas e, principalmente, pela diferença no volume molar e no volume livre desses componentes.

Os resultados deste trabalho foram analisados tendo por base as seguintes hipóteses: (1) aquelas relacionadas ao comportamento do volume molar excesso, isto é, efeitos físicos, químicos e estruturais; (2) nas hipóteses do modelo ERAS e pelos resultados obtidos desse modelo para v^E dos sistemas aqui estudados.

8.2 - Volume Molar Excesso

Os resultados experimentais das densidades e dos volumes molares excesso, em função da fração molar para várias temperaturas, encontram-se nas tabelas 7.1-7.4. e, através das figuras 7.1-7.4, pode-se observar o comportamento dessas duas grandezas. A tabela 7.5 apresenta os coeficiente da equação de Redlich-Kister e o desvio padrão determinados pelo método dos mínimos quadrados.

A densidade das soluções diminuíram com o aumento da temperatura e ao longo de toda faixa de composição da amina. Os valores do volume molar excesso dos sistemas foram negativos para toda faixa de composição e tornaram-se mais negativos com o aumento da temperatura. Para o sistema s-butil-amina + acetonitrila os mínimos das isotermas encontraram-se próximos a $x_1 = 0,57$. Para o sistema dietil-amina + acetonitrila os valores de v^E foram mais negativos e houve um deslocamento do mínimo para a região próxima a $x_1 = 0,62$.

Vale ressaltar que *Schafer et al (1990)* obtiveram comportamento semelhante para a densidade e para o volume molar excesso estudando o sistema n-butil-amina + acetonitrila às temperaturas de 20, 25, 30, 35 e 40 °C.

Os valores do volume molar excesso deste trabalho podem ser explicados analisando, inicialmente, as características de cada componente em seu estado puro. A s-butil-amina encontra-se auto-associada em seu estado puro, através de ligações de hidrogênio, formando trímeros monocíclicos (*Schug e Chang, 1971*). Segundo *Feney (1962)*, é provável que a dietil-amina esteja auto-associada em seu estado puro na forma de tetrâmeros. A acetonitrila, por sua vez, é um composto fortemente polar.

A adição da acetonitrila às aminas, provavelmente, levou a ruptura das ligações de hidrogênio presentes nas aminas provocando uma mudança no seu estado original, isto é, da forma de tetrâmeros e trímeros, para a forma de monômeros. Isso, possivelmente, provocaria um aumento no volume, o que levaria a valores positivos de v^E . A suposição de um possível complexo de solvatação entre a amina e a nitrila, através de ligações de hidrogênio do tipo N---H-N, poderia ocasionar uma contração no volume e, conseqüentemente, provocar valores negativos de v^E . Entretanto, através dos ensaios calorimétricos realizados para os sistemas estudados e pelos resultados obtidos por espectroscopia de infra-vermelho (*Apêndice E: Celso Davanzo 1998, comunicação pessoal*), é pouco provável que a formação do complexo tenha ocorrido.

Os efeitos predominantes que devem ter contribuído para a contração do volume foram os efeitos estruturais ocasionados, principalmente, pela diferença entre o volume molar dos componentes. O volume molar das aminas é cerca de duas vezes maior que o volume molar da acetonitrila e isso pode ter levado a uma acomodação das moléculas de tal forma que, o volume molar da solução foi menor que a soma do volume molar dos componentes puros.

Analisando os dois sistemas separadamente verificou-se que os valores de v^E diminuíram na ordem dietil-amina < s-butil-amina. Isso pode ser explicado supondo que a acomodação entre as moléculas diminuiu com a ramificação da cadeia. A dietil-amina, embora seja uma amina secundária com dois grupamentos etila ligados ao nitrogênio, não apresenta ramificação em sua cadeia. Por sua vez, a s-butil-amina apresenta um grupamento metila ramificado. Essa estrutura da s-butil-amina, possivelmente, dificultou a acomodação das moléculas entre a amina e a nitrila e, como consequência, a contração do volume para o sistema com a s-butil-amina foi menos favorável, quando comparada ao sistema contendo a dietil-amina.

Analisando o efeito da temperatura nos sistemas estudados, verificou-se que os valores do volume molar excesso tornaram-se mais negativos com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode ser entendido supondo uma melhor acomodação das moléculas e, portanto, uma maior contração do volume, com o aumento da temperatura.

8.3 - Modelo ERAS

Os resultados obtidos pelo modelo ERAS encontram-se nas tabelas 7.8-7.15. As figuras 7.5-7.12 mostram o comportamento do modelo em relação aos dados experimentais. As tabelas 7.6 e 7.7 mostram, respectivamente, os parâmetros dos componentes puros e os parâmetros de interação utilizados nos cálculos do modelo.

O volume molar excesso experimental e o calculado pelo modelo encontraram-se em boa concordância para frações molares da amina menores que 0,55. Os resultados obtidos pelo modelo revelaram que os valores observados para v^E podem ser explicados admitindo-se a auto-associação da amina e supondo-se interações específicas (solvatação) entre a acetonitrila e a amina.

Os valores de Δv_{AB}^* foram muito próximos a Δv_A^* . Já os valores das constantes de associação cruzada (K_{AB}) foram, em alguns casos, três vezes maiores que as encontradas para a amina. Com isso, presume-se que a acetonitrila atuou como melhor receptora de próton para o grupamento $-NH$ da amina do que ela própria.

8.4 - Conclusões

Os valores obtidos neste trabalho para o volume molar excesso sugerem que as contribuições estruturais predominaram sobre as contribuições físicas e as químicas.

Pelo modelo ERAS observou-se claramente que tanto as contribuições físicas quanto as químicas foram importantes para os resultados obtidos pelo modelo. Observou-se também que a constante de associação cruzada (K_{AB}) apresentou valores maiores que a constante de associação da amina K_A e, pelas hipóteses do modelo, a interação entre a amina e a nitrila foi mais forte que a interação entre as moléculas da própria amina. Entretanto, os valores de K_A e K_{AB} foram pequenos, o que pode significar que as contribuições químicas não sejam muito importantes, embora o Modelo ERAS preveja uma contribuição significativa para a parte química.

Vale ressaltar, entretanto, que somente com dados de v^E não se pode fazer qualquer afirmação taxativa a respeito de solvatação. Entretanto, um estudo sistemático do volume molar excesso juntamente com conhecimentos químicos das moléculas podem levar a suposições de interações específicas. Todavia, é sempre desejável que tais suposições sejam suportadas por outras evidências termodinâmicas, tais como, h^E e g^E , ou por evidências não-termodinâmicas como dados de espectroscopia, dentre outros.

8.5 - Sugestões Para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros sugere-se:

- *Levantar dados de h^E e g^E dos sistemas estudados neste trabalho para poder tirar melhores conclusões sobre a possibilidade da existência de interações específicas de tais sistemas uma vez que, com apenas dados do volume molar excesso, essa afirmativa torna-se precipitada.
- *Testar a aplicabilidade do modelo ERAS a dados da entalpia molar excesso dos sistemas estudados e comparar os parâmetros ajustados com os obtidos neste trabalho para v^E .
- *Estudar o comportamento do volume molar aparente das aminas e da acetonitrila com um solvente inerte e compará-lo com os resultados obtidos neste trabalho.

8.6 - Referências Bibliográficas

Schaefer, C. R.; Davolio, F.; Katz, M.; “Molar Excess Volumes of 1,4-Dioxane + Acetonitrile, n-Butylamine + Acetonitrile and n-Butylamine + 1,4-Dioxane at Different Temperatures”, *J. Sol. Chem.*, v.19, n3, p.289-299, 1990.

Schug, J. C.; Chang, W. M.; “Self-Association of Butylamines”, *J. Phys. Chem.*, v.75, n.7, p. 938-941, 1971.

Feeney, J. H.; Sutcliffe, L. H.; *J. Chem. Soc.*, 1962, 1123. Apud (*Mclure e James*, cap. 2).

APÊNDICES

A - PROPAGAÇÃO DE ERROS E CÁLCULOS DAS INCERTEZAS

A.1 - Introdução

As grandezas físicas determinadas experimentalmente têm uma incerteza intrínseca, que advém das características dos aparelhos usados na sua determinação e mesmo do experimentador.

Uma medida experimental só adquire verdadeiro significado quando acompanhada de uma indicação da sua incerteza. Os valores obtidos por medidas diretas de várias grandezas são geralmente reunidas numa fórmula para calcular um resultado final.

O resultado numérico final para v^E considerando essa grandeza como função da composição, densidade e temperatura, pode ser expresso como:

$$v^E = v^E(x_1, x_2, \rho, \rho_1, \rho_2, T) \quad (A.1)$$

onde $x_1, x_2, \rho, \rho_1, \rho_2$ e T são as medidas individuais e mutuamente independentes, e suas incertezas são dadas respectivamente por $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta \rho, \Delta \rho_1, \Delta \rho_2$ e ΔT .

Variações infinitesimais nas medidas produzem a variação dv^E no resultado final (*Shoemaker, 1989*):

$$dv^E = \frac{\partial v^E}{\partial x_1} . dx_1 + \frac{\partial v^E}{\partial x_2} . dx_2 + \frac{\partial v^E}{\partial \rho} . d\rho + \frac{\partial v^E}{\partial \rho_1} . d\rho_1 + \frac{\partial v^E}{\partial \rho_2} . d\rho_2 + \frac{\partial v^E}{\partial T} . dT \quad (A.2)$$

Se os erros forem suficientemente pequenos para que os valores das derivadas parciais não sejam afetadas pelas variações, tem-se aproximadamente:

$$\Delta v^E = \frac{\partial v^E}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1 + \frac{\partial v^E}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 + \frac{\partial v^E}{\partial \rho} \cdot \Delta \rho + \frac{\partial v^E}{\partial \rho_1} \cdot \Delta \rho_1 + \frac{\partial v^E}{\partial \rho_2} \cdot \Delta \rho_2 + \frac{\partial v^E}{\partial T} \cdot \Delta T \quad (A.3)$$

Uma expressão mais rigorosa e estatisticamente correta seria elevar a equação anterior ao quadrado e desprezar os termos cruzados, ou seja:

$$(\Delta v^E)^2 = \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_2} \right)^2 (\Delta x_2)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho} \right)^2 (\Delta \rho)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho_1} \right)^2 (\Delta \rho_1)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho_2} \right)^2 (\Delta \rho_2)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial T} \right)^2 (\Delta T)^2 \quad (A.4)$$

Tirando a raiz quadrada, a expressão final para a incerteza no volume molar excesso, Δv^E é

$$\Delta v^E = \sqrt{\left(\frac{\partial v^E}{\partial x_1} \Delta x_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_2} \Delta x_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho} \Delta \rho \right)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho_1} \Delta \rho_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho_2} \Delta \rho_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial T} \Delta T \right)^2} \quad (A.5)$$

As incertezas nas medidas foram consideradas como a metade da menor escala e, portanto, as incertezas nas densidades considerando a resolução do densímetro como $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, foram :

$$\Delta \rho = \Delta \rho_1 = \Delta \rho_2 = 5 \times 10^{-6}$$

As incertezas nas frações molares foram dadas por:

$$\Delta x_i = \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_i} \right) \Delta m_i \quad (A.6)$$

onde Δm_i foram as incertezas nas massas que, considerando a resolução da balança como sendo $1 \times 10^{-4} \text{ g}$, foram:

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

As incertezas na temperatura considerando a resolução do termistor NTC (-20 – 100⁰ C) como sendo 1×10^{-2} K, foram 5×10^{-3} K.

As derivadas parciais tendo em vista expressões do volume molar excesso e da composição como sendo respectivamente:

$$v^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (\text{A.8})$$

forma calculadas através das expressões abaixo:

$$\frac{\partial v^E}{\partial x_1} = M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial v^E}{\partial x_1} = M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial v^E}{\partial \rho} = - \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho^2} \right) \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial v^E}{\partial \rho_1} = \frac{x_1 M_1}{\rho_1^2} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial v^E}{\partial \rho_2} = \frac{x_2 M_2}{\rho_2^2} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = \frac{m_2 / M_1 \cdot M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} = \frac{m_1 / M_1 \cdot M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} \quad (\text{A.15})$$

As derivadas do volume molar excesso em função da temperatura, $\frac{\partial v^E}{\partial T}$, foram calculadas estendendo a equação de Redlich-Kister para representar v^E como uma função da temperatura e composição, considerando os coeficientes A_i como uma função polinomial da temperatura, isto é:

$$A_i(T) = \sum_{l=0}^P A_{il} T^l \quad (\text{A.16})$$

Neste trabalho uma dependência linear ou quadrática foi suficiente para a determinação dos parâmetros A_{il} .

As frações molares utilizadas para os cálculos das incertezas foram as que mais se aproximaram de 10, 50 e 90% da fração molar do componente 1 presente na solução.

Tabela A.1 - Massa molar e densidade dos componentes puros para diferentes temperaturas.

Componente	M (g.mol ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)			
		288,15 K	293,15	298,15	303,15
Acetonitrila	41,05	0,78835	0,78307	0,77777	0,77222
Dietil-amina	73,14	0,71094	0,70553	0,70028	0,69496
s-Butil-amina	73,14	0,73043	0,72441	0,71876	0,71312

Tabela A.2 - Valores da densidade das soluções para os diferentes sistemas a diferentes composições e temperaturas.

Sistema	ρ (g.ccm ⁻³)			
	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
$x_1 = 0,1$				
Dietil-amina (1) + acetonitrila (2)	0,77517	0,76978	0,76523	0,75975
s-Butil-amina (1) + acetonitrila(2)	0,77975	0,77413	0,76912	0,76300
$x_1 = 0,5$				
Dietil-amina (1) + acetonitrila (2)	0,74089	0,73255	0,72724	0,72291
s-Butil-amina (1) + acetonitrila(2)	0,75245	0,74535	0,74052	0,73593
$x_1 = 0,9$				
Dietil-amina (1) + acetonitrila (2)	0,71565	0,71159	0,70535	0,70042
s-Butil-amina (1) + acetonitrila(2)	0,73393	0,72841	0,72203	0,71671

Tabela A.3 - Valores de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$, $\frac{\partial v^E}{\partial x_2}$, $\frac{\partial v^E}{\partial \rho}$, $\frac{\partial v^E}{\partial \rho_1}$, $\frac{\partial v^E}{\partial \rho_2}$ e $\frac{\partial v^E}{\partial T}$ para o sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* para diferentes composições e temperaturas.

