



1150060829

 IQ
T/UNICAMP T636e

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**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**

Aluno: Ricardo Belchior Tôrres

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe

Co-orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Campinas - São Paulo

Maiο 2004

UNIDADE	<u>EL</u>
Nº CHAMADA	<u>T/UN/0000</u>
	<u>T636e 1</u>
V	EX
TOMBO BC/	<u>60829</u>
PROC.	<u>16-117-04</u>
C	☐
D	☒
PREÇO	<u>11,00</u>
DATA	<u>18-11-04</u>
Nº CPD	

Bib Id 332328

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

T636e

Tôrres, Ricardo Belchior.

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 / Ricardo Belchior Tôrres. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Pedro Luiz Onófrio Volpe

Co-orientador: Artur Zaghini Francesconi

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Volume em excesso. 2. Soluções binárias.
3. Experimental. 4. Modelagem. I. Volpe, Pedro Luiz Onófrio. II. Francesconi, Artur Zaghini.
III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

``A presunção vã de entender as coisas não pode ter outra base que o não entender nada. Pois, qualquer um que tenha experimentado pelo menos uma vez o entendimento perfeito de uma única coisa, e tenha verdadeiramente apreciado como o conhecimento é atingido, vai reconhecer a infinidade de outras verdades sobre as quais ele não conhece nada''

(Galileu Galilei)

``...a universidade deve ser um organismo e não uma colônia de organismos, não um conglomerado .Que ela atue como atua uma grande orquestra para obter uma sinfonia. Se os músicos tocassem cada um isoladamente, jamais se obteria o efeito de uma sinfonia.''

(Zeferino Vaz)

Com Amor

À Mila, João Ricardo e Luiz Felipe

Aos meus pais, irmãos, cunhados e sobrinhos

À Elmira, em memória

AGRADECIMENTOS

Ao longo deste trabalho expresso minha eterna gratidão a Deus pela oportunidade de viver. À minha família, sem a qual esta jornada da minha vida jamais teria sido concluída. O meu eterno agradecimento ao meu grande amigo, incentivador e orientador Professor Pedro Volpe, por fazer este trabalho científico se transformar em uma grande e verdadeira amizade. Ao Professor Francesconi pela amizade, incentivo e ensinamentos ao longo desses anos e por ter aceito o convite de participar deste trabalho. Ao grande amigo Márcio Nagamachi pela amizade e pelas valiosas e fundamentais contribuições nesta tese. Aos meus amigos da UNICAMP e da FEI pela motivação ao longo desses anos. Com receio de cometer algum esquecimento, prefiro não citar nomes. Aos professores, funcionários e técnicos do Instituto de Química e da Faculdade de

Engenharia da Unicamp. Aos meus alunos, elemento chave no processo ensino-aprendizagem. Aos professores Adalberto Bassi, Celso Bertran, Edvaldo Sabadini, Elias Basile, João Alexandre Pereira, Francisco Pessine e Sandra Cruz por aceitarem o convite de participar da banca examinadora. Por fim agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro em grande parte deste trabalho.

SÚMULA CURRICULAR

Formação

2004 - DOUTOR EM CIÊNCIAS

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Unidade: Instituto de Química, Departamento de Físico-Química

1998 - MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Unidade: Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos.

1993 - ENGENHEIRO QUÍMICO

Instituição: Universidade Federal do Ceará – UFC.

Unidade: Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química.

Experiência Profissional

FEI - Departamento de Engenharia Química

Professor Assistente II – 2000

Professor Assistente I – 2002

Disciplinas Ministradas: QC211 e NQ311 – Química Geral, NQ221 e QC321- Química Tecnológica, QC312 - Química Geral II, NG714 – Termodinâmica e Transmissão de Calor IV , QC834 – Físico-Química

UNICAMP – 2º semestre de 2002

Programa de Estágio à Docência / PED I – Instituto de Química

Disciplina Ministrada: QF 632 – Físico-Química Experimental I

Atividades Administrativas

Representante do corpo docente, na categoria de professor Assistente I, no Conselho de Ensino, Pesquisa e Extensão (CEPEX) do Centro Universitário da FEI, (2003-2004, 2004-2005), eleito pelo corpo docente por votação direta.

Representante discente na Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, (1997-1998), eleito pelo corpo discente por votação direta.

Participação em Projetos Científicos

1. FAEP (Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa) - UNICAMP
Pró-Reitoria de Pesquisa/FAEP – 005-2003
Termo de Auxílio – 519.292
Solicitação nº 482/03
Ofício nº 025/03
2. FAEP (Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa) - UNICAMP
Pró-Reitoria de Pesquisa/FAEP – 005-2002
Termo de Auxílio – 519.292
Solicitação nº 317/02
Ofício nº 030/2002

3. FAEP (Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa) - UNICAMP
Pró-Reitoria de Pesquisa/FAEP – 005-2001
Termo de Auxílio – 519.292
Solicitação nº 030/01
Ofício nº 018/2001
4. FAEP (Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa) - UNICAMP
Pró-Reitoria de Pesquisa/FAEP – 005-2000
Termo de Auxílio – 519.292
Solicitação nº 422/00
Ofício nº 038/2000

Afiliações

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

SBQ (Sociedade Brasileira de Química)

EMLG / JMLG (European and Japanese Molecular Liquids Group)

Participação em Congressos Internacionais

1. 28th IUPAC International Conference on Solution Chemistry (ICSC), Debrecen, Hungria, 23-28 Agosto, (2003).
2. Thermodynamics Conference 2003: Thermodynamics and Statistical Mechanics with Industrial Applications, Universidade de Cambridge, Cambridge, Inglaterra, 9-11 Abril, (2003).
3. NATO-ASI Summer School – Advanced Study Institute on the Physical Chemistry of Liquids Entitled: Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations, Rhodes, Grécia, 7-15 Setembro, (2002).
4. 17th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT), including Laehnwitz Seminar on Calorimetry, Rostock, Alemanha, 28 Julho - 2 Agosto, (2002).
5. 2nd IUPAC Workshop on Thermochemical, Thermodynamic and Transport Properties of Halogenated Hydrocarbons and Mixtures, Paris, França, 9-11 Abril, (2001).
6. 16th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT) concurrent with 55th Calorimetry Conference and 10th Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, Halifax, Nova Scotia, Canadá, 6-11 Agosto, (2000).
7. 15th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT), Porto, Portugal, 26 Julho-1 Agosto, (1998).

Participação em Congressos Nacionais

1. 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, 28-31 Maio, (2001).

Artigos em Revistas Especializadas de Circulação Internacional

1. Herbest, M.H.; Dias, G.H.M.; Magalhães, J.G.; **Tôrres, R.B.**; Volpe, P.L.O., “Enthalpy of Solution of Fullerene[60] in Some Aromatic Solvents”, *J. Molecular Liquids*, no prelo.
2. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., “Thermodynamics of Binary Liquid Mixtures: Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess Molar Volumes of Acetonitrile + 1-Alkanols Systems”, *J. Molecular Liquids*, **110** (2004) 81.

3. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Experimental Study and Modeling using the ERAS-Model of the Excess Molar Volume of Acetonitrile + 1-Alkanols Mixtures at Different Temperatures and Atmospheric Pressure", *Fluid Phase Equilibria*, **210** (2003) 287.
4. **Tôrres, R.B.**; Pina, C.G.; Francesconi, A.Z., "Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile with 1-Alkanols", *J. Molecular Liquids*, **107** (2003) 127.
5. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z., "Modeling of Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Acetonitrile with Amines using the Prigogine-Flory-Patterson Theory ", *J. Molecular Liquids*, **103-104** (2003) 99.
6. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z., "Application of the ERAS-Model to Binary Mixtures of Diethylamine and s-Butylamine with Acetonitrile in the Temperature Range (288.15 - 303.15) K", *Fluid Phase Equilibria*, **200/2** (2002) 317.
7. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile and Chloroalkanes at 298.15 K and Atmospheric Pressure with Application of the ERAS Model", *Fluid Phase Equilibria*, **200/1** (2002) 1.

Trabalhos em Congressos

Congressos Internacionais

1. **Tôrres, R.B.**; Nagamachi, M.Y.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Modelling of Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Water-Alkanol: A New Application of the Eras Model", *18th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Pequim, China, (2004), aceito para apresentação.
2. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Volumetric Properties of Binary Mixtures of Acetonitrile-Alcohol at Different Temperatures and Atmospheric Pressure" *18th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Pequim, China, (2004), aceito para apresentação.
3. Marchiore, A.C.M.; **Tôrres, R.B.**; Volpe, P.L.O., "Thermodynamics of Binary Liquid Mixtures: Excess Molar Volumes of Water + Organic Solvents" *18th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Pequim, China, (2004), aceito para apresentação.
4. Volpe, P.L.O.; Dias, G.H.M.; Herbst, M.H.; **Tôrres, R.B.**; Magalhães, J.G., "Enthalpy of Solution of Fullerene [60] in Some Aromatic Solvents", *28th IUPAC International Conference on Solution Chemistry*, Debrecen, Hungria, Book of Abstracts, (2003).
5. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O.; "Experimental results and comparison between PFP theory and ERAS model for excess molar volume of acetonitrile + alcohol mixtures", *Thermodynamics Conference 2003*, Cambridge, Inglaterra, Book of Abstracts (2003).
6. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Thermodynamics of Binary Mixtures: Experimental Study and Modeling of Excess Molar Volumes of Hydrogen Bonding Systems", *NATO-ASI Summer School – Advanced Study Institute on the Physical Chemistry of Liquids Entitled: Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*, Rhodes, Grécia, Book of Abstract, (2002).

7. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z., "Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile with 1-Alkanols", *17th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Rostock, Alemanha, Book of Abstract, (2002).
8. **Tôrres, R.B.**; Favoretto, F.M.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Volumetric Behavior of Liquid (Acetonitrile + 1-Alkanol) Mixtures: Experimental Data and Modeling", *17th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Rostock, Alemanha, Book of Abstracts, (2002).
9. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Volumetric Properties of Liquid Binary (Water + Alkanol) Mixtures in the Temperature Range 288.15 – 303.15 K and Atmospheric Pressure", *17th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Rostock, Alemanha, Book of Abstracts, (2002).
10. **Tôrres, R.B.**; Favoretto, F.M.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile with 1-Alkanols at Different Temperatures and Application of the ERAS-Model", *5th International Symposium of the E.S.I.Q.I.E. (School for Advanced Studies on Chemical Engineering and Extractive Industries)*, Cidade do México, México, CD-Rom, (2002).
11. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z., "Volumetric Properties of Binary Mixtures of Acetonitrile and Amines at Different Temperatures and Atmospheric Pressure" *27th IUPAC International Conference on Solution Chemistry*, Vaals, Holanda, Book of Abstracts, (2001).
12. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z., "Modeling of Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Acetonitrile with Amines using Prigogine-Flory-Patterson Theory" *27th IUPAC International Conference on Solution Chemistry*, Vaals, Holanda, Book of Abstracts, (2001).
13. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Volumetric Properties of Binary Mixtures of Acetonitrile and Chloroalkanes at 298.15 K and Atmospheric Pressure", *2nd IUPAC Workshop on Thermochemical, Thermodynamic and Transport Properties of Halogenated Hydrocarbons and Mixtures*, Paris, França, Book of Abstracts, (2001).
14. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Excess Molar Volumes of Acetonitrile with Chloroalkanes: Modeling using the Prigogine-Flory-Patterson Theory", *2nd IUPAC Workshop on Thermochemical, Thermodynamic and Transport Properties of Halogenated Hydrocarbons and Mixtures*, Paris, França, Book of Abstracts, (2001).
15. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile and Chloroalkanes at 298.15 K and Atmospheric Pressure with Application of the ERAS Model" *16th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Halifax, Nova Scotia, Canadá, Book of Abstracts, (2000).
16. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z., "Experimental Study of Molar Excess Volumes of Amine/Acetonitrile in the Range 288.15 to 303.15 K with the Application of the ERAS-Model", *15th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Porto, Portugal, Book of Abstracts, (1998).

Congressos Nacionais

1. Marchiore, A.C.M; **Tôrres, R.B.**; Volpe, P.L.O., "Volume Molar Excesso de Soluções Líquidas Binárias de Água + Solventes Orgânicos a Diferentes Temperaturas e Pressão

- Atmosférica”, 26^a Conferência Latino-Americana de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, Bahia, (2004), Livro de Resumos, (2004).
2. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., “Soluções Binárias de Acetonitrila com Cloroalcanos a 298,15 K e Pressão Atmosférica: Propriedades Volumétricas”, 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, Livro de Resumos, (2001).
 3. **Tôrres, R.B.**; Francesconi, A.Z., “Aplicação do Modelo ERAS para Soluções Líquidas Binárias de Dietilamina e s-Butilamina com Acetonitrila na Faixa de 288,15 a 303,15 K”, 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, Livro de Resumos, (2001).

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

Palavras-chaves: Efeitos Hidrofóbicos; Volume molar excesso; experimental; modelagem.

Neste trabalho foram determinadas as densidades de soluções líquidas binárias de água + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 2-propanol, ou + t-butanol na faixa de 288,15 – 318,15 K, em toda faixa de composição e à pressão atmosférica, usando um densímetro de oscilação mecânica. Os dados experimentais foram usados na determinação do volume molar excesso (V_m^E). Os valores do V_m^E foram correlacionados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister. Os volumes parciais molares, os volumes molares aparentes e os volumes parciais molares excesso à diluição infinita de cada componente presente na solução também foram calculados utilizando três métodos diferentes. Os dados do V_m^E foram utilizados para testar a aplicabilidade do modelo ERAS. Em seguida foi proposta uma nova modelagem na qual foi introduzida um termo adicional de hidrofobicidade ao modelo ERAS, o que o tornou mais adequado para ser aplicado às soluções aquosas. A concordância entre os dados experimentais e o Modelo ERAS Hidrofóbico é muito boa em toda faixa de composição e em todas as temperaturas.

EFFECT OF HYDROPHOBIC HYDRATION AND HYDROPHOBIC INTERACTION ON THE EXCESS MOLAR VOLUME OF BINARY LIQUID MIXTURES OF WATER + ALCOHOL AT DIFFERENT TEMPERATURES AND ATMOSPHERIC PRESSURE: EXPERIMENTAL STUDY AND MODELLING

Key words: Excess molar volume; Hydrophobic Effects; experimental; modelling.

Densities of binary liquid mixtures of water + methanol, or + ethanol, or + 1-propanol, or + 2-propanol, or + t-butanol have been determined as a function of composition in the range 288.15 – 318.15 K at atmospheric pressure using a vibrating-tube densimeter. Excess molar volumes (V_m^E) were calculated. The V_m^E values were described through a Redlich-Kister type equation. The partial molar volumes, apparent molar volumes and excess partial molar volumes of each component at infinite dilution were determined by using three different methods. The V_m^E were used to test the applicability of the ERAS Model. A new model was proposed which combines the ERAS Model with a term of the hydrophobic effects. The agreement between experimental data and the values calculated using the ERAS Hydrophobic is very good for all concentration ranges and temperatures.

ÍNDICE

NOMENCLATURA.....	xxiii
LISTA DE TABELAS.....	xxvii
LISTA DE FIGURAS.....	xxxiii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Relevância do Tema.....	1
1.2. Objetivos do Trabalho.....	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. A Origem da Hidrofobicidade.....	5
2.2. Modelo ERAS.....	12
2.3. Modelo ERAS Aplicado a Soluções Aquosas.....	22
2.4. Propriedades Volumétricas e Grandezas Excesso de Soluções Aquosas.....	23
CAPÍTULO 3 – FORMALISMO TERMODINÂMICO.....	29
3.1. Funções Excesso.....	29
3.2. Existência de Relações Análogas.....	30
3.3. Grandezas Parciais Molares.....	35
3.4. Volume Molar e Parcial Molar Excesso em Soluções Diluídas.....	37
3.5. Volume Molar Aparente.....	38
CAPÍTULO 4 – MODELAGEM.....	43
4.1. Contribuição Física (Teoria de Flory).....	45
4.2. Contribuição Química (Teoria de Kretschmer-Wiebe).....	46
4.3. Equações do Modelo ERAS.....	47
4.4. Proposta de Modificação do Modelo ERAS Através da Contribuição do Efeito Hidrofóbico.....	50
CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
5.1. Metodologia.....	57
5.2. Reagentes.....	59
5.3. Densímetro de Oscilação Mecânica.....	60
5.4. Procedimento Experimental.....	63

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	101
APÊNDICE.....	105
REVISÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	105
1. Introdução.....	105
2. Picnometria.....	106
3. Densitometria de Oscilação Mecânica.....	107
4. Densitometria de Flutuação Magnética.....	109
5. Ditalometria de Batelada.....	112
6. Dilatometria de Diluição.....	118
RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	124
CÁLCULOS DAS INCERTEZAS.....	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161

NOMENCLATURA

A	Constante de calibração do densímetro, energia livre de Helmholtz, parâmetro da equação de Redlich-Kister
B	Constante de calibração do densímetro
C	Hidratos
c	Constante de uma mola
cp	Capacidade calorífica
f	frequência, função objetivo
G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
K	Constante de associação
M	massa molar, grandeza extensiva
m	massa
N	Número de dados experimentais, quantidade de substância aparente
n	Ordem do polinômio, quantidade de substância verdadeira
P	Pressão
R	Constante universal dos gases
S	Entropia, relação área volume da molécula, soluto
T	Temperatura, período
V	Volume
$\bar{X}$	Grandeza parcial
x	Fração molar
z	Número de coordenação

Letras Gregas

μ	Potencial químico
γ	Coeficiente de atividade
α	Coeficiente de expansão térmica
κ	Coeficiente de compressibilidade
χ	Parâmetro de interação de van der Waals
Φ	Fração volumétrica
ϕ	Fração volumétrica do monômero
Θ	Fração superficial
σ	Desvio padrão
Δ	Incerteza ou desvio, variação da função devido à associação
ρ	Massa específica
λ	Parâmetro de composição real

Índice Superior

Ideal	Comportamento ideal
E	Grandeza excesso
$\sim$	Grandeza reduzida
*	Grandeza característica
293,15	Referente à temperatura de 293,15 K
o	Componente puro, estado padrão

Índice Inferior

A	Componente A
B	Componente B
cal	Valores calculados
exp	Valores experimentais
F	Contribuição física
H	Hidratação hidrofóbica
hid	Hidrofóbico
I	Interação hidrofóbica
i	Componente i
j	Componente j
Q	Contribuição química
s	Soluto
w	Água

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas de algumas substâncias.....	7
Tabela 5.1 Comparação entre as medidas experimentais de densidade e os valores encontrados na literatura a 293,15 K e pressão atmosférica.....	59
Tabela 6.1. Coeficiente A_j da Eq. (6.3) e o desvio padrão.....	69
Tabela 6.2. Volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita da água no álcool à diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	78
Tabela 6.3. Volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita do álcool na água à diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	78
Tabela 6.4. Propriedades e parâmetros dos componentes puros: Constante de associação, K ; pressão característica, P^* ; volume molar, V ; volume característico, V^* ; coeficiente de expansão térmica, α ; compressibilidade isotérmica, κ ; relação área/volume, S	82
Tabela 6.5. Parâmetro de interação do modelo ERAS para soluções binárias de água+álcool a diferentes temperaturas e pressão atmosférica.....	88
Tabela 6.6. Parâmetros otimizados da contribuição hidrofóbica para os sistemas estudados a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	88

Tabela A.1. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+metanol) a 288,15 K e pressão atmosférica.....	124
Tabela A.2. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+metanol) a 293,15 K e pressão atmosférica.....	125
Tabela A.3. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+metanol) a 298,15 K e pressão atmosférica.....	126
Tabela A.4. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+metanol) a 303,15 K e pressão atmosférica.....	127
Tabela A.5. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+etanol) a 288,15 K e pressão atmosférica.....	128
Tabela A.6. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+etanol) a 293,15 K e pressão atmosférica.....	129
Tabela A.7. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+etanol) a 298,15 K e pressão atmosférica.....	130

Tabela A.8. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+etanol) a 303,15 K e pressão atmosférica.....**131**

Tabela A.9. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+1-propanol) a 288,15 K e pressão atmosférica.....**132**

Tabela A.10. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+1-propanol) a 293,15 K e pressão atmosférica.....**133**

Tabela A.11. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+1-propanol) a 298,15 K e pressão atmosférica.....**134**

Tabela A.12. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+1-propanol) a 303,15 K e pressão atmosférica.....**135**

Tabela A.13. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+2-propanol) a 288,15 K e pressão atmosférica.....**136**

Tabela A.14. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+2-propanol) a 293,15 K e pressão atmosférica.....137

Tabela A.15. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+2-propanol) a 298,15 K e pressão atmosférica.....138

Tabela A.16. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+2-propanol) a 303,15 K e pressão atmosférica.....139

Tabela A.17. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+t-butanol) a 303,15 K e pressão atmosférica.....140

Tabela A.18. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+t-butanol) a 308,15 K e pressão atmosférica.....141

Tabela A.19. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+t-butanol) a 313,15 K e pressão atmosférica.....142

Tabela A.20. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+t-butanol) a 318,15 K e pressão atmosférica.....143

Tabela A.21. Massa molar e densidade dos componentes puros para diferentes temperaturas.....	148
Tabela A.22. Valores da densidade das soluções para os diferentes sistemas a diferentes composições e temperaturas.....	149
Tabela A.23. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + metanol (2) para diferentes composições e temperaturas.....	150
Tabela A.24. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + etanol (2) para diferentes composições e temperaturas.....	151
Tabela A.25. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + 1-propanol (2) para diferentes composições e temperaturas.....	152
Tabela A.26. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + 2-propanol (2) para diferentes composições e temperaturas.....	153
Tabela A.27. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + t-butanol (2) para diferentes composições e temperaturas.....	154

Tabela A.28. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + metanol(2) para diferentes composições e temperaturas.....**155**

Tabela A.29. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + etanol(2) para diferentes composições e temperaturas.....**156**

Tabela A.30. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + 1-propanol(2) para diferentes composições e temperaturas.....**157**

Tabela A.31. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + 2-propanol(2) para diferentes composições e temperaturas.....**158**

Tabela A.32. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + t-butanol(2) para diferentes composições e temperaturas.....**159**

Tabela A.33. Valores calculados da incerteza do volume molar excesso para as diferentes composições e temperaturas.....**160**

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Clatrato formado por moléculas de água em torno de uma molécula de um hidrocarboneto.....	8
Figura 2.2. A interação hidrofóbica entre duas moléculas de hidrocarboneto....	11
Figura 5.1. Densímetro da <i>Anton Paar</i> (DMA 55).....	58
Figura 5.2. Indicador da <i>Ahlborn Therm</i>	62
Figura 5.3. Banho da <i>PolyScience</i> (Modelo 9500).....	63
Figura 5.4. Conjunto utilizado na determinação das densidades.....	65
Figura 5.5. Tubo Oscilador: A–vista lateral; B–vista frontal; 1–amostra; 2–gás de alta condutividade térmica; 3–líquido controlado termostaticamente; 4–orifício para o termistor.....	66
Figura 6.1. Volume molar excesso para o sistema (água+metanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. (O) Experimental; (—) Redlich-Kister....	70
Figura 6.2. Volume molar excesso para o sistema (água+etanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. (O) Experimental; (—) Redlich-Kister....	71

Figura 6.3. Volume molar excesso para o sistema (água+1-propanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. (O) Experimental; (—) Redlich-Kister.....72

Figura 6.4. Volume molar excesso para o sistema (água+2-propanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. (O) Experimental; (—) Redlich-Kister.....73

Figura 6.5. Volume molar excesso para o sistema (água+t-butanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. (O) Experimental; (—) Redlich-Kister....74

Figura 6.6. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+metanol).
(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (----) Contribuição Física; (— · —) Contribuição Química.....83

Figura 6.7. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+etanol).
(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (----) Contribuição Física; (— · —) Contribuição Química.....84

Figura 6.8. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+1-propanol).
(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (----) Contribuição Física; (— · —) Contribuição Química.....85

Figura 6.9. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+2-propanol).

(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (----) Contribuição Física; (- ... -) Contribuição Química.....86

Figura 6.10. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+t-butanol).

(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (----) Contribuição Física; (- ... -) Contribuição Química.....87

Figura 6.11. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+metanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (----) Hidratação Hidrofóbica; (-...-) Interação Hidrofóbica.....89

Figura 6.12. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+etanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (----) Hidratação Hidrofóbica; (-...-) Interação Hidrofóbica.....90

Figura 6.13. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+1-propanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (----) Hidratação Hidrofóbica; (-...-) Interação Hidrofóbica.....91

Figura 6.14. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+2-propanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (----) Hidratação Hidrofóbica; (— · —) Interação Hidrofóbica.....92

Figura 6.15. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+t-butanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (----) Hidratação Hidrofóbica; (— · —) Interação Hidrofóbica.....93

Figura 6.16. Fração molar do álcool para os valores mínimos de V_m^E em função do número de átomos de carbono.....94

Figura 6.17. Número de coordenação em função do número de átomos de carbono.....94

Figura 6.18. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+metanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (----) Contribuição ERAS; (— · —) Contribuição Hidrofóbica.....95

Figura 6.19. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+etanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (----) Contribuição ERAS; (— · —) Contribuição Hidrofóbica.....96

Figura 6.20. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+1-propanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (----) Contribuição ERAS; (– ··· –) Contribuição Hidrofóbica.....**97**

Figura 6.21. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+2-propanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (----) Contribuição ERAS; (– ··· –) Contribuição Hidrofóbica.....**98**

Figura 6.22. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+t-butanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (----) Contribuição ERAS; (– ··· –) Contribuição Hidrofóbica.....**99**

Figura A.1. Picnômetro de *Wood e Bruise*.....**108**

Figura A.2. Densímetro de oscilação mecânica de *Picker et al*.....**110**

Figura A.3. Densímetro de flutuação magnética de *Franks e Smith*.....**111**

Figura A.4. Densímetro de flutuação magnética de *Weeks e Benson*.....**113**

Figura A.5. Densímetro de flutuação magnética de *Barman e Rahim*.....**114**

Figura A.6. Esquema de um dilatômetro de batelada: (a) vista lateral, (b) vista superior.....**115**

Figura A.7. Dilatômetro de batelada de <i>Duncan et al.</i>	116
Figura A.8. Dilatômetro de batelada de <i>Stookey et al.</i>	118
Figura A.9. Dilatômetro de batelada de <i>Stokes et al.</i>	119
Figura A.10. Dilatômetro de <i>Pflug e Benson.</i>	120
Figura A.11. Dilatômetro de <i>Bottomley e Scott.</i>	121
Figura A.12. Dilatômetro de <i>Tanaka et al.</i>	122

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Relevância do Tema

O conhecimento das propriedades termodinâmicas e o comportamento de fase de sistemas complexos, tais como substâncias associantes e suas misturas, é de fundamental importância nos projetos de processos químicos, nas indústrias químicas e petroquímicas, incluindo extração supercrítica, surfatantes e desenvolvimentos de processos de separação e extração (*McGlashan*^[1-2], *Schneider*^[3]).

Avanços consideráveis no campo de equações de estado têm sido obtidos nos últimos anos, motivado parcialmente pelos interesses industriais e também pelo expressivo avanço no desenvolvimento de teorias moleculares modernas. Tais propostas proporcionam uma descrição realista da energia livre do sistema, uma vez que elas são capazes de obter predições quantitativas do comportamento

de fases de sistemas complexos. Uma recente revisão na literatura pode ser vista no trabalho de *Sengers et al.*^[4].

Muitos dos estudos termodinâmicos têm, recentemente, se concentrado em obter equilíbrio de fases, incluindo o comportamento de fases a altas pressões e propriedades críticas de sistemas de interesse industrial. Entretanto, descrições de propriedades termodinâmicas excesso dessas misturas, tais como o volume excesso V^E , a entalpia excesso H^E e a energia livre de Gibbs excesso G^E , são menos comuns.

As funções excesso constituem um caminho usual para expressar a extensão para a qual uma solução real desvia da idealidade (*Rowlinson e Swinton*)^[5]. Essas funções são usadas extensivamente em uma grande variedade de campos da ciência, incluindo química e engenharia química. De um ponto de vista teórico, as grandezas excesso também constituem valiosa informação, já que equações de estado, particularmente aquelas baseadas na mecânica estatística, levam à predição dessas grandezas. A predição de funções excesso proporciona um excelente caminho para verificar se aproximações teóricas conseguem descrever de forma aceitável o comportamento de um dado sistema. Dentre as funções excesso, o volume excesso é uma das mais difíceis de se prever e também uma das mais importantes do ponto de vista teórico, em virtude de seu comportamento estar associado não somente às forças de interação, mas também aos efeitos estruturais. A complexidade do comportamento de V^E aumenta quando os componentes presentes na solução apresentam auto-associações e associações cruzadas (solvatação).

