



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

"ESTUDO DAS PROPRIEDADES LOCAIS DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS DE
NÃO-ELETRÓLITOS UTILIZANDO-SE O MÉTODO REVERSO PARA O
CÁLCULO DAS INTEGRAIS DE KIRKWOOD-BUFF E O ENFOQUE
DIFERENCIAL DE KOGA".

Marcelo Silvano de Camargo

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

C14e Camargo, Marcelo Silvano de.
Estudo das propriedades locais de soluções
líquidas de não-eletrólitos utilizando-se o método
reverso para o cálculo das integrais de *Kirkwood-Buff*
e o enfoque diferencial de *Koga* / Marcelo Silvano
Camargo. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientador: Pedro Luiz Onófrio Volpe.

Dissertação - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. *Kirkwood-Buff*. 2. Água-etanol. 3. Solução
líquida. I. Volpe, Pedro Luiz Onófrio. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química.
III. Título.

Título em inglês: Study of local properties of liquid solutions of non-electrolytes using the reverse method to calculate the Kirkwood-Buff integrals and Koga's differential approach

Palavras-chaves em inglês: Kirkwood-Buff, Ethanol-water, Liquid solution

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Pedro Luiz Onófrio Volpe (orientador), Ricardo Belchior Tôres (DEQ-FEI), Renato Atílio Jorge (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 04/12/2009

Campinas, SP, Dezembro de 2009.

A minha querida esposa Patrícia, que sempre me apoiou e me incentivou.

Aos meus pais Hélio e Dalva, pelo amor incondicional que nunca me faltou.

Ao meu irmão Maurício, pelas alegrias proporcionadas.

Dedico este trabalho.

Agradecimentos

A Deus pela sua infinita bondade.

Ao professor Dr. Pedro Volpe Luiz Onófrio Volpe por sua generosidade, pelos ensinamentos, pela oportunidade e pela liberdade com que pude executar este trabalho.

Aos colegas do nosso grupo de pesquisa, especialmente ao Carlos e ao Jucelio pelo apoio proporcionado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Currículo Acadêmico

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação Bacharel em Química

Instituição : Instituto de Química / UNICAMP

Conclusão : Dezembro 2006

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Iniciação Científica : Projeto na área de emulsões fotográficas expostas a raios cósmicos no Monte de Chacalthaya – Bolívia

Instituição Financiadora : CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

Orientador : Edison Shibuya

Resumo

“ESTUDO DAS PROPRIEDADES LOCAIS DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS DE NÃO-ELETRÓLITOS UTILIZANDO-SE O MÉTODO REVERSO PARA O CÁLCULO DAS INTEGRAIS DE KIRKWOOD-BUFF E O ENFOQUE DIFERENCIAL DE KOGA”.

O objetivo deste trabalho é o estudo das *propriedades locais* de soluções líquidas binárias de não-eletrólitos. Para se alcançar tal objetivo, executou-se o cálculo dos valores das integrais de Kirkwood-Buff a partir de grandezas termodinâmicas, elaborado por Ben-Naim.

Foram calculados valores para as integrais KB de uma solução de etanol em água a 298,15 K, dando-se especial ênfase a regiões de alta concentração de água. Outras grandezas locais, como o desvio da idealidade em relação a uma solução simétrica, também foram calculadas a partir dos resultados obtidos para as integrais KB.

O enfoque diferencial de Koga foi utilizado de maneira a complementar a análise realizada com as integrais de Kirkwood-Buff, possibilitando um estudo mais aprofundado do sistema.

Até onde o autor desta dissertação está familiarizado, a utilização conjunta destas duas ferramentas teóricas está sendo implementada pela primeira vez.

Abstract

“STUDY OF LOCAL PROPERTIES OF NON-ELECTROLYTE LIQUID SOLUTIONS USING THE REVERSE METHOD FOR THE CALCULATION OF KIRKWOOD-BUFF INTEGRALS AND KOGA’S DIFFERENTIAL APPROACH”.

The objective of this work is the study of local properties of binary liquid solutions of non-electrolytes. To achieve this goal, Kirkwood-Buff integrals from thermodynamic quantities were obtained, as Ben-Naim has demonstrated.

We obtained the values of Kirkwood-Buff integrals for a solution of ethanol in water at 298.15 K, with particular emphasis on areas of high concentration of water. Other local quantities, as the deviation of ideality with respect to a symmetric solution, were also calculated from the results obtained from KB integrals.

Koga’s Differential approach was used in order to complement the analysis provided by Kirkwood-Buff integrals, allowing further understanding of the system.

As far as the author of this thesis is familiar, the joint use of these two theoretical tools is being implemented first by this scientific work.

Índice

Lista de Abreviaturas	xvi
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Figuras	xxiv
1.Introdução	
1.1 Pequena Introdução Histórica	1
1.2 As Idéias de Kirkwood, Buff e Ben-Naim	8
1.3 As Idéias de Koga	20
1.4 Novas idéias	25
2.Objetivo	33
3.Resultados e Discussões	34
3.1 Cálculo da integrais de Kirkwood-Buff em concentrações diluídas	64
4.Conclusão	99
5.Apêndice	100
5.1 Apêndice-A : Resultados tabelados	101
5.2 Apêndice-B : Correspondência Pessoal	151
6.Referências Bibliográficas	166

Lista de Abreviaturas

Nomenclatura

KB	Kirkwood-Buff
A, B, C e D	parâmetros da equação de Redlich-Kister
C_p	capacidade calorífica a pressão constante
g	energia livre de Gibbs
$g(r)$	função de distribuição radial
G	integral de Kirkwood-Buff
H	entalpia
H_{i-j}	entalpia de interação segundo Koga
k	constante de Boltzmann
$-K$	derivada do logaritmo neperiano da atividade em diluição infinita
n	quantidade de substância
N	número de partículas
N_{Av}	constante de Avogadro
$N_{Av} \langle (\Delta x)^2 \rangle$	flutuação quadrática média da concentração
P	pressão

q_{Δ}	flutuação normalizada segundo Koga
$\bar{q}_{\Delta_m}$	flutuação normalizada parcial molar segundo Koga
PS	Solvatação Preferencial Limite
R	constante universal dos gases
S	entropia
TS_{i-j}	temperatura multiplicada pela entropia de interação
$S_{xx}(0)$	flutuação quadrática média da concentração (no limite do comprimento de onda longo)
T	temperatura termodinâmica
$U(R)$	energia potencial de interação entre as partículas
V	volume
x	fração em mol

Letras Gregas

Δ_d	desvio da idealidade
Δg_o	energia livre de Gibbs de solvatação de um líquido puro em relação ao seu próprio líquido

ΔS_o	entropia de solvatação de um líquido puro em relação ao seu próprio líquido
$\Delta\Delta g$	energia livre de Gibbs de solvatação de um líquido em uma mistura em relação ao líquido puro segundo Ben-Naim
$\Delta\Delta H$	entalpia de solvatação de um líquido em uma mistura em relação ao líquido puro segundo Ben-Naim
$\Delta\Delta S$	entropia de solvatação de um líquido em uma mistura em relação ao líquido puro segundo Ben-Naim
α_p	expansividade térmica isobárica
γ	atividade
δ_{ps}	contribuição de um componente ao desvio da idealidade
δ_{ij}	delta de Kronecker
$\delta g_m^\infty(w/s)$	efeito limite sobre a energia livre de Gibbs de solvatação da água
$\delta H_m^\infty(w/s)$	efeito limite sobre a entalpia de solvatação da água

$\delta H_m^\infty(w/s)$ efeito limite sobre a entropia de solvatação da água

κ_T compressibilidade isotérmica

μ potencial químico

π pressão osmótica

ρ densidade média do número de partículas

v_δ flutuação volumétrica em amplitude

v_δ flutuação volumétrica em extensão

Índice Superior

E excesso

— parcial

∞ diluição infinita

0 caso limite (na integrais KB)

Índice Inferior

1 componente 1

2 componente 2

ET etanol

i componente *i*

j componente *j*

m molar

o substância pura

s soluto

w água

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores calculados para o segundo coeficiente virial osmótico B_2 , a energia livre de Gibbs por pares de interação do etanol com etanol $\{ET - ET\}_g$ a constante de dimerização K_{dim} e a entalpia de formação de dímeros ΔH_{dim} . Essas grandezas foram determinadas utilizando-se as equações 24, 25, 26 e 28 e os resultados obtidos para o valor da derivada do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol infinitamente diluído em água e o valor limite da integral etanol-etanol em diluição infinita obtidos nesta dissertação, os quais valem respectivamente : - 3,9 e -18 cm³ mol. _____ **82**

Tabela 2 : Resultados obtidos utilizando-se o método de Boissonnas para se calcular a pressão parcial do etanol, a pressão parcial da água, o potencial químico em excesso do etano, o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol, a energia livre de Gibbs e o coeficiente osmótico a partir dos dados de pressão de vapor de LinderStroem-Lang. _____ **97**

Tabela 3 : Resultados obtidos utilizando-se o método de Boissonnas para se calcular a pressão parcial do etanol, a pressão parcial da água, o potencial químico em excesso do etano, o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol, a energia livre de Gibbs e o coeficiente osmótico a partir dos dados de pressão de vapor da primeira bateria de experimentos de Christian, Tucker e Nord. _____ **98**

Tabela 4 : Resultados obtidos utilizando-se o método de Boissonnas para se calcular a pressão parcial do etanol, a pressão parcial da água, o potencial químico em excesso do etano, o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol, a energia livre de Gibbs e o coeficiente osmótico a partir dos dados de pressão de vapor da segunda bateria de experimentos de Christian, Tucker e Nord. _____ **104**

Tabela 5: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol, obtidas utilizando-se a primeira bateria de dados experimentais de pressão de vapor de Christian, Tucker e Nord. (G_{we} água-etanol, G_{ww} água-água, G_{ee} etanol-etanol). _____ **110**

Tabela 6: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol, obtidas utilizando-se a segunda bateria de dados experimentais de pressão de vapor de Christian, Tucker e Nord. (G_{we} água-etanol, G_{ww} água-água, G_{ee} etanol-etanol). _____ **116**

Tabela 7: Integrais KB para água-etanol em concentração para toda a extensão de concentração, obtidas utilizando-se dados sobre o potencial químico em excesso da água Hu *et al* na mistura água-etanol (G_{we} água-etanol, G_{ww} água-água, G_{ee} etanol-etanol). _____ **122**

Tabela 8: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol, obtidas utilizando-se os dados experimentais de pressão de vapor de LinderStroem-Lang. (G_{we} água-etanol, G_{ww} água-água, G_{ee} etanol-etanol). _____ **124**

Tabela 9 : Desvio da idealidade em relação a uma solução simétrica Δ_{Dw-ET} . δ_{psw} e δ_{psET} representam os coeficientes de solvatação parcial limite do etanol e da água. Todas as grandezas estão expressas em $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ a 298,15 K. _____ **125**

Tabela 10: Valores da energia livre de Gibbs molar em excesso do etanol na mistura água-etanol em relação ao etanol puro $\Delta\Delta g_{m,ET}^E$. Valores da energia livre de Gibbs molar em excesso da água na mistura água-etanol em relação á água pura $\Delta\Delta g_{m,W}^E$. _____ **131**

Tabela 11: Flutuação da concentração das espécies químicas na mistura $Sxx(0)_{Diss}$ obtidas nesta dissertação, obtidas por Koga e colaboradores $Sxx(0)_K$, obtidas por Nishikawa $Sxx(0)_N$ a partir de experimentos de SAXS e para um Sistema Ideal $Sxx(0)_{ID}$. _____ **137**

Tabela 12 : Flutuação do volume em extensão para o sistema água-etanol v_δ . Flutuação do volume em amplitude para o sistema água-etanol v_δ a 298,15 K _____ **144**

Tabela 13: Temperatura T , efeito limite do etanol na energia livre de Gibbs de solvatação da água, efeito limite do etanol na entropia (multiplicada pela T) de solvatação da água, efeito limite do etanol na entalpia de solvatação da água, número médio de moléculas de água em excesso em torno de uma molécula de água menos o número médio de moléculas d'água em excesso em torno de uma molécula de etanol à diluição infinita em função da temperatura. _____ **146**

Lista de Figuras

Figura-01: Integrais de Kirkwood- Buff para o sistema água-etanol segundo Ben-Naim *et al* ⁽¹⁹⁾ (esquerda, X_E : fração em mol do etanol) e por Blandamer *et al* ⁽³³⁾ (direita, x_2 : fração em mol fração em mol do etanol). (Preservou-se a notação original dos autores).

_____35

Figura-02^a. Gráfico-01. A curva vermelha correspondente aos dados de Phutela *et al* ⁽³⁵⁾ sobre energia livre de Gibbs molar em excesso para etanol-água. A curva azul correspondente aos dados de Marcus ⁽³⁴⁾ sobre energia livre molar de Gibbs em excesso para etanol-água (298,15 K)._____37

Figura-02b.Gráfico-02.A curva vermelha corresponde aos dados de Phutela *et al* ⁽³⁵⁾ sobre a energia livre de Gibbs molar em excesso para etanol-água. A curva preta correspondente aos dados de Marcus ⁽³⁴⁾ sobre energia livre molar de Gibbs em excesso para etanol-água (298,15 K), *após a suposta correção*._____37

Figura-03: Integrais de Kirkwood-Buff para a mistura água-etanol a 298,15 K, segundo Perera, Koga *et al* ⁽¹⁷⁾ (pontos azuis Gww, vermelhos Gss e pretos Gws) e por Matteoli e Leppori ⁽¹⁶⁾ (linhas contínuas e as correspondentes integrais, sendo x fração em mol do etanol em ambos os casos)._____38

Figura-04: Integrais de Kirkwood- Buff para o sistema água-etanol segundo. Os resultados em azul, vermelho e preto são relativos às integrais KB para água-água, etanol-etanol e água-etanol respectivamente nos dois casos. Os pontos são os resultados

de Perera ⁽¹⁷⁾ . As linhas são os resultados obtidos neste trabalho seguindo as instruções colocadas no artigo de Blandamer ⁽³³⁾ ._____44

Figura-05: Integrais de Kirkwood-Buff para a mistura água-etanol a 298,15 K, utilizando-se os dados de Phutela *et al* ⁽⁴⁵⁾ . G_{ww} é afinidade água-água em azul, G_{ee} é a afinidade etanol-etanol vermelho e G_{we} é água-etanol em preto._____46

Figura-06: Derivada segunda de da energia livre de Gibbs molar excedente dividida por ($RT = 2479 \text{ Jmol}^{-1}$) em função da fração em mol de etanol._____48

Figura-07: Fator D em função da fração em mol de etanol _____48

Figura-08: A curva em azul representa os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol em água calculados a partir do polinômio de Phutela a 298,15K. A mesma grandeza é representada pela curva em vermelho, porém para o polinômio corrigido._____50

Figura-09: Diferença entre os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol calculados a partir do polinômio de Phutela e a partir do polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$._____50

Figura-10: As linhas contínuas são as integrais KB para o sistema água-etanol (298.15 K) obtidas utilizando-se o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$. As tracejadas são as integrais KB de um sistema água-etanol ideal (vide texto). Azul para água-água G_{ww} , vermelho para etanol-etanol G_{ee} e preto para água-etanol G_{we} ._____54

Figura-11 : As linhas contínuas são as integrais KB para o sistema água-etanol (298.15 K) obtidas utilizando-se o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$. As pontos são as integrais KB de um sistema água-etanol obtidas por Perera, Koga *et al* ⁽¹⁷⁾. . Azul para água-água G_{ww} , vermelho para etanol-etanol G_{ee} e preto para água-etanol G_{we} . _____54

Figura-12: As integrais KB representadas por *curvas* foram obtidas com utilizando-se o polinômio com vínculo adicional $g_{m,Vin}^E$ (vide texto). Os *pontos* são *representativos* do trabalho original de Matteoli e Leppori ⁽¹⁶⁾. Linhas e pontos azuis estão relacionados à afinidade água-água G_{ww} , vermelhos são relativos à afinidade etanol-etanol G_{ee} e pretos representam afinidade água-etanol G_{we} . _____58

Figura-13a: Integrais KB para o sistema água-etanol. Água-água G_{ww} em azul, etanol-etanol G_{ee} em vermelho e G_{we} água-etanol em preto. Os símbolos preenchidos são desta dissertação. Os símbolos vazados são de Perera _____66

Figura-13b: Logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol. Vermelho para os dados de Christian, verde para Christian corrigido (vide texto) e azul para esta dissertação. _____66

Figura-14: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol. Em azul se representou a integral água-água G_{ww} , em vermelho a integral etanol-etanol G_{ee} , e em preto a integral água-etanol G_{we} . Linhas cheias são para integrais obtidas nesta dissertação a partir dos dados de Christian em sua primeira bateria de medidas e utilizando-se o método de Boissonnas para se obter os valores das pressões parciais da água e do etanol. As linhas tracejadas são as integrais obtidas a partir dos dados de Christian ⁽⁵⁰⁾ utilizando-se um polinômio sugerido por Christian. A linha verde é a

integral etanol-etanol obtida a partir de um segundo polinômio sugerido por Christian para regiões ainda mais diluídas em etanol. Os pontos vazados são os resultados das integrais obtidos por Perera._____67

Figura-15: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol. Em azul se representou a integral água-água G_{ww} , em vermelho a integral etanol-etanol G_{ee} , e em preto a integral água-etanol G_{we} . Linhas cheias são para integrais obtidas nesta dissertação a partir dos dados de Christian em sua segunda bateria de medidas e utilizando-se o método de Boissonnas para se obter a pressão de vapor. As linhas tracejadas são as integrais obtidas a partir dos dados de Christian ⁽⁵⁰⁾ utilizando-se um polinômio sugerido por Christian. Os pontos vazados são os resultados das integrais obtidos por Perera. Os números e setas estão relacionados a comentários feitos no texto sobre a análise dos resultados._____68

Figuras-16a e 16b: O gráfico correspondente à figura-16a contém novamente integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol mostradas na figura-15a, além das integrais KB obtidas por Perera para toda a extensão de concentração para servirem de comparação. Novamente, em azul se representou a integral água-água G_{ww} , em vermelho a integral etanol-etanol G_{ee} , e em preto a integral água-etanol G_{we} . Linhas cheias são para integrais obtidas nesta dissertação a partir dos dados de Christian em sua segunda bateria de medidas e utilizando-se o método de Boissonnas para se obter os valores das pressões parciais da água e do etanol. Os pontos vazados são os resultados das integrais obtidos por Perera. Já, o gráfico correspondente à figura-16a é uma reprodução dos resultados publicados em por Ben-Naim ⁽¹⁴⁾ em 1977 mostrando os valores das integrais KB para a afinidade etanol-etanol. Ben-Naim utilizou o símbolo G_{AA} para representar esses valores. A curva de Ben-Naim do gráfico da figura-16b é a

correspondente à curva vermelha espessa do gráfico representado na figura-16a._____74

Figura-17: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol. Em azul se representou a integral água-água G_{ww} , em vermelho a integral etanol-etanol G_{ee} , e em preto a integral água-etanol G_{we} . Os pontos cheios são para integrais obtidas nesta dissertação a partir dos dados de LinderStroem-Lang ⁽⁵¹⁾ e utilizando-se o método de Boissonnas para se obter os valores das pressões parciais da água e do etanol. Os pontos vazados são os resultados das integrais obtidos por Perera._____75

Figura-18: Função de interação entálpica etanol-etanol H_{ET-ET}^E obtida para a mistura etanol em água nesta dissertação. _____79

Figura-19: Função de interação entálpica etanol-etanol TS_{ET-ET}^E multiplicada pela temperatura (298,15 K) segundo Koga obtida para a mistura etanol em água. Reprodução do original publicado por Koga ⁽⁵⁷⁾. Os I, II e III representam os esquemas de misturas. O ponto X é o valor máximo de TS_{ET-ET}^E e o ponto Y é o pnto de transição do esquema de mistura I para o II. _____79

Figura-20: Δ_{W-ET} é desvio da idealidade em relação a uma solução simétrica. δ_W e δ_{ET} são as contribuições da água e do etanol respectivamente. (vide texto, equações 8a, 8b, 8c)._____84

Figura-21: A curva em azul representa os valores da energia livre de Gibbs molar em excesso da água na mistura água-etanol em relação á água pura. A curva em vermelho representa os valores da energia livre de Gibbs molar em excesso do etanol na mistura água-etanol em relação ao etanol pura. (vide texto, equações 9a e 9b)._____84

Figura- 22: A curva azul são os valores para a flutuação da concentração obtidos nesta dissertação. A curva verde são os valores de um sistema ideal. Os círculos pretos são valores reportados por Koga e os quadrados vazados são os valores obtidos por Nishikawa ⁽⁵⁸⁾ a partir de experimentos de SAXS. (vide texto, equações 7a e 7b)._____ **87**

Figura-23: Flutuação do Volume em amplitude para o sistema água-etanol. (vide texto, equação 15a)._____ **87**

Figura 24 : Flutuação do volume em extensão para o sistema água-etanol. (vide texto, equação 15d)._____ **88**

Figura-25: Efeito limite do etanol na energia de solvatação da água. Efeito na energia livre de Gibbs representado por triângulos em azul. Efeito limite na entropia (multiplicada pela respectiva temperatura) por círculos em vermelho. E o efeito limite na entalpia por quadrados negros. (vide texto, equações 10a, 10b e 10c)._____ **88**

Figura-26: Número médio de moléculas d'água em excesso em torno de uma molécula d'água menos o número médio de moléculas d'água em excesso em torno de uma molécula de etanol à diluição infinita em função da temperatura, $\frac{1}{V_{m,w}} (G_{ww}^0 - G_{ws}^0)$ _____ **91**

Figura-27: Ilustração esquemática da mudança na estrutura da água em torno do etanol. Quando as moléculas de etanol são trazidas do infinito para uma distância mais próxima libera-se certa quantidade de água, a qual era anteriormente mais estruturada. _____ **91**

1 Introdução

1.1 Pequena Introdução Histórica

O estudo de soluções, de soluções líquidas em especial e as teorias para explicá-las formam um assunto de interesse antigo, remontando-se às idéias especulativas dos antigos gregos, passando-se pelas concepções místico-filosóficas dos alquimistas e começando adquirir um contorno científico (embora muito qualitativo) com os trabalhos de Isaac Newton. ^(1,2)

O desenvolvimento teórico de um primeiro conjunto mais ou menos coerente de idéias que possibilitavam explicações razoáveis sobre o então crescente número de fatos experimentais envolvendo soluções, desenvolve-se, sobretudo na Europa entre o final do século dezoito e início do século vinte com a participação de nomes como Lavoisier, Berzelius, Gay-lussac, Berthollet, Clausius, Berthelot, Raoult e Mendeleev ⁽³⁾ com sua tese de doutorado “*Sobre os Compostos de Álcool com Água*”, fechando um ciclo, digamos, pré-termodinâmico no estudo de soluções. Com os trabalhos de Arrhenius, van der Waals, Boltzmann, Gibbs, Maxwell, Kirchhoff e vários outros, em maior ou menor intensidade e de maneira muito significativa com a contribuição de Ostwald, dá-se início a um estudo físico-químico das soluções, onde as teorias embasadas em conceitos termodinâmicos são amplamente empregadas e desenvolvidas. Durante todo o século vinte novas teorias e novos conceitos são criados, aliando-se ferramentas experimentais mais precisas e concepções advindas da mecânica estatística.

“Ninguém ainda propôs uma teoria quantitativa das soluções aquosas dos não-eletrólitos, e tais soluções serão provavelmente as últimas a serem compreendidas” * ⁽⁴⁾.

* (tradução livre do original : No one has yet proposed a quantitative theory of aqueous solutions of non-electrolytes, and such solutions will probably be the last to be understood).

A frase citada acima de autoria de Rowlinson e Swinton em um conhecido tratado químico sobre soluções líquidas, de certa maneira, resume os objetivos e as motivações sobre a linha de pesquisa a ser descrita e explicada pela dissertação que se segue. Apesar das soluções líquidas binárias (incluindo-se nessa lista a solução de etanol em água, fundamental para o estudo desenvolvido nesta dissertação) serem motivo de pesquisas científicas desde longa data, (vide, por exemplo, as pesquisas de Mendeleev sobre o sistema água-etanol e sua teoria sobre hidratos, ainda no século XIX ^(5,6)).

É de se espantar que em 1982 (data da supracitada frase de Rowlinson e Swinton) e mesmo em tempos muito mais recentes ⁽⁷⁾, uma teoria abrangente e quantitativa que descreva de forma adequada os sistemas formados por água e álcool ou de maneira mais abrangente para uma mistura líquida em geral, que preveja os fenômenos físico-químicos em um nível molecular, ou ainda sob uma perspectiva mais prática, que preveja as propriedades macroscópicas das misturas a partir de seus componentes puros, ainda é esperada.

Novamente, o próprio Mendeleev já tinha conhecimento, por exemplo, das contrações anômalas do sistema água-etanol (vide página 88 da referência (3)) e teorizava sobre isso já naquela época, porém um nome fulcral nas teorias moleculares dos fluidos em geral é, sem dúvida, o de van der Waals, sendo possível (segundo Haile e Mansoori ⁽⁸⁾) organizar tais teorias em três distintas fases:

(Um) A era anterior o van der Waals.

(Dois) A contribuição de van der Waals (1861-73).

(Três) A era posterior a van der Waals.

A era anterior a van der Waals

Pode-se citar como contribuições importantes dessa fase da história, entre outras, o estabelecimento da equação ($PV = nRT$) dos gases ideais, a descoberta por Charles Cagniard de la Tour do que se chama atualmente do ponto crítico gás-líquido, a demonstração da existência de forças coesivas nos líquidos por Berthelot e as pesquisas de Mendeleev (em visita a Kirchhoff e Bunsen) sobre a expansão térmica dos líquidos.

As contribuições de van der Waals (1861-73)

Utilizando-se as hipóteses moleculares da época e baseando-se na teoria *cinética* dos gases de Maxwell (é interessante citar que o professor Leon Rosenfeld, colaborador de, entre outros, Niels Bohr, em suas notas de aulas para o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) ⁽⁹⁾, alude a existência de uma teoria *estática* dos gases, defendida por Isaac Newton), van der Waals estabelece sua celebrada equação de estado [$P = RT / (V - b) - a/v^2$], onde a e b são parâmetros característicos de um fluido particular.

De forma surpreendente, a acurácia qualitativa da equação de estado de van der Waals se estende além do conhecimento experimental de sua época. Após ter desenvolvido também a *teoria dos estados correspondentes*, a carreira científica de van der Waals é coroada com o prêmio Nobel de 1910 devido aos seus estudos com relação aos fluidos.

A era posterior a van der Waals

Apesar das inerentes dificuldades apresentadas pelas teorias dos fluidos moleculares, muito progresso foi realizado desde o final do século XIX até a primeira década do século XXI. Nomes famosos como Boltzmann, Gibbs, Maxwell, Kirchhoff e vários outros, em maior ou menor intensidade, contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento da teoria. Porém, as teorias dos fluidos moleculares, tal como são

compreendidas hoje, passam a ganhar forma, especialmente a partir dos anos 30 do século XX. Nesse período, Mayer demonstra que a equação do virial, a princípio empírica, possui uma interpretação mecânico-estatística rigorosa relacionada às forças intermoleculares. Infelizmente, a equação do virial não converge para as densidades apresentadas pelos líquidos e, a partir daí, estudos modernos relacionados ao problema começam a surgir.

Pode-se então classificar, grosso modo, o desenvolvimento que se realizou por *três diferentes vias*: o *enfoque empírico*, o *enfoque interpretativo* e o *enfoque preditivo*.

O enfoque empírico visa catalogar dados e produzir equações (eminentemente empíricas) para resumir e descrever as propriedades dos fluidos e das soluções, funcionando como uma ferramenta útil, especialmente na indústria química. Evidentemente tal enfoque já havia começado antes da década de 30, com os trabalhos de homens como Onnes (1901) e a já citada equação do virial, os trabalhos sobre a entalpia de misturas de van Laar (1906, 1910), a própria equação de estado de van der Waals (1890), Scatchard (1935) com expressões para a entalpia em excesso e continuou além da década de 30, quando se podem citar os trabalhos de Wohl (1946) com expressões para a energia livre em excesso, Tsao e Smith (1953) com equações relativas à entalpia em excesso de misturas ternárias, Toop (1965) desenvolvendo uma equação para tratar da energia de Gibbs em excesso e vários outros autores.

Entretanto, possuindo grande valor histórico, e por outro lado, sendo ainda amplamente utilizada, figura uma expressão proposta por Redlich e Kister em 1948 originalmente para descrever a energia livre em excesso de uma mistura ternária. Tal expressão pode ser adaptada para o caso de uma *mistura binária* e para a descrição do *volume molar em excesso*. Em notação mais atual, tal expressão é proposta da seguinte forma:

$$V_m^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_1)^j \quad (\text{Equação 01})$$

onde V_m^E é o volume molar em excesso, definido por:

$$V_m^E = V_m - x_1 V_{m,1} - x_2 V_{m,2} \quad (\text{Equação 02})$$

Sendo que V_m^E representa o volume molar em excesso da solução, V_m é o volume molar da solução, x_1 e x_2 são as frações em mol dos componentes um e dois da mistura binária, $V_{m,1}$ e $V_{m,2}$ são os volumes molares dos respectivos componentes puros e os parâmetros A_j são determinados utilizando-se o método dos mínimos quadrados. No máximo, apenas quatro parâmetros geralmente são necessários ($0 \leq n \leq 3$).

O enfoque interpretativo começou com o aparecimento das chamadas *teorias de retículo* (*lattice theories*), nas quais os líquidos são vistos como estruturas que guardariam certa semelhança com os retículos regulares dos sólidos. Entretanto como é bem conhecido, o estado líquido é muito menos, digamos, estático que o sólido e tais teorias para possibilitarem alguma descrição mais próxima da realidade física ou físico-química de um líquido (ou solução líquida) lançam mão de uma matemática complicada e muito sofisticada, associadas atualmente às simulações computacionais.

O enfoque preditivo, segundo Haile e Mansoori ⁽⁸⁾, utiliza as técnicas da mecânica estatística, colocando-se a ênfase inicial na maneira pela qual as forças intermoleculares determinam a estrutura do meio, na esperança que uma descrição matemática do processo levará às equações, cujas soluções descreverão a real estrutura do meio líquido. Tais teorias são conhecidas como *teorias de função de distribuição*, porque produzem equações que envolvem funções de distribuição molecular (como a função de distribuição radial $g(r)$) que especificam a probabilidade de se encontrar conjuntos de moléculas em determinadas configurações mecânico-estatísticas.

Com o aprimoramento das técnicas experimentais para o estudo dos meios líquidos, tais como a densitometria, técnicas de espalhamento (de raios-X, Raman), técnicas de difração (de raios-X, de nêutrons), de processos de relaxamento (como processos de transporte, difusão iônica, relaxação dielétrica) e o aumento do ganho computacional ao longo dos anos, as teorias preditivas foram sendo postas a prova e se aprimorando em seus resultados.

Pode-se dizer, entretanto que as teorias perturbativas (que utilizam métodos variacionais) e três teorias de função de distribuição formam a base para a maioria das teorias atuais de *fluidos atômicos*: as teorias (HNC) (**h**yper**n**etted **c**hain theories), a teoria de Percus-Yevick (PY) e a mais influente desse conjunto de teorias: a teoria de Yvon-Bogoliubov-Born-Green-**Kirkwood** (YBBGK).

As teorias de função de distribuição para *fluidos moleculares* são mais complexas, exigindo expansões de suas correspondentes atômicas, como as teorias LHNC e QHNC que são desenvolvimentos da já citada teoria HNC.

Chega-se agora às teorias cruciais para o estudo das soluções líquidas. Primeiramente vários modelos de cunho mais termodinâmico podem ser citados. Entre os modelos que se aplicam às misturas binárias (e ternárias) somente contendo interações não-específicas, ou seja, as interações são resultados exclusivamente advindos de forças de dispersão ^[6], pode-se citar: O modelo de Wilson, o modelo NRTL (The Nonrandom Two-Liquids) e os modelos chamados de quase-químicos, o UNIQUAC, e o UNIQUAC efetivo. Já para o estudo de líquidos associados, como alcoóis em água, é importante citar os modelos de Kretschmer-Wiebe e Mecke-Kempton, os quais procuram modelar propriedades termodinâmicas (como as de excesso), levando-se em conta as associações entre as moléculas presentes nas soluções.

Segundo Arie Ben-Naim ⁽¹⁰⁾ a teoria de **Kirkwood-Buff** (KB) *é a mais importante teoria de soluções*. Kirkwood é sem dúvida um nome capital no desenvolvimento das modernas teorias dos líquidos e logo após a publicação da teoria KB em 1951, vários

melhoramentos da mesma se seguiram e continuam até tempos mais atuais. A teoria KB (e seus melhoramentos mecânico-estatísticos), juntamente com os desdobramentos das teorias quase-químicas forma, provavelmente, os dois blocos teóricos atualmente mais utilizados na compreensão da estrutura das soluções líquidas. Certamente a expressão “estrutura das soluções líquidas” muito utilizada por diversos autores para a descrição das propriedades físico-químicas, existências de micro-heterogeneidades e modos de agregação entre os componentes de uma solução em geral, está relacionada a esse enfoque interpretativo. Koga ^(11,12) critica a utilização de tal expressão, pois considera a palavra *estrutura* um tanto exagerada para o caso de *líquidos*, propondo em seu lugar (a ainda pouco empregada, porém do ponto de vista ideológico, mais adequada): **esquemas de misturas** (*mixing schemes*). A palavra estrutura possui uma conotação relacionada à natureza dos sólidos, *solid-like nature*, nas palavras de Koga.

A teoria de Kirkwood-Buff (1951) ⁽¹³⁾, o método de inversão dessa teoria desenvolvido por Ben-Naim (1977) ⁽¹⁴⁾ e o enfoque diferencial para a análise dos *esquemas de misturas* desenvolvido por Koga (1996) ⁽¹¹⁾ formam a base teórica central sobre a qual se edificou a análise dos cálculos apresentados neste trabalho. Em vista disso, nas páginas seguintes serão apresentadas considerações sobre o formalismo envolvido nas últimas três teorias fundamentais supracitadas.

1.2 As Idéias de Kirkwood, Buff e Ben-Naim

Pode-se dizer que a teoria de Kirkwood-Buff fornece relações que generalizam a conhecida equação de compressibilidade de um líquido puro:

$$\int_0^\infty [g_o(r) - 1] 4\pi^2 dr = RT\kappa_T - \frac{1}{\rho} \quad (\text{equação-03})$$

Na equação-03, $g_o(r)$ é função de distribuição radial do líquido puro, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, κ_T é compressibilidade isotérmica do líquido e $\rho = N/V$ é a densidade média do número de partículas, i.e., espécies químicas (átomos, moléculas, íons, etc.) do líquido. A equação-03 possui algumas propriedades notáveis⁽¹⁵⁾ que acabam, por assim dizer, se refletindo na teoria mais geral de Kirkwood-Buff, como por exemplo, o fato da equação-03 depender da função de distribuição radial, mesmo quando o sistema consiste de partículas que não sejam esféricas, a não dependência *explícita* na equação de compressibilidade da energia potencial de interação entre as partículas $U(R)$ (mas é importante se considerar que $g(r)$ é um funcional de $U(R)$) e um último fato importante: a dedução da equação de compressibilidade é realizada dentro do *ensemble* grande canônico, i.e., a $g(r)$ considerada descreve um situação na qual ocorrem *flutuações* no número de partículas em torno de um valor esperado (sistema aberto).

No caso das soluções líquidas binárias, três diferentes funções de distribuição radial podem ser definidas $g_{ij}(r)$, com $i, j = 1, 2$. A teoria de Kirkwood e Buff estabelece então a integral G_{ij} definida da seguinte maneira:

$$G_{ij} = \int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1] 4\pi^2 dr \quad (\text{equação-04})$$

Utilizando a teoria das flutuações, Kirkwood e Buff deduziram equações que relacionam grandezas termodinâmicas com as integrais da equação-02 da seguinte maneira:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \rho_2} \right)_{T, \mu_1} = \frac{kT}{1 + G_{22} n_2} \quad (\text{equação-05a})$$

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_2} \right)_{T, p} = \frac{1}{\rho_2} + \frac{G_{12} - G_{22}}{1 + n_2 (G_{22} - G_{12})} \quad (\text{equação-05b})$$

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T, p} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{G_{12} - G_{21}}{1 + n_1 (G_{11} - G_{12})} \quad (\text{equação-05c})$$

Nas equações acima, π é pressão osmótica das soluções, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, ρ_1 e ρ_2 são os números médios de moléculas das espécies 1 e 2 em solução por unidade de volume, μ_1 e μ_2 são os potenciais químicos dessas espécies e G_{12} , G_{11} e G_{22} são as integrais definidas pela equação-04. Observa-se que ao se definir $\int_0^\infty [g(r) - 1] 4\pi^2 dr = G_0$ na equação-03, a dita semelhança entre a equação da compressibilidade e as equações de Kirkwood-Buff torna-se evidente, pois a equação-03 pode ser reescrita logo abaixo e $V_{m,o}$ é o volume molar do líquido puro, da seguinte forma:

$$G_0 = RT\kappa_T - \frac{1}{\rho} = RT\kappa_T - V_{m,o} \quad (\text{equação-03b})$$

A teoria de Kirkwood-Buff (também chamada de teoria KB) apesar de exata e elegante recebeu pouca atenção desde sua criação nos anos 50 (do século XX) até o final dos anos 70 do mesmo século. A dificuldade para se obter as funções de distribuição radial de soluções líquidas nessa época necessárias aos cálculos das propriedades termodinâmicas propostas pela teoria é provavelmente a maior causa para esse período de estagnação da utilização da teoria. A situação muda drasticamente a partir de 1977 com a publicação de um artigo de autoria de Ben-Naim ⁽¹⁴⁾, no qual as integrais de Kirkwood-Buff G_{ij} são calculadas a partir de propriedades termodinâmicas (energia livre de Gibbs molar em excesso, volume de excesso, compressibilidade isotérmica, entre outras), ou seja, um **processo de inversão** da teoria.

Nesse mesmo artigo, Ben-Naim calcula as integrais de Kirkwood para alguns sistemas idealizados, mas também aplica seu processo de inversão para o estudo de soluções de **etanol em água**, um sistema muito afastado da idealidade. A partir desse ponto fica clara a potencial utilização do processo de inversão da teoria KB para o estudo de soluções não-ideais e fenômenos que envolvam interações hidrofóbicas, por exemplo.

Valendo-se de argumentos de mecânica estatística e álgebra linear (em especial do cálculo matricial), Ben-Naim propôs as seguintes equações ao final do processo de inversão (segundo a forma mais adequada para cálculos desenvolvida por Matteoli ⁽¹⁶⁾):

$$\boxed{G_{12} = RT\kappa_T - \frac{\bar{V}_{m,1} \bar{V}_{m,2}}{V_m D}} \quad (\text{equação-06a})$$

$$\boxed{G_{11} = G_{12} + \frac{1}{x_1} \left(\frac{\bar{V}_{m,2}}{D} - V_m \right)} \quad (\text{equação-06b})$$

$$G_{22} = G_{12} + \frac{1}{x_2} \left(\frac{\bar{V}_{m,1}}{D} - V_m \right) \quad (\text{equação-06c})$$

$$D = 1 + x_1 x_2 \left[\frac{\partial^2 g_m^E / RT}{\partial x_1^2} \right]_{T,P} = 1 + x_1 \left[\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right]_{T,P} \quad (\text{equação-06 d})$$

Nas equações 06a, 06b, 06c e 06a, $\bar{V}_{m,1}$ e $\bar{V}_{m,2}$ são os volumes parciais molares dos componentes 1 e 2 respectivamente, g_m^E é a energia livre de Gibbs molar em excesso, x_1 e x_2 são as frações em mol dos componentes 1 e 2 novamente e G_{ij} (i, j=1,2) são as integrais de Kirkwood-Buff. Existem outras notações, mas a notação utilizada é muito empregada em artigos científicos que versam sobre o assunto. Também há outras formas de se expressar as equações obtidas por Ben-Naim, mas a forma exposta acima está bem adaptada ao uso prático das mesmas.

Várias observações podem ser desenvolvidas sobre o que foi exposto até esse ponto. Em **primeiro** lugar, o processo de inversão da teoria KB produz uma maneira de se obter *propriedades locais*, neste caso, os valores das integrais G_{ij} (i, j=1,2), a partir de *propriedades globais* (funções de excesso), no sentido que tais propriedades dizem respeito às características macroscópicas dos sistemas. Historicamente, as ciências moleculares de um modo geral realizam o inverso, i.e., a partir de dados e modelos sobre propriedades moleculares (locais) procuram estimar propriedades macroscópicas. Esta é, sem dúvida, uma característica interessante do processo de inversão.

Segundo, o fator D , definido pela equação-06 d, está simultaneamente relacionado à condição de estabilidade termodinâmica da solução (para que não ocorra uma separação de fase é necessário que D seja maior que zero) e aos fenômenos de espalhamento Rayleigh que ocorrem na solução, como se pode constatar através da equação-06e ⁽¹⁷⁾. O fator D é um ponto de contato entre dois tipos de fenômenos aparentemente distantes (fenômenos de espalhamento de radiação ou

partículas pela solução e estabilidade de fases em uma mistura), porém ambos são dependentes das flutuações cruzadas (*cross fluctuations*) do número de partículas de ambas as espécies presentes no sistema:

$$D = \frac{x_1 x_2}{N_{Av} \langle (\Delta x_1)^2 \rangle} \quad (\text{equação-06e})$$

Na equação-06e, $N_{Av} \langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ é a flutuação quadrática média da concentração do componente 1 (abreviadamente: flutuação da concentração). Levando-se esse processo um passo a frente ⁽¹⁸⁾, obtém-se $N_{Av} \langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ a partir das integrais G_{ij} :

$$N_{Av} \langle (\Delta x_1)^2 \rangle = x_1 x_2 \left[\frac{1 + x_1 x_2 (G_{11} + G_{22} - 2G_{12})}{V} \right] \quad (\text{equação-07a})$$

$$S_{xx}(0) = x_1 x_2 \left[\frac{1 + x_1 x_2 (G_{11} + G_{22} - 2G_{12})}{V} \right] \quad (\text{equação-07b})$$

$S_{xx}(0)$ é o fator de estrutura da concentração no limite de comprimento de onda longo e é idêntico a $N_{Av} \langle (\Delta x)^2 \rangle$. A expressão $(G_{11} + G_{22} - 2G_{12})$ que ocorre na equação-07a (e 07b) pode ser vista como uma medida extensão do desvio da solução considerada em relação a uma solução simétrica (SI), do inglês, *symmetrical ideal solution*. Observa-se que se tal expressão fosse igual a zero, pela equação-07a, a solução considerada não apresentaria flutuações de concentração. Sendo assim, definem-se formalmente as grandezas Δ_{12} , δ_1 , δ_2 como:

$$\Delta_{D12} = (G_{11} + G_{22} - 2G_{12}) \quad (\text{equação-08a})$$

$$\delta_{ps1} = G_{11} - G_{12} \quad (\text{equação-08b})$$

$$\delta_{ps2} = G_{22} - G_{12} \quad (\text{equação-08c})$$

As grandezas δ_1 e δ_2 representam contribuições à Δ_{12} , as quais refletem o valor do sinal da *Solvatação Preferencial Limite* (PS) ⁽¹⁹⁾ ao redor da espécie 1 e espécie 2 respectivamente.

Terceiro ponto, outra grandeza útil proposta e definida por Ben-Naim ⁽¹⁰⁾ é a energia livre de Gibbs molar em excesso de solvatação do componente 1 na mistura em relação a ele em seu líquido puro, representada por $\Delta\Delta g_{m,1}^E$ e expressa de forma a ser mensurável por:

$$\Delta\Delta g_{m,1}^E = RT \ln \left[\frac{V_m^E + x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2}}{V_{m,1}} \right] + g_m^E + x_2 \left(\frac{\partial g_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

(equação-09a)

$$\Delta\Delta g_{m,2}^E = RT \ln \left[\frac{V_m^E + x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2}}{V_{m,2}} \right] + g_m^E - x_1 \left(\frac{\partial g_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

(equação-09b)

Nas equações 09a e 09b, V_m^E é o volume molar em excesso da mistura, $V_{m,1}$ e $V_{m,2}$ são os volumes molares dos componentes puros 1 e 2 respectivamente. g_m^E é a energia livre de Gibbs molar em excesso. A equação-09 merece alguns comentários sobre

sua origem. Em 1987, Ben-Naim reuniu em seu livro *Solvation Thermodynamics* suas idéias sobre a Termodinâmica de Soluções.

Nesse livro, ele desenvolve, entre outros tópicos, métodos para se determinar a solvatação de uma determinada espécie química circundada pelo seu próprio líquido ou ainda, a solvatação de uma certa espécie química em uma mistura da mesma com outra espécie, como na equação-09. Por exemplo, água em água pura e água em água-etanol. Apesar do nome *Solvation Thermodynamics*, tal extensão dos conceitos da Termodinâmica Clássica só se torna possível com a utilização de ferramentas da mecânica-estatística. Entretanto, ao final, as equações obtidas dependem somente de grandezas puramente termodinâmicas (do ponto de vista clássico, como é o caso do lado direito da equação-09).