T	$\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$	$\frac{\partial v^E}{\partial x_2}$	$\frac{\partial v^E}{\partial \rho}$	$\frac{\partial v^E}{\partial \rho_1}$	$\frac{\partial v^E}{\partial \rho_2}$	$10^3 \cdot \frac{\partial v^E}{\partial T}$
(K)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
x₁ = 0,1						
288,15	-8,507	0,885	-73,748	14,713	59,333	-1,259
293,15	-8,677	0,904	-74,871	15,187	60,030	-3,108
298,15	-8,869	0,867	-75,534	14,783	61,130	-4,821
303,15	-8,979	0,863	-76,711	15,238	61,936	-6,672
x₁ = 0,5						
288,15	-4,180	3,342	-102,461	68,526	34,780	-5,082
293,15	-3,824	3,609	107,673	76,593	32,061	-5,558
298,15	-3,878	3,664	-109,360	78,023	32,373	-5,382
303,15	-4,064	3,637	-109,999	77,538	33,579	-5,318
x₁ = 0,9						
288,15	-0,757	5,277	-136,692	130,760	6,469	-0,645
293,15	-0,858	5,441	-137,533	130,829	7,268	-0,468
298,15	-0,743	5,418	-140,823	134,797	6,528	0,326
303,15	-0,814	5,456	-142,420	135,964	7,033	0,731

Tabela A.4 - Valores de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$, $\frac{\partial v^E}{\partial x_2}$, $\frac{\partial v^E}{\partial \rho}$, $\frac{\partial v^E}{\partial \rho_1}$, $\frac{\partial v^E}{\partial \rho_2}$ e $\frac{\partial v^E}{\partial T}$ para o sistema *s-butil-amina (1) + acetonitrila (2)* para diferentes composições e temperaturas.

T	$\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$	$\frac{\partial v^E}{\partial x_2}$	$\frac{\partial v^E}{\partial \rho}$	$\frac{\partial v^E}{\partial \rho_1}$	$\frac{\partial v^E}{\partial \rho_2}$	$10^3 \cdot \frac{\partial v^E}{\partial T}$
(K)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
x₁ = 0,1						
288,15	-6,270	0,547	-72,130	11,968	60,342	-6,706
293,15	-6,558	0,629	-76,973	13,706	63,488	-3,908
298,15	-7,192	0,700	-84,796	14,741	70,196	-0,949
303,15	-7,627	0,775	-93,049	15,893	77,343	2,023
x₁ = 0,5						
288,15	-2,846	2,476	-100,471	67,520	33,478	-5,973
293,15	-3,042	2,842	108,644	73,841	35,350	-6,118
298,15	-3,284	3,110	-117,349	78,793	39,093	-6,043
303,15	-3,367	3,287	-125,082	80,930	44,660	-6,174
x₁ = 0,9						
288,15	-0,493	3,847	-130,176	124,201	6,238	1,550
293,15	-0,464	4,313	-140,446	134,656	6,025	-0,712
298,15	-0,565	4,865	-150,076	142,968	7,355	-3,473
303,15	-0,600	5,297	-160,305	152,810	7,781	-5,940

Tabela A.5 - Valores da massa dos componentes puros, de $\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ e $\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$, e da incerteza nas frações molares para o sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g ⁻¹)	Δx_1	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g ⁻¹)	Δx_2
x₁ = 0,1						
288,15	0,6058	3,0039	0,1508	7,5 x 10 ⁻⁶	0,0304	1,5 x 10 ⁻⁶
293,15	0,6165	3,0048	0,1502	7,5 x 10 ⁻⁶	0,0308	1,5 x 10 ⁻⁶
298,15	0,4902	2,5023	0,1820	9,1 x 10 ⁻⁶	0,0357	1,8 x 10 ⁻⁶
303,15	0,4998	2,5083	0,1810	9,0 x 10 ⁻⁶	0,0361	1,8 x 10 ⁻⁶
x₁ = 0,5						
288,15	2,0017	1,2500	0,1245	6,2 x 10 ⁻⁶	0,1994	10 x 10 ⁻⁶
293,15	2,1032	1,0381	0,1240	6,2 x 10 ⁻⁶	0,2404	12 x 10 ⁻⁶
298,15	2,5112	1,2855	0,0993	5,0 x 10 ⁻⁶	0,1941	9,7 x 10 ⁻⁶
303,15	3,0005	1,6053	0,0832	4,1 x 10 ⁻⁶	0,1557	7,8 x 10 ⁻⁶
x₁ = 0,9						
288,15	3,0037	0,1830	0,0294	1,5 x 10 ⁻⁶	0,4828	2,4 x 10 ⁻⁵
293,15	2,5049	0,1725	0,0389	1,9 x 10 ⁻⁶	0,5644	2,8 x 10 ⁻⁵
298,15	3,0088	0,1798	0,0289	1,4 x 10 ⁻⁶	0,4837	2,4 x 10 ⁻⁵
303,15	3,0038	0,1919	0,0306	1,5 x 10 ⁻⁶	0,4782	2,4 x 10 ⁻⁵

Tabela A.6 – Valores da massa dos componentes puros, de $\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ e $\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$, e da incerteza nas frações molares para o sistema *s-butil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g ⁻¹)	Δx_1	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g ⁻¹)	Δx_2
x₁ = 0,1						
288,15	0,6935	4,0660	0,1150	5,7 x 10 ⁻⁶	0,0196	1,0 x 10 ⁻⁶
293,15	0,7440	3,9387	0,1184	5,9 x 10 ⁻⁶	0,0224	1,1 x 10 ⁻⁶
298,15	0,7532	3,9404	0,1216	6,1 x 10 ⁻⁶	0,0233	1,2 x 10 ⁻⁶
303,15	0,7574	3,9473	0,1245	6,2 x 10 ⁻⁶	0,0239	1,2 x 10 ⁻⁶
x₁ = 0,5						
288,15	2,8809	1,6609	0,0868	4,3 x 10 ⁻⁶	0,1505	7,5 x 10 ⁻⁶
293,15	2,8933	1,5725	0,0863	4,3 x 10 ⁻⁶	0,1588	7,9 x 10 ⁻⁶
298,15	2,8913	1,5731	0,0863	4,3 x 10 ⁻⁶	0,1586	7,9 x 10 ⁻⁶
303,15	2,6186	1,5367	0,0954	4,8 x 10 ⁻⁶	0,1626	8,1 x 10 ⁻⁶
x₁ = 0,9						
288,15	4,1814	0,2447	0,0205	1,0 x 10 ⁻⁶	0,3495	1,7 x 10 ⁻⁵
293,15	4,3165	0,2164	0,0169	0,8 x 10 ⁻⁶	0,3365	1,7 x 10 ⁻⁵
298,15	3,8229	0,2141	0,0203	1,0 x 10 ⁻⁶	0,3625	1,8 x 10 ⁻⁵
303,15	3,5039	0,1884	0,0208	1,0 x 10 ⁻⁶	0,3882	1,9 x 10 ⁻⁵

Tabela A.7 - Valores calculados da incerteza do volume molar excesso para as diferentes composições e temperaturas.

Sistemas	T/K			
	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
$x_1 = 0,1$				
Dietil-amina (1) + acetonitrila (2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$
s-Butil-amina (1) + acetonitrila (2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$
$x_1 = 0,5$				
Dietil-amina (1) + acetonitrila (2)	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$
s-Butil-amina (1) + acetonitrila (2)	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0008$
$x_1 = 0,9$				
Dietil-amina (1) + acetonitrila (2)	$\pm 0,0009$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$
s-Butil-amina (1) + acetonitrila (2)	$\pm 0,0009$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,0011$

A.2 - Referência Bibliográfica

Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W.; "Experiments in Physical Chemistry", c.II, p.56, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company

***B - VOLUMES PARCIAIS MOLARES EXCESSO E
VOLUMES MOLARES APARENTES***

Tabela B.1 - Valores do volume molar excesso, de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$ e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 288,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$\partial v^E / \partial x_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0017	-0,001	-0,745	-0,745	3x10 ⁻⁴
0,0055	-0,004	-0,737	-0,737	1x10 ⁻⁴
0,0104	-0,008	-0,727	-0,727	4x10 ⁻⁴
0,0124	-0,009	-0,724	-0,724	2x10 ⁻⁴
0,0159	-0,012	-0,717	-0,718	-0,001
0,0244	-0,018	-0,702	-0,703	-0,001
0,0362	-0,026	-0,684	-0,685	-0,001
0,0452	-0,032	-0,672	-0,674	-0,002
0,0547	-0,038	-0,660	-0,662	-0,002
0,0654	-0,045	-0,648	-0,651	-0,003
0,0755	-0,052	-0,637	-0,641	-0,004
0,0845	-0,057	-0,629	-0,633	-0,004
0,0944	-0,064	-0,620	-0,625	-0,005
0,1017	-0,068	-0,614	-0,620	-0,006
0,1091	-0,073	-0,608	-0,615	-0,007
0,1157	-0,077	-0,602	-0,609	-0,007
0,1233	-0,081	-0,596	-0,604	-0,008
0,1727	-0,110	-0,556	-0,570	-0,014
0,2234	-0,137	-0,505	-0,529	-0,024
0,2745	-0,161	-0,442	-0,482	-0,040
0,3226	-0,180	-0,372	-0,432	-0,060
0,3706	-0,196	-0,296	-0,382	-0,086
0,4252	-0,210	-0,212	-0,332	-0,120
0,4733	-0,219	-0,144	-0,295	-0,151
0,5346	-0,225	-0,075	-0,260	-0,185
0,5724	-0,228	-0,044	-0,247	-0,203
0,6107	-0,229	-0,018	-0,236	-0,218
0,6280	-0,229	-0,008	-0,232	-0,224
0,6768	-0,229	0,023	-0,222	-0,245
0,7243	-0,227	0,070	-0,208	-0,278
0,7745	-0,221	0,165	-0,184	-0,349
0,8226	-0,209	0,338	-0,149	-0,487
0,8672	-0,189	0,612	-0,108	-0,720
0,9021	-0,162	0,933	-0,071	-1,004
0,9244	-0,138	1,201	-0,047	-1,248
0,9440	-0,112	1,485	-0,029	-1,514
0,9626	-0,082	1,801	-0,015	-1,816
0,9711	-0,066	1,962	-0,009	-1,971
0,9853	-0,036	2,258	-0,003	-2,261
0,9922	-0,020	2,413	-0,001	-2,414

Tabela B.2 - Valores do volume molar excesso, de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$ e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 293,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$\partial v^E / \partial x_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0028	-0,003	-0,902	-0,902	-5x10 ⁻⁴
0,0040	-0,004	-0,901	-0,901	-4x10 ⁻⁴
0,0074	-0,007	-0,898	-0,898	-4x10 ⁻⁴
0,0098	-0,009	-0,895	-0,895	-2x10 ⁻⁴
0,0137	-0,012	-0,891	-0,891	2x10 ⁻⁴
0,0250	-0,022	-0,879	-0,879	2x10 ⁻⁴
0,0330	-0,029	-0,869	-0,869	-3x10 ⁻⁴
0,0437	-0,039	-0,856	-0,858	-0,002
0,0541	-0,047	-0,843	-0,844	-0,001
0,0621	-0,054	-0,832	-0,834	-0,002
0,0731	-0,063	-0,816	-0,819	-0,003
0,0838	-0,072	-0,801	-0,806	-0,005
0,0942	-0,080	-0,785	-0,791	-0,006
0,1033	-0,087	-0,771	-0,778	-0,007
0,1235	-0,102	-0,738	-0,749	-0,011
0,1523	-0,123	-0,688	-0,706	-0,018
0,1750	-0,138	-0,648	-0,673	-0,025
0,2238	-0,168	-0,559	-0,602	-0,043
0,2753	-0,194	-0,466	-0,532	-0,066
0,3228	-0,214	-0,385	-0,475	-0,090
0,3709	-0,231	-0,311	-0,427	-0,116
0,4201	-0,244	-0,244	-0,385	-0,141
0,4715	-0,255	-0,185	-0,353	-0,168
0,5212	-0,263	-0,135	-0,328	-0,193
0,5729	-0,269	-0,085	-0,305	-0,220
0,6198	-0,272	-0,035	-0,285	-0,250
0,6727	-0,272	0,039	-0,259	-0,298
0,7206	-0,268	0,138	-0,229	-0,367
0,7731	-0,257	0,302	-0,188	-0,490
0,8237	-0,236	0,542	-0,140	-0,682
0,8705	-0,203	0,861	-0,092	-0,953
0,8907	-0,184	1,035	-0,071	-1,106
0,9143	-0,157	1,272	-0,048	-1,320
0,9320	-0,133	1,474	-0,033	-1,507
0,9417	-0,118	1,596	-0,025	-1,621
0,9642	-0,078	1,907	-0,010	-1,917
0,9815	-0,043	2,177	-0,003	-2,180
0,9905	-0,023	2,328	-0,001	-2,329
0,9942	-0,014	2,393	-1x10 ⁻⁴	-2,393

Tabela B.3 - Valores do volume molar excesso, de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$ e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 298,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$\partial v^E / \partial x_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0019	-0,002	-1,163	-1,163	2x10 ⁻⁴
0,0052	-0,006	-1,150	-1,150	-2x10 ⁻⁵
0,0130	-0,015	-1,119	-1,119	-5x10 ⁻⁴
0,0265	-0,030	-1,067	-1,069	-0,002
0,0328	-0,036	-1,044	-1,046	-0,002
0,0444	-0,048	-1,003	-1,006	-0,003
0,0536	-0,057	-0,972	-0,977	-0,005
0,0663	-0,069	-0,930	-0,937	-0,007
0,0739	-0,076	-0,907	-0,916	-0,009
0,0827	-0,084	-0,880	-0,891	-0,011
0,0991	-0,098	-0,833	-0,848	-0,015
0,1031	-0,101	-0,821	-0,837	-0,016
0,1140	-0,110	-0,792	-0,812	-0,020
0,1223	-0,117	-0,770	-0,793	-0,023
0,1732	-0,153	-0,650	-0,690	-0,040
0,2206	-0,181	-0,555	-0,614	-0,059
0,2702	-0,207	-0,470	-0,550	-0,080
0,3212	-0,229	-0,393	-0,496	-0,103
0,3743	-0,248	-0,321	-0,449	-0,128
0,4246	-0,262	-0,259	-0,411	-0,152
0,4736	-0,273	-0,200	-0,378	-0,178
0,5230	-0,282	-0,138	-0,348	-0,210
0,5738	-0,287	-0,067	-0,316	-0,249
0,6215	-0,288	0,011	-0,284	-0,295
0,6732	-0,285	0,117	-0,247	-0,364
0,7180	-0,277	0,234	-0,211	-0,445
0,7668	-0,262	0,399	-0,169	-0,568
0,8234	-0,233	0,657	-0,117	-0,774
0,8663	-0,199	0,913	-0,077	-0,990
0,8869	-0,179	1,060	-0,059	-1,119
0,9038	-0,160	1,192	-0,045	-1,237
0,9215	-0,137	1,345	-0,031	-1,376
0,9400	-0,111	1,520	-0,020	-1,540
0,9597	-0,079	1,725	-0,009	-1,734
0,9709	-0,059	1,852	-0,005	-1,857
0,9864	-0,029	2,039	-0,001	-2,040
0,9914	-0,019	2,102	-0,001	-2,103