A magnitude de V^E é resultado de diferentes efeitos os quais podem ser divididos em: físicos, químicos e estruturais: interações físicas, incluindo, principalmente, a quebra de interações não-específicas, contribuem positivamente no valor de V^E ; a quebra da ordem da estrutura líquida quando

ocorre a mistura entre solventes, também tende a contribuir positivamente no valor de V^E ; interações químicas ou específicas, tais como a formação de complexo de solvatação ou formações de ligações de hidrogênio entre as moléculas envolvidas na solução, contribuem negativamente no valor de V^E ; efeitos estruturais provenientes das acomodações intersticiais, devido à diferença de forma, volume molar e volume livre das moléculas levam a contribuições negativas de V^E . Conseqüentemente, a complexidade associada ao comportamento de V^E , junto com a facilidade de obtê-lo experimentalmente e com boa precisão, fazem com que esta grandeza seja de relevante importância no desenvolvimento e teste de modelos e teorias de soluções.

1.2 Objetivos do Trabalho

Como continuação de um estudo experimental e de modelagem do volume molar excesso de soluções líquidas binárias (*Tôrres et al.*^[6-12]), o objetivo deste trabalho consiste na determinação experimental do volume molar excesso de soluções binárias líquidas de água + alanol, sob pressão atmosférica e às temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15, 303,15, 308,15, 313,15 e 318,15 K. O volume molar excesso (V_m^E) foi determinado, indiretamente, por densitometria e os sistemas estudados foram os seguintes: água/metanol, água/etanol, água/1-propanol, água/2-propanol e água/t-butanol. Com os dados de V_m^E outras propriedades volumétricas foram calculadas, dentre elas, os volumes parciais molares, os volumes parciais molares excesso e os respectivos volumes parciais molares à diluição infinita, e os volumes molares aparentes de cada componente.

Os dados experimentais de V_m^E foram usados para testar uma nova proposta de aplicação do Modelo de Solução Associada Real Estendida (Modelo ERAS). Esta nova proposta tem como originalidade introduzir um termo adicional ao modelo que contemple o fenômeno da hidrofobicidade (interação hidrofóbica e hidratação hidrofóbica) e, portanto, torná-lo mais apropriado às soluções aquosas. Vale ressaltar que há na literatura apenas o trabalho de *Scharlin et al.*^[13] com aplicação do Modelo ERAS às soluções aquosas (além dos trabalhos de *Nagamachi*^[14], *Morrone*^[15] e *Campese*^[16]). Embora esses trabalhos tenham conseguido descrever de forma qualitativa e quantitativa algumas faixas de composição, o modelo falha na descrição dos dados experimentais. Também não foi encontrado, ao menos para o conhecimento deste trabalho, nenhuma tentativa de predição de V_m^E utilizando outro modelo que leve em consideração os efeitos hidrofóbicos.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 A Origem da Hidrofobicidade

O processo de solvatação de gases, hidrocarbonetos e outras moléculas não polares em água é denominado na literatura como efeito hidrofóbico. Este efeito é separado, muitas vezes e de forma confusa, em duas contribuições: *hidratação hidrofóbica* e *interação hidrofóbica*. O primeiro efeito promove maior estabilização da estrutura líquida da água. O segundo mostra a tendência que solutos apolares têm em agregar-se, quando se encontram em meio aquoso tal que a superfície não polar exposta à água seja mínima.

A temperatura e pressão moderadas, moléculas apolares são pouco solúveis em água. Tradicionalmente, a relutância de moléculas apolares dissolverem-se em água tem sido atribuída à *hidrofobicidade* desses compostos, isto é, ao “*medo*” que essas moléculas têm da água. De fato, o termo

hidrofobicidade é errôneo, já que as interações do tipo dispersão de London entre a água e componentes apolares são favoráveis e bastante substanciais (*Hildebrand*,^[17-18]). É mais adequado, portanto, mostrar como os compostos apolares devem entrar na estrutura líquida da água, a qual é caracterizada por ser constituída de uma rede de ligações de hidrogênio e uma densidade de energia alta. Cada molécula de água tem forte tendência a não sacrificar nenhuma das suas ligações de hidrogênio, levando inevitavelmente a uma reorientação significativa das moléculas da água na superfície das moléculas dos solutos apolares. A descrição microscópica do mecanismo envolvido no fenômeno da *hidrofobicidade*, cuja discussão está fora do objetivo deste trabalho, é de interesse crucial no campo da biologia, química, geologia, biotecnologia, dentre outros campos da ciência. E por tratar-se de um assunto extremamente complexo, as teorias envolvidas nesse fenômeno encontram-se, ainda hoje, em fase de discussões.

As propriedades da água têm sido amplamente estudadas na literatura (*Franks*^[19] e *Tanford*^[20]). Esses estudos advêm não somente do fato de a água ser o mais importante líquido encontrado na Terra mas, também, por possuir muitas propriedades interessantes. Para um líquido de baixo peso molecular, a água possui surpreendentemente altos pontos de ebulição, fusão e calor latente de vaporização. De fato, há muitas substâncias de baixo peso molecular e alto ponto de ebulição e fusão, todavia, essas substâncias são invariavelmente cristais iônicos ou metais, cujos átomos estão fortemente ligados por ligações metálicas ou iônicas. Deste modo, essas propriedades da água mostram a existência de interações intermoleculares que, provavelmente, são mais fortes que aquelas esperadas para os demais líquidos. A Tabela 2.1 mostra algumas propriedades físico-químicas de substâncias que apresentam estruturas semelhantes à água.

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas de algumas substâncias.

Substância	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Densidade* (g cm ⁻³)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
H ₂ O	18,02	1,00	0,0	100,0
H ₂ S	34,03	1,41 x 10 ⁻³	-85,5	-59,6
HCl	36,46	1,51 x 10 ⁻³	-83,4	20,0
HF	20,01	8,30 x 10 ⁻³	-114,2	-85,0

*20 °C e 1 atm.

Devido ao seu pequeno volume molar e à sua capacidade de formar ligações de hidrogênio tetraedricamente coordenadas, a água possui tendência de recobrir moléculas de solutos polares e simultaneamente manter todas as suas ligações de hidrogênio ou grande parte delas. Mas apesar dessa estrutura única, a água deve ser considerada como um solvente inadequado para compostos apolares.

A dissolução de uma molécula apolar, seja de um gás inerte ou de um hidrocarboneto, em água é acompanhada de uma série de modificações na estrutura da água líquida. Algumas conseqüências disso podem ser observadas nas grandezas termodinâmicas do sistema, como uma redução na entalpia, que ocorre normalmente com os solutos de menor tamanho, e que não pode ser atribuída a nenhuma associação química específica entre o soluto e a água, e um decréscimo acentuado na entropia.

Franks e Evans^[21], baseados nas observações feitas em diversos sistemas, propuseram que a presença de um soluto apolar provocaria mudanças nas moléculas de água mais próximas do soluto de forma a torná-las mais ordenadas, isto é, mais semelhante à estrutura do gelo. Esse fenômeno foi designado como “*formação de iceberg*”. O decréscimo da entropia do sistema decorreria do

aumento da ordenação das moléculas devido à sua estruturação, enquanto que a liberação de calor surgiria da formação de ligações entre as moléculas da água. **Glew**^[22] concluiu, a partir de comparações feitas com as entalpias de solução do metano na água e de formação de hidratos de metano, que estruturas semelhantes aos cristais hidratos-clatratos do metano também se formariam ao redor das moléculas do soluto apolar em solução aquosa. Essa conclusão é reforçada pelo fato de que existe uma variedade desses hidratos-clatratos cristalinos obtidos do congelamento de soluções aquosas apolares, que não possuem a estrutura do gelo e que são estabilizadas por esses solutos. Portanto, é natural imaginar que se o soluto estabiliza os hidratos-clatratos, também estabiliza estruturas semelhantes nas soluções aquosas e, assim, a idéia de “*formação de iceberg*”, é agora substituída pela formação dos hidratos-clatratos, cujo fenômeno é normalmente conhecido por “*hidratação hidrofóbica*”.

A possibilidade dos hidratos-clatratos comportarem solutos de diferentes formas e tamanhos, deve-se à capacidade que têm as ligações de hidrogênio de se deformarem para dar aos clatratos diferentes formas de poliedros. Esses se formariam por possuírem cavidades apropriadas para acomodar solutos com diferentes formas e tamanhos. A figura 2.1 mostra um desses poliedros formados.

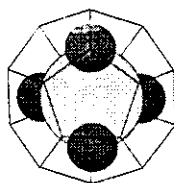


Fig. 2.1. Clatrato formado por moléculas de água em torno de uma molécula de um hidrocarboneto.

A capacidade das ligações de hidrogênio da água de formar clatratos, conforme a estereoquímica dos solutos apolares, leva a estabelecer uma analogia

em termos de efeitos hidrofóbicos também para solutos polares. As moléculas do soluto, nesses casos, ocupariam as cavidades dos hidratos-clatratos assim como ocorre nos compostos apolares. Entretanto, no caso de certos compostos polares, a existência tanto de grupos hidrofóbicos quanto de grupos hidrofílicos na molécula provocaria uma competição de forma que, ou o soluto estaria contido na cavidade ou estaria associado às moléculas de água. Até recentemente acreditava-se que os solutos polares quando contidos nos clatratos não interagiam com a sua estrutura, porém, há evidências que indicam o contrário, como as observações de *Pott*^[23], demonstrando que há fortes indícios da participação dos grupos -OH das moléculas de álcoois na estrutura do clatrato. Tais fatos levam a imaginar que, além de efeitos competitivos, os grupos hidrofílicos também exercem efeitos cooperativos com os grupos hidrofóbicos na dissolução.

Muitas das definições de *efeitos hidrofóbicos* existentes na literatura refletem a dificuldade encontrada com relação ao significado exato do termo, que tem sido usado para descrever o comportamento termodinâmico de solutos apolares em soluções aquosas. Exemplo dessa controvérsia pode ser encontrado nas discussões de alguns pesquisadores na *Science* (*Dill e Privalov et al.*^[24]). Embora o conceito de *hidrofobicidade* seja amplamente usado na literatura, o seu exato significado é um tanto vago. *Blokzijl and Engberts*^[25] definiram *hidrofobicidade* sobre a base da termodinâmica como sendo a transferência de compostos apolares, de seu estado puro ou de seu meio apolar, para água. Esse processo envolve a destruição das interações entre moléculas apolares e seu meio apolar, a criação de uma cavidade na estrutura da água, a iniciação da interação água-soluto e a simultânea reordenação das moléculas de água na vizinhança próxima do soluto.

A tendência de moléculas de água formar ligações de hidrogênio entre si tem uma forte influência em relação à sua interação com moléculas apolares (alcanos e outros hidrocarbonetos), as quais são incapazes de formar ligações de hidrogênio. Se a molécula apolar não é muita grande, é possível que as moléculas de água se ordenem à sua volta sem, no entanto, desfazer as suas ligações de hidrogênio.

A baixa solubilidade de um soluto apolar em água é essencialmente devido à baixa energia livre de solução causada por compensações entrópicas e entálpicas. De fato, sobre a dissolução de pequenas moléculas apolares, ocorre um aumento da organização da camada de água em volta do soluto. Isso é o suficiente para explicar a entropia de hidratação negativa. Além disso, a entalpia de hidratação negativa é devido às fortes ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. Esse processo, denominado de *hidratação hidrofóbica*, é formalmente separado em dois estágios distintos: primeiro, a formação de uma cavidade no interior da estrutura da água, com a quebra das interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio entre as moléculas da água, seguido do início da interação entre a água e o componente apolar e a reordenação da estrutura da água. A presença de tais solutos estaria favorecendo uma estrutura, no sentido de que a fase líquida desordenada deveria crescer devido à presença desses compostos. Poderíamos pensar que como a estrutura da água é caracterizada por uma rede constituída de ligações de hidrogênio, a inclusão de um molécula não associada por essas ligações, como um gás apolar ou um hidrocarboneto, deveria provocar um colapso nessa rede levando a uma contribuição entrópica positiva. Todavia, esse fenômeno não é visto experimentalmente. Assim, a contribuição entrópica negativa implica uma global reordenação das moléculas da água em volta do soluto apolar.

Outro fenômeno relacionado aos *efeitos hidrofóbicos* é a *interação hidrofóbica*. Este, por sua vez, descreve a tendência que grupos hidrofóbicos hidratados têm em associar-se, minimizando o contato com a água.

Duas ou mais moléculas de hidrocarboneto contidas na clatrato podem formar um agregado com reconstrução simultânea parcial da estrutura original da água. Isso é mostrado esquematicamente na figura 2.2.

A forma e o tamanho das moléculas do soluto são fatores importantes na formação dos clatratos, de modo que para as moléculas esféricas e de menor tamanho, os hidratos-clatratos têm maior facilidade de se formarem. Entretanto, quando as moléculas do soluto são grandes e alongadas o fenômeno da *hidratação hidrofóbica* fica prejudicado, surgindo em seu lugar um outro fenômeno igualmente importante, a *interação hidrofóbica*. Esse fenômeno pode ser considerado o reverso da hidratação, e envolve a aglomeração de moléculas em pequenos grupos com a finalidade de diminuir as áreas de contato soluto-água. Inicialmente denominada *ligação hidrofóbica*, este fenômeno sofreu modificação na sua terminologia **Hildebrand**^[17], pelo fato de não ser um processo decorrente de ligações de hidrogênio entre a água e o soluto, mas sim devido a interações de natureza física.

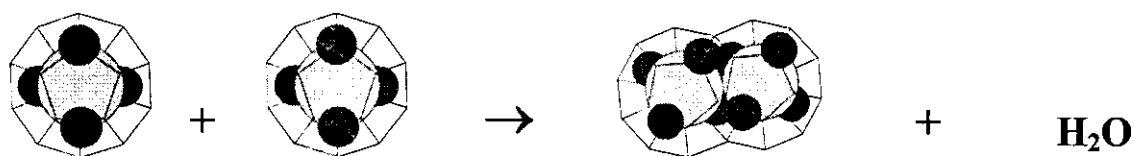


Fig. 2.2. A interação hidrofóbica entre duas moléculas de hidrocarboneto.

Devido às interações entre as moléculas hidrofóbicas do soluto, menos moléculas de água estão em contato direto com as moléculas dos hidrocarbonetos. Deste modo, a ordenação das moléculas de água ao redor das

moléculas hidrofóbicas diminuirá e a entropia crescerá. Embora seja necessária energia térmica para a destruição da estrutura hidratada em torno das moléculas apolares, a energia livre diminui sobre a agregação. A partir de uma determinada concentração de moléculas apolares em solução, o processo de agregação é espontâneo e, portanto, é energeticamente vantajoso para moléculas apolares ou grupos apolares em grandes moléculas e em meio aquoso agregarem-se com a expulsão de moléculas de água da estrutura hidratada. Esse fenômeno é conhecido como *interação hidrofóbica*.

O conhecimento do fenômeno da interação hidrofóbica é essencial para a compreensão de diversas disciplinas encontradas na química, principalmente a química dos processos vivos. Formação de micelas, agregação de lipídios em biomembranas, agregação de surfactantes, estabilidade e denaturação de proteínas, dentre outros fenômenos, são governados por interações hidrofóbicas.

2.2 Modelo ERAS

Em 1985 *Andreas Heintz*^[26] combinou, por meio de uma função partição, o modelo de associação de Kretschmer-Wiebe com a equação de estado desenvolvida por Flory. Tal combinação deu origem ao chamado modelo da Solução Associada Real Estendido (Modelo ERAS). O modelo contém dois parâmetros ajustáveis com os quais pode-se determinar simultaneamente V^E , H^E e G^E . O Modelo ERAS foi testado para sistemas contendo álcoois e alcanos. Os resultados obtidos com o modelo para tais grandezas excesso mostraram boa concordância com os dados experimentais.

Heintz et al.^[27] (1986) determinaram dados de equilíbrio líquido vapor (ELV) de 10 soluções binárias de álcool + alceno. Os coeficientes de atividade (γ) calculados foram usados para testar a aplicabilidade do Modelo ERAS. A concordância do modelo com os dados experimentais foi excelente para os álcoois de cadeias longas. Entretanto, pequenos desvios foram encontrados para as soluções contendo propanol e butanol.

Estudando o comportamento volumétrico de soluções de álcool + alceno, *Costas et al.*^[28] determinaram em 1987, por densitometria, o volume molar aparente (V_ϕ) para doze soluções de álcool + alceno entre $x_{OH} = 0,001$ e 0,2 a 298,15 K. O fato do Modelo ERAS ter sido capaz de prever simultaneamente e com bons resultados o volume molar excesso, o volume molar aparente e o volume parcial molar excesso à diluição infinita, mostrou que a soma das contribuições química e física do modelo permitiu que o mesmo descrevesse o comportamento volumétrico das soluções estudadas.

Em 1989 *Funke et al.*^[29] aplicaram o Modelo ERAS para determinação de V^E , H^E e G^E de sistemas amina + alceno e amina + álcool a várias temperaturas. Nos sistemas amina + álcool os autores admitiram não só a auto-associação dos componentes mas, também, a existência de associações cruzadas entre os mesmos. A comparação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo para as funções excesso mostrou que o modelo ERAS é capaz de prever essas grandezas, desde valores positivos como os encontrados nos sistemas amina + alceno até valores negativos como os encontrados para os sistemas amina + álcool.

Em 1991 *Reimann e Heintz*^[30] determinaram, por densitometria, dados experimentais do volume molar excesso de sistemas álcool + amina. Os sistemas estudados foram etanol + n-butil-amina, heptanol + n-butil-amina e n-propanol + dibutil-amina a 20, 25 e 40 °C. Juntamente com dados da entalpia molar excesso encontrados na literatura, os valores de V^E foram utilizados para testar a aplicabilidade do Modelo ERAS. Os altos valores negativos de V^E e H^E foram explicados, supondo-se a existência de fortes interações intermoleculares entre o grupo -OH da molécula do álcool (A) e o grupo -NH da molécula da amina (B). As constantes das associações cruzadas K_{AB} foram maiores que as constantes K_A e K_B das auto-associações dos componentes. Isto pôde ser entendido pelo fato de o par de elétrons livres pertencentes ao átomo de nitrogênio ter maior polarizabilidade e, portanto, atuar como um melhor receptor de próton do grupamento -OH do álcool.

Bañós et al.^[31] (1992) determinaram a pressão de vapor de soluções binárias de butanol + n-hexadecano entre 293,15 e 323,18 K com intervalos de 5 K. Os autores também determinaram a energia livre de Gibbs excesso, a 298,15 e a 318,15 K, e o volume molar excesso, a 298,15 K de butanol + n-hexano, ou + n-octano, ou + n-hexadecano. Os seus resultados experimentais foram comparados com os resultados obtidos com o Modelo ERAS. O modelo conseguiu obter resultados apenas satisfatórios para o volume molar excesso, embora tenha conseguido bons resultados na predição da energia livre de Gibbs excesso.

Em 1993 *Acevedo et al.*^[32] determinaram o volume molar excesso e o volume parcial molar excesso de soluções contendo dibutil-amina e cloroalcanos. Os sistemas estudados foram dibutil-amina (DBA) +

diclorometano (DCM), ou + triclorometano (TCM), ou + tetraclorometano (TC) a 25 ° C. Os volumes molares excesso para o sistema DBA (A) + DCM (B) apresentaram um comportamento sigmoidal, mostrando uma contração a altas concentrações de DBA. Nessa região é possível que um complexo de solvatação tenha sido formado entre a DBA com moléculas do DCM, provocando uma contração no volume. Os outros dois sistemas apresentaram valores negativos do V^E , indicando fortes interações específicas entre os compostos nas soluções. A aplicabilidade do Modelo ERAS para a predição de funções excesso foi testada para o volume molar excesso. Os valores calculados pelo modelo mostraram concordância muito boa com os dados experimentais.

Pina^[33] (1995) determinou o volume molar excesso de soluções de álcoois + nitrila. Os sistemas estudados foram 1-heptanol + acetonitrila e 1-octanol + acetonitrila na faixa de 293,15 a 313,15 K. Os valores dos volumes molares excesso foram todos positivos para toda faixa de composição, aumentando de valor com o aumento do comprimento da cadeia do álcool. Os valores do V^E também aumentaram com o aumento da temperatura. Os resultados experimentais foram usados na aplicação do Modelo ERAS, obtendo resultados satisfatórios na faixa central de composição. Porém, desprezando a contribuição química, obtiveram-se melhores resultados no desempenho do modelo. Isto estava de acordo com o que foi observado nos cálculos das forças intermoleculares, onde se verificou o prevalecimento das forças físicas para os sistemas estudados.

Letcher et al.^[34] testaram o modelo ERAS para predizer dados de V^E e H^E de 24 soluções binárias de álcool + alcenos e álcool + alcinos. Os autores utilizaram um calorímetro de fluxo e um densímetro de oscilação mecânica para

determinar, respectivamente, a entalpia molar excesso e o volume molar excesso. Os resultados obtidos para H^E e V^E estão em boa concordância com os dados experimentais para os sistemas estudados. O estudo sistemático mostrou a excelente habilidade do Modelo ERAS em descrever simultaneamente grandezas excesso de soluções associadas.

Letcher e Bricknell^[35] (1996) determinaram, por densitometria, o volume molar excesso para soluções contendo ligações de hidrogênio. Os sistemas estudados com as respectivas ligações de hidrogênio foram: 1-propanol + di-n-propil éter (OH---O), ou + tri-n-propil-amina (OH---N), ou + propil-tiopropano (OH---S), ou + 4-heptanona (OH---O), para di-n-propil-amina + di-n-propil éter (NH---O), ou + tri-n-propil-amina (NH---N), ou + propil-tiopropano (NH---S), ou + 4-heptanona (NH---O), e também para 1-propanotiol + di-n-propil éter (SH---O), ou + tri-n-propil-amina (SH---N), ou + propil-tiopropano (SH---S), ou + 4-heptanona (SH---O). Todos os valores do V^E foram calculados a 298,15 K. Os valores do volume molar excesso, juntamente com valores da entalpia molar excesso previamente calculados, foram usados na aplicação do Modelo ERAS. A ordem da força da ligação de hidrogênio encontrada foi: OH---N > O > S, NH ou SH---S > O > N. Isso mostrou que nas soluções líquidas em que o doador de próton apresentou uma auto-associação relativamente fraca, a área superficial disponível do receptor de próton foi um fator determinante na força das ligações de hidrogênio.

Letcher e Goldon^[36] (1996) com o objetivo de investigar as interações entre $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ e ROR', onde ROR' é um éter cíclico de cadeia linear ou ramificada, determinaram, por densitometria, o volume molar excesso da n-butil-amina + um éter a 298,15 K. Os sistemas estudados foram: $[x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 +$

$(1-x)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, ou + $(1-x)\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\}_2\text{O}$, ou + $(1-x)\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\}_2\text{O}$, ou + $(1-x)\{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\}_2\text{O}$, ou + $(1-x)\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, + ou $(1-x)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, + ou $(1-x)\text{c}-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$, ou + $(1-x)\text{c}-(\text{CH}_2)_4\text{O}$, ou $(1-x)\text{c}-(\text{CH}_2)_5\text{O}$]. Os autores utilizaram seus dados experimentais para testar a aplicabilidade do Modelo ERAS. Os resultados obtidos para V^E foram explicados pela suposição da formação de ligações de hidrogênio entre o fraco doador de próton (grupo-NH) da amina e o par de elétron não compartilhado do átomo de oxigênio do éter. Os valores de Δv_{AB}^* foram mais positivos que aqueles para a auto-associação da amina. Já os valores da constante de associação cruzada K_{AB} foram menores. Com isso, os autores concluíram que o par de elétron não-compartilhado do átomo do oxigênio no éter foi um receptor de próton mais fraco que o par de elétron sobre o átomo de nitrogênio na n-butil-amina.

Mohren e Heintz^[37] (1997) determinaram dados de volume molar excesso e de entalpia molar excesso de soluções de poliéteres ou poliaminas + 1-propanol. Os autores propuseram uma nova proposta ao Modelo ERAS na qual admitiram-se múltiplas associações cruzadas entre os componentes presentes na solução. Para alguns sistemas a nova proposta apresentou resultados satisfatórios na predição dos dados experimentais.

Letcher et al.^[38] (1998) determinaram, a partir de medidas de densidades, o volume molar excesso de 11 soluções de N-metil-2-pirrolidona (NMP) + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + ciclohexano, ou + ciclooctano, ou + ciclohexeno, ou + benzeno, ou + 1-hexeno, ou + 1-octeno, ou + 1-hexino, ou + 1-octino, a 298,15 K e à pressão atmosférica. Os resultados do volume molar excesso mais dados de entalpia excesso encontrados na literatura foram

utilizados no teste da aplicabilidade do Modelo FBT (Flory-Benson-Treszczanowicz) e do Modelo ERAS. Para determinados sistemas os valores do volume molar excesso são positivos, para outros sistemas os valores são negativos. Uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos para as funções excesso mostrou que o Modelo ERAS apresenta melhores resultados para descrever essas grandezas para os sistemas estudados, principalmente para os sistemas contendo dois componentes associantes com valores altamente negativos das funções excesso. Para todos os sistemas estudados (com exceção do sistema NMP + ciclohexano), os valores do volume molar excesso e da entalpia molar excesso, calculados pelo Modelo ERAS, apresentaram o mesmo sinal dos valores experimentais. Todavia, são observados alguns desvios na simetria dos valores preditos nas curvas do V^E .

Em 1999 *Bich et al.*^[39] determinaram a entalpia molar excesso de soluções líquidas de 1-propanol + metil-t-butiléter (MTBE) + 2,2,4-trimetilpentano (i-octano) utilizando um calorímetro de fluxo. Os valores obtidos foram endotérmicos em toda faixa de composição. Os resultados foram explicados pela quebra das ligações de hidrogênio existentes entre as moléculas do álcool. O Modelo ERAS foi usado para descrever os dados experimentais. O Modelo ERAS não contém nenhum parâmetro adicional para as soluções ternárias. O acordo com os resultados experimentais não foi completamente satisfatório, havendo uma tendência de o modelo de subestimar os resultados experimentais.

Kammerer et al.^[40] (1999) determinaram dados de equilíbrio líquido vapor (ELV) de soluções binárias de etanol + 1,1-dimetiletil etil éter (ETBE) a 313,15, 333,15, 353,15 e 373,15 K. Os dados experimentais obtidos pelos autores somados aos dados encontrados na literatura para os sistemas metanol + 1,1-

dimetiletil metil éter (MTBE) e metanol + 1,1-dimetilpropil metil éter (TAME) foram usados para testar a aplicabilidade do Modelo UNIQUAC e do Modelo ERAS. O Modelo UNIQUAC foi capaz de descrever qualitativamente os dados de ELV usando os parâmetros do modelo como dependentes da temperatura. A predição dos dados de ELV utilizando o Modelo ERAS para os sistemas etanol + ETBE e metanol + MTBE não foi tão boa como o Modelo UNIQUAC se somente o parâmetro Q_{AB} é ajustável aos dados de ELV. Uma melhor concordância com os dados experimentais pode ser obtida se todos os parâmetros forem ajustados usando somente dados de ELV. Isso resultou em um pior desempenho do modelo na descrição do V^E , H^E e Cp^E . Descrição simultânea do V^E , H^E e Cp^E e ELV com o mesmo conjunto de parâmetros é possível desde que a falta de concordância entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo seja aceitável.

A partir de medidas de densidade, *Dominguez et al.*^[41] (2000) determinaram o volume molar excesso das seguintes soluções: 2-butanol + n-hexano a 298,15 e a 313,15 K, 2-butanol + 1-butilamina a 313,15 K, n-hexano + 1-butilamina a 298,15 K e 2-butanol + n-hexano + 1-butilamina a 298,15 e a 313,15 K. Os volumes parciais molares excesso de cada componente foram calculados. Vários métodos para a correlação de grandezas excesso foram testados. O Modelo ERAS foi usado para predição do volume molar excesso da solução ternária a 298,15 K. O modelo foi capaz de representar qualitativamente os dados experimentais.

Rezanova et al.^[42] (2000) testaram o Modelo ERAS na predição do volume molar excesso e da entalpia molar excesso de t-amil-metil éter + etanol, ou + 1-propanol, ou + 2-propanol, ou + 1-butanol, ou + 2-butanol, ou + 1-octanol

a 298,15 K. Para alguns sistemas o modelo conseguiu bons resultados na predição dos dados experimentais .

Dando continuidade aos seus estudos, *Rezanova e Lichtenthaler*^[43] (2001) determinaram o volume molar excesso e a entalpia molar excesso à temperatura de 313.15 K de doze soluções binárias de álcoois (etanol, 1-butanol ou iso-butanol) ou alcanos (n-heptano, iso-octano ou n-octano) com butil-vinil-éter ou iso-butil-vinil-éter). Um densímetro de oscilação mecânica foi utilizado para determinar o V^E , enquanto um calorímetro de fluxo foi utilizado na determinação da H^E . A entalpia excesso é positiva para todos os sistemas estudados. Já as curvas do volume molar excesso variam de totalmente positivas a valores onde o comportamento segue uma sigmóide. O Modelo ERAS foi utilizado para testar o comportamento experimental da grandezas excesso e os valores obtidos pelo modelo estão em boa concordância com os valores experimentais.