Apesar de não ser ainda adotada com tanta frequência por químicos, a formulação da Termodinâmica de Soluções de Ben-Naim é teoricamente bem fundamentada e pode ser aplicável a casos não suportados pela formulação clássica. A formulação de Ben-Naim, apesar de não ser o foco principal, é útil e será adotada nesta dissertação para a elaboração de hipóteses. Nessa dissertação serão apenas apresentadas certas equações úteis para se estudar os sistemas de interesse imediato e contextualizá-las dentro da pesquisa realizada. O leitor interessado em se aprofundar em questões conceituais e demonstrações rigorosas sobre o assunto tal assunto, pode consultar com proveito as referências (20), (21) e (22) citadas na bibliografia desta dissertação.

Duas outras expressões complementam a equações 09a e 09b. A entropia $\Delta\Delta S_1^*$ e a entalpia $\Delta\Delta H_1^*$ de solvatação do componente 1 na mistura com outra espécie, digamos 2, em relação ao líquido puro 1. A saber:

$$\Delta\Delta S_{m,1}^E = - \frac{\partial \Delta\Delta g_{m,1}^E}{\partial T} \quad (\text{equação-09c})$$

$$\Delta\Delta H_{m,1}^E = \Delta\Delta g_{m,1}^E + T\Delta\Delta S_{m,1}^E \quad (\text{equação-09 d})$$

Evidentemente as definições acima podem ser estendidas ao componente 2. Naturalmente T é a temperatura termodinâmica. Ainda nessa mesma linha da Termodinâmica de Solvatação desenvolvida por Ben-Nain, pode-se obter uma grandeza $\delta g_m^\infty(w/s)$ para se mensurar o *efeito limite de um dado soluto s sobre a energia livre de Gibbs de solvatação da água*. Tal grandeza é útil para se sondar os efeitos estruturais e energéticos que um soluto s causa nos arredores imediatos das moléculas de água. Ao contrário das equações-09a, (b),(c) e (d),(aplicáveis a quaisquer concentrações do componente 1 (ou 2)), está se idealizando o sistema para um soluto s infinitamente diluído em água.

Tal situação é necessária se queremos conhecer o efeito limite desse soluto em água. Apresenta-se a seguir a relação entre $\delta g_m^\infty(w/s)$ e as integrais de Kirkwood-Buff :

$$\delta g_m^\infty(w/s) = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta g_{m,w_o}}{\partial x} \right)_{T,P,N_w} = \frac{RT}{V_{m,w}} (G_{ww}^0 - G_{ws}^0) = \frac{RT}{V_w} (\bar{V}_{m,s}^\infty - V_{m,w})$$

(equação-10a)

Na equação-10a, x é fração em mol do etanol (em diluição infinita $x \rightarrow 0$), $\Delta g_{m,w_o}$ é a *energia livre de Gibbs molar de solvatação da água em água pura* (apesar de Ben-Naim ter demonstrado uma expressão definindo $\Delta g_{m,w_o}$ em relação ao potencial químico da água, tal expressão não é de interesse imediato para o presente estudo, pois a conexão entre $\Delta g_{m,w_o}$ e a teoria de Kirkwood-Buff, o real foco em questão, vem logo a seguir), R é a constante universal dos gases, P é pressão, T é a temperatura, G_{ww}^0 é o valor da integral de Kirkwood-Buff para água-água *em uma concentração infinitamente pequena do soluto s* , G_{ws}^0 é o valor da integral de Kirkwood-Buff para água-soluto *em*

uma concentração infinitamente pequena do soluto s , $\bar{V}_{m,s}^\infty$ é o volume parcial molar em diluição infinita do soluto s e $V_{m,w}$ é o volume molar da água pura.

Partindo-se da consideração da existência de uma relação entre $\delta g_m^\infty(w/s)$ e as integrais G_{ww}^0, G_{ws}^0 , como demonstrada pela equação-10a, pode-se inferir a existência de uma relação entre $\delta G^*(w/s)$ e as funções de distribuição radial $g_{ww}(r)$ e $g_{ws}(r)$ (equação-04). Ben-Naim então faz a seguinte afirmação: $\delta g_m^\infty(w/s)$ *É uma medida da afinidade relativa entre os pares de água-água e água-soluto*. Essa é outra interpretação molecular da grandeza $\delta g_m^\infty(w/s)$, a qual está demonstrada de forma rigorosa na referência (20).

De maneira similar pode-se definir o efeito limite do soluto s em outras grandezas de solvatação da água e especificamente, será citado, o efeito limite na entropia $\delta S_m^\infty(w/s)$ e na entalpia $\delta H_m^\infty(w/s)$ de solvatação da água, como explicitados pelas equações a seguir:

$$\delta S_m^\infty(w/s) = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta S_{m,w_0}}{\partial x} \right)_{T,P,N_w} = \frac{R}{V_{m,w}} (\bar{V}_{m,s}^\infty - V_{m,w}) + \frac{RT}{V_{m,w}} \left(\frac{\bar{V}_{m,s}^\infty}{V_{m,w}} \frac{\partial V_{m,w}}{\partial T} - \frac{\partial \bar{V}_{m,s}^\infty}{\partial T} \right)$$

(equação-10b)

$$\delta H_m^\infty(w/s) = \delta g_m^\infty(w/s) + T \delta S_m^\infty(w/s) = \frac{RT^2}{V_{m,w}} \left(\frac{\partial \bar{V}_{m,s}^\infty}{\partial P} - \frac{\bar{V}_{m,s}^\infty}{V_{m,w}} \frac{\partial V_{m,w}}{\partial P} \right)$$

(equação-10c)

Nota-se que o cálculo das integrais G_{ww}^0 e G_{ws}^0 em uma concentração infinitamente pequena do soluto s pode ser realizado empregando-se as seguintes equações descritas por Shulgin e Ruckenstein ⁽²⁷⁾:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{12} = G_{ii}^\infty = RT\kappa_{T,j} - \bar{V}_{m,i}^\infty \quad (\text{equação-11a})$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} G_{12} = G_{ii}^0 = RT\kappa_{T,i} - \bar{V}_{m,j}^\infty \quad (\text{equação-11b})$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{ii} = G_{ii}^\infty = RT\kappa_{T,j} + V_{m,j} - 2\bar{V}_{m,i}^\infty - V_{m,j} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T}^\infty \quad (\text{equação-11c})$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} G_{ii} = G_{ii}^0 = RT\kappa_{T,i} - V_{m,i} \quad (\text{equação-11 d})$$

Nas equações 11a, 11b, 11c e 11 d, i e j podem assumir os valores 1 ou 2, correspondentes aos componentes 1 e 2 da mistura. A fração molar é representada pela letra x e para os casos extremos acima, a fração molar de um dos componentes tende a zero ou a um.

O símbolo κ_T representa a compressibilidade isotérmica do componente puro i ou j , $\bar{V}_m^\infty$ é o volume molar parcial em diluição infinita do componente i ou j , V_m é o volume molar dos componentes puros i ou j e γ_i é o coeficiente de atividade do componente i . Observa-se que a derivada $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T}^\infty$ está sendo obtida em uma condição idealizada de diluição infinita a pressão P e temperatura T constantes.

Para tal situação de extrema diluição, Debenedetti e Kumar deduziram as seguintes expressões ⁽²⁸⁾:

$$\gamma_1 = \gamma_1^\infty (1 - Kx_1) \quad (\text{equação-12a})$$

$$-K(T, P) = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P, T}^{\infty} \quad (\text{equação-12b})$$

O coeficiente de atividade em diluição infinita para o componente um é representado pelo símbolo $\gamma_1^{\infty} \dots$. O símbolo $K(T, P)$ da equação 12-b é apenas um modo conciso de se representar a derivada $-\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P, T}^{\infty}$.

A equação-12a sugere que se os valores de $-K(T, P)$ são conhecidos para uma região muito diluída em relação ao componente 1, o valor de γ_1^{∞} (coeficiente de atividade em diluição infinita para o componente 1) pode ser estimado através da **relação linear** existente entre o coeficiente de atividade do componente 1 e a fração molar do mesmo na mistura, exposta na equação-12 a.

Quarto ponto. Como resultado do processo de mistura e devido à existência de forças intermoleculares ocorre a formação de uma fase não-homogênea microscópica nas soluções, sendo assim a *composição local* pode se desviar de maneira significativa da *composição global* da solução (bulk). Para se estudar esses efeitos de não-aleatoriedade (nonrandomness) microscópica várias teorias foram desenvolvidas, incluindo a aplicação da teoria KB reversa. Entretanto a situação atualmente é um tanto polêmica com relação às corretas interpretações da teoria KB reversa sobre esse ponto, sobre a questão da Solvatação Preferencial e artigos defendendo opiniões conflitantes ente Ben-Naim, Matteoli, Shulgin entre outros, em revistas científicas conceituadas, podem ser facilmente encontrados na atualidade ^(23, 24, 25,26).

Torna-se importante salientar-se que as integrais de Kirkwood-Buff G_{ij} (i, j=1,2) das equações 06a, 06b e 06c podem também ser expressas para uma solução binária ou eventualmente para apenas um componente da seguinte forma:

$$G_{ij} = V \frac{\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle} - \frac{\delta_{ij}}{\rho_i} \quad (\text{equação-13})$$

Na equação-13, V é o volume do sistema, N_i e N_j representam o número das espécies químicas i e j no sistema, $\langle \rangle$ representa a média do ensemble e δ_{ij} é o delta de Kronecker. Em suma, as integrais G_{ij} representam as flutuações (cruzadas) no número de moléculas em um volume V .

A equação-10 forma uma das bases utilizadas por Ben-Naim para estabelecer a seguinte e importantíssima afirmação:

*A teoria KB reversa pode proporcionar informações sobre as **afinidades** dos componentes de uma mistura, pois, por exemplo, sendo c_1 a concentração molar de partículas 1 no volume V , a grandeza $c_1 G_{11}$ é uma **medida do excesso (ou déficit)** do número médio de partículas do componente 1 em uma região de correlação V_c em torno da partícula 1 em relação ao número médio das partículas do componente 1 em uma mesma região de correlação V_c escolhida em local aleatório na mistura. Naturalmente existe uma interpretação similar para $c_2 G_{22}$. Quando se diz: escolhida em local aleatório na mistura seria o equivalente dizer a mistura como um todo, ou seja, o *bulk*.*

A palavra *afinidade* é utilizada nesta dissertação somente com o sentido sugerido pela interpretação acima, isto é, as integrais G_{ij} são chamadas de “afinidades” entre os componentes. Outros significados da palavra *afinidade* em Química não são aludidos neste tratado.

1.3 As Idéias de Koga

Inicia-se agora o desenvolvimento das equações do segundo pilar teórico dessa dissertação: as idéias de Yoshikata Koga^(11,12).

Primeiramente, faz-se necessário conceituar os já mencionados *esquemas de misturas* segundo Koga: **Esquema de mistura** é a maneira detalhada (tão microscópica quanto possível) com que as moléculas do soluto e do solvente se misturam entre si.

Para se conseguir detectar a existência desses esquemas de mistura em um sistema, Koga se vale do seguinte raciocínio termodinâmico (com algum complemento mecânico-estatístico) como se descreve a seguir:

Em um sistema termodinâmico caracterizado pelas variáveis (P, T, n_i) , pressão P , temperatura T e quantidade do n -ésimo componente n_i (apêndice I), toma-se a energia livre de Gibbs G como ponto de partida (**derivada de ordem zero**) e todas as demais grandezas termodinâmicas relevantes são obtidas como algum tipo de derivada da energia de Gibbs, com relação a uma variável ou uma combinação delas.

O exemplo a seguir é uma adaptação do apresentado na publicação seminal de Koga em 1996⁽¹¹⁾: A energia livre de Gibbs G determina a posição de equilíbrio do sistema. A **primeira derivada** de G em relação à T separa o efeito entálpico H do entrópico S (equação-14a e equação-14b). A **segunda derivada** em relação à T fornece a capacidade calorífica a pressão constante C_p (equação-14c), a qual está ligada ao grau de flutuação de entalpia do sistema. Koga então relata uma proposição basal para sua teoria: *quanto maior o grau da derivada de G , mais detalhada é a informação que se pode obter sobre o sistema*. Essa é premissa básica do enfoque diferencial de Koga.

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_{P,n_i} \quad (\text{equação-14a})$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} \quad (\text{equação-14b})$$

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,n_i} \quad (\text{equação-14c})$$

Grandezas como C_p acima, a compressibilidade isotérmica κ_T e a expansividade térmica isobárica α_P , as quais são derivadas de segunda ordem em relação à energia livre de Gibbs são chamadas de funções de resposta e estão associadas a algum tipo flutuação do sistema. Koga não as utiliza diretamente, mas define novas grandezas normalizadas pelo volume do sistema. Tais grandezas são as seguintes:

$$T\kappa_t = v_\delta \text{ (não normalizada)} \quad (\text{equação-15a})$$

$$\langle (\Delta S / \langle V \rangle)^2 \rangle = RC_{pm} / V_m = v_\Delta \quad (\text{equação-15b})$$

$$\langle (\Delta S / \langle V \rangle) \rangle \langle (\Delta V / \langle V \rangle) \rangle = R\alpha_p / V_m = sv_\Delta, \quad (\text{equação-15c})$$

onde Δ significa a variação local da grandeza (Koga utiliza o conceito de *coarse grain* ^(11,12)) em relação ao todo da solução (bulk) e o índice inferior m significa uma grandeza molar. Os símbolos v_δ , v_Δ e sv_Δ facilitam a notação. Podem-se definir então as *flutuações normalizadas parciais molares* dividindo-se as equações 15b e 15c acima em relação à

quantidade n_i do i -ésimo componente. Tomando-se $q_\Delta = V, S$ ou SV e expressando-se o resultado em termos da fração em mol x_i do i -ésimo componente, define-se :

$$\bar{q}_{\Delta_{m,i}} \equiv (1 - x_i) \left(\frac{\partial q_\Delta}{\partial x_i} \right) \quad (\text{equação-16})$$

Pelo que foi exposto até aqui, pode-se observar que a grandeza $\bar{q}_{\Delta_{m,i}}$ é na verdade uma **derivada terceira** da energia de Gibbs e por isso deve conter algum tipo de informação ainda mais detalhada sobre o sistema em relação às equações 15a, 15b e 15c.

Koga inicia então seu último passo para a construção de um ferramental a ser utilizado na detecção de esquemas de misturas e analisa as chamadas *funções de interação*, derivadas terceiras da energia de Gibbs, da seguinte maneira:

$$H_{1-1} = (1 - x_1) \left(\frac{\partial \bar{H}_1^E}{\partial x_1} \right) \quad (\text{equação-17a})$$

$$S_{1-1} = (1 - x_1) \left(\frac{\partial \bar{S}_1^E}{\partial x_1} \right) \quad (\text{equação-17b})$$

$\bar{H}_1^E$ e $\bar{S}_1^E$ são respectivamente a entalpia molar em excesso do componente um e H_{1-1} e S_{1-1} são as chamadas funções de interação em entalpia e entropia para o componente 1.

Para demonstrar a utilidade das equações 17a e 17b, Koga utiliza a seguinte argumentação: devido à existência de um critério de estabilidade para entalpia $dH \leq 0$ (se $dS = dP = 0$) e já que a grandeza H_{1-1} pode ser entendida como o efeito das moléculas adicionais do componente 1 sobre o valor $\bar{H}_1^E$, então, o sinal de H_{1-1} possui

algum significado. Por exemplo, se $H_{1-1} < 0$, isso implica que o componente adicional 1 torna a condição do componente pré-existente 1 em solução mais favorável do antes.

Em um sistema binário (mistura de componentes 1 e 2), devido à relação de Gibbs-Duhem H_{1-1} e H_{2-2} devem possuir o mesmo sinal, enquanto H_{1-2} , possui um sinal oposto. Padronizando-se que na ocorrência de $H_{1-1} < 0$ a interação entre os componentes 1 é chamada de atrativa em termos de entalpia, isso significa que se H_{1-1} é atrativa, H_{2-2} é atrativa e H_{1-2} é repulsiva. Tal argumentação também é aplicável à entropia, porém devido ao critério de estabilidade possuir um sinal oposto $dS \geq 0$ (se $dH = dP = 0$) os sinais da análise são invertidos, isto é, se $S_{1-1} > 0$, a interação S_{1-1} é atrativa em termos de entropia.

Koga sustenta que pode detectar diferentes **esquemas de misturas** dependentes das concentrações dos componentes desde que os dados obtidos para a entalpia (ou entropia) sejam suficientemente precisos para permitir derivações sem erros apreciáveis. Koga sempre realiza suas derivações sem o auxílio de ferramentas computacionais para evitar divergências indesejáveis especialmente em regiões onde a concentração de um dos componentes é muito pequena. Koga também utiliza a seguinte argumentação: se os esquemas de misturas se alteram com a variação da concentração dos componentes então é improvável que uma função analítica consiga descrever com razoável precisão (suficientemente para se realizar uma derivação) uma determinada grandeza termodinâmica em to da extensão da concentração.

É interessante citar que Hepler⁽²⁹⁾, já em **1969**, havia publicado um artigo no *Can. J. Chem.*, no qual utilizou a derivada da capacidade calorífica $(\frac{\partial C_p}{\partial P})_T$, portanto uma **derivada terceira** de Gibbs, para discutir o grau de estrutura de H_2O e D_2O . Hepler vai além e discute se um soluto é *criador de estrutura ou destruidor de estrutura* quando em solução. Para isso, Hepler analisou o sinal de $(\frac{\partial C_p}{\partial P})_T$! Deve-se então entender que Koga,

na verdade, amplia e aprofunda as idéias de Hepler da escola canadense (Benson, Desnoyers, Hepler, Patterson entre outros) do estudo de soluções em geral.

Procurou-se, dentro do possível, a manutenção das simbologias utilizadas tanto por Koga como por Ben-Naim. Entretanto, para maior clareza, uma necessária, porém artificial padronização da simbologia foi realizada. Um ponto importante, por exemplo, é a adoção do símbolo G para representar as integrais de Kirkwood-Buff e g para a energia livre de Gibbs. Esse último não deve ser confundido com a função de distribuição radial $g(r)$.

Os mais puristas alegariam uma redundância na notação, entretanto tal notação já é praxe da literatura estabelecida nessa área de pesquisa. Outras pequenas redundâncias talvez possam ser encontradas, porém procurou-se ao máximo esclarecer o leitor sobre o significado apropriado da notação utilizada.

Por outro lado, a notação utilizada na corrente literatura da área é muito mais imprecisa que a utilizada nesta dissertação. Grandezas molares e parciais não claramente especificadas e o símbolo G é utilizado indistintamente para representar diferentes grandezas. Nesta dissertação procurou-se um meio termo entre uma notação mais precisa e um afastamento exagerado da notação da literatura corrente.

1.4 Novas idéias

O autor desta dissertação desenvolveu uma metodologia envolvendo grandezas termodinâmicas que ao que tudo indica deve ser nova e conseguiu por meio da mesma obter êxito em diversos cálculos realizados nesta dissertação. A natureza e a utilidade de tal metodologia são explicadas a seguir.

Até onde se conseguiu apurar, apenas Jonah ⁽⁴⁶⁾ e mais especificamente Guggenheim ⁽⁴⁷⁾ quando define misturas simétricas, utilizando um polinômio de Redlich-Kister parecem trabalhar com idéias similares às colocadas logo abaixo, entretanto, certamente sem toda a extensão e generalidade das mesmas aqui expostas.

De início, se faz necessário apresentar quatro equações. Partindo-se de duas conhecidas relações entre o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade $\ln \gamma_i$ (i é igual a 1 para o soluto e 2 para o solvente) e a energia livre de Gibbs molar excedente g_m^E em uma mistura binária, a pressão P e T constantes:

$$\ln \gamma_1 = \left(\frac{g_m^E}{RT}\right) + x_2 \left[\frac{\partial (g_m^E/RT)}{\partial x_1}\right]_{P,T} \quad (\text{equação-18a})$$

$$\ln \gamma_2 = \left(\frac{g_m^E}{RT}\right) - x_1 \left[\frac{\partial (g_m^E/RT)}{\partial x_1}\right]_{P,T} \quad (\text{equação-18b})$$

Novamente R é constante universal dos gases e x_i é a fração em mol do componente i .

Multiplicando-se ambos os lados das equações 18a e 18b por RT , substituindo-se g_m^E por um polinômio de Redlich-Kister com coeficientes A, B, C, D etc. Aplicando-se a derivada analiticamente às expressões de Redlich-Kister nas equações 18a e 18b e considerando-se o limite da fração em mol do soluto x_1 tendendo a zero na

equação 18a e tendendo a um na equação 18b, obtêm-se as duas primeiras equações propostas:

$$(\mu_1^E)^\infty = RT \ln \gamma_1^\infty = A + B + C + D + \dots \quad (\text{equação-19a})$$

$$(\mu_2^E)^\infty = RT \ln \gamma_2^\infty = A - B + C - D + \dots \quad (\text{equação-19b})$$

Aqui, $(\mu_1^E)^\infty$ e $(\mu_2^E)^\infty$ são os potenciais químicos em excesso das espécies 1 e 2 consideradas em diluição infinita em uma mistura binária.

Já $\ln \gamma_1^\infty$ e $\ln \gamma_2^\infty$ são os logaritmos neperianos dos coeficientes de atividade das espécies 1 e 2 em diluição infinita em uma mistura binária.

Um próximo passo pode ser obtido da seguinte forma: retornando-se às equações 18a e 18b e procedendo-se da mesma maneira descrita acima, porém antes se considerar as situações limites, realiza-se uma segunda derivação em relação à fração em mol do componente 1 e então se considera os limites especificados. Obtêm-se agora as derivadas das expressões acima, expressas em termos dos coeficientes de um polinômio de Redlich-Kister:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)^\infty = -2 (A + 3B + 5C + 7D \dots) / RT \quad (\text{equação-20a})$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)^\infty = 2 (A - 3B + 5C - 7D \dots) / RT \quad (\text{equação-20b})$$

Agora, $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)^\infty$ e $\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)^\infty$ são as derivadas dos logaritmos neperianos dos coeficientes de atividade das espécies 1 e 2 em diluição infinita em uma mistura binária em relação à fração em mol do componente 1.

É interessante se observar que os números que aparecem entre parênteses multiplicando os coeficientes de Redlich-Kister nas equações 20a e 20b formam uma progressão aritmética de razão 2, ou seja, (1, 3, 5, 7, 9...) e os sinais (+) e (–) nas equações 19b e 20b seguem se alternando.

As equações 19a, 19b, 20a e 21b proporcionam a interessante possibilidade de se conhecendo o polinômio de Redlich-Kister que expressa a energia livre de Gibbs molar excedente de uma solução, dada por $g_m^E = x(1-x)(A + B(1-2x) + C(1-2x)^2 + D(1-2x)^3 + \dots$, poder-se quase que imediatamente calcular os valores de $(\mu_1^E)^\infty$, $(\mu_2^E)^\infty$, $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x}\right)^\infty$ e $\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x}\right)^\infty$ **implícitos nesse polinômio.**

É igualmente interessante poder se relacionar a soma de tais coeficientes dos polinômios de Redlich-Kister para a expressão de g_m^E às grandezas que traduzem um significado físico-químico, no caso, grandezas referentes à diluição infinita. Não é raro se encontrar na literatura afirmações sobre a utilidade, porém falta de embasamento teórico nas expressões de Redlich-Kister. Talvez as expressões acima possam fornecer um passo na direção se estabelecer essa base racional para as expressões de Redlich-Kister.

Uma observação importantíssima: as equações acima são verdadeiras do modo como foram expressas, entretanto para se obter os coeficientes, algum método deve ser utilizado, geralmente efetua-se a regressão dos dados para se obter a soma dos mínimos quadrados. Ao se utilizar toda a extensão das concentrações dos componentes e pontos amostrais distribuídos de maneira relativamente homogênea, os pontos em regiões mais concentradas acabam por possuir um grande peso na minimização dos quadrados e assim, *acaba-se por perder uma parte da informação sobre regiões mais diluídas*. Esse efeito é ainda mais pronunciado no caso das equações 20a e 20b.

Quando a redução somente considera regiões diluídas, a informação contida nas equações melhora sensivelmente para tais regiões. Por exemplo, a partir o de um polinômio deduzido a partir de dados para toda a extensão da concentração de etanol em

água, como o utilizado por Phutela *et al* ⁽⁴⁵⁾, $g_{m,PKF}^E = x(1-x)(2955 + 703(1-2x) + 108(1-2x)^2 - 90(1-2x)^3 - 482(1-2x)^4$. Imediatamente utilizando-se as equações 19a e 19b conclui-se que $\ln \gamma_1^\infty = 1,29$ e $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x}\right)^\infty = -0,51$ para o etanol em diluição infinita. Os valores para $\ln \gamma_1^\infty$ determinados experimentalmente e coletados na literatura ⁽⁴⁸⁾ variam entre 1,27 e 1,35 e a média de doze valores encontrados é 1,35. Tal fato comprova que os coeficientes carregam essa informação com alguma acurácia (desvio de 4,4 % em relação à média e 1,6% em relação ao valor experimental mais próximo). Entretanto com relação à $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x}\right)^\infty$, a informação que os coeficientes carregam já é completamente errônea. Dois valores foram encontrados na literatura ^(49,50) para $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$ são -4,6 e -3,9.

De qualquer maneira, como foi citado acima, se os dados se concentram em uma região mais diluída, como é o caso para os dados de pressão de vapor da mistura de etanol em água coletados por Linderstroem-Lang ⁽⁵¹⁾ com fração em mol do etanol entre 0,01257 e 0,2848 e utilizando-se o método de Barker ⁽⁴¹⁾ com um polinômio de Redlich-Kister contendo 5 parâmetros, dois resultados interessantes são obtidos e mostrados a seguir.

Um primeiro polinômio para a energia livre de Gibbs molar em excesso $g_{m,LL1}^E = x(1-x)(2846 + 657.6(1-2x) + 340(1-2x)^2 - 354(1-2x)^3 - 348.5(1-2x)^4$, com coeficiente de correlação de 0,99992 neste caso. Toda a extensão dos dados de Linderstroem-Lang ⁽⁵¹⁾ foram utilizados nesse primeiro caso.

Agora, um segundo polinômio fora obtido utilizando-se dados até uma fração molar do etanol de 0,06645, $g_{m,LL2}^E = x(1-x)(2846 + 657.6(1-2x) + 340(1-2x)^2 - 354(1-2x)^3 - 348.5(1-2x)^4$ com coeficiente de correlação valendo 0,99999.

Comparando-se os valores energia livre de Gibbs molar em excesso para a região de concentração comum entre as duas expressões $g_{m,LL1}^E$ e $g_{m,LL2}^E$, a diferença de

valores não atinge 5% para o valor mais discrepante. Entretanto de acordo com as equações (19) e (20) e pelo fato da informação contida no segundo polinômio $g_{m,LL2}^E$ dizer respeito somente às regiões mais diluídas, os valores de $\ln \gamma_1^\infty$ e $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x}\right)^\infty$ estimados a partir dele, devem ser mais próximos dos valores experimentais citados na literatura.

A hipótese acima realmente se verifica. Os valores de $\ln \gamma_1^\infty$ e $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$ valem 1,27 e -0,72 respectivamente para $g_{m,LL1}^E$ descrevendo todos os pontos de Linderstroem-Lang ⁽⁵¹⁾. Já os valores de $\ln \gamma_1^\infty$ e $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$ para $g_{m,LL2}^E$ em uma concentração de etanol *ainda mais diluída* são **1,35 e -5,6** respectivamente.

Observa-se que os valores a partir de $g_{m,LL1}^E$ são análogos aos de Phutela, porém, como esperado, os valores estimados a partir do segundo polinômio $g_{m,LL2}^E$ concordam mais com valores experimentais determinados para $\ln \gamma_1^\infty$ e $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$. Desvio de **0,7 %** para $\ln \gamma_1^\infty$ e de **18%** para $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$ em relação aos dados experimentais encontrados na literatura ^(48,49).

Nota-se que apesar da concordância entre os valores previstos para $\ln \gamma_1^\infty \dots$, utilizando-se as equações (19) e o polinômio $g_{m,LL2}^E$ ser muito boa, os valores de $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$ utilizando-se as equações (20) e o mesmo polinômio, quando comparados aos valores experimentais ainda não são muito concordantes. Como também já fora cogitado (vide terceiro parágrafo da página 27). De qualquer modo, o simples fato de se considerar regiões mais diluídas gerou um melhora muito considerável no valor de $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$. Uma melhora de cerca de **70 %** em relação às previsões com o polinômio de Phutela.

Pode-se atualmente se realizar experimentos sobre equilíbrio líquido-vapor em regiões muito mais diluídas do que as presentes nos experimentos de Linderstroem-

Lang. Se tais dados forem utilizados, esperando-se uma melhora nas previsões acima, especialmente para os valores de $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$.

Os exemplos do tipo acima poderiam ser diversos e a análise das equações (19) e (20) poderia se enveredar por inúmeras outras questões, entretanto segundo o autor desta dissertação, os méritos das equações (19) e (20) residem muito mais em suas capacidades de análise *a priori*, ou seja, pela simples inspeção dos coeficientes de um polinômio de Redlich-Kister expressando o valor da energia livre de Gibbs molar em excesso para uma mistura binária, pode-se quase que imediatamente estimar os valores $RT \ln \gamma_1^\infty$ e $RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)^\infty$ **implícitos naquela equação**.

Se a utilização do polinômio de Redlich-Kister expressando o valor da energia livre de Gibbs molar em excesso for apenas para se obter os valores das energias excedentes, as equações (19) e (20) poderiam ser ignoradas. Entretanto, se o polinômio for ser utilizado para alguma estimativa em química ou engenharia química em que os valores de $RT \ln \gamma_1^\infty$ e $RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x}\right)^\infty$ apareçam de forma *explícita ou implícita*, então as equações (19) e (20) são ferramentas úteis para se avaliar as aproximações e se estimar os erros, pois segundo as equações (19) e (20), os polinômios de Redlich-Kister metaforicamente “arrastam” os valores de $RT \ln \gamma_1^\infty$ e $RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x}\right)^\infty$ em possíveis manipulações matemáticas dos mesmos.

Um exemplo relacionado ao cálculo de integrais KB é descrito a seguir, utilizando-se a equação-11c, novamente apresentada aqui para maior clareza:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{ii} = RT\kappa_{T,j} + V_{m,j} - 2\bar{V}_{m,i}^\infty - V_{m,j} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i}\right)_{P,T}^\infty \quad (\text{equação-11c})$$

Utilizando-se os valores para a compressibilidade isotérmica da água $\kappa_{T,w}$ e volume molar da água $V_{m,w}$ relatados por Marcus⁽³⁴⁾. O volume parcial molar do etanol em água a diluição infinita $\bar{V}_{m,ET}^\infty$ relatado por Tôrres⁽⁵²⁾ e o valor da derivada do logaritmo neperiano da atividade do etanol em água à diluição infinita $(\frac{\partial \ln \gamma_{ET}}{\partial x_{ET}})_{P,T}^\infty$, obtido através da análise do polinômio $g_{m,PKF}^E$ reportado por Phutela *et al*⁽⁴⁵⁾ e pela aplicação da **equação-20a**, pôde-se obter o valor de $\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{ET-ET}$. O resultado obtido foi que o limite do valor da integral KB da afinidade etanol-etanol infinitamente diluído em água ($\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{ET-ET}$) é igual a $-79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

O resultado acima é muito interessante. Com dados de compressibilidade e volumétricos provenientes da literatura, pôde-se com o auxílio da **equação-20a** e um **polinômio de Redlich-Kister** chegar rapidamente a um valor para o limite da integral KB à diluição infinita de etanol em água. A exatidão desse resultado depende da exatidão dos dados volumétricos e de compressibilidade, mas também depende em grande extensão da medida com quais os coeficientes do polinômio de Redlich-Kister relatado por Phutela realmente satisfazem a igualdade descrita pela **equação-20a**.

Pelos valores de $(\frac{\partial \ln \gamma_{ET}}{\partial x_{ET}})_{P,T}^\infty$ obtidos experimentalmente encontrados na literatura^(48,49), estima-se que o valor mais exato do valor limite da integral KB G_{ET-ET} deva ser algo em torno de $-20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Pôde-se facilmente concluir com o auxílio da **equação-20a** que o polinômio de Redlich-Kister relatado por Phutela não é adequado para o cálculo de das integrais KB em regiões muito diluídas em etanol.

Como os dados originais de pressão de vapor de Phutela possuem apenas um resultado para a uma concentração diluída em etanol ($x_{ET} < 0,1$), a inadequação do polinômio de Phutela para cálculos de integrais KB nessa concentração de etanol não é de todo inesperada.

A praticidade desse tipo de cálculo com o auxílio da **equação-20a** é notável. Por exemplo, somando-se todos os termos à direita da igualdade na (equação-11c), com exceção do termo $-V_{m,j} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i}\right)_{P,T}^{\infty}$ e substituindo-se os valores encontrados na literatura para o sistema água-etanol, obtêm-se a igualdade:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{Et-ET} = -88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i}\right)_{P,T}^{\infty} \quad (\text{equação-21})$$

Novamente pelo uso da **equação-20a**, pode-se avaliar rapidamente o valor de $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i}\right)_{P,T}^{\infty}$ para **qualquer polinômio de Redlich-Kister que expresse o valor da energia livre de Gibbs molar em excesso para o sistema água-etanol**. O resultado obtido nessa avaliação quando substituído na equação-21 fornece o valor de $\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{Et-ET} \dots$. Naturalmente essa análise, em princípio, pode ser estendida para **qualquer mistura binária de não-eletrólitos**.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é o estudo das *propriedades locais* de soluções líquidas binárias de não-eletrólitos. Para se alcançar tal objetivo, executou-se o cálculo dos valores das integrais de Kirkwood-Buff a partir de grandezas termodinâmicas, elaborado por Ben-Naim.

Foram calculados valores para as integrais KB de uma solução de etanol em água a 298,15 K, dando-se especial ênfase a regiões de alta concentração de água. Outras grandezas locais, como o desvio da idealidade em relação a uma solução simétrica, também foram calculadas a partir dos resultados obtidos para as integrais KB.

O enfoque diferencial de Koga foi utilizado de maneira a complementar à análise realizada com as integrais de Kirkwood-Buff, possibilitando um estudo mais aprofundado do sistema.

Até onde o autor desta dissertação está familiarizado, a utilização conjunta destas duas ferramentas teóricas está sendo implementada pela primeira vez.

Especificamente procurou-se elucidar a suposta existência de um valor mínimo da integral KB relacionada com a afinidade etanol-etanol em uma concentração diluída em etanol, como sugerida por Ben-Naim⁽¹⁴⁾.

3. Resultados e Discussão

Nas figuras extraídas de artigos da literatura das páginas que se seguem, procurou-se sempre que possível, a preservação da notação original dos autores. Somente em casos onde a notação dessa dissertação conflitava em demasia com tais autores, alterações mínimas foram realizadas para maior clareza do assunto exposto.

O sistema Água-Álcool em geral, e em particular, os casos das soluções aquosas de metanol e etanol têm sido muito estudados devido ao grande interesse comercial, tecnológico e teórico (ligações de hidrogênio, *icebergs* moleculares⁽¹²⁾, hidrofobicidade, micro-heterogeneidades, etc.) relacionados a tais sistemas. De fato, a Teoria KB Reversa aparece pela primeira vez em um artigo de Ben-Naim⁽¹⁴⁾, o qual trata (entre outros temas), do cálculo das integrais KB para o sistema etanol-água.

Daqui em diante, entenda-se por integrais KB, integrais de Kirkwood-Buff obtidas para uma mistura qualquer.

Entretanto existe certa discrepância (observada por vários autores^(17,19)) entre os vários resultados apresentados. Depois de um estudo criterioso de vários casos, executados pelo autor desta dissertação, vários aspectos puderam ser atribuídos a tais diferenças, entre eles: o simples uso de dados termodinâmicos errados, a utilização e sucessivas derivações de equações envolvendo polinômios de grau elevado para representar e manipular dados experimentais, a não utilização de dados termodinâmicos adequados à região de concentração de interesse (regiões ricas em água, por exemplo), dados de funções termodinâmicas de excesso obtidos em diferentes condições de equilíbrio em relação ao sistema estudado, entre outros aspectos.

Por exemplo, a figura-01 contém reproduções dos gráficos apresentados por Ben-Naim *et al*⁽¹⁹⁾ (2008) e por Blandamer *et al*⁽³³⁾ (1990) relativos aos cálculos das integrais de Kirkwood-Buff envolvendo o sistema etanol-água a 298,15K.

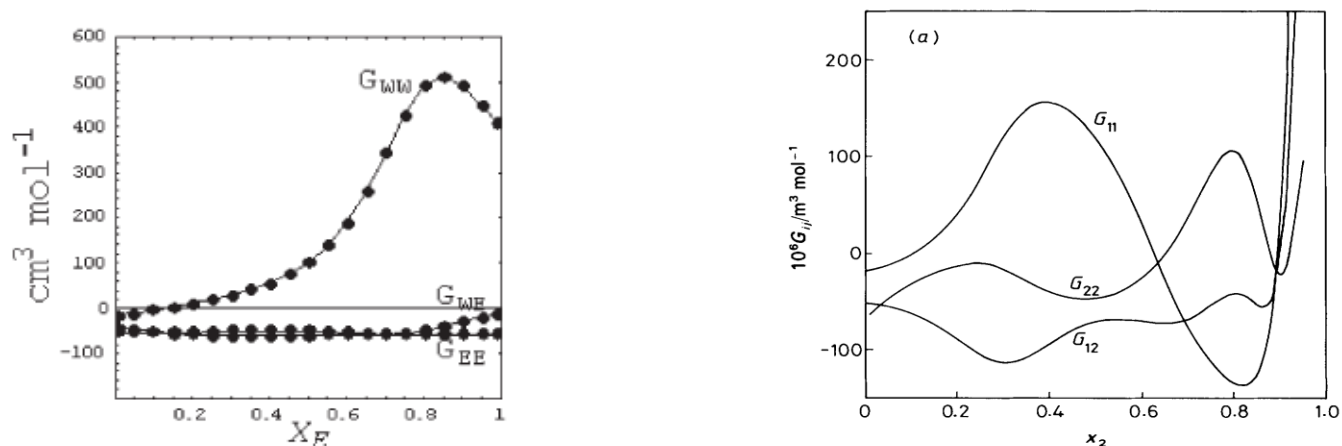


Figura-01: Integrais de Kirkwood- Buff para o sistema água-etanol segundo Ben-Naim *et al*⁽¹⁹⁾ (esquerda, X_E : fração em mol do etanol) e por Blandamer *et al*⁽³³⁾ (direita, x_2 : fração em mol fração em mol do etanol) . (Preservou-se a notação original dos autores).

Na figura-01, G_{WW} e G_{11} referem-se às integrais correspondentes às afinidades entre as moléculas d'água, G_{WE} e G_{12} correspondem às afinidades entre as moléculas de água e etanol e finalmente, G_{EE} e G_{22} correspondem às afinidades entre as moléculas de etanol. Blandamer utiliza o subscrito 1 para água e 2 para etanol.

Os gráficos são acentuadamente discrepantes entre si. Os máximos das integrais ocorrem em concentrações diferentes e possuem valores diferentes. Após uma análise detalhada dos artigos correspondentes aos gráficos da figura-01, comparações com outros gráficos e análise dos dados experimentais utilizados, pôde-se inferir que os resultados de Blandamer *et al*⁽³³⁾ possuem significado físico-químico até uma fração em mol de etanol em torno de 0,4, a partir da qual os resultados parecem sofrer de divergências matemáticas inerentes aos tipos de cálculos empregados em teoria KB. Esperava-se, entretanto, que somente G_{11} pudesse apresentar um comportamento divergente na região rica em etanol, já que G_{22} possui um termo $x_w = (1 - x_{et})$ em seu denominador. Em

certas condições quando x_{et} tende a um, o denominador pode diminuir intensamente e provocar a divergência da integral.

Observa-se, porém que *as três integrais KB divergem* em regiões ricas em álcool, obtendo-se por assim dizer valores infinitos em tais concentrações, o que certamente não possui significado físico-químico. Além de um máximo com valor positivo altamente improvável para a integral G_{22} nessa concentração.

Já o gráfico apresentado por Ben-Naim *et al* ⁽¹⁹⁾ não possui tais problemas de divergência matemática, porém em uma comparação com cálculos para o mesmo sistema etanol-água realizados por outros autores ^(16,19) e pelo próprio Ben-Naim em um estudo anterior ⁽¹⁴⁾ revela que o valor máximo de G_{WW} é muito elevado, seria de se esperar algo entre 150 e 200 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e não um valor tão elevado maior que 500 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ como apresentado. E mais, tal máximo ocorre em regiões de alta concentração de etanol, o que também está em desacordo com outros cálculos consultados. Observa-se que o máximo em Blandamer *et al* ⁽³³⁾ possui intensidade menor, em torno de 150 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e ocorre em região mais rica em água.

Ao que tudo indica a equação utilizada por Ben-Naim para os valores da energia livre de Gibbs molar excedente, obtida em uma referência escrita por Yizhak Marcus ⁽³⁴⁾, outro pesquisador importante para o desenvolvimento da teoria KB, está errada. O próprio Ben-Naim admite tal possibilidade em correspondência pessoal trocada com o autor dessa dissertação (vide apêndice)

Existem na literatura várias medidas da energia molar de excesso de Gibbs para o sistema etanol-água, sendo que os resultados apresentados por Phutela *et al* ⁽³⁵⁾ e por Hu *et al* ⁽³⁶⁾ parecem precisos e acurados e bastante concordantes entre si. Para efeito de comparação, as figura-02a e figura-02b da página 24 apresenta os valores da energia molar de excesso de Gibbs para os dados de Phutela *et al* ⁽³⁵⁾ em vermelho e o gráfico correspondente aos valores apontados por Marcus ⁽³⁴⁾ e utilizados por Ben-Naim em azul. As curvas do gráfico-01 são bem diferentes e o que aumenta a suspeita de um erro,

possivelmente de impressão, é que ao se alterar dois sinais (de positivo para negativo) dos coeficientes polinomiais apresentados por Marcus, as curvas passam a ter uma concordância antes não verificada. Os coeficientes já corrigidos são 2907, 777 e -494 (vide página 49 da referência 34). Tal ocorrência é mostrada a seguir no gráfico-02 , sendo que a curva correspondente aos dados de Phutela está em vermelho e a de Marcus (agora , presumidamente corrigida) em preto.

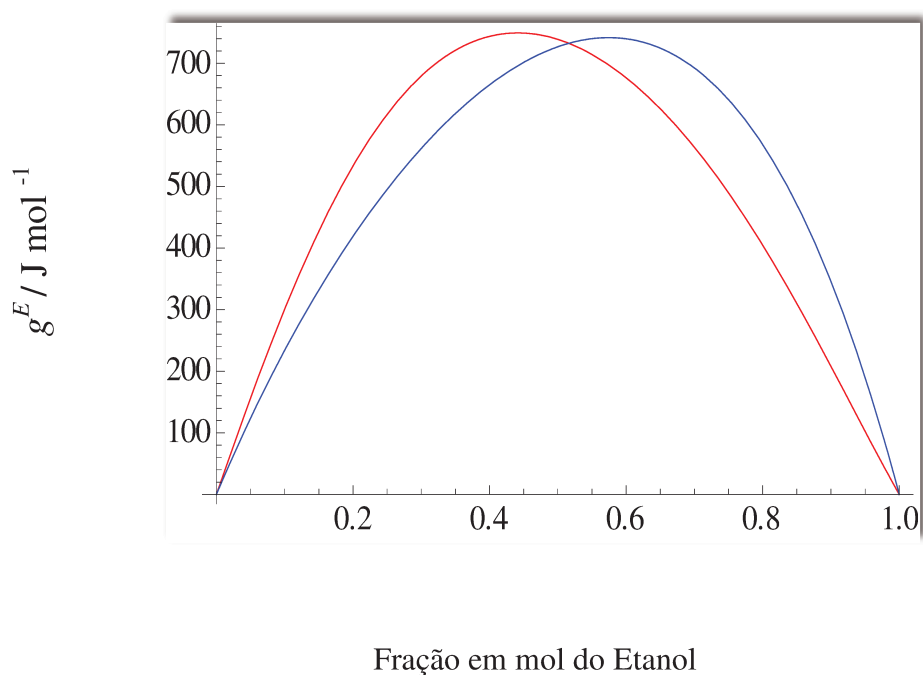


Figura-02a. Gráfico-01. A curva vermelha correspondente aos dados de Phutela *et al* ⁽³⁵⁾ sobre energia livre de Gibbs molar em excesso para etanol-água. A curva azul correspondente aos dados de Marcus ⁽³⁴⁾ sobre energia livre molar de Gibbs em excesso para etanol-água (298,15 K).