Tabela B.4 - Valores do volume molar excesso, de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$ e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 303,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$\partial v^E / \partial x_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0024	-0,004	-1,568	-1,568	2×10^{-4}
0,0049	-0,008	-1,549	-1,549	4×10^{-4}
0,0075	-0,012	-1,530	-1,531	-0,001
0,0103	-0,016	-1,510	-1,510	-4×10^{-4}
0,0144	-0,022	-1,480	-1,481	-0,001
0,0240	-0,036	-1,414	-1,416	-0,002
0,0333	-0,049	-1,352	-1,356	-0,004
0,0429	-0,061	-1,291	-1,297	-0,006
0,0548	-0,076	-1,219	-1,228	-0,009
0,0646	-0,088	-1,162	-1,175	-0,013
0,0728	-0,097	-1,117	-1,133	-0,016
0,0923	-0,118	-1,016	-1,040	-0,024
0,1006	-0,126	-0,976	-1,004	-0,028
0,1112	-0,137	-0,928	-0,962	-0,034
0,1219	-0,146	-0,881	-0,920	-0,039
0,1722	-0,186	-0,693	-0,760	-0,067
0,2266	-0,219	-0,538	-0,635	-0,097
0,2729	-0,241	-0,437	-0,559	-0,122
0,3259	-0,262	-0,348	-0,497	-0,149
0,3739	-0,277	-0,283	-0,454	-0,171
0,4203	-0,289	-0,228	-0,421	-0,193
0,4732	-0,299	-0,167	-0,387	-0,220
0,5120	-0,305	-0,120	-0,364	-0,244
0,5728	-0,310	-0,033	-0,324	-0,291
0,6227	-0,309	0,058	-0,287	-0,345
0,6605	-0,305	0,144	-0,256	-0,400
0,7205	-0,292	0,316	-0,204	-0,520
0,7659	-0,274	0,483	-0,161	-0,644
0,8203	-0,241	0,734	-0,109	-0,843
0,8721	-0,196	1,036	-0,063	-1,099
0,8978	-0,167	1,211	-0,043	-1,254
0,9095	-0,152	1,297	-0,035	-1,332
0,9316	-0,122	1,470	-0,021	-1,491
0,9507	-0,092	1,633	-0,011	-1,644
0,9719	-0,055	1,827	-0,004	-1,831
0,9821	-0,036	1,927	-0,002	-1,929
0,9907	-0,019	2,013	-3×10^{-4}	-2,013

Tabela B.5 - Valores do volume molar excesso, de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$ e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *s-butil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) a 288,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$\partial v^E / \partial x_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0013	-0,001	-0,608	-0,608	-2x10 ⁻⁴
0,0149	-0,009	-0,594	-0,594	-1x10 ⁻⁴
0,0329	-0,019	-0,574	-0,574	-1x10 ⁻⁴
0,0571	-0,033	-0,546	-0,548	-0,002
0,0874	-0,049	-0,509	-0,514	-0,005
0,1143	-0,062	-0,475	-0,483	-0,008
0,1534	-0,080	-0,422	-0,437	-0,015
0,1764	-0,089	-0,390	-0,410	-0,020
0,2191	-0,105	-0,331	-0,363	-0,032
0,2755	-0,121	-0,254	-0,305	-0,051
0,3193	-0,131	-0,198	-0,266	-0,068
0,4001	-0,143	-0,106	-0,207	-0,101
0,4933	-0,149	-0,027	-0,163	-0,136
0,5495	-0,150	0,009	-0,146	-0,155
0,6128	-0,148	0,044	-0,131	-0,175
0,6780	-0,144	0,085	-0,117	-0,202
0,8240	-0,119	0,300	-0,066	-0,366
0,9056	-0,084	0,596	-0,028	-0,624
0,9353	-0,064	0,757	-0,015	-0,772
0,9679	-0,035	0,977	-0,004	-0,981
0,9827	-0,020	1,093	-0,001	-1,094
0,9921	-0,010	1,172	-0,001	-1,173

Tabela B.6 - Valores do volume molar excesso, de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$ e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *s-butil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 293,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$\partial v^E / \partial x_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0018	-0,001	-0,777	-0,777	4x10 ⁻⁴
0,0033	-0,003	-0,777	-0,777	-4x10 ⁻⁴
0,0066	-0,005	-0,775	-0,775	1x10 ⁻⁴
0,0084	-0,007	-0,774	-0,774	-5x10 ⁻⁴
0,0097	-0,008	-0,773	-0,774	-0,001
0,0137	-0,011	-0,770	-0,770	-5x10 ⁻⁴
0,0227	-0,018	-0,762	-0,763	-0,001
0,0301	-0,023	-0,754	-0,754	-3x10 ⁻⁴
0,0337	-0,026	-0,750	-0,751	-0,001
0,0485	-0,037	-0,730	-0,732	-0,002
0,0536	-0,040	-0,723	-0,724	-0,001
0,0700	-0,052	-0,695	-0,698	-0,003
0,0959	-0,070	-0,646	-0,654	-0,008
0,1235	-0,087	-0,588	-0,602	-0,014
0,1470	-0,100	-0,535	-0,556	-0,021
0,1950	-0,123	-0,429	-0,468	-0,039
0,2516	-0,144	-0,314	-0,379	-0,065
0,3083	-0,159	-0,219	-0,310	-0,091
0,3429	-0,166	-0,172	-0,279	-0,107
0,3806	-0,171	-0,131	-0,252	-0,121
0,4263	-0,176	-0,092	-0,229	-0,137
0,5080	-0,182	-0,040	-0,202	-0,162
0,5785	-0,183	0,005	-0,181	-0,186
0,6385	-0,181	0,060	-0,159	-0,219
0,7152	-0,172	0,175	-0,122	-0,297
0,7906	-0,153	0,353	-0,079	-0,432
0,8475	-0,128	0,534	-0,047	-0,581
0,8725	-0,113	0,626	-0,033	-0,659
0,9198	-0,079	0,816	-0,014	-0,830
0,9386	-0,063	0,896	-0,008	-0,904
0,9492	-0,054	0,943	-0,006	-0,949
0,9683	-0,035	1,027	-0,002	-1,029
0,9879	-0,014	1,114	-0,001	-1,115
0,9912	-0,010	1,129	-1x10 ⁻⁴	-1,129
0,9956	-0,005	1,148	1x10 ⁻⁴	-1,148
0,9959	-0,005	1,150	-3x10 ⁻⁴	-1,150

Tabela B.7 - Valores do volume molar excesso, de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$ e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *s-butil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) a 298,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$\partial v^E / \partial x_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0014	-0,002	-1,297	-1,297	-2x10 ⁻⁴
0,0030	-0,004	-1,284	-1,284	-1x10 ⁻⁴
0,0056	-0,007	-1,263	-1,263	-1x10 ⁻⁴
0,0063	-0,008	-1,258	-1,258	-1x10 ⁻⁴
0,0088	-0,011	-1,238	-1,238	-1x10 ⁻⁴
0,0125	-0,016	-1,209	-1,210	-0,001
0,0136	-0,017	-1,200	-1,201	-0,001
0,0151	-0,019	-1,189	-1,190	-0,001
0,0183	-0,023	-1,165	-1,167	-0,002
0,0259	-0,031	-1,109	-1,111	-0,002
0,0381	-0,044	-1,025	-1,030	-0,005
0,0384	-0,045	-1,023	-1,029	-0,006
0,0463	-0,052	-0,972	-0,979	-0,007
0,0482	-0,054	-0,960	-0,968	-0,008
0,0556	-0,061	-0,916	-0,926	-0,010
0,0698	-0,074	-0,835	-0,851	-0,016
0,0969	-0,094	-0,701	-0,727	-0,026
0,1209	-0,110	-0,602	-0,639	-0,037
0,1278	-0,114	-0,577	-0,617	-0,040
0,1476	-0,125	-0,511	-0,561	-0,050
0,1785	-0,139	-0,426	-0,489	-0,063
0,2697	-0,170	-0,273	-0,369	-0,096
0,3798	-0,195	-0,190	-0,313	-0,123
0,4260	-0,203	-0,161	-0,295	-0,134
0,5078	-0,214	-0,095	-0,261	-0,166
0,5733	-0,218	-0,013	-0,224	-0,211
0,6688	-0,211	0,165	-0,156	-0,321
0,7204	-0,199	0,290	-0,118	-0,408
0,7872	-0,174	0,479	-0,072	-0,551
0,8518	-0,136	0,683	-0,035	-0,718
0,9093	-0,092	0,870	-0,013	-0,883
0,9351	-0,068	0,952	-0,006	-0,958
0,9588	-0,045	1,026	-0,003	-1,029
0,9833	-0,019	1,100	-0,001	-1,101
0,9958	-0,005	1,135	-2x10 ⁻⁴	-1,135

Tabela B.8 - Valores do volume molar excesso, de $\frac{\partial v^E}{\partial x_1}$ e dos volumes parciais molares excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *s-butil-amina (1) + acetonitrila(2)* a 303,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$\partial v^E / \partial x_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{v}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0022	-0,003	-1,178	-1,178	-4x10 ⁻⁴
0,0040	-0,005	-1,170	-1,170	-3x10 ⁻⁴
0,0057	-0,007	-1,161	-1,161	-4x10 ⁻⁴
0,0132	-0,015	-1,126	-1,126	-1x10 ⁻⁴
0,0170	-0,020	-1,109	-1,110	-0,001
0,0236	-0,027	-1,079	-1,081	-0,002
0,0250	-0,028	-1,073	-1,074	-0,001
0,0275	-0,031	-1,062	-1,064	-0,002
0,0371	-0,041	-1,020	-1,023	-0,003
0,0479	-0,052	-0,976	-0,981	-0,005
0,0534	-0,057	-0,953	-0,959	-0,006
0,0701	-0,072	-0,889	-0,899	-0,010
0,0972	-0,095	-0,794	-0,812	-0,018
0,1273	-0,118	-0,699	-0,728	-0,029
0,1485	-0,132	-0,638	-0,675	-0,037
0,1868	-0,154	-0,540	-0,593	-0,053
0,2257	-0,174	-0,454	-0,526	-0,072
0,2667	-0,191	-0,376	-0,467	-0,091
0,3300	-0,211	-0,274	-0,395	-0,121
0,3786	-0,223	-0,209	-0,353	-0,144
0,4080	-0,228	-0,173	-0,330	-0,157
0,4252	-0,231	-0,154	-0,320	-0,166
0,4889	-0,239	-0,084	-0,282	-0,198
0,5754	-0,242	0,014	-0,236	-0,250
0,5979	-0,241	0,042	-0,224	-0,266
0,6681	-0,235	0,148	-0,186	-0,334
0,7095	-0,227	0,228	-0,161	-0,389
0,7782	-0,206	0,404	-0,116	-0,520
0,8308	-0,180	0,590	-0,080	-0,670
0,8705	-0,153	0,770	-0,053	-0,823
0,9126	-0,116	1,005	-0,028	-1,033
0,9332	-0,093	1,141	-0,017	-1,158
0,9565	-0,065	1,311	-0,008	-1,319
0,9800	-0,032	1,504	-0,002	-1,506
0,9941	-0,010	1,631	-4x10 ⁻⁴	-1,631
0,9951	-0,008	1,641	4x10 ⁻⁵	-1,641

Tabela B.9 - Volume molar aparente da dietil-amina em função da sua fração molar do sistema *dietil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) para diferentes temperaturas.

x_1	V_{ϕ} (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_{ϕ} (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_{ϕ} (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_{ϕ} (cm ³ .mol ⁻¹)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0017	102,28	0,0028	104,35	0,0019	104,28	0,0024	105,42
0,0055	102,31	0,0040	104,07	0,0052	104,12	0,0049	105,24
0,0104	102,19	0,0074	104,26	0,0130	104,47	0,0075	105,07
0,0124	102,21	0,0098	104,15	0,0265	104,57	0,0103	105,02
0,0159	102,23	0,0137	104,19	0,0328	104,67	0,0144	105,14
0,0244	102,20	0,0250	104,19	0,0444	104,75	0,0240	105,09
0,0362	102,17	0,0330	104,19	0,0536	104,79	0,0333	105,20
0,0452	102,17	0,0437	104,18	0,0663	104,81	0,0429	105,23
0,0547	102,15	0,0541	104,19	0,0739	104,80	0,0548	105,25
0,0654	102,17	0,0621	104,21	0,0827	104,83	0,0646	105,28
0,0755	102,17	0,0731	104,22	0,0991	104,88	0,0728	105,30
0,0845	102,18	0,0838	104,22	0,1031	104,87	0,0923	105,37
0,0944	102,18	0,0942	104,26	0,1140	104,90	0,1006	105,41
0,1017	102,18	0,1033	104,27	0,1223	104,91	0,1112	105,44
0,1091	102,19	0,1235	104,28	0,1732	104,99	0,1219	105,48
0,1157	102,20	0,1523	104,28	0,2206	105,05	0,1722	105,62
0,1233	102,20	0,1750	104,27	0,2702	105,09	0,2266	105,73
0,1727	102,23	0,2238	104,32	0,3212	105,14	0,2729	105,80
0,2234	102,25	0,2753	104,36	0,3743	105,20	0,3259	105,87
0,2745	102,28	0,3228	104,40	0,4246	105,24	0,3739	105,93
0,3226	102,31	0,3709	104,44	0,4736	105,29	0,4203	105,98
0,3706	102,34	0,4201	104,48	0,5230	105,33	0,4732	106,04
0,4252	102,37	0,4715	104,53	0,5738	105,37	0,5120	106,07
0,4733	102,44	0,5212	104,56	0,6215	105,40	0,5728	106,12
0,5346	102,45	0,5729	104,60	0,6732	105,44	0,6227	106,17
0,5724	102,47	0,6198	104,63	0,7180	105,48	0,6605	106,20
0,6107	102,49	0,6727	104,67	0,7668	105,52	0,7205	106,26
0,6280	102,50	0,7206	104,70	0,8234	105,57	0,7659	106,31
0,6768	102,53	0,7731	104,74	0,8663	105,62	0,8203	106,37
0,7243	102,56	0,8237	104,76	0,8869	105,65	0,8721	106,43
0,7745	102,59	0,8705	104,81	0,9038	105,67	0,8978	106,47
0,8226	102,62	0,8907	104,83	0,9215	105,70	0,9095	106,49
0,8672	102,74	0,9143	104,87	0,9400	105,73	0,9316	106,53
0,9021	102,77	0,9320	104,89	0,9597	105,77	0,9507	106,57
0,9244	102,81	0,9417	104,92	0,9709	105,79	0,9719	106,61
0,9440	102,83	0,9642	105,01	0,9864	105,82	0,9821	106,63
0,9626	102,87	0,9815	105,04	0,9914	105,84	0,9907	106,65
0,9711	102,89	0,9905	105,06				
0,9853	102,84	0,9942	105,07				
0,9922	102,86						