Gonzalez et al.^[44] (2002) testaram a aplicabilidade do Modelos DISQUAC e ERAS na predição de grandezas excesso de soluções de alquinos, n-alcanos, cicloalcanos e 1-alcanol. O Modelo ERAS apresentou uma melhor concordância do que o DISQUAC na predição dos valores experimentais de entalpia molar excesso. Ambos os modelos apresentam resultados semelhantes para a energia livre de Gibbs molar excesso. Finalmente o Modelo ERAS conseguiu descrever qualitativamente os valores experimentais do volume molar excesso.

De medidas de densidade, utilizando a densitometria de oscilação mecânica, *Villa et al.*^[45] (2002) determinaram o volume molar excesso V^E de soluções líquidas binárias de amina + álcoois a 298.15 K e à pressão atmosférica

sobre toda faixa de composição. Os sistemas estudados foram: dibutilamina + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 1-butanol, ou + 1-pentanol, ou + 1-hexanol, ou + 1-heptanol, ou + 1-octanol. Os valores do V^E foram todos negativos em toda faixa de composição, indicando fortes interações entre as moléculas da amina e do álcool, as quais são mais fortes para os sistemas envolvendo metanol e etanol, como mostraram os valores mais negativos do V^E . As curvas do V^E são simétricas. Os dados de V^E juntamente com dados de H^E foram utilizados para testar a aplicabilidade do Modelo ERAS. O modelo descreveu de forma satisfatória os dados experimentais e os parâmetros do modelo confirmaram que as interações mais fortes entre a amina e o álcool encontram-se no sistema dibutilamina + metanol.

Villa et al.^[46] (2002) determinaram o volume molar excesso de soluções binárias de metil-butilamina + n-hexano, ou + ciclohexano, ou + n-octano, ou + n-decano, ou + n-dodecano, ou + n-tetradecano, ou + n-hexadecano a 25 °C e à pressão atmosférica, utilizando um densímetro de oscilação mecânica. O Modelo ERAS foi usado para predição dos dados experimentais do V^E e de H^E e G^E encontrados na literatura. O modelo conseguiu bons resultados na descrição dessas grandezas excesso. Um maior desvio entre os dados experimentais e o modelo foi encontrado no volume molar excesso.

Villa et al.^[47] (2003) determinaram o volume molar excesso a 25 °C e à pressão atmosférica de soluções líquidas binárias de metil-butilamina + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 1-butanol, ou + 1-hexanol, ou + 1-heptanol, ou + 1-octanol em toda faixa de composição. Os dados do V^E foram determinados através de medidas de densidade utilizando um densímetro de oscilação mecânica e os valores dessa grandeza foram negativos para todos os

sistemas e em toda faixa de composição, indicando forte interação entre a moléculas de amina e as moléculas dos álcoois. O Modelo ERAS foi testado na predição do V^E e dados da H^E encontrados na literatura. O modelo conseguiu bons resultados na predição simultânea dos dados experimentais destas grandezas excesso.

2.3 Modelo ERAS Aplicados a Soluções Aquosas

Nagamachi^[14] (1996) modificou e testou uma versão comercial de um calorímetro de mistura, modelo Parr 1455, para determinar a entalpia molar excesso de soluções líquidas binárias de água + s-butilamina a 298,15 K em toda faixa de composição. Os valores experimentais foram comparados com os obtidos pelo Modelo ERAS. Embora alguma concordância qualitativa entre a teoria e os dados experimentais tenha sido obtida, o modelo não conseguiu descrever de forma satisfatória os valores experimentais.

Em 1998 *Morrone*^[15] apresentou uma modificação ao Modelo ERAS na qual introduziu um termo do efeito salino para a predição do volume molar excesso de soluções de salinas de água e acetonitrila a 298,15 K e à pressão atmosférica. Os sais utilizados foram: acetato de cálcio, acetato de potássio, brometo de tetraetilamônio, cloreto de lítio e tetrafenilboreto de sódio a diversas concentrações. *Campese*^[16] (2000) repetiu os mesmos sistemas estudados por Morrone, contudo foi realizado um estudo da grandeza excesso em função da temperatura. Foi obtida alguma concordância qualitativa entre os dados experimentais e a proposta do modelo, porém o modelo não conseguiu descrever quantitativamente de forma satisfatória os valores experimentais.

Scharlin et al.^[13] (2002) determinaram as densidades de soluções líquidas binárias de N,N-dimetilformamida (DMF) com água (H₂O) ou água deuterada (D₂O) na faixa de 273,13 K a 318,15 K utilizando um densímetro de oscilação mecânica. Os valores das densidades foram utilizados para calcular o V^E dos sistemas estudados, os quais foram negativos para toda a faixa de composição e temperatura. As curvas do V^E exibiram um mínimo na região da fração molar da água próxima a 0,6. Os dados do V^E foram ajustados através de um polinômio de Redlich-Kister modificado e outras grandezas volumétricas foram calculadas. Os valores experimentais do V^E com dados da literatura da H^E foram usados para testar a aplicabilidade do Modelo ERAS. Para todos os sistemas estudados, os resultados do V^E e da H^E obtidos pelo modelo apresentaram o mesmo sinal dos valores experimentais. Entretanto, as curvas preditas pelo modelo mostraram desvios na simetria em relação aos dados experimentais.

2.4 Propriedades Volumétricas e Grandezas Excesso de Soluções Aquosas

Abe et al.^[48] (1978) mediram as pressões de vapor de soluções de água + piridina, ou + 2-metilpiridina a 298,15, 308,15 e 318,15 K, e água + 3-metilpiridina, ou + 4-metilpiridina, ou + 2,6dimetilpiridina a 298,15 e 308,15 K, em toda faixa de composição. A energia livre de Gibbs molar excesso (G^E) foi calculada das medidas das pressões de vapor e combinada com dados da literatura de entalpia molar excesso (H^E) para determinar a entropia molar excesso (S^E). Também foram determinadas, utilizando a picnometria, as

densidades das soluções a 298,15 K e os volumes molares excesso (V^E) foram calculados. Para todos os sistemas estudados, o sinal e magnitude relativas das funções excesso foram as seguintes: $G^E > 0$, $TS^E < H^E < 0$ e $V^E < 0$. Os valores absolutos das grandezas excesso aumentaram na seguinte ordem: piridina < metilpiridina < dimetilpiridina. O comportamento das funções excesso foram atribuídos aos efeitos das substituições dos grupamentos metila na estrutura da piridina.

Touhara et al.^[49] (1982) mediram as pressões de vapor de água + 2-aminoetanol, ou + N-metil-2-aminoetanol, ou + N,N-dimetil-2-aminoetanol a 298,15 K e a 308,15 K, em toda faixa de composição. A energia livre de Gibbs molar excesso (G^E) foi calculada das medidas das pressões de vapor e combinada com dados da literatura de entalpia molar excesso (H^E) para determinar a entropia molar excesso (S^E). Também foram determinadas as densidades das soluções a 298,15 K e os volumes molares excesso (V^E) foram calculados. Exceto para a região rica em aminoetanol no sistema água + N,N-dimetil-2-aminoetanol, onde G^E foi ligeiramente positiva, o sinal e a magnitude das funções excesso foram: $0 > G^E > TS^E > H^E$ e $V^E < 0$. A hidrofobicidade foi observada para as soluções aquosas diluídas onde o volume parcial molar dos solventes exibiram um mínimo e a entalpia parcial molar excesso diminuiu rapidamente para um valor limite à diluição infinita. Essa tendência aumentou com a introdução do grupamento metila no 2-aminoetanol.

Sakurai e Nakagawa^[50] (1984) determinaram, utilizando um densímetro de oscilação mecânica, as densidades de soluções líquidas de água + n-alcanol, variando do metanol ao n-octanol, na faixa de 278,15 a 318,15 K. Com os dados experimentais os volumes parciais molares da água no álcool foram calculados, e

essa grandeza aumentou com o comprimento da cadeia e com o aumento da temperatura. Os valores mais baixos do volume parcial molar à diluição infinita para os álcoois de baixa cadeia foram atribuídos, principalmente, às fortes ligações de hidrogênio entre a água e as moléculas do álcool.

Lee^[51] (1990) determinaram o volume molar excesso de soluções de água + 1,2-propanodiol, metanol + 1,2-propanodiol e água + metanol + 1,2-propanodiol a 283,15, 293,15 e 303,15 K, usando um densímetro de oscilação mecânica. Os valores de V_m^E foram negativos em todas as temperaturas e em toda faixa de composição.

Corradini et al.^[52] (1992) determinaram, por densitometria de oscilação mecânica, as densidades de soluções binárias de 2-metoxi-etanol + água em toda faixa de composição de -10 a 80 °C. Os valores experimentais foram utilizados para calcular o volume molar excesso. Os valores do V^E foram fortemente negativos em todas as temperaturas e em toda faixa de composição e os valores do V^E aumentaram com o aumento da temperatura. Os autores atribuíram os fortes desvios da idealidade à presença do grupamento - OH presente em ambos os componentes na solução.

van Meurs e Somsen^[53] (1993) determinaram, por densitometria, o volume molar aparente, o volume molar excesso e o volume parcial molar excesso de soluções de água + acetonitrila em função da composição e temperatura. A faixa de temperatura estudada variou de 0 °C a 25 °C. Às temperaturas de 1 °C, 2,5 °C e 5 °C os valores das grandezas em estudo praticamente não variaram com a temperatura. O comportamento do volume molar excesso foi assimétrico com um mínimo próximo a $x_1 = 0,7$ e tornou-se

mais negativo com o aumento da temperatura. O volume molar aparente da acetonitrila em função da composição apresentou um comportamento semelhante para todas as temperaturas, aumentando de valor da região de baixa concentração da nitrila, até atingir o seu valor máximo na região de alta concentração da mesma. O mesmo comportamento aconteceu para o volume parcial molar. O volume molar aparente da água comportou-se de forma diferente, com o mínimo variando com a temperatura de $x_1 = 0,2$ a $x_1 = 0,28$. Entretanto, o comportamento do volume molar aparente mostrou pontos de inflexão entre $x_1 = 0,4$ e $x_1 = 0,7$. Os valores do volume parcial molar da água seguiram aproximadamente uma forma semelhante, mas com pontos de inflexão muito mais pronunciados em torno de $x_1 = 0,5$.

Maham et al.^[54] determinaram a densidade de soluções líquidas binárias de água + monoetanolamina (MEA), ou + dietanolamina (DEA), ou + trietanolamina (TEA) em toda faixa de composição na faixa de temperatura variando de 25 a 80 °C. Os resultados foram usados para calcular o volume molar excesso e o volume parcial molar. Dando continuidade aos seus estudos, esses mesmos autores repetiram os seus trabalhos para os sistemas água + metildietanolamina, ou + etildietanolamina.^[55] Os valores do V^E foram negativos para todas as temperaturas. Em todos os sistemas estudados, os volumes parciais molares da água nos solventes foram menores do os volumes da água pura. Os autores justificaram esses valores com a idéia de que o volume molar da água pura é resultado da soma do volume da molécula mais o volume “vazio” que advém das ligações de hidrogênio da estrutura aberta da água líquida

Khalfaoui et al.^[56] (1997) determinaram as densidades e os índices de refração de soluções binárias e ternárias de água + metanol, ou + n-butanol a

293,15 K. Também foram determinados dados de equilíbrio líquido-vapor e foi calculada a energia livre de Gibbs excesso para as soluções binárias de água + metanol e água + 2-propanol à pressão atmosférica. A equação de Wilson, e os Modelos NRTL e UNIQUAC foram utilizados na predição dos dados de ELV e os resultados foram satisfatórios para os três modelos.

Hawrylak et al.^[57] (1998) determinaram as densidades, a cinco temperaturas diferentes e em toda faixa de composição, de soluções binárias de água + 1,2 butanodiol, ou + 1,3 butanodiol, ou + 1,4 butanodiol, ou + 2,3 butanodiol. Os dados experimentais foram usados para calcular o volume molar excesso. Os valores dessa grandeza foram negativos em toda faixa de composição. Também foi calculado nesse estudo o volume molar aparente, o qual mostrou um mínimo na região rica em água. Esse comportamento é comumente observado em soluções aquosas de compostos orgânicos polares. No presente estudo a posição do mínimo seguiu a ordem $1,2 < 2,3 < 1,3 < 1,4$ butanodiol indicando que o 1,2 butanodiol é ligeiramente mais hidrofóbico do que 2,3 1,3 e 1,4 butanodiol.

Douhéret et al.^[58] (1999) determinaram as densidades de soluções binárias de água + etilgenoglicol monopropil éter a 298,15 K e em toda faixa de composição. Os dados foram utilizados nos cálculos de outras grandezas volumétricas, tais como, o volume molar excesso e o volume reduzido. Esse último exibiu um mínimo na região rica do solvente, o que é característico de sistemas água + solvente polar.

Bernazzani et al.^[59] (2000) determinaram o volume molar excesso e a entalpia molar excesso de soluções binárias de água + 1-octanol, ou + 2-octanol

a 298,15 K na faixa de miscibilidade entre os componentes presentes na solução. Os autores calcularam o volume parcial molar excesso e a entalpia molar excesso da água à diluição infinita nos dois isômeros. O volume parcial molar à diluição infinita foi calculado através da extrapolação do volume molar aparente. Em ambos os sistemas, o volume molar aparente exibiu um decréscimo linear (mais pronunciado para o 1-octanol) com o aumento da fração molar da água acima de 0,05.

Hynčica et al.^[60] (2002) determinaram dados de densidades de soluções aquosas de dois ácidos aminobenzóicos isômeros e de o-diaminobenzeno (1,2-diaminobenzeno), e foram calculados os volumes parciais molares. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 298,15 K a 498,15 K (para os ácidos aminobenzóicos) ou 573,15 K (o-diaminobenzeno) à pressão atmosférica, às pressões próximas às pressões de vapor saturado e também à pressão de 30 Mpa. Os dados experimentais foram obtidos usando um densímetro comercial para as medidas à pressão atmosférica (DMA 602HT, fabricado pela Anton Paar). Já as medidas realizadas a altas temperaturas e a altas pressões foram determinadas utilizando um densímetro de oscilação mecânica desenvolvido pelo autores.

CAPÍTULO 3

Formalismo Termodinâmico

3.1 Funções Excesso

No estudo termodinâmico de soluções reais é comum descrever-se os desvios do seu comportamento, em relação ao de uma solução considerada ideal, por meio das funções (ou grandezas) excesso. Esse termo foi introduzido por *Scatchard e Hemer*^[61], os quais estudaram o comportamento da energia livre de Gibbs, embora *Scatchard*^[62] tenha usado o conceito anteriormente.

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

negativo) de uma função termodinâmica de uma solução em relação a uma solução ideal considerada como referência.

O termo função excesso vinha sendo empregado de forma confusa, como foi observado por *Guggenheim*^[63]. Em 1969, *Missen*^[64] redefiniu o termo estendendo o conceito e esclarecendo dúvidas a respeito do tipo de função que poderia ser definida como grandeza excesso e se as relações termodinâmicas aplicáveis a uma determinada grandeza poderiam ser estendidas as suas similares excesso.

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

3.2 Existência de Relações Análogas

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

Para grandezas extensivas, tem-se:

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

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

Para grandezas molares, tem-se

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

Ex.: G_m^E, H_m^E, V_m^E

Para grandezas parciais molares, tem-se:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

De Eq. (3.6) temos que:

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

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

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

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

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

e

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

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

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

e fazendo uso da relação de Maxwell (*Prausnitz et al.*^[65]),

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

obtém-se:

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

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

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

e

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

Por definição,

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

então

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

ou

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

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

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

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

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

3.3 Grandezas Parciais Molares

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

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

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

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

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

Por definição (*Guggenheim*^[63]), o volume parcial molar de um componente 1 em uma solução binária, constituída dos componentes 1 e 2 é:

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

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

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

mas,

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

logo,

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

Usando a derivação em cadeia, a equação acima pode ser escrita como:

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

Note que:

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

e, portanto,

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

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

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

ou

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

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

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

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

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

e

$$\bar{V}_2^E = V_m^E + (1 - x_2) \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (3.37-2)$$

3.4 Volume Molar e Parcial Molar Excesso em Soluções Diluídas

Do ponto de vista teórico, volume molar e parcial molar excesso em soluções diluídas têm sido de interesse, principalmente, porque nessas soluções as moléculas do soluto estão essencialmente isoladas uma das outras e as principais interações são soluto-solvente e solvente-solvente. Assim sendo, as derivadas parciais das funções excesso à diluição infinita tornam-se importantes, já que nessa região a interação soluto-soluto desaparece. Portanto, os valores das

funções parciais molares excesso à diluição infinita são uma importante fonte de informações a respeito da interação soluto-solvente.

3.5 Volume Molar Aparente

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

Pelo teorema de Euler:

$$M = \sum_{i=1}^{i=m} n_i \bar{M}_i, \quad (3.38)$$

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

A relação entre M e M_{ϕ_j} , a grandeza molar aparente do componente j , (*Acree*^[66]) é :

$$M = n_j M_{\phi_j} + \sum_{i=1; i \neq j}^{i=m} n_i M_i^0, \quad (3.39)$$

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

Portanto,

$$M_{\phi_j} = \frac{M - \sum_{i=1, i \neq j}^m n_i M_i^0}{n_j} . \quad (3.40)$$

Derivando a Eq. (3.40) com respeito a n_j , a seguinte relação entre grandeza parcial molar $\overline{M}_j$ e a grandeza molar aparente M_{ϕ_j} é obtida:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i \neq n_j} = \overline{M}_j = M_{\phi_j} + n_j \left(\frac{\partial M_{\phi_j}}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i \neq n_j} . \quad (3.41)$$

Note que:

$$\lim_{n_j \rightarrow 0} M_{\phi_j} = \overline{M}_j , \quad (3.42)$$

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

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

Tomando-se como exemplo o volume molar aparente de uma solução binária constituída dos componentes 1 e 2, pela Eq. (3.40), tem-se:

$$V_{\phi_1} = \frac{V_m - x_2 V_2^0}{x_1} , \quad (3.43-1)$$

onde V_m é o volume molar da solução, x_1 é a fração molar do componente 1, x_2 é a fração molar do componente 2 e V_2^o o volume molar do componente 2 puro.

De forma semelhante obtém-se:

$$V_{\phi_2} = \frac{V_m - x_1 V_1^o}{x_2}, \quad (3.43-2)$$

Pelo teorema de Euler:

$$V_m = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2. \quad (3.44)$$

Substituindo Eq. (3.44) em (3.43), obtém-se:

$$V_{\phi_1} = \frac{x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - x_2 V_2^o}{x_1}. \quad (3.45)$$

Mas,

$$V^E = V - V^{\text{ideal}} \quad (3.46)$$

Então,

$$V_m^E = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - x_1 V_1^o - x_2 V_2^o. \quad (3.47)$$

Substituindo a Eq. (3.47) na Eq. (3.45), obtém-se:

$$V_{\phi_1} = \frac{V_m^E + x_1 V_1^o}{x_1}. \quad (3.48-1)$$

De forma semelhante chega-se a:

$$V_{\phi_2} = \frac{V_m^E + x_2 V_2^o}{x_2} \quad (3.48-2)$$

CAPÍTULO 4

Modelagem

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

Teorias quasiquímicas ou quasireticulares, tais como UNIQUAC, NRTL (*Prausnitz et al.*^[65]) ou DISQUAC (*Kehiaian*^[67]), têm sido usadas para descrever a entalpia excesso e a energia de Gibbs excesso de soluções líquidas. Muitas dessas teorias assumem associações consecutivas de moléculas de álcoois. Um modelo de associação termodinamicamente consistente foi introduzido por *Kretschmer e Wiebe*^[68] e, posteriormente, desenvolvido por *Renon e Prausnitz*.^[69] Embora esses modelos sejam adequados para descrever H^E e G^E ,

eles são impróprios para prever o volume excessivo, tendo em vista que as hipóteses desses modelos são baseadas na suposição de um modelo reticulado rígido. Para o cálculo de grandezas volumétricas, a introdução de uma equação de estado torna-se necessária. Conseqüentemente, o uso de uma equação de estado combinada com um modelo de associação oferece uma solução para esse problema. Alguns modelos combinados são encontrados na literatura, dentre eles, os trabalhos desenvolvidos por *Brandani e Prausnitz*,^[70] *Aguirre-Ode*^[71] e por *Wenzel et al.*^[72]

Em 1985 Andreas Heintz combinou, por meio de uma função partição, o modelo de solução associada real (*Kretschmer*^[68] e *Renon e Prausnitz*^[69]) com uma contribuição do efeito do volume livre, usando a equação de estado desenvolvida por *Flory*.^[73-74] Tal combinação deu origem ao chamado modelo de solução associada real estendido, ou simplesmente, modelo ERAS.

O modelo ERAS foi originalmente desenvolvido para descrever funções termodinâmicas de soluções binárias (álcoois + alcanos)^[26] e tem sido aplicado às soluções contendo dois componentes auto-associantes (álcoois + aminas)^[27 e 30] e soluções contendo um forte componente auto-associante e um não-associante, com formação de associação cruzada entre os mesmos.^[34] O modelo ERAS tem ainda sido utilizado para descrever dados de V^E , H^E , G^E , equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL)^[75], coeficiente de atividade^[27] e volume molar aparente^[28] de soluções binárias, bem como, V^E e H^E de soluções ternárias.^[76]

4.1 Contribuição Física (Teoria de Flory)

Flory et al.^[73-74] e *Flory*^[77] desenvolveram uma teoria para soluções líquidas baseada na teoria de *Prigogine*^[78] de divisão de moléculas em segmentos. O método de Flory constitui uma equação de estado formulada em termos das grandezas dos fluidos puros, e não baseada nas grandezas características do fluido real. Isso permite elaborar regra de mistura baseada nos efeitos dos volumes livres ou empacotamento das moléculas de diferentes tamanhos, e nas interações físicas.

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

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (4.1)$$

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

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad \text{e} \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (4.2)$$

As grandezas características dos componentes puros e da solução estão definidas nas Eq.(4.11-4.12, 4.14-4.17).

4.2 Contribuição Química (Teoria de Kretschmer-Wiebe)

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

O modelo assume algumas hipóteses básicas, como:

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



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

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

$$K_A = K_{A0} \exp \left[\frac{-\Delta h_A^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (4.4)$$

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

A aplicação do modelo ERAS a sistemas nos quais ocorrem associações cruzadas (solvatação), requer uma extensão do modelo original. É uma difícil tarefa justificar todas as possíveis combinações de espécies diferentes

consistindo de moléculas de A e moléculas de B na solução. Uma alternativa é supor que somente “blocos copolímeros” do tipo $A_i B_j$ estão presentes em uma associação cruzada de $A_i + B_j$ de acordo com a equação:



4.3 Equações do Modelo ERAS

As equações do modelo ERAS (contribuição física e contribuição química) para um sistema binário composto de A e B , considerando que ambos os componentes se auto-associam e que formam um complexo de solvatação são dadas por:

$$V_F^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) (\tilde{V}_M - \Phi_A \tilde{V}_A - \Phi_B \tilde{V}_B) \quad (4.6)$$

e

$$V_Q^E = \tilde{V}_M \left[x_A \Delta v_A^* K_A (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B \Delta v_B^* K_B (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + \frac{x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \phi_{B1} (1 - K_A \phi_{A1})}{V_B / V_A (1 - K_B \phi_{B1}) + K_{AB} \phi_{B1}} \right] \quad (4.7)$$

x_A é a fração molar do componente A e x_B é a fração molar do componente B .

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

$$\Phi_A = 1 - \Phi_B = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} . \quad (4.8)$$

. ϕ_{A1} e ϕ_{B1} são, respectivamente, as frações volumétricas dos monômeros de *A* e de *B* na solução e são obtidas pela resolução simultânea das equações abaixo:

$$\Phi_A = \frac{\phi_{A1}}{(1 - K_A \phi_{A1})^2} \left(1 + \frac{V_A K_{AB} \phi_{B1}}{V_B (1 - K_B \phi_{B1})} \right) \quad (4.9)$$

$$\Phi_B = \frac{\phi_{B1}}{(1 - K_B \phi_{B1})^2} \left(1 + \frac{K_{AB} \phi_{A1}}{(1 - K_A \phi_{A1})} \right) . \quad (4.10)$$

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

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

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{P_A^* \Phi_A / T_A^* + P_B^* \Phi_B / T_B^*} \quad (4.11)$$

e

$$P_M^* = P_A^* \Phi_A + P_B^* \Phi_B - \Phi_A \Theta_B \chi_{AB} , \quad (4.12)$$

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

$$\Theta_B = \frac{S_B \Phi_B}{S_B \Phi_B + S_A \Phi_A} . \quad (4.13)$$

S_A e S_B são as relações entre a área e o volume das moléculas A e B , determinadas pelo método de **Bondi**^[79].

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

$$V_i^* = V_i \left[\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*)T}{1 + 4/3(\alpha_i - \alpha_i^*)T} \right]^3 \quad (4.14)$$

com

$$\alpha_i^* = \frac{\Delta v_i^*}{V_i^*} \frac{\Delta h_i^*}{RT^2} \left[\frac{(4K_i + 1)^{1/2} - 2K_i(4K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2K_i} \right]. \quad (4.15)$$

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

$$P_i^* = (\alpha_i - \alpha_i^*) T \tilde{V}_i^2 \left(\kappa_i - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)^{-1}. \quad (4.16)$$

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

$$T_i^* = \left(\frac{\tilde{V}_i^{1/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} \right) \left(\tilde{P}_i \tilde{V}_i + \frac{1}{\tilde{V}_i} \right)^{-1} T \quad (4.17)$$

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

4.4 Proposta de Modificação do Modelo ERAS Através da Contribuição do Efeito Hidrofóbico

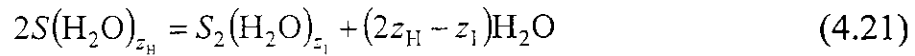
Para a proposta de modificação do modelo ERAS, introduzindo um termo de hidrofobicidade (hidratação hidrofóbica e interação hidrofóbica), utilizou-se para o cálculo das quantidades dos hidratos a proposta de *Nagamachi*.^[80] Para uma solução aquosa formada pela quantidade de substância N_w de água e pela quantidade de substância N_s de soluto, definem-se as frações molar e volumétrica “aparentes” ou globais como:

$$X_i = \frac{N_i}{\sum_{k=s,w} N_k}, \quad (4.18)$$

$$\Phi_i = \frac{N_i V_i^o}{\sum_{k=s,w} N_k V_k^o}, \quad (4.19)$$

sendo V_i^o o volume molar do componente puro i , e W e S representam, respectivamente, a água e o soluto.

Nas soluções aquosas líquidas diluídas cujo soluto apresenta um grupo apolar, admite-se a existência de um equilíbrio químico envolvendo a formação de dois tipos de hidratos-clatratos, os quais estão representados conforme as reações abaixo:



ou de forma mais simplificada:



As Eqs. (4.22 e 4.23) representam, respectivamente, a hidratação e a interação hidrofóbica, com C_H e C_1 representando os hidratos formados na hidratação hidrofóbica e na interação hidrofóbica. O número de coordenação da água no dois hidratos são representados, respectivamente, por z_H e z_1 . A representação da formação desses hidratos foi mostrada nas Figuras 2.1 e 2.2.

O sistema é constituído de quatro espécies com as seguintes quantidades de substância: n_w , n_s , n_{c_H} e n_{c_1} . As frações molares e volumétricas verdadeiras são;

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=w,s,c_H,c_1} n_k} \quad (4.24)$$

$$\phi_i = \frac{n_i V_i^0}{\sum_{k=w,s,C_H,C_I} n_k V_k^0}, \quad (4.25)$$

onde V_i^0 representa o volume molar do componente puro i (água, soluto ou hidratos hipotéticos) e w , s , C_H e C_I representam a água, o soluto e os dois tipos de hidratos, respectivamente.

Uma aproximação admitida neste trabalho determina que a quantidade de hidratos é desprezível diante da quantidade de moléculas de água e de soluto, portanto:

$$\sum_{k=w,s,C_H,C_I} n_k \cong \sum_{k=w,s} N_k \quad (4.26)$$

$$\sum_{k=w,s,C_H,C_I} n_k V_k^0 \cong \sum_{k=w,s} N_k V_k^0. \quad (4.27)$$

Dividindo as Eq. (4.24 e 4.25) pelas Eq. (4.18 e 4.19) , definem-se o parâmetro de composição real para a água λ_w e para o soluto e para o soluto λ_s por:

$$\frac{x_i}{X_i} = \frac{\phi_i}{\Phi_i} = \frac{n_i}{N_i} = \lambda_i \quad (4.28)$$

em que i representa w (água) ou s (soluto).