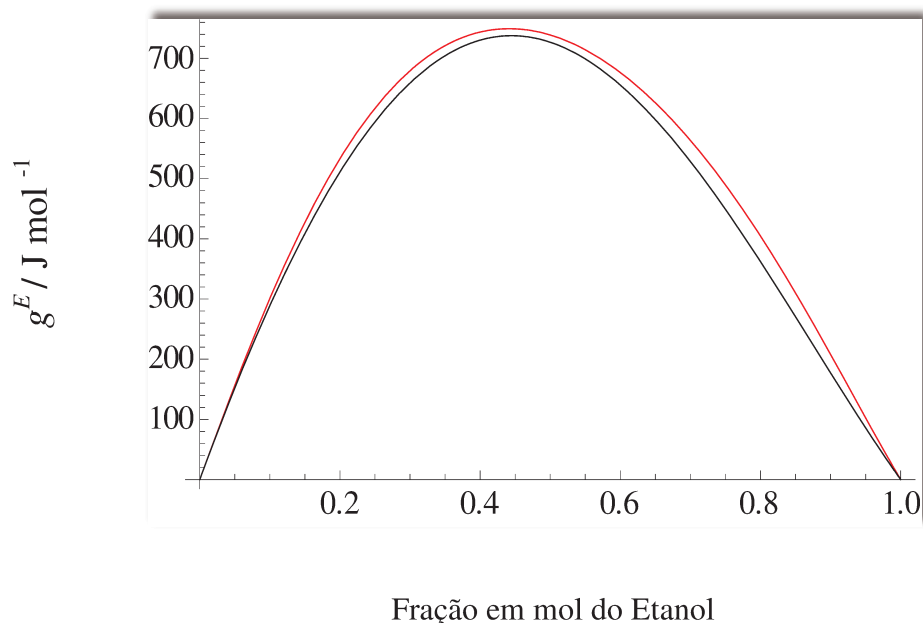


Figura-02b.Gráfico-02.A curva vermelha corresponde aos dados de Phutela *et al* ⁽³⁵⁾ sobre a energia livre de Gibbs molar em excesso para etanol-água. A curva preta correspondente aos dados de Marcus ⁽³⁴⁾ sobre energia livre molar de Gibbs em excesso para etanol-água (298,15

Para efeito de comparação e para reforçar as hipóteses sugeridas acima, a figura-03 abaixo mostra as integrais de Kirkwood-Buff para o sistema água-etanol obtidas por Perera, Koga *et al* ⁽¹⁷⁾ (pontos pretos Gws para água-etanol,vermelhos Gss para etanol-etanol e azuis Gww para água-água) e por Matteoli e Leppori ⁽¹⁶⁾ (linhas contínuas e as correspondentes integrais) a 298,15 K. *As integrais da figura-03 são mais concordantes entre si, porém totalmente discrepantes em relação às apresentadas na figura-01.*

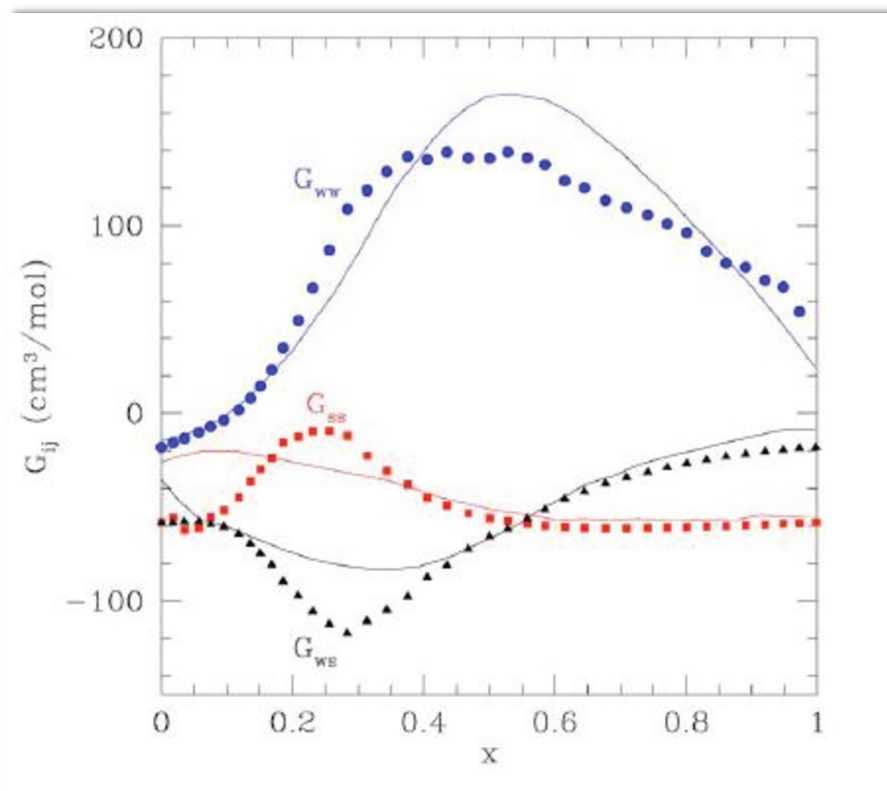


Figura-03: Integrais de Kirkwood-Buff para a mistura água-etanol a 298,15 K, segundo Perera, Koga *et al* ⁽¹⁷⁾ (pontos azuis G_{ww} , vermelhos G_{ss} e pretos G_{ws}) e por Matteoli e Leppori ⁽¹⁶⁾ (linhas contínuas e as correspondentes integrais, sendo x fração em mol do etanol em ambos os casos).

Pode-se observar na figura-03 que os máximos para G_{ww} (água-água) estão deslocados para uma região mais rica em água quando comparados ao de Bem-Naim na figura-01. O máximo de Matteoli é muito mais definido e mais intenso do que o apresentado por Perera. Nessa região rica em água, as integrais G_{ww} de Matteoli, Perera e Blandamer possuem satisfatória concordância. Como citado anteriormente, as incongruências de Blandamer aparecem em uma região mais rica em etanol e desafortunadamente as integrais de Bem-Naim (não só G_{ww} , mas G_{we} e G_{ee} , as quais correspondem a G_{ws} e G_{ss} , na notação de Perera) certamente estão afetadas por um erro na escolha do valor da energia livre de excesso supracitado.

Uma característica interessante que se pode observar é que as integrais de Perera e Blandamer para as afinidades entre água-etanol e etanol-etanol (G_{ws} e G_{ss} respectivamente) possuem máximos (e mínimos) bem definidos e valores similares tanto em relação a fração molar do etanol nas quais os valores extremos aparecem, bem como em relação as intensidades dos valores das próprias integrais. Tal situação não é verificada para os valores de G_{ws} e G_{ss} apresentados por Matteoli, isto é, os de G_{ws} e G_{ss} relatados por Matteoli não possuem extremos bem definidos (vide figura-03, região compreendida pela a fração em mol do etanol de aproximadamente 0,2 a 0,3).

Outra observação relevante diz respeito ao valores limites das integrais. Perera e Matteoli possuem valores relativamente concordantes, apesar do valor da integral G_{ww} de Matteoli ser um pouco menor para valores limites em uma região tendendo a existência de etanol puro. Ou seja, a fração em mol do etanol tendendo a um, no extremo direito dos gráficos, região na qual Blandamer apresenta resultados sem significado físico-químico.

Em regiões infinitamente diluídas em etanol, no extremo esquerdo dos gráficos da figura-03 com fração em mol do etanol tendendo a zero, os resultados de Perera e Blandamer possuem boa concordância em relação a G_{ss} (etanol-etanol) e levemente discordantes para G_{ws} (água-etanol). onde o valor de Blandamer é um pouco inferior ao de Perera. Os resultados de Matteoli tanto para G_{ws} e G_{ss} são diferentes (superiores em relação aos de Perera e Blandamer).

Outros cálculos para os valores das integrais de Kirwood-Buff para o sistema água-etanol (298,15 K) a partir de dados termodinâmicos aparecem na literatura, como por exemplo, os cálculos de Donkersloot⁽³¹⁾ e Shulgin e Ruckenstein⁽²⁷⁾, os quais também apresentam certas discordâncias entre si, mas de maneira geral tendem a seguir um padrão próximo aos valores dos resultados de Perera e Matteoli apresentados na figura-03.

A partir deste ponto, o autor desta dissertação visa responder **três questões fundamentais**: Qual a razão das diferenças entre os valores das integrais de Kirkwood-Buff para a mistura entre água e etanol (a 298, 15 K) relatadas pelos pesquisadores citados acima ? (questão a partir de agora intitulada de **questão número 1**). Quais os melhores valores possíveis de se obter para as integrais de Kirkwood-Buff a partir de dados termodinâmicos para a mistura entre água e etanol (a 298, 15 K) em toda a extensão da concentração de seus componentes ? (**questão número 2**).E finalmente a última questão : Qual a melhor interpretação físico-química possível dos valores das integrais de Kirkwood-Buff a partir de dados termodinâmicos para a mistura entre água e etanol (a 298, 15 K) em toda a extensão da concentração de seus componentes ? (**questão número 3**).

Antes de se iniciar uma tentativa de resposta às questões formuladas acima é necessário se ressaltar dois pontos importantes. Primeiro extensões da teoria KB para os casos de soluções de eletrólitos e com vários componentes existem e aparecem com certa frequência na literatura. Porém tais situações não são investigadas nos trabalhos de pesquisa aqui descritos e para se evitar complicações desnecessárias neste caso, a teoria desses assuntos não é abordada. Segundo, o autor desta dissertação está ciente que o termo “afinidade” possui outro significado em Química da maneira como foi definido por De Donder ⁽³⁷⁾. O termo “ afinidade” , no sentido utilizado nesta dissertação foi sugerido por Franks e Ives ⁽³⁸⁾, por Ben-Naim ⁽¹⁴⁾ e utilizado por Blandamer *et al* ⁽³³⁾. Seu significado está explicitado na página 15 desta dissertação.

O leitor poderá substituí-lo por “interação” ou “correlação”, por exemplo, se o julgar mais adequado, porém tais termos são ainda possivelmente mais problemáticos.

Para fornecer uma resposta adequada à **questão número 1** é necessário discorrer sobre as incertezas dos valores das integrais relatadas. Zaitsev *et al* ⁽³⁹⁾ estudaram e relataram de forma relativamente detalhada a propagação de erros nos cálculos de integrais de Kirkwood-Buff e baseando-se nesses autores (assim como em

alguns outros, por exemplo, Marcus ⁽³⁴⁾ e Almásy *et al* ⁽⁴⁰⁾) pode-se afirmar que de modo geral a incerteza nos valores das integrais de Kirkwood-Buff não deve ser muito superior a 10 % (sendo que esse valor pode ser bem maior em regiões onde um dos componentes está presente em diluição infinita, i.e., onde as frações de etanol tendem a zero ou a um).

De forma mais específica, referindo-se às equações 06a, 06b, 06c e 06d para o cálculo das integrais, tais autores argumentam que a incerteza no valor da compressibilidade isotérmica da mistura κ_T é a de menor importância para resultados finais. Tal grandeza é muitas vezes substituída pelo valor da compressibilidade isobárica quando o valor da compressibilidade isotérmica é desconhecido para a mistura em questão. Ou pode-se estimar o valor da compressibilidade isobárica da mistura através da interpolação dos valores dos componentes puros da mesma. Tais aproximações são possíveis, pois segundo Matteoli e Lepori ⁽¹⁶⁾, um erro de até 50% no valor de κ_T não afeta de forma significativa o resultado final dos cálculos.

As incertezas nos volumes molares parciais dos componentes $\bar{V}_{m,i}$ (i igual a 1 para etanol e 2 para água) são bem mais significativas. Elas se propagam no resultado final da integral G_{ij} segundo a expressão $x_i (\bar{V}_{m,i})^2 / D V_m^2$. Tal expressão mostra que a incerteza de $(\bar{V}_{m,i})^2$ (volumes molares parciais dos componentes) se torna importante quando D , definido na equação-06d, tende a zero. Entretanto, como enfatizado por Mateolli ⁽¹⁶⁾, nessa situação é a incerteza no próprio fator D que realmente conta.

Um estudo da propagação de erros realizado pelo próprio Mateolli revela que a incerteza em D se propaga proporcionalmente a D^{-2} no resultado final das integrais G_{ij} . Esse resultado reforçando a visão do papel importante do fator D na propagação de erros quando esse tende a zero e de maneira geral seu papel chave nos resultados dos valores finais calculados para as integrais G_{ij} .

Tendo em vista o fato do valor do fator D depender de uma derivada segunda da energia livre de Gibbs molar excedente da mistura ou da derivada do logaritmo neperiano da atividade do componente 1 em relação a sua fração em mol, como apontado pela equação-06 d, sua determinação envolve uma incerteza considerável, já que a derivada de valores obtidos experimentalmente tende a amplificar os erros inerentes as medidas.

O enfoque dispensado por Koga e colaboradores para esse fato merece atenção. Koga argumenta que devido ao fato dos esquemas de mistura ir se alterando conforme a concentração do soluto aumenta na solução, a representação da energia livre de Gibbs molar em excesso g_m^E da mistura para toda extensão da concentração do soluto através de uma expressão analítica única, pode artificialmente forçar g_m^E a se comportar de maneira imposta por essa expressão analítica escolhida. Esse é exatamente o caso quando se utiliza o difundido método de Barker ⁽⁴¹⁾ para se calcular g_m^E a partir dos dados de pressão de vapor da mistura, pois uma expressão analítica para se ajustar os dados, como um polinômio de Redlich-Kister, é escolhida *a priori*.

Para contornar essa situação, Koga utiliza o método numérico de Boissonnas ⁽⁴²⁾ para a determinação de g_m^E da mistura a partir dos dados de pressão de vapor da mesma. Tal método dispensa a escolha de uma função para se ajustar os dados *a priori*. A partir dos valores experimentais obtidos para g_m^E , Koga traça visualmente a curva que melhor, em seu entendimento, *passa entre os pontos*. Para que essa última etapa seja confiável, as determinações da pressão de vapor da mistura são feitas em intervalos pequenos e constantes em relação à concentração do soluto.

Todo esse procedimento é realizado para que agora g_m^E seja finalmente numericamente diferenciada. Perera, um dos colaboradores de Koga, agindo da maneira descrita acima, calculou os valores das integrais KB na figura-03.

Nesta dissertação, no cálculo das integrais KB para regiões diluídas em etanol, um método semelhante ao descrito foi utilizado, entretanto, ao invés de visualmente se traçar a melhor curva, utilizou-se uma *B-spline* com tal finalidade. No entender do autor desta dissertação, a *B-spline* reduz a influência do erro de julgamento humano em tal procedimento. Entretanto, Koga alega que o erro introduzido pelo julgamento humano pode em algumas circunstâncias ser menor do que erro introduzido pelo método da *spline*. Já Perera em seu artigo, no qual publicou os resultados das integrais KB da figura-03, considera o método da *spline* e a traço manual da curva igualmente válidos.

No apêndice desta dissertação relacionado à correspondência pessoal, em resposta a alguns questionamentos feitos pelo autor desta dissertação, alguns pontos relevantes sobre o erro no cálculo das integrais e erros advindos da introdução de uma função para se ajustar os dados são debatidos por Shulgin e Perera, respectivamente.

Para, então, se esboçar uma primeira resposta à **questão número 1** *pode-se afirmar que os dados experimentais e metodologia para se obter o fator D , certamente estão entre as principais razões para diferenças entre os valores das integrais de Kirkwood-Buff para a mistura entre água e etanol e misturas em geral.*

Entretanto, não é prática comum entre os autores de artigos científicos relacionados às integrais de Kirkwood-Buff reportarem os valores do fator D utilizados em seus cálculos. Quando o fazem, indicam de forma condensada os métodos e eventuais aproximações utilizadas.

Para se finalizar essa discussão sobre incertezas envolvendo o cálculo de integrais KB, dois autores merecem ser citados novamente: Blandamer e Perera. Retomando-se os valores mostrados na figura-01, pode-se afirmar que os resultados de Blandamer para o sistema água-etanol em regiões concentradas em etanol estão errados! O argumento está logo a seguir:

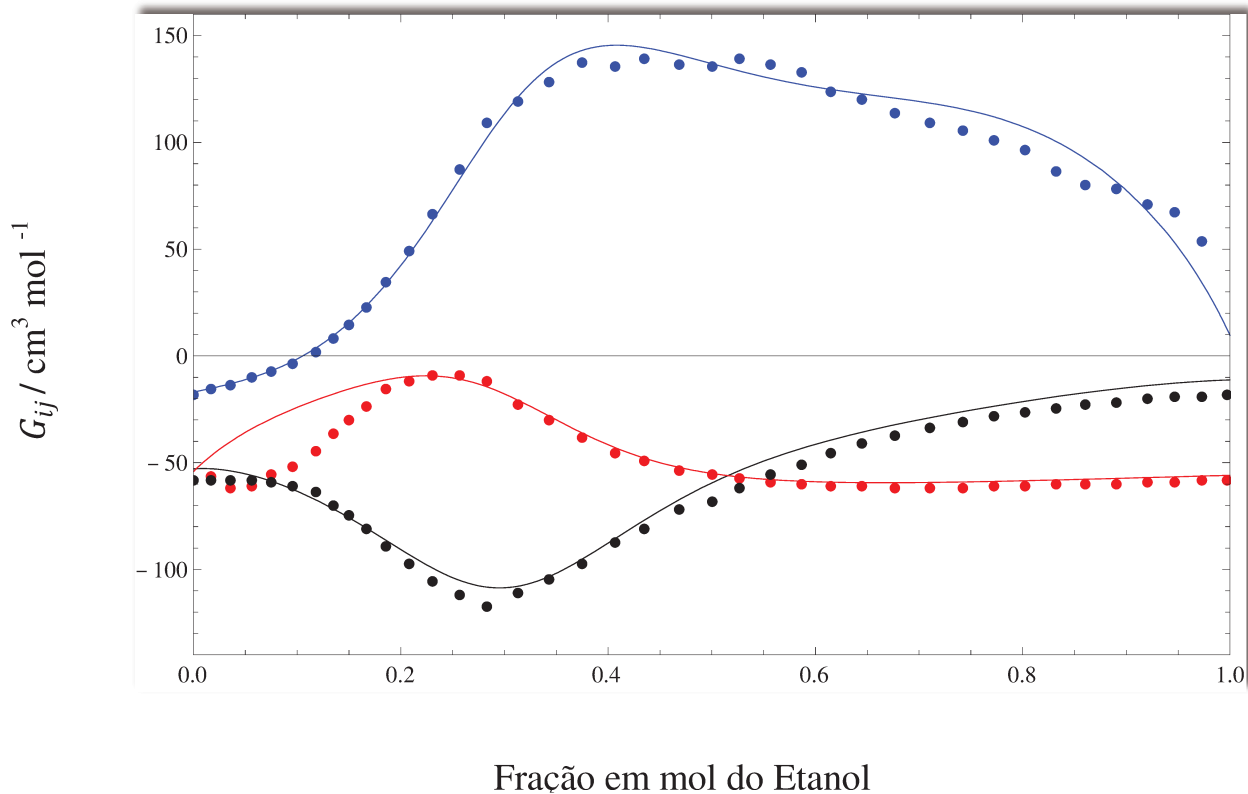


Figura-04: Integrais de Kirkwood- Buff para o sistema água-etanol. Os resultados em azul, vermelho e preto são relativos às integrais KB para água-água, etanol-etanol e água-etanol respectivamente nos dois casos. Os pontos são os resultados de Perera ⁽¹⁷⁾. As linhas são os resultados obtidos neste trabalho seguindo as instruções colocadas no artigo de Blandamer ⁽³³⁾.

Os resultados para as integrais KB do sistema água-etanol utilizando-se os procedimentos descritos por Blandamer ⁽³³⁾ podem ser vistos na figura-04 em forma de curvas. Os pontos são os resultados de Perera para o mesmo sistema. Como Blandamer não foi específico na descrição do seu modo para se estimar os valores da compressibilidade isotérmica, valores de Pecar ⁽⁴³⁾ foram utilizados nos cálculos. Entretanto, como foi explanado nas páginas anteriores, as incertezas nos valores da

compressibilidade isotérmica contribuem muito pouco para as incertezas nos resultados finais.

As equações 06a, 06b, 06c e 06 d foram utilizadas para se realizar os cálculos com os dados da literatura indicados por Blandamer⁽³³⁾.

Um procedimento importante e que precisa ser destacado é que Blandamer parte de valores da energia livre de Gibbs molar em excesso a 303,15 K e considerando-se que a entalpia molar em excesso da solução seja relativamente constante entre 298,15 e 363,15 K, calcula um novo valor para a energia livre de Gibbs molar em excesso a 303,15 K. Blandamer cita a equação de Gibbs-Helmholtz, equação-18 seguir, como uma maneira de se efetuar o cálculo.

$$g_m^E(T_{final}) = g_m^E(T_{inicial}) + T \int_{T_{inicial}}^{T_{final}} H_m^E d\left(\frac{1}{T}\right) \approx \left(\frac{T_{final}}{T_{inicial}}\right) g_m^E(T_{inicial}) + H_m^E\left(\frac{1-T_{final}}{T_{inicial}}\right)$$

(equação-22)

Os resultados das integrais KB apresentados pelas curvas azul, vermelha e preta na figura-04 são indubitavelmente melhores que os reportados por Blandamer para as regiões concentradas em etanol. Não existem mais divergências nos valores das integrais, e mais, as três agora são relativamente concordantes com os resultados apresentados por Perera.

É interessante se notar que em uma concentração infinitamente diluída em etanol, os resultados das integrais KB da figura-04 são ainda mais concordantes com os de Perera, do que são os resultados originais de Blandamer.

Ao que tudo indica as aproximações empregadas por Blandamer são razoáveis, porém ele cometeu algum tipo de erro, difícil de ser identificado, provavelmente operacional, o qual resultou em valores errôneos para as integrais KB em regiões de alta concentração de etanol.

Como já colocado ao final da página 30, Perera era o outro autor a ser novamente mencionado, pois muito provavelmente é o único em toda literatura científica envolvendo artigos sobre integrais KB a reportar *detalhadamente* todos os procedimentos e valores utilizados em seus cálculos das integrais KB.

Com a idéia de se tentar fornecer uma resposta adequada à **questão número 2**, a seguinte linha de raciocínio foi iniciada: devido ao fato de Perera ter utilizado dados de pressão de vapor da mistura entre água e álcool coletados por Hu *et al*⁽⁴⁴⁾ e o fato de Hu atestar que seus dados são compatíveis com o de Phutela *et al*⁽⁴⁵⁾, esperava-se que se calculando as integrais G_{ij} com os dados de Phutela, os resultados seriam similares ao aos de Perera, (já que o fator D nos dois casos é obtido a partir de dados concordantes entre si), entretanto o seguinte resultado foi obtido:

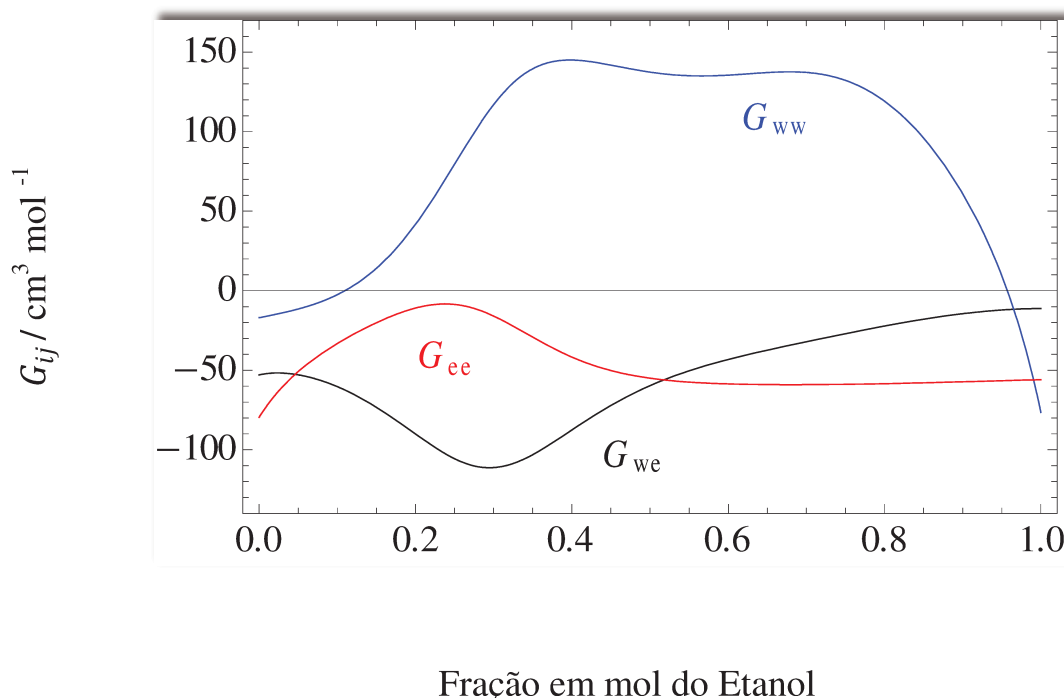


Figura-05: Integrais de Kirkwood-Buff para a mistura água-etanol a 298,15 K, utilizando-se os dados de Phutela *et al*⁽⁴⁵⁾. G_{ww} é afinidade água-água em azul, G_{ee} é a afinidade etanol-etanol vermelho e G_{we} é água-etanol em preto.

Para se obter os resultados expressos pelo gráfico da figura-05, as equações 06a, 06b 06c e 06d foram utilizadas. Os dados volumétricos foram retirados de Pecar ⁽⁴³⁾ juntamente com os valores da compressibilidade isotérmica da mistura. Os valores da energia livre de Gibbs molar em excesso foram obtidos, como já citado, do polinômio publicado por Phutela *et al* ⁽⁴⁵⁾. Tal polinômio foi analiticamente derivado para se computar o valor do fator D e das integrais KB.

Os valores extremamente negativos para a região rica em etanol de Gww na figura-05 eram completamente inesperados a priori e improváveis, quando comparados com a literatura.

Phutela obteve os valores da energia livre molar de excesso da mistura entre água e álcool utilizando o método Barker ⁽⁴¹⁾ modificado. Ao se fazer a regressão dos dados de pressão de vapor total da mistura em função da composição da fase líquida, se assume que os dados podem ser bem descritos utilizando-se algum tipo de equação para essa função. No caso de Phutela a energia livre de Gibbs molar excedente g_m^E é expressa por meio de um polinômio de Redlich-Kister, a saber:

$$g_{m,PKF}^E = x(1-x) (2955 + 703(1-2x) + 108(1-2x)^2 - 90(1-2x)^3 - 482(1-2x)^4).$$

(equação-23)

Certamente, tal expressão se adéqua muito bem para expressar os dados de Phutela, porém para o cálculo das integrais KB existe a necessidade de se obter a derivada segunda de g_m^E em função da composição de etanol e como se demonstra logo mais, tal expressão se demonstrou inadequada.

É importante se lembrar que o polinômio de Phutela, no que se refere ao cálculo de integrais KB já foi analisado para uma concentração de etanol infinitamente diluído

em água. Que ele também se revelasse inadequado para concentrações ricas em água não esperado.

As figuras-06 e figura-07 apresentam a derivada segunda da energia livre de Gibbs molar excedente $[(\partial^2 (g_{m,PKF}^E/RT) / \partial x^2)]$ em função da fração em mol de etanol e o fator D também em função da fração em mol de etanol. RT igual a 2479 Jmol^{-1} .

A primeira característica a ser notada é que $[(\partial^2 (g_{m,PKF}^E/RT) / \partial x^2)]$ é negativa na maior parte da extensão de concentração de etanol até que já em uma concentração

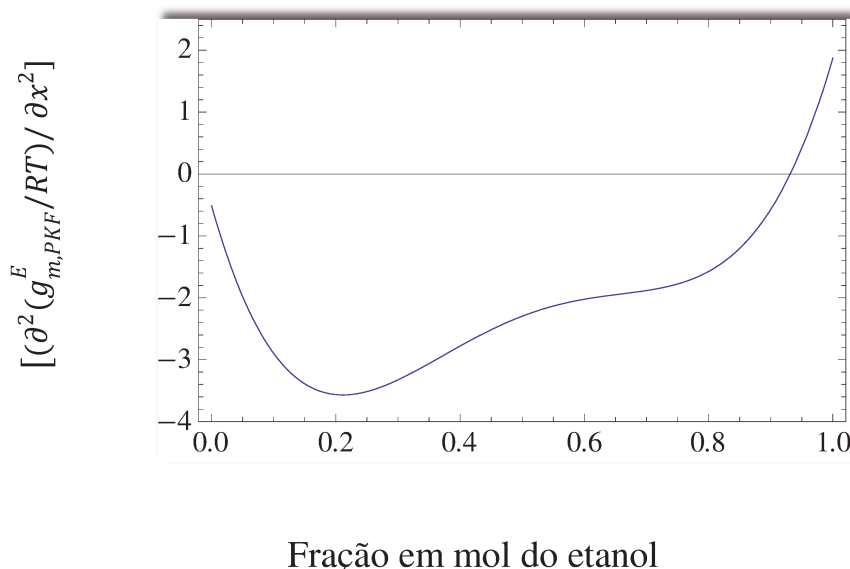


Figura-06: Derivada segunda de da energia livre de Gibbs molar excedente dividida por $(RT = 2479 \text{ Jmol}^{-1})$ em função da fração em mol de etanol.

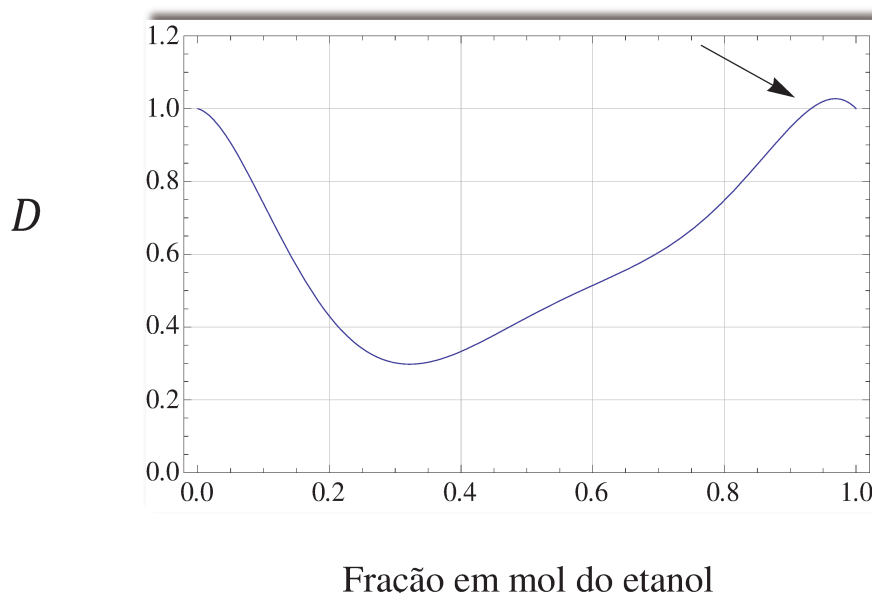


Figura-07: Fator D em função da fração em mol de etanol (298,15 K).

rica em álcool se anula e troca de sinal. Já o fator D na figura-07 atinge um valor igual a 1 quando $[(\partial^2 (g_{m,PKF}^E/RT) / \partial x^2)]$ se anula em uma fração em mol de etanol em torno de 0,93. Tal fato pode ser facilmente constatado com o auxílio da equação 06d.

Esse pequeno efeito em D se reflete de forma bem mais exagerada no valor integral (água-água) G_{ww} da figura-05, atingindo valores extremamente negativos na região rica em álcool. Esse comportamento não se verifica para Perera e Matteoli na figura-03. Muito possivelmente esse é o motivo para o fato de não haver na literatura nenhum cálculo de integrais de Kirkwood-Buff para água e etanol utilizando-se os dados de Phutela *et al*⁽⁴⁵⁾.

Os gráficos das figuras 05, 06 e 07 levantaram a suspeita que algum tipo fato anômalo estava ocorrendo em regiões com alta concentração de etanol.

Com o auxílio da equação-18a, calculou-se os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol em água a partir do polinômio de Phutela como expresso pela equação-23. Esses valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de

atividade do etanol $\ln \gamma_{ET,PKF}$ estão representados graficamente pela curva azul na figura-08 da página 50.

Observa-se pelo gráfico da figura-08 que os valores de do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol $\ln \gamma_{ET,PKF}$ atingem um mínimo em uma fração em mol de etanol em torno de 0,93. Ou seja, na concentração *em* $[(\partial^2 (g_{m,PKF}^E / RT) / \partial x^2)]$ se anula e o fator D se torna igual a 1 (vide figuras 06 e 07).

Ainda observando-se a curva azul na figura-08, pode-se também notar que em uma concentração anterior à correspondente ao valor mínimo de $\ln \gamma_{ET,PKF}$, em uma fração em mol de etanol em torno de 0,895, o valor do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol se torna nulo!

A afirmação do parágrafo anterior é equivalente à seguinte: existe uma concentração da mistura água-etanol na qual o valor do coeficiente de atividade do etanol $\gamma_{ET,PKF}$ é igual a 1, pois $\ln \gamma_{ET,PKF} = 0$ nessa concentração. Em seguida, o valor do coeficiente de atividade do etanol $\gamma_{ET,PKF}$ atinge um máximo, em um valor maior que 1.

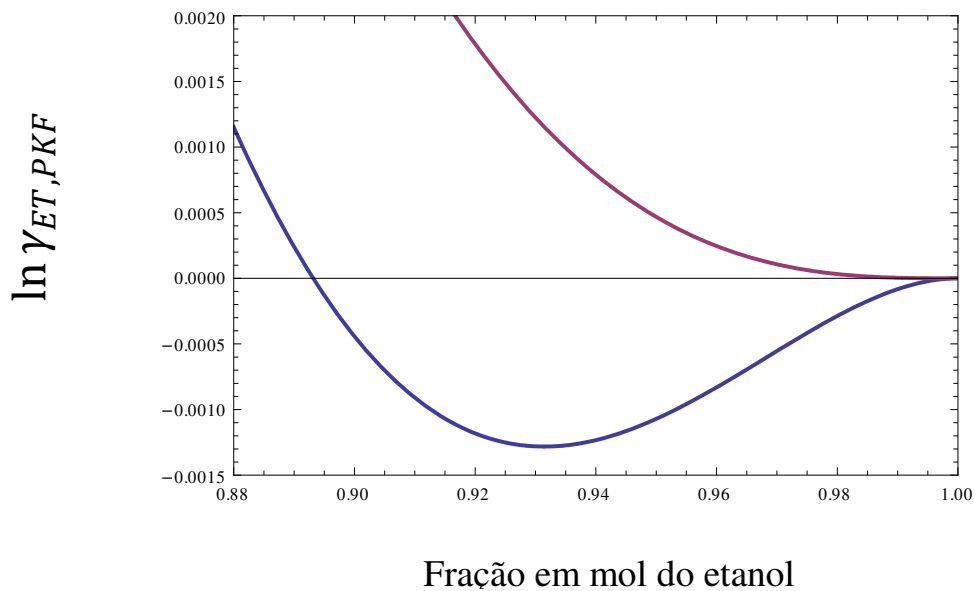


Figura-08 (página anterior) : A curva em azul representa os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol em água calculados a partir do polinômio de Phutela a 298,15K. A mesma grandeza é representada pela curva em vermelho, porém para o polinômio corrigido.

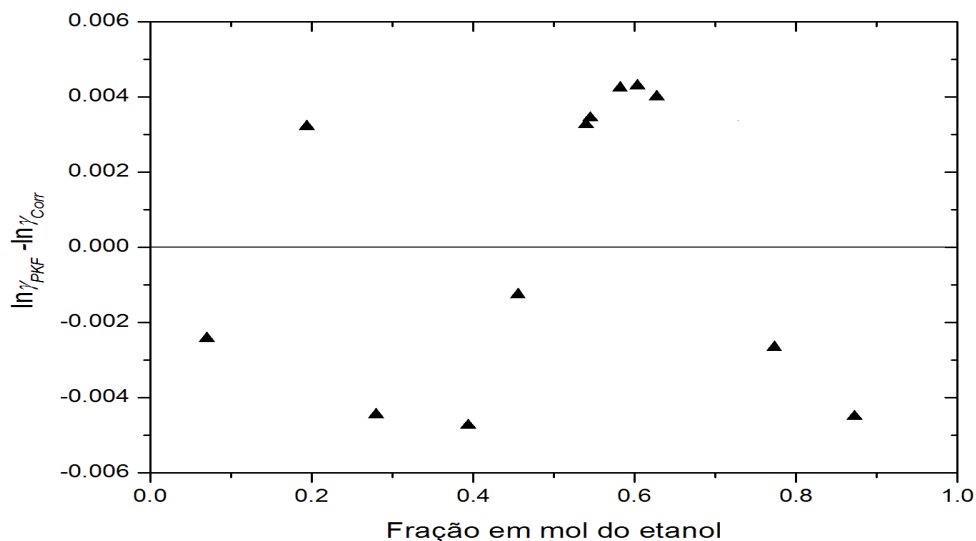


Figura-09: Diferença entre os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol calculados a partir do polinômio de Phutela e a partir do polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$. maior que 1, já que $\ln \gamma_{ET,PKF}$ atinge um valor mínimo negativo. E finalmente , o coeficiente de atividade do etanol $\gamma_{ET,PKF}$ volta a diminuir e atingir o valor limite 1 em etanol puro.

Tais afirmações não possuem consistência do ponto de vista termodinâmico! Já que o coeficiente de atividade do etanol $\gamma_{ET,PKF}$ deverá ser igual a 1 somente na existência de etanol puro e não em uma fração em mol do etanol de 0, 895!

O cerne da questão desenvolvida até aqui é o seguinte: o polinômio $g_{m,PKF}^E = x(1-x)(2955 + 703(1-2x) + 108(1-2x)^2 - 90(1-2x)^3 - 482(1-2x)^4$ do tipo de Redlich-Kister, reportado por Phutela et al ⁽⁴⁵⁾ como expressão dos valores da energia livre de Gibbs molar em excesso para água-etanol desafortunadamente conduz a valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol $\ln\gamma_{ET,PKF}$ não consistentes termodinamicamente.

Entretanto, como já citado anteriormente, Perera utilizou os dados de pressão de vapor de Hu et al ⁽⁴⁴⁾ para determinar os valores dos potenciais químicos do etanol e da água, com a finalidade última de se obter as integrais KB para o sistema água-etanol. Hu et al ⁽⁴⁴⁾, por sua vez atestam que seus dados de pressão de vapor são compatíveis com os valores de Phutela et al ⁽⁴⁵⁾.

Não obstante, o polinômio reportado por Phutela et al ⁽⁴⁵⁾ como expressão dos valores da energia livre de Gibbs molar em excesso para água-etanol produz valores inconsistentes para a atividade do etanol.

Partindo-se da compatibilidade entre os dados de Hu et al ⁽⁴⁴⁾ e Phutela et al ⁽⁴⁵⁾ para os valores de pressão de vapor para a mistura água-etanol, pergunta-se: não seria possível alterar o polinômio $g_{m,PKF}^E = x(1-x)(2955 + 703(1-2x) + 108(1-2x)^2 - 90(1-2x)^3 - 482(1-2x)^4$, criando-se assim um polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$ para se expressar os valores da energia livre de Gibbs molar em excesso?

Esperar-se-ia que tal polinômio diferisse minimamente do polinômio de Phutela, digamos dentro dos limites das incertezas experimentais, mas ao mesmo tempo não possuísse inconsistências termodinâmicas.

A resposta para a pergunta do parágrafo anterior é afirmativa e envolve a utilização das equações 19 e 20 desenvolvidas por este autor.

A idéia a seguinte: o mínimo de $\ln \gamma_{ET,PKF}$ deveria ocorrer somente na situação limite de etanol puro (vide curva vermelha da figura-08). Uma função $g_{m,PKF}^E$ termodinamicamente aceitável para essa mistura implicaria em tal ocorrência. Como já mencionado, isso ocorre basicamente porque $[(\partial^2 (g_{m,PKF}^E/RT)/\partial x^2)]$ se anula e o fator D se torna igual a 1, (vide figuras 06 e 07) , antes de se atingir a concentração onde somente etanol existiria. Em uma situação termodinamicamente consistente, à medida que a concentração de etanol aumenta $[(\partial^2 (g_{m,PKF}^E/RT)/\partial x^2)]$ tende ao valor $-\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1}\right)$ e se ambos se anularem ainda com a presença de água na mistura, as inconsistências acima se manifestam.

A solução para se corrigir $g_{m,PKF}^E$ é alcançada se utilizando os dados de Phutela e a **equação-20b** para se realizar uma regressão não-linear a partir dos dados de pressão de vapor da solução ou a partir dos dados de energia molar de excesso diretamente, mas com a condição (ou seja, um vínculo) na qual os coeficientes desse novo polinômio garantam que desigualdade $\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1}\right)^\infty > 0$ seja verdadeira, onde o símbolo $^\infty$ significa a situação limite da existência de etanol puro.

Utilizando-se a **equação-20b**, pode-se deduzir que $\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1}\right)^\infty > 0 \Rightarrow 2 \frac{(A-3B+5C-7D...)}{RT} > 0$, ou seja, $\boxed{(A - 3B + 5C - 7D ...) > 0}$ é o vínculo procurado para se realizar a regressão e se obter uma expressão para a energia livre de Gibbs molar excedente corrigida $g_{m,Corr}^E$.

Efetuada-se os procedimentos acima descritos, obteve-se a seguinte expressão: $g_{m,Corr}^E = x(1-x)(2970 + 732.3(1-2x) - 12.34(1-2x)^2 - 159.5(1-2x)^3 - 202.7(1-2x)^4)$.

Para se verificar se $g_{m,Corr}^E$ descrevia o sistema água-etanol contendo em si um significado físico-químico, calculou-se a partir dela os valores do logaritmo neperiano

dos coeficientes de atividade do etanol. A diferença entre os valores obtidos a partir do polinômio de Phutela e do polinômio corrigido estão expostos no gráfico da figura-09. Observa-se que tais diferenças, ou seja, $\ln\gamma_{ET,PKF} - \ln\gamma_{ET,Corr}$ não excedem 0.005 (em módulo) e as frações em mol de etanol do gráfico da figura-09 são as mesmas nas quais Phutela determinou a pressão de vapor para a mistura em questão.

Por outro lado, a curva vermelha da figura-08 representa os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol em água calculados a partir do polinômio corrigido a $g_{m,Corr}^E$ a 298,15K.

A curva vermelha não apresenta mais o mínimo problemático que aparece na curva azul e tanto seu valor quanto sua inclinação vale zero quando se atinge a condição limite de etanol puro! Ou seja $g_{m,Corr}^E$ não difere apreciavelmente de $g_{m,PKF}^E$, mas não apresenta os problemas identificados em $g_{m,PKF}^E$. O procedimento descrito acima para se obter $g_{m,Corr}^E$ através de um vínculo deduzido a partir da **equação-20b** demonstrou-se plenamente satisfatório.

Pode-se finalmente calcular as integrais KB para a mistura água-etanol utilizando-se as equações 06-a, 06-b, 06-c e 06-d, o polinômio corrigido obtido a partir dos dados de Phutela $g_{m,Corr}^E$, dados de compressibilidade isotérmica de Pecar ⁽⁴⁴⁾ e dados volumétricos de Benson e Kiyohara ⁽⁵³⁾.

Os resultados obtidos estão apresentados em forma de gráficos nas figuras 10 e 11 logo abaixo. Nessas figuras, a cor azul se refere à afinidade água-água, o vermelho à afinidade etanol-etanol e o preto à afinidade água-etanol. *As linhas contínuas dizem respeito aos resultados obtidos nesta dissertação com o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$ com dados e equações mencionados acima.* Os pontos nas figuras 10 e 11 são resultados das integrais KB obtidos por Perera, Koga *et al* ⁽¹⁷⁾. As linhas tracejadas são as integrais KB obtidas para um sistema água-etanol ideal, no qual as moléculas exerceriam forças de interação similares entre diferentes espécies.

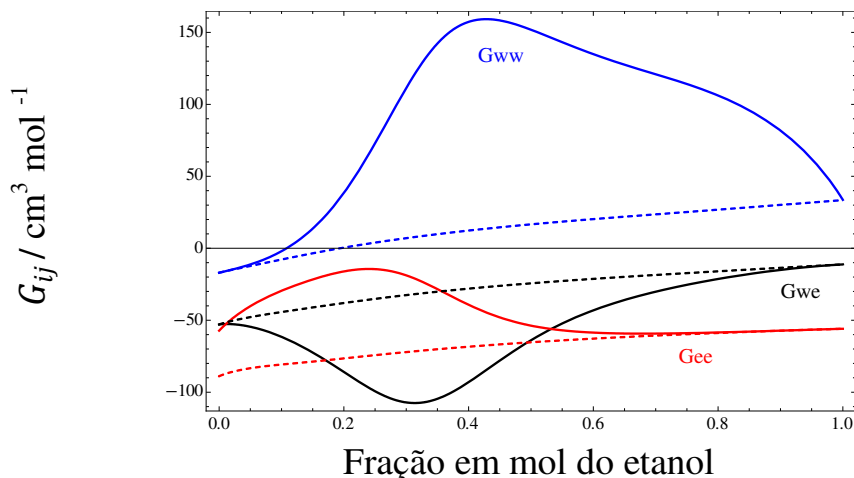


Figura-10: As linhas contínuas são as integrais KB para o sistema água-etanol (298.15 K) obtidas utilizando-se o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$. As tracejadas são as integrais KB de um sistema água-etanol ideal (vide texto). Azul para água-água G_{ww} , vermelho para etanol-etanol G_{ee} e preto para água-etanol G_{we} .