Tabela B.10 - Volume molar aparente da acetonitrila em função da fração molar do componente 1 do sistema dietil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas.

x_1	V_{ϕ} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	x_1	V_{ϕ} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	x_1	V_{ϕ} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	x_1	V_{ϕ} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0078	51,29	0,0058	51,56	0,0086	51,38	0,0093	52,18
0,0147	50,43	0,0095	51,06	0,0136	50,94	0,0179	51,75
0,0289	49,87	0,0185	50,86	0,0291	50,75	0,0281	51,44
0,0374	49,81	0,0358	50,61	0,0403	50,84	0,0493	51,37
0,0560	49,96	0,0583	50,33	0,0600	50,96	0,0684	51,43
0,0756	50,23	0,0680	50,35	0,0785	51,05	0,0905	51,45
0,0979	50,40	0,0857	50,49	0,0962	51,12	0,1022	51,44
0,1328	50,68	0,1093	50,70	0,1131	51,18	0,1279	51,56
0,1774	50,91	0,1295	50,84	0,1337	51,27	0,1797	51,80
0,2255	51,10	0,1763	51,08	0,1766	51,45	0,2341	51,99
0,2757	51,24	0,2269	51,31	0,2332	51,66	0,2795	52,11
0,3232	51,36	0,2794	51,48	0,2820	51,80	0,3395	52,25
0,3720	51,45	0,3273	51,60	0,3268	51,91	0,3773	52,33
0,3893	51,48	0,3802	51,72	0,3785	52,03	0,4272	52,43
0,4276	51,53	0,4271	51,80	0,4262	52,11	0,4880	52,52
0,4654	51,58	0,4788	51,88	0,4770	52,19	0,5268	52,59
0,5267	51,65	0,5285	51,94	0,5264	52,26	0,5797	52,65
0,5748	51,70	0,5799	52,00	0,5754	52,32	0,6261	52,71
0,6294	51,76	0,6291	52,06	0,6257	52,38	0,6741	52,77
0,6774	51,80	0,6772	52,11	0,6788	52,44	0,7271	52,83
0,7255	51,85	0,7247	52,16	0,7298	52,49	0,7734	52,88
0,7766	51,89	0,7762	52,21	0,7794	52,55	0,8278	52,94
0,8273	51,94	0,8250	52,26	0,8268	52,60	0,8781	52,99
0,8767	51,97	0,8477	52,28	0,8777	52,64	0,8888	53,00
0,8843	51,98	0,8765	52,31	0,8860	52,65	0,8994	53,03
0,8909	51,99	0,8967	52,33	0,8969	52,66	0,9077	53,04
0,8983	51,99	0,9058	52,34	0,9009	52,67	0,9272	53,06
0,9056	52,00	0,9162	52,34	0,9173	52,68	0,9354	53,07
0,9155	52,01	0,9269	52,35	0,9261	52,69	0,9452	53,09
0,9245	52,01	0,9379	52,36	0,9337	52,70	0,9571	53,10
0,9346	52,02	0,9459	52,37	0,9464	52,72	0,9667	53,12
0,9453	52,03	0,9563	52,38	0,9556	52,73	0,9760	53,13
0,9548	52,04	0,9670	52,39	0,9672	52,74	0,9856	53,15
0,9638	52,04	0,9750	52,40	0,9735	52,74	0,9897	53,15
0,9756	52,05	0,9863	52,41	0,9870	52,76	0,9925	53,16
0,9841	52,06	0,9902	52,41	0,9948	52,77	0,9951	53,16
0,9876	52,06	0,9926	52,41	0,9981	52,77	0,9976	53,17
0,9896	52,06	0,9960	52,41				
0,9945	52,07	0,9972	52,42				
0,9983	52,07						

Tabela B.11 - Volume molar aparente da *s*-butil-amina em função da sua fração molar do sistema *s*-butil-amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas.

x_1	V_ϕ (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_ϕ (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_ϕ (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_ϕ (cm ³ .mol ⁻¹)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0013	99,64	0,0018	100,53	0,0014	101,06	0,0022	101,65
0,0149	99,48	0,0033	100,47	0,0030	100,45	0,0040	101,31
0,0329	99,58	0,0066	100,47	0,0056	100,71	0,0057	101,34
0,0571	99,48	0,0084	100,27	0,0063	100,19	0,0132	101,41
0,0874	99,51	0,0097	100,46	0,0088	100,53	0,0170	101,44
0,1143	99,51	0,0137	100,13	0,0125	100,58	0,0236	101,58
0,1532	99,54	0,0227	100,11	0,0136	100,30	0,0250	101,47
0,1764	99,55	0,0301	100,37	0,0151	100,45	0,0275	101,38
0,2191	99,57	0,0337	100,30	0,0183	100,39	0,0371	101,50
0,2755	99,75	0,0485	100,10	0,0259	100,45	0,0479	101,56
0,3193	99,78	0,0536	100,30	0,0381	100,52	0,0534	101,48
0,4001	99,69	0,0700	100,11	0,0384	100,50	0,0701	101,59
0,4933	99,75	0,0959	100,13	0,0463	100,60	0,0972	101,65
0,5495	99,81	0,1235	100,39	0,0482	100,62	0,1273	101,69
0,6128	99,84	0,1470	100,18	0,0556	100,65	0,1485	101,72
0,6780	99,87	0,1950	100,48	0,0698	100,70	0,1868	101,77
0,8240	100,00	0,2516	100,50	0,0969	100,78	0,2257	101,81
0,9056	100,06	0,3083	100,54	0,1209	100,85	0,2667	101,85
0,9353	100,08	0,3429	100,57	0,1278	100,86	0,3300	101,92
0,9679	100,11	0,3806	100,60	0,1476	100,90	0,3786	101,97
0,9827	100,16	0,4263	100,63	0,1785	101,01	0,4080	102,00
0,9921	100,40	0,5080	100,69	0,2697	101,13	0,4252	102,02
		0,5785	100,73	0,3798	101,25	0,4889	102,10
		0,6385	100,79	0,4260	101,28	0,5754	102,17
		0,7152	100,62	0,5078	101,34	0,5979	102,16
		0,7906	100,67	0,5733	101,39	0,6681	102,23
		0,8475	100,71	0,6688	101,45	0,7095	102,24
		0,8725	100,94	0,7204	101,49	0,7782	102,31
		0,9180	100,76	0,7872	101,55	0,8308	102,36
		0,9386	100,78	0,8518	101,62	0,8705	102,40
		0,9492	100,79	0,9093	101,70	0,9126	102,44
		0,9683	100,82	0,9351	101,73	0,9332	102,48
		0,9879	100,83	0,9588	101,73	0,9565	102,51
		0,9912	100,84	0,9833	101,75	0,9800	102,53
		0,9956	100,84	0,9958	101,73	0,9941	102,55
		0,9959	100,84			0,9951	102,56

Tabela B.12 - Volume molar aparente da acetonitrila em função da fração molar do componente 1 do sistema *s*-butil-amina(1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas.

x_1	V_{ϕ} (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_{ϕ} (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_{ϕ} (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	V_{ϕ} (cm ³ .mol ⁻¹)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0079	50,94	0,0041	52,18	0,0042	52,31	0,0049	52,97
0,0173	51,16	0,0044	51,97	0,0167	51,94	0,0059	52,33
0,0321	50,87	0,0088	51,51	0,0412	51,83	0,0200	51,98
0,0647	51,10	0,0121	51,26	0,0649	51,72	0,0435	51,85
0,0944	51,21	0,0317	51,38	0,0907	51,75	0,0668	51,83
0,1760	51,41	0,0508	51,38	0,1482	51,85	0,0874	51,90
0,3220	51,65	0,0614	51,40	0,2128	51,96	0,1295	52,01
0,3872	51,71	0,0820	51,43	0,2796	52,07	0,1692	52,14
0,4505	51,76	0,1275	51,53	0,3312	52,14	0,2218	52,25
0,5067	51,78	0,1525	51,58	0,4267	52,27	0,2905	52,40
0,5999	51,84	0,2094	51,70	0,4922	52,34	0,3319	52,48
0,6807	51,89	0,2848	51,83	0,5740	52,42	0,4021	52,58
0,7245	51,92	0,3615	51,93	0,6202	52,46	0,4246	52,62
0,7809	51,94	0,4215	51,99	0,7303	52,54	0,5111	52,72
0,8236	51,95	0,4920	52,06	0,8215	52,62	0,5748	52,78
0,8468	51,97	0,5737	52,12	0,8524	52,62	0,5920	52,79
0,8857	51,99	0,6194	52,15	0,8722	52,63	0,6214	52,82
0,9126	52,04	0,6571	52,18	0,8791	52,64	0,6700	52,86
0,9429	52,03	0,6917	52,20	0,9031	52,66	0,7333	52,92
0,9671	52,07	0,7484	52,23	0,9302	52,68	0,7743	52,96
0,9851	52,09	0,8050	52,28	0,9444	52,71	0,8132	53,00
0,9987	52,07	0,8530	52,31	0,9518	52,71	0,8515	53,03
		0,8765	52,33	0,9537	52,71	0,8727	53,05
		0,9041	52,35	0,9616	52,74	0,9028	53,08
		0,9300	52,37	0,9619	52,74	0,9299	53,10
		0,9464	52,38	0,9741	52,76	0,9466	53,11
		0,9515	52,39	0,9817	52,76	0,9521	53,13
		0,9663	52,40	0,9849	52,76	0,9629	53,13
		0,9699	52,41	0,9864	52,77	0,9725	53,14
		0,9773	52,41	0,9875	52,76	0,9750	53,15
		0,9863	52,42	0,9912	52,77	0,9764	53,14
		0,9903	52,42	0,9937	52,77	0,9830	53,15
		0,9916	52,42	0,9944	52,77	0,9868	53,16
		0,9934	52,42	0,9970	52,77	0,9943	53,17
		0,9967	52,42	0,9986	52,78	0,9960	53,17
		0,9982	52,42			0,9978	53,18

$$C = - \frac{\partial v^E}{\partial T}(T, P, x) \quad , \quad \frac{\partial h^E}{\partial P}(T, P, x)$$

Coeficientes da Equação 7.9. em função da temperatura.

Sistema : Dietil-amina (1) + Acetonitrila (2)

$$A_0 = 5,38287 - 0,0217714 T$$

$$A_1 = -139,862 + 0,9457271 T - 0,00159333 T^2$$

$$A_2 = 4,98506 - 0,0183857 T^2$$

$$A_3 = 14,4998 - 0,0479143 T$$

$$A_4 = -164,799 + 1,08512 T - 0,00178667 T^2$$

Sistema : s-Butil-amina (1) + Acetonitrila (2)

$$A_0 = 6,37739 - 0,02422 T$$

$$A_1 = -167,225 + 1,12606 T - 0,00189333 T^2$$

$$A_2 = 2,86582 - 0,0108286 T^2$$

$$A_3 = 784,976 - 5,30123 T - 0,00894667 T^2$$

$$A_4 = 47,337 - 0,329745 T - 0,00057333 T^2$$

Tabela C.1 - Valores de $\frac{\partial v^E}{\partial T}$ em função da fração molar do componente 1 para o sistema *dietil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) para diferentes temperaturas.

x_1	$10^3 \frac{\partial v^E}{\partial T}$ (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)	x_1	$10^3 \frac{\partial v^E}{\partial T}$ (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)	x_1	$10^3 \frac{\partial v^E}{\partial T}$ (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)	x_1	$10^3 \frac{\partial v^E}{\partial T}$ (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0017	-0,010	0,0028	-0,110	0,0019	-0,138	0,0024	-0,254
0,0055	-0,034	0,0040	-0,156	0,0052	-0,373	0,0049	-0,512
0,0104	-0,071	0,0074	-0,287	0,0130	-0,904	0,0075	-0,775
0,0124	-0,088	0,0098	-0,378	0,0265	-1,745	0,0103	-1,050
0,0159	-0,118	0,0137	-0,524	0,0328	-2,106	0,0144	-1,441
0,0244	-0,203	0,0250	-0,933	0,0444	-2,719	0,0240	-2,295
0,0362	-0,338	0,0330	-1,208	0,0536	-3,160	0,0333	-3,049
0,0452	-0,452	0,0437	-1,558	0,0663	-3,707	0,0429	-3,753
0,0547	-0,580	0,0541	-1,877	0,0739	-4,002	0,0548	-4,531
0,0654	-0,731	0,0621	-2,109	0,0827	-4,315	0,0646	-5,097
0,0755	-0,877	0,0731	-2,407	0,0991	-4,821	0,0728	-5,522
0,0845	-1,008	0,0838	-2,675	0,1031	-4,930	0,0923	-6,373
0,0944	-1,153	0,0942	-2,915	0,1140	-5,200	0,1006	-6,672
0,1017	-1,259	0,1033	-3,108	0,1223	-5,381	0,1112	-7,004
0,1091	-1,364	0,1235	-3,485	0,1732	-6,093	0,1219	-7,288
0,1157	-1,457	0,1523	-3,906	0,2206	-6,300	0,1722	-8,044
0,1233	-1,562	0,1750	-4,152	0,2702	-6,239	0,2266	-8,111
0,1727	-2,171	0,2238	-4,485	0,3212	-6,042	0,2729	-7,818
0,2234	-2,663	0,2753	-4,649	0,3743	-5,814	0,3259	-7,298
0,2745	-3,069	0,3228	-4,739	0,4246	-5,636	0,3739	-6,774
0,3226	-3,442	0,3709	-4,850	0,4736	-5,506	0,4203	-6,271
0,3706	-3,868	0,4201	-5,027	0,5230	-5,385	0,4732	-5,719
0,4252	-4,465	0,4715	-5,284	0,5738	-5,209	0,5120	-5,318
0,4733	-5,082	0,5212	-5,558	0,6215	-4,924	0,5728	-4,647
0,5346	-5,900	0,5729	-5,779	0,6732	-4,408	0,6227	-4,011
0,5724	-6,340	0,6198	-5,822	0,7180	-3,743	0,6605	-3,454
0,6107	-6,659	0,6727	-5,570	0,7668	-2,782	0,7205	-2,420
0,6280	-6,742	0,7206	-4,976	0,8234	-1,444	0,7659	-1,539
0,6768	-6,705	0,7731	-3,890	0,8663	-0,416	0,8203	-0,459
0,7243	-6,197	0,8237	-2,479	0,8869	0,022	0,8721	0,424
0,7745	-5,099	0,8705	-1,046	0,9038	0,326	0,8978	0,731
0,8226	-3,561	0,8907	-0,468	0,9215	0,571	0,9095	0,827
0,8672	-1,894	0,9143	0,108	0,9400	0,717	0,9316	0,911
0,9021	-0,645	0,9320	0,428	0,9597	0,713	0,9507	0,858
0,9244	0,008	0,9417	0,548	0,9709	0,622	0,9719	0,633
0,9440	0,409	0,9642	0,633	0,9864	0,366	0,9821	0,452
0,9626	0,578	0,9815	0,465	0,9914	0,248	0,9907	0,257
0,9711	0,567	0,9905	0,279				
0,9853	0,401	0,9942	0,181				
0,9922	0,244						