Uma relação entre as quantidades “verdadeiras” e “aparentes” pode ser obtida do balanço material da água e do soluto através das seguintes expressões:

$$n_w = N_w - z_H n_{c_H} - z_I n_{c_I} \quad (4.29)$$

$$n_s = N_s - n_{c_{II}} - 2n_{c_I} \quad (4.30)$$

Dividindo a Eq. (4.29) por N_w e a Eq. (4.30) por N_s , obtém-se os parâmetros de composição real λ_w e λ_s :

$$\lambda_w = \frac{n_w}{N_w} = 1 - \frac{z_H n_{c_H} + z_I n_{c_I}}{N_w} \quad (4.31)$$

$$\lambda_s = \frac{n_s}{N_s} = 1 - \frac{n_{c_{II}} + 2n_{c_I}}{N_s} \quad (4.32)$$

As duas reações químicas estão em equilíbrio, e assim, as constantes de equilíbrio podem ser definidas por:

$$K_{a_H} = \frac{a_{c_H}}{a_w^{z_H} a_s} \quad (4.33)$$

$$K_{a_I} = \frac{a_w^{2z_H - z_I} a_{c_I}}{a_{c_H}^2} \quad (4.34)$$

Substituindo as atividades pelas frações molares nas equações acima, determina-se a razão das frações molares:

$$K_H = \frac{x_{c_H}}{x_w^{z_H} x_s} \quad (4.35)$$

$$K_I = \frac{x_w^{2z_H - z_I} x_{c_I}}{x_{c_H}^2} \quad (4.36)$$

Nas equações do modelo será admitida a hipótese simplificadora de que os valores de K_H e K_I são valores médios e constantes em toda faixa de composição.

Utilizando a Eq. (4.28) para escrever x_w e x_s em função das variáveis globais X_w e X_s nas Eqs. (4.35 e 4.36), obtém-se:

$$n_{c_H} = (N_w + N_s) K_H (X_w \lambda_w)^{z_H} (X_s \lambda_s) \quad (4.37)$$

$$n_{c_I} = (N_w + N_s) K_I K_H^2 (X_w \lambda_w)^{z_I} (X_s \lambda_s)^2 \quad (4.38)$$

Com base na aproximação anterior uma segunda simplificação é admitida neste trabalho considerando que os valores de λ_w e λ_s valem 1. Com isso as Eqs. (4.37 e 4.38) resultam em:

$$n_{c_H} = (N_w + N_s) K_H X_w^{z_H} X_s \quad (4.39)$$

$$n_{c_I} = (N_w + N_s) K_I K_H^2 X_w^{z_I} X_s^2 \quad (4.40)$$

A dependência de K_H e K_I com a temperatura segue a expressão de van't Hoff com Δh_H^o e Δh_I^o independentes da temperatura. Desta forma:

$$K_H \equiv K_H^o e^{\frac{-\Delta h_H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)} \quad (4.41)$$

$$K_i \equiv K_i^0 e^{\frac{-\Delta h_i^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (4.42)$$

sendo K_H e K_I as constantes de equilíbrio de hidratação hidrofóbica e de interação hidrofóbica à temperatura T . Δh_H^0 e Δh_I^0 representam as entalpias padrão de hidratação hidrofóbica e de interação hidrofóbica à temperatura T_0 , respectivamente. K_H^0 e K_I^0 são, respectivamente, as constantes de equilíbrio de hidratação hidrofóbica e de interação hidrofóbica à temperatura T_0 .

Para 1 mol de solução $N_w + N_s = 1$ e, portanto $N_w = X_w$ e $N_s = X_s$. Logo as expressões que permitem calcular a quantidade de substância dos hidratos, x_{c_H} e x_{c_I} , em função das frações molares globais são:

$$x_{c_H} = K_H X_w^{z_H} X_s \quad (4.43)$$

$$x_{c_I} = K_I K_H^2 X_w^{z_I} X_s^2 \quad (4.44)$$

A contribuição do efeito hidrofóbico (a soma da hidratação hidrofóbica e da interação hidrofóbica) será expressa através da definição do volume excesso:

$$V_H^E = V_H - z_H V_w - V_s \quad (4.45)$$

$$V_I^E = V_I - z_I V_w - 2V_s \quad (4.46)$$

e, portanto, o volume excesso hidrofóbico será:

$$V_{hid}^E = V_H^E + V_I^E \quad (4.47)$$

Assim o volume molar excesso da solução será calculado por:

$$V_{\text{ERASHidro}}^{\text{E}} = (1 - x_{\text{c}_{\text{H}}} - x_{\text{c}_{\text{I}}})(V_{\text{f}}^{\text{E}} + V_{\text{q}}^{\text{E}}) + x_{\text{c}_{\text{H}}} V_{\text{H}}^{\text{E}} + x_{\text{c}_{\text{I}}} V_{\text{I}}^{\text{E}} . \quad (4.48)$$

CAPÍTULO 5

Metodologia e Procedimento Experimental

5.1 Metodologia

A metodologia utilizada neste trabalho foi a densitometria, usando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico fabricado pela *Anton Paar* (Modelo DMA 55, faixa de temperatura e pressão de -10 a 60 °C e 1 bar respectivamente, Fig.5.1). Os valores do volume molar excesso foram determinados através das medidas de densidade dos componentes puros e das suas respectivas soluções à pressão atmosférica e as temperaturas de 288,15, 293,15, 298,15, 303,15, 308,15, 313,15 e 318,15 K. A temperatura foi medida no tubo oscilador com um termistor do tipo NTC (2mm de diâmetro, 100 mm de comprimento e faixa de temperatura de 273 a 353 K) fabricado pela *Ahlborn Therm*, com um indicador de resolução de 1×10^{-2} K

(*Ahlborn Therm*, Modelo 3280-6, Fig. 5.2), o qual foi previamente calibrado com um termômetro digital de resistência de platina fabricado pela *Guildline* (Modelo 9540 com resolução de 1×10^{-3} K). A temperatura foi mantida constante conectando ao densímetro um banho termostático fabricado pela *PolyScience* (Modelo 9500, faixa de temperatura de -60 a 250 °C, Fig.6.3) e com controle de temperatura de 5×10^{-2} K. Antes de cada série de medidas o densímetro foi calibrado com ar e água.

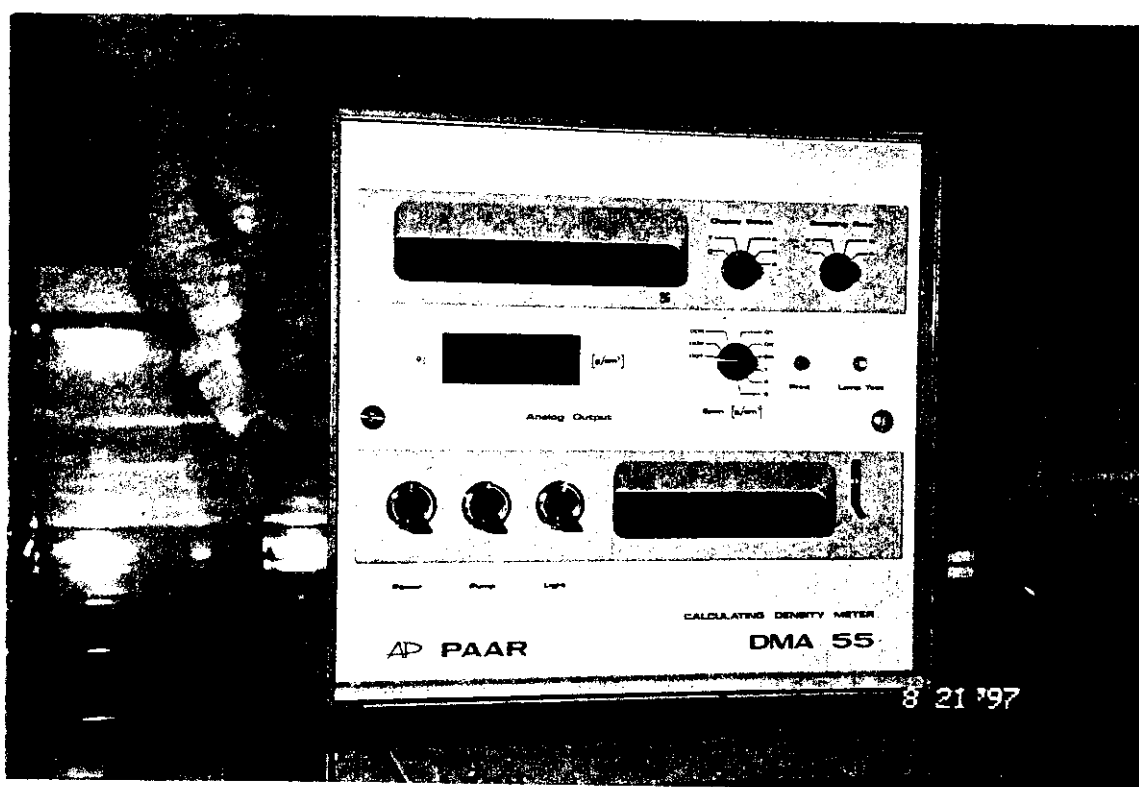


Fig. 5.1. Densímetro da *Anton Paar* (DMA 55).

5.2 Reagentes

Os reagentes utilizados (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e t-butanol) foram todos P.A. produzidos pela Merck com pureza maior do que 99,5 mol %. Os álcoois foram mantidos em peneira molecular de 3 Å (Aldrich, 1/8in., 4-8 mesh) e em atmosfera de argônio. Eles foram usados sem purificações adicionais. A água deionizada utilizada nos ensaios foi obtida nos laboratórios do Instituto de Química. A Tabela 5.1 apresenta valores de densidades medidos experimentalmente comparados com valores encontrados na literatura.

Tabela 5.1 Comparação entre as medidas experimentais de densidade e os valores encontrados na literatura a 293,15 K e pressão atmosférica.

Componente	Densidade ρ	
	Literatura ^a	Experimental
Água	0,99823	0,99820
Metanol	0,79140	0,79144
Etanol	0,78930	0,78942
1-Propanol	0,80350	0,80401
2-Propanol	0,78550	0,78497
t-Butanol	0,77588	-

^aRef. [81]

5.3 Densímetro de Oscilação Mecânica

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

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

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

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

A frequência natural do sistema é:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{\rho v + m}} \quad (5.1)$$

logo, o período T é $1/f$, ou seja:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{\rho v + m}{c}} . \quad (5.2)$$

Tirando a raiz e introduzindo

$$A = \frac{4\pi^2 v}{c} \quad (5.3)$$

e

$$B = \frac{4\pi^2 m}{c} , \quad (5.4)$$

obtém-se

$$\rho = \frac{1}{A} (T^2 - B) , \quad (5.5)$$

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

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

$$A = \frac{T_1^2 - T_2^2}{\rho_1 - \rho_2} \quad (5.6)$$

e

$$B = T_i^2 - (\rho_i A) , \quad (5.7)$$

onde i representa uma das substâncias cuja densidade é conhecida.



Fig. 5.2. Indicador da *Ahlborn Therm*.

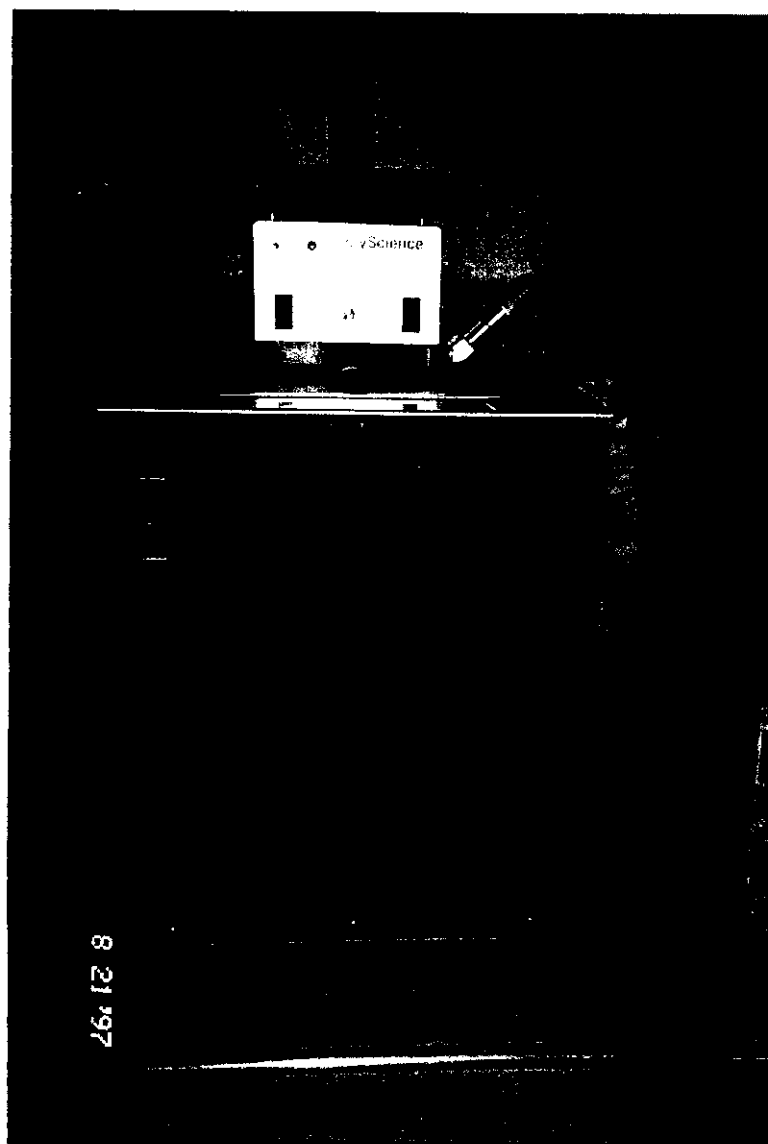


Fig. 5.3. Banho da *PolyScience* (Modelo 9500).

5.4 Procedimento Experimental

O primeiro passo antes dos ensaios começarem, foi calibrar o equipamento com ar e água destilada e determinar as densidades dos componentes puros. Em seguida, as quantidades dos componentes puros usados nos ensaios foram mantidas em um isopor contendo gelo e a temperatura no

laboratório foi mantida entre 18 e 20° C. Tudo isso visou diminuir as perdas por evaporação dos reagentes e, conseqüentemente, erros na pesagem dos reagentes, os quais levariam a valores incorretos nos cálculos das composições.

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

$$\rho = \frac{1}{A}(T^2 - B), \quad (5.8)$$

sendo que:

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

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

As composições das soluções foram determinadas através das pesagens das massas dos componentes puros, usando uma balança analítica fabricada pela **Sartorius** (resolução de 1×10^{-4} g). As frações molares das soluções foram calculadas pela fórmula:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}, \quad (5.9)$$

sendo que:

x_1 é a fração molar da água .

m_1 e m_2 são as massas da água e do álcool, respectivamente.

M_1 e M_2 são as respectivas massas molares.



Fig. 5.4. Conjunto Utilizado na Determinação das Densidades.

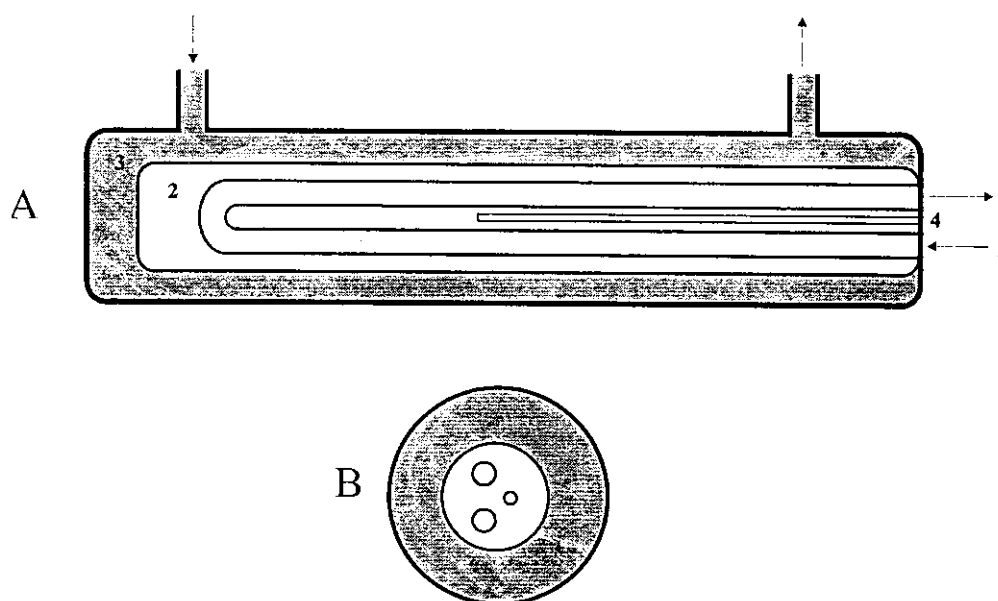


Fig. 5.5. Tubo Oscilador: A – vista lateral; B – vista frontal; 1 – amostra; 2 – gás de alta condutividade térmica; 3 – líquido controlado termostaticamente; 4 – orifício para o termistor.

CAPÍTULO 6

Resultados e Discussões

Sabendo-se que o volume molar excesso de uma solução ideal é igual a zero, a Eq. 3.46 indica que:

$$V_m^E = V_m - x_1 V_1^\circ - x_2 V_2^\circ \quad (6.1)$$

na qual V_m representa o volume de uma solução contendo um mol de (álcool + água), x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes 1 (água) e 2 (álcool), respectivamente, e V_1° e V_2° são os volumes molares dos componentes puros.

V_m^E pode ser expresso pela seguinte expressão:

$$V_m^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (6.2)$$

na qual M_1 , M_2 , ρ_1 , ρ_2 representam as massa molares e densidades dos componentes puros, respectivamente, e ρ é a densidade da solução líquida.

Os valores experimentais de V_m^E foram ajustados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister^[82]. Várias versões desses polinômios são encontradas na literatura para descrever o comportamento de funções excesso. No presente estudo utilizou-se a seguinte equação:

$$V_m^E = x_2(1-x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1-2x_2)^j \quad (6.3)$$

Os parâmetros A_j , obtidos usando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 6.1, juntamente com o desvio padrão, determinado pela seguinte equação:

$$\sigma = [\sum \{V_{(\text{expt})}^E - V_{(\text{cal})}^E\}^2 / (N-n)]^{1/2}, \quad (6.4)$$

na qual N é o número de dados experimentais e n é a ordem do polinômio.

As Tabelas (A1-A20) apresentam os valores experimentais das propriedades volumétricas e das frações molares dos álcoois a diferentes temperaturas para os sistemas estudados.

Tabela 6.1. Coeficiente A_i da Eq. (6.3) e o desvio padrão σ^a .

Sistema	T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma(V_m^E)$
$(1-x_2)\text{H}_2\text{O} + x_2\text{CH}_3\text{OH}$	288,15	-3,94448	-0,37476	0,01949	1,01549	0,99218	0,0036
	293,15	-3,96987	-0,29362	-0,10701	0,81236	1,11194	0,0031
	298,15	-4,02096	-0,24098	0,07086	0,75473	0,80857	0,0049
	303,15	-4,03735	-0,18684	-0,08164	0,60879	0,76866	0,0018
$(1-x_2)\text{H}_2\text{O} + x_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	288,15	-4,33607	-1,70289	-2,78011	1,37050	2,81738	0,0194
	293,15	-4,37262	-1,19819	-1,17624	0,84241	1,06381	0,0125
	298,15	-4,29316	-1,29352	-2,06800	0,62457	1,84176	0,0138
	303,15	-4,15323	-1,26224	-2,05589	0,42701	1,81972	0,0133
$(1-x_2)\text{H}_2\text{O} + x_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	288,15	-2,64652	-0,59035	-1,05248	-1,92700	-1,31157	0,0137
	293,15	-2,58439	-0,58726	-1,09456	-1,63703	-1,24577	0,0131
	298,15	-2,53001	-0,47879	-1,25952	-1,85349	-0,94845	0,0085
	303,15	-2,46367	-0,47275	-0,74199	-1,64227	-1,66873	0,0087
$(1-x_2)\text{H}_2\text{O} + x_2\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$	288,15	-3,90680	-1,54128	-2,88823	-1,10657	0,71392	0,0255
	293,15	-3,85024	-1,61096	-2,00712	-0,85801	-0,44318	0,0222
	298,15	-3,73263	-1,49870	-2,25976	-1,11028	0,04483	0,0184
	303,15	-3,65628	-1,39794	-1,71460	-1,33438	-0,80639	0,0158
$(1-x_2)\text{H}_2\text{O} + x_2(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	303,15	-3,41542	-1,62848	-0,08690	-2,56048	-2,85769	0,0138
	308,15	-3,48402	-1,51153	-0,25861	-2,53406	-3,05869	0,0114
	313,15	-3,57915	-1,43676	0,04720	-2,51194	-3,11122	0,0112
	318,15	-3,68378	-1,31920	-0,09710	-2,57992	-2,85271	0,0110

^aTodos os parâmetros são consistentes com V_m^E em $\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}$.

Os valores de V_m^E são negativos em toda faixa de composição para todos os sistemas estudados como podem ser vistos nas Figuras 6.1-6.5.

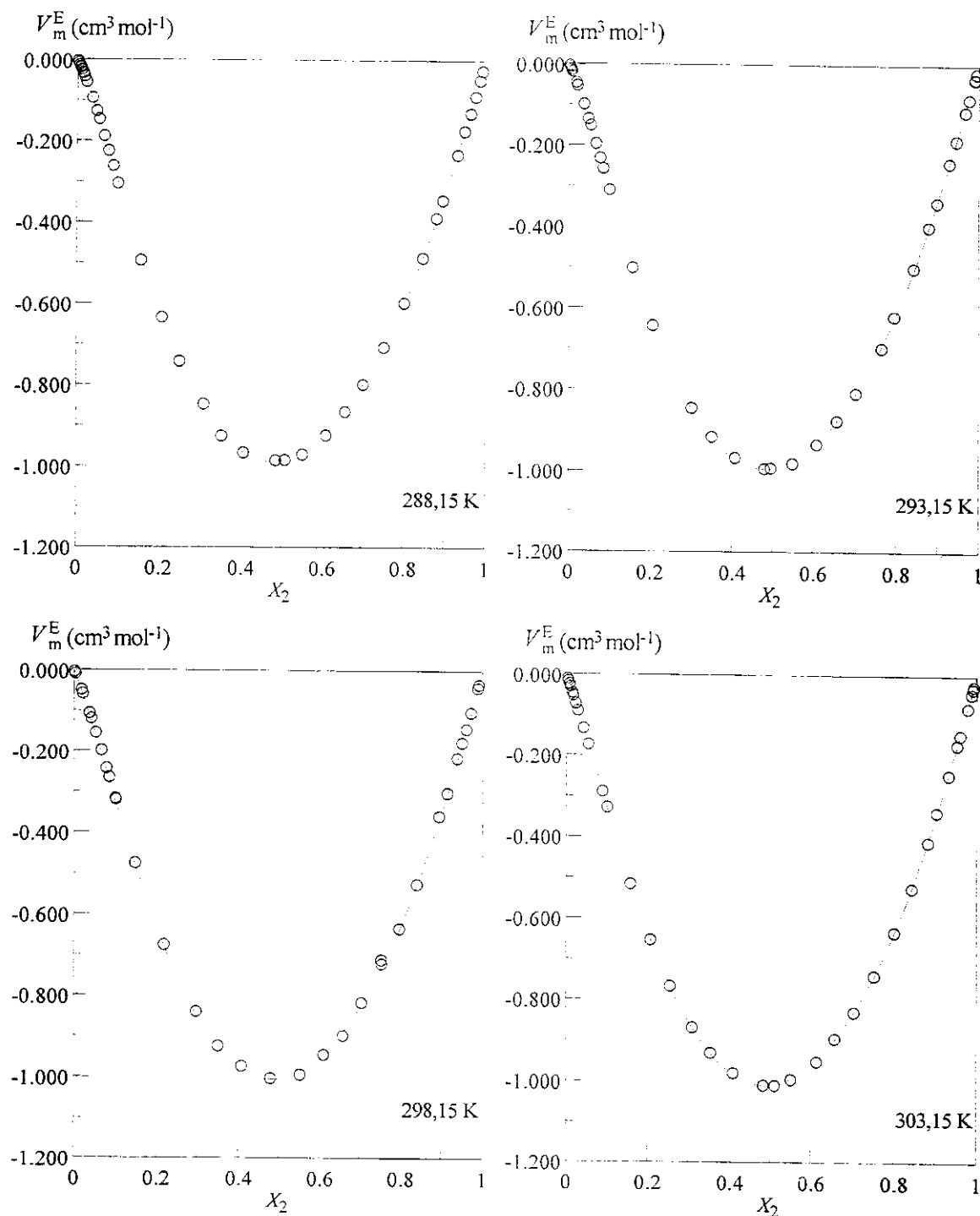


Fig. 6.1. Volume molar excesso para o sistema (água+metanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica.

(O) Experimental; (—) Redlich-Kister.

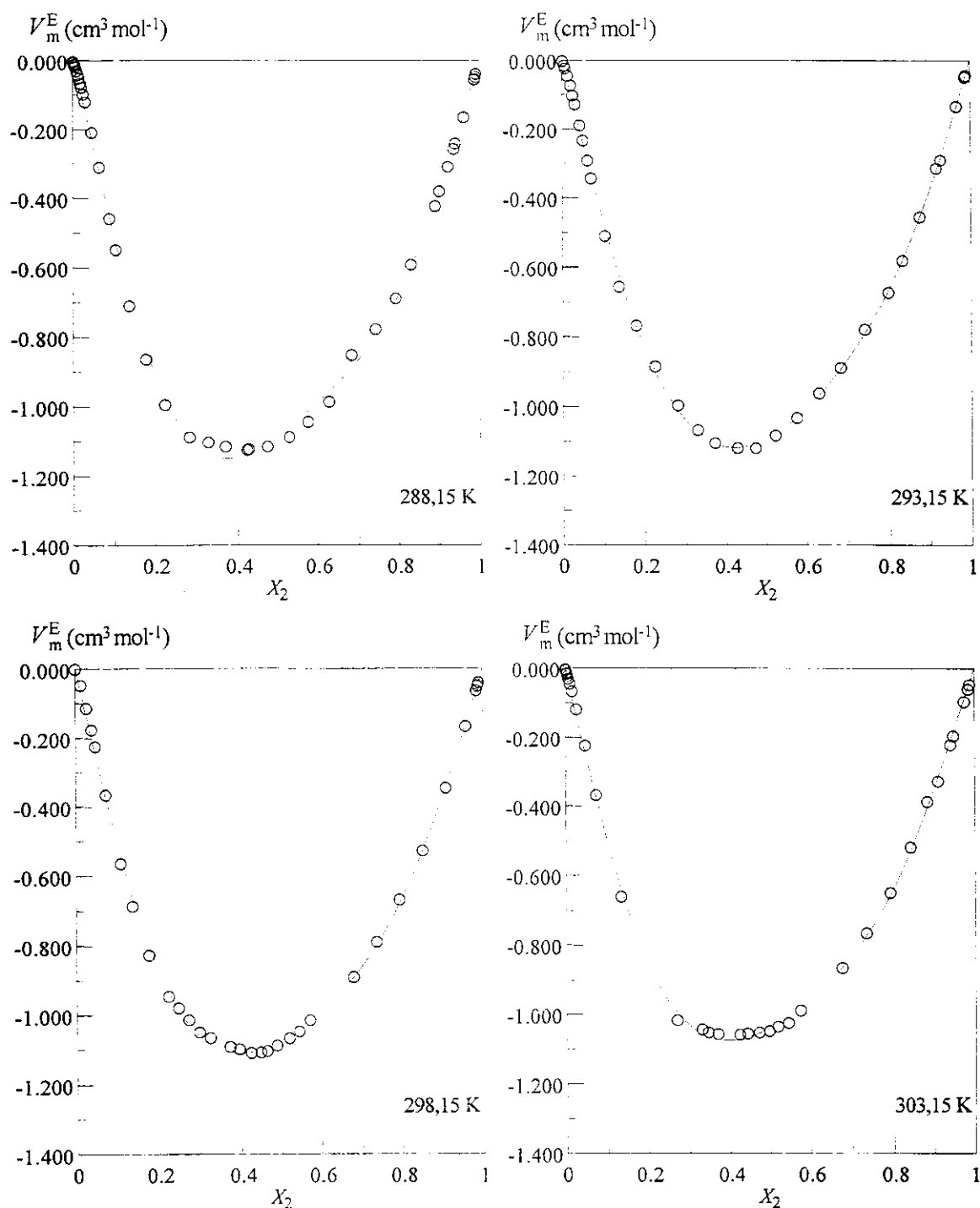


Fig. 6.2. Volume molar excesso para o sistema (água+etanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica.

(O) Experimental; (—) Redlich-Kister.