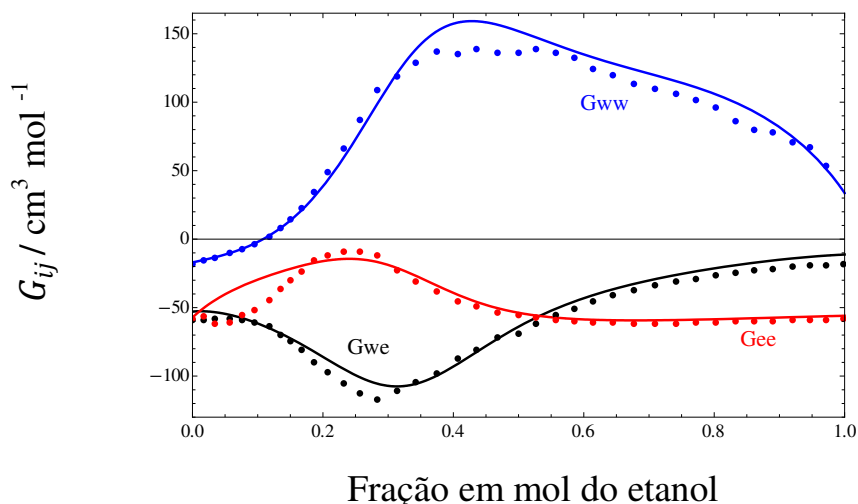


Figura-11: As linhas contínuas são as integrais KB para o sistema água-etanol (298.15 K) obtidas utilizando-se o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$. As pontos são as integrais KB de um sistema água-etanol obtidas por Perera, Koga *et al* ⁽¹⁷⁾. Azul para água-água G_{ww} , vermelho para etanol-etanol G_{ee} e preto para água-etanol G_{we} .

Para se obter tal resultado utiliza-se um fator D constante e igual á 1. Ou seja, $[(\partial^2 (g_m^E/RT) / \partial x^2)]$ é tido como zero para toda composição do sistema (vide equação 06-d).

Considere inicialmente os valores da integral G_{ww} , curva azul contínua da figura-10 e os compare aos valores da integral correspondente na figura-05. Vê-se claramente que **G_{ww} da figura-10 não possui valores negativos para regiões concentradas em etanol**, não sendo esse o caso da integral G_{ww} na figura-05. As três integrais da figura 05 e da figura 10 (linhas contínuas) foram calculadas com as mesmas equações (06^a, 06b, 06c e 06d), com os mesmos dados volumétricos e de compressibilidade de Benson, Kiyohara e Pecar e somente diferem no que se refere aos dados de energia livre de Gibbs molar em excesso. As integrais da figura-05 foram calculadas utilizando-se o polinômio original de Phutela as integrais da figura-10 (curvas contínuas) com o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$. Ou seja, o fato das integrais água-água G_{ww} representadas curva contínua azul da figura-10 não possuírem valores negativos para regiões concentradas em etanol é consequência direta da substituição do polinômio original de Phutela pelo polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$ obtido nesta dissertação.

Ainda observando-se os valores das integrais G_{ww} , porém agora se referindo à figura- 11, nota-se que os valores de Perera representados por pontos azuis são razoavelmente concordantes com os valores obtidos para G_{ww} utilizando-se o polinômio $g_{m,Corr}^E$ corrigido (curvas azuis).

E mais, os resultados de Perera para G_{we} e G_{ee} (pontos pretos e vermelhos) também são razoavelmente concordantes com os correspondentes valores obtidos utilizando-se o polinômio $g_{m,Corr}^E$ corrigido (curvas em preto e vermelho). A discrepância entre os valores de Perera para a afinidade etanol-etanol G_{ee} e os valores de G_{ee} obtidos com o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$ em uma região muito diluída em etanol será analisada no próximo tópico desta dissertação. (vide pontos em vermelho para

resultados de Perera e curva em vermelho para resultados desta dissertação na figura-11).

As integrais KB do sistema idealizado água-etanol (linhas tracejadas da figura-10) servem como uma espécie referência para se avaliar a não-idealidade do sistema água-etanol real.

Pelo que foi apurado no três últimos parágrafos, pode-se concluir que o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$ demonstrou-se adequado para o cálculo de integrais de Kirkwood-Buff, produzindo resultáveis comparáveis aos reportados Perera. No cerne desse êxito está possibilidade de se controlar certos vínculos durante a regressão de dados com o auxílio da equação-20b.

Os referidos vínculos devem ser utilizados com extrema cautela, pois seu uso indiscriminado pode conduzir a resultados criados artificialmente, forçando os dados a se adaptarem a alguma norma vincular.

Esse uso indiscriminado de vínculos parece ser a explicação para os resultados dos valores das integrais KB reportados por Matteoli e mostrados pelas linhas contínuas da figura-04. Os pontos são os resultados de Perera. Observa-se que os valores extremos das integrais G_{we} e G_{ee} presentes nos resultados de Perera para uma fração em mol de etanol de aproximadamente 0,27 simplesmente desapareceram nos resultados de Matteoli. É interessante se notar que tais extremos são menos pronunciados, mas aparecem nos resultados obtidos com o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$ nas curvas contínuas da figura-10, como também nos resultados (corrigidos) de Blandamer (linhas contínuas da figura-04).

Com a intenção de se realizar um teste de como as integrais finais da figura -10 reagiriam a mais um vínculo, é possível utilizar as equações 11c e 20a para se fixar o valor limite de G_{ee} , isto é, a afinidade etanol-etanol em regiões ricas em água G_{ee}^0 .

A idéia é a seguinte: Com a utilização da equação 11c se verifica que o valor de G_{ee}^0 depende de dados de compressibilidade e volumétricos dos componentes puros e do valor da derivada do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol neste caso em especial. Fixando-se o valor do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol os outros dados de compressibilidade e volumétricos dos componentes são naturalmente aproximados pelas valores de compressibilidade e volumétricos da mistura contidos nas fórmulas das integrais KB à medida que a fração em mol de um dos componentes, no caso etanol, tende a diminuir e se aproximar de zero. O valor de G_{ee}^0 está, por assim dizer, fixado.

Por exemplo, pode-se utilizar os de Phutela sobre pressão de vapor do sistema água etanol, e utilizando-se o seguinte vínculo (vide equação-20b) : $2 \frac{(A-3B+5C-7D...)}{RT} = 3,92$, para se determinar um novo polinômio *vinculado* $g_{m,Vin}^E$.

Se tal polinômio for utilizado para se calcular integrais KB utilizando-se as mesmas equações e os mesmos dados experimentais utilizados quando se determinou as integrais com o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$, espera-se em princípio que os valores das integrais obtidas agora sejam parecidas com as da figura-10 (linhas contínuas), porém da afinidade etanol-etanol em diluição infinita está fixado, a priori e deve possuir um valor em torno de $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Todo esse procedimento foi realizado com a intenção de se checar a exatidão das idéias acima e com a esperança de se encontrar uma explicação razoável para a citada “falta de extremos”, na verdade um máximo em G_{ee} e um mínimo em G_{we} .

O que encaminhou o autor desta dissertação a testar tais idéias foi o fato de Matteoli citar explicitamente em seu artigo a utilização de funções vinculadas em seus cálculos para obter valores de integrais KB.

Os vínculos de Matteoli foram criados para garantirem a consistência termodinâmica nos polinômios utilizados, mas a questão é : até que ponto tais vínculos

afetaram os resultados de Matteoli , afetando a exatidão dos mesmos ? Seria a ausência de extremos nos valores das integrais G_{ee} e G_{we} (vide figura-03 novamente , Matteoli curvas; Perera pontos) fenômeno genuíno ou um fato artificialmente criado pela imposição de condições de contorno na obtenção dos polinômios necessários aos cálculos.

Para tentar se responder a tal questão , as integrais do polinômio vinculado foram submetidas a um novo teste.

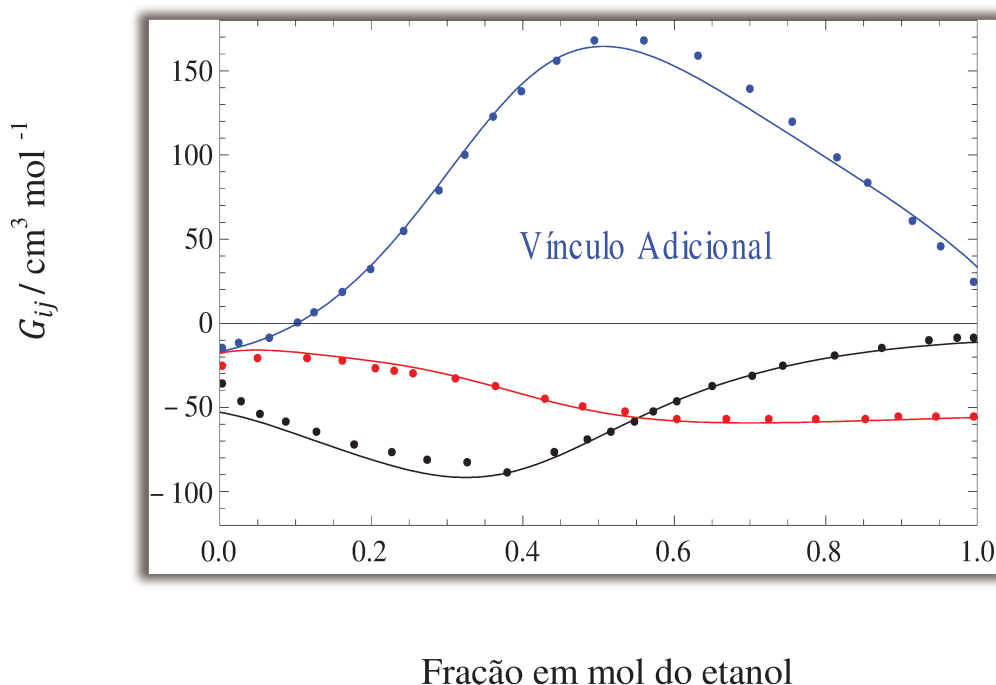


Figura-12 : As integrais KB representadas por *curvas* foram obtidas com utilizando-se o polinômio com vínculo adicional $g_{m,vin}^E$ (vide texto). Os *pontos* são *representativos* do trabalho original de Matteoli e Leppori ⁽¹⁶⁾. Linhas e pontos azuis estão relacionados à afinidade água-água G_{ww} , vermelhos são relativos à afinidade etanol-etanol G_{ee} e pretos representam afinidade água-etanol G_{we} .

O resultado da Figura-12 acima é **notável**. Para se entender melhor o porque, faz-se necessário algumas recordações.

As equações utilizadas para ao cálculo das integrais KB da figura-12 com *linhas contínuas* foram utilizadas as equações 06a, 06b, 06c e 06d. Os dados de compressibilidade e volumétricos, como já mencionados anteriormente, foram retirados de Pecar ⁽⁴⁴⁾ e de Benson e Kiyohara ⁽⁵³⁾. A única diferença entre para o cálculo dessas integrais e o cálculo para se obter os resultados das integrais KB, também em linhas contínuas nas figuras-10 e figura-11 foram os **polinômios** relacionados à energia livre de Gibbs molar em excesso da mistura água-etanol a 298,15 K.

A palavra polinômios está em negrito acima, porque quer se enfatizar que os polinômios relacionados à energia livre de Gibbs molar em excesso são diferentes, mas os dados experimentais de pressão de vapor da mistura água-etanol a partir dos quais os polinômios foram determinados são os mesmos! São os dados de pressão de vapor publicados Phutela *et al* ⁽⁴⁵⁾.

Três cálculos para se obter integrais KB da mistura água-etanol foram realizados até esse ponto, nesta dissertação, utilizando-se os dados de Pecar ⁽⁴⁴⁾, Benson e Kiyohara ⁽⁵³⁾ e dados de pressão de vapor publicados Phutela *et al* ⁽⁴⁵⁾. São eles: os resultados de integrais KB da figura-05, obtidos *diretamente com o polinômio* $g_{m,PKF}^E$ *relatado* por Phutela *et al* ⁽⁴⁵⁾. Os resultados de integrais KB com linhas contínuas das figuras 10 e 11, obtidos *o polinômio corrigido* $g_{m,PKF}^E$ e finalmente os resultados de integrais KB com linhas contínuas das figuras 12, obtidos *o polinômio com vínculo adicional* $g_{m,Vin}^E$. Esse último polinômio com vínculo adicional pode ser expresso da seguinte forma: $g_{m,Vin}^E = x(1-x)(2970 + 732.3(1-2x) - 12.34(1-2x)^2 + 159.5(1-2x)^3 + 202.7(1-x)^4)$.

O polinômio original $g_{m,PKF}^E$ se demonstrou termodinamicamente inconsistente para se efetuar cálculos de integrais KB. O polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$ foi então, com o auxílio da metodologia criada pelo autor desta dissertação, construído a partir dos dados

de Phutela e obteve êxito para produzir valores confiáveis de integrais KB, quando comparados a outros da literatura. Por fim, para se testar a influência de vínculos (como os citados por Matteoli) em polinômios sobre o cálculos das integrais KB, construiu-se o polinômio com vínculo adicional $g_{m,Vin}^E$.

De posse do contexto geral apresentado, pode-se voltar à análise da Figura-12 e se entender a notabilidade do resultado.

Em primeiro lugar, observa-se que integrais KB da figura-12 calculadas com o polinômio com vínculo adicional $g_{m,Vin}^E$ (*linhas contínuas*) são satisfatoriamente concordantes com os resultados de Matteoli representados por pontos, também na figura-12. Os três tipos de integrais G_{ww} (água-água, *linhas contínuas* em azul), G_{ee} (etanol-etanol, *linhas contínuas* em vermelho) e G_{ew} (água-etanol, *linhas contínuas* em vermelho) concordam de maneira muito satisfatória com os resultados de Matteoli e Leppori⁽¹⁶⁾ (pontos em azul, vermelho e preto).

Em segundo lugar, exatamente como obtido por Matteoli e Leppori⁽¹⁶⁾, não existem mais um ponto de máximo para G_{ee} e um ponto de mínimo para G_{we} numa fração em mol de etanol em torno de 0,27. Tais extremos estão claramente presentes nos resultados para as integrais KB utilizando-se o polinômio corrigido $g_{m,Corr}^E$, representadas por *linhas contínuas* nas figuras 10 e 11. Na figura-03, os pontos representando as integrais KB para os valores reportados por Perera também claramente possuem tais extremos. Nessa mesma figura também estão reportadas as integrais KB de Matteoli, mas atenção, *agora em linhas contínuas como foram originalmente reportadas*. Naturalmente nota-se mais uma vez a ausência dos valores extremos de G_{ee} e G_{we} em uma fração em mol de etanol em torno de 0,27.

Em terceiro lugar, o vínculo foi eficiente, pois o valor da integral etanol-etanol em diluição infinita G_{ee}^0 , como pode ser observado na figura-12, foi quase que cirurgicamente alterado de em torno de -60 (figura 10 ou 11 linha contínua em vermelho)

para algo em torno de $-20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. exatamente o efeito previsto para este caso utilizando-se a equação 20b.

Devido às considerações feitas nos três últimos parágrafos sobre os resultados obtidos nesta dissertação, pode-se inferir que a exatidão dos valores das integrais KB obtidas por Matteoli foi afetada devido aos vínculos presentes para se determinar polinômio referente à energia livre de Gibbs molar em excesso com consistência termodinâmica. Sendo assim, seus resultados, pelo menos em algumas regiões (como a localizada entre uma fração em mol de etanol de 0,2 a 0,3) representam apenas uma média e não valores mais acurados das integrais de Kirkwood-Buff.

Pode-se, então, partir para uma primeira resposta à **questão número 2**. Pelo que foi exposto até aqui, as integrais de Kirkwood-Buff são extremamente sensíveis aos modelos utilizados para se calcular energia livre de Gibbs molar em excesso, especialmente devido à derivada segunda necessária para se obter o fator D .

Dessa forma, os melhores resultados devem ser aqueles nos quais os modelos são criteriosamente testados para se entender seu alcance e influência sobre o resultado final das integrais ou no caso extremo, nos quais as energias são calculadas sem a utilização de nenhum polinômio para se ajustar os dados (fitting-curve), um caso completamente livre de modelos (model-free).

3.1 Cálculo de Integrais de Kirkwood-Buff em concentrações diluídas.

Apesar do aparente êxito alcançado pelo autor desta dissertação na obtenção de resultados de integrais KB utilizando-se os dados de Phutela para se obtivesse um polinômio corrigido e a partir desse ponto poder se calcular as integrais KB, como citado anteriormente, os valores das integrais G_{ee} (etanol-etanol) para concentrações diluídas em etanol utilizando-se o polinômio corrigido para o cálculo foram as mais discrepantes quando comparadas aos resultados de Perera (figura-11).

A partir dos dados sobre o potencial químico da água Hu *et al* ⁽³⁷⁾, o autor desta dissertação calculou as integrais do binário água-etanol. Devido ao fato de Perera também ter utilizado os dados de Hu (se bem que Perera utilizou os potenciais químicos do etanol) esperava-se que os resultados fossem muito similares que ao de Perera. De forma inesperada a maior discrepância entre eles também apareceu em concentrações diluídas em etanol. O autor dessa dissertação utilizou os dados de compressibilidade e volumétricos de Pecar ⁽⁴³⁾ neste caso. Os resultados em forma de gráfico apresentados na figura-12.

As referidas discrepâncias levaram o autor desta dissertação a pesquisar com mais atenção o cálculo de integrais KB em concentrações extremamente diluídas em etanol para o binário água-etanol.

Após intensa pesquisa bibliográfica, duas referências contendo dados de pressão de vapor para regiões diluídas em etanol para o binário água-etanol foram encontradas. A primeira a ser citada é o trabalho de Linderstroem-Lang e Vaslow ⁽⁵¹⁾, no qual se mediu a pressão de vinte pontos amostrais em uma fração em mol de etanol de zero até aproximadamente 0,3.

A segunda referência importante foi o trabalho realizado por Christian, Tucker e Nord ⁽⁵⁰⁾. Certamente esse é o trabalho publicado contendo o maior número de pontos amostrais medidos referentes à pressão de vapor da mistura água-etanol em uma região diluída em etanol: em torno de 260 pontos por ensaio realizado, em um total de dois ensaios.

A partir desses dados calculou-se com auxílio do método numérico de Boissonnas ⁽⁵⁴⁾ várias grandezas termodinâmicas: o potencial químico em excesso do etanol e da água, o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol e da água, a energia livre de Gibbs molar em excesso, a derivada da energia livre de Gibbs em excesso e o coeficiente osmótico. As tabelas contendo os resultados obtidos para tais grandezas podem ser encontradas no apêndice desta dissertação.

De posse de tais grandezas e com os dados sobre a compressibilidade isotérmica e dados volumétricos publicados por Pecar ⁽⁴³⁾ foi possível com o auxílio das equações 06a, 06b, 06c e 06d se obter valores para as integrais de Kirkwood-Buff do sistema água-etanol em uma concentração muito diluída em etanol.

Alguns pontos sobre a metodologia devem ser ressaltados. Em primeiro lugar, os dados de Pecar referentes ao volume de excesso e compressibilidade possuem muitos pontos em uma concentração diluída em etanol e por isso foram utilizados.

Um segundo ponto importantíssimo é o método de derivação o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol necessário para se efetuar o cálculo das integrais. Para se atender as exigências até dos mais puristas pesquisadores da área, como Koga e colaboradores, o método para se determinar as pressões parciais da água e do etanol e a partir daí todas as outras grandezas termodinâmicas necessárias foi o método de Boissonnas, o mesmo utilizado por Koga em suas publicações.

Por ser um método numérico, o método de Boissonnas não exige a escolha, a priori, de uma função arbitrária para se calcular a energia livre de Gibbs molar em excesso por exemplo. Garante-se assim que os resultados não sejam artificialmente

afetados. Uma desvantagem do método de Boissonnas é que alguns pontos iniciais devem ser descartados devido às características inerentes ao método. Entretanto como se dispunha de muitos pontos em uma concentração diluída, tal descarte não chegou a apresentar um problema em si.

O método de Boissonnas é uma ferramenta interessante e útil de uma era anterior à utilização corriqueira do computador em pesquisa científica e o leitor interessado pode encontrar mais detalhes sobre o assunto em Boissonnas⁽⁴²⁾, Koga⁽¹²⁾.

Optou-se por derivar os valores do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol, pois assim somente uma derivação foi necessária, ao passo que a utilização da energia livre de Gibbs molar em excesso implicaria necessariamente em duas derivações (vide equação-06d).

A derivada foi então obtida traçando-se uma curva do tipo *B-spline* por entre os pontos e os valores de pequenos incrementos do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol igualmente espaçados entre si foram divididos pelos correspondentes valores dos pequenos incrementos da fração em mol do etanol. O valor dessa razão obtida foi considerado uma estimativa do valor da derivada do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol correspondente ao ponto central do pequeno incremento na fração em mol do etanol utilizado. Vale à pena citar que esse foi o procedimento utilizado por Perera para se obter as integrais KB mostradas como pontos coloridos na figura-03.

Ao se utilizar o método de Boissonnas e se derivar numericamente as grandezas termodinâmicas quando necessário, espera-se garantir que os resultados sejam mais confiáveis e reflitam os fenômenos moleculares ocorrendo na mistura estudada.

Também com a utilização dos dados acima além de dados de March⁽⁵⁶⁾ e Costigan⁽⁵¹⁾, uma série de grandezas termodinâmicas auxiliares na compreensão dos resultados das integrais KB foram obtidas. São elas: a medida do desvio da idealidade em relação a uma solução simétrica, a energia livre de Gibbs molar em excesso de solvatação

do componente 1 (etanol) ou 2 (água) na mistura em relação a ele em seu líquido puro, o efeito limite do etanol sobre a energia livre de Gibbs molar de solvatação da água, entalpia e entropia de solvatação da água, a função de interação em entalpia, a flutuação da concentração e flutuação volumétrica normalizada.

Todas essas grandezas foram comentadas na introdução desta dissertação. Os gráficos contendo os resultados obtidos estão expostos nas páginas seguintes, já as tabelas com os resultados foram colocadas no apêndice.

A figura-13 traz uma amostra do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol calculado com os dados de Christian ⁽⁵⁰⁾. Christian, em um dado momento indica que os valores em vermelho no gráfico da figura-13 são os melhores valores obtidos em seu trabalho para etanol diluído em água. Em um segundo momento pondera que os valores em verde são os melhores para regiões um pouco ainda mais diluídas em etanol.

Christian na realidade coletou dois conjuntos de dados referentes à pressão de vapor. Os resultados em verde são chamados de resultados corrigidos de Christian. Observa-se que o método de Boissonnas “transita” de um conjunto para outro (triângulos azuis) após uma estimativa inicial um tanto elevada.

Para efeito de cálculos nesta dissertação utilizou-se os resultados obtidos pelo método de Boissonnas a partir de uma fração em mol de etanol de aproximadamente 0,01.

Os gráficos das figuras 14, 15, 16 e 17 expressam, na opinião do autor desta dissertação, os resultados mais importantes deste trabalho de pesquisa.

A característica mais notável do gráfico mostrado na figura-14 é o comportamento dos valores da integral correspondente à afinidade água-água G_{ee} . (curva vermelha espessa). Os valores de G_{ee} diminuem à medida que a concentração de etanol diminui até atingir um mínimo em torno da fração em mol de etanol em torno de 0,06. A partir desse ponto, continuando-se a diminuir a concentração de etanol, o valor de G_{ee}

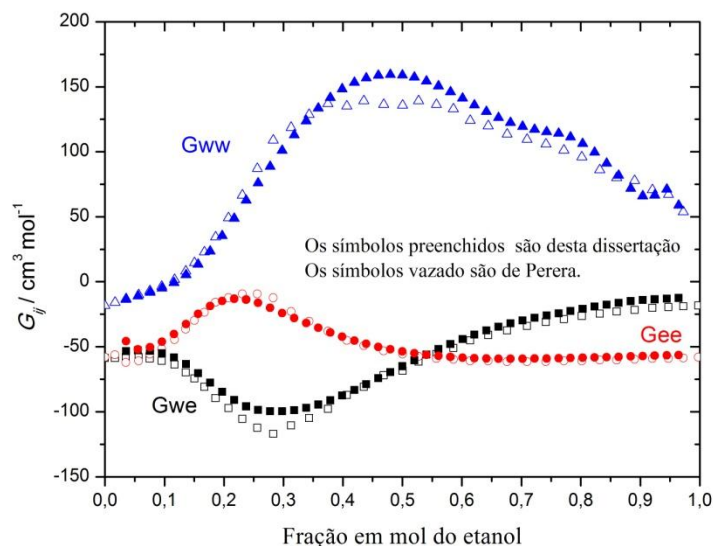


Figura-13a: Integrais KB para o sistema água-etanol. Água-água G_{ww} em azul, etanol-etanol G_{ee} em vermelho e G_{we} água-etanol em preto. Os símbolos preenchidos são desta dissertação. Os símbolos vazados são de Perera.

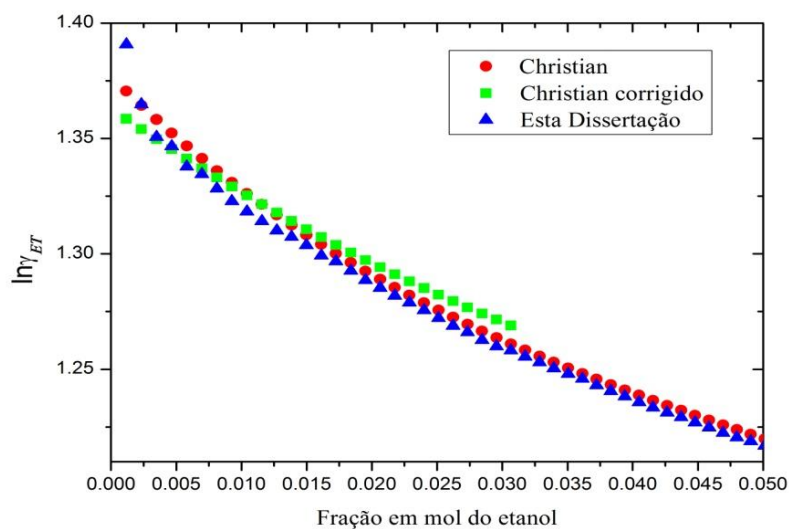


Figura-13b: Logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol. Vermelho para os dados de Christian, verde para Christian corrigido (vide texto) e azul para esta dissertação.

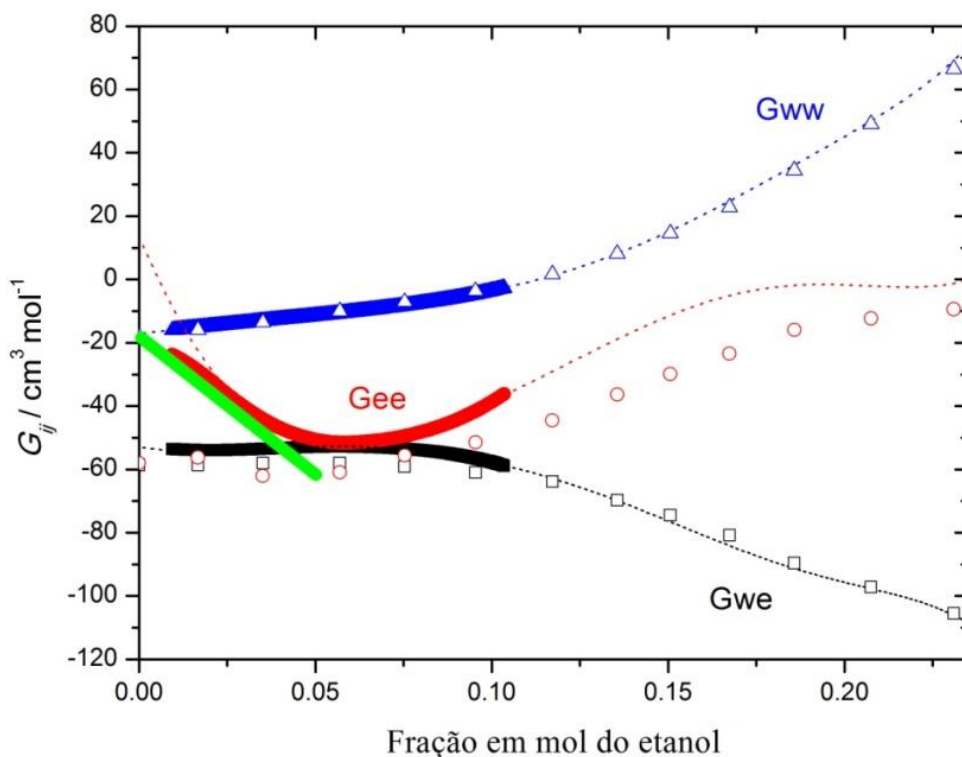


Figura-14: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol. Em azul se representou a integral água-água G_{ww} , em vermelho a integral etanol-etanol G_{ee} , e em preto a integral água-etanol G_{we} . Linhas cheias são para integrais obtidas nesta dissertação a partir dos dados de Christian em sua primeira bateria de medidas e utilizando-se o método de Boissonnas para se obter os valores das pressões parciais da água e do etanol. As linhas tracejadas são as integrais obtidas a partir dos dados de Christian ⁽⁵⁰⁾ utilizando-se um polinômio sugerido por Christian. A linha verde é a integral etanol-etanol obtida a partir de um segundo polinômio sugerido por Christian para regiões ainda mais diluídas em etanol. Os pontos vazados são os resultados das integrais obtidos por Perera.

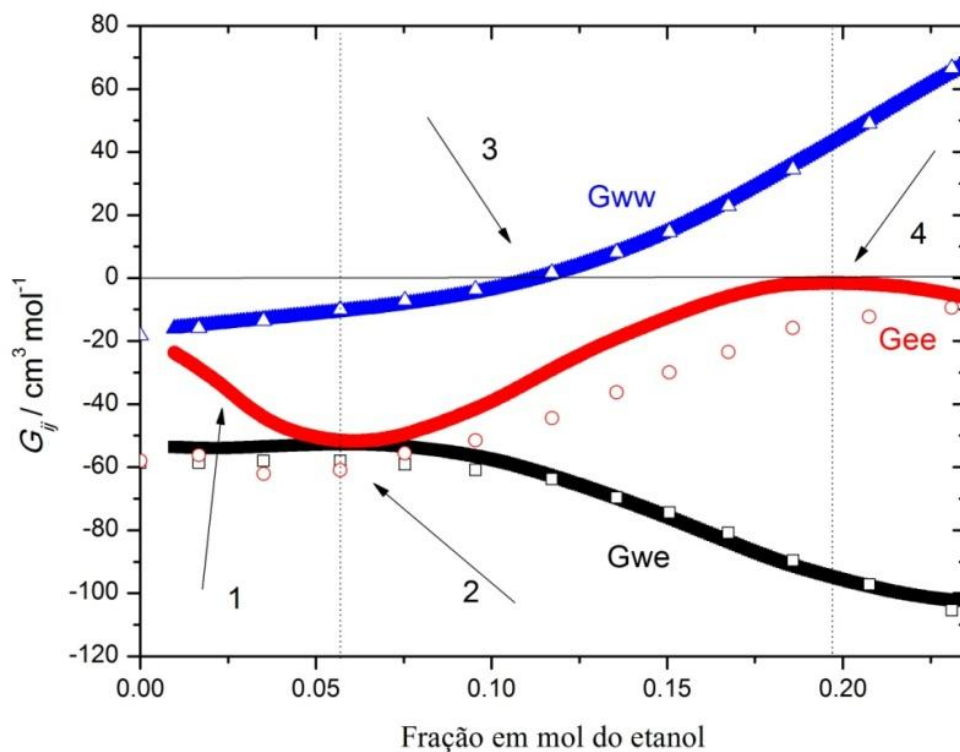


Figura-15: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol. Em azul se representou a integral água-água G_{ww} , em vermelho a integral etanol-etanol G_{ee} , e em preto a integral água-etanol G_{we} . Linhas cheias são para integrais obtidas nesta dissertação a partir dos dados de Christian em sua segunda bateria de medidas e utilizando-se o método de Boissonnas para se obter a pressão de vapor. Os pontos vazados são os resultados das integrais obtidos por Perera. Os números e setas estão relacionados a comentários feitos no texto sobre a análise dos resultados.

começa a aumentar até atingir um valor limite G_{ee}^0 , por extrapolação, em torno de $-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, já em uma concentração de etanol infinitamente diluído.

Observa-se que os valores G_{ee} (vemelho espesso), a partir de uma fração em mol de etanol de maior que a aproximadamente 0,025 concordam com os valores de G_{ee} obtidos utilizando-se os mesmos dados de compressibilidade e volumétricos, porém dessa vez substituindo-se os valores do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol determinados pelo método de Boissonnas pelo polinômio sugerido por Christian⁽⁵⁰⁾, a saber: $\ln \gamma_{ET,CTN} = x (1 - x)^2 (1,377 x - 2,91 x + 75,96 x^2 - 665,4 x^3 + 2336,6 x^4 - 2977,7 x^5)$.

Christian *et al*⁽⁵⁰⁾, como já brevemente citado, mediram a pressão de vapor de etanol em água para uma concentração muito diluída em etanol. Com mais de 260 medidos por ensaio, num total de dois ensaios e somando-se mais de 520 pontos medidos de pressão em função da concentração de etanol na mistura, utilizaram o método de Barker⁽⁴¹⁾ e um polinômio sugerido por Hansen e Müller⁽⁵⁹⁾ para chegarem ao polinômio $\ln \gamma_{ET,CTN}$ mostrado no parágrafo anterior referente aos valores do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol.

No mesmo artigo no qual relatam a forma do polinômio $\ln \gamma_{ET,CTN}$ e posteriormente também em outro artigo⁽⁶⁰⁾, Christian *et al*⁽⁵⁰⁾ analisando mais profundamente seus dados sobre pressão de vapor explica que outro polinômio $\ln \gamma_{ET,CTN}^{corr} = x (1 - x)^2 (1,363 x - 1,197 x + 26,6 x^2 - 10,9 x^3)$, aqui chamado de polinômio de Christian corrigido, seria mais adequado para se expressar os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol até uma fração em mol de etanol de talvez no máximo em torno de 0,05. Os resultados das integrais KB utilizando-se para a afinidade etanol-etanol utilizando-se esse polinômio de Christian corrigido é a curva verde do gráfico na figura-14.

Dois pontos devem ser enfatizados. Primeiro, com exceção dos resultados expressos por pontos vazados das integrais KB obtidas por Perera na figura-14, **todos os outros resultados** para integrais KB foram obtidos utilizando-se dados de pressão de vapor de Christian *et al* ⁽⁵⁰⁾ para se obter em última análise os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol. As curvas tracejadas foram obtidas utilizando-se o polinômio originalmente sugerido por Christian *et al* ⁽⁵⁰⁾, a curva verde foi obtida com o polinômio corrigido citado acima, também sugerido por Christian *et al* ⁽⁵⁰⁾ e as curvas espessas em azul, vermelho e preto foram calculadas utilizando-se o método de Boissonnas.

Segundo ponto. Fala-se, por abuso de linguagem, em curvas em azul vermelho e preto, porém são na realidade mais de 240 pontos tão densos que a representação gráfica se assemelha a uma curva. Já que a idéia em geral é se obter, sempre que possível e como foi o caso de Christian, pontos densos o suficiente para que os resultados experimentais possam ser extrapoladas para curvas, manteve-se o termo curva, mas com esta ressalva. Logicamente, além disso, toda vez que se diz integrais KB obtidas com polinômio de Christian, subentende-se que além do citado polinômio utilizou-se dados volumétricos e de compressibilidade de Pecar ⁽⁴³⁾, como previamente também citados e as equações 06a, 06b, a6c e 06d necessárias aos cálculos.

Após essa longa, porém necessária explicação sobre os polinômios de Christian pode-se apreciar de maneira mais clara o comportamento da integral G_{ee} (linha espessa vermelha) na figura 14. Isto é, o fato da integral G_{ee} calculada a partir de valores do logaritmo neperiano dos coeficiente de atividade do etanol obtidos pelo método de Boissonnas (curva vermelha espessa na figura 14) serem concordantes com os valores da integral etanol-etanol calculada a partir do *polinômio de Christian* (linha tracejada em vermelho na figura 14) em concentrações de etanol maiores que 0, 025 em fração em mol do álcool e gradualmente se tornarem concordantes com os valores da integral etanol-etanol calculados a partir do *polinômio de Christian corrigido* (linha verde espessa na

figura 14) é consequência do comportamento dos valores do logaritmo neperiano dos coeficiente de atividade do etanol apresentados na figura 13.

Ou seja, o fatos dos valores do logaritmo neperiano dos coeficiente de atividade do etanol calculados pelo método de Boissonnas (triângulos em azul na figura 13) serem mais concordantes com os valores obtidos a partir do polinômio de *Christian corrigido* (quadrados em verde na figura 13) em uma *região mais diluída* e se tornarem concordantes com os valores do logaritmo neperiano dos coeficiente de atividade do etanol calculados a partir do *polinômio de Christian* (círculos em vermelho na figura 13) em uma *região menos diluída* se reflete de maneira evidente nos valores das integrais G_{ee} (linha espessa vermelha) na figura 14.

Pois o fato dos valores das integrais KB, como discutido anteriormente nesta dissertação, serem fortemente influenciados pelos valores da *derivada* do logaritmo neperiano dos coeficiente de atividade do etanol faz com que os valores de G_{ee} (linha espessa vermelha na figura 14) realizem uma transição entre valores de integrais KB para a afinidade etanol-etanol mais concordantes com os valores obtidos utilizando-se o polinômio de Christian em uma concentração menos diluída até atingirem valores mais concordantes com as integrais obtidas a partir do polinômio de Christian corrigido em uma concentração menos diluída.

Observe no gráfico da figura 14, a linha espessa vermelha “se sobrepondo” à linha tracejada vermelha até uma fração em mol de etanol de 0, 025. Caminhando-se para regiões mais diluídas, a curva vermelha se afasta da tracejada, sendo que agora a linha vermelha espessa torna-se praticamente paralela à verde e adquirindo quase que os mesmos valores da curva verde. Essa é uma descrição gráfica dos fenômenos descritos nos dois parágrafos anteriores.

Observe atentamente o importante fato que Christian utilizou dois polinômios distintos, a saber, $\ln\gamma_{ET,CTN}^{corr}$ e $\ln\gamma_{ET,CTN}$ para descrever os valores do logaritmo neperiano dos coeficiente de atividade do etanol em seu artigo, entretanto, com

o auxílio do método de Boissonnas conseguiu-se obter valores do logaritmo neperiano dos coeficiente de atividade do etanol concordantes com os valores dos obtidos com os dois polinômios de Christian em suas respectivas concentrações de aplicação (vide figura 13 novamente). Com tais valores do logaritmo neperiano dos coeficiente de atividade do etanol pode-se calcular os valores da integrais G_{ee} (linha espessa vermelha na figura 14) e o que mais importante , o mínimo dessa integral em uma fração em mol de etanol de 0,06. Seria um tanto confuso se trabalhar com valores de dois polinômios nessa região diluída e afortunadamente o método de Boissonnas evita qualquer possível confusão. Mais ainda, por ser um método numérico, reduz-se o risco de se impor um comportamento artificial aos valores obtidos, como se faz e como Christian efetivamente o fez, utilizando-se uma expressão a priori escolhida para se ajustar os dados.

Observe que o valor limite de integral etanol-etanol em uma concentração infinitamente diluída (linha tracejada vermelha na figura 14) obtida pelo polinômio de Christian é *positivo*, com um valor calculado de aproximadamente $13,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Entretanto, o valor da mesma integral calculado com o polinômio corrigido ou com valores obtidos pelo método de Boissonnas (linha verde e vermelha espessa na figura 13) é negativo e vale aproximadamente $-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ em ambos os casos! E ainda, observe que o valor limite em diluição infinita para o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol calculado pelos dois polinômios de Christian não é tão discrepante (quadrados em verde e círculos vermelhos na figura 13). Entretanto, os valores das integrais KB dependem do valor **derivada** dos valores do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol e a pequena discrepância nos valores do logaritmo é amplificada no valor **derivada** do logaritmo. Eis a explicação de valores tão diferentes para as integrais KB etanol-etanol em diluição infinita utilizando-se os dois polinômios de Christian.

Pelo que foi exposto em seu artigo, a integral KB para etanol-etanol em diluição infinita deveria ser calculada com o polinômio corrigido para se obter um valor mais exato e é interessante notar que se realizando o cálculo com os resultados obtidos pelo método de Boissonnas obtêm-se um valor concordante com àquele calculado com o polinômio corrigido de Christian, como se deveria esperar confiando-se na exatidão do método de Boissonnas.

Por outro lado, o mínimo da integral KB para etanol-etanol não pode ser cálculo com o polinômio corrigido, pois se situa fora da concentração de validade do mesmo (observe a linha verde da figura 14).

Calculando-se então, esse mínimo tanto com o polinômio corrigido quanto com os resultados obtidos pelo método de Boissonnas, chega-se à conclusão que o mínimo, como já citado anteriormente, situa-se em uma fração em mol de etanol de aproximadamente 0,06.

Para concentrações inferiores a 0,06 os três tipos de cálculos (com o polinômio de Christian, Christian corrigido ou método de Boissonnas) não deixam dúvida que os valores da integral KB etanol-etanol devem aumentar (linha vermelha tracejada, verde e vermelha espessa na figura 14) o que está em plena concordância com o suposto ponto duvidoso aumentando da integral KB etanol-etanol da figura 13a, na região mais diluída em etanol calculada.

Isso significa que tanto os dados de Koga para o *potencial químico em excesso da água* e os dados do logaritmo neperiano dos coeficientes de atividade do etanol calculados a partir dos resultados de Christian pelo uso do método de Boissonnas resultam em valores razoavelmente concordantes para a integral KB etanol-etanol em uma concentração diluída em etanol. Entretanto para uma análise mais quantitativa, preferem-se os resultados obtidos a partir dos dados de Christian pelo uso do método de Boissonnas, pois eles não dependem da escolha de um polinômio a priori como no caso

de Koga também, porém são específicos para uma concentração diluída e extremamente numerosos e densos (mais de 260 pontos em pequenos intervalos de concentração)

Ainda na figura 14, pode-se observar que os resultados de Perera para a afinidade etanol-etanol (círculos vermelhos vazados) são discordantes em relação aos obtidos por nesta dissertação utilizando-se o método de Boissonnas (linha vermelha espessa).

Entretanto, comparando-se os resultados de Perera para afinidade água-etanol (quadrados negros vazados) com os obtidos nesta dissertação a partir do método de Boissonnas (linha preta espessa), os resultados se tornam mais concordantes.

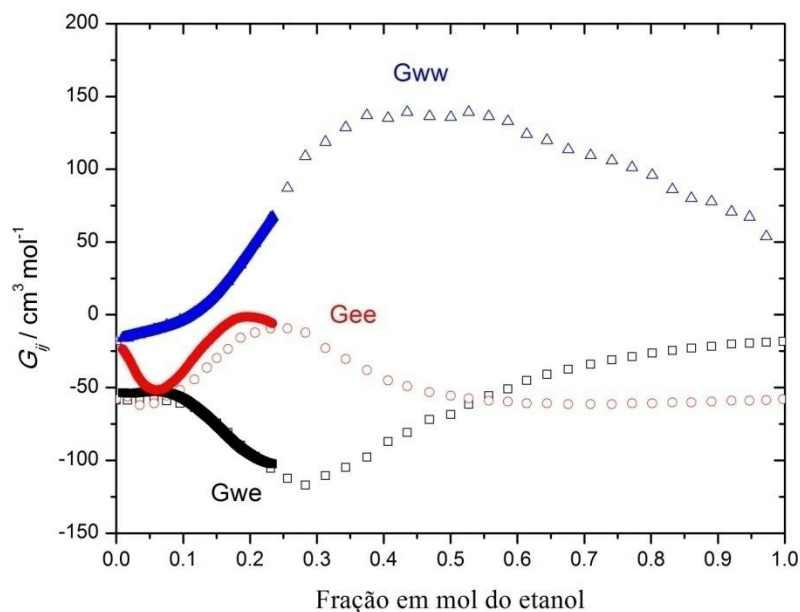
Os resultados de Perera para a afinidade água-água (triângulos azuis vazados) e o resultados obtidos nesta dissertação a partir do método de Boissonnas possuem uma concordância excelente em uma região extremamente diluída.

O motivo pelo qual os resultados de Perera não mostram um mínimo claro para a afinidade etanol-etanol é difícil de apontar.

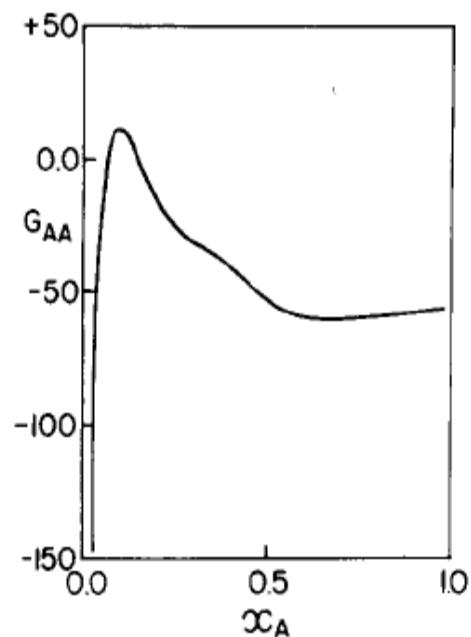
Entretanto pode-se cogitar que devido a Perera não utilizar dados específicos para uma região tão diluída e sim para toda extensão da concentração, pode ser um motivo importante para a diferença entre os resultados.