Tabela C.2 - Valores de $\frac{\partial v^E}{\partial T}$ em função da fração molar do componente 1 para o sistema *s-butil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) para diferentes temperaturas.

x_1	$10^3 \frac{\partial v^E}{\partial T}$ (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)	x_1	$10^3 \frac{\partial v^E}{\partial T}$ (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)	x_1	$10^3 \frac{\partial v^E}{\partial T}$ (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)	x_1	$10^3 \frac{\partial v^E}{\partial T}$ (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0013	-0,186	0,0018	-0,122	0,0014	0,010	0,0022	0,181
0,0149	-1,946	0,0033	-0,222	0,0030	0,021	0,0040	0,323
0,0329	-3,785	0,0066	-0,436	0,0056	0,036	0,0057	0,451
0,0571	-5,508	0,0084	-0,550	0,0063	0,039	0,0132	0,963
0,0874	-6,706	0,0097	-0,630	0,0088	0,050	0,0170	1,189
0,1143	-7,101	0,0137	-0,871	0,0125	0,059	0,0236	1,529
0,1532	-6,941	0,0227	-1,376	0,0136	0,061	0,0250	1,594
0,1764	-6,596	0,0301	-1,753	0,0151	0,063	0,0275	1,702
0,2191	-5,765	0,0337	-1,925	0,0183	0,063	0,0371	2,040
0,2755	-4,757	0,0485	-2,557	0,0259	0,045	0,0479	2,287
0,3193	-4,314	0,0536	-2,749	0,0381	-0,028	0,0534	2,363
0,4001	-4,519	0,0700	-3,284	0,0384	-0,031	0,0701	2,413
0,4933	-5,937	0,0959	-3,908	0,0463	-0,106	0,0972	2,023
0,5495	-6,844	0,1235	-4,337	0,0482	-0,127	0,1273	1,110
0,6128	-7,352	0,1470	-4,558	0,0556	-0,218	0,1485	0,280
0,6780	-6,870	0,1950	-4,750	0,0698	-0,432	0,1868	-1,388
0,8240	-1,707	0,2516	-4,780	0,0969	-0,949	0,2257	-3,061
0,9056	1,550	0,3083	-4,836	0,1209	-1,485	0,2667	-4,579
0,9353	2,020	0,3429	-4,940	0,1278	-1,647	0,3300	-6,151
0,9679	1,651	0,3806	-5,128	0,1476	-2,123	0,3786	-6,667
0,9827	1,075	0,4263	-5,447	0,1785	-2,866	0,4080	-6,719
0,9921	0,549	0,5080	-6,118	0,2697	-4,732	0,4252	-6,675
		0,5785	-6,530	0,3798	-5,898	0,4889	-6,174
		0,6385	-6,524	0,4260	-6,058	0,5754	-5,273
		0,7152	-5,795	0,5078	-6,043	0,5979	-5,110
		0,7906	-4,222	0,5733	-5,902	0,6681	-5,000
		0,8475	-2,631	0,6688	-5,672	0,7095	-5,250
		0,8725	-1,905	0,7204	-5,532	0,7782	-6,026
		0,9180	-0,712	0,7872	-5,223	0,8308	-6,570
		0,9386	-0,297	0,8518	-4,580	0,8705	-6,616
		0,9492	-0,131	0,9093	-3,473	0,9126	-5,940
		0,9683	0,063	0,9351	-2,738	0,9332	-5,201
		0,9879	0,089	0,9588	-1,899	0,9565	-3,936
		0,9912	0,074	0,9833	-0,843	0,9800	-2,097
		0,9956	0,043	0,9958	-0,222	0,9941	-0,674
		0,9959	0,040			0,9951	-0,564

Tabela C.3 – Valores de $\frac{\partial h^E}{\partial P}$ em função da fração molar do componente 1 para o sistema *dietil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) para diferentes temperaturas.

x_1	$10^4 \frac{\partial h^E}{\partial P}$ (J.bar ⁻¹ .mol ⁻¹)	x_1	$10^4 \frac{\partial h^E}{\partial P}$ (J.bar ⁻¹ .mol ⁻¹)	x_1	$10^4 \frac{\partial h^E}{\partial P}$ (J.bar ⁻¹ .mol ⁻¹)	x_1	$10^4 \frac{\partial h^E}{\partial P}$ (J.bar ⁻¹ .mol ⁻¹)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0017	-0,0012	0,0028	0,0301	0,0019	0,0381	0,0024	0,0740
0,0055	-0,0041	0,0040	0,0418	0,0052	0,1021	0,0049	0,1483
0,0104	-0,0055	0,0074	0,0781	0,0130	0,2514	0,0075	0,2229
0,0124	-0,0049	0,0098	0,1018	0,0265	0,4863	0,0103	0,3014
0,0159	-0,0039	0,0137	0,1417	0,0328	0,5888	0,0144	0,4147
0,0244	0,0014	0,0250	0,2514	0,0444	0,7615	0,0240	0,6579
0,0362	0,0183	0,0330	0,3251	0,0536	0,8850	0,0333	0,8752
0,0452	0,0352	0,0437	0,4177	0,0663	1,0362	0,0429	1,0758
0,0547	0,0571	0,0541	0,5013	0,0739	1,1152	0,0548	1,2955
0,0654	0,0856	0,0621	0,5632	0,0827	1,2015	0,0646	1,4551
0,0755	0,1147	0,0731	0,6416	0,0991	1,3403	0,0728	1,5741
0,0845	0,1426	0,0838	0,7112	0,1031	1,3678	0,0923	1,8119
0,0944	0,1742	0,0942	0,7755	0,1140	1,4404	0,1006	1,8956
0,1017	0,1976	0,1033	0,8262	0,1223	1,4883	0,1112	1,9864
0,1091	0,2211	0,1235	0,9206	0,1732	1,6667	0,1219	2,0633
0,1157	0,2428	0,1523	1,0209	0,2206	1,6992	0,1722	2,2567
0,1233	0,2680	0,1750	1,0782	0,2702	1,6531	0,2266	2,2437
0,1727	0,4177	0,2238	1,1476	0,3212	1,5715	0,2729	2,1309
0,2234	0,5464	0,2753	1,1699	0,3743	1,4845	0,3259	1,9484
0,2745	0,6574	0,3228	1,1763	0,4246	1,4165	0,3739	1,7734
0,3226	0,7627	0,3709	1,1917	0,4736	1,3675	0,4203	1,6081
0,3706	0,8856	0,4201	1,2277	0,5230	1,3244	0,4732	1,4329
0,4252	1,0586	0,4715	1,2931	0,5738	1,2669	0,5120	1,3071
0,4733	1,2394	0,5212	1,3644	0,6215	1,1820	0,5728	1,1008
0,5346	1,4822	0,5729	1,4251	0,6732	1,0291	0,6227	0,9080
0,5724	1,6160	0,6198	1,4359	0,7180	0,8388	0,6605	0,7440
0,6107	1,7168	0,6727	1,3617	0,7668	0,5675	0,7205	0,4437
0,6280	1,7457	0,7206	1,1928	0,8234	0,1966	0,7659	0,1945
0,6768	1,7509	0,7731	0,8864	0,8663	-0,0780	0,8203	-0,1037
0,7243	1,6248	0,8237	0,4917	0,8869	-0,1875	0,8721	-0,3317
0,7745	1,3314	0,8705	0,1036	0,9038	-0,2573	0,8978	-0,3958
0,8226	0,9140	0,8907	-0,0497	0,9215	-0,3061	0,9095	-0,4047
0,8672	0,4586	0,9143	-0,1955	0,9400	-0,3227	0,9316	-0,3940
0,9021	0,1198	0,9320	-0,2654	0,9597	-0,2907	0,9507	-0,3482
0,9244	-0,0542	0,9417	-0,2817	0,9709	-0,2443	0,9719	-0,2400
0,9440	-0,1570	0,9642	-0,2505	0,9864	-0,1342	0,9821	-0,1620
0,9626	-0,1935	0,9815	-0,1652	0,9914	-0,0860	0,9907	-0,0869
0,9711	-0,1844	0,9905	-0,0949				
0,9853	-0,1265	0,9942	-0,0581				
0,9922	-0,0764						

**Tabela C.4 – Valores de $\frac{\partial h^E}{\partial P}$ em função da fração molar do componente 1 para o sistema s-butil-
amina (1) + acetonitrila (2) para diferentes temperaturas.**

x_1	$10^4 \frac{\partial h^E}{\partial P}$ (J.bar ⁻¹ .mol ⁻¹)	x_1	$10^4 \frac{\partial h^E}{\partial P}$ (J.bar ⁻¹ .mol ⁻¹)	x_1	$10^4 \frac{\partial h^E}{\partial P}$ (J.bar ⁻¹ .mol ⁻¹)	x_1	$10^4 \frac{\partial h^E}{\partial P}$ (J.bar ⁻¹ .mol ⁻¹)
288,15 K		293,15 K		298,15 K		303,15 K	
0,0013	0,0527	0,0018	0,0348	0,0014	-0,0041	0,0022	-0,0568
0,0149	0,5517	0,0033	0,0630	0,0030	-0,0103	0,0040	-0,1028
0,0329	1,0705	0,0066	0,1238	0,0056	-0,0167	0,0057	-0,1438
0,0571	1,5542	0,0084	0,1561	0,0063	-0,0217	0,0132	-0,3070
0,0874	1,8832	0,0097	0,1788	0,0088	-0,0258	0,0170	-0,3793
0,1143	1,9842	0,0137	0,2455	0,0125	-0,0327	0,0236	-0,4866
0,1532	1,9211	0,0227	0,3863	0,0136	-0,0372	0,0250	-0,5101
0,1764	1,8105	0,0301	0,4919	0,0151	-0,0387	0,0275	-0,5479
0,2191	1,5561	0,0337	0,5373	0,0183	-0,0426	0,0371	-0,6574
0,2755	1,2497	0,0485	0,7127	0,0259	-0,0465	0,0479	-0,7413
0,3193	1,1121	0,0536	0,7639	0,0381	-0,0376	0,0534	-0,7733
0,4001	1,1591	0,0700	0,9096	0,0384	-0,0378	0,0701	-0,7996
0,4933	1,5619	0,0959	1,0756	0,0463	-0,0214	0,0972	-0,7023
0,5495	1,8220	0,1235	1,1863	0,0482	-0,0162	0,1273	-0,4475
0,6128	1,9706	0,1470	1,2363	0,0556	0,0020	0,1485	-0,2099
0,6780	1,8357	0,1950	1,2703	0,0698	0,0557	0,1868	0,2728
0,8240	0,3729	0,2516	1,2563	0,0969	0,1898	0,2257	0,7549
0,9056	-0,5297	0,3083	1,2596	0,1209	0,3347	0,2667	1,1983
0,9553	-0,6461	0,3429	1,2832	0,1278	0,3781	0,3300	1,6518
0,9679	-0,5148	0,3806	1,3322	0,1476	0,5089	0,3786	1,7971
0,9827	-0,3257	0,4263	1,4196	0,1785	0,7166	0,4080	1,8080
0,9921	-0,1671	0,5080	1,6115	0,2697	1,2398	0,4252	1,7924
		0,5785	1,7314	0,3798	1,5614	0,4889	1,6337
		0,6385	1,7315	0,4260	1,6011	0,5754	1,3586
		0,7152	1,5279	0,5078	1,5877	0,5979	1,3091
		0,7906	1,0857	0,5733	1,5446	0,6681	1,2818
		0,8475	0,6423	0,6688	1,4812	0,7095	1,3667
		0,8725	0,4433	0,7204	1,4504	0,7782	1,6219
		0,9180	0,1266	0,7872	1,3822	0,8308	1,8158
		0,9386	0,0240	0,8518	1,2266	0,8705	1,8547
		0,9492	-0,0145	0,9093	0,9415	0,9126	1,6887
		0,9683	-0,0514	0,9351	0,7473	0,9332	1,4867
		0,9879	-0,0402	0,9588	0,5272	0,9565	1,1352
		0,9912	-0,0296	0,9833	0,2373	0,9800	0,6117
		0,9956	-0,0146	0,9958	0,0642	0,9941	0,1995
		0,9959	-0,0128			0,9951	0,1698

D - SISTEMA TESTE E TABELAS

Tabela D.1 -Valores experimentais do volume molar excesso v^E em função da fração molar da água do sistema água (1) + etanol (2) a 298,15 K.