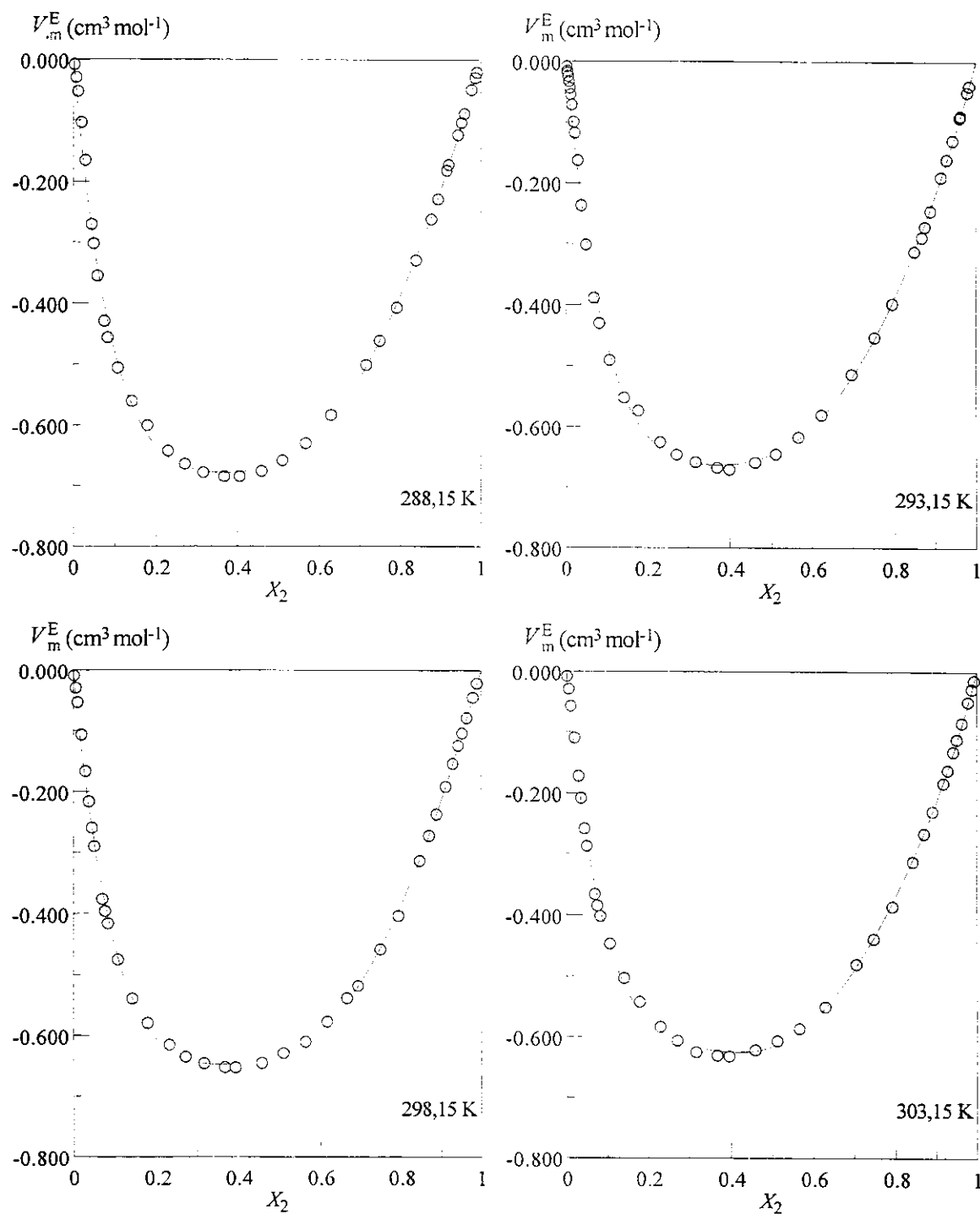


Fig. 6.3. Volume molar excesso para o sistema (água+1-propanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica.

(O) Experimental; (—) Redlich-Kister.

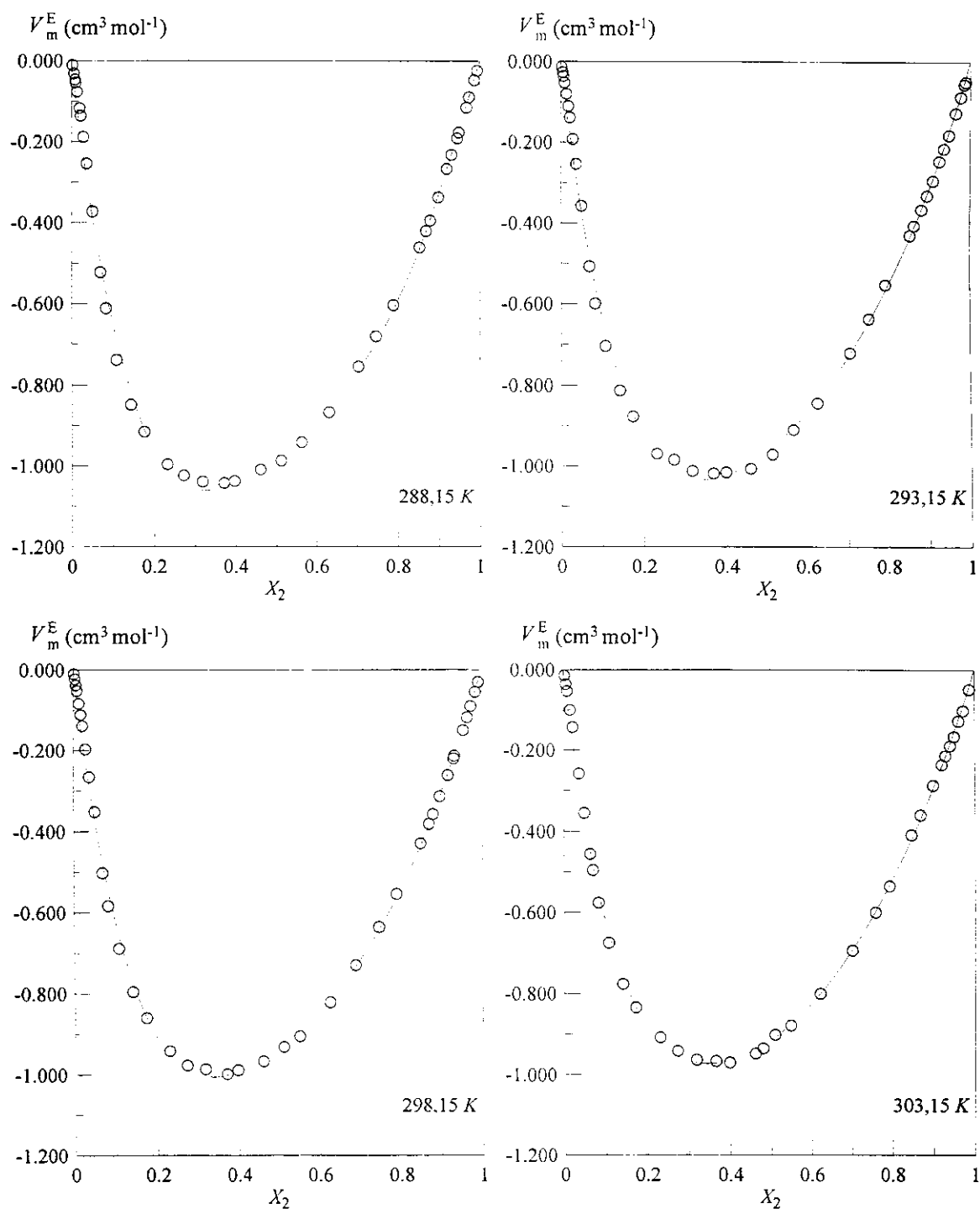


Fig. 6.4. Volume molar excesso para o sistema (água+2-propanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica.

(O) Experimental; (—) Redlich-Kister.

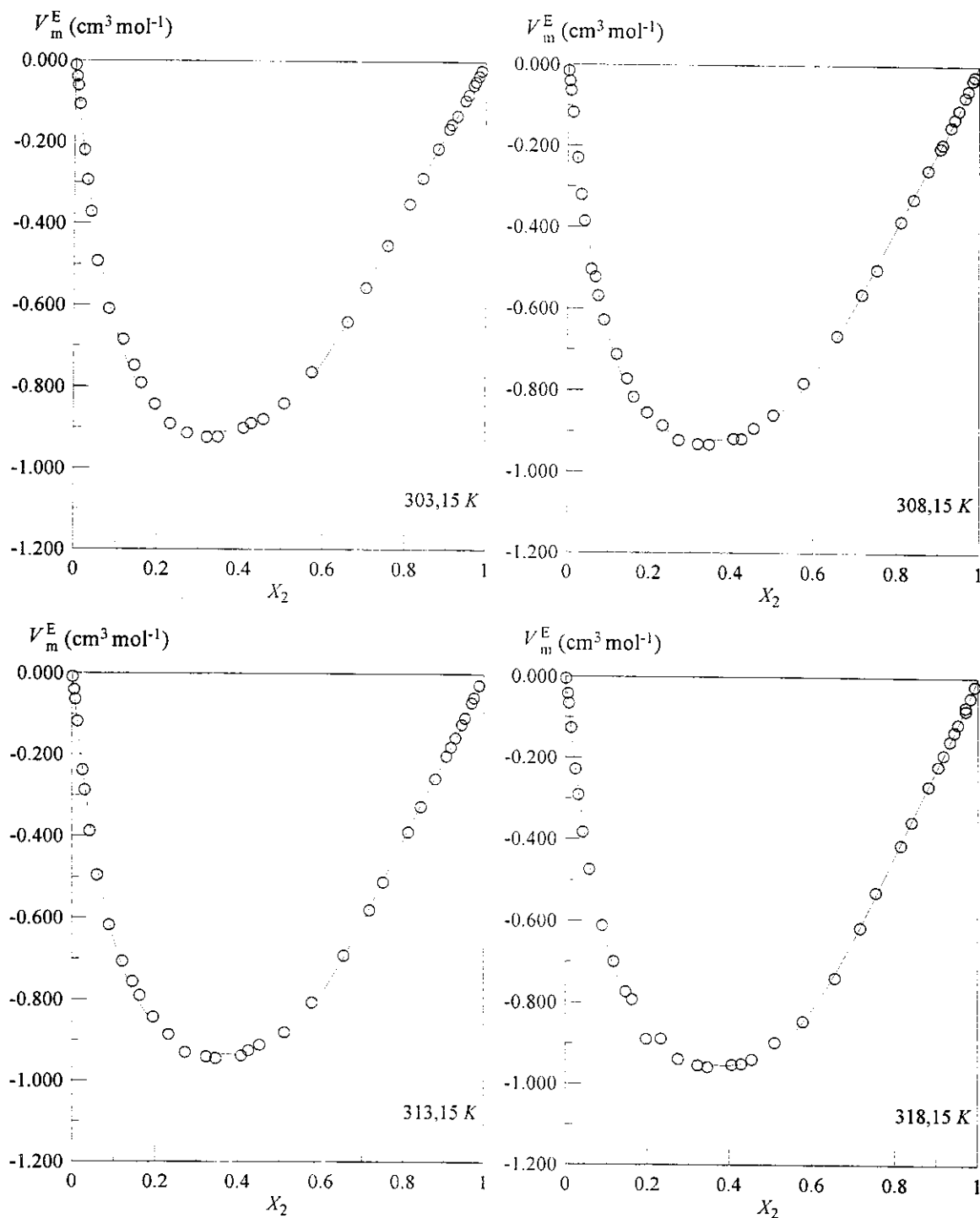


Fig. 6.5. Volume molar excesso para o sistema (água+t-butanol) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica.

(O) Experimental; (—) Redlich-Kister.

A magnitude de V_m^E é resultado de diferentes efeitos, os quais podem ser divididos em físicos, químicos e estruturais: (1) as interações físicas envolvendo, principalmente, interações não-específicas, contribuem para valores positivos de V_m^E ; (2) a quebra da ordem da estrutura líquida na mistura também contribui positivamente no valor de V_m^E ; (3) interações químicas ou específicas, tais como formação de complexos e ligações de hidrogênio entre as moléculas dos constituintes presentes na solução contribuem para valores negativos de V_m^E ; (4) efeitos estruturais advindo das acomodações intersticiais devido à diferença no volume molar e no volume livre entre as moléculas dos componentes presentes na solução também contribuem negativamente no valor de V_m^E .

De acordo com os resultados experimentais, possivelmente os efeitos (3) e (4) devem predominar sobre os efeitos (1) e (2). Entretanto o comportamento de V_m^E com a temperatura varia para os sistemas estudados. Nos sistemas água+metanol e água+t-butanol V_m^E diminui com o aumento da temperatura para a faixa de temperatura estudada neste trabalho. $\partial V_m^E / \partial T$ é negativa embora a formação de complexo devesse diminuir com o aumento da temperatura. Trabalhos na literatura têm explicado esse comportamento como uma diminuição (com o aumento da temperatura) no volume molar do complexo formado, o qual compensaria a diminuição na formação de complexo.^[83-84] Para os demais sistemas V_m^E aumenta com a temperatura. Uma vez que os efeitos químicos ou específicos tendem a diminuir com o aumento da temperatura, é possível que nos sistemas água+metanol e água+t-butanol, os efeitos estruturais predominem sobre os demais efeitos.

Os volumes parciais molares excesso, $\bar{V}_1^E = (\bar{V}_1 - V_1^\circ)$ e $\bar{V}_2^E = (\bar{V}_2 - V_2^\circ)$, foram calculados de V_m^E e dos volumes molares dos componentes puros. Os volumes parciais molares, $\bar{V}_1$ e $\bar{V}_2$, foram calculados, utilizando as seguintes equações:

$$\bar{V}_1 = V_m^E + V_1^o - x_2 \left(\partial V_m^E / \partial x_2 \right)_{p,T} \quad (6.5-1)$$

$$\bar{V}_2 = V_m^E + V_2^o + (1 - x_2) \left(\partial V_m^E / \partial x_2 \right)_{p,T} \quad (6.5-2)$$

Relações equivalentes as Eqs. (6.5-1, 6.5-2) foram apresentadas por **Davis**¹⁸⁵⁾ and **Acree**.¹⁸⁶⁾

Diferenciando a Eq.(6.3) em relação a x_2 e combinando os resultados da diferenciação com as Eqs. (6.5-1, 6.5-2) obtemos as seguintes equações para os volumes parciais molares do álcool ($\bar{V}_1$) e da água ($\bar{V}_2$):

$$\bar{V}_1 = V_1^o + x_2^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_2)^j + 2x_2^2 (1 - x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j(j) (1 - 2x_2)^{j-1} \quad (6.6-1)$$

$$\bar{V}_2 = V_2^o + (1 - x_2)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_2)^j - 2x_2 (1 - x_2)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j(j) (1 - 2x_2)^{j-1} \quad (6.6-2)$$

Parte do interesse deste trabalho consiste no cálculo do volume parcial molar à diluição infinita dos componentes. As grandezas parciais à diluição infinita são de interesse, uma vez que, à diluição infinita a interação soluto-soluto desaparece. Os valores das grandezas parciais à diluição infinita proporciona informação a respeito da interação soluto-solvente independentemente do efeito da composição. Portanto, da Eq. (6.6-1), tomando $x_2 = 1$ e $x_1 = 0$, obtém-se:

$$\bar{V}_1^\infty = V_1^o + \sum_{j=0}^{j=n} A_j (-1)^j. \quad (6.7-1)$$

Analogamente, tomando $x_2 = 0$ na Eq. (6.6-2), obtém-se:

$$\bar{V}_2^\infty = V_2^o + \sum_{j=0}^{i=n} A_j. \quad (6.7-2)$$

As Eqs. (6.7-1) e (6.7-2) representam, respectivamente, os volumes parciais molares da água $\bar{V}_1^\infty$ e do álcool $\bar{V}_2^\infty$ à diluição infinita. Essas grandezas estão listadas nas Tabelas 6.2 e 6.3. Sabe-se, entretanto, que a equação de Redlich-Kister e suas derivadas nem sempre proporcionam a melhor representação dessas grandezas à diluição infinita. Foi usada outra aproximação para o cálculo dessas grandezas, a qual pode ser mais conveniente e mais exata, calculando os volumes parciais molares à diluição infinita através dos volumes molares aparentes.

O volume molar aparente da água no álcool V_{ϕ_1} e o volume molar aparente da álcool na água V_{ϕ_2} podem ser expressos como:

$$V_{\phi_1} = (V_m - x_2 V_2^o) / x_1 \quad (6.8-1)$$

e

$$V_{\phi_2} = (V_m - x_1 V_1^o) / x_2 \quad (6.8-2)$$

Combinando as Eqs. (6.1, 6.8-1 e 6.8-2), obtêm-se:

$$V_{\phi_1} = V_1^o + (V_m^E / x_1) \quad (6.9-1)$$

e

$$V_{\phi_2} = V_2^o + (V_m^E / x_2). \quad (6.9-2)$$

Tabela 6.2. Volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita da água no álcool à diferentes temperaturas e à pressão atmosférica^a.

Sistema	T (K)	V_1^o	$\bar{V}_1^\infty$ Eq. (7.7-1)	V_{ϕ_1} Eq. (7.8-1)	$V_m^E / x_1 x_2$ Eq. (7.9)	$\bar{V}_1^{E,\infty}$ Eq. (7.5-1)
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ COH	288,15	18,03	14,46	14,24	14,25	-3,599
	293,15	18,05	14,57	14,26	14,28	-3,508
	298,15	18,07	14,41	14,33	14,31	-3,680
	303,15	18,09	14,30	14,07	14,04	-3,788
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ OH	288,15	18,03	14,07	14,18	13,32	-4,037
	293,15	18,05	13,92	13,82	13,85	-4,150
	298,15	18,07	14,22	13,50	13,63	-3,864
	303,15	18,09	14,55	13,92	13,77	-3,669
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	288,15	18,03	15,54	15,06	15,61	-2,465
	293,15	18,05	15,35	15,44	15,46	-2,637
	298,15	18,07	15,66	15,71	15,70	-2,390
	303,15	18,09	15,34	15,63	15,68	-2,712
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ (OH)CH ₃	288,15	18,03	14,60	14,59	13,91	-3,435
	293,15	18,05	14,22	13,23	13,27	-3,800
	298,15	18,07	14,73	14,41	14,39	-3,340
	303,15	18,09	14,65	13,82	13,76	-3,400
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ (CH ₃) ₃ COH	303,15	18,09	15,92	15,83	15,90	-2,090
	308,15	18,13	15,37	15,74	15,68	-2,647
	313,15	18,16	15,46	15,76	15,74	-2,597
	318,15	18,20	15,56	15,15	15,16	-2,656

Tabela 6.3. Volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita do álcool na água à diferentes temperaturas e à pressão atmosférica^a.

Sistema	T (K)	V_2^o	$\bar{V}_2^\infty$ Eq. (7.7-2)	V_{ϕ_2} Eq. (7.8-2)	$V_m^E / x_1 x_2$ Eq. (7.9)	$\bar{V}_2^{E,\infty}$ Eq. (7.5-2)
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ COH	288,15	40,22	37,93	38,08	38,09	-2,297
	293,15	40,48	38,03	38,14	38,15	-2,456
	298,15	40,72	35,08	38,22	38,21	-2,653
	303,15	40,97	38,04	38,07	38,04	-2,937
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ OH	288,15	58,04	53,41	55,30	55,38	-4,637
	293,15	58,35	53,51	55,27	55,28	-4,846
	298,15	58,67	53,48	53,43	55,34	-5,273
	303,15	58,98	53,76	55,53	55,54	-5,226
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	288,15	74,38	66,85	70,73	70,59	-7,444
	293,15	74,76	67,61	70,34	70,43	-7,142
	298,15	75,15	68,08	70,91	70,78	-7,017
	303,15	75,53	68,54	70,80	70,74	-6,936
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ (OH)CH ₃	288,15	76,16	67,42	72,11	71,93	-8,721
	293,15	76,58	67,81	71,75	71,73	-8,755
	298,15	76,98	68,42	71,89	71,85	-8,547
	303,15	77,40	68,49	68,71	72,16	-8,858
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ (CH ₃) ₃ COH	303,15	95,53	84,98	87,60	87,61	-10,484
	308,15	96,19	85,34	88,53	88,39	-10,769
	313,15	96,82	86,22	88,81	88,60	-10,528
	318,15	97,51	87,07	90,22	90,28	-10,474

^aVolumes em cm³ mol⁻¹.

Uma extrapolação gráfica ou analítica de V_{ϕ_1} para $x_1 = 0$ ($x_2 = 1$) leva ao valor desejado de $\bar{V}_1^\infty$ e extrapolação de V_{ϕ_2} para $x_2 = 0$ ($x_1 = 1$) leva ao valor desejável de $\bar{V}_2^\infty$. Perron et al.^[87] calcularam o volume parcial molar à diluição infinita a partir do volume molar excesso usando um método baseado na extrapolação do “volume reduzido”. Esse método foi obtido rearranjando a Eq. (6.9-1) e dividindo por x_2 :

$$V_m^E / x_1 x_2 = (V_{\phi_1} - V_1^0) / x_2. \quad (6.10)$$

A extrapolação linear do “volume reduzido” representado por $V_m^E / x_1 x_2$ para $x_1 = 0$ leva ao valor desejado de $\bar{V}_1^\infty$. Para uma extrapolação semelhante de $V_m^E / x_1 x_2$ para $x_2 = 1$ obtém-se $\bar{V}_2^\infty$. O método de obtenção de $\bar{V}_1^\infty$ e $\bar{V}_2^\infty$ utilizando as Eqs. (6.7-1 e 6.7-2), pela extrapolação de V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} ou pela extrapolação de $V_m^E / x_1 x_2$ para $x_1 = 0$ ou 1 foram satisfatórios, levando a valores equivalentes dos volumes parciais molares diluição infinita.

Os resultados experimentais de V_m^E foram usados em uma nova proposta de aplicabilidade do Modelo ERAS a soluções aquosas, na qual esse modelo é combinado com um termo adicional que leve em consideração os efeitos hidrofóbicos (hidratação hidrofóbica e interação hidrofóbica).

Os parâmetros do Modelo ERAS foram otimizados simultaneamente com os parâmetros da contribuição hidrofóbica utilizando o método dos mínimos quadrados conjuntamente com o método de Levenberg-Maquardt. A função objetiva utilizada foi o somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados e os valores experimentais (método dos mínimos quadrado), dada pela equação:

$$F = \frac{1}{2} \left[\sum_i (V_{i,\text{cni}}^E - V_{i,\text{exp}}^E)^2 \right] \quad (6.11)$$

Os parâmetros dos componentes puros usados nos cálculos do modelo encontram-se na Tabela 6.4. Estudos têm mostrado que os valores de Δh_b^* e Δv_b^* são, respectivamente, 25,1 kJ mol⁻¹ e 5,6 cm³ mol⁻¹. Os parâmetros das associações cruzadas K_{AB} , Δv_{AB}^* , bem como χ_{AB} , podem ser vistos na Tabela 6.5 e apresentam valores coerentes com aqueles encontrados na literatura para sistemas contendo álcoois.

As Figuras (6.6-6.10) mostram os valores experimentais de V_m^E e os cálculos do Modelo ERAS. A contribuição física é sempre positiva para todos os sistemas estudados e em todas as temperaturas, exceto para o sistema água+t-butanol a 318,15 K, onde a contribuição física apresenta valores negativos de V_m^E . Já a contribuição química é sempre negativa em todos os sistema estudados e em todas as temperaturas. Na luz do modelo os resultados mostram que ambas as contribuições (físicas e químicas) são importantes no resultado final do modelo, embora este não consiga descrever de forma satisfatória os resultados experimentais.

Os parâmetros da contribuição hidrofóbica encontram-se na Tabela 6.6. Os valores desses parâmetros estão em concordância com os encontrados no trabalho de *Nagamachi*.^[80] As Figuras (6.11-6.15) mostram os dados experimentais juntamente com o termo hidrofóbico dividido em duas contribuições: hidratação hidrofóbica e interação hidrofóbica. É possível observar que tanto os dados experimentais como as curvas da contribuição hidrofóbica tornam-se mais assimétricas com a introdução de grupamentos -CH₂- na molécula dos álcoois, o que demonstra que o deslocamento dos pontos de mínimos das curvas de V_m^E se devem, principalmente, aos efeitos hidrofóbicos. A Figura 6.16 mostra uma relação linear do número átomos de carbono com o

mínimo nas isotermas do volume molar excesso. Esse dado concorda com a observação de que com o aumento do volume molar do álcool, o valor do mínimo do V_m^E ocorre em região mais rica em água, sugerindo que a solvatação para o soluto mais hidrofóbico necessita de uma quantidade maior de moléculas de água. Esse comportamento das grandezas excesso em soluções foi observado por *Nagamachi*^[80] e outros autores.^[49, 88-89] Outro resultado interessante neste trabalho foi a relação também linear do número de coordenação com o aumento de grupamentos $-\text{CH}_2-$. Esse comportamento pode ser visto na Figura 6.17. Embora as quantidades de hidratos formados pelos efeitos hidrofóbicos sejam muito pequenas, a contribuição desses efeitos na predição da grandeza termodinâmica (volume molar excesso) é bastante significativa. É possível ainda observar pelas Figuras (6.11-6.15) que, para um determinado sistema estudado, os efeitos hidrofóbicos tendem a diminuir com o aumento da temperatura.

Tabela 6.4. Propriedades e parâmetros dos componentes puros: Constante de associação, K ; pressão característica, P^* ; volume molar, V ; volume característico, V^* ; coeficiente de expansão térmica, α ; compressibilidade isotérmica, κ ; relação área/volume, S .

Componente	$T(K)$	K	P^* (Jcm ⁻³)	V (cm ³ mol ⁻¹)	V^* (cm ³ mol ⁻¹)	α (x10 ⁴ K ⁻¹)	κ (x10 ⁴ MPa ⁻¹)	S (nm ⁻¹)
Água	288,15	3296 ^c	91,0	18,03	17,37	1,50 ^a	4,67 ^a	18,90 ^b
	293,15	2747 ^c	133,4	18,05	17,14	2,06 ^a	4,58 ^a	18,90 ^b
	298,15	2303 ^b	176,1	18,07	16,94	2,57 ^a	4,52 ^a	18,90 ^b
	303,15	1942 ^c	218,7	18,09	16,76	3,03 ^a	4,47 ^a	18,90 ^b
	308,15	1647 ^c	260,5	18,13	16,62	3,45 ^a	4,44 ^a	18,90 ^b
	313,15	1404 ^c	303,2	18,16	16,48	3,85 ^a	4,42 ^a	18,90 ^b
	318,15	1203 ^c	345,2	18,20	16,35	4,22 ^a	4,41 ^a	18,90 ^b
Metanol	288,15	1410 ^c	421,2	40,22	32,07	11,72 ^j	11,54 ^j	16,49 ^e
	293,15	1175 ^c	414,8	40,48	32,15	11,80 ^e	12,10 ^e	16,49 ^e
	298,15	986 ^d	414,6	40,72	32,22	11,87 ^e	12,48 ^e	16,49 ^e
	303,15	832 ^c	413,2	40,97	32,29	11,95 ^e	12,92 ^e	16,49 ^e
Etanol	288,15	453 ^c	431,4	58,04	46,63	11,20 ^j	10,61 ^j	15,43 ^e
	293,15	378 ^d	423,8	58,35	46,75	11,20 ^d	11,05 ^d	15,43 ^e
	298,15	317 ^d	415,3	58,67	46,90	11,20 ^d	11,53 ^d	15,43 ^e
	303,15	267 ^d	409,6	58,98	46,99	11,20 ^d	11,95 ^d	15,43 ^e
1-Propanol	288,15	282 ^c	447,8	74,38	60,66	10,20 ^j	9,04 ^j	14,90 ^f
	293,15	235 ^c	433,4	74,76	60,80	10,20 ^d	9,55 ^d	14,90 ^f
	298,15	197 ^d	420,6	75,15	60,99	10,20 ^d	10,06 ^d	14,90 ^f
	303,15	166 ^c	409,1	75,53	61,10	10,20 ^j	10,57 ^j	14,90 ^f
2-Propanol	288,15	187 ^c	405,4	76,17	61,88	10,45 ^j	10,30 ^j	14,87 ^h
	293,15	156 ^c	399,0	76,58	61,97	10,53 ^j	10,81 ^j	14,87 ^h
	298,15	131 ^b	393,8	76,98	62,06	10,60 ^b	11,30 ^b	14,87 ^h
	303,15	110 ^c	388,7	77,40	62,15	10,68 ^j	11,82 ^j	14,87 ^h
t-Butanol	303,15	43 ^c	404,5	95,53	74,43	12,75 ^j	14,40 ^j	15,23 ⁱ
	308,15	37 ^c	404,4	96,19	74,66	12,82 ^j	14,91 ^j	15,23 ⁱ
	313,15	31 ^c	401,0	96,82	74,85	12,90 ^j	15,42 ^j	15,23 ⁱ
	318,15	27 ^c	399,6	97,51	75,10	12,97 ^j	15,93 ^j	15,23 ⁱ

^aRef. [90], ^bRef. [14], ^cCalculado da Eq.(4.4), ^dRef. [29], ^eRef. [75], ^fRef. [91], ^gRef.[26], ^hRef. [34], ⁱRef. [92], ^jEstimado.