De qualquer maneira a existência desse mínimo está sendo relatada pela primeira em um trabalho de investigação científica nesta dissertação. A ocorrência desse mínimo já havia sido cogitada por Ben-Naim, mas ele não havia ainda sido efetivamente calculado.

No gráfico apresentado na figura 15, as linhas espessas em azul, vermelho e preto novamente simbolizam os valores das integrais KB água-água, etanol-etanol e água-etanol, respectivamente, obtidas nesta dissertação a partir da aplicação do método de Boissonnas aos dados de Christian ⁽⁵⁰⁾. Dessa vez os dados de Christian ⁽⁵⁰⁾ dizem respeito a uma segunda bateria de medidas e os valor da fração em mol de etanol atinge um máximo de 0,2349.



(Figuras 16a)



(Figuras 16b)

Figuras-16a e 16b: O gráfico correspondente à figura-16a contém novamente integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol mostradas na figura-15a, além das integrais KB obtidas por Perera para toda a extensão de concentração para servirem de comparação. Novamente, em azul se representou a integral água-água G_{ww} ; em vermelho a integral etanol-etanol G_{ee} ; e em preto a integral água-etanol G_{we} . Linhas cheias são para integrais obtidas nesta dissertação a partir dos dados de Christian em sua segunda bateria de medidas e utilizando-se o método de Boissonnas para se obter os valores das pressões parciais da água e do etanol. Os pontos vazados são os resultados das integrais obtidos por Perera. Já, o gráfico correspondente à figura-16a é uma reprodução dos resultados publicados em por Ben-Naim ⁽¹⁴⁾ em 1977 mostrando os valores das integrais KB para a afinidade etanol-etanol. Ben-Naim utilizou o símbolo G_{AA} para representar esses valores. A curva de Ben-Naim do gráfico da figura-16b é a correspondente à curva vermelha espessa do gráfico representado na figura-16a.

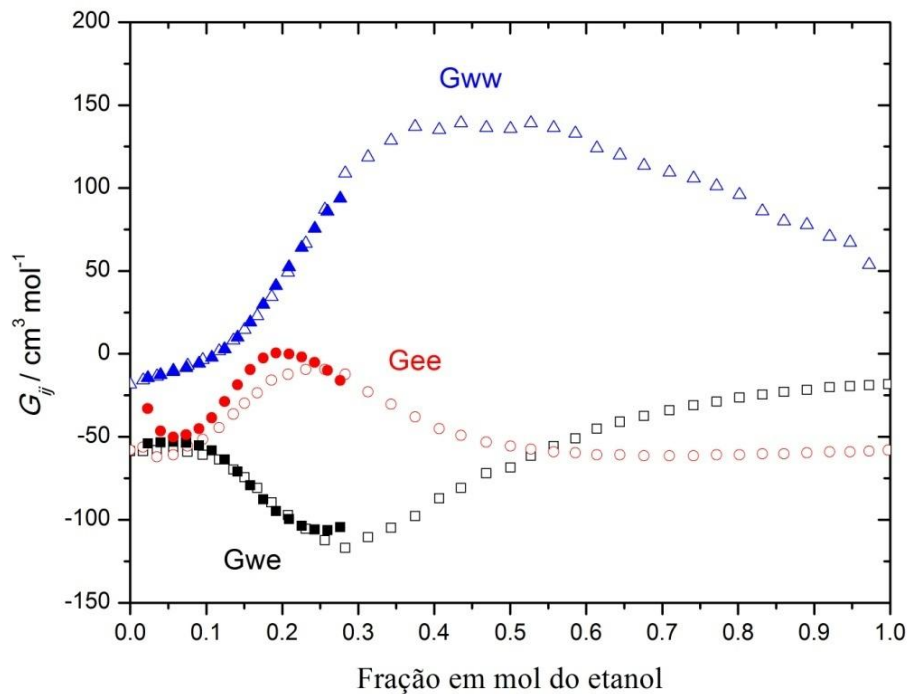


Figura-17: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol. Em azul se representou a integral água-água G_{ww} , em vermelho a integral etanol-etanol G_{ee} , e em preto a integral água-etanol G_{we} . Os pontos cheios são para integrais obtidas nesta dissertação a partir dos dados de LinderStroem-Lang⁽⁵¹⁾ e utilizando-se o método de Boissonnas para se obter os valores das pressões parciais da água e do etanol. Os pontos vazados são os resultados das integrais obtidos por Perera.

Novamente os símbolos vazados são os valores correspondentes aos resultados obtidos por Perera.

Os resultados obtidos para as integrais KB na figura 15 corroboram e complementam os já resultados mostrados na figura 14. Para uma análise mais específica acompanhe as setas numeradas da figura 15 e as explicações logo abaixo.

A seta número um indica um aumento no valor da integral etanol-etanol G_{ee} , caminhando-se para concentrações mais diluídas a partir de um mínimo em uma fração em mol de etanol de 0,06. Por extrapolação pode-se também inferir que o valor limite de G_{ee} em diluição infinita vale aproximadamente $-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, como no caso mostrado para a figura 14.

O mínimo da integral etanol-etanol G_{ee} é indicado pela seta dois. Tanto no caso da figura 14 como na figura 15, a integral etanol-etanol possui um valor mínimo de aproximadamente $-50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ em uma fração em mol de etanol de 0,06. Outro fato destacado aqui pela seta 2, o qual não foi citado anteriormente, no entanto também parece ocorrer nos resultados mostrados na figura 14 é o seguinte: quando a integral etanol-etanol atinge um mínimo, simultaneamente a integral água-etanol G_{we} (curva preta espessa nas figuras 14 e 15) parece também atingir um máximo. Devido ao fato do valor máximo da integral não ser muito pronunciado, o autor desta dissertação estava em dúvida sobre a autenticidade do fenômeno, porém após um debate sobre o assunto com o próprio Ben-Naim se convenceu da autenticidade do mesmo (vide correspondência pessoal no apêndice).

A seta três indica a concentração na qual a integral água-água G_{ww} (linha azul espessa na figura 15 se anula e troca de sinal. Alias a integral G_{ww} é a única a trocar de sinal, mesmo se considerando toda a extensão de concentração.

Por fim, a seta quatro indica o valor máximo atingido pela integral etanol-etanol G_{ee} . Esse fenômeno não podia ser visto pelo gráfico mostrado na figura 14, pois a concentração de etanol ainda não era suficiente para que o máximo de G_{ee} ocorresse. O

valor de tal máximo é próximo de zero, especificamente vale $-1,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Devido às incertezas inerentes aos valores calculados das integrais KB, é possível que G_{ee} efetivamente se anule e até adquira valores positivos próximos de zero. Finalmente é necessário se destacar que o máximo de G_{ee} ocorre em uma fração em mol de etanol de aproximadamente 0,19.

As figuras 16a e 16b trazem os seguintes resultados. Na figura 16a são apresentados os mesmos resultados, com as mesmas convenções de notação, da figura 15. A única diferença reside no fato que os resultados de Perera são apresentados para toda extensão, assim o leitor pode ter uma visão mais abrangente dos resultados.

Já a figura 16b é uma reprodução do gráfico original dos valores da integral etanol-etanol publicado por Ben-Naim ⁽¹⁴⁾ em seu artigo seminal de 1977. Sendo assim, em regiões diluídas em etanol, a curva do gráfico de Ben-Naim corresponde, por exemplo, à curva espessa em vermelho no gráfico 16a. Observa-se claramente um valor máximo da integral etanol-etanol na curva publicada por Ben-Naim em um valor de etanol de aproximadamente 0,2 em fração em mol do mesmo. Entretanto, os valores da integral etanol-etanol no gráfico de Ben-Naim não apresentam um mínimo.

E mais, os valores parecem atingir um valor infinitamente negativo em uma diluição infinita de etanol. Ou seja, a integral diverge para valores de etanol infinitamente diluído.

Para não haver qualquer dúvida sobre a existência de um valor mínimo na integral etanol-etanol em uma região diluída e ainda para se confirmar o valor da integral etanol-

-etanol em etanol infinitamente diluído, novos valores de integrais KB em uma concentração diluída em etanol foram obtidos a partir de um novo conjunto de dados experimentais.

No gráfico da figura 17 estão expostos os resultados das integrais KB do sistema água-etanol, também a partir da utilização do método de Boissonnas, dessa vez

utilizando-se os dados de pressão de vapor de LinderStroem-Lang ⁽⁵¹⁾. Como anteriormente as equações 06a, 06b, 06c e 06d foram utilizadas foram e os dados de compressibilidade e volumétricos são novamente de Pecar ⁽⁴³⁾.

Ao símbolos preenchidos em azul, vermelho e preto da figura 17 representam as integrais KB para as afinidades água-água G_{ww} , etanol-etanol G_{ee} e água-etanol G_{we} obtidas nesta dissertação como descritas no parágrafo anterior. Os símbolos vazados na figura 17 representam os valores das respectivas integrais KB obtidas por Perera e mostradas para toda a extensão da concentração para que o leitor tivesse uma perspectiva melhor dos resultados ao compará-los. Observa-se ainda que os resultados obtidos com os dados de LinderStroem-Lang ⁽⁵¹⁾ se estendem até uma concentração de etanol de aproximadamente 0,3 (fração em mol), e apesar de não serem tão densos como os dados de Christian, mesmo assim possuem uma boa quantidade de pontos obtidos em uma concentração diluída.

De maneira geral pode-se afirmar o seguinte: os valores obtidos nos três conjuntos de integrais KB apresentados nesta dissertação para uma concentração de etanol diluída, pela aplicação das equações 06a, 06b, 06c e 06d, utilizando-se os dados de compressibilidade isotérmica e volumétricos de Pecar ⁽⁴³⁾, todos obtidos a partir da aplicação de método de Boissonnas, porém empregando-se dados de pressão de vapor do sistema água-etanol em uma concentração diluída em etanol obtidos por diferentes pesquisadores, dois grupos de dados de Christian ⁽⁵⁰⁾ e um grupo de dados de LinderStroem-Lang ⁽⁵¹⁾, são concordantes entre si. Observe as curvas espessas em azul, vermelho e preto das figuras 15 e 16 e os símbolos preenchidos da figura 17 e a citada concordância entre os resultados ficarão evidente.

O fato também desses mesmos três grupos de resultados de integrais KB em uma concentração diluída demonstrarem que a integral etanol-etanol possui um valor limite em etanol infinitamente diluído de aproximadamente $-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, que os valores dessa integral etanol-etanol G_{ee} começam então a diminuir até atingirem um valor míni-

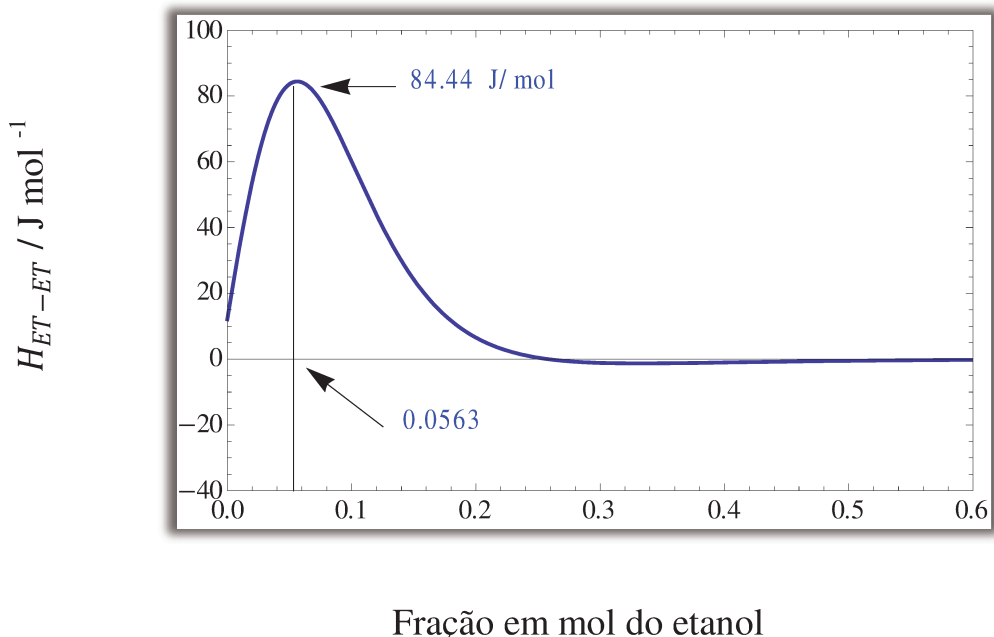


Figura-18: Função de interação entálpica etanol-etanol H_{ET-ET}^E obtida para a mistura etanol em água nesta dissertação.

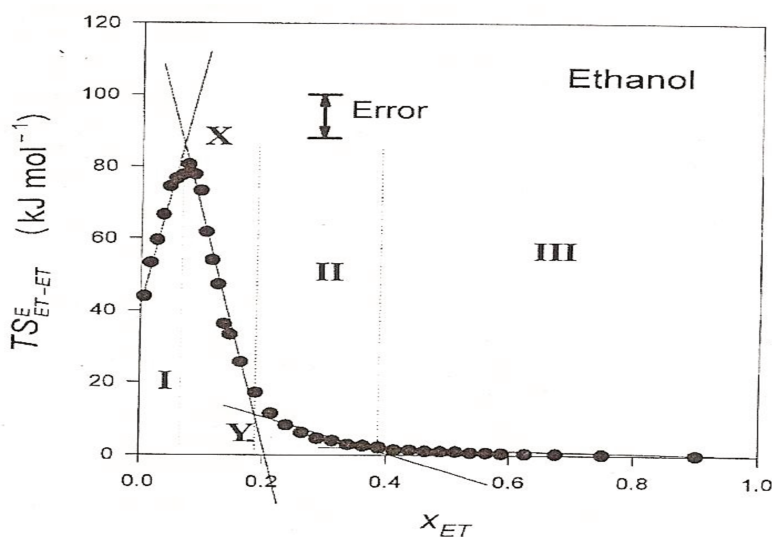


Figura-19: Função de interação entálpica etanol-etanol TS_{ET-ET}^E multiplicada pela temperatura (298,15 K) segundo Koga obtida para a mistura etanol em água. Reprodução do original publicado por Koga ⁽⁵⁷⁾. Os I, II e III representam os esquemas de misturas. O ponto X é o valor máximo de TS_{ET-ET} e o ponto Y é o pnto de transição do esquema de mistura I para o II.

mo de aproximadamente $-51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ em uma fração em mol de etanol de cerca de 0,06 e então passam a aumentar para até atingirem um máximo com valor de aproximadamente $-1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ em uma fração em mol de etanol em torno de 0,19, é realmente notável !

Notável, pela concordância entre os resultados, o que aumenta o grau de confiança em sua exatidão e notável porque esse comportamento de G_{ee} com um mínimo bem definido nunca havia sido reportado antes na literatura por nenhum pesquisador. Apenas a sua possibilidade de existência, como já dito tinha sido cogitada por Ben-Naim.

O valor limite da integral etanol-etanol em diluição infinita, ou seja, $\lim_{x_{ET} \rightarrow 0} G_{ee} = G_{ee}^0$, possui uma relação importante com o valor do segundo coeficiente virial osmótico B_2 da teoria de McMillan-Mayer ⁽⁶¹⁾, da seguinte maneira:

$$G_{ee}^0 = \frac{1}{2} B_2 = RT \kappa_{T,j} + V_{m,j} - 2 \bar{V}_{m,i}^\infty - V_{m,j} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T}^\infty \quad (\text{equação 24})$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T}^\infty = 1 + \frac{2 \{ET - ET\}_g}{0,018 RT} \quad (\text{equação 25})$$

Todos os termos da equação 24 estão nomeados na equação 11c e nota-se que as unidades de B_2 (segundo coeficiente virial osmótico) são as mesmas de G_{ee}^0 (valor limite da integral etanol-etanol em diluição infinita). A demonstração da equação 25 pode ser encontrada em Matteoli ⁽⁶¹⁾. A grandeza $\{ET - ET\}_g$ é a *energia livre de Gibbs por pares de interação do etanol com etanol*. A unidade utilizada é baseada no estado padrão unitário de modalidade de uma solução diluída ideal para o soluto (no caso, etanol) e expressa por J kg mol^{-2} .

Acrescenta-se ainda que a energia livre de Gibbs em excesso g^E de uma solução aquosa contendo W kg de solvente (no caso específico desta dissertação, etanol) pode ser expressa por um série da Taylor:

$$g^E / W = \{ET - ET\}_g m^2 + \{ET - ET - ET\}_g m^3 + \dots \quad (\text{equação 26})$$

onde m é a molalidade da solução, $\{ET - ET\}_g$ é a energia livre de Gibbs por pares de interação do etanol com etanol, $+ \{ET - ET - ET\}_g$ é a energia livre de Gibbs por trios de interação do etanol com etanol etc. A equação 25 esclarece a exata relação entre $\{ET - ET\}_g$ (a energia livre de Gibbs por pares de interação do etanol com etanol) e a energia livre de Gibbs em excesso g^E .

O mais interessante é que se conhecendo G_{ee}^0 , valor limite da integral etanol-etanol em diluição infinita, pode-se com o auxílio das equações 24 e 25 se estimar o valor de $\{ET - ET\}_g$ (a energia livre de Gibbs de interação por pares do etanol com etanol)!

Um passo a mais e resultados ainda mais interessantes podem ser obtidos. As seguintes equações são necessárias :

$$K_{dim} = - \frac{\{ET - ET\}_g}{RT} \quad (\text{equação 27})$$

$$\{ET - ET\}_H = K_{dim} \Delta H_{dim} \quad (\text{equação 28})$$

K_{dim} é a constante de dimerização, $\{ET - ET\}_H$ é a entalpia de interação por pares do etanol e ΔH_{dim} é a entalpia de formação de dímeros.

Na tabela 1, na página 85, utilizando-se um valor de G_{ee}^o igual a $-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (valor médio dos resultados obtidos para G_{ee}^o nesta dissertação), o valor para $\{ET - ET\}_H$ retira-

do de Okamoto ⁽⁴⁹⁾, $(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i})_{P,T}^{\infty} = -3,9$ (por extrapolação dos resultados obtidos com o método de Boissonas nesta dissertação) calcularam-se o valor do segundo coeficiente virial osmótico B_2 , a energia livre de Gibbs por pares de interação do etanol com etanol $\{ET - ET\}_g$ a constante de dimerização K_{dim} e finalmente a entalpia de formação de dímeros ΔH_{dim} ∴

B_2 (segundo coeficiente virial osmótico)	$-36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$\{ET - ET\}_g$ (energia livre de Gibbs de interação por pares)	$-109 \text{ J kg mol}^{-2}$
K_{dim} (constante de dimerização do etanol)	0 0441 (unidade molal recíproca)
ΔH_{dim} (entalpia de formação de dímeros)	$5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 1: Valores calculados para o segundo coeficiente virial osmótico B_2 , a energia livre de Gibbs por pares de interação do etanol com etanol $\{ET - ET\}_g$ a constante de dimerização K_{dim} e a entalpia de formação de dímeros ΔH_{dim} ∴. Essas grandezas foram determinadas utilizando-se as equações 24, 25, 26 e 28 e os resultados obtidos para o valor da derivada do logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol infinitamente diluído em água e o valor limite da integral etanol-etanol em diluição infinita obtidos nesta dissertação, os quais valem respectivamente : - 3,9 e $-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

É interessante comparar os resultados da tabela 1 com os resultados relatos por Christian ⁽⁵⁰⁾. Os valores da constante de dimerização do etanol K_{dim} e da entalpia de formação de dímeros para o etanol ΔH_{dim} relatados por Christian são 0,0443 e 5 kJ mol⁻¹.

Os valores do segundo coeficiente virial osmótico B_2 e da energia livre de Gibbs de interação por pares $\{ET - ET\}_g$ *estimados* a partir dos dados publicados por Christian valem -40 cm³ mol⁻¹ e -110 J kg mol⁻².

Em suma, os valores da tabela 1 são razoavelmente concordantes com os resultados publicados de Christian. Tal concordância era esperada, pois o autor desta dissertação utilizou os dados de pressão de vapor de Christian para executar em última estância seus cálculos de integrais KB. Porém observe o seguinte: o autor desta dissertação obteve os valores das grandezas reportadas na tabela 1, *essencialmente* através do uso do método de Boissonnas e dos resultados da integral de afinidade etanol-etanol em uma concentração infinitamente diluída. Christian obteve seus resultados *essencialmente* através da utilização do método de Barker e do seu **polinômio corrigido** (para uma concentração muito diluída em etanol). A concordância entre os resultados obtidos é uma clara indicação da auto-consistência dos métodos utilizados.

E ainda, um valor a se notar na tabela 1 é o valor da ΔH_{dim} (entalpia de formação de dímeros), a saber, 5,2 kJ mol⁻¹. Tal valor é surpreendentemente alto, nas palavras de Christian, considerando-se o pequeno tamanho molecular do etanol. Um próximo passo na direção de se obter uma explicação razoável para os resultados obtidos até sobre a mistura água-etanol aqui é se observar uma conexão existente entre as idéias de Koga e as de Ben-Naim. Tal conexão pode começar a se tornar mais clara pela observação dos resultados apresentados nas figuras 18 e 19 e posterior comparação com as integrais KB das figuras 14, 15 e 17.

Para se fixar as idéias vamos nos fixar nos resultados das integrais KB obtidos nesta dissertação e mostrados na figura 15 (linhas espessas em azul, vermelho e preto) e em especial o resultado obtido para integral etanol-etanol (linha vermelha). Vamos então comparar o “comportamento” dessa integral em especial com os resultados de Koga nas figuras 18 e 19 para os valores das interações entálpica H_{ET-ET}^E e entrópica multiplicada pela temperatura TS_{ET-ET}^E (vide texto , equações 17a e 17b).

O gráfico para a interação entálpica apresentado foi obtido pelo autor desta dissertação utilizando-se um polinômio sugerido por Ott ⁽⁶³⁾ para se ajustar os dados de entalpia de excesso de Costigan ⁽⁵⁵⁾. A utilização da equação 17^a forneceu a curva mostrada no gráfico da figura 18. Já o gráfico da figura 18 é uma reprodução do gráfico original publicado por Koga para reportar os valores da interação entrópica TS_{ET-ET}^E multiplicada pela temperatura (em ambos os casos 298,15 K).

Observa-se que tanto H_{ET-ET}^E como TS_{ET-ET}^E começam em seus respectivos mínimos em diluição infinita de etanol, atingem um máximo **X** em torno de uma fração em mol de etanol de cerca de **0** em ambos os casos, a seguir decaem rapidamente até um ponto **Y** em torno de uma fração em mol de etanol de **0,19** e a partir daí de forma menos intensa continuam a decair até valores próximos de zero em uma fração em mol de 0,4 do etanol. Esse último comportamento é mais claro quando se observa a figura 18.

Acompanhe agora o comportamento da integral etanol-etanol G_{ee} da figura 15 (linha vermelha espessa). Ela decresce a partir de um valor (extrapolado) em etanol infinitamente diluído, atinge um mínimo em torno de uma fração em mol de etanol em **0,06** e então aumenta até atingir um máximo em torno de uma fração em mol de etanol de cerca de **2,00**!

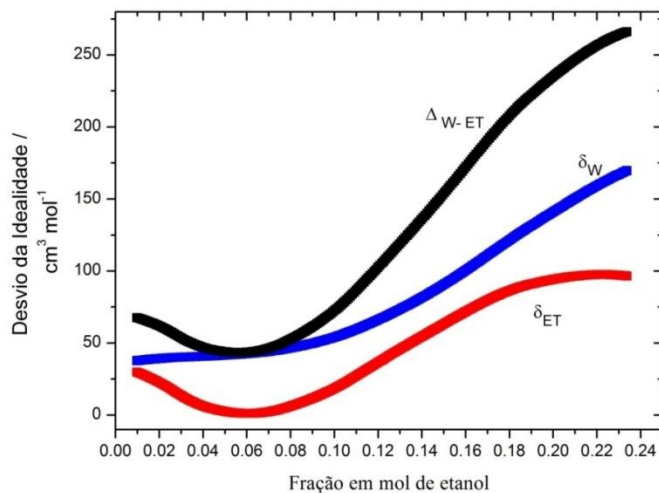


Figura-20: Δ_{W-ET} é desvio da idealidade em relação a uma solução simétrica. δ_{psw} e δ_{psET} são as contribuições da água e do etanol respectivamente. (vide texto, equações 8a, 8b, 8c). 88

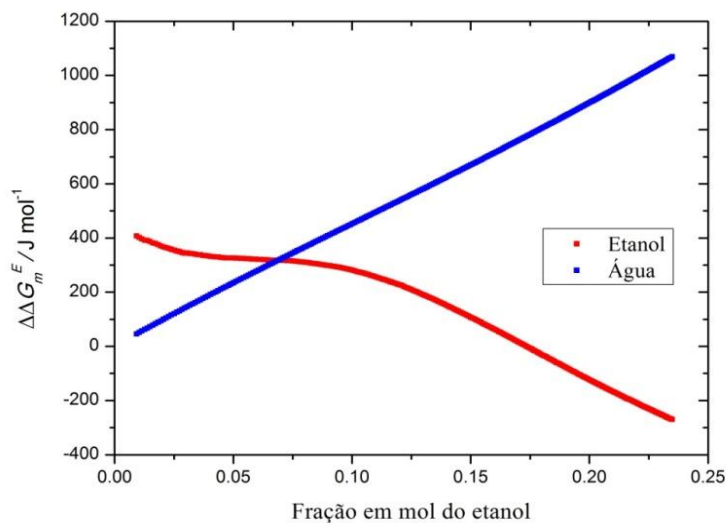


Figura-21: A curva em azul representa os valores da energia livre de Gibbs molar em excesso da água na mistura água-etanol em relação á água pura. A curva em vermelho representa os valores da energia livre de Gibbs molar em excesso do etanol na mistura água-etanol em relação ao etanol pura. (vide texto, equações 9a e 9b).

É notável a correlação existente entre os valores de mínimo e de máximo da integral KB para a afinidade etanol-etanol G_{ee} e os correspondentes valores nos pontos **X** e **Y** das interações entálpica H_{ET-ET}^E e entrópica TS_{ET-ET}^E (multiplicada pela temperatura) da mistura água-etanol (298,15 K). Tal correlação nunca fora antes relatada na literatura, pois o mínimo da integral G_{ee} (etanol-etanol) está sendo reportado pela primeira vez nesta dissertação.

Como o ponto X marca o início da transição do esquema de mistura I para o esquema de mistura II e o ponto Y marca o final do esquema de mistura I e início do II, pode-se afirmar que a integral de Kirkwood-Buff para a afinidade etanol-etanol também está refletindo em seus valores de mínimo e máximo as fronteiras entre os esquemas de mistura. Sem pretender nenhuma generalização prematura e se prendendo estritamente ao caso da mistura água-etanol, as funções de interação de Koga tanto entálpica H_{ET-ET}^E como entrópica TS_{ET-ET}^E (multiplicada pela temperatura) parecem ser ferramentas *equivalentes* à integral de Kirkwood-Buff correspondente à afinidade etanol-etanol G_{ee} para a detecção dos esquemas de mistura e suas respectivas fronteiras em uma solução diluída de etanol em água.

Observe que as linhas verticais tracejadas na figura 15 demarcam o início da transição e o efetivo fim do esquema de mistura I.

É importante ainda se observar como os resultados da figura 20 demonstram que uma fração em mol de etanol em torno de 0,06, é a concentração na qual a mistura água-etanol se aproxima de uma mistura simétrica (linha preta espessa da figura 20). Ou seja, é a concentração onde a interação entre as moléculas da mistura se reduz ao mínimo possível. E mais, a solvatação parcial limite do etanol (linha vermelha espessa na figura 20) atinge valores próximos de zero em uma fração em mol de cerca de 0,06 de etanol, em outras palavras, a *concentração local* e a concentração analítica do etanol (bulk) se tornam praticamente iguais.

Mais dois tipos de resultados completam o quadro total de resultados obtidos nesta dissertação. O primeiro tipo diz respeito às energias de solvatação na mistura água-etanol e o segundo às flutuações que ocorrem na mistura.

A figura 21 apresenta os valores da energia livre de Gibbs molar em excesso da água na mistura água-etanol em relação à água pura $\Delta\Delta g_{m,w}^E$ (em azul) e a da energia livre de Gibbs molar em excesso do etanol na mistura água-etanol em relação ao etanol puro $\Delta\Delta g_{m,ET}^E$ (em vermelho) (vide texto, equações 09a e 09b). O fato talvez mais notável seja o aumento monotônico dos valores de $\Delta\Delta g_{m,w}^E$. Ben-Naim atribui esse fato a um possível enfraquecimento médio da energia de ligação da água com seu ambiente em geral.

Já a figura 25 apresenta os valores do efeito limite do etanol na energia livre de Gibbs de solvatação da água $\delta g_m^\infty(w/s)$, efeito limite do etanol na entropia de solvatação da água (multiplicada pela respectiva temperatura) $\delta S_m^\infty(w/s)$ representado por círculos em vermelho e o efeito limite na entalpia de solvatação da água $\delta H_m^\infty(w/s)$ representado por quadrados negros. (vide texto, equações 10a, 10b e 10c).

Observe que $\delta g_m^\infty(w/s)$ aumenta quase que linearmente com a temperatura (triângulos em azul). Para que $\delta g_m^\infty(w/s)$ apresente o comportamento citado, $\delta S_m^\infty(w/s)$ praticamente diminui linearmente com a temperatura e $\delta H_m^\infty(w/s)$ mantém um valor praticamente constante. É muito provável que essas grandezas $\delta S_m^\infty(w/s)$ e $\delta H_m^\infty(w/s)$ estejam sendo apresentadas pela primeira vez para a mistura água-etanol nesta dissertação.

Algumas observações se fazem absolutamente necessárias. Essencialmente a grandeza $\delta g_m^\infty(w/s)$ é uma medida da afinidade relativa entre as moléculas de água em relação à afinidade entre moléculas de água e às moléculas do etanol. Em termos mais coloquiais, quanto maior for o valor de $\delta g_m^\infty(w/s)$ mais as moléculas de água “preferem estar rodeadas por outras moléculas de água”, segregando, por assim dizer, o etanol.

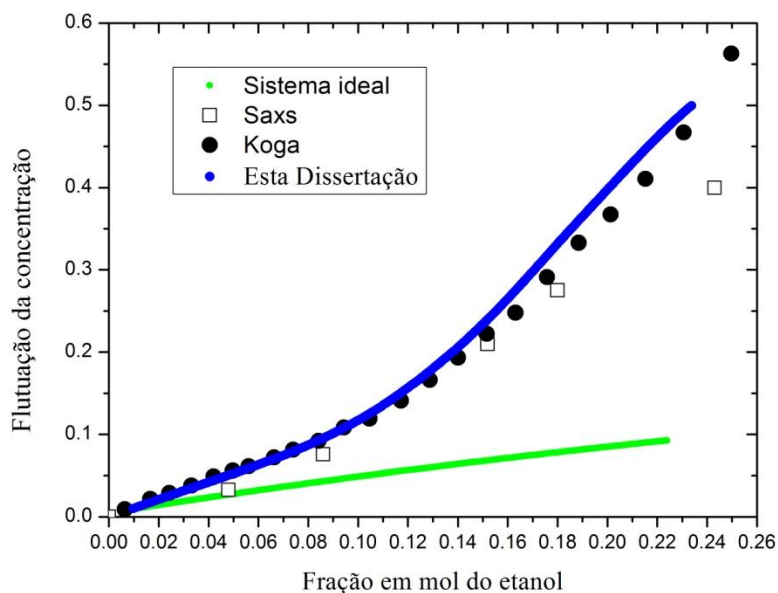


Figura- 22: A curva azul são os valores para a flutuação da concentração obtidos nesta dissertação. A curva verde são os valores de um sistema ideal. Os círculos pretos são valores reportados por Koga e os quadrados vazados são os valores obtidos por Nishikawa ⁽⁵⁸⁾ a partir de experimentos de SAXS. (vide texto, equações 7a e 7b).

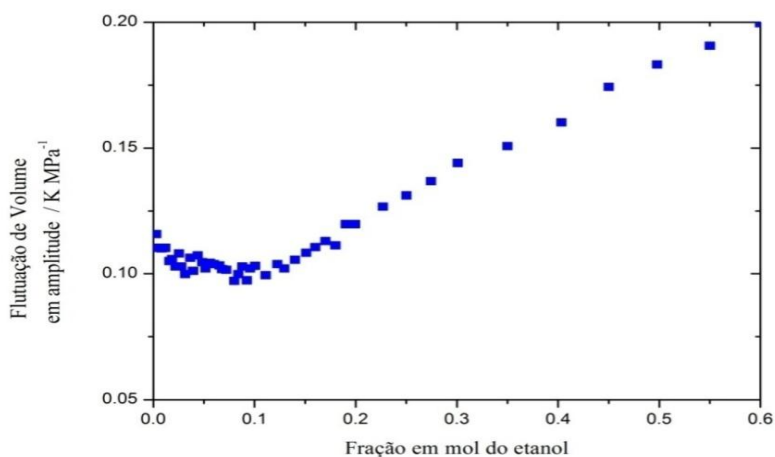


Figura-23: Flutuação do Volume em amplitude para o sistema água-etanol. (vide texto, equação 15a).

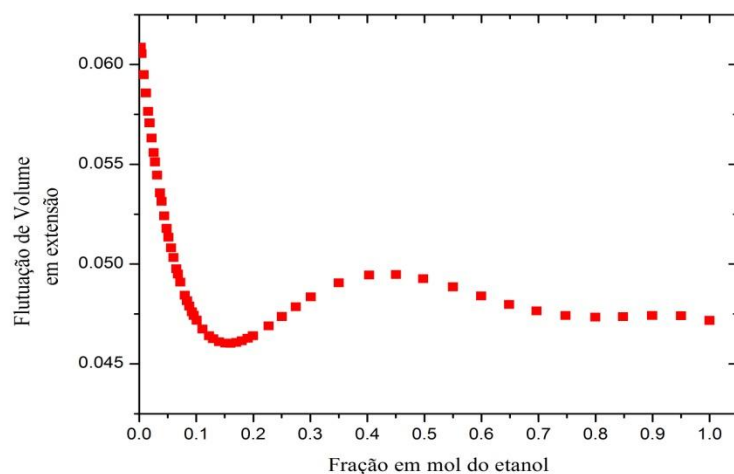


Figura-24: Flutuação do volume em extensão para o sistema água-etanol. (vide texto, equação 15b).

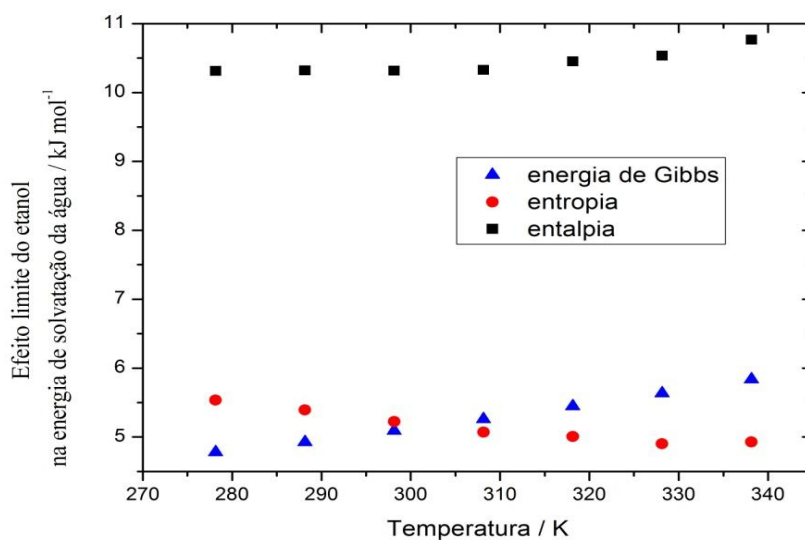


Figura-25: Efeito limite do etanol na energia de solvatação da água. Efeito na energia livre de Gibbs representado por triângulos em azul. Efeito limite na entropia (multiplicada pela respectiva temperatura) por círculos em vermelho. E o efeito limite na entalpia por quadrados negros. (vide texto, equações 10a, 10b e 10c).

O fato de $\delta g_m^\infty(w/s)$ aumentar com a temperatura é um indicativo muito forte que a interação hidrofóbica está aumentando com a temperatura.

Utilizando-se a equação 10a, pode-se então calcular o número médio de moléculas d'água em excesso em torno de uma molécula d'água menos o número médio de moléculas d'água em excesso em torno de uma molécula de etanol à diluição infinita em função da temperatura. Os resultados são mostrados na figura 26.

Era de se esperar pelo exposto acima que $\frac{1}{V_{m,w}} (G_{ww}^0 - G_{ws}^0)$ sempre fosse positivo, mas o mínimo encontrado em 308,15 K era completamente inesperado. Provavelmente isso está ligado ao tipo de empacotamento das moléculas de água e etanol em solução, mas uma resposta mais precisa sobre o assunto necessitaria talvez passar pelo cálculo das integrais KB efetuado a 308,15 K. Esta dissertação procurou focalizar fenômenos que ocorrem a 298,15 K e a investigação do fenômeno supracitado será levada a cabo em uma pesquisa vindoura provavelmente. Como já mencionado, o último tipo de resultado importante calculado diz respeito às flutuações de grandezas termodinâmicas em solução.

Na Figura 22, a curva azul representa os valores para a flutuação da concentração obtidos nesta dissertação. Tais valores foram obtidos utilizando-se os resultados dos valores das integrais KB mostrados na figura 15. Koga (pontos pretos) obteve seus resultados de flutuação *diretamente a partir de dados termodinâmicos*. Os resultados obtidos por Nishikawa⁽⁵⁸⁾ a partir de experimentos de SAXS e os resultados da flutuação em um sétimo ideal (fator $D = 1$) são apresentados para comparações. Observa-se que os resultados de Nishikawa são para um sistema a 293,15 K. Já todos os outros foram calculados a 298,15 K.

Como os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa (utilizando-se as integrais KB) e os resultados de Koga para valores de flutuação da concentração são

concordantes, tal fato é um indicador que os resultados obtidos para as integrais KB apresentados nesta dissertação são confiáveis.

Os resultados para a flutuação do volume em amplitude para o sistema água-etanol e para a flutuação do volume em extensão são apresentados respectivamente nas figuras 23 e 24. Os dados de compressibilidade isotérmica e volumétricos mais uma vez foram retirados da publicação de Pecar ⁽⁴³⁾. As equações 15a e 15d utilizadas foram para se efetuar os cálculos.

Como as flutuações volumétricas tanto em extensão como em amplitude decrescem com o aumento inicial de etanol no meio, pode-se cogitar, seguindo-se as idéias de Koga que: a formação e destruição momentânea de segmentos com maior estruturação (excelei táxis, nas exatas palavras de Koga) na solução decrescem com a adição (inicial) de etanol.

Parte-se então para a mais ambiciosa etapa dessa dissertação: a elaboração de uma explicação racional e coerente para os resultados obtidos e apresentados nesta dissertação. Em especial, deve se tentar criar uma interpretação físico-química para os resultados das integrais KB e sua correlação com a teoria de Koga principalmente em concentrações diluídas em etanol, já que essa tema mereceu destaque nas pesquisas efetuadas pelo autor da dissertação.

Reescreve-se aqui, para maior clareza, a questão **número 3** formulada anteriormente nesta dissertação e em seguida sugere-se uma resposta adequada a mesma: Qual a melhor interpretação físico-química possível dos valores das integrais de Kirkwood-Buff a partir de dados termodinâmicos para a mistura entre água e etanol (à 298, 15 K) em toda a extensão da concentração de seus componentes ?

Uma resposta precisa a essa questão não é trivial. Uma consulta à literatura da área imediatamente mostrará que tal resposta ainda não foi completamente formulada e que pesquisadores diferentes possuem idéias diferentes e muitas delas conflitantes entre si.

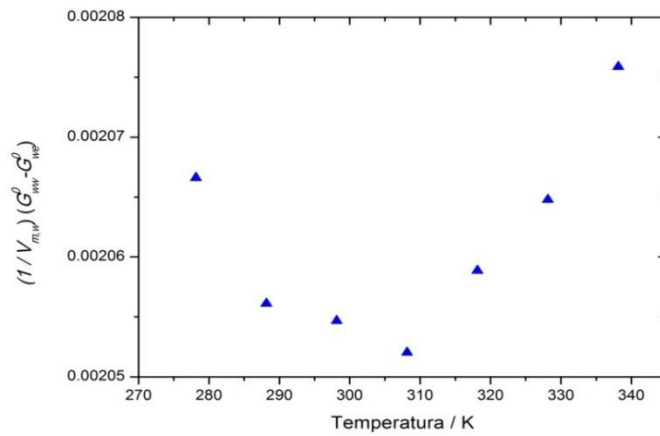


Figura-26: Número médio de moléculas d'água em excesso em torno de uma molécula d'água menos o número médio de moléculas d'água em excesso em torno de uma molécula de etanol à diluição infinita em função da temperatura, $\frac{1}{V_{m,w}} (G_{ww}^0 - G_{ws}^0)$

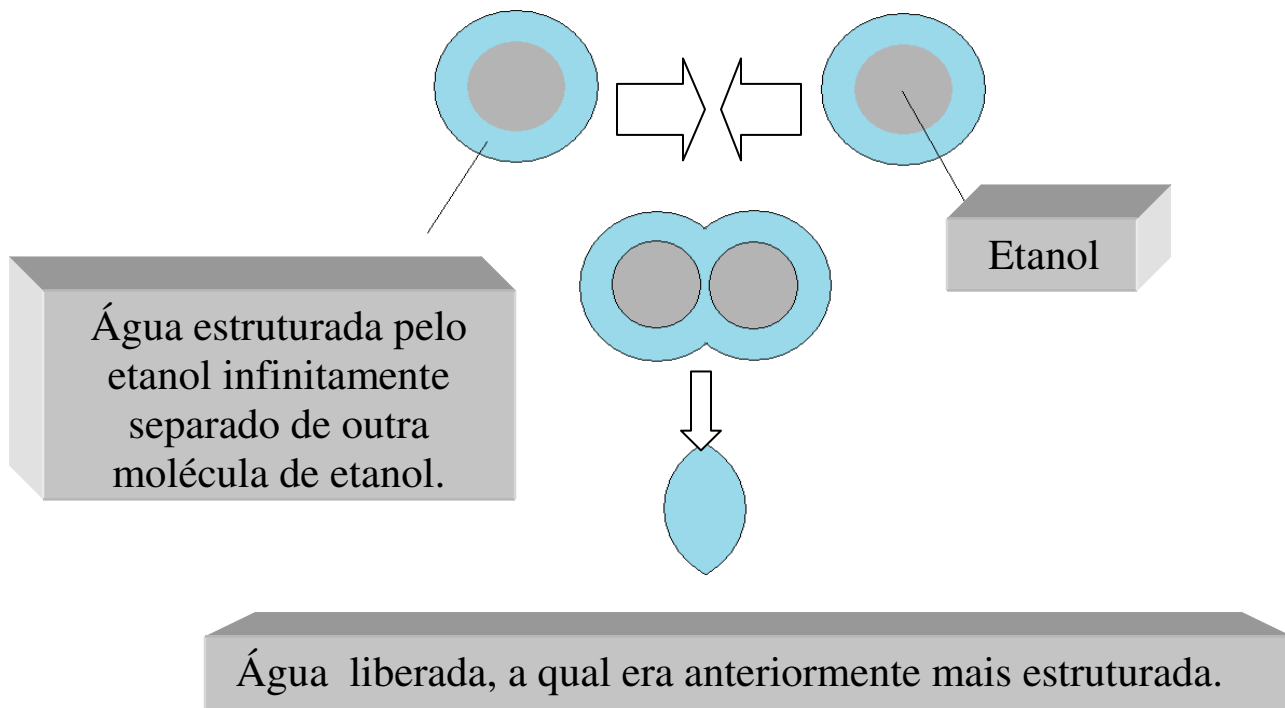


Figura-27: Ilustração esquemática da mudança na estrutura da água em torno do etanol. Quando as moléculas de etanol são trazidas do infinito para uma distância mais próxima libera-se certa quantidade de água, a qual era anteriormente mais estruturada.

O que se tenta colocar aqui é basicamente a tentativa de uma visão mais unificadora dos fatos.

Uma interpretação chave proposta por Perera ⁽¹⁷⁾ é que o valor elevado da integral G_{ww} em uma concentração rica em etanol pode ser interpretado como uma forte agregação das moléculas na forma de “clusters” de água nessa concentração.

Utilizando-se os resultados das integrais KB das figuras 13 e 15 (pontos preenchidos na figura 13a e curvas espessas na figura 15) pode-se analisar o comportamento das integrais KB da seguinte forma: logo após se misturar etanol à água, G_{ww} começa a aumentar, isso deve estar ocorrendo porque o etanol reforça as ligações de hidrogênio da “rede” de água em suas proximidade, promovendo a formação de “icebergs”. A agregação da água para formar os icebergs pode ser uma explicação razoável para o aumento inicial de G_{ww} . Os resultados para o efeito limite do etanol na energia de solvatação da água e para número médio de moléculas d’água em excesso em torno de uma molécula d’água expostos nas figuras 25 e 26 e comentados acima, corroboram a hipótese de agregação da água.