x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
Este Trabalho			
0,0263	-0,091	0,6177	-1,089
0,0625	-0,228	0,6835	-1,070
0,1017	-0,367	0,7292	-1,008
0,1457	-0,510	0,7646	-0,965
0,2088	-0,660	0,7875	-0,915
0,2655	-0,800	0,8375	-0,777
0,3346	-0,924	0,8652	-0,677
0,3961	-1,002	0,8912	-0,559
0,4493	-1,043	0,9135	-0,443
0,4982	-1,068	0,9343	-0,326
0,5426	-1,080	0,9548	-0,209
0,5807	-1,086	0,9748	-0,089
Grolier e Wilhelm			
0,0627	-0,222	0,8440	-0,750
0,1335	-0,454	0,8722	-0,642
0,2195	-0,678	0,8869	-0,575
0,4255	-0,999	0,9046	-0,487
0,5381	-1,067	0,9193	-0,409
0,6046	-1,068	0,9349	-0,320
0,6945	-1,060	0,9504	-0,234
0,7369	-0,986	0,9659	-0,151
0,7733	-0,927	0,9787	-0,088
0,7962	-0,884	0,9872	-0,050
Arce et al.			
0,0770	-0,297	0,5541	-1,091
0,1242	-0,463	0,6094	-1,096
0,1710	-0,605	0,6599	-1,080
0,2239	-0,737	0,7050	-1,045
0,2681	-0,826	0,7502	-0,982
0,3098	-0,894	0,8069	-0,859
0,3610	-0,959	0,8509	-0,723
0,3979	-0,997	0,9010	-0,522
0,4601	-1,046	0,9511	-0,276
0,5079	-1,074		

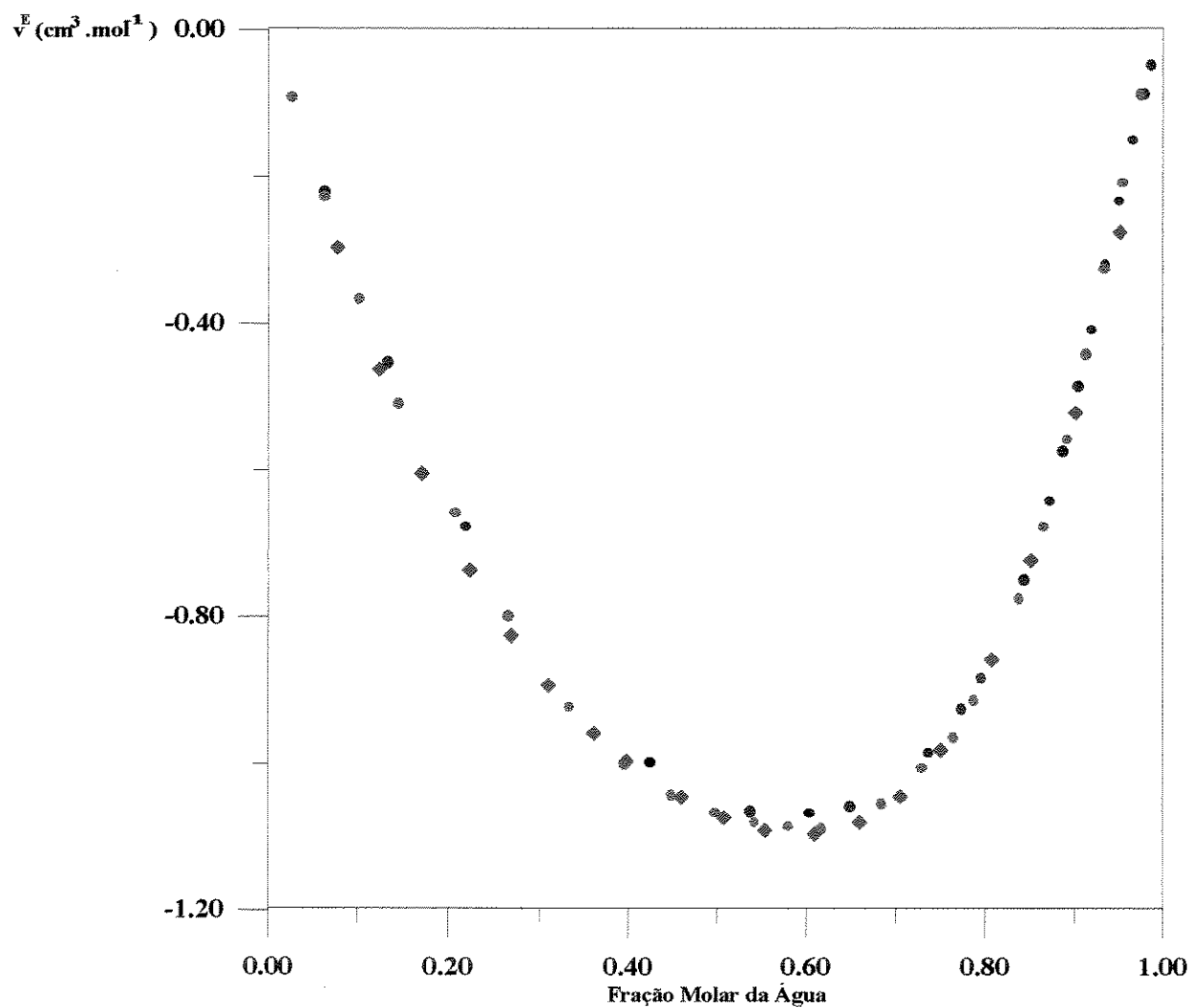


Figura D.1 - Valores experimentais do volume molar excesso em função da fração molar da água para o sistema água (1) + etanol (1) a 298,15 K.

◆ Arce et al. ● Grolier ● Este trabalho.

Tabela D.2 - Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 288,15 K.

x_1	ρ_1 (g.cm ⁻³)	ρ_2 (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0017	0,71104	0,78839	0,78816	-0,001
0,0055	0,71107	0,78835	0,78755	-0,003
0,0104	0,71107	0,78835	0,78688	-0,007
0,0124	0,71107	0,78835	0,78660	-0,008
0,0159	0,71107	0,78835	0,78611	-0,010
0,0244	0,71107	0,78835	0,78494	-0,016
0,0362	0,71107	0,78835	0,78337	-0,025
0,0452	0,71107	0,78835	0,78218	-0,031
0,0547	0,71107	0,78835	0,78097	-0,039
0,0654	0,71107	0,78835	0,77960	-0,045
0,0755	0,71107	0,78835	0,77834	-0,052
0,0845	0,71107	0,78835	0,77722	-0,057
0,0944	0,71107	0,78835	0,77602	-0,064
0,1017	0,71107	0,78835	0,77517	-0,069
0,1091	0,71107	0,78835	0,77428	-0,073
0,1157	0,71107	0,78835	0,77350	-0,076
0,1233	0,71104	0,78839	0,77266	-0,082
0,1727	0,71104	0,78839	0,76719	-0,110
0,2234	0,71104	0,78839	0,76202	-0,138
0,2745	0,71104	0,78839	0,75715	-0,161
0,3226	0,71104	0,78839	0,75287	-0,180
0,3706	0,71104	0,78839	0,74886	-0,195
0,4252	0,71104	0,78839	0,74458	-0,209
0,4733	0,71080	0,78845	0,74089	-0,218
0,5346	0,71099	0,78841	0,73677	-0,226
0,5724	0,71099	0,78841	0,73430	-0,229
0,6107	0,71099	0,78841	0,73190	-0,230
0,6280	0,71099	0,78841	0,73086	-0,230
0,6768	0,71099	0,78841	0,72799	-0,229
0,7243	0,71099	0,78841	0,72535	-0,227
0,7745	0,71099	0,78841	0,72266	-0,219
0,8226	0,71099	0,78841	0,72019	-0,206
0,8672	0,71039	0,78816	0,71737	-0,186
0,9021	0,71039	0,78816	0,71565	-0,165
0,9244	0,71039	0,78816	0,71449	-0,140
0,9440	0,71039	0,78816	0,71351	-0,119
0,9626	0,71039	0,78816	0,71249	-0,085
0,9711	0,71039	0,78816	0,71199	-0,064
0,9853	0,71105	0,78850	0,71180	-0,024
0,9922	0,71105	0,78850	0,71140	-0,006

Tabela D.3- Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 293,15 K.

x_1	ρ_1 (g.cm ⁻³)	ρ_2 (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0028	0,70554	0,78312	0,78271	-0,002
0,0040	0,70554	0,78312	0,78257	-0,004
0,0074	0,70554	0,78312	0,78208	-0,006
0,0098	0,70554	0,78312	0,78116	-0,009
0,0137	0,70554	0,78312	0,78112	-0,012
0,0250	0,70554	0,78312	0,77970	-0,022
0,0330	0,70554	0,78312	0,77862	-0,029
0,0437	0,70554	0,78312	0,77724	-0,039
0,0541	0,70537	0,78306	0,77585	-0,049
0,0621	0,70537	0,78306	0,77482	-0,055
0,0731	0,70537	0,78306	0,77345	-0,064
0,0838	0,70537	0,78306	0,77212	-0,073
0,0942	0,70537	0,78306	0,77087	-0,079
0,1033	0,70537	0,78306	0,76978	-0,085
0,1235	0,70537	0,78306	0,76744	-0,101
0,1523	0,70537	0,78306	0,76426	-0,124
0,1750	0,70557	0,78303	0,76187	-0,139
0,2238	0,70557	0,78303	0,75688	-0,167
0,2753	0,70557	0,78303	0,75198	-0,193
0,3228	0,70557	0,78303	0,74775	-0,213
0,3709	0,70557	0,78303	0,74373	-0,230
0,4201	0,70553	0,78297	0,73983	-0,246
0,4715	0,70553	0,78297	0,73601	-0,256
0,5212	0,70553	0,78297	0,73255	-0,265
0,5729	0,70553	0,78297	0,72913	-0,269
0,6198	0,70553	0,78297	0,72620	-0,271
0,6727	0,70553	0,78297	0,72308	-0,271
0,7206	0,70553	0,78297	0,72037	-0,266
0,7731	0,70553	0,78297	0,71752	-0,254
0,8237	0,70570	0,78327	0,71505	-0,235
0,8705	0,70570	0,78327	0,71262	-0,203
0,8907	0,70570	0,78327	0,71159	-0,187
0,9143	0,70570	0,78327	0,71038	-0,164
0,9320	0,70570	0,78327	0,70945	-0,140
0,9417	0,70570	0,78327	0,70840	-0,121
0,9642	0,70550	0,78301	0,70738	-0,065
0,9815	0,70550	0,78301	0,70643	-0,029
0,9905	0,70550	0,78301	0,70593	-0,013
0,9942	0,70550	0,78301	0,70576	-0,005

Tabela D.4 - Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *dietil-amina (1) + acetonitrila (2)* a 298,15 K.

x_1	ρ_1 (g.cm ⁻³)	ρ_2 (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0019	0,70030	0,77780	0,77754	-0,003
0,0052	0,70030	0,77780	0,77731	-0,009
0,0130	0,70030	0,77780	0,77610	-0,018
0,0265	0,70030	0,77780	0,77432	-0,034
0,0328	0,70030	0,77780	0,77348	-0,039
0,0444	0,70030	0,77780	0,77196	-0,049
0,0536	0,70030	0,77780	0,77077	-0,057
0,0663	0,70030	0,77780	0,76960	-0,069
0,0739	0,70030	0,77780	0,76829	-0,078
0,0827	0,70026	0,77780	0,76720	-0,085
0,0991	0,70026	0,77780	0,76523	-0,097
0,1031	0,70026	0,77780	0,76478	-0,102
0,1140	0,70026	0,77780	0,76349	-0,110
0,1223	0,70026	0,77780	0,76253	-0,116
0,1732	0,70026	0,77780	0,75691	-0,150
0,2206	0,70026	0,77780	0,75206	-0,179
0,2702	0,70026	0,77780	0,74732	-0,207
0,3212	0,70026	0,77780	0,74277	-0,230
0,3743	0,70024	0,77772	0,73827	-0,249
0,4246	0,70024	0,77772	0,73432	-0,264
0,4736	0,70024	0,77772	0,73070	-0,274
0,5230	0,70024	0,77772	0,72724	-0,281
0,5738	0,70024	0,77772	0,72389	-0,286
0,6215	0,70024	0,77772	0,72091	-0,286
0,6732	0,70024	0,77772	0,71784	-0,285
0,7180	0,70024	0,77772	0,71527	-0,277
0,7668	0,70024	0,77772	0,71258	-0,262
0,8234	0,70028	0,77776	0,70965	-0,234
0,8663	0,70028	0,77776	0,70735	-0,202
0,8869	0,70028	0,77776	0,70627	-0,181
0,9038	0,70033	0,77776	0,70535	-0,160
0,9215	0,70033	0,77776	0,70448	-0,136
0,9400	0,70033	0,77776	0,70350	-0,109
0,9597	0,70033	0,77776	0,70247	-0,078
0,9709	0,70033	0,77776	0,70189	-0,059
0,9864	0,70033	0,77776	0,70103	-0,025
0,9914	0,70033	0,77776	0,70075	-0,012

Tabela D.5- Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *dietil-amina* (1) + *acetonitrila* (2) a 303,15 K.

x_1	ρ_1 (g.cm ⁻³)	ρ_2 (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0024	0,69494	0,77208	0,77176	-0,003
0,0049	0,69494	0,77208	0,77143	-0,007
0,0075	0,69494	0,77208	0,77112	-0,012
0,0103	0,69494	0,77208	0,77077	-0,017
0,0144	0,69494	0,77208	0,77024	-0,022
0,0240	0,69494	0,77208	0,76904	-0,038
0,0333	0,69494	0,77208	0,76784	-0,049
0,0429	0,69494	0,77208	0,76665	-0,062
0,0548	0,69494	0,77208	0,76520	-0,078
0,0646	0,69494	0,77208	0,76402	-0,090
0,0728	0,69494	0,77208	0,76304	-0,100
0,0923	0,69494	0,77208	0,76073	-0,120
0,1006	0,69494	0,77208	0,75975	-0,127
0,1112	0,69491	0,77221	0,75863	-0,137
0,1219	0,69491	0,77221	0,75740	-0,146
0,1722	0,69491	0,77221	0,75179	-0,182
0,2266	0,69491	0,77221	0,74635	-0,215
0,2729	0,69491	0,77221	0,74189	-0,239
0,3259	0,69491	0,77221	0,73718	-0,264
0,3739	0,69491	0,77221	0,73315	-0,280
0,4203	0,69491	0,77221	0,72950	-0,293
0,4732	0,69491	0,77221	0,72554	-0,301
0,5120	0,69500	0,77238	0,72291	-0,305
0,5728	0,69500	0,77238	0,71884	-0,308
0,6227	0,69500	0,77238	0,71570	-0,308
0,6605	0,69500	0,77238	0,71342	-0,303
0,7205	0,69500	0,77238	0,70995	-0,290
0,7659	0,69500	0,77238	0,70741	-0,272
0,8203	0,69500	0,77238	0,70449	-0,243
0,8721	0,69500	0,77238	0,70178	-0,203
0,8978	0,69500	0,77238	0,70042	-0,174
0,9095	0,69502	0,77232	0,69997	-0,154
0,9316	0,69502	0,77232	0,69859	-0,118
0,9507	0,69502	0,77232	0,69759	-0,088
0,9719	0,69502	0,77232	0,69645	-0,048
0,9821	0,69502	0,77232	0,69589	-0,025
0,9907	0,69502	0,77232	0,69545	-0,009