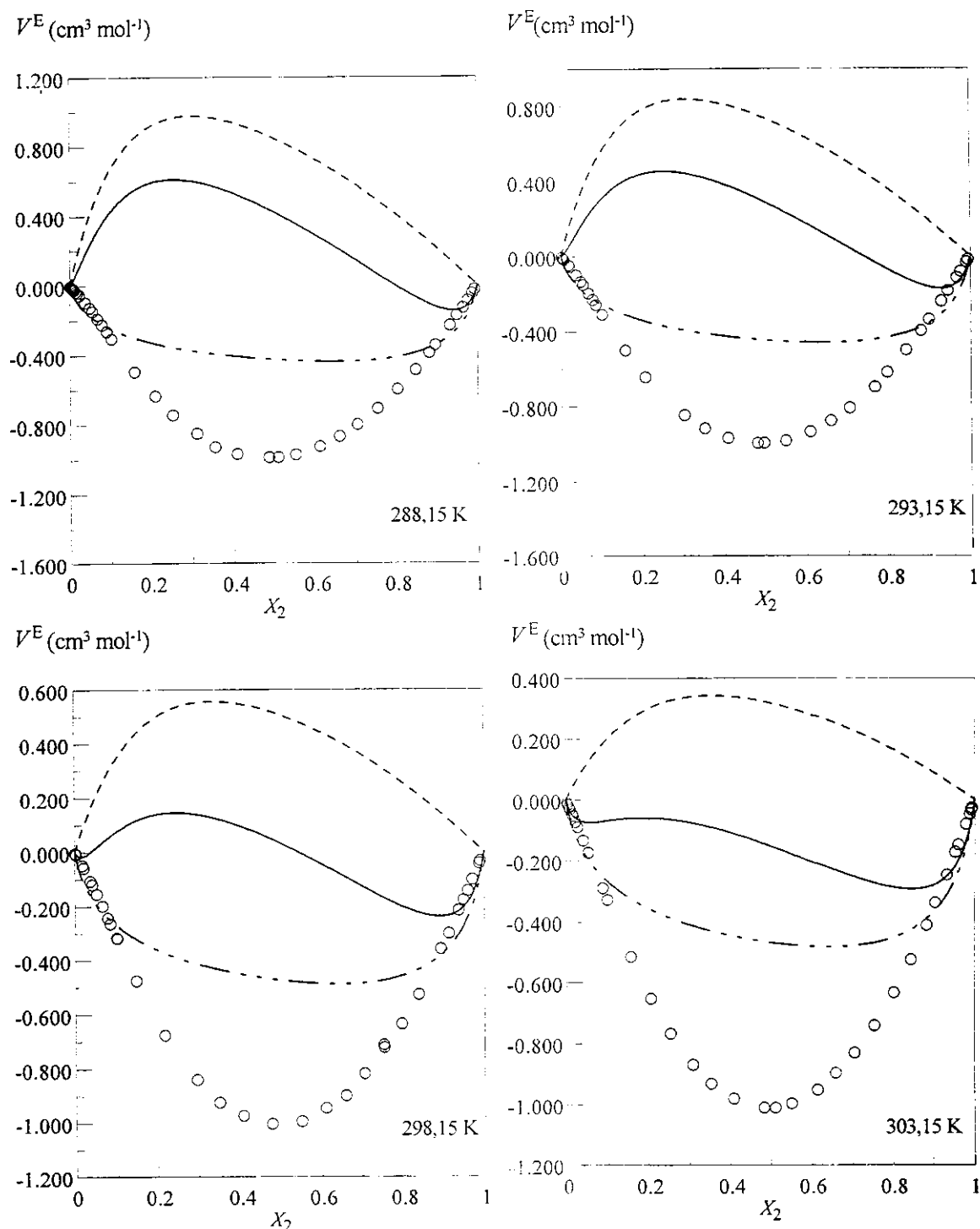


Fig. 6.6. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+metanol).

(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (----) Contribuição Física; (- · - · -) Contribuição Química.

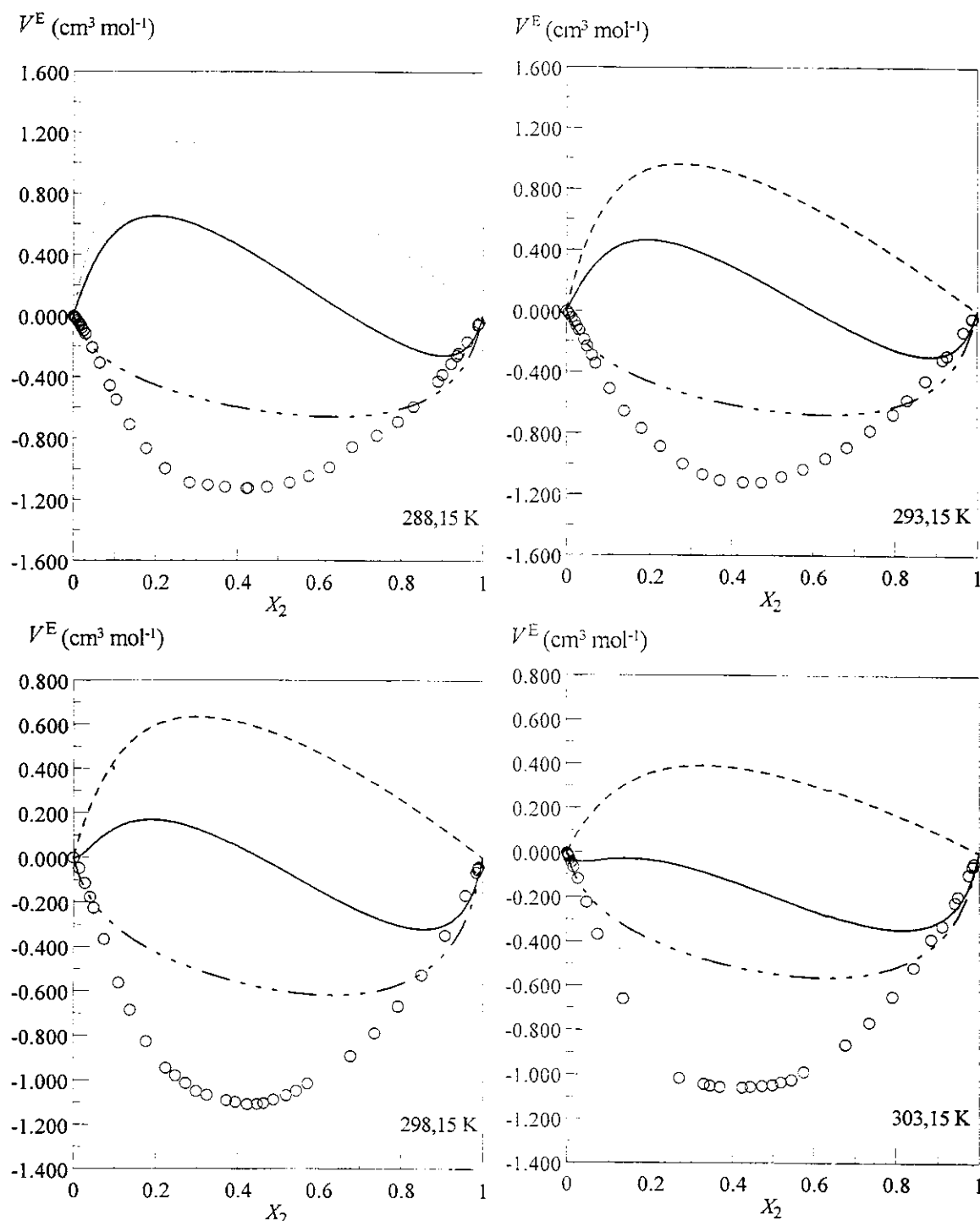


Fig. 6.7. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+etanol).

(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (-----) Contribuição Física; (- · - · -) Contribuição Química

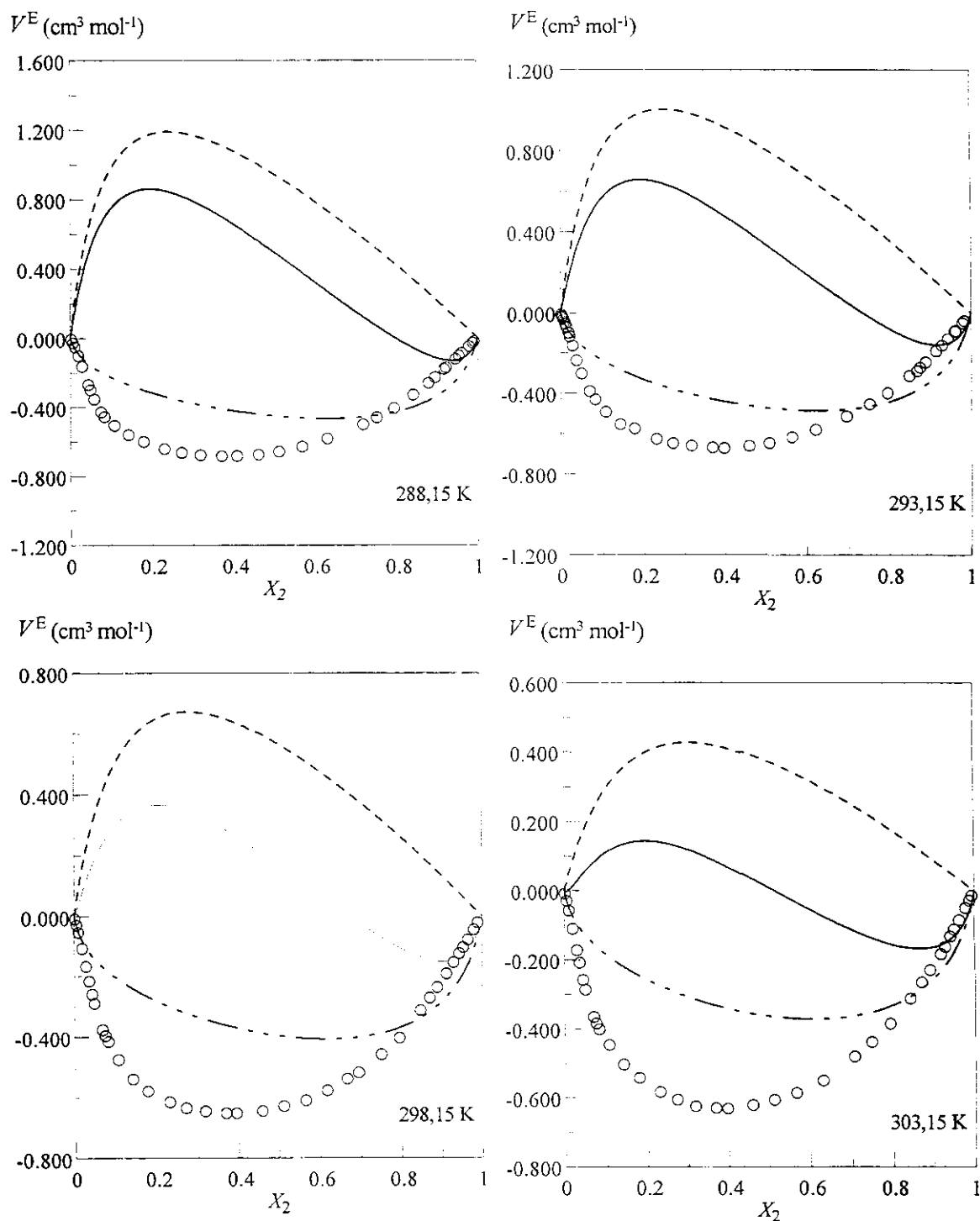


Fig. 6.8. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+1-propanol). (O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (----) Contribuição Física; (— · —) Contribuição Química.

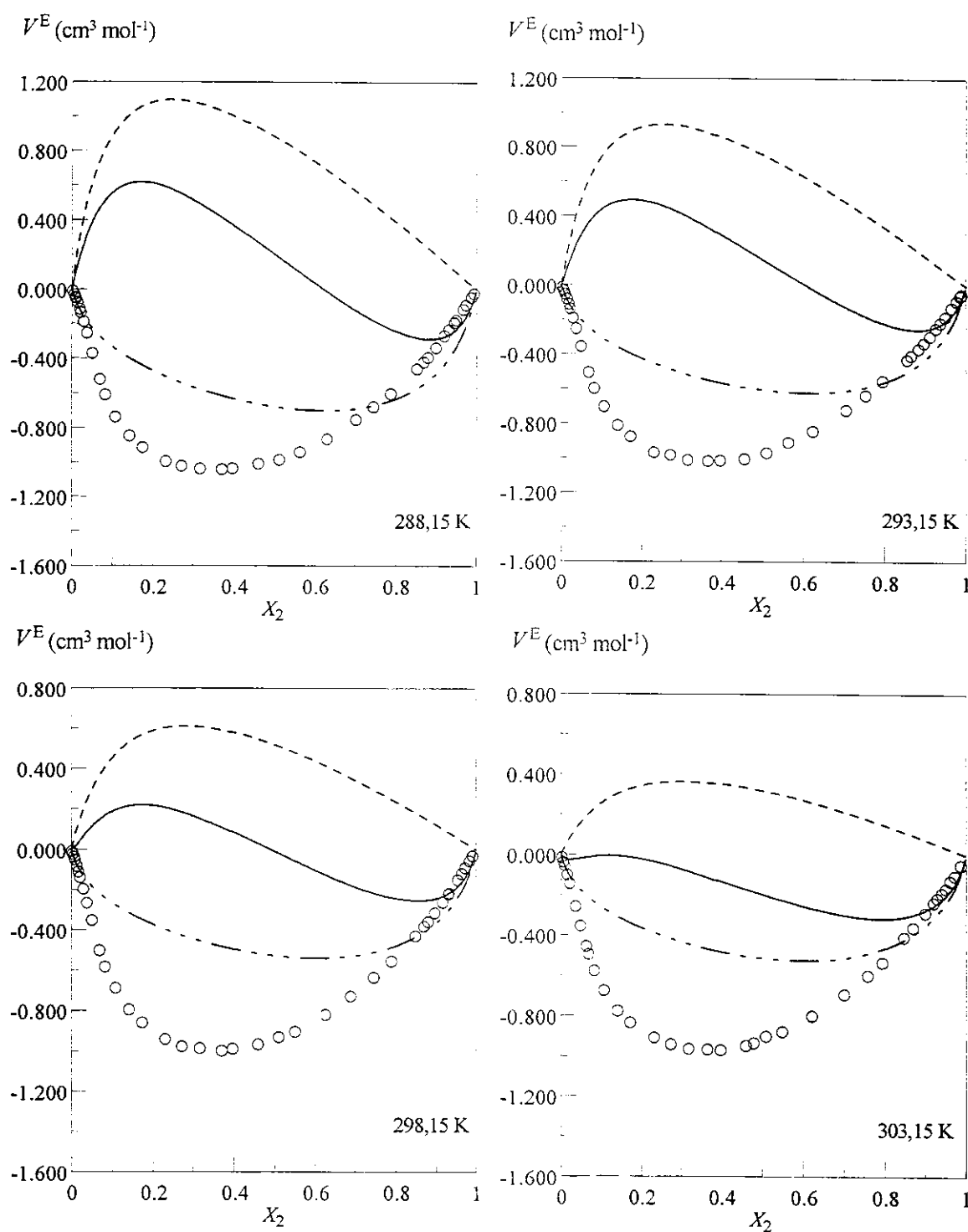


Fig. 6.9. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+2-propanol).

(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (-----) Contribuição Física; (- · - · -) Contribuição Química.

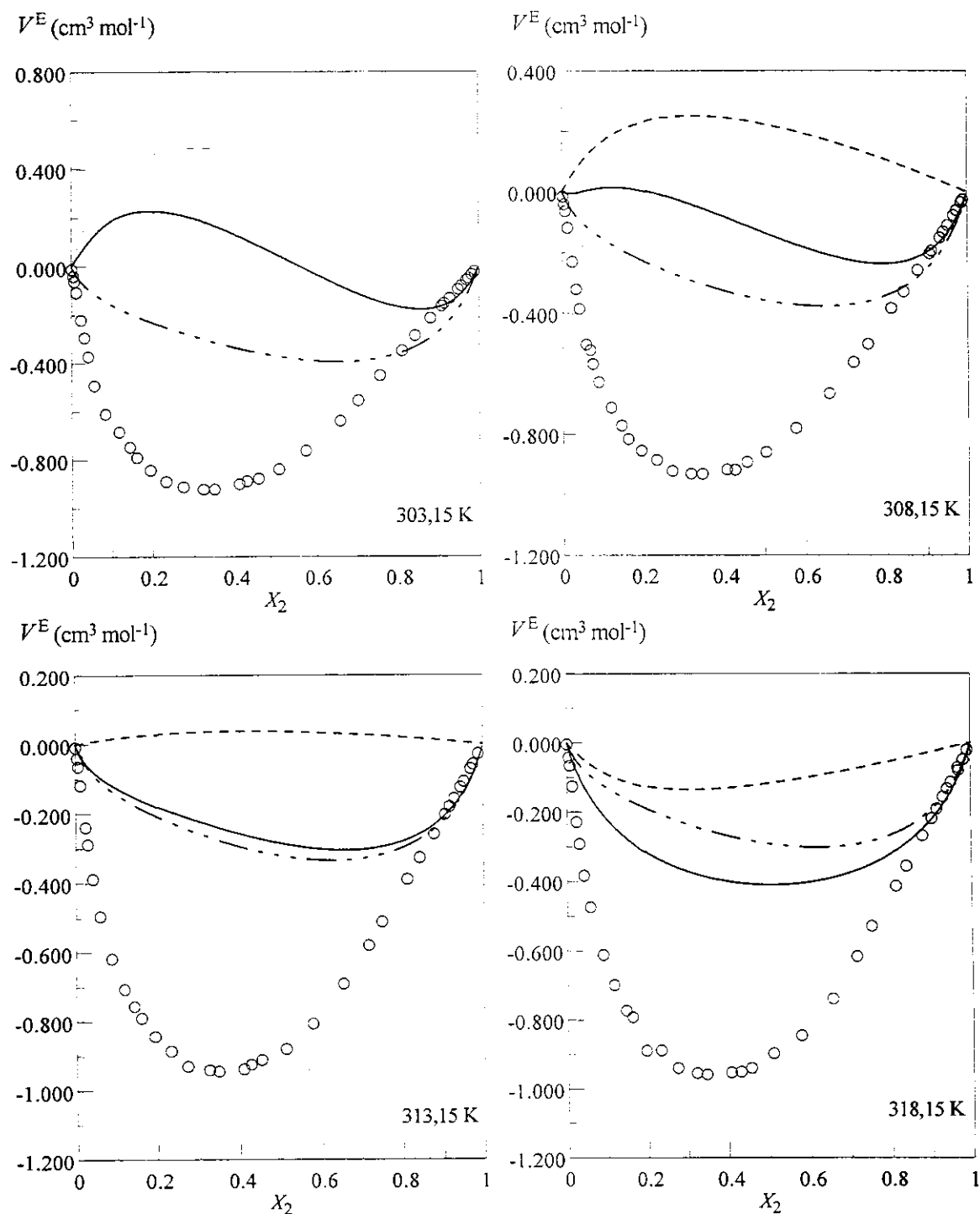


Fig. 6.10. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+t-butanol).

(O) Experimental; (—) Modelo ERAS; (----) Contribuição Física; (— · —) Contribuição Química.

Tabela 6.5. Parâmetro de interação do modelo ERAS para soluções binárias de água+álcool a diferentes temperaturas e pressão atmosférica.

Sistema	T (K)	K_{AB}	Δv_{AB}^* (cm ³ mol ⁻¹)	χ_{AB} (J cm ⁻³)
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ OH	288,15	3020	-14,9	1,5
	293,15	2700	-14,9	1,5
	298,15	2130	-14,9	1,5
	303,15	1480	-14,9	1,5
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ OH	288,15	2520	-14,8	2,7
	293,15	1968	-14,8	2,7
	298,15	1050	-14,8	2,7
	303,15	580	-14,8	2,7
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	288,15	550	-14,4	5,7
	293,15	450	-14,4	5,7
	298,15	270	-14,4	5,7
	303,15	135	-14,4	5,7
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ (OH)CH ₃	288,15	810	-15,3	2,1
	293,15	412	-15,3	2,1
	298,15	210	-15,3	2,1
	303,15	150	-15,3	2,1
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ (CH ₃) ₃ COH	303,15	400	-10,5	7,3
	308,15	250	-10,5	7,3
	313,15	133	-10,5	7,3
	318,15	83	-10,5	7,3

Tabela 6.6. Parâmetros otimizados da contribuição hidrofóbica para os sistemas estudados a diferentes temperaturas e pressão atmosférica.

Sistema	T (K)	K_{H_0}	K_{I_0}	$\Delta h_{H_0}^a$	$\Delta h_{I_0}^a$	z_H	z_I	V_H^b	V_I^b
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ OH	288,15	0,179	28,11	-13013	16472	3,9	1,8	68,23	97,82
	293,15	0,179	28,11	-13013	16472	3,8	1,8	70,16	98,77
	298,15	0,179	28,11	-13013	16472	3,3	1,8	73,27	101,99
	303,15	0,179	28,11	-13013	16472	3,1	1,8	76,54	103,48
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ OH	288,15	0,189	17,93	-8257	16621	5,2	2,2	80,23	120,13
	293,15	0,189	17,93	-8257	16621	5,0	2,2	83,63	125,96
	298,15	0,189	17,93	-8257	16621	4,7	2,2	92,90	132,69
	303,15	0,189	17,93	-8257	16621	4,3	2,1	99,35	137,76
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	288,15	0,264	7,67	-12793	16046	6,0	2,2	120,23	157,82
	293,15	0,264	7,67	-12793	16046	5,7	2,2	121,93	162,32
	298,15	0,264	7,67	-12793	16046	5,4	2,1	129,23	167,52
	303,15	0,264	7,67	-12793	16046	5,2	2,1	136,42	171,48
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ CH ₃ CH ₂ (OH)CH ₃	288,15	0,292	6,91	-8013	6511	6,2	5,4	122,54	162,57
	293,15	0,292	6,91	-8013	6511	6,0	2,3	124,11	163,89
	298,15	0,292	6,91	-8013	6511	5,6	2,3	134,10	168,69
	303,15	0,292	6,91	-8013	6511	5,2	2,3	138,11	175,49
(1-x ₂)H ₂ O + x ₂ (CH ₃) ₃ COH	303,15	0,600	1,86	-21486	33040	6,3	2,5	183,54	206,57
	308,15	0,600	1,86	-21486	33040	6,3	2,5	186,96	211,75
	313,15	0,600	1,86	-21486	33040	6,3	2,5	191,11	216,50
	318,15	0,600	1,86	-21486	33040	6,3	2,5	194,20	220,40

^akJmol⁻¹, ^bcm³mol⁻¹

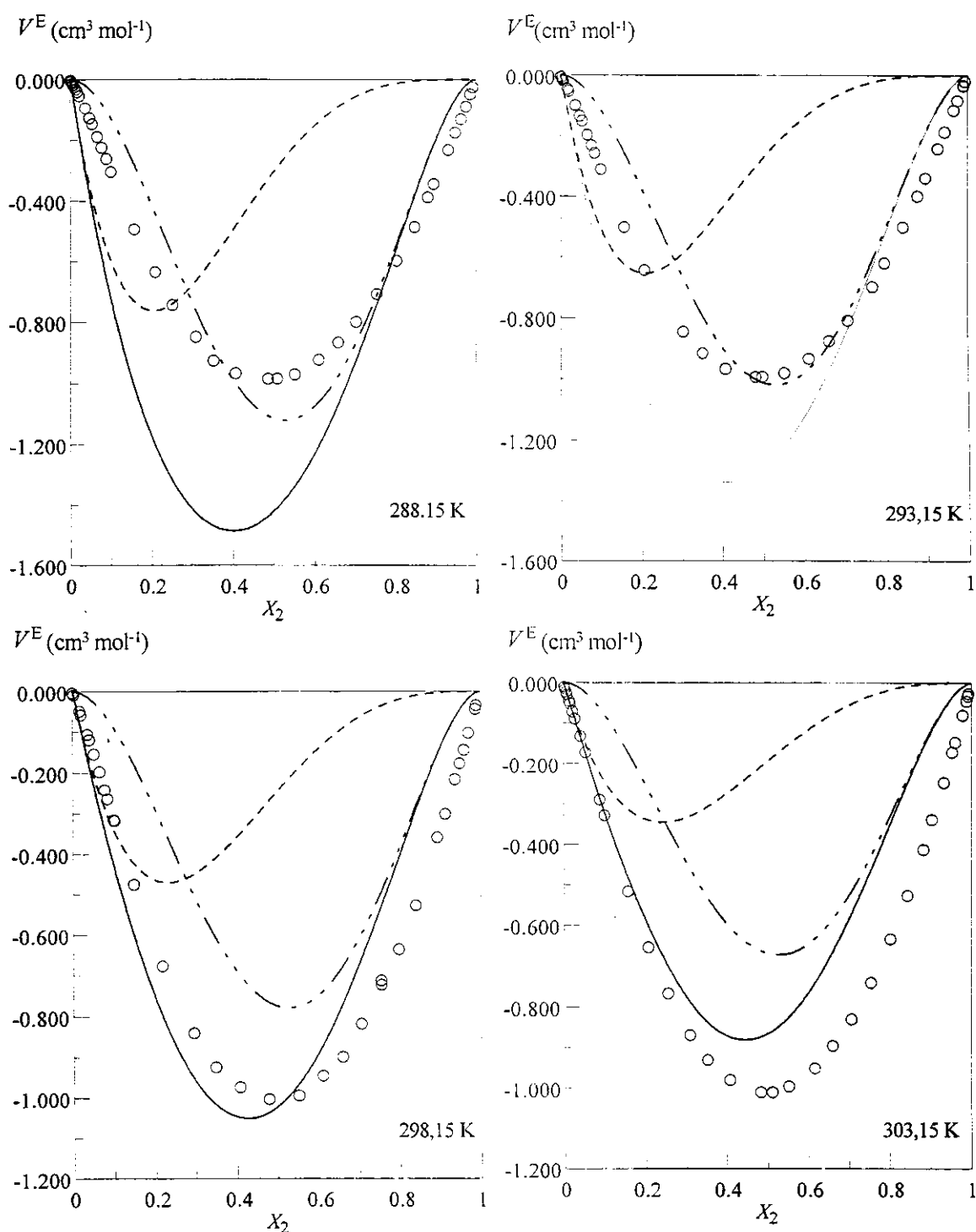


Fig. 6.11. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+metanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (----) Hidratação Hidrofóbica; (- · - · -) Interação Hidrofóbica.

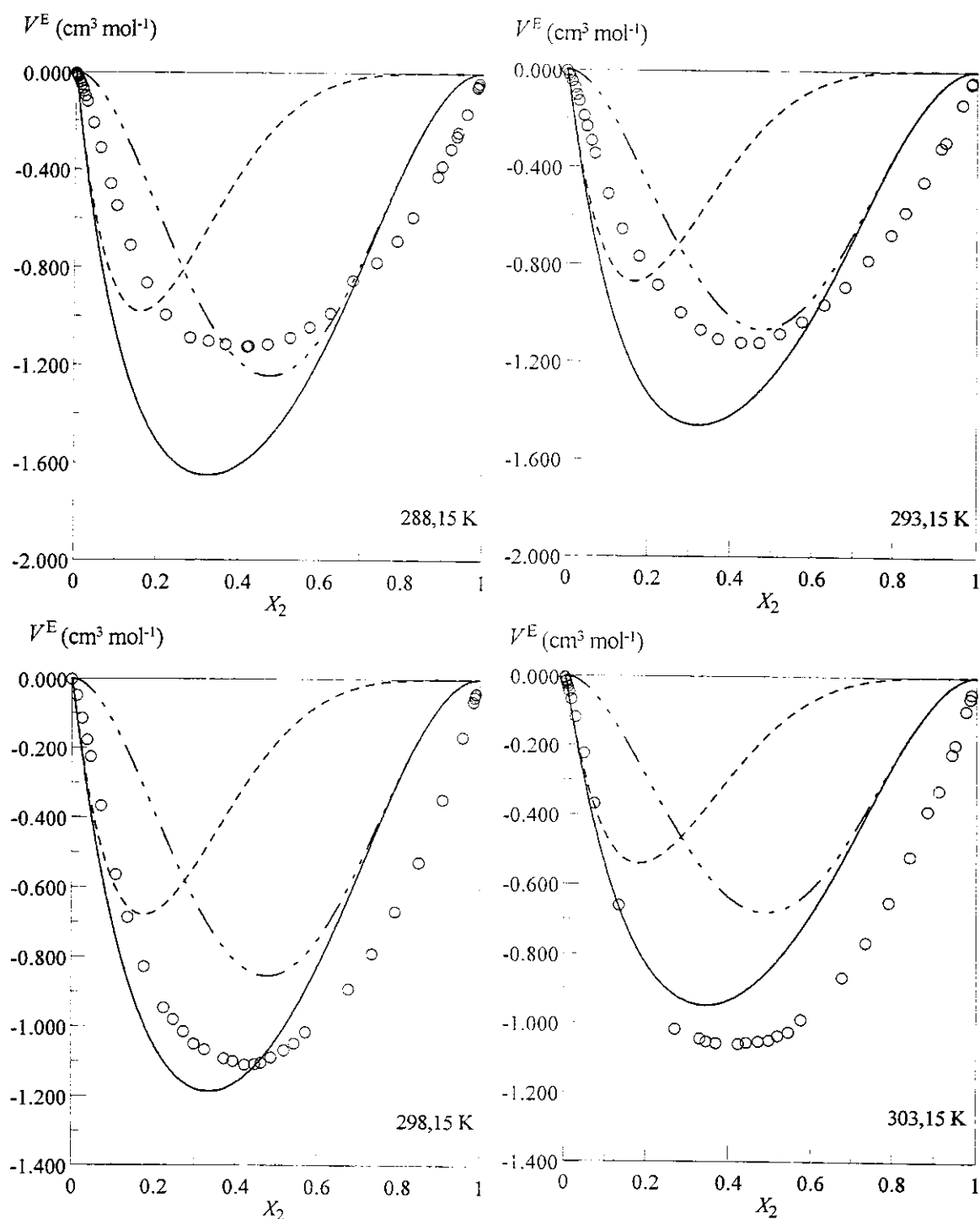


Fig. 6.12. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+etanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (-----) Hidratação Hidrofóbica; (- · - · -) Interação Hidrofóbica.