Ao mesmo tempo as ligações de hidrogênio distantes do iceberg estão sendo enfraquecidas. Essa hipótese pode explicar o aumento da energia livre de Gibbs molar em excesso da água na mistura água-etanol em relação à água pura $\Delta\Delta g_{m,2}^E$ com o aumento da concentração de etanol na figura 21. Ou seja, a integral G_{ww} reflete o fato da água estar se agregando para formar icebergs, entretanto $\Delta\Delta g_{m,2}^E$ reflete o um enfraquecimento médio da energia de ligação de uma molécula de água com seu meio. Esse enfraquecimento pode ser explicado pela progressiva perda de conectividade das ligações de hidrogênio à medida que nos afastemos do lócus onde o iceberg foi formado.

É importante se frisar aqui que a água está sendo vista como uma estrutura percolada e que segundo Stanley ⁽⁶⁵⁾, quatro moléculas de água unidas por ligações de hidrogênio estão correlacionadas, formando pequenos segmentos estruturados no meio. O

fato das flutuações volumétricas (figuras 23 e 24) decrescerem com a adição de etanol em água dá suporte a essa hipótese de progressivo enfraquecimento das ligações de hidrogênio quando nos afastamos dos icebergs.

Por sua vez a integral G_{ee} inicialmente decresce com a adição de etanol em água. Tal fenômeno pode ser explicado como uma diminuição da interação hidrofóbica. Em concentrações pequenas de etanol, o etanol estabiliza a estrutura da água com a formação de icebergs da maneira descrita acima. Devido a essa estabilização inicial a interação hidrofóbica diminui. Quando a concentração atinge uma fração em mol de etanol de 0,06, a solução está em seu ponto mais próximo da idealidade (figura 20). Essa concentração corresponde ao ponto X nos esquema de mistura I de Koga.

A partir desse ponto o a concentração de etanol é suficientemente grande para etanol começa a perturbar a estrutura percolada da rede de ligações de hidrogênio da água e a interação hidrofóbica começa a aumentar. Esse fenômeno está esquematicamente descrito na figura 27. Quando as moléculas de etanol são trazidas ((idealmente) do infinito para uma distância mais próxima “libera-se” certa quantidade de água, a qual era anteriormente mais estruturada.

Quando se atinge uma concentração em torno de 0,19 de fração em mol de etanol (ponto Y no esquema de mistura de Koga), a estrutura percolada da água é “rompida” e a solução começa a ser dominada por clusters de etanol e água. Inicia-se então o esquema de mistura II de Koga. Chega-se finalmente ao valor máximo da integral etanol-etanol G_{ee} . Para sermos completos, pode-se dizer que esquema de mistura III de Koga se inicia quando a integral G_{ww} atinge seu valor máximo, em torno de uma fração em mol de etanol de 0,04.

Essa última afirmação porém, requer um estudo mais detalhado, já que nesta dissertação, as regiões mais diluídas mereceram um enfoque mais destacado.

A integral G_{we} , como destacado por Perera, tende a possuir um comportamento aproximadamente inverso em relação à G_{ee} ou seja, quando G_{ee} se aproxima de um

máximo (forte agregação de etanol) , por exemplo, G_{we} se aproxima de um mínimo (pequena afinidade água-etanol).

Uma última observação de cunho pessoal, porém com relevância científica para ser exposta: o autor desta dissertação indagou Ben-Naim sobre a possibilidade de algumas das hipóteses acima estarem corretas. Afortunadamente Ben-Naim também parece concordar com o autor desta dissertação. (vide apêndice, páginas 149 e 150).

4. Conclusão

Efetuuou-se uma revisão crítica da literatura sobre os cálculos de integrais de Kirkwood-Buff , especialmente para o sistema água-etanol. Várias discrepâncias entre os resultados de diferentes pesquisadores foram analisadas e algumas hipóteses foram criadas para se tentar fornecer explicações para a existências de tais discrepâncias.

Uma metodologia capaz de impor certos vínculos aos valores de polinômios geralmente utilizados em cálculos de integrais KB foi desenvolvida. Tais vínculos visam garantir que esses polinômios possuam consistência termodinâmica e assim possam ser utilizados em cálculos para se obter valores de integrais KB.

Um estudo mais detalhado envolvendo cálculos de integrais KB foi realizado para concentrações diluídas de etanol. Demonstrou-se que o integral etanol-etanol G_{ee} efetivamente possui um mínimo em uma região rica em água.

Estabeleceu-se que há uma correlação entre a teoria dos esquemas de mistura de Koga e os valores das integrais KB , pelo menos no que se refere a solução água-etanol. Muito provavelmente essa correlação exista em muitos outros casos.

E finalmente, algumas hipóteses foram construídas para se explicar o comportamento das integrais KB, especialmente em uma região diluída em etanol.

5. Apêndice

O apêndice foi dividido em duas partes: Apêndice-A e Apêndice-B. No Apêndice-A foram colocados os resultados numéricos obtidos através dos cálculos realizados nesta dissertação e expostos em forma de tabelas.

No Apêndice-B estão colocados vários trechos da correspondência pessoal do autor desta dissertação com alguns pesquisadores importantes no campo de estudo das propriedades locais das soluções, cálculos de integrais de Kirkwood-Buff e esquemas de misturas. São eles : Ben-Naim (israelita), Yoshikata Koga (japonês), Aurélien Perera (francês) , Eli Ruckenstein (romeno) e Ivan Shulgin (russo).

A correspondência está apresentada no original em inglês sem nenhum tipo de correção gramatical e em alguns casos são apresentados apenas os trechos de relevância científica.

5.1 Apêndice A – Resultados Tabelados

Tabela 2: Resultados obtidos utilizando-se o método de Boissonnas para se calcular a pressão parcial do etanol, a pressão parcial da água, o potencial químico em excesso do etano, o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol, a energia livre de Gibbs e o coeficiente osmótico a partir dos dados de pressão de vapor de LinderStroem-Lang.

Fração em mol do etanol	Pressão de vapor total / Torr	Coeficiente de Boissonnas (ϕ)	Pressão de vapor parcial do etanol / Torr	Pressão de vapor parcial da água / Torr	Potencial químico em excesso do etanol/kJ mol ⁻¹	Logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol	Energia livre de Gibbs molar em excesso/ J mol ⁻¹	Coeficiente osmótico
0,01257	26,23	1,0000	2,760	23,470	3,254	1,313	41	1,0041
0,01444	26,55	1,1214	3,119	23,431	3,213	1,297	47	0,9871
0,02459	28,35	1,1237	5,141	23,209	3,132	1,264	79	0,9601
0,02817	28,94	1,1284	5,807	23,133	3,097	1,250	91	0,9510
0,04146	31,18	1,1305	8,340	22,840	3,036	1,225	132	0,9422
0,05384	33,12	1,1344	10,540	22,580	2,969	1,198	169	0,9283
0,06645	35,02	1,1388	12,704	22,316	2,910	1,175	207	0,9180
0,07238	35,91	1,1429	13,721	22,189	2,889	1,166	224	0,9163
0,07844	36,74	1,1444	14,671	22,069	2,856	1,153	241	0,9090
0,1157	41,33	1,1468	19,935	21,395	2,653	1,071	346	0,8562
0,122	42,01	1,1634	20,726	21,284	2,618	1,057	362	0,8491
0,1557	44,76	1,1664	23,934	20,826	2,370	0,957	447	0,7812
0,1618	45,2	1,1911	24,458	20,742	2,328	0,940	461	0,7720
0,1921	46,86	1,1957	26,443	20,417	2,096	0,846	526	0,7128
0,1969	47,13	1,2249	26,774	20,356	2,066	0,834	535	0,7070
0,225	48,2	1,2291	28,089	20,111	1,854	0,748	586	0,6558
0,2561	49,22	1,2624	29,376	19,844	1,644	0,664	634	0,6103

Tabela 3 : Resultados obtidos utilizando-se o método de Boissonnas para se calcular a pressão parcial do etanol, a pressão parcial da água, o potencial químico em excesso do etano, o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol, a energia livre de Gibbs e o coeficiente osmótico a partir dos dados de pressão de vapor da primeira bateria de experimentos de Christian, Tucker e Nord.

Fração em mol do etanol	Pressão de vapor total / Torr	Coeficiente de Boissonnas (ϕ)	Pressão de vapor parcial do etanol / Torr	Pressão de vapor parcial da água / Torr	Potencial químico em excesso do etanol/kJ mol ⁻¹	Logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol	Energia livre de Gibbs molar em excesso/ J mol ⁻¹	Coeficiente osmótico
0,00044	23,865	1,0000	0,108	23,757	3,520	1,420	2	1,0468
0,00088	23,957	1,1078	0,210	23,747	3,450	1,392	3	0,9956
0,00133	24,051	1,1112	0,314	23,737	3,447	1,390	5	0,9961
0,00177	24,138	1,1114	0,411	23,727	3,400	1,371	6	0,9780
0,00221	24,228	1,1138	0,511	23,717	3,388	1,367	7	0,9779
0,00265	24,315	1,1143	0,608	23,707	3,368	1,359	9	0,9733
0,00309	24,404	1,1154	0,708	23,696	3,362	1,356	10	0,9746
0,00353	24,490	1,1157	0,803	23,687	3,347	1,350	12	0,9718
0,00397	24,577	1,1165	0,901	23,676	3,339	1,347	13	0,9717
0,00440	24,665	1,1169	0,999	23,666	3,335	1,345	15	0,9731
0,00484	24,752	1,1171	1,096	23,656	3,330	1,343	16	0,9736
0,00528	24,837	1,1174	1,191	23,646	3,322	1,340	18	0,9723
0,00572	24,924	1,1178	1,288	23,636	3,319	1,339	19	0,9733
0,00616	25,010	1,1180	1,384	23,626	3,315	1,337	20	0,9734
0,00659	25,095	1,1182	1,479	23,616	3,309	1,335	22	0,9731
0,00703	25,181	1,1185	1,576	23,605	3,307	1,334	23	0,9736
0,00747	25,265	1,1186	1,670	23,595	3,301	1,332	25	0,9729
0,00790	25,350	1,1189	1,765	23,585	3,298	1,330	26	0,9730
0,00834	25,432	1,1191	1,857	23,575	3,290	1,327	27	0,9715
0,00877	25,516	1,1195	1,951	23,565	3,287	1,326	29	0,9715

0,00921	25,598	1,1197	2,042	23,556	3,281	1,323	30	0,9704
0,00964	25,681	1,1200	2,135	23,546	3,277	1,322	32	0,9702
0,01007	25,764	1,1202	2,228	23,536	3,273	1,320	33	0,9701
0,01051	25,846	1,1204	2,320	23,526	3,269	1,319	34	0,9695
0,01094	25,927	1,1207	2,411	23,516	3,264	1,317	36	0,9688
0,01137	26,008	1,1210	2,502	23,506	3,260	1,315	37	0,9681
0,01181	26,088	1,1212	2,591	23,497	3,254	1,313	38	0,9672
0,01224	26,170	1,1215	2,683	23,487	3,252	1,312	40	0,9673
0,01267	26,252	1,1216	2,775	23,477	3,249	1,311	41	0,9674
0,01310	26,333	1,1218	2,866	23,467	3,246	1,310	43	0,9673
0,01353	26,414	1,1219	2,957	23,457	3,243	1,308	44	0,9671
0,01396	26,494	1,1221	3,047	23,447	3,240	1,307	45	0,9667
0,01439	26,576	1,1223	3,139	23,437	3,238	1,306	47	0,9671
0,01482	26,657	1,1224	3,230	23,427	3,236	1,305	48	0,9672
0,01525	26,733	1,1225	3,315	23,418	3,230	1,303	49	0,9656
0,01568	26,813	1,1229	3,405	23,408	3,227	1,302	51	0,9655
0,01611	26,890	1,1230	3,491	23,399	3,223	1,300	52	0,9646
0,01654	26,971	1,1233	3,582	23,389	3,222	1,300	53	0,9650
0,01697	27,050	1,1233	3,671	23,379	3,219	1,298	55	0,9648
0,01740	27,126	1,1235	3,757	23,369	3,214	1,297	56	0,9637
0,01782	27,204	1,1238	3,844	23,360	3,211	1,295	57	0,9634
0,01825	27,281	1,1239	3,931	23,350	3,208	1,294	59	0,9628
0,01868	27,358	1,1241	4,017	23,341	3,204	1,293	60	0,9624
0,01910	27,434	1,1243	4,103	23,331	3,201	1,291	61	0,9616
0,01953	27,510	1,1245	4,188	23,322	3,197	1,290	62	0,9611
0,01995	27,586	1,1247	4,274	23,312	3,194	1,288	64	0,9605
0,02038	27,661	1,1249	4,358	23,303	3,190	1,287	65	0,9598
0,02080	27,736	1,1252	4,442	23,294	3,186	1,285	66	0,9592
0,02123	27,811	1,1254	4,527	23,284	3,183	1,284	68	0,9586
0,02165	27,886	1,1256	4,611	23,275	3,180	1,283	69	0,9581
0,02208	27,962	1,1257	4,697	23,265	3,177	1,282	70	0,9579
0,02250	28,036	1,1259	4,780	23,256	3,174	1,280	71	0,9573
0,02292	28,110	1,1261	4,863	23,247	3,170	1,279	73	0,9567
0,02334	28,186	1,1263	4,949	23,237	3,168	1,278	74	0,9567
0,02377	28,259	1,1264	5,031	23,228	3,165	1,277	75	0,9560
0,02419	28,332	1,1266	5,114	23,218	3,161	1,275	77	0,9554
0,02461	28,406	1,1268	5,197	23,209	3,159	1,274	78	0,9551
0,02503	28,478	1,1270	5,278	23,200	3,155	1,273	79	0,9543
0,02545	28,554	1,1272	5,364	23,190	3,154	1,272	80	0,9545
0,02587	28,627	1,1273	5,446	23,181	3,151	1,271	82	0,9541
0,02629	28,698	1,1275	5,526	23,172	3,147	1,269	83	0,9533
0,02671	28,770	1,1277	5,607	23,163	3,144	1,268	84	0,9528
0,02713	28,842	1,1279	5,688	23,154	3,141	1,267	85	0,9523
0,02755	28,915	1,1280	5,771	23,144	3,138	1,266	87	0,9521
0,02797	28,986	1,1282	5,851	23,135	3,135	1,265	88	0,9515

0,02839	29,060	1,1284	5,934	23,126	3,134	1,264	89	0,9515
0,02881	29,131	1,1285	6,015	23,116	3,131	1,263	90	0,9510
0,02922	29,202	1,1287	6,095	23,107	3,128	1,262	92	0,9505
0,02964	29,273	1,1288	6,175	23,098	3,125	1,261	93	0,9501
0,03006	29,347	1,1290	6,258	23,089	3,124	1,260	94	0,9503
0,03047	29,418	1,1291	6,339	23,079	3,121	1,259	95	0,9499
0,03089	29,492	1,1292	6,422	23,070	3,120	1,259	96	0,9501
0,03130	29,562	1,1293	6,501	23,061	3,117	1,257	98	0,9497
0,03172	29,632	1,1295	6,580	23,052	3,114	1,256	99	0,9492
0,03214	29,703	1,1296	6,660	23,043	3,112	1,255	100	0,9490
0,03255	29,772	1,1298	6,738	23,034	3,109	1,254	101	0,9484
0,03297	29,842	1,1300	6,817	23,025	3,107	1,253	103	0,9481
0,03338	29,914	1,1301	6,899	23,015	3,105	1,253	104	0,9481
0,03379	29,991	1,1302	6,986	23,005	3,106	1,253	105	0,9490
0,03421	30,054	1,1302	7,057	22,997	3,101	1,251	106	0,9476
0,03462	30,125	1,1305	7,137	22,988	3,099	1,250	107	0,9475
0,03503	30,195	1,1306	7,216	22,979	3,097	1,249	109	0,9473
0,03544	30,261	1,1307	7,291	22,970	3,094	1,248	110	0,9465
0,03586	30,330	1,1309	7,369	22,961	3,091	1,247	111	0,9462
0,03627	30,398	1,1311	7,446	22,952	3,089	1,246	112	0,9457
0,03668	30,465	1,1312	7,522	22,943	3,086	1,245	113	0,9452
0,03709	30,535	1,1314	7,601	22,934	3,084	1,244	115	0,9451
0,03750	30,603	1,1315	7,678	22,925	3,082	1,243	116	0,9448
0,03791	30,670	1,1317	7,754	22,916	3,079	1,242	117	0,9443
0,03832	30,742	1,1318	7,835	22,907	3,079	1,242	118	0,9446
0,03873	30,804	1,1319	7,905	22,899	3,074	1,240	119	0,9435
0,03914	30,873	1,1321	7,984	22,889	3,073	1,239	120	0,9434
0,03955	30,940	1,1322	8,059	22,881	3,070	1,239	122	0,9430
0,03996	31,008	1,1324	8,136	22,872	3,068	1,238	123	0,9428
0,04036	31,075	1,1325	8,212	22,863	3,066	1,237	124	0,9425
0,04077	31,140	1,1326	8,286	22,854	3,063	1,236	125	0,9420
0,04118	31,209	1,1328	8,364	22,845	3,062	1,235	126	0,9420
0,04159	31,276	1,1329	8,440	22,836	3,060	1,234	128	0,9417
0,04199	31,341	1,1330	8,514	22,827	3,057	1,233	129	0,9412
0,04240	31,406	1,1332	8,587	22,819	3,055	1,232	130	0,9408
0,04281	31,474	1,1334	8,664	22,810	3,053	1,232	131	0,9408
0,04321	31,539	1,1334	8,738	22,801	3,051	1,231	132	0,9403
0,04362	31,605	1,1336	8,813	22,792	3,049	1,230	133	0,9400
0,04402	31,669	1,1337	8,885	22,784	3,046	1,229	134	0,9395
0,04443	31,736	1,1339	8,961	22,775	3,045	1,228	136	0,9395
0,04483	31,798	1,1340	9,032	22,766	3,042	1,227	137	0,9387
0,04524	31,867	1,1342	9,110	22,757	3,041	1,227	138	0,9390
0,04564	31,932	1,1343	9,184	22,748	3,039	1,226	139	0,9387
0,04604	31,999	1,1344	9,260	22,739	3,037	1,225	140	0,9386
0,04645	32,058	1,1345	9,327	22,731	3,034	1,224	141	0,9376

0,04685	32,124	1,1347	9,402	22,722	3,032	1,223	142	0,9375
0,04725	32,191	1,1348	9,478	22,713	3,031	1,223	144	0,9376
0,04766	32,253	1,1349	9,548	22,705	3,028	1,222	145	0,9370
0,04806	32,318	1,1351	9,622	22,696	3,027	1,221	146	0,9368
0,04846	32,383	1,1352	9,695	22,688	3,025	1,220	147	0,9367
0,04886	32,449	1,1353	9,770	22,679	3,023	1,220	148	0,9366
0,04926	32,513	1,1354	9,843	22,670	3,022	1,219	149	0,9364
0,04966	32,578	1,1355	9,917	22,661	3,020	1,218	150	0,9363
0,05006	32,643	1,1356	9,991	22,652	3,019	1,218	152	0,9362
0,05046	32,705	1,1357	10,061	22,644	3,016	1,217	153	0,9357
0,05086	32,769	1,1359	10,134	22,635	3,015	1,216	154	0,9356
0,05126	32,832	1,1360	10,205	22,627	3,013	1,215	155	0,9353
0,05166	32,897	1,1361	10,279	22,618	3,011	1,215	156	0,9352
0,05206	32,960	1,1362	10,351	22,609	3,009	1,214	157	0,9350
0,05245	33,024	1,1363	10,424	22,600	3,008	1,213	158	0,9349
0,05285	33,086	1,1364	10,494	22,592	3,006	1,213	159	0,9345
0,05325	33,151	1,1365	10,568	22,583	3,005	1,212	160	0,9345
0,05365	33,212	1,1366	10,637	22,575	3,002	1,211	162	0,9341
0,05404	33,274	1,1368	10,708	22,566	3,001	1,210	163	0,9338
0,05444	33,337	1,1369	10,779	22,558	2,999	1,210	164	0,9337
0,05484	33,398	1,1370	10,849	22,549	2,997	1,209	165	0,9333
0,05523	33,460	1,1371	10,919	22,541	2,995	1,208	166	0,9330
0,05563	33,520	1,1372	10,987	22,533	2,993	1,207	167	0,9326
0,05602	33,581	1,1374	11,057	22,524	2,991	1,206	168	0,9323
0,05642	33,642	1,1375	11,126	22,516	2,989	1,206	169	0,9320
0,05681	33,704	1,1377	11,197	22,507	2,987	1,205	170	0,9318
0,05720	33,764	1,1378	11,265	22,499	2,985	1,204	171	0,9314
0,05760	33,826	1,1379	11,336	22,490	2,984	1,204	172	0,9313
0,05799	33,887	1,1380	11,405	22,482	2,982	1,203	174	0,9310
0,05839	33,945	1,1381	11,471	22,474	2,980	1,202	175	0,9305
0,05878	34,006	1,1383	11,540	22,466	2,978	1,201	176	0,9303
0,05917	34,065	1,1384	11,608	22,457	2,976	1,200	177	0,9299
0,05956	34,127	1,1385	11,678	22,449	2,975	1,200	178	0,9298
0,05996	34,188	1,1386	11,748	22,440	2,973	1,199	179	0,9296
0,06035	34,249	1,1387	11,817	22,432	2,971	1,199	180	0,9295
0,06074	34,308	1,1388	11,884	22,424	2,969	1,198	181	0,9291
0,06113	34,366	1,1390	11,950	22,416	2,967	1,197	182	0,9287
0,06152	34,426	1,1391	12,019	22,407	2,966	1,196	183	0,9285
0,06191	34,487	1,1392	12,088	22,399	2,964	1,196	184	0,9283
0,06230	34,545	1,1393	12,154	22,391	2,962	1,195	185	0,9280
0,06269	34,605	1,1395	12,223	22,382	2,961	1,194	186	0,9278
0,06308	34,664	1,1396	12,290	22,374	2,959	1,194	187	0,9275
0,06347	34,723	1,1397	12,357	22,366	2,957	1,193	188	0,9272
0,06386	34,780	1,1398	12,422	22,358	2,955	1,192	189	0,9268
0,06424	34,837	1,1400	12,487	22,350	2,953	1,191	190	0,9264

0,06463	34,896	1,1401	12,554	22,342	2,951	1,191	192	0,9262
0,06502	34,955	1,1402	12,622	22,333	2,950	1,190	193	0,9260
0,06541	35,012	1,1403	12,687	22,325	2,948	1,189	194	0,9256
0,06580	35,070	1,1405	12,753	22,317	2,946	1,188	195	0,9253
0,06618	35,128	1,1406	12,819	22,309	2,944	1,188	196	0,9251
0,06657	35,185	1,1407	12,884	22,301	2,942	1,187	197	0,9247
0,06695	35,242	1,1408	12,949	22,293	2,941	1,186	198	0,9244
0,06734	35,301	1,1409	13,016	22,285	2,939	1,186	199	0,9243
0,06773	35,359	1,1410	13,082	22,277	2,938	1,185	200	0,9241
0,06811	35,418	1,1412	13,150	22,268	2,936	1,184	201	0,9239
0,06850	35,475	1,1413	13,215	22,260	2,935	1,184	202	0,9237
0,06888	35,532	1,1414	13,280	22,252	2,933	1,183	203	0,9234
0,06926	35,590	1,1415	13,346	22,244	2,931	1,182	204	0,9232
0,06965	35,646	1,1416	13,410	22,236	2,930	1,182	205	0,9229
0,07003	35,703	1,1417	13,475	22,228	2,928	1,181	206	0,9227
0,07042	35,760	1,1418	13,540	22,220	2,926	1,180	207	0,9224
0,07080	35,815	1,1420	13,603	22,212	2,924	1,180	208	0,9220
0,07118	35,871	1,1421	13,667	22,204	2,923	1,179	209	0,9217
0,07156	35,928	1,1422	13,732	22,196	2,921	1,178	210	0,9216
0,07194	35,984	1,1423	13,796	22,188	2,919	1,178	211	0,9213
0,07233	36,042	1,1424	13,862	22,180	2,918	1,177	212	0,9212
0,07271	36,096	1,1425	13,924	22,172	2,916	1,176	213	0,9208
0,07309	36,153	1,1427	13,989	22,164	2,915	1,176	214	0,9206
0,07347	36,206	1,1428	14,050	22,156	2,913	1,175	215	0,9201
0,07385	36,262	1,1429	14,114	22,148	2,911	1,174	216	0,9199
0,07423	36,315	1,1430	14,174	22,141	2,909	1,173	217	0,9195
0,07461	36,370	1,1432	14,237	22,133	2,907	1,173	218	0,9192
0,07499	36,425	1,1433	14,300	22,125	2,906	1,172	219	0,9189
0,07537	36,479	1,1434	14,362	22,117	2,904	1,171	220	0,9186
0,07575	36,532	1,1436	14,422	22,110	2,902	1,171	221	0,9182
0,07613	36,589	1,1437	14,488	22,101	2,901	1,170	222	0,9181
0,07651	36,639	1,1438	14,545	22,094	2,898	1,169	223	0,9174
0,07688	36,692	1,1440	14,605	22,087	2,896	1,168	224	0,9171
0,07726	36,748	1,1441	14,669	22,079	2,895	1,168	225	0,9169
0,07764	36,799	1,1442	14,728	22,071	2,893	1,167	226	0,9164
0,07802	36,853	1,1444	14,790	22,063	2,891	1,166	227	0,9162
0,07839	36,903	1,1445	14,847	22,056	2,889	1,165	228	0,9156
0,07877	36,957	1,1446	14,909	22,048	2,887	1,165	229	0,9153
0,07915	37,009	1,1448	14,968	22,041	2,885	1,164	230	0,9149
0,07952	37,064	1,1449	15,031	22,033	2,884	1,163	231	0,9148
0,07990	37,115	1,1450	15,089	22,026	2,882	1,162	232	0,9143
0,08027	37,168	1,1452	15,150	22,018	2,880	1,162	233	0,9141
0,08065	37,219	1,1453	15,209	22,010	2,878	1,161	234	0,9136
0,08102	37,270	1,1454	15,267	22,003	2,876	1,160	234	0,9132
0,08140	37,322	1,1456	15,327	21,995	2,874	1,159	235	0,9129

0,08177	37,374	1,1457	15,386	21,988	2,873	1,159	236	0,9126
0,08214	37,426	1,1458	15,446	21,980	2,871	1,158	237	0,9123
0,08252	37,475	1,1460	15,502	21,973	2,869	1,157	238	0,9117
0,08289	37,526	1,1461	15,560	21,966	2,867	1,156	239	0,9113
0,08327	37,578	1,1463	15,620	21,958	2,865	1,156	240	0,9111
0,08364	37,627	1,1464	15,676	21,951	2,863	1,155	241	0,9106
0,08401	37,681	1,1465	15,738	21,943	2,862	1,154	242	0,9105
0,08438	37,729	1,1466	15,793	21,936	2,859	1,153	243	0,9099
0,08475	37,783	1,1468	15,855	21,928	2,858	1,153	244	0,9098
0,08513	37,829	1,1469	15,908	21,921	2,856	1,152	245	0,9091
0,08549	37,879	1,1471	15,965	21,914	2,854	1,151	246	0,9089
0,08587	37,931	1,1472	16,025	21,906	2,852	1,151	247	0,9085
0,08624	37,982	1,1473	16,083	21,899	2,851	1,150	248	0,9083
0,08661	38,030	1,1475	16,138	21,892	2,848	1,149	248	0,9078
0,08698	38,077	1,1476	16,192	21,885	2,846	1,148	249	0,9072
0,08735	38,124	1,1478	16,246	21,878	2,844	1,147	250	0,9067
0,08772	38,174	1,1480	16,304	21,870	2,842	1,146	251	0,9063
0,08809	38,223	1,1481	16,360	21,863	2,840	1,146	252	0,9060
0,08846	38,272	1,1482	16,416	21,856	2,838	1,145	253	0,9056
0,08882	38,323	1,1484	16,475	21,848	2,837	1,144	254	0,9054
0,08919	38,371	1,1485	16,530	21,841	2,835	1,144	255	0,9050
0,08956	38,421	1,1486	16,587	21,834	2,833	1,143	256	0,9047
0,08993	38,469	1,1487	16,642	21,827	2,831	1,142	257	0,9043
0,09029	38,515	1,1489	16,695	21,820	2,829	1,141	257	0,9037
0,09066	38,566	1,1491	16,754	21,812	2,828	1,141	258	0,9036
0,09103	38,612	1,1492	16,807	21,805	2,826	1,140	259	0,9030
0,09139	38,662	1,1493	16,864	21,798	2,824	1,139	260	0,9028
0,09176	38,709	1,1494	16,918	21,791	2,822	1,138	261	0,9024
0,09213	38,756	1,1496	16,972	21,784	2,820	1,138	262	0,9020
0,09249	38,804	1,1497	17,027	21,777	2,818	1,137	263	0,9016
0,09286	38,851	1,1499	17,081	21,770	2,816	1,136	264	0,9012
0,09322	38,896	1,1500	17,133	21,763	2,814	1,135	265	0,9007
0,09359	38,944	1,1502	17,188	21,756	2,813	1,135	265	0,9004
0,09395	38,989	1,1503	17,240	21,749	2,810	1,134	266	0,8999
0,09431	39,036	1,1505	17,294	21,742	2,809	1,133	267	0,8995
0,09468	39,084	1,1506	17,349	21,735	2,807	1,132	268	0,8992
0,09504	39,130	1,1508	17,402	21,728	2,805	1,131	269	0,8988
0,09541	39,174	1,1509	17,453	21,721	2,803	1,131	270	0,8982
0,09577	39,220	1,1511	17,506	21,714	2,801	1,130	271	0,8978
0,09613	39,266	1,1512	17,559	21,707	2,799	1,129	272	0,8974
0,09649	39,315	1,1514	17,615	21,700	2,798	1,128	272	0,8972
0,09686	39,359	1,1515	17,666	21,693	2,795	1,128	273	0,8967
0,09722	39,399	1,1517	17,712	21,687	2,793	1,126	274	0,8960
0,09758	39,445	1,1519	17,765	21,680	2,791	1,126	275	0,8956
0,09794	39,489	1,1520	17,816	21,673	2,789	1,125	276	0,8951

0,09830	39,530	1,1522	17,863	21,667	2,786	1,124	277	0,8944
0,09866	39,577	1,1524	17,917	21,660	2,785	1,123	277	0,8942
0,09902	39,618	1,1525	17,964	21,654	2,782	1,122	278	0,8935
0,09938	39,663	1,1527	18,016	21,647	2,780	1,121	279	0,8931
0,09974	39,707	1,1528	18,067	21,640	2,778	1,121	280	0,8927
0,10010	39,749	1,1530	18,115	21,634	2,776	1,120	281	0,8921
0,10046	39,791	1,1532	18,164	21,627	2,774	1,119	282	0,8916
0,10082	39,837	1,1534	18,217	21,620	2,772	1,118	282	0,8913
0,10118	39,878	1,1535	18,264	21,614	2,770	1,117	283	0,8907
0,10154	39,918	1,1537	18,310	21,608	2,767	1,116	284	0,8900
0,10190	39,961	1,1539	18,360	21,601	2,765	1,115	285	0,8895
0,10225	40,002	1,1541	18,407	21,595	2,763	1,115	286	0,8890
0,10261	40,045	1,1542	18,457	21,588	2,761	1,114	286	0,8886
0,10297	40,087	1,1544	18,505	21,582	2,759	1,113	287	0,8881
0,10333	40,129	1,1546	18,554	21,575	2,757	1,112	288	0,8875
0,10368	40,169	1,1547	18,600	21,569	2,754	1,111	289	0,8870

Tabela 4 : Resultados obtidos utilizando-se o método de Boissonnas para se calcular a pressão parcial do etanol, a pressão parcial da água, o potencial químico em excesso do etano, o logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol, a energia livre de Gibbs e o coeficiente osmótico a partir dos dados de pressão de vapor da segunda bateria de experimentos de Christian, Tucker e Nord.

Fração em mol do etanol	Pressão de vapor total / Torr	Coeficiente de Boissonnas (ϕ)	Pressão de vapor parcial do etanol / Torr	Pressão de vapor parcial da água / Torr	Potencial químico em excesso do etanol/kJ mol ⁻¹	Logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do etanol	Energia livre de Gibbs molar em excesso/ J mol ⁻¹	Coeficiente osmótico
0,00117	24,017	1,0000	0,277	23,740	3,448	1,391	4	1,0091
0,00233	24,253	1,1113	0,539	23,714	3,383	1,365	8	0,9790
0,00349	24,484	1,1146	0,797	23,687	3,348	1,351	12	0,9719

0,00466	24,717	1,1164	1,057	23,660	3,338	1,347	16	0,9748
0,00581	24,942	1,1169	1,308	23,634	3,316	1,338	19	0,9711
0,00697	25,170	1,1181	1,563	23,607	3,308	1,335	23	0,9727
0,00812	25,391	1,1185	1,810	23,581	3,293	1,328	27	0,9703
0,00927	25,610	1,1194	2,055	23,555	3,279	1,323	30	0,9685
0,01042	25,828	1,1201	2,300	23,528	3,268	1,318	34	0,9675
0,01156	26,044	1,1207	2,542	23,502	3,258	1,314	38	0,9665
0,01271	26,258	1,1213	2,782	23,476	3,248	1,310	41	0,9655
0,01385	26,473	1,1219	3,023	23,450	3,241	1,307	45	0,9656
0,01499	26,684	1,1222	3,260	23,424	3,232	1,304	48	0,9646
0,01612	26,890	1,1227	3,491	23,399	3,221	1,299	52	0,9626
0,01725	27,100	1,1234	3,727	23,373	3,215	1,297	55	0,9625
0,01838	27,303	1,1237	3,955	23,348	3,205	1,293	59	0,9608
0,01951	27,504	1,1243	4,181	23,323	3,195	1,289	62	0,9590
0,02064	27,705	1,1249	4,407	23,298	3,186	1,285	66	0,9578
0,02176	27,904	1,1254	4,631	23,273	3,178	1,282	69	0,9566
0,02288	28,103	1,1259	4,855	23,248	3,170	1,279	73	0,9557
0,02400	28,299	1,1263	5,076	23,223	3,162	1,276	76	0,9545
0,02512	28,492	1,1268	5,293	23,199	3,154	1,272	79	0,9531
0,02623	28,684	1,1273	5,510	23,174	3,145	1,269	83	0,9517
0,02734	28,877	1,1278	5,727	23,150	3,139	1,266	86	0,9510
0,02845	29,065	1,1282	5,939	23,126	3,130	1,263	89	0,9495
0,02956	29,254	1,1287	6,153	23,101	3,123	1,260	92	0,9485
0,03066	29,448	1,1291	6,372	23,076	3,119	1,258	96	0,9486
0,03176	29,635	1,1294	6,583	23,052	3,112	1,255	99	0,9477
0,03286	29,822	1,1298	6,794	23,028	3,106	1,253	102	0,9470
0,03395	30,006	1,1301	7,002	23,004	3,100	1,250	105	0,9461
0,03505	30,190	1,1305	7,210	22,980	3,094	1,248	109	0,9453
0,03614	30,375	1,1309	7,419	22,956	3,089	1,246	112	0,9449
0,03723	30,553	1,1312	7,621	22,932	3,081	1,243	115	0,9436
0,03832	30,733	1,1317	7,825	22,908	3,075	1,241	118	0,9428
0,03940	30,912	1,1321	8,027	22,885	3,070	1,238	121	0,9420
0,04048	31,088	1,1324	8,226	22,862	3,063	1,236	124	0,9410
0,04156	31,265	1,1328	8,427	22,838	3,058	1,233	127	0,9402
0,04264	31,441	1,1332	8,626	22,815	3,052	1,231	130	0,9395
0,04371	31,617	1,1335	8,826	22,791	3,047	1,229	134	0,9390
0,04479	31,790	1,1338	9,022	22,768	3,042	1,227	137	0,9382
0,04586	31,962	1,1342	9,217	22,745	3,036	1,225	140	0,9374
0,04693	32,132	1,1346	9,410	22,722	3,030	1,222	143	0,9365
0,04799	32,304	1,1349	9,605	22,699	3,026	1,220	146	0,9359
0,04906	32,477	1,1352	9,802	22,675	3,021	1,219	149	0,9356
0,05012	32,647	1,1355	9,995	22,652	3,017	1,217	152	0,9351
0,05117	32,813	1,1358	10,183	22,630	3,011	1,215	155	0,9342
0,05223	32,982	1,1362	10,375	22,607	3,007	1,213	158	0,9337
0,05329	33,148	1,1365	10,564	22,584	3,002	1,211	160	0,9331

0,05434	33,314	1,1368	10,753	22,561	2,997	1,209	163	0,9325
0,05539	33,476	1,1371	10,937	22,539	2,992	1,207	166	0,9316
0,05643	33,639	1,1374	11,122	22,517	2,987	1,205	169	0,9310
0,05748	33,799	1,1378	11,304	22,495	2,982	1,203	172	0,9301
0,05852	33,960	1,1381	11,488	22,472	2,977	1,201	175	0,9294
0,05956	34,120	1,1384	11,670	22,450	2,973	1,199	178	0,9287
0,06060	34,279	1,1388	11,851	22,428	2,968	1,197	181	0,9280
0,06164	34,436	1,1391	12,030	22,406	2,963	1,195	183	0,9272
0,06267	34,593	1,1394	12,208	22,385	2,958	1,193	186	0,9265
0,06370	34,749	1,1397	12,386	22,363	2,954	1,192	189	0,9258
0,06474	34,903	1,1400	12,562	22,341	2,949	1,190	192	0,9250
0,06576	35,055	1,1404	12,735	22,320	2,944	1,188	194	0,9241
0,06679	35,209	1,1407	12,911	22,298	2,939	1,186	197	0,9235
0,06781	35,363	1,1410	13,087	22,276	2,935	1,184	200	0,9229
0,06883	35,516	1,1413	13,261	22,255	2,931	1,182	203	0,9224
0,06985	35,665	1,1416	13,431	22,234	2,926	1,180	205	0,9215
0,07087	35,816	1,1420	13,604	22,212	2,922	1,179	208	0,9210
0,07188	35,965	1,1423	13,774	22,191	2,918	1,177	211	0,9203
0,07289	36,114	1,1426	13,944	22,170	2,913	1,175	213	0,9197
0,07390	36,261	1,1429	14,112	22,149	2,909	1,173	216	0,9189
0,07491	36,403	1,1432	14,274	22,129	2,904	1,171	219	0,9179
0,07592	36,547	1,1436	14,439	22,108	2,899	1,169	221	0,9171
0,07692	36,690	1,1439	14,603	22,087	2,894	1,168	224	0,9162
0,07792	36,830	1,1442	14,763	22,067	2,889	1,166	226	0,9153
0,07892	36,971	1,1446	14,924	22,047	2,885	1,164	229	0,9144
0,07992	37,108	1,1449	15,081	22,027	2,880	1,162	232	0,9133
0,08092	37,248	1,1453	15,241	22,007	2,875	1,160	234	0,9126
0,08191	37,383	1,1456	15,396	21,987	2,870	1,158	237	0,9115
0,08290	37,518	1,1460	15,551	21,967	2,865	1,156	239	0,9105
0,08389	37,652	1,1464	15,704	21,948	2,860	1,154	242	0,9094
0,08488	37,784	1,1468	15,856	21,928	2,855	1,152	244	0,9083
0,08586	37,918	1,1471	16,010	21,908	2,850	1,150	246	0,9075
0,08685	38,048	1,1475	16,159	21,889	2,845	1,148	249	0,9064
0,08783	38,178	1,1479	16,308	21,870	2,840	1,145	251	0,9053
0,08881	38,309	1,1483	16,458	21,851	2,835	1,144	254	0,9044
0,08979	38,438	1,1486	16,607	21,831	2,830	1,142	256	0,9034
0,09076	38,568	1,1490	16,756	21,812	2,825	1,140	259	0,9026
0,09173	38,691	1,1493	16,897	21,794	2,820	1,137	261	0,9013
0,09270	38,818	1,1498	17,043	21,775	2,815	1,136	263	0,9004
0,09367	38,942	1,1501	17,186	21,756	2,810	1,133	266	0,8993
0,09464	39,068	1,1505	17,331	21,737	2,805	1,132	268	0,8984
0,09561	39,189	1,1509	17,470	21,719	2,800	1,129	270	0,8972
0,09657	39,308	1,1513	17,607	21,701	2,794	1,127	272	0,8960
0,09753	39,426	1,1517	17,743	21,683	2,789	1,125	275	0,8947
0,09849	39,544	1,1522	17,879	21,665	2,784	1,123	277	0,8935

0,09945	39,658	1,1526	18,010	21,648	2,778	1,121	279	0,8921
0,10040	39,773	1,1530	18,143	21,630	2,772	1,118	281	0,8909
0,10136	39,886	1,1535	18,273	21,613	2,766	1,116	283	0,8895
0,10231	39,997	1,1539	18,401	21,596	2,761	1,114	286	0,8881
0,10326	40,110	1,1544	18,532	21,578	2,755	1,111	288	0,8869
0,10420	40,220	1,1548	18,659	21,561	2,750	1,109	290	0,8856
0,10515	40,330	1,1553	18,786	21,544	2,744	1,107	292	0,8843
0,10609	40,437	1,1557	18,910	21,527	2,738	1,105	294	0,8829
0,10704	40,546	1,1562	19,036	21,510	2,733	1,102	296	0,8816
0,10798	40,648	1,1567	19,154	21,494	2,726	1,100	298	0,8800
0,10891	40,753	1,1572	19,275	21,478	2,721	1,097	300	0,8787
0,10985	40,856	1,1577	19,394	21,462	2,715	1,095	302	0,8772
0,11078	40,958	1,1582	19,513	21,445	2,709	1,093	304	0,8758
0,11172	41,061	1,1586	19,632	21,429	2,703	1,090	306	0,8744
0,11265	41,160	1,1591	19,747	21,413	2,697	1,088	308	0,8729
0,11358	41,261	1,1596	19,864	21,397	2,691	1,086	310	0,8716
0,11450	41,358	1,1601	19,976	21,382	2,685	1,083	312	0,8701
0,11543	41,456	1,1606	20,090	21,366	2,679	1,081	314	0,8686
0,11635	41,554	1,1611	20,204	21,350	2,674	1,078	316	0,8673
0,11727	41,650	1,1616	20,315	21,335	2,668	1,076	318	0,8659
0,11819	41,746	1,1621	20,427	21,319	2,662	1,074	320	0,8645
0,11911	41,839	1,1626	20,535	21,304	2,656	1,071	321	0,8630
0,12002	41,933	1,1632	20,644	21,289	2,650	1,069	323	0,8617
0,12094	42,031	1,1637	20,758	21,273	2,645	1,067	325	0,8605
0,12185	42,114	1,1641	20,855	21,259	2,638	1,064	327	0,8586
0,12276	42,201	1,1647	20,956	21,245	2,631	1,061	329	0,8569
0,12367	42,287	1,1653	21,057	21,230	2,625	1,059	330	0,8553
0,12457	42,375	1,1659	21,159	21,216	2,619	1,056	332	0,8538
0,12548	42,461	1,1664	21,260	21,201	2,613	1,054	334	0,8522
0,12638	42,545	1,1670	21,358	21,187	2,606	1,051	336	0,8506
0,12728	42,630	1,1676	21,457	21,173	2,600	1,049	337	0,8491
0,12818	42,709	1,1681	21,549	21,160	2,593	1,046	339	0,8473
0,12908	42,791	1,1687	21,645	21,146	2,587	1,044	341	0,8457
0,12998	42,871	1,1693	21,738	21,133	2,580	1,041	342	0,8441
0,13087	42,953	1,1699	21,834	21,119	2,574	1,038	344	0,8426
0,13176	43,031	1,1705	21,926	21,105	2,568	1,036	346	0,8409
0,13265	43,108	1,1711	22,016	21,092	2,561	1,033	347	0,8393
0,13354	43,186	1,1717	22,107	21,079	2,555	1,031	349	0,8377
0,13443	43,263	1,1723	22,198	21,065	2,549	1,028	351	0,8361
0,13531	43,339	1,1729	22,287	21,052	2,543	1,026	352	0,8345
0,13620	43,413	1,1735	22,373	21,040	2,536	1,023	354	0,8328
0,13708	43,487	1,1741	22,460	21,027	2,530	1,020	355	0,8312
0,13796	43,559	1,1747	22,545	21,014	2,523	1,018	357	0,8295
0,13884	43,632	1,1753	22,631	21,001	2,517	1,015	358	0,8279
0,13971	43,701	1,1759	22,712	20,989	2,510	1,013	360	0,8262