Tabela D.6 - Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *s*-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 288,15 K.

x_1	ρ_1 (g.cm ⁻³)	ρ_2 (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0013	0,72840	0,78829	0,78815	-0,001
0,0149	0,73081	0,78797	0,78649	-0,009
0,0329	0,73006	0,78801	0,78474	-0,020
0,0571	0,73099	0,78847	0,78296	-0,033
0,0874	0,73088	0,78793	0,77975	-0,049
0,1143	0,73099	0,78847	0,77788	-0,062
0,1532	0,73099	0,78847	0,77465	-0,079
0,1764	0,73099	0,78847	0,77286	-0,090
0,2191	0,73105	0,78823	0,76948	-0,105
0,2755	0,73002	0,78816	0,76501	-0,121
0,3193	0,73002	0,78816	0,76206	-0,131
0,4001	0,73105	0,78823	0,75763	-0,143
0,4933	0,73105	0,78823	0,75245	-0,149
0,5495	0,73081	0,78797	0,74934	-0,150
0,6128	0,73081	0,78797	0,74631	-0,148
0,6780	0,73081	0,78797	0,74340	-0,144
0,8240	0,73032	0,78814	0,73707	-0,119
0,9056	0,73032	0,78814	0,73393	-0,083
0,9353	0,73032	0,78814	0,73281	-0,064
0,9679	0,73032	0,78814	0,73159	-0,039
0,9827	0,73012	0,78813	0,73076	-0,016
0,9921	0,72840	0,78829	0,72871	-0,009

Tabela D.7 - Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *s*-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 293,15 K.

x_1	ρ_1 (g.cm ⁻³)	ρ_2 (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0018	0,72358	0,78308	0,78289	-0,001
0,0033	0,72358	0,78308	0,78273	-0,002
0,0066	0,72358	0,78308	0,78238	-0,004
0,0084	0,72514	0,78298	0,78212	-0,005
0,0097	0,72358	0,78308	0,78207	-0,006
0,0137	0,72514	0,78298	0,78161	-0,010
0,0227	0,72515	0,78295	0,78071	-0,017
0,0301	0,72343	0,78291	0,77987	-0,022
0,0337	0,72343	0,78291	0,77955	-0,027
0,0485	0,72514	0,78298	0,77834	-0,037
0,0536	0,72358	0,78308	0,77781	-0,042
0,0700	0,72514	0,78298	0,77639	-0,053
0,0959	0,72514	0,78298	0,77413	-0,070
0,1235	0,72361	0,78297	0,77140	-0,085
0,1470	0,72514	0,78298	0,76987	-0,100
0,1950	0,72343	0,78291	0,76547	-0,122
0,2516	0,72361	0,78297	0,76133	-0,145
0,3083	0,72380	0,78300	0,75742	-0,158
0,3429	0,72380	0,78300	0,75511	-0,165
0,3806	0,72380	0,78300	0,75272	-0,171
0,4263	0,72380	0,78300	0,74996	-0,177
0,5080	0,72380	0,78300	0,74535	-0,182
0,5785	0,72380	0,78300	0,74173	-0,183
0,6385	0,72361	0,78297	0,73869	-0,181
0,7152	0,72515	0,78295	0,73651	-0,171
0,7906	0,72515	0,78295	0,73338	-0,152
0,8475	0,72515	0,78295	0,73111	-0,129
0,8725	0,72361	0,78297	0,72867	-0,115
0,9180	0,72523	0,78302	0,72841	-0,082
0,9386	0,72523	0,78302	0,72760	-0,063
0,9492	0,72523	0,78302	0,72719	-0,053
0,9683	0,72523	0,78302	0,72644	-0,033
0,9879	0,72527	0,78307	0,72574	-0,014
0,9912	0,72526	0,78305	0,72558	-0,008
0,9956	0,72526	0,78305	0,72540	-0,002
0,9959	0,72527	0,78307	0,72540	-0,001

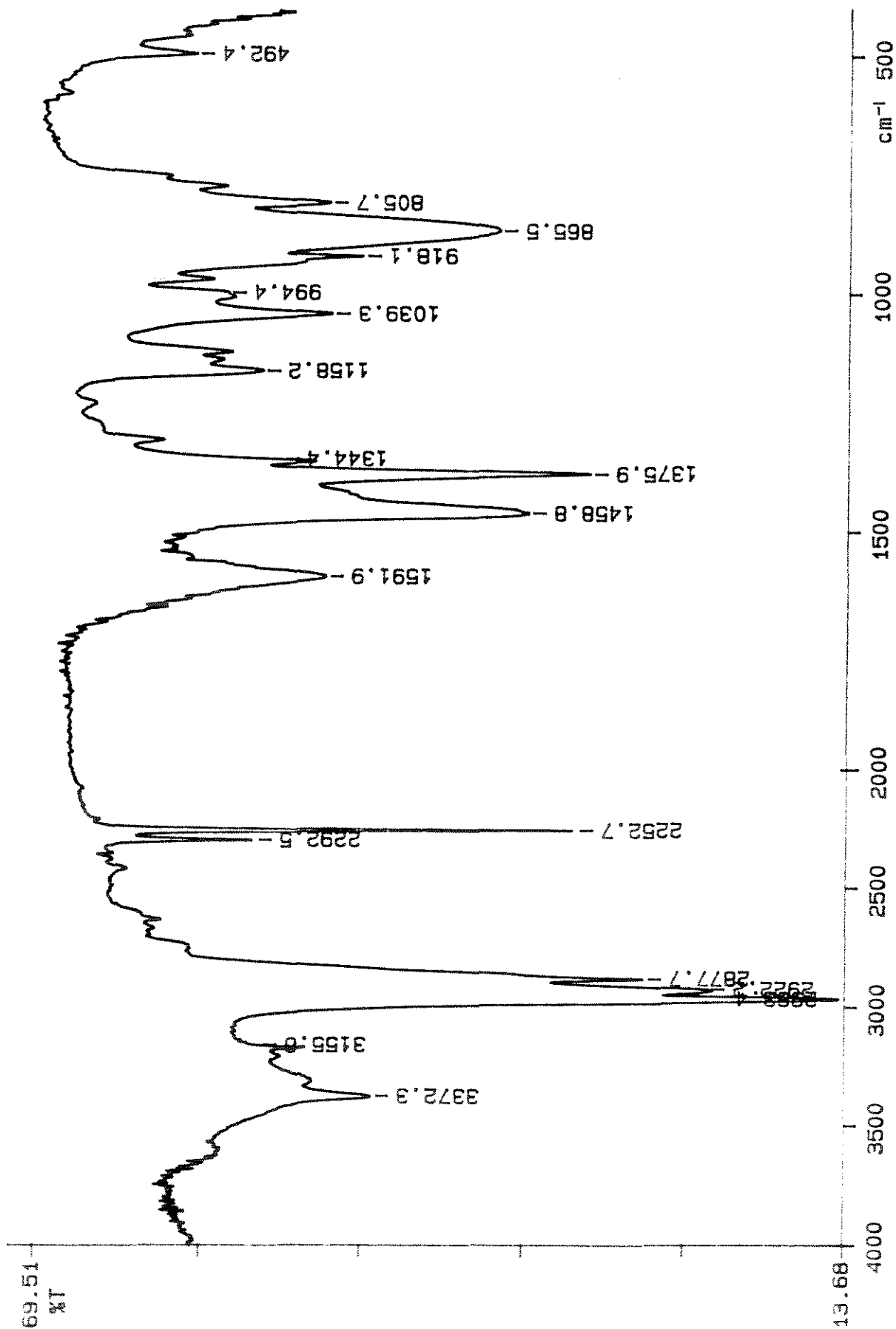
Tabela D.8 - Valores experimentais da densidade e do volume molar excess em função da fração molar do componente 1 do sistema *s*-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 298,15 K.

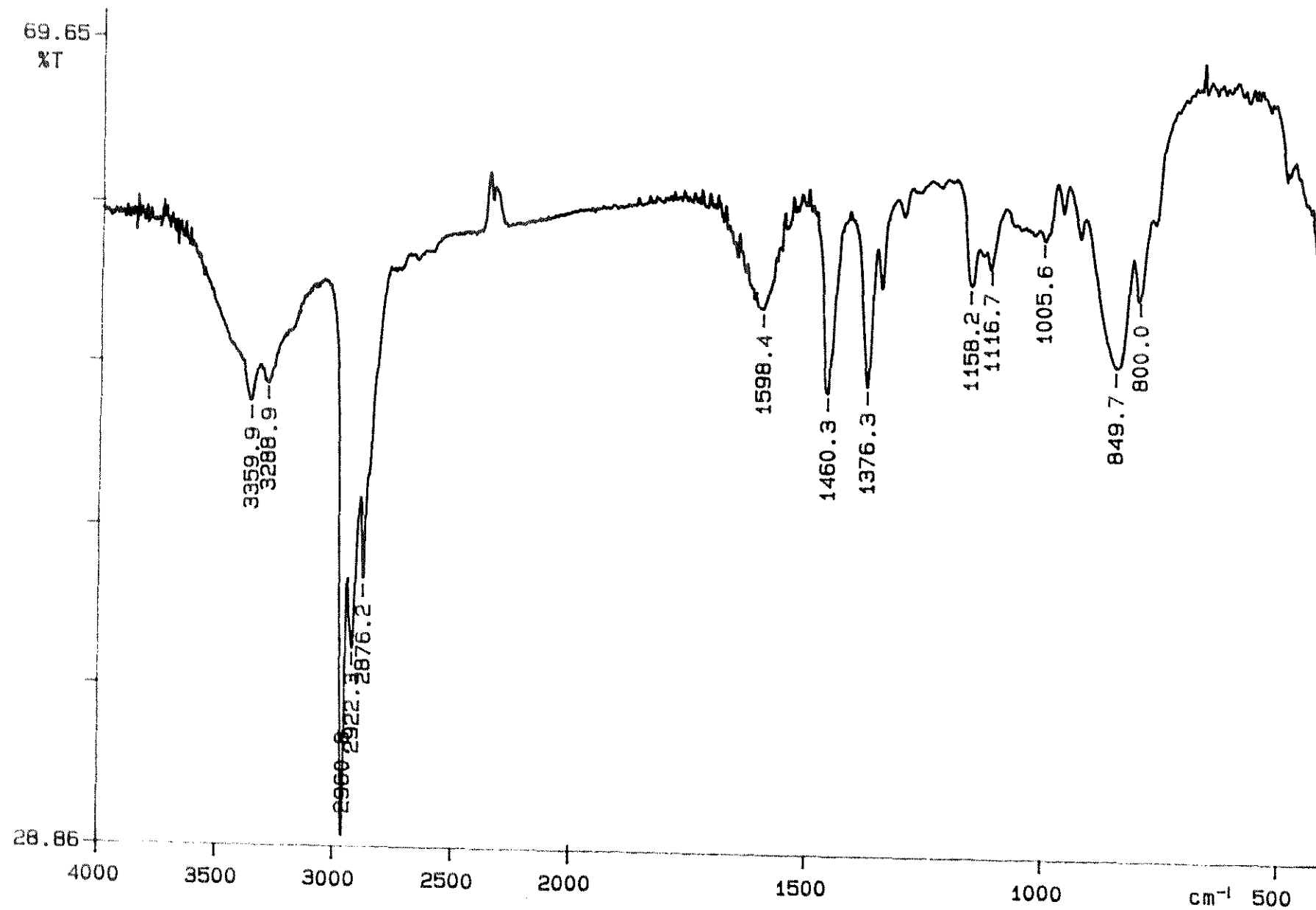
x_1	ρ_1 (g.cm ⁻³)	ρ_2 (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0014	0,71862	0,77778	0,77763	-0,001
0,0030	0,71862	0,77778	0,77750	-0,004
0,0056	0,71862	0,77778	0,77723	-0,006
0,0063	0,71862	0,77778	0,77721	-0,010
0,0088	0,71862	0,77778	0,77695	-0,011
0,0125	0,71862	0,77778	0,77658	-0,015
0,0136	0,71917	0,77766	0,77643	-0,019
0,0151	0,71862	0,77778	0,77637	-0,020
0,0183	0,71913	0,77766	0,77597	-0,024
0,0259	0,71898	0,77760	0,77521	-0,033
0,0381	0,71898	0,77760	0,77409	-0,046
0,0384	0,71898	0,77760	0,77407	-0,047
0,0463	0,71888	0,77802	0,77371	-0,053
0,0482	0,71888	0,77802	0,77352	-0,054
0,0556	0,71862	0,77778	0,77262	-0,063
0,0698	0,71888	0,77802	0,77154	-0,073
0,0969	0,71888	0,77802	0,76912	-0,093
0,1209	0,71888	0,77802	0,76704	-0,108
0,1278	0,71888	0,77802	0,76645	-0,113
0,1476	0,71888	0,77802	0,76479	-0,124
0,1785	0,71861	0,77771	0,76197	-0,138
0,2697	0,71871	0,77780	0,75517	-0,171
0,3798	0,71871	0,77780	0,74787	-0,197
0,4260	0,71871	0,77780	0,74508	-0,205
0,5078	0,71871	0,77780	0,74052	-0,214
0,5733	0,71871	0,77780	0,73713	-0,215
0,6688	0,71871	0,77780	0,73259	-0,210
0,7204	0,71871	0,77780	0,73029	-0,199
0,7872	0,71869	0,77774	0,72734	-0,175
0,8518	0,71861	0,77771	0,72456	-0,139
0,9093	0,71842	0,77773	0,72203	-0,094
0,9351	0,71842	0,77773	0,72099	-0,069
0,9588	0,71869	0,77774	0,72026	-0,039
0,9833	0,71869	0,77774	0,71931	-0,014
0,9958	0,71898	0,77760	0,71912	-0,002