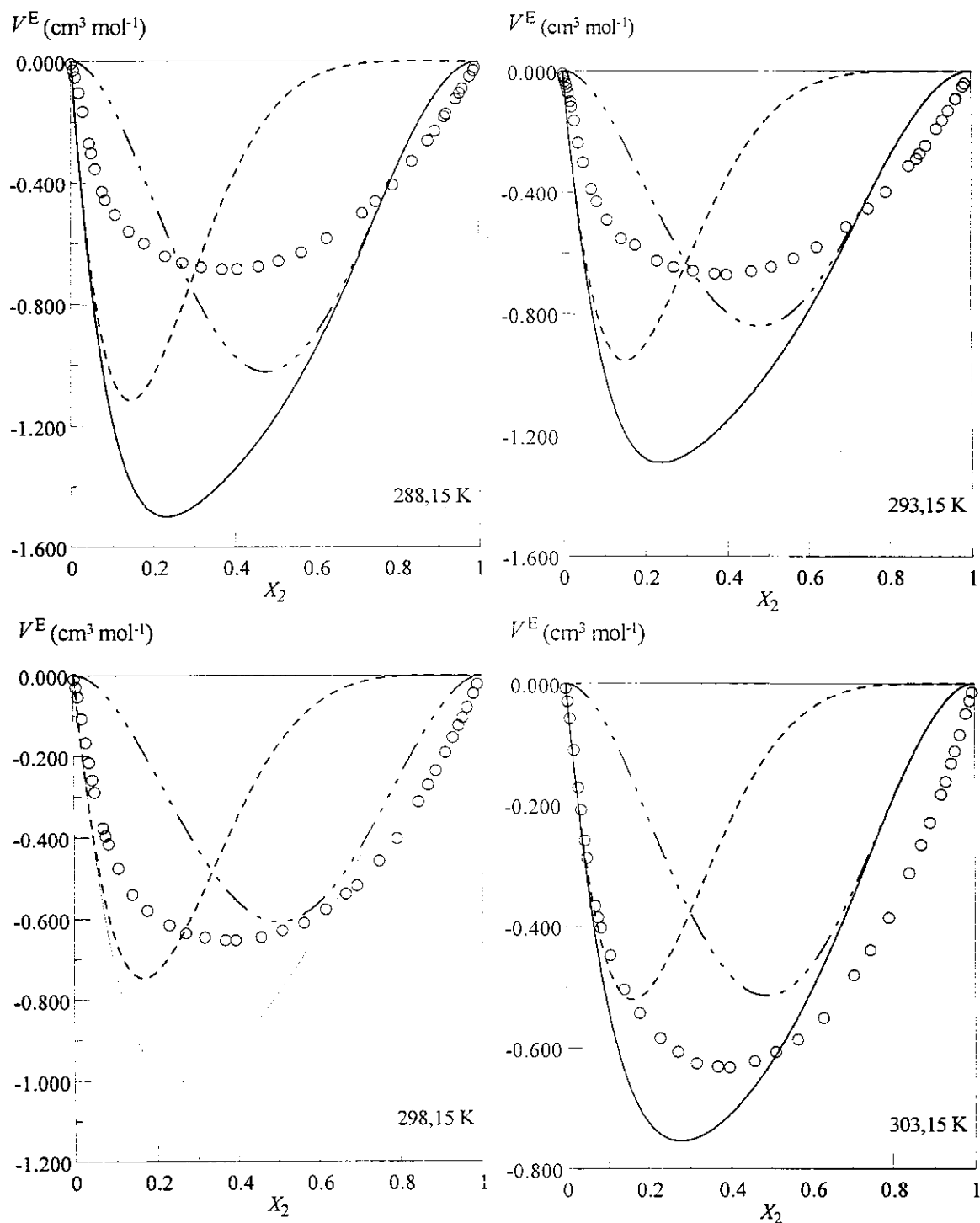


Fig. 6.13. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+1-propanol). (O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (-----) Hidratação Hidrofóbica; (- · - · -) Interação Hidrofóbica.

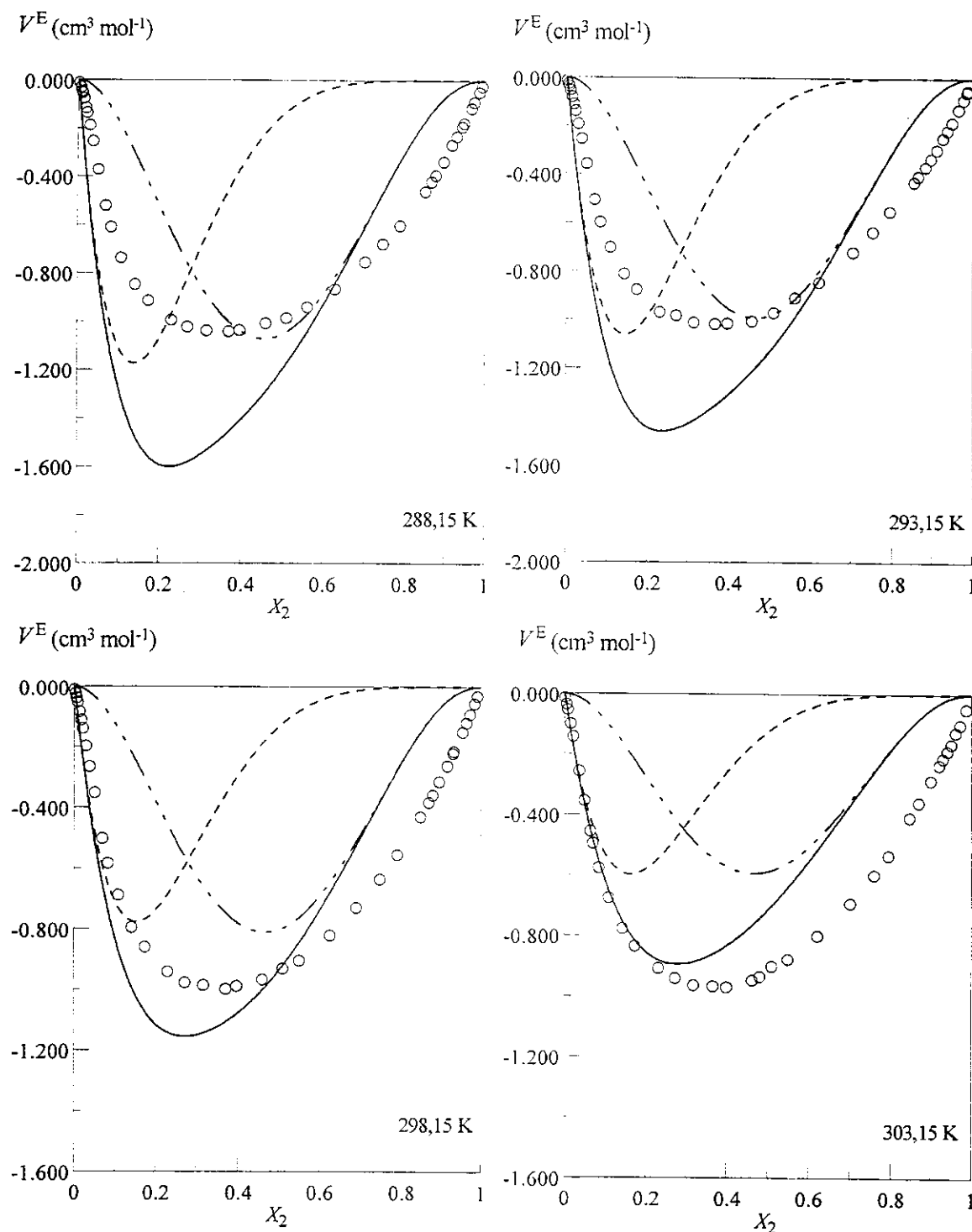


Fig. 6.14. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+2-propanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (-----) Hidratação Hidrofóbica; (- · - · -) Interação Hidrofóbica.

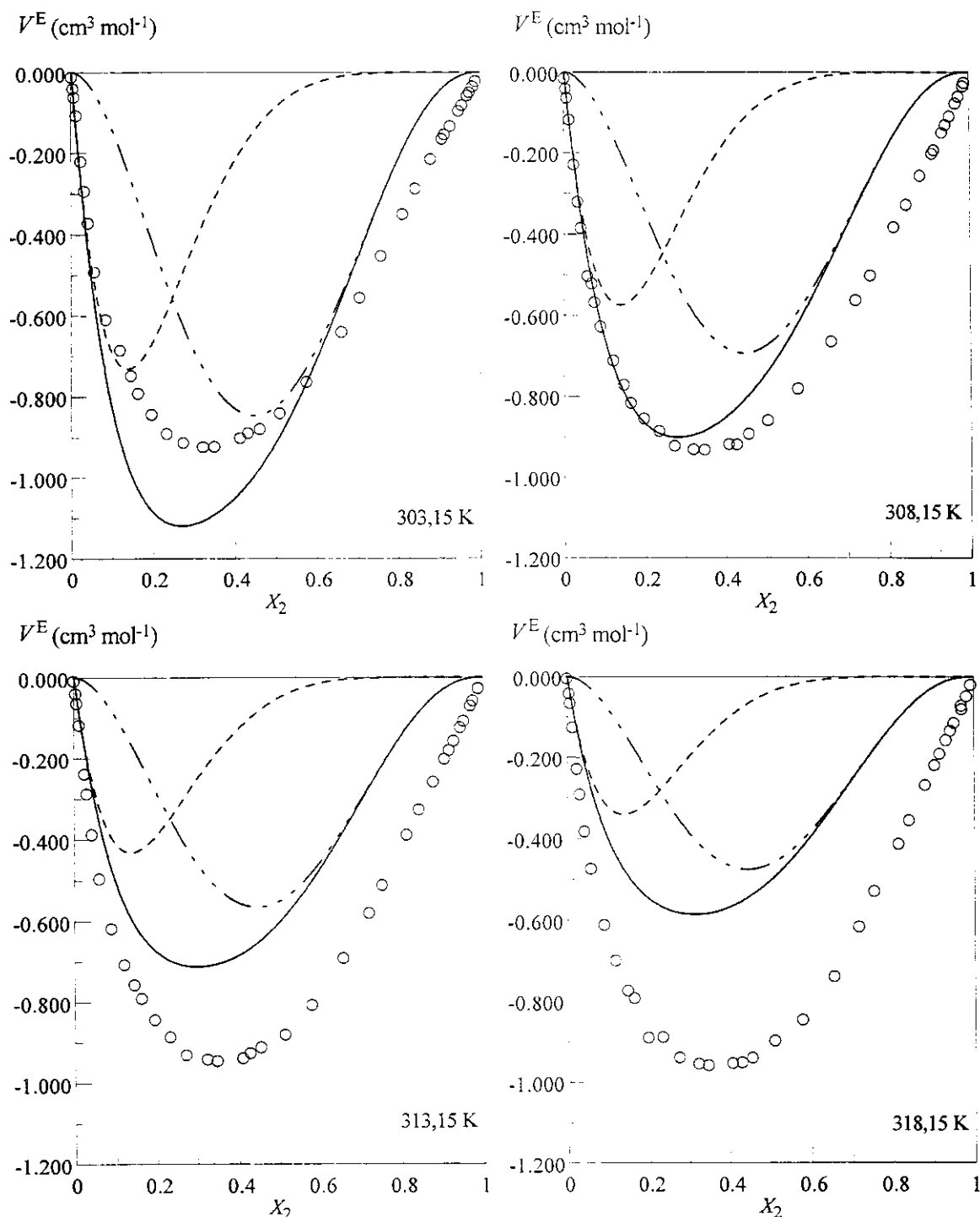


Fig. 6.15. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+t-butanol).

(O) Experimental; (—) Efeito Hidrofóbico; (----) Hidratação Hidrofóbica; (- · - · -) Interação Hidrofóbica.

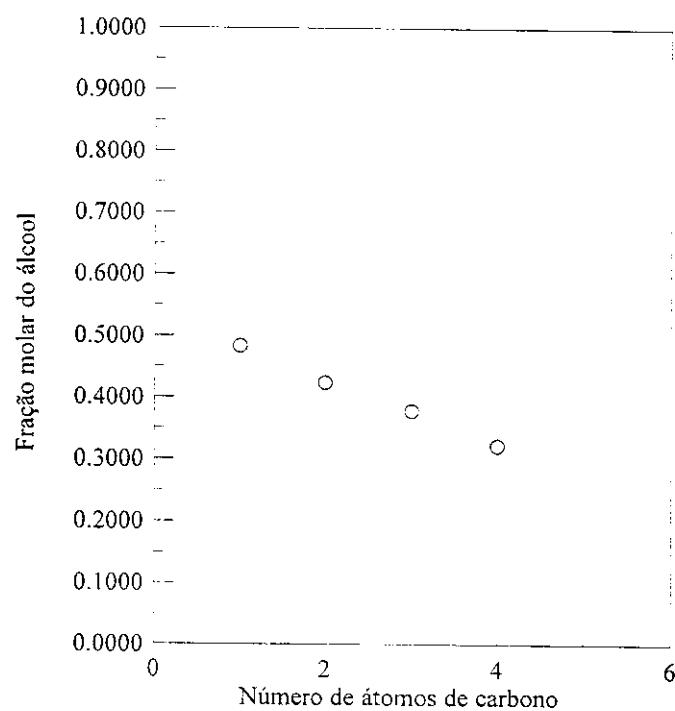


Fig. 6.16. Fração molar do álcool para os valores mínimos de V_m^E em função do número de átomos de carbono.

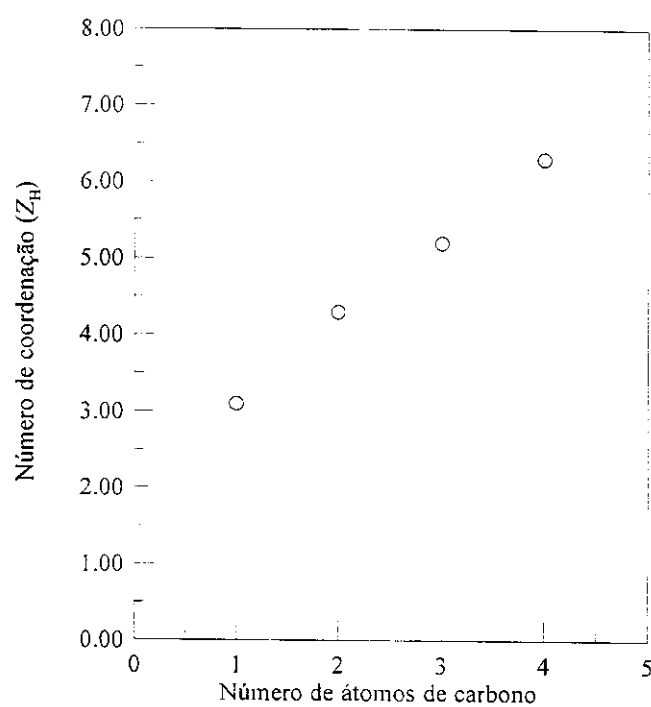


Fig. 6.17. Número de coordenação em função do número de átomos de carbono.

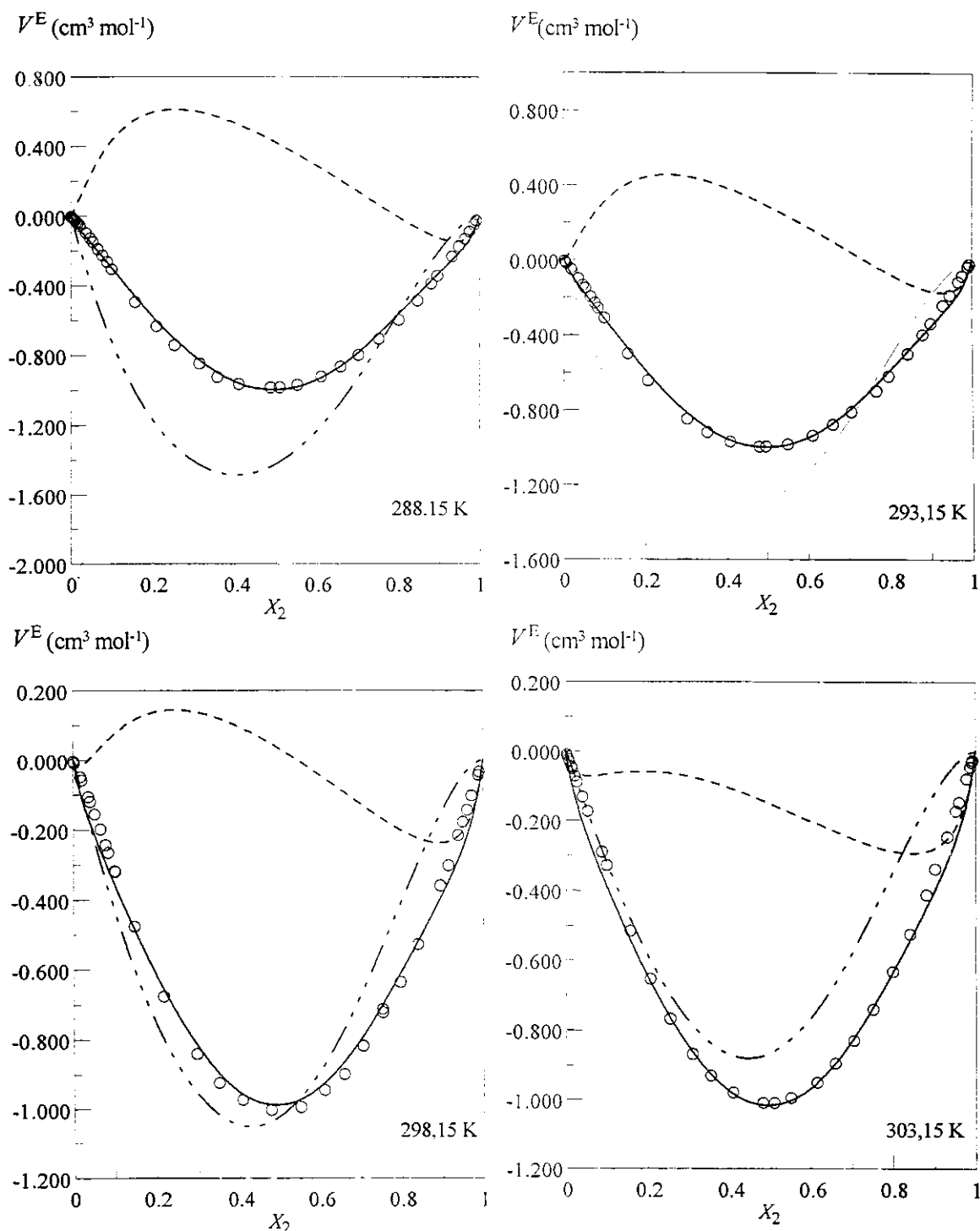


Fig. 6.18. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+metanol).
(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (-----) Contribuição ERAS; (- · - · -) Contribuição Hidrofóbica.

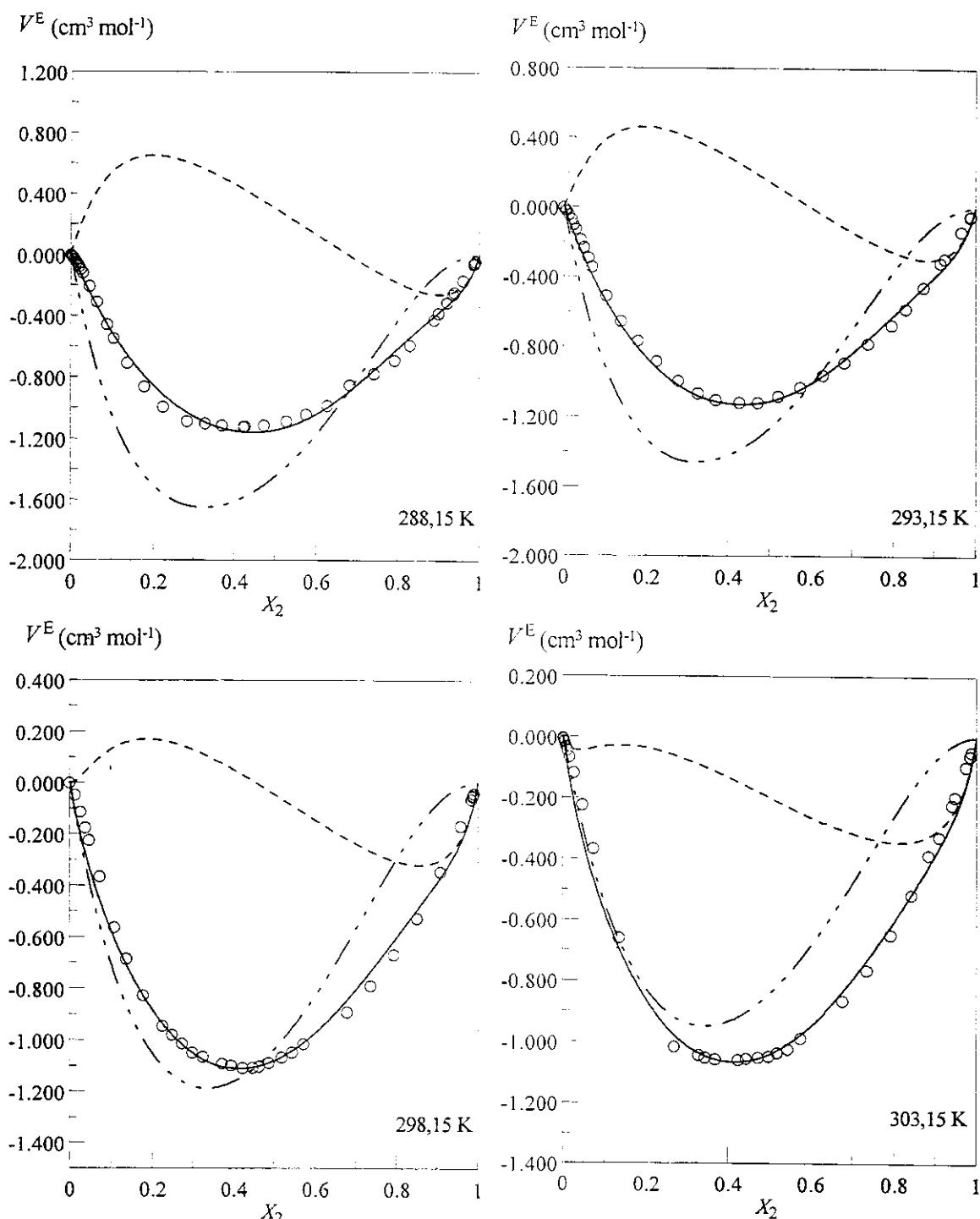


Fig. 6.19. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+etanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (-----) Contribuição ERAS; (- · - · -) Contribuição Hidrofóbica.

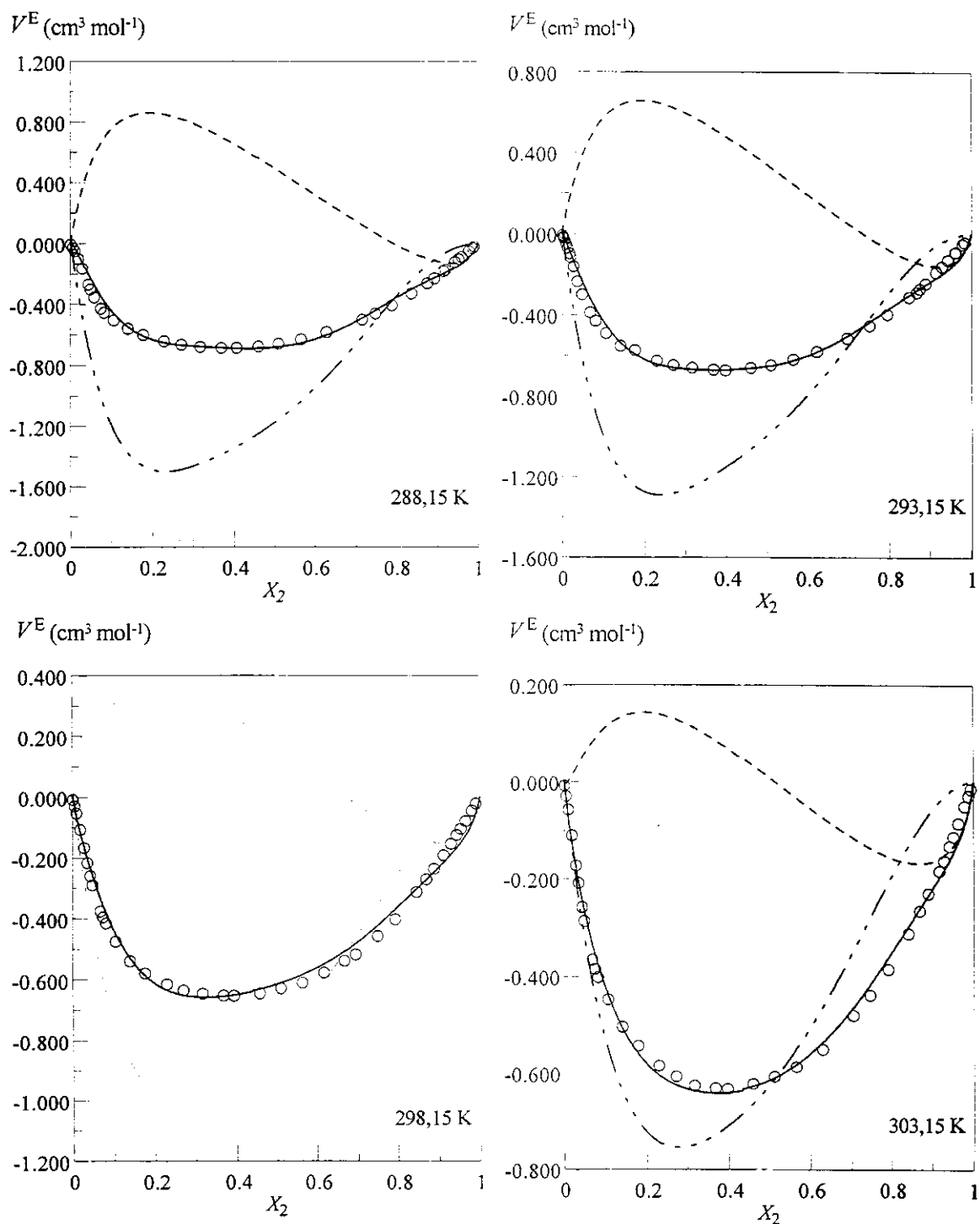


Fig. 6.20. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+1-propanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (-----) Contribuição ERAS; (- · - · -) Contribuição Hidrofóbica.