0,14059	43,771	1,1766	22,794	20,977	2,503	1,010	361	0,8245
0,14146	43,839	1,1772	22,874	20,965	2,497	1,007	363	0,8228
0,14233	43,911	1,1779	22,959	20,952	2,491	1,005	364	0,8214
0,14320	43,975	1,1785	23,035	20,940	2,484	1,002	366	0,8195
0,14407	44,044	1,1792	23,116	20,928	2,478	0,999	367	0,8180
0,14494	44,110	1,1798	23,194	20,916	2,471	0,997	368	0,8163
0,14580	44,174	1,1804	23,269	20,905	2,464	0,994	370	0,8146
0,14666	44,240	1,1811	23,347	20,893	2,458	0,992	371	0,8130
0,14752	44,305	1,1818	23,424	20,881	2,452	0,989	373	0,8114
0,14838	44,369	1,1824	23,500	20,869	2,445	0,986	374	0,8098
0,14924	44,433	1,1831	23,575	20,858	2,439	0,984	375	0,8082
0,15010	44,495	1,1837	23,649	20,846	2,432	0,981	377	0,8065
0,15095	44,559	1,1844	23,725	20,834	2,426	0,979	378	0,8051
0,15180	44,620	1,1850	23,797	20,823	2,420	0,976	380	0,8034
0,15265	44,680	1,1857	23,868	20,812	2,414	0,974	381	0,8018
0,15350	44,740	1,1864	23,939	20,801	2,407	0,971	382	0,8002
0,15435	44,800	1,1870	24,010	20,790	2,401	0,968	383	0,7986
0,15520	44,858	1,1877	24,079	20,779	2,394	0,966	385	0,7970
0,15604	44,913	1,1884	24,145	20,768	2,388	0,963	386	0,7952
0,15688	44,972	1,1891	24,215	20,757	2,382	0,961	387	0,7938
0,15773	45,030	1,1898	24,284	20,746	2,375	0,958	389	0,7922
0,15856	45,085	1,1905	24,349	20,736	2,369	0,956	390	0,7906
0,15940	45,142	1,1911	24,417	20,725	2,363	0,953	391	0,7891
0,16024	45,194	1,1918	24,479	20,715	2,356	0,950	392	0,7873
0,16107	45,250	1,1926	24,546	20,704	2,350	0,948	394	0,7858
0,16191	45,303	1,1932	24,609	20,694	2,343	0,945	395	0,7842
0,16274	45,358	1,1940	24,675	20,683	2,337	0,943	396	0,7827
0,16357	45,407	1,1946	24,733	20,674	2,331	0,940	397	0,7809
0,16440	45,461	1,1954	24,798	20,663	2,324	0,938	398	0,7795
0,16522	45,510	1,1961	24,857	20,653	2,318	0,935	399	0,7778
0,16605	45,564	1,1968	24,921	20,643	2,312	0,933	401	0,7764
0,16687	45,612	1,1975	24,979	20,633	2,305	0,930	402	0,7747
0,16769	45,661	1,1982	25,037	20,624	2,299	0,927	403	0,7731
0,16851	45,710	1,1990	25,096	20,614	2,293	0,925	404	0,7716
0,16933	45,758	1,1997	25,154	20,604	2,287	0,922	405	0,7700
0,17015	45,805	1,2004	25,210	20,595	2,280	0,920	406	0,7683
0,17096	45,851	1,2012	25,265	20,586	2,274	0,917	407	0,7667
0,17178	45,900	1,2019	25,324	20,576	2,268	0,915	408	0,7653
0,17259	45,949	1,2027	25,383	20,566	2,262	0,912	410	0,7638
0,17340	45,992	1,2034	25,435	20,557	2,255	0,910	411	0,7622
0,17421	46,037	1,2042	25,489	20,548	2,249	0,907	412	0,7606
0,17502	46,083	1,2049	25,545	20,538	2,243	0,905	413	0,7591
0,17582	46,133	1,2057	25,605	20,528	2,237	0,903	414	0,7579
0,17663	46,170	1,2063	25,650	20,520	2,230	0,900	415	0,7559
0,17743	46,218	1,2072	25,707	20,511	2,225	0,897	416	0,7547

0,17823	46,259	1,2079	25,757	20,502	2,218	0,895	417	0,7530
0,17903	46,302	1,2087	25,809	20,493	2,212	0,892	418	0,7515
0,17983	46,344	1,2094	25,860	20,484	2,206	0,890	419	0,7500
0,18062	46,387	1,2102	25,912	20,475	2,200	0,888	420	0,7486
0,18142	46,433	1,2109	25,968	20,465	2,194	0,885	421	0,7473
0,18221	46,471	1,2116	26,014	20,457	2,188	0,883	422	0,7457
0,18301	46,512	1,2124	26,063	20,449	2,182	0,880	423	0,7442
0,18380	46,553	1,2132	26,113	20,440	2,176	0,878	424	0,7427
0,18459	46,596	1,2140	26,165	20,431	2,170	0,875	425	0,7414
0,18537	46,632	1,2147	26,209	20,423	2,164	0,873	426	0,7398
0,18616	46,670	1,2155	26,255	20,415	2,158	0,870	427	0,7383
0,18694	46,714	1,2163	26,309	20,405	2,153	0,868	428	0,7371
0,18773	46,753	1,2170	26,356	20,397	2,147	0,866	429	0,7357
0,18851	46,786	1,2178	26,396	20,390	2,140	0,863	429	0,7340
0,18929	46,825	1,2187	26,444	20,381	2,134	0,861	430	0,7326
0,19007	46,862	1,2194	26,489	20,373	2,128	0,859	431	0,7311
0,19085	46,898	1,2202	26,533	20,365	2,122	0,856	432	0,7296
0,19162	46,935	1,2211	26,578	20,357	2,117	0,854	433	0,7283
0,19240	46,971	1,2218	26,622	20,349	2,111	0,851	434	0,7268
0,19317	47,008	1,2226	26,667	20,341	2,105	0,849	435	0,7255
0,19394	47,045	1,2234	26,713	20,332	2,099	0,847	436	0,7241
0,19471	47,080	1,2242	26,755	20,325	2,093	0,844	437	0,7227
0,19548	47,113	1,2250	26,796	20,317	2,087	0,842	437	0,7212
0,19624	47,148	1,2258	26,839	20,309	2,082	0,840	438	0,7199
0,19701	47,186	1,2266	26,885	20,301	2,076	0,838	439	0,7187
0,19777	47,218	1,2274	26,925	20,293	2,070	0,835	440	0,7172
0,19854	47,253	1,2282	26,968	20,285	2,065	0,833	441	0,7159
0,19930	47,288	1,2290	27,011	20,277	2,059	0,831	442	0,7146
0,20006	47,320	1,2298	27,050	20,270	2,053	0,828	443	0,7132
0,20082	47,352	1,2306	27,089	20,263	2,047	0,826	443	0,7118
0,20157	47,386	1,2315	27,131	20,255	2,042	0,824	444	0,7105
0,20233	47,419	1,2322	27,172	20,247	2,036	0,821	445	0,7092
0,20308	47,451	1,2331	27,211	20,240	2,031	0,819	446	0,7079
0,20384	47,484	1,2339	27,252	20,232	2,025	0,817	447	0,7066
0,20459	47,515	1,2347	27,290	20,225	2,020	0,815	447	0,7053
0,20534	47,549	1,2355	27,332	20,217	2,014	0,813	448	0,7041
0,20609	47,582	1,2363	27,373	20,209	2,009	0,810	449	0,7029
0,20683	47,613	1,2371	27,412	20,201	2,004	0,808	450	0,7016
0,20758	47,644	1,2379	27,450	20,194	1,998	0,806	451	0,7004
0,20832	47,674	1,2387	27,487	20,187	1,993	0,804	451	0,6991
0,20907	47,705	1,2395	27,525	20,180	1,987	0,802	452	0,6978
0,20981	47,737	1,2404	27,565	20,172	1,982	0,800	453	0,6967
0,21055	47,768	1,2412	27,604	20,164	1,977	0,797	454	0,6955
0,21129	47,798	1,2420	27,641	20,157	1,971	0,795	455	0,6942
0,21202	47,830	1,2428	27,681	20,149	1,966	0,793	455	0,6932

0,21276	47,858	1,2436	27,715	20,143	1,961	0,791	456	0,6919
0,21350	47,884	1,2444	27,748	20,136	1,955	0,789	457	0,6905
0,21423	47,916	1,2453	27,788	20,128	1,950	0,787	458	0,6894
0,21496	47,944	1,2461	27,823	20,121	1,945	0,785	458	0,6882
0,21569	47,967	1,2469	27,851	20,116	1,939	0,782	459	0,6867
0,21642	48,002	1,2479	27,895	20,107	1,935	0,780	460	0,6859
0,21715	48,031	1,2486	27,931	20,100	1,930	0,778	461	0,6847
0,21788	48,061	1,2494	27,969	20,092	1,925	0,776	461	0,6836
0,21860	48,088	1,2502	28,002	20,086	1,919	0,774	462	0,6824
0,21932	48,115	1,2510	28,036	20,079	1,914	0,772	463	0,6813
0,22005	48,143	1,2519	28,071	20,072	1,909	0,770	463	0,6801
0,22077	48,169	1,2527	28,104	20,065	1,904	0,768	464	0,6789
0,22149	48,195	1,2536	28,136	20,059	1,899	0,766	465	0,6777
0,22221	48,220	1,2544	28,168	20,052	1,893	0,764	466	0,6765
0,22292	48,248	1,2553	28,203	20,045	1,889	0,762	466	0,6754
0,22364	48,275	1,2561	28,237	20,038	1,884	0,760	467	0,6743
0,22436	48,303	1,2569	28,272	20,031	1,879	0,758	468	0,6733
0,22507	48,326	1,2578	28,301	20,025	1,873	0,756	468	0,6720
0,22578	48,354	1,2587	28,336	20,018	1,869	0,754	469	0,6710
0,22649	48,378	1,2595	28,366	20,012	1,863	0,752	470	0,6698
0,22720	48,405	1,2603	28,400	20,005	1,859	0,750	470	0,6688
0,22791	48,428	1,2612	28,429	19,999	1,853	0,748	471	0,6676
0,22862	48,454	1,2621	28,462	19,992	1,849	0,746	472	0,6666
0,22932	48,479	1,2629	28,494	19,985	1,844	0,744	472	0,6655
0,23003	48,506	1,2637	28,528	19,978	1,839	0,742	473	0,6645
0,23073	48,530	1,2646	28,558	19,972	1,834	0,740	474	0,6634
0,23143	48,553	1,2654	28,587	19,966	1,829	0,738	474	0,6623
0,23213	48,573	1,2663	28,613	19,960	1,824	0,736	475	0,6610
0,23283	48,598	1,2672	28,644	19,954	1,819	0,734	476	0,6600
0,23353	48,620	1,2681	28,672	19,948	1,814	0,732	476	0,6588
0,23423	48,647	1,2690	28,707	19,940	1,810	0,730	477	0,6580
0,23492	48,673	1,2698	28,740	19,933	1,805	0,728	478	0,6571

Tabela 5: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol, obtidas utilizando-se a primeira bateria de dados experimentais de pressão de vapor de Christian, Tucker e Nord. (G_{we} água-etanol, G_{ww} água-água, G_{ee} etanol-etanol).

Fração em mol do	$G_{we} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$G_{ww} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$G_{ee} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
------------------	--	--	--

etanol			
0,00940	-53,6	-16,0	-23,8
0,00980	-53,6	-15,9	-24,0
0,01019	-53,6	-15,9	-24,2
0,01058	-53,7	-15,8	-24,5
0,01098	-53,7	-15,8	-24,7
0,01137	-53,7	-15,8	-25,0
0,01176	-53,7	-15,7	-25,2
0,01216	-53,7	-15,7	-25,5
0,01255	-53,8	-15,6	-25,7
0,01295	-53,8	-15,6	-26,0
0,01334	-53,8	-15,5	-26,3
0,01373	-53,8	-15,5	-26,5
0,01413	-53,8	-15,5	-26,8
0,01452	-53,8	-15,4	-27,1
0,01491	-53,9	-15,4	-27,4
0,01531	-53,9	-15,3	-27,7
0,01570	-53,9	-15,3	-28,0
0,01609	-53,9	-15,2	-28,3
0,01649	-53,9	-15,2	-28,6
0,01688	-53,9	-15,1	-28,9
0,01728	-53,9	-15,1	-29,3
0,01767	-53,9	-15,1	-29,6
0,01806	-53,9	-15,0	-29,9
0,01846	-53,9	-15,0	-30,2
0,01885	-53,9	-14,9	-30,6
0,01924	-53,9	-14,9	-30,9
0,01964	-53,9	-14,8	-31,3
0,02003	-53,9	-14,8	-31,6
0,02042	-53,9	-14,8	-32,0
0,02082	-53,9	-14,7	-32,3
0,02121	-53,9	-14,7	-32,7
0,02161	-53,9	-14,6	-33,1
0,02200	-53,9	-14,6	-33,5
0,02239	-53,9	-14,5	-33,8
0,02279	-53,9	-14,5	-34,2
0,02318	-53,9	-14,4	-34,6
0,02357	-53,9	-14,4	-34,9
0,02397	-53,9	-14,4	-35,3
0,02436	-53,9	-14,3	-35,7
0,02475	-53,9	-14,3	-36,0
0,02515	-53,9	-14,2	-36,4
0,02554	-53,9	-14,2	-36,7
0,02594	-53,9	-14,1	-37,1
0,02633	-53,8	-14,1	-37,4

0,02672	-53,8	-14,1	-37,7
0,02712	-53,8	-14,0	-38,1
0,02751	-53,8	-14,0	-38,4
0,02790	-53,8	-13,9	-38,7
0,02830	-53,8	-13,9	-39,1
0,02869	-53,8	-13,8	-39,4
0,02908	-53,8	-13,8	-39,7
0,02948	-53,7	-13,8	-40,0
0,02987	-53,7	-13,7	-40,3
0,03027	-53,7	-13,7	-40,6
0,03066	-53,7	-13,6	-40,9
0,03105	-53,7	-13,6	-41,2
0,03145	-53,7	-13,5	-41,5
0,03184	-53,7	-13,5	-41,8
0,03223	-53,6	-13,4	-42,1
0,03263	-53,6	-13,4	-42,4
0,03302	-53,6	-13,4	-42,7
0,03342	-53,6	-13,3	-42,9
0,03381	-53,6	-13,3	-43,2
0,03420	-53,6	-13,2	-43,5
0,03460	-53,5	-13,2	-43,7
0,03499	-53,5	-13,1	-44,0
0,03538	-53,5	-13,1	-44,3
0,03578	-53,5	-13,1	-44,5
0,03617	-53,5	-13,0	-44,7
0,03656	-53,4	-13,0	-45,0
0,03696	-53,4	-12,9	-45,2
0,03735	-53,4	-12,9	-45,5
0,03775	-53,4	-12,8	-45,7
0,03814	-53,4	-12,8	-45,9
0,03853	-53,4	-12,8	-46,1
0,03893	-53,3	-12,7	-46,4
0,03932	-53,3	-12,7	-46,6
0,03971	-53,3	-12,6	-46,8
0,04011	-53,3	-12,6	-47,0
0,04050	-53,3	-12,5	-47,2
0,04089	-53,2	-12,5	-47,4
0,04129	-53,2	-12,5	-47,6
0,04168	-53,2	-12,4	-47,7
0,04208	-53,2	-12,4	-47,9
0,04247	-53,2	-12,3	-48,1
0,04286	-53,2	-12,3	-48,3
0,04326	-53,1	-12,2	-48,4
0,04365	-53,1	-12,2	-48,6
0,04404	-53,1	-12,2	-48,8

0,04444	-53,1	-12,1	-48,9
0,04483	-53,1	-12,1	-49,1
0,04522	-53,1	-12,0	-49,2
0,04562	-53,0	-12,0	-49,4
0,04601	-53,0	-11,9	-49,5
0,04641	-53,0	-11,9	-49,6
0,04680	-53,0	-11,9	-49,8
0,04719	-53,0	-11,8	-49,9
0,04759	-53,0	-11,8	-50,0
0,04798	-53,0	-11,7	-50,1
0,04837	-52,9	-11,7	-50,2
0,04877	-52,9	-11,6	-50,3
0,04916	-52,9	-11,6	-50,4
0,04955	-52,9	-11,5	-50,5
0,04995	-52,9	-11,5	-50,6
0,05034	-52,9	-11,5	-50,7
0,05074	-52,9	-11,4	-50,8
0,05113	-52,9	-11,4	-50,9
0,05152	-52,9	-11,3	-51,0
0,05192	-52,9	-11,3	-51,0
0,05231	-52,8	-11,2	-51,1
0,05270	-52,8	-11,2	-51,2
0,05310	-52,8	-11,1	-51,2
0,05349	-52,8	-11,1	-51,3
0,05388	-52,8	-11,1	-51,3
0,05428	-52,8	-11,0	-51,4
0,05467	-52,8	-11,0	-51,4
0,05507	-52,8	-10,9	-51,4
0,05546	-52,8	-10,9	-51,5
0,05585	-52,8	-10,8	-51,5
0,05625	-52,8	-10,8	-51,5
0,05664	-52,8	-10,7	-51,5
0,05703	-52,8	-10,7	-51,5
0,05743	-52,8	-10,6	-51,6
0,05782	-52,8	-10,6	-51,6
0,05821	-52,8	-10,5	-51,6
0,05861	-52,8	-10,5	-51,6
0,05900	-52,8	-10,4	-51,6
0,05940	-52,8	-10,4	-51,5
0,05979	-52,8	-10,4	-51,5
0,06018	-52,8	-10,3	-51,5
0,06058	-52,8	-10,3	-51,5
0,06097	-52,9	-10,2	-51,5
0,06136	-52,9	-10,2	-51,5
0,06176	-52,9	-10,1	-51,4

0,06215	-52,9	-10,1	-51,4
0,06254	-52,9	-10,0	-51,4
0,06294	-52,9	-10,0	-51,4
0,06333	-52,9	-9,9	-51,3
0,06373	-52,9	-9,9	-51,3
0,06412	-52,9	-9,8	-51,3
0,06451	-52,9	-9,8	-51,2
0,06491	-53,0	-9,7	-51,2
0,06530	-53,0	-9,7	-51,2
0,06569	-53,0	-9,6	-51,1
0,06609	-53,0	-9,6	-51,1
0,06648	-53,0	-9,5	-51,0
0,06687	-53,0	-9,4	-51,0
0,06727	-53,0	-9,4	-50,9
0,06766	-53,1	-9,3	-50,9
0,06806	-53,1	-9,3	-50,8
0,06845	-53,1	-9,2	-50,8
0,06884	-53,1	-9,2	-50,7
0,06924	-53,1	-9,1	-50,7
0,06963	-53,1	-9,1	-50,6
0,07002	-53,2	-9,0	-50,5
0,07042	-53,2	-9,0	-50,5
0,07081	-53,2	-8,9	-50,4
0,07120	-53,2	-8,9	-50,3
0,07160	-53,3	-8,8	-50,3
0,07199	-53,3	-8,8	-50,2
0,07239	-53,3	-8,7	-50,1
0,07278	-53,3	-8,6	-50,0
0,07317	-53,4	-8,6	-49,9
0,07357	-53,4	-8,5	-49,9
0,07396	-53,4	-8,5	-49,8
0,07435	-53,4	-8,4	-49,7
0,07475	-53,5	-8,4	-49,6
0,07514	-53,5	-8,3	-49,5
0,07553	-53,5	-8,2	-49,4
0,07593	-53,6	-8,2	-49,3
0,07632	-53,6	-8,1	-49,2
0,07672	-53,6	-8,1	-49,1
0,07711	-53,7	-8,0	-49,0
0,07750	-53,7	-7,9	-48,9
0,07790	-53,7	-7,9	-48,8
0,07829	-53,8	-7,8	-48,7
0,07868	-53,8	-7,8	-48,6
0,07908	-53,8	-7,7	-48,5
0,07947	-53,9	-7,6	-48,4

0,07986	-53,9	-7,6	-48,2
0,08026	-54,0	-7,5	-48,1
0,08065	-54,0	-7,4	-48,0
0,08105	-54,1	-7,4	-47,9
0,08144	-54,1	-7,3	-47,8
0,08183	-54,1	-7,3	-47,6
0,08223	-54,2	-7,2	-47,5
0,08262	-54,2	-7,1	-47,4
0,08301	-54,3	-7,1	-47,2
0,08341	-54,3	-7,0	-47,1
0,08380	-54,4	-6,9	-46,9
0,08419	-54,4	-6,9	-46,8
0,08459	-54,5	-6,8	-46,6
0,08498	-54,6	-6,7	-46,5
0,08538	-54,6	-6,6	-46,3
0,08577	-54,7	-6,6	-46,2
0,08616	-54,7	-6,5	-46,0
0,08656	-54,8	-6,4	-45,9
0,08695	-54,8	-6,4	-45,7
0,08734	-54,9	-6,3	-45,6
0,08774	-55,0	-6,2	-45,4
0,08813	-55,0	-6,1	-45,2
0,08852	-55,1	-6,1	-45,0
0,08892	-55,2	-6,0	-44,9
0,08931	-55,2	-5,9	-44,7
0,08971	-55,3	-5,8	-44,5
0,09010	-55,4	-5,8	-44,3
0,09049	-55,5	-5,7	-44,1
0,09089	-55,5	-5,6	-44,0
0,09128	-55,6	-5,5	-43,8
0,09167	-55,7	-5,5	-43,6
0,09207	-55,8	-5,4	-43,4
0,09246	-55,8	-5,3	-43,2
0,09285	-55,9	-5,2	-43,0
0,09325	-56,0	-5,1	-42,8
0,09364	-56,1	-5,0	-42,5
0,09404	-56,2	-5,0	-42,3
0,09443	-56,3	-4,9	-42,1
0,09482	-56,4	-4,8	-41,9
0,09522	-56,4	-4,7	-41,7
0,09561	-56,5	-4,6	-41,5
0,09600	-56,6	-4,5	-41,2
0,09640	-56,7	-4,4	-41,0
0,09679	-56,8	-4,3	-40,8
0,09718	-56,9	-4,2	-40,5

0,09758	-57,0	-4,2	-40,3
0,09797	-57,1	-4,1	-40,0
0,09837	-57,2	-4,0	-39,8
0,09876	-57,3	-3,9	-39,5
0,09915	-57,5	-3,8	-39,3
0,09955	-57,6	-3,7	-39,0
0,09994	-57,7	-3,6	-38,7
0,10033	-57,8	-3,5	-38,5
0,10073	-57,9	-3,4	-38,2
0,10112	-58,0	-3,3	-37,9
0,10151	-58,2	-3,2	-37,7
0,10191	-58,3	-3,1	-37,4
0,10230	-58,4	-3,0	-37,1
0,10270	-58,5	-2,8	-36,8
0,10309	-58,7	-2,7	-36,5
0,10348	-58,8	-2,6	-36,2

Tabela 6: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol, obtidas utilizando-se a segunda bateria de dados experimentais de pressão de vapor de Christian, Tucker e Nord. (G_{we} água-etanol, G_{ww} água-água, G_{ee} etanol-etanol).

Fração em mol do etanol	$G_{we} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$G_{ww} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$G_{ee} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
0,00972	-52,9	-16,9	-18,2
0,01062	-53,0	-16,9	-18,6
0,01151	-53,0	-16,8	-19,0
0,01241	-53,1	-16,8	-19,4
0,01330	-53,1	-16,8	-19,8
0,01420	-53,1	-16,7	-20,1
0,01510	-53,2	-16,7	-20,5
0,01599	-53,2	-16,6	-20,9
0,01689	-53,2	-16,6	-21,3
0,01779	-53,3	-16,5	-21,7
0,01868	-53,3	-16,5	-22,1
0,01958	-53,3	-16,4	-22,5

0,02047	-53,3	-16,4	-22,9
0,02137	-53,4	-16,3	-23,2
0,02227	-53,4	-16,3	-23,6
0,02316	-53,4	-16,2	-24,0
0,02406	-53,4	-16,2	-24,4
0,02496	-53,5	-16,1	-24,8
0,02585	-53,5	-16,1	-25,2
0,02675	-53,5	-16,0	-25,6
0,02764	-53,5	-16,0	-26,0
0,02854	-53,5	-16,0	-26,3
0,02944	-53,6	-15,9	-26,7
0,03033	-53,6	-15,9	-27,1
0,03123	-53,6	-15,8	-27,5
0,03213	-53,6	-15,8	-27,9
0,03302	-53,6	-15,7	-28,3
0,03392	-53,6	-15,7	-28,7
0,03481	-53,6	-15,6	-29,0
0,03571	-53,7	-15,6	-29,4
0,03661	-53,7	-15,5	-29,8
0,03750	-53,7	-15,5	-30,2
0,03840	-53,7	-15,4	-30,6
0,03930	-53,7	-15,4	-31,0
0,04019	-53,7	-15,3	-31,3
0,04109	-53,7	-15,3	-31,7
0,04198	-53,7	-15,2	-32,1
0,04288	-53,7	-15,2	-32,5
0,04378	-53,7	-15,1	-32,9
0,04467	-53,7	-15,1	-33,2
0,04557	-53,7	-15,1	-33,6
0,04647	-53,7	-15,0	-34,0
0,04736	-53,7	-15,0	-34,4
0,04826	-53,7	-14,9	-34,8
0,04915	-53,7	-14,9	-35,1
0,05005	-53,7	-14,8	-35,5
0,05095	-53,7	-14,8	-35,9
0,05184	-53,7	-14,7	-36,3
0,05274	-53,7	-14,7	-36,6
0,05364	-53,7	-14,6	-37,0
0,05453	-53,7	-14,6	-37,4
0,05543	-53,7	-14,5	-37,7
0,05632	-53,7	-14,5	-38,1
0,05722	-53,6	-14,4	-38,5
0,05812	-53,6	-14,4	-38,9
0,05901	-53,6	-14,4	-39,2
0,05991	-53,6	-14,3	-39,6

0,06081	-53,6	-14,3	-40,0
0,06170	-53,6	-14,2	-40,3
0,06260	-53,6	-14,2	-40,7
0,06349	-53,6	-14,1	-41,0
0,06439	-53,5	-14,1	-41,4
0,06529	-53,5	-14,0	-41,8
0,06618	-53,5	-14,0	-42,1
0,06708	-53,5	-13,9	-42,5
0,06798	-53,5	-13,9	-42,8
0,06887	-53,4	-13,9	-43,2
0,06977	-53,4	-13,8	-43,5
0,07066	-53,4	-13,8	-43,9
0,07156	-53,4	-13,7	-44,3
0,07246	-53,4	-13,7	-44,6
0,07335	-53,3	-13,6	-45,0
0,07425	-53,3	-13,6	-45,3
0,07515	-53,3	-13,5	-45,6
0,07604	-53,3	-13,5	-46,0
0,07694	-53,2	-13,5	-46,3
0,07783	-53,2	-13,4	-46,7
0,07873	-53,2	-13,4	-47,0
0,07963	-53,1	-13,3	-47,4
0,08052	-53,1	-13,3	-47,7
0,08142	-53,1	-13,2	-48,0
0,08232	-53,0	-13,2	-48,4
0,08321	-53,0	-13,2	-48,7
0,08411	-53,0	-13,1	-49,1
0,08500	-52,9	-13,1	-49,4
0,08590	-52,9	-13,0	-49,7
0,08680	-52,9	-13,0	-50,0
0,08769	-52,8	-12,9	-50,4
0,08859	-52,8	-12,9	-50,7
0,08949	-52,8	-12,9	-51,0
0,09038	-52,7	-12,8	-51,4
0,09128	-52,7	-12,8	-51,7
0,09217	-52,7	-12,7	-52,0
0,09307	-52,6	-12,7	-52,3
0,09397	-52,6	-12,6	-52,6
0,09486	-52,5	-12,6	-53,0
0,09576	-52,5	-12,6	-53,3
0,09666	-52,5	-12,5	-53,6
0,09755	-52,4	-12,5	-53,9
0,09845	-52,4	-12,4	-54,2
0,09934	-52,3	-12,4	-54,5
0,10024	-52,3	-12,4	-54,8

0,10114	-52,2	-12,3	-55,1
0,10203	-52,2	-12,3	-55,4
0,10293	-52,1	-12,2	-55,8
0,10383	-52,1	-12,2	-56,1
0,10472	-52,1	-12,2	-56,4
0,10562	-52,0	-12,1	-56,7
0,10651	-52,0	-12,1	-57,0
0,10741	-51,9	-12,1	-57,2
0,10831	-51,9	-12,0	-57,5
0,10920	-51,8	-12,0	-57,8
0,11010	-51,8	-11,9	-58,1
0,11100	-51,7	-11,9	-58,4
0,11189	-51,7	-11,9	-58,7
0,11279	-51,6	-11,8	-59,0
0,11368	-51,6	-11,8	-59,3
0,11458	-51,5	-11,8	-59,6
0,11548	-51,5	-11,7	-59,8
0,11637	-52,9	-16,9	-18,2
0,11727	-53,0	-16,9	-18,6
0,11817	-53,0	-16,8	-19,0
0,11906	-53,1	-16,8	-19,4
0,11996	-53,1	-16,8	-19,8
0,12085	-53,1	-16,7	-20,1
0,12175	-53,2	-16,7	-20,5
0,12265	-53,2	-16,6	-20,9
0,12354	-53,2	-16,6	-21,3
0,12444	-53,3	-16,5	-21,7
0,12534	-53,3	-16,5	-22,1
0,12623	-53,3	-16,4	-22,5
0,12713	-53,3	-16,4	-22,9
0,12802	-53,4	-16,3	-23,2
0,12892	-53,4	-16,3	-23,6
0,12982	-53,4	-16,2	-24,0
0,13071	-53,4	-16,2	-24,4
0,13161	-53,5	-16,1	-24,8
0,13251	-53,5	-16,1	-25,2
0,13340	-53,5	-16,0	-25,6
0,13430	-53,5	-16,0	-26,0
0,13519	-53,5	-16,0	-26,3
0,13609	-53,6	-15,9	-26,7
0,13699	-53,6	-15,9	-27,1
0,13788	-53,6	-15,8	-27,5
0,13878	-53,6	-15,8	-27,9
0,13968	-53,6	-15,7	-28,3
0,14057	-53,6	-15,7	-28,7

0,14147	-53,6	-15,6	-29,0
0,14236	-53,7	-15,6	-29,4
0,14326	-53,7	-15,5	-29,8
0,14416	-53,7	-15,5	-30,2
0,14505	-53,7	-15,4	-30,6
0,14595	-53,7	-15,4	-31,0
0,14685	-53,7	-15,3	-31,3
0,14774	-53,7	-15,3	-31,7
0,14864	-53,7	-15,2	-32,1
0,14953	-53,7	-15,2	-32,5
0,15043	-53,7	-15,1	-32,9
0,15133	-53,7	-15,1	-33,2
0,15222	-53,7	-15,1	-33,6
0,15312	-53,7	-15,0	-34,0
0,15402	-53,7	-15,0	-34,4
0,15491	-53,7	-14,9	-34,8
0,15581	-53,7	-14,9	-35,1
0,15670	-53,7	-14,8	-35,5
0,15760	-53,7	-14,8	-35,9
0,15850	-53,7	-14,7	-36,3
0,15939	-53,7	-14,7	-36,6
0,16029	-53,7	-14,6	-37,0
0,16119	-53,7	-14,6	-37,4
0,16208	-53,7	-14,5	-37,7
0,16298	-53,7	-14,5	-38,1
0,16387	-53,6	-14,4	-38,5
0,16477	-53,6	-14,4	-38,9
0,16567	-53,6	-14,4	-39,2
0,16656	-53,6	-14,3	-39,6
0,16746	-53,6	-14,3	-40,0
0,16836	-53,6	-14,2	-40,3
0,16925	-53,6	-14,2	-40,7
0,17015	-53,6	-14,1	-41,0
0,17104	-53,5	-14,1	-41,4
0,17194	-53,5	-14,0	-41,8
0,17284	-53,5	-14,0	-42,1
0,17373	-53,5	-13,9	-42,5
0,17463	-53,5	-13,9	-42,8
0,17553	-53,4	-13,9	-43,2
0,17642	-53,4	-13,8	-43,5
0,17732	-53,4	-13,8	-43,9
0,17821	-53,4	-13,7	-44,3
0,17911	-53,4	-13,7	-44,6
0,18001	-53,3	-13,6	-45,0
0,18090	-53,3	-13,6	-45,3

0,18180	-53,3	-13,5	-45,6
0,18270	-53,3	-13,5	-46,0
0,18359	-53,2	-13,5	-46,3
0,18449	-53,2	-13,4	-46,7
0,18538	-53,2	-13,4	-47,0
0,18628	-53,1	-13,3	-47,4
0,18718	-53,1	-13,3	-47,7
0,18807	-53,1	-13,2	-48,0
0,18897	-53,0	-13,2	-48,4
0,18987	-53,0	-13,2	-48,7
0,19076	-53,0	-13,1	-49,1
0,19166	-52,9	-13,1	-49,4
0,19255	-52,9	-13,0	-49,7
0,19345	-52,9	-13,0	-50,0
0,19435	-52,8	-12,9	-50,4
0,19524	-52,8	-12,9	-50,7
0,19614	-52,8	-12,9	-51,0
0,19704	-52,7	-12,8	-51,4
0,19793	-52,7	-12,8	-51,7
0,19883	-52,7	-12,7	-52,0
0,19972	-52,6	-12,7	-52,3
0,20062	-52,6	-12,6	-52,6
0,20152	-52,5	-12,6	-53,0
0,20241	-52,5	-12,6	-53,3
0,20331	-52,5	-12,5	-53,6
0,20421	-52,4	-12,5	-53,9
0,20510	-52,4	-12,4	-54,2
0,20600	-52,3	-12,4	-54,5
0,20689	-52,3	-12,4	-54,8
0,20779	-52,2	-12,3	-55,1
0,20869	-52,2	-12,3	-55,4
0,20958	-52,1	-12,2	-55,8
0,21048	-52,1	-12,2	-56,1
0,21138	-52,1	-12,2	-56,4
0,21227	-52,0	-12,1	-56,7
0,21317	-52,0	-12,1	-57,0
0,21406	-51,9	-12,1	-57,2
0,21496	-51,9	-12,0	-57,5
0,21586	-51,8	-12,0	-57,8
0,21675	-51,8	-11,9	-58,1
0,21765	-51,7	-11,9	-58,4
0,21855	-51,7	-11,9	-58,7
0,21944	-51,6	-11,8	-59,0
0,22034	-51,6	-11,8	-59,3
0,22123	-51,5	-11,8	-59,6

0,22213	-51,5	-11,7	-59,8
0,22303	-52,9	-16,9	-18,2
0,22392	-53,0	-16,9	-18,6
0,22482	-53,0	-16,8	-19,0
0,22572	-53,1	-16,8	-19,4
0,22661	-53,1	-16,8	-19,8
0,22751	-53,1	-16,7	-20,1
0,22840	-53,2	-16,7	-20,5
0,22930	-53,2	-16,6	-20,9
0,23020	-53,2	-16,6	-21,3
0,23109	-53,3	-16,5	-21,7
0,23199	-53,3	-16,5	-22,1
0,23289	-53,3	-16,4	-22,5
0,23378	-53,3	-16,4	-22,9

Tabela 7: Integrais KB para água-etanol em concentração para toda a extensão de concentração, obtidas utilizando-se dados sobre o potencial químico em excesso da água Hu *et al* na mistura água-etanol (G_{we} água-etanol, G_{ww} água-água, G_{ee} etanol-etanol).

Fração em mol do etanol	$G_{we} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$G_{ww} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$G_{ee} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0151	-	-	-
0,0353	-53,3	-13,1	-45,7
0,0555	-52,7	-10,9	-51,9
0,0757	-53,3	-8,3	-50,4
0,0959	-55,1	-5,0	-46,2
0,1161	-58,3	-0,7	-40,3
0,1363	-63,4	5,3	-32,7
0,1565	-70,3	13,4	-24,7
0,1767	-77,5	23,6	-18,7
0,1969	-84,6	35,4	-14,8
0,2171	-91,0	48,7	-13,2
0,2373	-95,9	62,6	-13,7
0,2576	-98,7	76,0	-16,3
0,2778	-99,6	88,6	-20,1
0,2980	-99,6	101,0	-24,0
0,3182	-98,8	112,8	-28,0

0,3384	-97,0	123,7	-31,8
0,3586	-94,5	133,4	-35,6
0,3788	-91,3	141,7	-39,1
0,3990	-87,5	148,3	-42,3
0,4192	-83,2	153,3	-45,2
0,4394	-78,8	156,7	-47,8
0,4596	-74,2	158,7	-50,1
0,4798	-69,5	159,4	-52,0
0,5000	-65,0	158,9	-53,7
0,5202	-60,5	157,2	-55,0
0,5404	-56,1	154,3	-56,2
0,5606	-51,9	150,5	-57,1
0,5808	-47,9	146,1	-57,8
0,6010	-44,1	141,2	-58,4
0,6212	-40,7	136,0	-58,8
0,6414	-37,5	130,8	-59,1
0,6616	-34,6	126,1	-59,2
0,6818	-32,1	122,4	-59,3
0,7020	-29,9	119,5	-59,2
0,7222	-27,9	117,2	-59,1
0,7424	-26,0	115,5	-59,0
0,7627	-24,3	114,1	-58,8
0,7829	-22,6	111,3	-58,7
0,8031	-20,9	106,3	-58,5
0,8233	-19,2	99,5	-58,3
0,8435	-17,6	91,2	-58,0
0,8637	-16,2	81,8	-57,8
0,8839	-15,0	71,8	-57,5
0,9041	-14,1	66,0	-57,2
0,9243	-13,5	66,6	-56,9
0,9445	-13,1	71,1	-56,7
0,9647	-12,6	58,9	-56,4
0,9849	-53,3	-13,1	-45,7

Tabela 8: Integrais KB para água-etanol em concentração diluída de etanol, obtidas utilizando-se os dados experimentais de pressão de vapor de LinderStroem-Lang.

(G_{we} água-etanol, G_{ww} água-água, G_{ee} etanol-etanol).

Fração em mol do etanol	$G_{we} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$G_{ww} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$G_{ee} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
0,02289	-54,0	-14,5	-33,1
0,03979	-53,3	-12,6	-46,6
0,05668	-53,0	-10,7	-50,2
0,07358	-53,6	-8,5	-48,8
0,09048	-55,2	-5,8	-45,1
0,10738	-58,3	-2,2	-38,5
0,12427	-63,7	3,0	-28,9
0,14117	-70,9	10,0	-18,8
0,15807	-79,2	19,0	-9,5
0,17497	-87,8	29,7	-2,5
0,19186	-94,8	41,1	0,5
0,20876	-99,7	52,3	-0,1
0,22566	-103,6	64,1	-2,0
0,24256	-106,0	75,5	-5,3
0,25945	-106,4	85,8	-10,0
0,27635	-104,4	93,8	-16,0

Tabela 9: Desvio da idealidade em relação a uma solução simétrica Δ_{W-ET} . δ_{psw} e δ_{psET} representam os coeficientes de solvatação parcial limite do etanol e da água. Todas as grandezas estão expressas em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Fração em mol de etanol	δ_{ET}	δ_W	Δ_{W-ET}
0,00972	37,7	29,8	67,5
0,01062	37,8	29,3	67,1
0,01151	38,0	28,8	66,7
0,01241	38,1	28,2	66,3
0,0133	38,2	27,6	65,8
0,0142	38,4	27,0	65,4
0,0151	38,5	26,4	64,9
0,01599	38,6	25,7	64,4
0,01689	38,8	25,1	63,8
0,01779	38,9	24,4	63,3
0,01868	39,0	23,7	62,7
0,01958	39,1	23,0	62,1
0,02047	39,2	22,3	61,5
0,02137	39,3	21,5	60,8
0,02227	39,4	20,7	60,2
0,02316	39,5	20,0	59,5
0,02406	39,6	19,1	58,7
0,02496	39,7	18,3	58,0
0,02585	39,8	17,5	57,2
0,02675	39,8	16,6	56,4
0,02764	39,9	15,7	55,6
0,02854	40,0	14,9	54,8
0,02944	40,0	14,0	54,1
0,03033	40,1	13,2	53,3
0,03123	40,1	12,4	52,6
0,03213	40,2	11,7	51,9

0,03302	40,2	11,0	51,2
0,03392	40,3	10,3	50,5
0,03481	40,3	9,6	49,9
0,03571	40,4	8,9	49,3
0,03661	40,5	8,3	48,8
0,0375	40,5	7,7	48,2
0,0384	40,6	7,2	47,7
0,0393	40,6	6,6	47,3
0,04019	40,7	6,1	46,8
0,04109	40,7	5,7	46,4
0,04198	40,8	5,2	46,0
0,04288	40,9	4,8	45,7
0,04378	40,9	4,4	45,4
0,04467	41,0	4,1	45,1
0,04557	41,1	3,8	44,8
0,04647	41,1	3,5	44,6
0,04736	41,2	3,2	44,4
0,04826	41,3	2,9	44,2
0,04915	41,4	2,7	44,0
0,05005	41,4	2,4	43,9
0,05095	41,5	2,2	43,7
0,05184	41,6	2,0	43,6
0,05274	41,7	1,8	43,5
0,05364	41,8	1,7	43,4
0,05453	41,8	1,5	43,4
0,05543	41,9	1,4	43,4
0,05632	42,0	1,3	43,3
0,05722	42,1	1,2	43,4
0,05812	42,2	1,2	43,4
0,05901	42,3	1,1	43,4
0,05991	42,5	1,1	43,5
0,06081	42,6	1,1	43,6
0,0617	42,7	1,1	43,8
0,0626	42,8	1,1	43,9
0,06349	42,9	1,2	44,1
0,06439	43,1	1,2	44,3
0,06529	43,2	1,3	44,6
0,06618	43,4	1,5	44,8
0,06708	43,5	1,6	45,1
0,06798	43,7	1,8	45,4
0,06887	43,8	1,9	45,8
0,06977	44,0	2,1	46,1
0,07066	44,2	2,4	46,5
0,07156	44,4	2,6	47,0
0,07246	44,5	2,9	47,4

0,07335	44,7	3,2	47,9
0,07425	45,0	3,5	48,5
0,07515	45,2	3,9	49,0
0,07604	45,4	4,2	49,6
0,07694	45,6	4,6	50,3
0,07783	45,9	5,0	50,9
0,07873	46,1	5,5	51,6
0,07963	46,4	5,9	52,3
0,08052	46,6	6,3	53,0
0,08142	46,9	6,8	53,7
0,08232	47,2	7,2	54,4
0,08321	47,4	7,7	55,1
0,08411	47,7	8,2	55,9
0,085	48,0	8,7	56,7
0,0859	48,3	9,1	57,4
0,0868	48,6	9,7	58,3
0,08769	48,9	10,2	59,1
0,08859	49,2	10,7	59,9
0,08949	49,5	11,2	60,8
0,09038	49,9	11,8	61,6
0,09128	50,2	12,3	62,5
0,09217	50,6	12,9	63,5
0,09307	50,9	13,5	64,4
0,09397	51,3	14,1	65,3
0,09486	51,6	14,7	66,3
0,09576	52,0	15,3	67,3
0,09666	52,4	15,9	68,3
0,09755	52,8	16,6	69,4
0,09845	53,2	17,2	70,4
0,09934	53,6	17,9	71,5
0,10024	54,1	18,6	72,6
0,10114	54,5	19,3	73,8
0,10203	55,0	20,0	74,9
0,10293	55,4	20,7	76,1
0,10383	55,9	21,5	77,4
0,10472	56,4	22,2	78,6
0,10562	56,9	23,0	79,9
0,10651	57,4	23,8	81,2
0,10741	57,9	24,6	82,5
0,10831	58,4	25,5	83,9
0,1092	59,0	26,3	85,3
0,1101	59,5	27,1	86,7
0,111	60,1	28,0	88,1
0,11189	60,6	28,8	89,5
0,11279	61,2	29,7	90,9

0,11368	61,8	30,5	92,3
0,11458	62,4	31,3	93,7
0,11548	62,9	32,2	95,1
0,11637	63,5	33,0	96,6
0,11727	64,1	33,9	98,0
0,11817	64,8	34,7	99,5
0,11906	65,4	35,5	100,9
0,11996	66,0	36,4	102,4
0,12085	66,6	37,2	103,8
0,12175	67,3	38,0	105,3
0,12265	67,9	38,9	106,8
0,12354	68,6	39,7	108,3
0,12444	69,2	40,5	109,8
0,12534	69,9	41,4	111,2
0,12623	70,5	42,2	112,7
0,12713	71,2	43,0	114,2
0,12802	71,9	43,8	115,7
0,12892	72,6	44,6	117,2
0,12982	73,3	45,5	118,7
0,13071	74,0	46,3	120,3
0,13161	74,7	47,1	121,8
0,13251	75,4	47,9	123,3
0,1334	76,1	48,7	124,8
0,1343	76,8	49,5	126,3
0,13519	77,5	50,2	127,8
0,13609	78,3	51,0	129,3
0,13699	79,0	51,8	130,8
0,13788	79,7	52,6	132,3
0,13878	80,5	53,4	133,8
0,13968	81,2	54,1	135,4
0,14057	82,0	54,9	136,9
0,14147	82,8	55,7	138,5
0,14236	83,6	56,5	140,0
0,14326	84,3	57,3	141,6
0,14416	85,1	58,0	143,2
0,14505	85,9	58,8	144,8
0,14595	86,8	59,6	146,4
0,14685	87,6	60,4	147,9
0,14774	88,4	61,2	149,6
0,14864	89,2	61,9	151,2
0,14953	90,1	62,7	152,8
0,15043	90,9	63,5	154,4
0,15133	91,8	64,3	156,0
0,15222	92,6	65,0	157,7
0,15312	93,5	65,8	159,3

0,15402	94,4	66,6	161,0
0,15491	95,2	67,4	162,6
0,15581	96,1	68,1	164,3
0,1567	97,0	68,9	165,9
0,1576	97,9	69,7	167,6
0,1585	98,8	70,4	169,2
0,15939	99,7	71,2	170,9
0,16029	100,7	71,9	172,6
0,16119	101,6	72,7	174,2
0,16208	102,5	73,4	175,9
0,16298	103,4	74,1	177,6
0,16387	104,4	74,9	179,2
0,16477	105,3	75,6	180,9
0,16567	106,2	76,3	182,5
0,16656	107,2	77,0	184,2
0,16746	108,1	77,7	185,8
0,16836	109,1	78,4	187,5
0,16925	110,0	79,1	189,1
0,17015	111,0	79,8	190,7
0,17104	111,9	80,4	192,4
0,17194	112,9	81,1	193,9
0,17284	113,8	81,7	195,5
0,17373	114,8	82,3	197,1
0,17463	115,7	82,9	198,7
0,17553	116,7	83,5	200,2
0,17642	117,6	84,1	201,8
0,17732	118,6	84,7	203,3
0,17821	119,5	85,2	204,8
0,17911	120,5	85,8	206,3
0,18001	121,4	86,3	207,7
0,1809	122,3	86,8	209,1
0,1818	123,3	87,3	210,6
0,1827	124,2	87,8	211,9
0,18359	125,1	88,2	213,3
0,18449	126,0	88,7	214,6
0,18538	126,9	89,1	215,9
0,18628	127,8	89,5	217,2
0,18718	128,6	89,8	218,5
0,18807	129,5	90,2	219,7
0,18897	130,4	90,5	220,9
0,18987	131,2	90,9	222,1
0,19076	132,1	91,2	223,2
0,19166	132,9	91,5	224,4
0,19255	133,8	91,8	225,6
0,19345	134,6	92,1	226,7

0,19435	135,5	92,4	227,9
0,19524	136,4	92,7	229,0
0,19614	137,2	93,0	230,2
0,19704	138,1	93,2	231,3
0,19793	138,9	93,5	232,4
0,19883	139,8	93,8	233,5
0,19972	140,6	94,0	234,6
0,20062	141,5	94,2	235,7
0,20152	142,4	94,5	236,8
0,20241	143,2	94,7	237,9
0,20331	144,1	94,9	239,0
0,20421	144,9	95,2	240,1
0,2051	145,7	95,4	241,1
0,206	146,6	95,6	242,2
0,20689	147,4	95,7	243,2
0,20779	148,3	95,9	244,2
0,20869	149,1	96,1	245,2
0,20958	149,9	96,3	246,2
0,21048	150,7	96,4	247,1
0,21138	151,5	96,5	248,1
0,21227	152,4	96,7	249,0
0,21317	153,2	96,8	250,0
0,21406	154,0	96,9	250,9
0,21496	154,8	97,0	251,8
0,21586	155,6	97,1	252,7
0,21675	156,3	97,2	253,5
0,21765	157,1	97,3	254,4
0,21855	157,9	97,3	255,2
0,21944	158,7	97,4	256,0
0,22034	159,4	97,4	256,8
0,22123	160,2	97,4	257,6
0,22213	160,9	97,4	258,3
0,22303	161,6	97,4	259,1
0,22392	162,3	97,4	259,8
0,22482	163,1	97,4	260,5
0,22572	163,8	97,4	261,1
0,22661	164,5	97,3	261,8
0,22751	165,1	97,2	262,4
0,2284	165,8	97,2	263,0
0,2293	166,5	97,1	263,6
0,2302	167,1	97,0	264,1
0,23109	167,8	96,9	264,7
0,23199	168,4	96,7	265,1
0,23289	169,0	96,6	265,6
0,23378	169,6	96,4	266,1

Tabela 10: Valores da energia livre de Gibbs molar em excesso do etanol na mistura água-etanol em relação ao etanol puro $\Delta\Delta g_{m,ET}^E$. Valores da energia livre de Gibbs molar em excesso da água na mistura água-etanol em relação á água pura $\Delta\Delta g_{m,W}^E$.