Tabela D.9 - Valores experimentais da densidade e do volume molar excesso em função da fração molar do componente 1 do sistema *s*-butil-amina (1) + acetonitrila (2) a 303,15 K.

x_1	ρ_1 (g.cm ⁻³)	ρ_2 (g.cm ⁻³)	ρ (g.cm ⁻³)	v^E (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0022	0,71312	0,77194	0,77172	-0,002
0,0040	0,71312	0,77194	0,77156	-0,005
0,0057	0,71312	0,77194	0,77139	-0,007
0,0132	0,71323	0,77198	0,77072	-0,015
0,0170	0,71318	0,77212	0,77049	-0,019
0,0236	0,71318	0,77212	0,76982	-0,023
0,0250	0,71323	0,77198	0,76959	-0,027
0,0275	0,71323	0,77198	0,76939	-0,032
0,0371	0,71323	0,77198	0,76846	-0,039
0,0479	0,71312	0,77194	0,76739	-0,048
0,0534	0,71323	0,77198	0,76701	-0,057
0,0701	0,71312	0,77194	0,76540	-0,068
0,0972	0,71312	0,77194	0,76300	-0,089
0,1273	0,71311	0,77195	0,76045	-0,111
0,1485	0,71311	0,77195	0,75870	-0,125
0,1868	0,71312	0,77194	0,75567	-0,148
0,2257	0,71305	0,77192	0,75275	-0,173
0,2667	0,71311	0,77195	0,74984	-0,190
0,3300	0,71311	0,77195	0,74557	-0,213
0,3786	0,71311	0,77195	0,74248	-0,224
0,4080	0,71311	0,77195	0,74068	-0,229
0,4252	0,71311	0,77195	0,73966	-0,231
0,4889	0,71299	0,77180	0,73593	-0,238
0,5754	0,71299	0,77180	0,71342	-0,240
0,5979	0,71315	0,77197	0,73047	-0,240
0,6681	0,71299	0,77180	0,72701	-0,234
0,7095	0,71315	0,77197	0,72530	-0,225
0,7782	0,71305	0,77192	0,72224	-0,205
0,8308	0,71305	0,77192	0,72001	-0,176
0,8705	0,71305	0,77192	0,71840	-0,151
0,9126	0,71311	0,77195	0,71671	-0,112
0,9332	0,71305	0,77192	0,71581	-0,090
0,9565	0,71305	0,77192	0,71482	-0,058
0,9800	0,71315	0,77197	0,71393	-0,024
0,9941	0,71315	0,77197	0,71337	-0,005
0,9951	0,71315	0,77197	0,71331	-0,001

E - ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

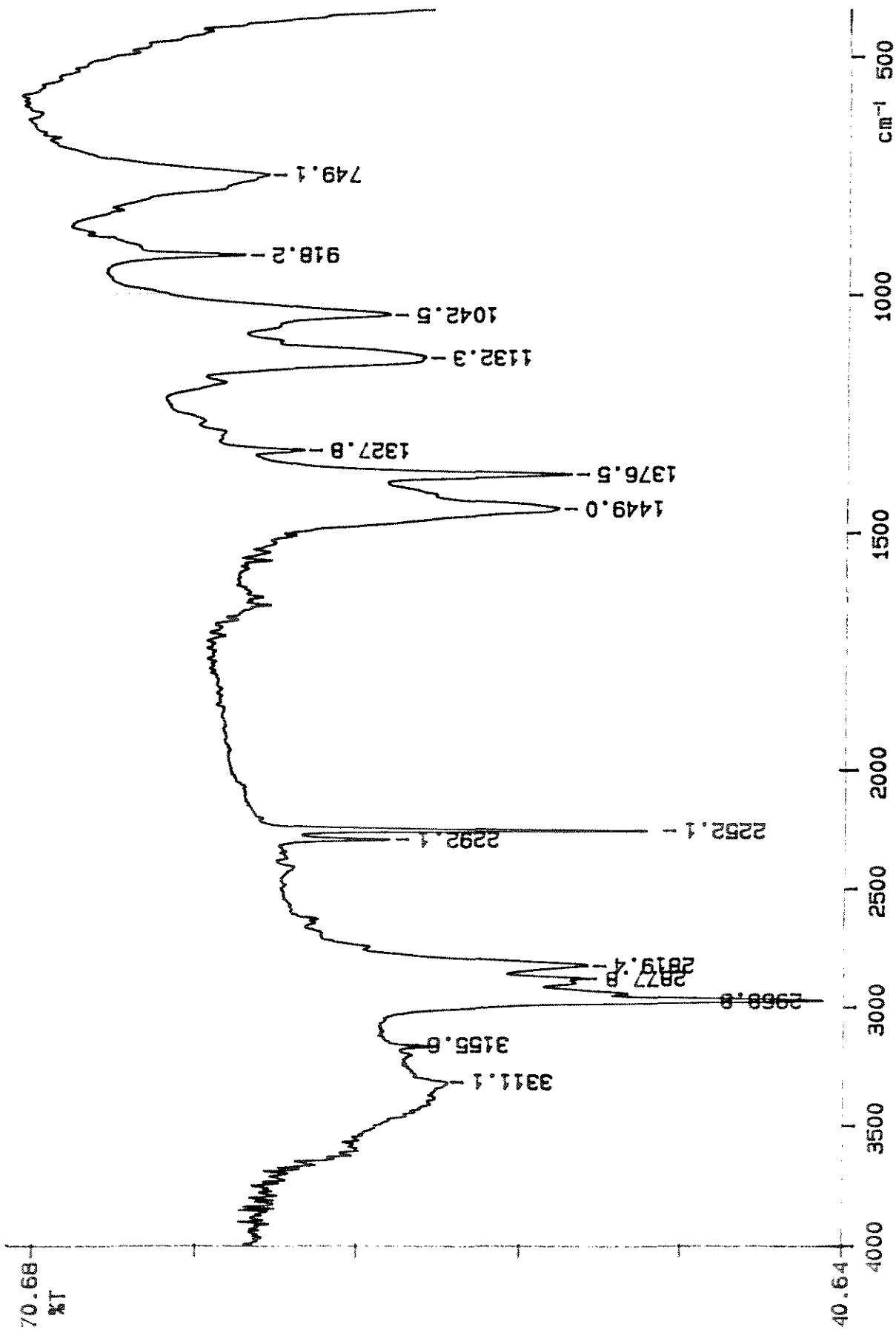




97/07/24 15:41

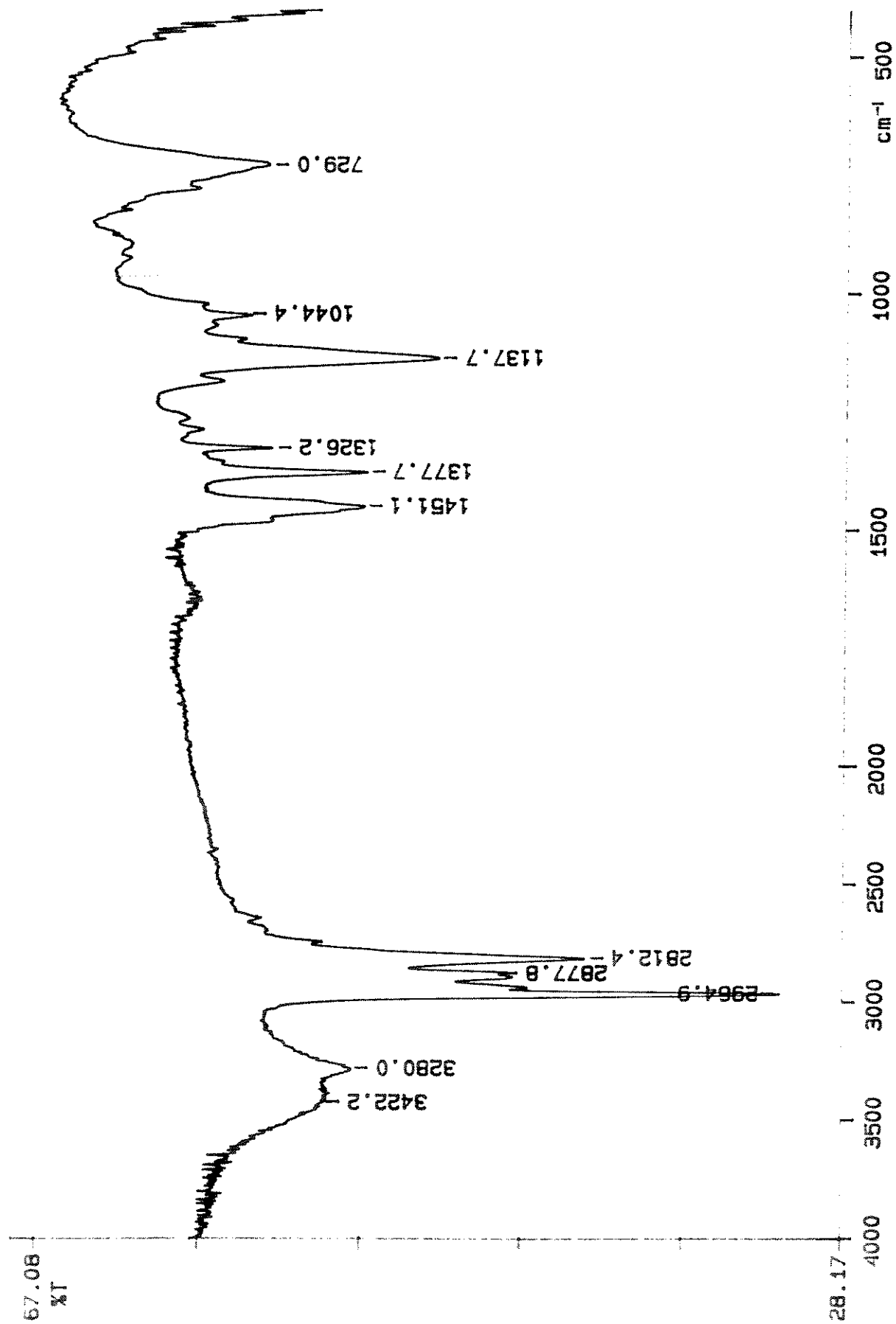
Y: 4 scans, 4.0cm⁻¹, flat

Sec-But. 3



97/07/24 15:34
 Z: 4 scans, 4.0cm⁻¹, flat, smooth
 acetone+diet 4

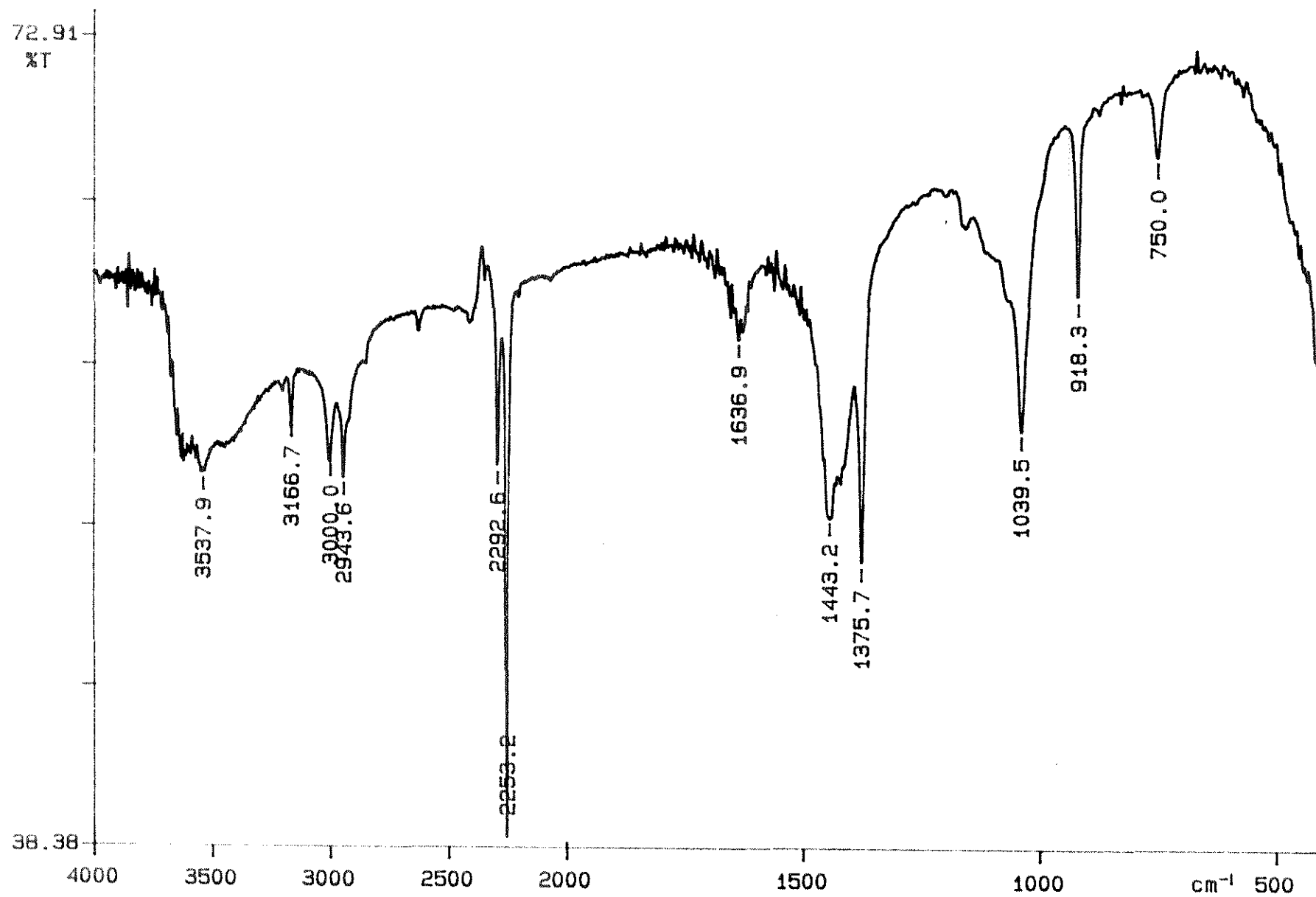
PERKIN ELMER



97/07/24 15:28

X: 4 scans, 4.0cm-1, flat

Dietilam 2



97/07/24 15:35

X: 4 scans, 4.0 cm^{-1} , flat

Aceton. 1 filmes