Fração em mol do etanol	$\Delta\Delta g_{m,ET}^E$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta\Delta g_{m,W}^E$ / kJ mol ⁻¹
0,0093	0,407	0,045
0,0104	0,401	0,051
0,0116	0,396	0,056
0,0127	0,392	0,062
0,0138	0,390	0,067
0,0150	0,387	0,072
0,0161	0,381	0,078
0,0173	0,380	0,083
0,0184	0,375	0,089
0,0195	0,370	0,094
0,0206	0,367	0,099
0,0218	0,363	0,104
0,0229	0,361	0,110
0,0240	0,358	0,115
0,0251	0,354	0,120
0,0262	0,351	0,125
0,0273	0,349	0,130
0,0284	0,346	0,136
0,0296	0,343	0,141
0,0307	0,344	0,146
0,0318	0,342	0,151
0,0329	0,341	0,156
0,0340	0,339	0,161
0,0350	0,338	0,166
0,0361	0,338	0,171
0,0372	0,335	0,176
0,0383	0,334	0,181
0,0394	0,333	0,186
0,0405	0,331	0,191
0,0416	0,330	0,196
0,0426	0,330	0,200
0,0437	0,329	0,205
0,0448	0,328	0,210

0,0459	0,327	0,215
0,0469	0,326	0,220
0,0480	0,326	0,225
0,0491	0,326	0,229
0,0501	0,326	0,234
0,0512	0,325	0,239
0,0522	0,325	0,244
0,0533	0,325	0,248
0,0543	0,324	0,253
0,0554	0,323	0,258
0,0564	0,323	0,262
0,0575	0,322	0,267
0,0585	0,322	0,271
0,0596	0,321	0,276
0,0606	0,321	0,281
0,0616	0,320	0,285
0,0627	0,320	0,290
0,0637	0,319	0,294
0,0647	0,319	0,299
0,0658	0,318	0,303
0,0668	0,318	0,308
0,0678	0,318	0,312
0,0688	0,317	0,317
0,0699	0,317	0,321
0,0709	0,317	0,326
0,0719	0,316	0,330
0,0729	0,316	0,334
0,0739	0,316	0,339
0,0749	0,314	0,343
0,0759	0,314	0,348
0,0769	0,313	0,352
0,0779	0,312	0,356
0,0789	0,311	0,361
0,0799	0,310	0,365
0,0809	0,309	0,369
0,0819	0,308	0,373
0,0829	0,307	0,378
0,0839	0,306	0,382
0,0849	0,304	0,386
0,0859	0,303	0,391
0,0868	0,302	0,395
0,0878	0,300	0,399
0,0888	0,299	0,403
0,0898	0,298	0,407
0,0908	0,297	0,412

0,0917	0,295	0,416
0,0927	0,294	0,420
0,0937	0,293	0,424
0,0946	0,292	0,428
0,0956	0,290	0,432
0,0966	0,288	0,437
0,0975	0,286	0,441
0,0985	0,284	0,445
0,0994	0,282	0,449
0,1004	0,280	0,453
0,1014	0,278	0,457
0,1023	0,275	0,461
0,1033	0,273	0,465
0,1042	0,271	0,469
0,1051	0,269	0,473
0,1061	0,267	0,477
0,1070	0,264	0,482
0,1080	0,261	0,486
0,1089	0,259	0,490
0,1099	0,256	0,494
0,1108	0,254	0,498
0,1117	0,251	0,502
0,1127	0,248	0,506
0,1136	0,246	0,510
0,1145	0,243	0,514
0,1154	0,240	0,518
0,1164	0,238	0,522
0,1173	0,235	0,526
0,1182	0,233	0,530
0,1191	0,230	0,534
0,1200	0,227	0,537
0,1209	0,225	0,541
0,1219	0,221	0,545
0,1228	0,217	0,549
0,1237	0,214	0,553
0,1246	0,211	0,557
0,1255	0,208	0,561
0,1264	0,205	0,565
0,1273	0,201	0,569
0,1282	0,198	0,573
0,1291	0,194	0,577
0,1300	0,191	0,581
0,1309	0,188	0,585
0,1318	0,184	0,588
0,1326	0,180	0,592

0,1335	0,177	0,596
0,1344	0,174	0,600
0,1353	0,170	0,604
0,1362	0,166	0,608
0,1371	0,163	0,612
0,1380	0,159	0,615
0,1388	0,156	0,619
0,1397	0,152	0,623
0,1406	0,148	0,627
0,1415	0,144	0,631
0,1423	0,141	0,635
0,1432	0,137	0,639
0,1441	0,133	0,642
0,1449	0,129	0,646
0,1458	0,125	0,650
0,1467	0,122	0,654
0,1475	0,118	0,658
0,1484	0,114	0,661
0,1492	0,111	0,665
0,1501	0,107	0,669
0,1510	0,103	0,673
0,1518	0,100	0,677
0,1527	0,096	0,680
0,1535	0,092	0,684
0,1543	0,088	0,688
0,1552	0,085	0,692
0,1560	0,080	0,695
0,1569	0,077	0,699
0,1577	0,073	0,703
0,1586	0,069	0,707
0,1594	0,066	0,711
0,1602	0,062	0,714
0,1611	0,058	0,718
0,1619	0,054	0,722
0,1627	0,051	0,726
0,1636	0,046	0,729
0,1644	0,043	0,733
0,1652	0,039	0,737
0,1661	0,035	0,740
0,1669	0,031	0,744
0,1677	0,027	0,748
0,1685	0,023	0,752
0,1693	0,020	0,755
0,1702	0,016	0,759
0,1710	0,012	0,763

0,1718	0,008	0,767
0,1726	0,004	0,770
0,1734	0,000	0,774
0,1742	-0,004	0,778
0,1750	-0,007	0,781
0,1758	-0,010	0,785
0,1766	-0,015	0,789
0,1774	-0,018	0,792
0,1782	-0,022	0,796
0,1790	-0,026	0,800
0,1798	-0,030	0,804
0,1806	-0,033	0,807
0,1814	-0,037	0,811
0,1822	-0,041	0,815
0,1830	-0,045	0,818
0,1838	-0,048	0,822
0,1846	-0,052	0,826
0,1854	-0,056	0,829
0,1862	-0,060	0,833
0,1869	-0,062	0,836
0,1877	-0,066	0,840
0,1885	-0,070	0,844
0,1893	-0,074	0,848
0,1901	-0,078	0,851
0,1908	-0,081	0,855
0,1916	-0,085	0,858
0,1924	-0,089	0,862
0,1932	-0,092	0,866
0,1939	-0,095	0,869
0,1947	-0,099	0,873
0,1955	-0,103	0,877
0,1962	-0,106	0,880
0,1970	-0,110	0,884
0,1978	-0,113	0,888
0,1985	-0,117	0,891
0,1993	-0,120	0,895
0,2001	-0,124	0,898
0,2008	-0,127	0,902
0,2016	-0,130	0,906
0,2023	-0,134	0,909
0,2031	-0,137	0,913
0,2038	-0,141	0,916
0,2046	-0,144	0,920
0,2053	-0,147	0,924
0,2061	-0,150	0,927

0,2068	-0,154	0,931
0,2076	-0,157	0,934
0,2083	-0,160	0,938
0,2091	-0,164	0,942
0,2098	-0,167	0,945
0,2105	-0,170	0,949
0,2113	-0,173	0,952
0,2120	-0,176	0,956
0,2128	-0,179	0,959
0,2135	-0,183	0,963
0,2142	-0,185	0,966
0,2150	-0,189	0,970
0,2157	-0,192	0,974
0,2164	-0,195	0,977
0,2172	-0,198	0,981
0,2179	-0,201	0,984
0,2186	-0,204	0,988
0,2193	-0,207	0,991
0,2201	-0,210	0,995
0,2208	-0,213	0,998
0,2215	-0,216	1,002
0,2222	-0,219	1,006
0,2229	-0,222	1,009
0,2236	-0,225	1,013
0,2244	-0,228	1,016
0,2251	-0,231	1,020
0,2258	-0,234	1,023
0,2265	-0,237	1,027
0,2272	-0,239	1,030
0,2279	-0,243	1,034
0,2286	-0,245	1,037
0,2293	-0,248	1,041
0,2300	-0,251	1,044
0,2307	-0,254	1,048
0,2314	-0,257	1,051
0,2321	-0,260	1,055
0,2328	-0,263	1,058
0,2335	-0,266	1,062
0,2342	-0,268	1,065
0,2349	-0,270	1,069

Tabela 11: Flutuação da concentração das espécies químicas na mistura $Sxx(0)_{Diss}$ obtidas nesta dissertação, obtidas por Koga e colaboradores $Sxx(0)_K$, obtidas por Nishikawa $Sxx(0)_N$ a partir de experimentos de SAXS e para um Sistema Ideal $Sxx(0)_{ID}$.

Fração em mol do etanol	$Sxx(0)_{Diss}$	$Sxx(0)_K$	$Sxx(0)_{SAXS}$	$Sxx(0)_{ID}$
0,0093	0,010	0,01	0	0,0093
0,0104	0,011	0,02	0,048	0,0098
0,0116	0,012	0,02	0,086	0,0102
0,0127	0,013	0,03	0,152	0,0106
0,0138	0,014	0,04	0,18	0,0110
0,0150	0,015	0,05	0,243	0,0115
0,0161	0,016	0,06	0,32	0,0119
0,0173	0,017	0,07	0,404	0,0123
0,0184	0,018	0,07	0,504	0,0127
0,0195	0,018	0,08	0,723	0,0131
0,0206	0,019	0,09	1	0,0136
0,0218	0,020	0,10		0,0140
0,0229	0,021	0,12		0,0144
0,0240	0,022	0,13		0,0148
0,0251	0,023	0,14		0,0152
0,0262	0,024	0,15		0,0156
0,0273	0,025	0,16		0,0161
0,0284	0,026	0,18		0,0165
0,0296	0,027	0,19		0,0169
0,0307	0,028	0,20		0,0173
0,0318	0,029	0,22		0,0177
0,0329	0,030	0,23		0,0181
0,0340	0,031	0,25		0,0185
0,0350	0,032	0,27		0,0189
0,0361	0,033	0,28		0,0194
0,0372	0,034	0,29		0,0198
0,0383	0,035	0,31		0,0202
0,0394	0,036	0,35		0,0206
0,0405	0,037	0,38		0,0210
0,0416	0,037	0,41		0,0214
0,0426	0,038	0,44		0,0218

0,0437	0,039	0,47		0,0222
0,0448	0,040	0,50		0,0226
0,0459	0,041	0,53		0,0230
0,0469	0,042	0,56		0,0234
0,0480	0,043	0,59		0,0238
0,0491	0,044	0,63		0,0242
0,0501	0,045	0,67		0,0246
0,0512	0,046	0,72		0,0250
0,0522	0,047	0,78		0,0254
0,0533	0,048	0,83		0,0258
0,0543	0,049	0,85		0,0262
0,0554	0,050	0,88		0,0266
0,0564	0,051	0,90		0,0270
0,0575	0,052	0,91		0,0274
0,0585	0,053	0,92		0,0278
0,0596	0,053	0,94		0,0282
0,0606	0,054	0,95		0,0286
0,0616	0,055	0,97		0,0290
0,0627	0,056	0,98		0,0293
0,0637	0,057	0,99		0,0297
0,0647	0,058	1,00		0,0301
0,0658	0,059			0,0305
0,0668	0,060			0,0309
0,0678	0,061			0,0313
0,0688	0,062			0,0317
0,0699	0,063			0,0321
0,0709	0,064			0,0325
0,0719	0,065			0,0328
0,0729	0,066			0,0332
0,0739	0,067			0,0336
0,0749	0,068			0,0340
0,0759	0,069			0,0344
0,0769	0,070			0,0348
0,0779	0,071			0,0351
0,0789	0,072			0,0355
0,0799	0,073			0,0359
0,0809	0,074			0,0363
0,0819	0,075			0,0367
0,0829	0,076			0,0370

0,0839	0,078			0,0374
0,0849	0,079			0,0378
0,0859	0,080			0,0382
0,0868	0,081			0,0385
0,0878	0,082			0,0389
0,0888	0,083			0,0393
0,0898	0,084			0,0397
0,0908	0,086			0,0400
0,0917	0,087			0,0404
0,0927	0,088			0,0408
0,0937	0,089			0,0412
0,0946	0,090			0,0415
0,0956	0,092			0,0419
0,0966	0,093			0,0423
0,0975	0,094			0,0426
0,0985	0,095			0,0430
0,0994	0,097			0,0434
0,1004	0,098			0,0437
0,1014	0,099			0,0441
0,1023	0,100			0,0445
0,1033	0,102			0,0448
0,1042	0,103			0,0452
0,1051	0,104			0,0456
0,1061	0,106			0,0459
0,1070	0,107			0,0463
0,1080	0,109			0,0467
0,1089	0,110			0,0470
0,1099	0,111			0,0474
0,1108	0,113			0,0477
0,1117	0,114			0,0481
0,1127	0,116			0,0485
0,1136	0,117			0,0488
0,1145	0,119			0,0492
0,1154	0,121			0,0495
0,1164	0,122			0,0499
0,1173	0,124			0,0502
0,1182	0,125			0,0506
0,1191	0,127			0,0509
0,1200	0,129			0,0513

0,1209	0,130			0,0517
0,1219	0,132			0,0520
0,1228	0,134			0,0524
0,1237	0,136			0,0527
0,1246	0,138			0,0531
0,1255	0,139			0,0534
0,1264	0,141			0,0538
0,1273	0,143			0,0541
0,1282	0,145			0,0545
0,1291	0,147			0,0548
0,1300	0,149			0,0552
0,1309	0,151			0,0555
0,1318	0,153			0,0558
0,1326	0,155			0,0562
0,1335	0,157			0,0565
0,1344	0,159			0,0569
0,1353	0,161			0,0572
0,1362	0,163			0,0576
0,1371	0,165			0,0579
0,1380	0,167			0,0582
0,1388	0,169			0,0586
0,1397	0,171			0,0589
0,1406	0,173			0,0593
0,1415	0,175			0,0596
0,1423	0,177			0,0599
0,1432	0,180			0,0603
0,1441	0,182			0,0606
0,1449	0,184			0,0610
0,1458	0,186			0,0613
0,1467	0,189			0,0616
0,1475	0,191			0,0620
0,1484	0,193			0,0623
0,1492	0,195			0,0626
0,1501	0,198			0,0630
0,1510	0,200			0,0633
0,1518	0,202			0,0636
0,1527	0,205			0,0640
0,1535	0,207			0,0643
0,1543	0,210			0,0646

0,1552	0,212			0,0650
0,1560	0,215			0,0653
0,1569	0,217			0,0656
0,1577	0,220			0,0659
0,1586	0,222			0,0663
0,1594	0,225			0,0666
0,1602	0,227			0,0669
0,1611	0,230			0,0673
0,1619	0,232			0,0676
0,1627	0,235			0,0679
0,1636	0,238			0,0682
0,1644	0,240			0,0686
0,1652	0,243			0,0689
0,1661	0,246			0,0692
0,1669	0,249			0,0695
0,1677	0,251			0,0699
0,1685	0,254			0,0702
0,1693	0,257			0,0705
0,1702	0,260			0,0708
0,1710	0,263			0,0711
0,1718	0,266			0,0715
0,1726	0,269			0,0718
0,1734	0,271			0,0721
0,1742	0,274			0,0724
0,1750	0,277			0,0727
0,1758	0,280			0,0730
0,1766	0,283			0,0734
0,1774	0,286			0,0737
0,1782	0,289			0,0740
0,1790	0,292			0,0743
0,1798	0,295			0,0746
0,1806	0,298			0,0749
0,1814	0,301			0,0752
0,1822	0,304			0,0756
0,1830	0,307			0,0759
0,1838	0,310			0,0762
0,1846	0,313			0,0765
0,1854	0,316			0,0768
0,1862	0,319			0,0771

0,1869	0,322			0,0774
0,1877	0,326			0,0777
0,1885	0,329			0,0780
0,1893	0,332			0,0783
0,1901	0,335			0,0786
0,1908	0,338			0,0790
0,1916	0,341			0,0793
0,1924	0,344			0,0796
0,1932	0,347			0,0799
0,1939	0,350			0,0802
0,1947	0,353			0,0805
0,1955	0,356			0,0808
0,1962	0,358			0,0811
0,1970	0,361			0,0814
0,1978	0,364			0,0817
0,1985	0,367			0,0820
0,1993	0,370			0,0823
0,2001	0,373			0,0826
0,2008	0,376			0,0829
0,2016	0,379			0,0832
0,2023	0,382			0,0835
0,2031	0,385			0,0838
0,2038	0,388			0,0841
0,2046	0,391			0,0844
0,2053	0,394			0,0847
0,2061	0,396			0,0850
0,2068	0,399			0,0853
0,2076	0,402			0,0856
0,2083	0,405			0,0859
0,2091	0,408			0,0862
0,2098	0,411			0,0865
0,2105	0,414			0,0867
0,2113	0,417			0,0870
0,2120	0,420			0,0873
0,2128	0,423			0,0876
0,2135	0,426			0,0879
0,2142	0,428			0,0882
0,2150	0,431			0,0885
0,2157	0,434			0,0888

0,2164	0,437			0,0891
0,2172	0,440			0,0894
0,2179	0,443			0,0896
0,2186	0,445			0,0899
0,2193	0,448			0,0902
0,2201	0,451			0,0905
0,2208	0,454			0,0908
0,2215	0,457			0,0911
0,2222	0,459			0,0914
0,2229	0,462			0,0917
0,2236	0,465			0,0919
0,2244	0,467			0,0922
0,2251	0,470			0,0925
0,2258	0,473			0,0928
0,2265	0,475			0,0093
0,2272	0,478			0,0098
0,2279	0,480			0,0102
0,2286	0,483			0,0106
0,2293	0,485			0,0110
0,2300	0,488			0,0115
0,2307	0,490			0,0119
0,2314	0,493			0,0123
0,2321	0,495			0,0127
0,2328	0,497			0,0131
0,2335	0,500			0,0136

Tabela 12: Flutuação do volume em extensão para o sistema água-etanol v_δ . Flutuação do volume em amplitude para o sistema água-etanol v_δ .

Fração em mol do etanol	v_Δ	$v_\delta / \text{K MPa}^{-1}$
0,0030	0,0609	0,1158
0,0042	0,0605	0,1103
0,0082	0,0595	0,1101
0,0119	0,0586	0,1103
0,0158	0,0577	0,1051
0,0184	0,0571	0,1059
0,0219	0,0563	0,1029
0,0255	0,0556	0,1081
0,0279	0,0551	0,1029
0,0315	0,0545	0,0999
0,0366	0,0536	0,1063
0,0392	0,0531	0,1011
0,0439	0,0524	0,1073
0,0483	0,0518	0,1046
0,0516	0,0513	0,1021
0,0559	0,0508	0,1044
0,0600	0,0503	0,1039
0,0652	0,0498	0,1034
0,0679	0,0495	0,1019
0,0722	0,0491	0,1016
0,0801	0,0484	0,0972
0,0840	0,0482	0,0999
0,0879	0,0479	0,1029
0,0926	0,0476	0,0974
0,0958	0,0474	0,1021
0,1006	0,0472	0,1031
0,1111	0,0467	0,0994
0,1225	0,0464	0,1039
0,1296	0,0463	0,1021
0,1402	0,0461	0,1056
0,1510	0,0460	0,1083
0,1601	0,0460	0,1106
0,1703	0,0461	0,1130
0,1800	0,0462	0,1113
0,1903	0,0463	0,1197
0,1996	0,0464	0,1197
0,2269	0,0469	0,1267

0,2502	0,0474	0,1311
0,2745	0,0479	0,1368
0,3009	0,0484	0,1440
0,3500	0,0491	0,1507
0,4034	0,0494	0,1601
0,4501	0,0495	0,1743
0,4980	0,0493	0,1832
0,5501	0,0489	0,1906
0,5998	0,0484	0,1996
0,6489	0,0480	0,2125
0,6967	0,0476	0,2206
0,7475	0,0474	0,2241
0,7996	0,0473	0,2382
0,8484	0,0474	0,2479
0,8993	0,0474	0,2524
0,9503	0,0474	0,2675
1,0000	0,0472	0,2769

Tabela 13 : Temperatura T , efeito limite do etanol na energia livre de Gibbs de solvatação da água, efeito limite do etanol na entropia (multiplicada pela T) de solvatação da água, efeito limite do etanol na entalpia de solvatação da água, número médio de moléculas de água em excesso em torno de uma molécula de água menos o número médio de moléculas d'água em excesso em torno de uma molécula de etanol à diluição infinita em função da temperatura.

Temperatura/ K	Efeito limite do etanol na energia livre de Gibbs de solvatação da água / kJ mol^{-1}	Efeito limite do etanol na entropia (multiplicada pela T) de solvatação da água / kJ mol^{-1}	Efeito limite do etanol na entalpia de solvatação da água / kJ mol^{-1}	$\left(\frac{1}{V_{m,w}}\right) G_{ww}^0 - G_{ws}^0$
278,15	4,779	5,535	10,314	0,00207
288,15	4,926	5,393	10,320	0,00206
298,15	5,093	5,224	10,317	0,00205
308,15	5,257	5,070	10,328	0,00205
318,15	5,446	5,006	10,452	0,00206
328,15	5,633	4,901	10,534	0,00206

5.2 Apêndice B – Correspondência Pessoal

Correspondência entre Ben-Naim e Marcelo

Marcelo para Ben-Naim

Hello professor Ben-Naim, my name is Marcelo Silvano de Camargo and I`m a Brazilian. Lately, I`ve been reading your books and I agree with your interpretation of KB integrals, but I have a question: is there any valid interpretation based on the KB theory for a binary solution considered as a closed system ? By the way, have you noticed the coefficients corresponding to the Redlich-Kister polynomial for the water-ethanol excess Gibbs energy on Marcus' book are probably wrong ? I mean, if you compare this energy with others from the literature, you will notice that its values are probably wrong, and more , its probable cause was just a simple change of the sign of one or two coefficients. I say that because it could explain (or at least, partially explain) why the KB integrals for the water-ethanol system that you obtained in the article that you used Marcus ' information is so different when compared to the one that you obtained in 1977.(I know Guggenheim's data is not so dense as you stressed, but please, if you just check my observation, you will discover that the change of the coefficients affected the results, making the affinity between water molecules to have a peak with a enormous magnitude and in a region too rich in ethanol, for example). Anyway, thank you very much and I'd like to say that I really enjoyed your books and papers.

Ben-Naim para Marcelo

Dear Marcelo,

Thanks for reading my books and thanks for enjoying reading them. Regarding your questions. I think one can interpret the KBI in a closed system, but one should be very careful. I have written on that in my new book on "Water" that was just released (See chapter 1 and Appendix C). Regarding Marcus book, I found many conceptual errors there (as well as in other of his publications where he calculated the excess KBI, following Matteoli...). I do not remember the specific point you mentioned, but I trust that you are right. Regarding water- alcohol systems, I agree that there are serious discrepancies between different calculations. at the moment I cannot check that because I am writing three books simultaneously. May I ask in which field you are working?

All the best

Arieh

Jerusalem, 91904

Israel

Marcelo para Ben-Naim

Dear professor Ben-Naim,

It's Marcelo from Brazil again. I know you must be very busy so I'll try to be as much as succinct as I can and maybe my question can somehow be interesting to you (as I think it is). Well, here's what happened: when I was reading your book *Solvation Thermodynamics* I noticed that you expected the initial values for the Solvation Gibbs Energy of water in water-ethanol mixtures should not make the Solvation Gibbs Energy of water less negative (when compared to pure water), because ethanol at very low concentrations (according to previous studies done by you) promotes a stabilizing effect on the structure of water. Even though you made some approximations to calculate the Solvation Gibbs Energy, suppose that those values are at least qualitatively reliable, I mean, the water Solvation Gibbs Energy of water in water-ethanol mixtures does possess a monotonic behavior. What would be the explanation? Here's my hypothesis: What if that stabilizing effect occurred just "near" the ethanol molecules (iceberg formation?), but at the same time the hydrogen bond away from the ethanol molecule is reduced, as some scientists claim (for example, Yoshikata Koga)? I think that, at least qualitatively again, this model could explain the increase of the hydrophobic interaction at very low ethanol concentrations (due to the local stabilizing effect) and at the same time due to the reduced hydrogen bond occurrence probability away from that locus, it could account for the unexpected (positive) values of the Solvation Gibbs Energy of water in water-ethanol mixtures. Do you think that this explanation is plausible? Thank you very much.

Marcelo S. de Camargo (Unicamp-IQ-Brazil)

Ben-Naim para Marcelo

Dear Marcelo,

Thanks for writing to me. I generally agree with you about the changes of the hydrophobic interactions due to small changes of alcohol. I have thought about such problems long ago.

There are some discussions on hydrophobic and hydrophilic interactions in my new book the was just released "Molecular Theory of water and Aqueous Solutions"

I am now working on several books simultaneously and these are not related to solutions.

Are you doing progress in your research?

In which city are you, I wish one day to travel to Brazil and other places in South America.

All the best

Arieh

Correspondência entre Koga e Marcelo

Marcelo para Koga

Dear professor Koga,

My name is Marcelo Silvano de Camargo and I'm a chemistry graduate student at Universidade de Campinas (Unicamp), Brazil. First of all, I'd like to say that I read your book "Solution Thermodynamics" and I'm really convinced that your "differential approach" is a valuable tool to understand the "mixing schemes" occurring in many different types of solutions. Indeed, I've been exchanging some e-mails with professor Perera (from France) and Ben-Naim (from Israel) about some concepts involving liquid solutions and this time I'd like to ask you a question about the concept of the coarse grain in a (liquid) solution (according to your book). Specifically I mean, when you define a coarse grain to treat fluctuations in the response functions, isn't it conceptually identical or at least similar to define a grand-canonical ensemble average? In my opinion, if I (mentally) sub-divide the solution into constant volumes (although, in principle, of unknown magnitudes), large enough to contain an average number of species to compute fluctuations, with constant temperature and chemical potentials, I think this very similar to your concept of coarse-graining the system. Do you think my idea of similarity between your definition of a coarse grain and a grand-canonical ensemble average is correct? Anyway, thank you very much, professor Koga.

Marcelo S. de Camargo
Campinas, Brazil.

Koga para Marcelo

Thanks for your interest in my work and the book.

Being an experimentalist I am not sure I understand your question fully. I dwell in the Gibbs variable system (p, T, n_i) and in considering the coarse grain to compute the local S or V value, I have to fix p, T , and n_i , and let S and V to take the local value and to fluctuate. The trouble with the Gibbs ensemble is that the independent variables are not clean; i. e. p and T are intensive quantities but n_i is not. Perhaps, the system of (p, T, μ_i) would be the best. Now your system is (V, T, μ_i), isn't it? In that sense, your coarse grain and mine are not identical. But similar, perhaps, but in what sense?

Hope that I did not miss your point.

It's just so happened that Aurelien Perera was here, and together with our resident expert, Gren Patey, we are trying to provide a basic theoretical background to the so-called Koga Line. Perhaps, you would like to ask these theoretical experts as well.

Yoshikata Koga

Department of Chemistry

The University of British Columbia

Marcelo para Koga

Dear professor Koga,

First of all, thank you very much for your attention. In the second place, you didn't miss my point. By the way, your system (p , T , number of particles) and my system (V , T , chemical potentials) are similar in the sense that depending on your interest you may choose which system is more adequate. For example, it is possible to calculate fluctuations of S and V with yours, but it's not possible to calculate, for example, the fluctuations in the number of components (it is fixed in your system, then in your book, you allow the target component to fluctuate to make the calculation feasible), but this calculation is possible with my system. I say this, because I'm following a suggestion in your book and I'm exploring the relationship between the derivatives of the Kirkwood-Buff integrals (and of course, the third derivatives of Gibbs energy involved in the process) and the mixing schemes of some aqueous solutions of alcohols (in a model-free context). Kirkwood-Buff integrals were derived originally in an open system and fixing the number of particles would cause some trouble with the correct interpretation of the results. That's why I've been disturbing you and professor Perera with some e-mails and as there is nobody in Brazil working in this field, I'm really happy that you and mister Perera answered my questions.

Marcelo S. de Camargo.

Koga para Marcelo

Thanks for your reply. I would be interested in your development, particularly calculating derivatives of K-G integrals. Good luck!

Yoshikata Koga

Department of Chemistry

The University of British Columbia

Correspondência entre Perera e Marcelo

Marcelo para Perera

Dear professor Perera, my name is Marcelo Silvano de Camargo and I study chemistry at The State University of Campinas (UNICAMP), Brazil. I would appreciate if you could answer a question about your paper "Kirkwood-Buff integrals of aqueous alcohol binary mixtures", J Chem Phys. 2006 Mar 28;124(12):124515.). I sincerely believe that your molar fractions X corresponding to the so called factor D of the alcohols solutions are in fact the WATER MOLAR FRACTIONS, so the graphics are indeed "the specular image in relation to the vertical axis" of the ones they intended to represent and the value of the smallest X 's are closer to 1 than to zero, as exposed in your paper. My arguments are better explained in a document annexed to this e-mail and I certainly would be very happy if you could check this point and clear my doubt.

Thank you very much,

Marcelo S. de Camargo. (Campinas, Brazil)

Perera para Marcelo

Hi,

The x-abcissas are **always** that of the respective alcohols. I could not open your dox file, I am using a Linux environment and it does not know how to open this file. Whatever your argument could possibly be, they are most certainly wrong and you should probably check again you credo.

Best regards

Aurélien Perera

Marcelo para Perera

Hello professor Perera, I sent you an e-mail sometime ago asking you about the correct molar fractions X presented on your paper "**Kirkwood-Buff integrals of aqueous alcohol binary mixtures**", *J Chem Phys.* 2006 Mar 28;124(12):124515. As you suggested I checked my credo and I can see now that your calculations are completely correct, but what confused me is that the data for the vapor-pressure for the water-ethanol system that I was analysing was wrong, probably because of the type of the fitting equation used for obtaining it. I bought Hu's paper so I could have access to the data you used in your paper, but that kind of information is only accessible in a kind of unpublished data deposit, and I'm having some trouble to get it. So I'd like to know if you could provide me the vapor pressure versus the liquid composition of the ethanol-water system if you still process this kind of information. Anyway, I could pay for it if there's some kind of copyright issues involved. Thanks again.

Marcelo Silvano de Camargo
(Brasil-Unicamp)

Perera para Marcelo

The only data that was available at the time of the paper is that from Koga's paper, that I attach for you here. From this paper you can get the excess chemical potentials by scanning the data, like I did (I used g3data a free figure-scanning program). I don't need pressures, but you can get them by numerically integrating the chem-pot data, can't you?

As a side note, I advise you very strongly **against** fitting any of this data if you are interested in correct physics. This is because there is lots of structural re-organisation going on in these

mixture when adding one component into water, and only the experimental data captures these changes. If you just want gross behaviour then fit is admissible. But then beware when

interpreting such data.

best,

Aurélien

Correspondência entre Shulgin, (Ruckenstein) e Marcelo

Shulgin e (Ruckenstein) para Marcelo

Dear Mr. Marcelo Silvano de Camargo,

Please find our reply to your e-mails as a WordDoc file.

Sincerely yours,

Ivan Shulgin

Dear Mr. Marcelo Silvano de Camargo,

My name is Ivan Shulgin and I am the author of the paper you referred (J. Phys. Chem. B 1999, 103, 2496- 2503). Prof. Ruckenstein asked me to reply to your e-mails.

First, thank you for your interest in our work. Second, sorry for the delay in our reply.

Third, it is a relatively old paper (it was done 11 years ago) and I don't have all the numerical calculations available. However, I can outline a procedure for the estimation of the uncertainty in the limiting value of $\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{ii}$ (eq. 10 of above paper).

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} G_{ii} = RTk_{T,j}^0 + V_j^0 - 2V_i^\infty - V_j^0 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_i=0} \quad (10)$$

It is clear that a major source of the uncertainty comes from $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_i=0}$, however,

the uncertainty in V_i^∞ can also have an important contribution because in some systems

V_i^∞ cannot be evaluated very accurately. But, let's speak about the derivative

$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_i=0}$. We estimated this derivative from vapor-liquid equilibrium data (Ref. 35

for methanol-water). The quality of vapor-liquid equilibrium data is most important: 1)

how is this data accurate?, 2) HOW MANY POINTS are available in the dilute region (0-

5 % mol.), 3) How many points from the dilute region should be used for correlation (see

next)? The second important question is related to the correlation equations: Which

equation can be used for extrapolation of vapor-liquid equilibrium data into infinite

dilution and for the calculation of the derivative $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_i=0}$? Possible options are 1)

linear equation, 2) quadratic equation, 3) polynomial equation, usually with n=3, 4) the

Wilson equation, 5) NRTL equation. All these option are not ideal. For example, the

linear equation is a good choice when you have a lot of points in the dilute region and so

on. We carried out this procedure for all these options and we obtained A number of

values and our estimation of that uncertainty was based on these values.

One should also take into account that $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_i=0}$ cannot be more accurate than

the activity coefficient at infinite dilution (see for example J. Gmehling, J. Menke, M. Schiller, D. Tiegs, A. Medina, M. Soares, J. Bastos, P. Alessi, I. Kikic "Activity Coefficients at Infinite Dilution", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. IX, Frankfurt 1986).

This is my reply on your question. Please don't hesitate to ask me any additional questions if you will have them.

Sincerely yours,

Ivan Shulgin.

P. S. By the way, our book with Prof. Ruckenstein was recently published by Springer Verlag (E. Ruckenstein and I. Shulgin, Thermodynamics of Solutions: From Gases to Pharmaceutics to Proteins, 348 pages, Springer (New York), 2009). In this book you can find a lot of material regarding the Kirkwood-Buff theory. Maybe this book is available in library of your University.

6. Bibliografia

1. S. Arrhenius, *Theories of Solutions*, Oxford U.P., Londres, 1912.
2. H.C. Jones, *The Nature of Solution*, D. Van Nostrand Company, Nova Iorque, 1917.
3. M. Kaji, *D. I. Mendeleev's Concepts of Chemical Elements and The Principles of Chemistry*, *Bull. Hist. Chem.*, **27** (2002) 4-16.
4. J. R. Rowlinson; F. L. Winton; "Liquids and Liquids Mixtures". 3rd ed., p. 174, Butterworths, London. 1982.
5. Kaji, M.; "D. I. Mendeleev's Concepts of Chemical Elements and The *Principles of Chemistry*"; *Bull. Hist. Chem.*, **27** (2002) 4-16.
6. Mendeleev, D. I.; "Principles of Chemistry part 1", P. F. Collier and Son, New York. 1901.
7. S. Dixit; J. Crain; , W. C. K Poon; J.L Finney; A. K Soper ; "Molecular segregation observed in concentrated alcohol-water solution", *Nature*, **416** (2002) 829-831.
8. J. M Haile; G. A. Mansoori, (editors); "Molecular-Based Study of Fluids", p.3, American Chemical Society, Advances in Chemical Series 204, Washington D. C.. 1983.
9. L. Rorenfeld; "Classical Statistical Mechanics (Notas de Aulas CBPF-1953)"; p. 2, Editora Livraria da Física/CBPF .São Paulo. 2005.
10. A. Ben-Naim; "Molecular Theory of Solutions". Oxford University Press. Chennai. 2006.
11. Y. Koga, *Mixing Schemes in Aqueous Solutions of Nonelectrolytes: A Thermodynamic Approach*, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100 (13), pp 5172–5181.

12. Y. Koga, *Solution Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
13. J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 774–777.
14. A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4884 (1977).
15. A. Ben-Naim, *Statistical Thermodynamics for Chemists and Biochemists*, Plenum Press, New York, 1992.
16. E. Matteoli; L.J. Leppori, *J.Chem.Phys.*, **80** ,2856 (1984).
17. A. Perera; F. Sokolic; L. Almásy; P. Westh; Y. Koga, *J. Chem. Phys.*, **124**, 124515 (2006).
- 18.Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, Wiley, Inc.,N.Y.,1988.
19. A.Ben-Naim, AM. Navarro J. M. Leal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 2451 – 2460
20. A.Ben-Naim, *Solvation Thermodynamics* , Plenum Press , N.Y.,1987 pg35
21. A.Ben-Naim, P. Milan, I. Nezbeda, *J. Chem. Phys.*, **118**, 6446 (2003).
22. A.Ben-Naim, *J. Sol. Chem.*, **30**, 475 (2001).
23. I. L. Shulgin ; E. Ruckenstein; *J. Phys. Chem. B*, **112** , 5876 (2008).
24. I. L. Shulgin ; E. Ruckenstein; *J. Phys. Chem. B***2006**, *110*, 12707
25. A.Ben-Naim, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 2896
26. A.Ben-Naim, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111* (11), p 3072
27. I. L. Shulgin ; E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103* (13), pp 2496–2503
28. Debenedetti , P. G.; Kumar, S. K. *AIChE J.*, 1986, 32, 1253.
- 29.Hepler ,L.G. *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 4613–4617.
30. A.Ben-Naim, *J. Chem. Phys.*, **128**, 234501 (2008).

31. M. C. A. Donkersloot, *J. Sol. Chem.*, **8**, 293 (1979).
32. Kell, S. G. *J. Chem. Eng. Data.*, **20**(1), 97-105 (1975).
33. M. J. Blandamer, J. Burgess, A. Cooney, H. J. Cowles; I. M. Horn, K. J. Martin, K. W. Morcom, P. Warrick Jr, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2209 (1990).
34. Y. Marcus, *Solvents and Solvent Mixtures: Properties and Selective Solvation*, Marcel Dekker, Inc., 2002.
35. R.C. Phutela; Z.S. Kooner; D.V. Fenby, *Aust. J. Chem.*, **32**, 197 (1979).
36. J. Hu; C.A. Haynes; A. H. Y. Wu; C. M. W. Cheung; M. M. Chen; E.G.M. Yee; T. Ichioka; K. Nishikawa; P. Westh; Y. Koga, *Can. J. Chem.*, **81**, 141 (2003).
37. T. De Donder, *Leçons de Thermodynamique et de Chimie-Physique*, Gauthier-Villars, Paris, 1920.
38. F. Franks; D.J. D. Ives, *Quart. Rev.*, **20**, 1 (1966).
39. A. L. Zaitsev; Y. M. Kessler; M. G. Kiselev; A.V. Gerasimov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **60**, 762 (1986).
40. L. Almásy; L. Cser; G. Jancsó, *J. Mol. Liquids*, **101**, 89 (2002).
41. Barker, J.A., *Aust. J. Chem.*, **6**, 207 (1953).
42. Boissonnas, C. G., *Helv Chim. Acta.*, **6**, 207 (1953).
43. D. Pecar; V. Dolecek, *Fluid Phase Equilibria*, **230**, 36 (2005).
44. J. Hu; C.A. Haynes; A. H. Y. Wu; C. M. W. Cheung; M. M. Chen; E.G.M. Yee; T. Ichioka; K. Nishikawa; P. Westh; Y. Koga, *Can. J. Chem.*, **81**, 141 (2003).
45. R.C. Phutela; Z.S. Kooner; D.V. Fenby, *Aust. J. Chem.*, **32**, 197 (1979).
46. D. A. Jonah, S. |R. M. Ellis, *J. Appl. Chem.*, **15**, 151 (1965).

47. E. A. Guggenheim , *Thermodynamics : An advanced treatment for Chemists and Physicists*, Elsevier, Amsterdã, 1967 .
- 48 K. Kojima; S. Zhang; T. Hiaki , *Fluid Phase Equilibria*, **131**, 145-179, (1997).
49. B. Y. Okamoto; R. H. Wood; P. T. Thompson, *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, **74**, 1990 (1978).
50. L. Nord; E. T. Tucker ;S.D. Christian, *Journal of Solution Chemistry*, **13**, 869 (1984).
51. C.U.Linderstroem-Lang; F. Vaslow, *J. Phys. Chem.*,**72**, 2645 (1968).
52. R.B.Tôrres, Efeito da Hidratação Hidrofóbica e da Interação Hidrofóbica sobre o Volume Molar em Excesso de Soluções Líquidas Binárias de Água-Álcool a Diferentes Temperaturas e à Pressão Atmosférica : Estudo Experimental e Modelagem, Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, Campinas, Maio 2004.
- 53.G C. Benson , O. Kiyohara, *J. Solution. Chem.*,**72**, 2645 (1968).
- 54.C. G. Boissonnas , *Helv. Chem Acta.*,**22**, 541(1939).
- 55.M. J.Costigan, L. J. Hodges, K.N. Marsh,C. W. Tuxford. , *Aust. J. Chem.*,**33**, 2103 (1980).
56. K.N. Marsh, A. E. Richards, , *Aust. J. Chem.*,**33**,2121 (1980).
57. Y. Koga, *Can. J. Chem.*, **81**, 150-155 (2003).
58. K. Nishikawa, T. Iijima, *J. Phys. Chem.*,**93**, 97 (1991).
- 59 R. S. Hansen, F. A. Miller *J. Phys. Chem.*,**58**, 193 (1954).
60. S.D. Christian ,T. Tucker, L. Nord, *J. Solution. Chem.*,**13**, 869 (1984).
61. W. G.McMillan Jr., J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **13**, 278 (1945).
62. 16. E. Matteoli, L.J. Leppori, *J.Chem.Phys.*, **86** ,2994 (1982).
63. J.B.Ott, C.E.Stouffer, G.V. Cornett, B.F. WoodField, R.C.Wirrthlin, J. J. Christensen, U. K. Deiters, *J.Chem.Thermodynamics.*, **86** ,2994 (1982).

64. Y. Koga, *Can. J. Chem.*, **18**, 1 (1986).

65. H. E. Stanley, J. Teixeira, *J. Chem. Phys.*, **73**, 3404 (1980).