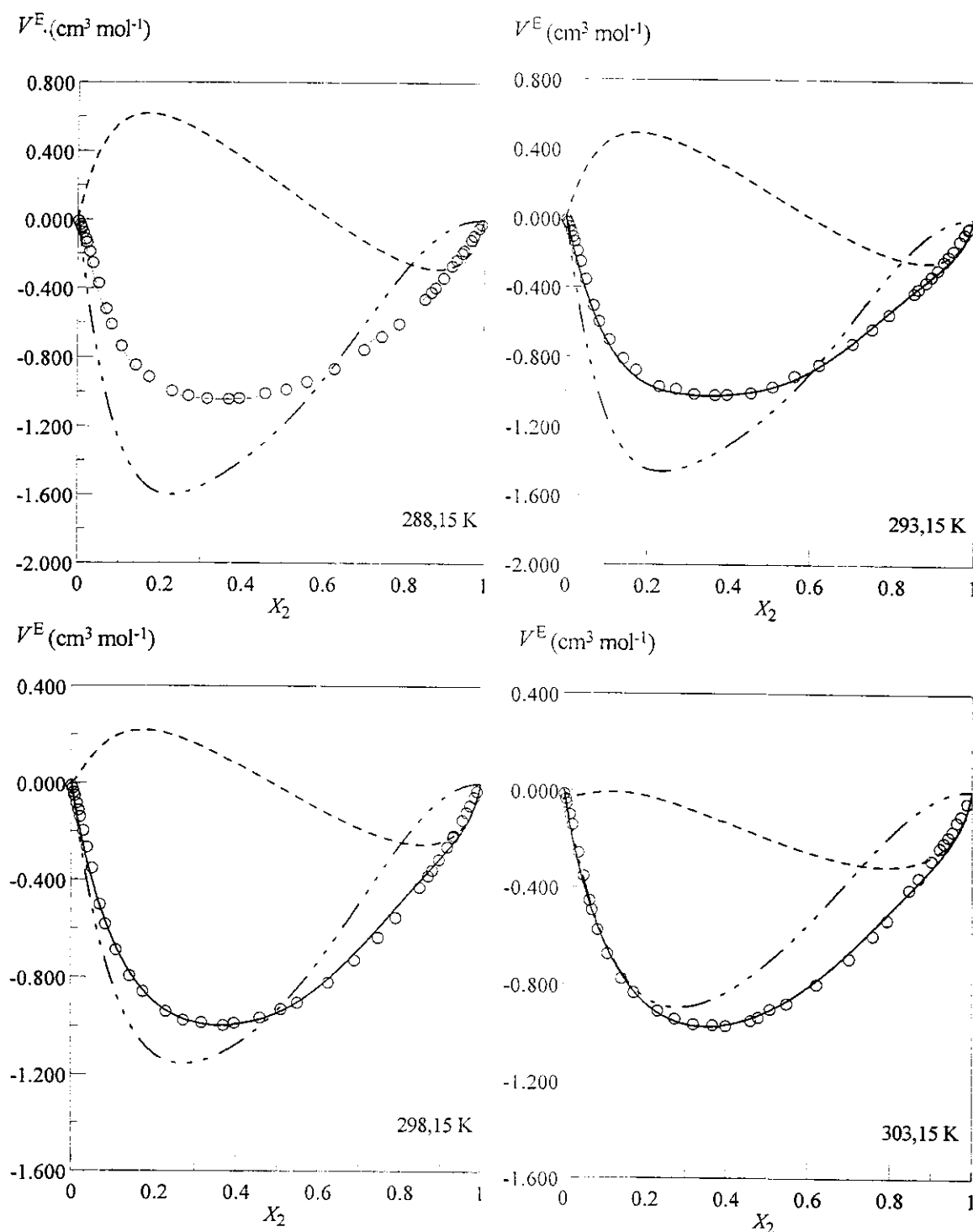


Fig. 6.21. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+2-propanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (-----) Contribuição ERAS; (- · - · -) Contribuição Hidrofóbica.

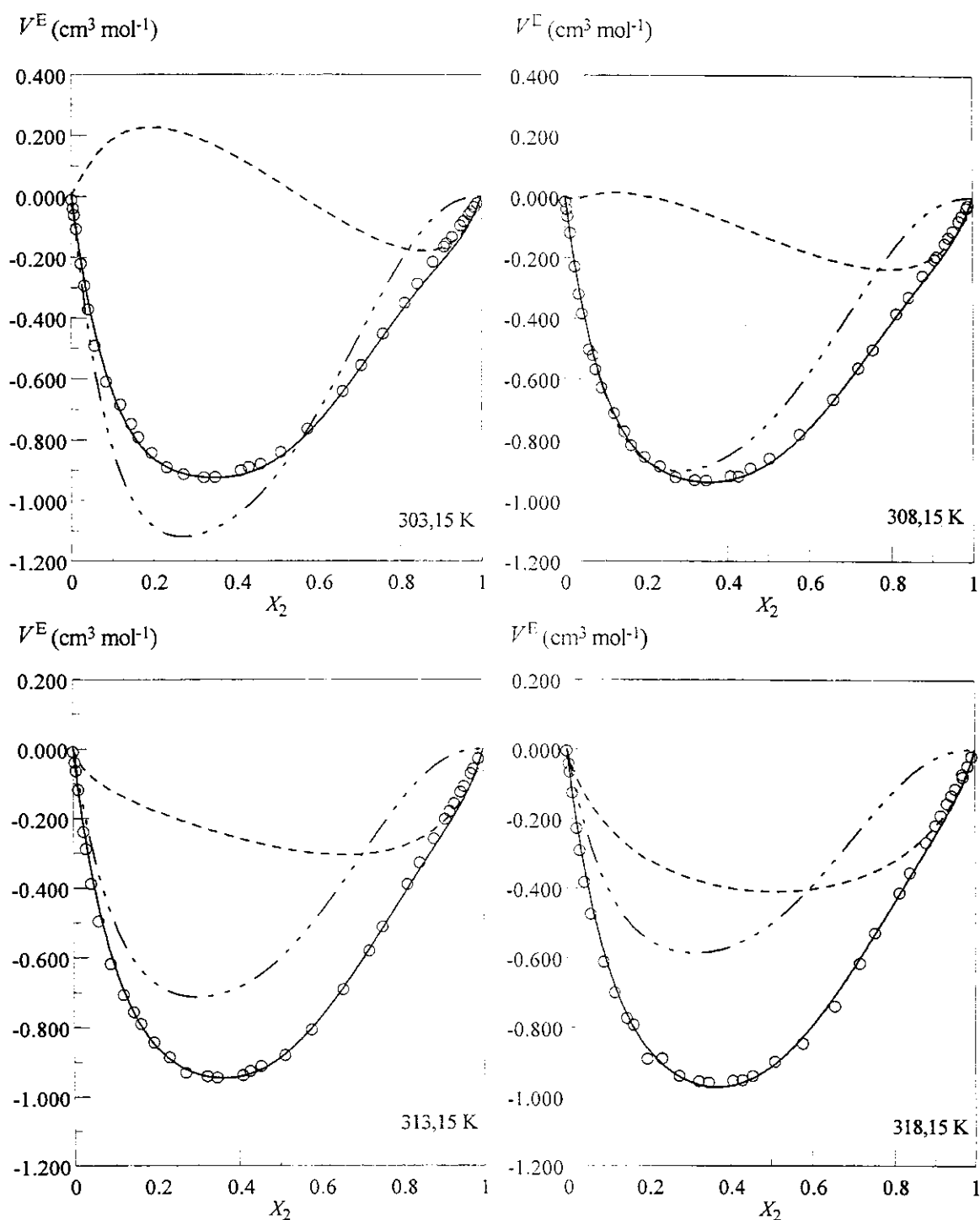


Fig. 6.22. Valores de V_m^E em função da fração molar do álcool a diferentes temperaturas para o sistema (água+t-butanol).

(O) Experimental; (—) ERAS Hidrofóbico; (-----) Contribuição ERAS; (- · - · -) Contribuição Hidrofóbica.

As Figuras (6.18-6.22) mostram o desempenho do modelo proposto neste trabalho. É possível observar que ambas as contribuições (ERAS mais Hidrofóbicas) são importante no desempenho do modelo. Embora o Modelo ERAS não tenha conseguido prever os dados experimentais dos sistemas aquosos estudados neste trabalho, uma nova proposta, com a adição de um termo que contemple os efeitos hidrofóbicos nesse modelo, conseguiu muito boa concordância entre os valores experimentais do volume molar excesso e os preditos pelo modelo para soluções de água + álcoois.

CAPÍTULO 7

Conclusões

Os valores negativos para o volume molar excesso das soluções líquidas binárias estudadas neste trabalho têm, principalmente, como principais fatores os efeitos estruturais e os efeitos específicos. Os efeitos estruturais são decorrentes, possivelmente, das diferenças entre os volumes molares e os volumes livres dos diferentes componentes presentes na solução. Já os efeitos específicos decorrem da formação de complexos de solvatação, através de ligações de hidrogênio, entre a água e os álcoois. Esse efeito também pode ser observado na entalpia molar excesso para os sistemas estudados neste trabalho.

Os valores dos volumes parciais molares à diluição infinita para todos os álcoois menores do que os seus respectivos volumes molares são, possivelmente, devido à capacidade de a estrutura da água acomodar as moléculas dos álcoois. Esse fenômeno também é observado para vários outros solventes.

Neste trabalho foi introduzido, através de um termo adicional e independente, os efeitos hidrofóbicos ao Modelo de Solução Associada Real Estendido, ou Modelo ERAS. O termo dos efeitos hidrofóbicos foi proposto através da teoria química admitindo a formação de hidratos-clatratos, os quais foram estudados como espécies químicas em equilíbrio na solução. Foram feitas simplificações que resultaram em equações envolvendo as frações molares dos hidratos-caltratos e os respectivos volumes molares dessas espécies químicas. O modelo proposto, denominado neste trabalho de ERAS Hidrofóbico, obteve boa concordância com os dados experimentais para todos os sistemas estudados em toda faixa de composição e para todas as temperaturas. Foram necessários 8 parâmetros para a introdução do termo da hidrofobicidade. Esses parâmetros juntamente com os parâmetros do Modelo ERAS estão em uma faixa coerente de valores quando comparados a outros sistemas. Foi mostrado também que o Modelo ERAS na sua forma original, isto é, admitindo somente auto-associações dos componentes puros e a formação de complexo de solvatação entre a água e os álcoois, falha na predição dos dados de V_m^E dos sistemas estudados. Isso pode ser devido à assimetria das curvas das funções excesso de sistemas aquosos, cujo deslocamento dos mínimos dessas grandezas em relação à composição é atribuído aos efeitos hidrofóbicos. Os dados experimentais também foram testados com os termos hidrofóbicos separadamente e foi possível constatar que, embora a quantidade de hidrato-clatrato seja muito pequena, quando comparada com a quantidade de água e de álcoois, esses efeitos produzem uma grande participação no desempenho no modelo. Na luz do modelo proposto, tanto a contribuição relativa ao Modelo ERAS como o termo de hidrofobicidade foram importantes na predição dos valores experimentais de V_m^E dos sistemas estudados neste trabalho.

Levando em consideração os parâmetros dos componentes puros já existentes para várias aminas e o fato de esses solventes já terem sido testados na predição de grandezas excesso, utilizando o Modelo ERAS, fica como sugestão para trabalhos futuros a determinação experimental do volume molar excesso de soluções líquidas binárias de água + aminas e o teste da aplicabilidade do Modelo ERAS Hidrofóbico para esses sistemas.

APÊNDICE

Revisão dos Métodos Experimentais

1. Introdução

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

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

Já na técnica por via direta, denominada de dilatometria, destacam-se a dilatometria de batelada ou simples composição e a dilatometria de diluição.

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

Quando V^E é determinado diretamente, a pureza dos componentes não é muito crítica. Um exemplo foi mostrado por *Mclure e Swinton*^[93] quando nenhuma variação do volume excesso foi detectada para soluções com ciclohexano de 99,7% e 99,99% de pureza. Quando V^E é determinado por medidas de densidade, a pureza dos componentes novamente não é muito crítica, contanto que a densidade dos componentes individuais seja determinada com a mesma precisão que a densidade da solução. Tais comentários, naturalmente, devem ser baseados no conhecimento da extensão e natureza das impurezas. *Brown e Lane*^[94] apresentaram uma discussão sobre a influência de vários fatores na determinação de densidade, tais como, impurezas, perdas por evaporação, pressão e temperatura.

2. Picnometria

Na determinação de densidade pela técnica de picnometria, é importante determinar a composição da solução com precisão. Muitos trabalhos têm simplesmente pesado os dois componentes no picnômetro. Esse procedimento está aberto a muitas incertezas, principalmente as perdas por evaporação e

composição correta da solução. A técnica para superar esse problema é usar um frasco de mistura do tipo descrito por *Wood e Brusie*¹⁹⁵¹ ou uma versão aperfeiçoada desse, descrita por *Battino*.¹⁹⁶¹

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

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

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

3. Densitometria de Oscilação Mecânica

Um modelo de equipamento que usa essa técnica tem sido comercializado pela Anton Paar, Graz, Áustria. Ela utiliza um tubo feito de vidro (oscilador) montado no centro de uma parede dupla cilíndrica, que é fundido no extremo e preenchido com um gás de alta condutividade térmica. Um líquido controlado

termostaticamente flui entre as paredes desse cilindro permitindo que se alcance um equilíbrio térmico rapidamente. A célula da qual o oscilador faz parte é preenchida com o fluido. O volume do fluido necessário para encher a célula é de aproximadamente 1 cm^3 . Esse tipo de equipamento foi utilizado no presente trabalho e detalhes foram fornecidos no Capítulo 5.

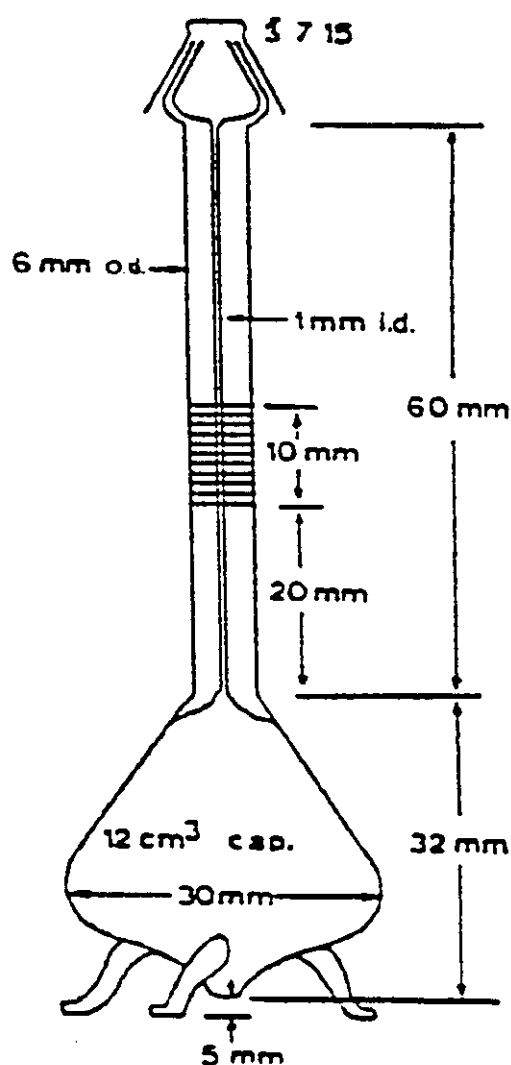


Fig. A.1. Picnômetro de *Wood e Brusie*.

Outro modelo de densímetro de oscilação mecânica, desenvolvido por *Picker et al.*^[97] e mostrado na Fig. A.2, utiliza um tubo de aço inoxidável como oscilador. Isso permite alcançar um equilíbrio térmico mais rapidamente. A influência da viscosidade do líquido na determinação da densidade foi também observada e os resultados foram insensíveis para valores de viscosidade menores que 10 cP.

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

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

4. Densitometria de Flutuação Magnética

Franks e Smith^[98] descreveram uma técnica de flutuação magnética com descrição detalhada dos métodos e uma excelente análise dos erros. Um esquema do densímetro se encontra na Fig. A.3. Detalhes sobre densitometria de flutuação magnética também são encontrados nos trabalhos de *Masterton e Seiler*.^[99]

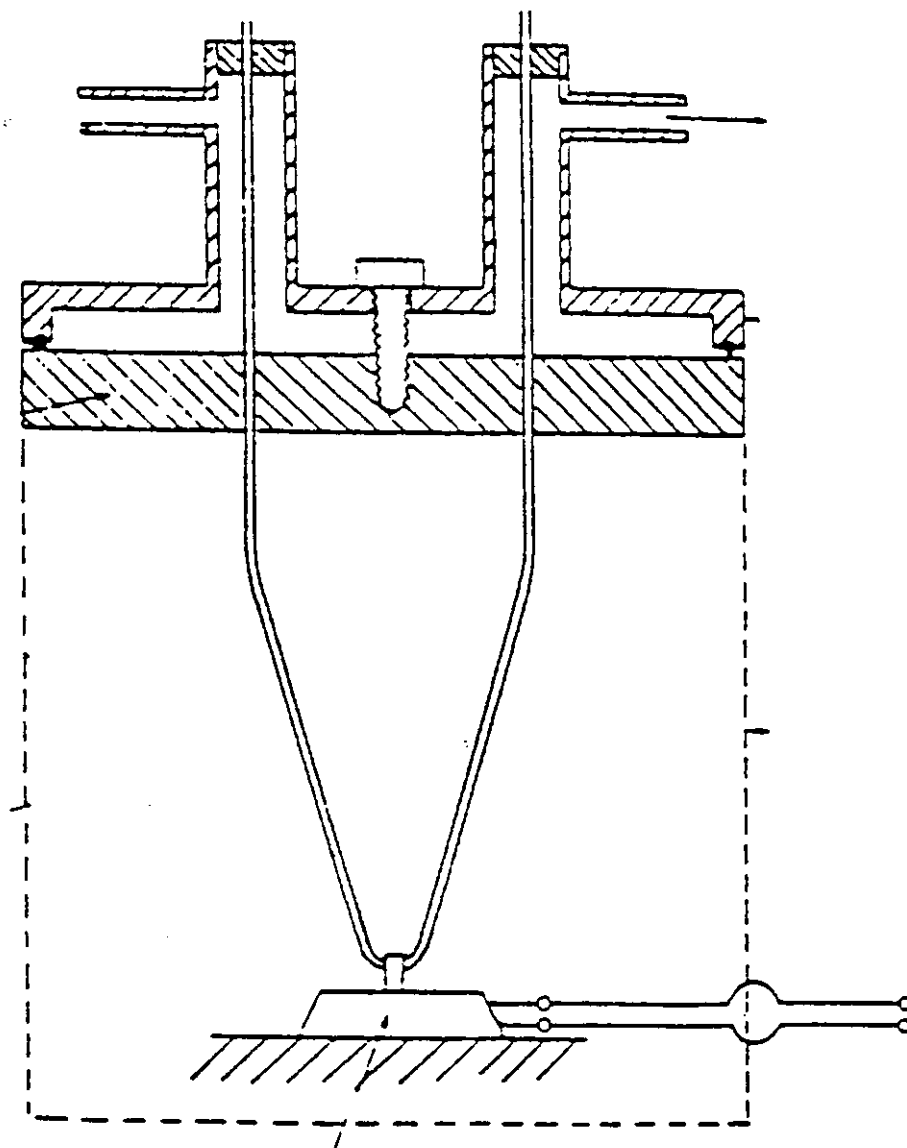


Fig. A.2. Densímetro de Oscilação Mecânica de *Picker et al.*.

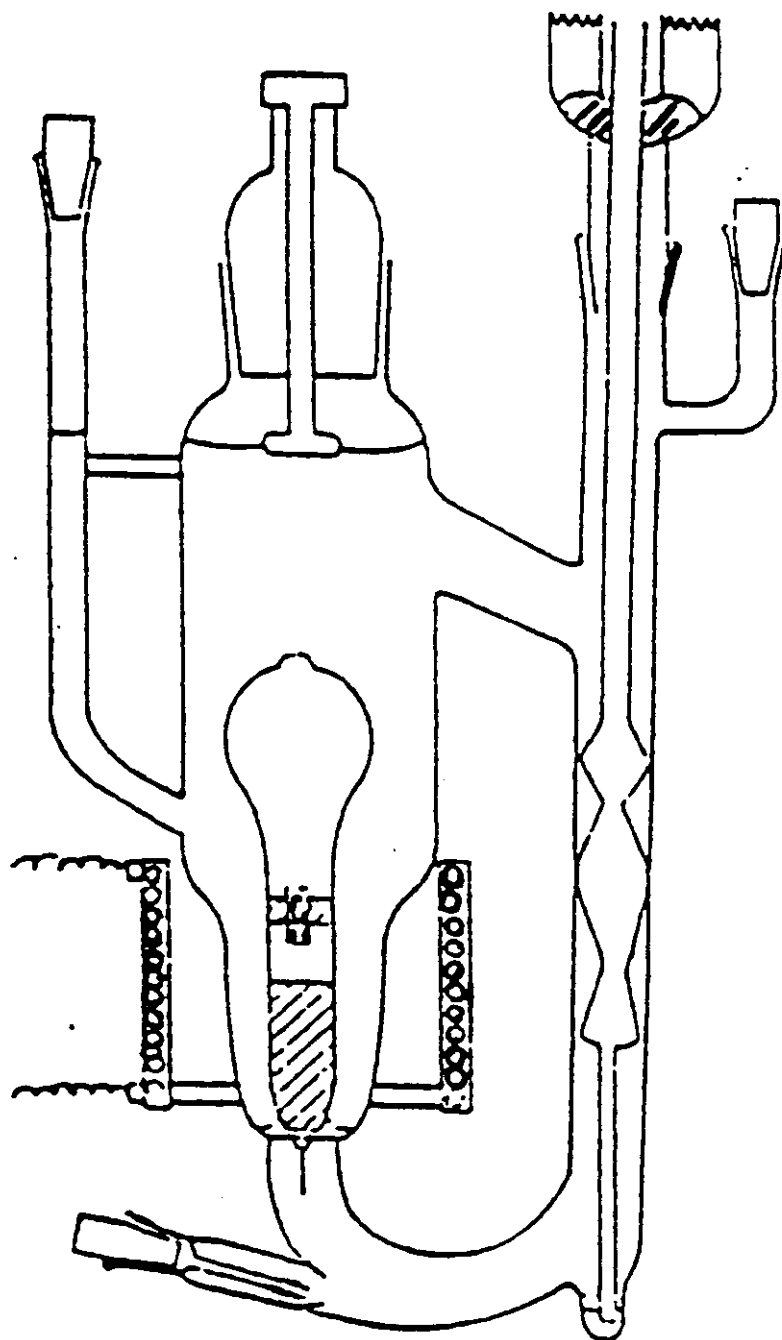


Fig. A.3. Densímetro de Flutuação Magnética de *Franks e Smith*.

Esses densímetros operam baseado no princípio de equilíbrio de efeitos opostos da gravidade, flutuação e campo magnético que atuam sobre um flutuador de ferro. Isso é feito passando uma corrente através de uma válvula

solenóide localizada abaixo da célula contendo o líquido. A densidade está relacionada à corrente à medida que o primeiro flutuador levanta do fundo da célula. Normalmente, tais densímetros podem cobrir somente uma faixa relativamente pequena de densidade e requerem grandes volumes das amostras para boa precisão. *Weeks e Benson*^[100] (Fig. A.4) e *Barman e Rahim*^[101] (Fig. A.5) usaram densímetro de flutuação magnética para determinação de V^E . O densímetro de Weeks e Benson utiliza um volume maior que 320 cm³ enquanto que, no modelo de Barman e Rahim, o volume é maior que 100 cm³. Outros modelos de densímetros propostos por *Senter*^[102], *Almeida e Crouch*^[103] e *Millero*^[104] são encontrados na literatura.

5. Dilatometria de Batelada

O princípio de operação dos dilatômetros de batelada pode ser explicado pela Fig. A.6. Com o capilar *A* removido, quantidades conhecidas de dois líquidos são injetadas dentro de dois compartimentos do vaso *C*. Os líquidos são mantidos sobre mercúrio e separados pela divisão *B*. Com o capilar de volta na posição, e depois de atingir o equilíbrio térmico, a mistura é feita girando o vaso de cabeça para baixo. O acompanhamento na variação do volume é feito observando-se a variação do nível do menisco capilar. Um das desvantagens associadas a esses dilatômetros é a perda devido à evaporação dos componentes voláteis durante a injeção.

Um dos dilatômetros de batelada mais simples é o de *Duncan et al.*^[105] e está representado na Fig. A.7. Ele é composto por uma célula em forma de “V” e um capilar graduado adaptado na interseção dos ramos. O capilar é cheio com

um líquido dilatométrico (Hg) e quantidades conhecidas dos líquidos que constituirão a solução. O conjunto é montado em um banho termostático. As medidas são realizadas após agitação do conjunto e estabelecido o equilíbrio térmico. As leituras são feitas através de um catetômetro.

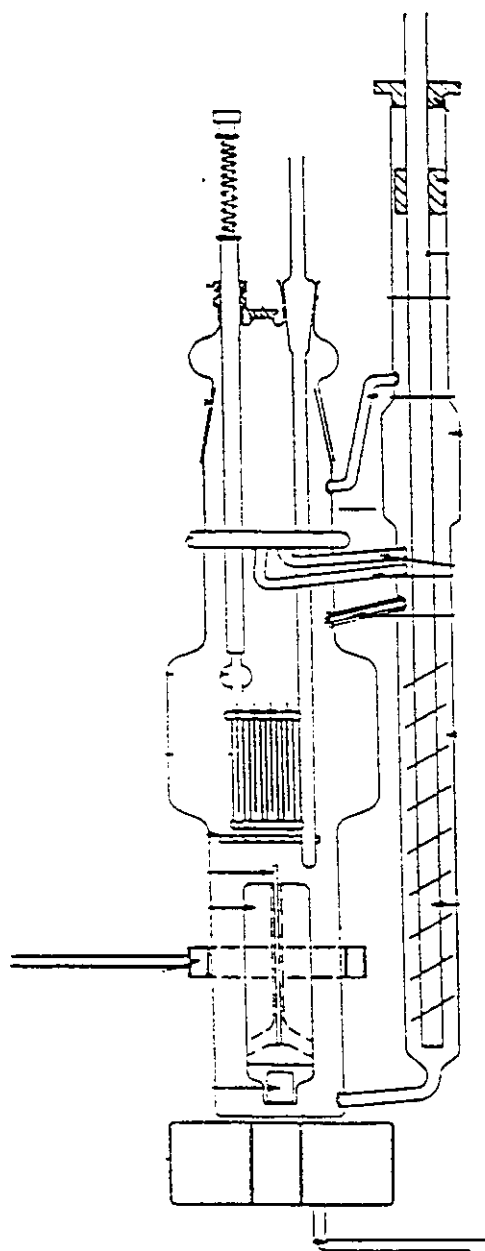


Fig. A.4. Densímetro de Flutuação Magnética de *Weeks e Benson*.

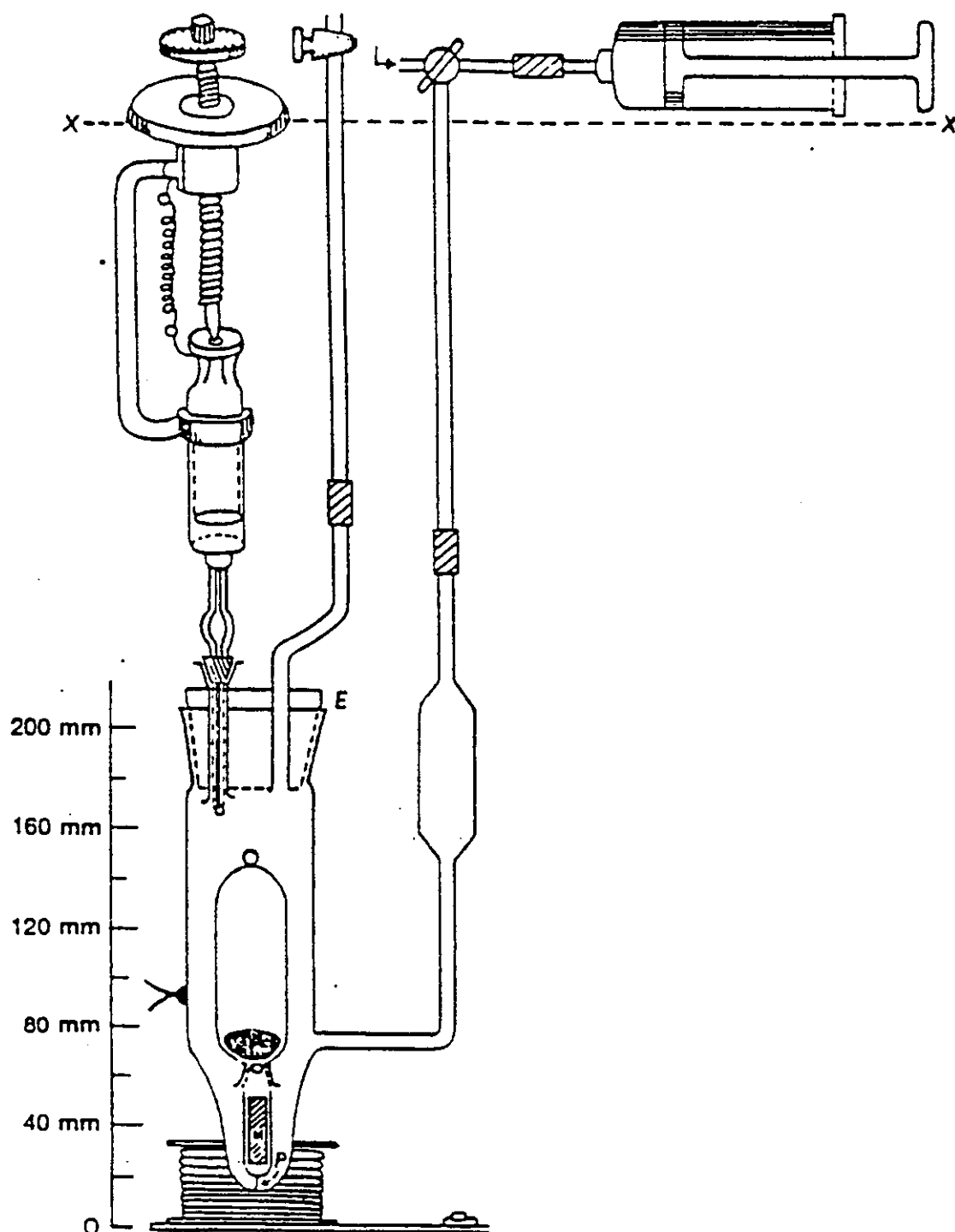


Fig. A.5. Densímetro de Flutuação Magnética de *Barman e Rahim*.

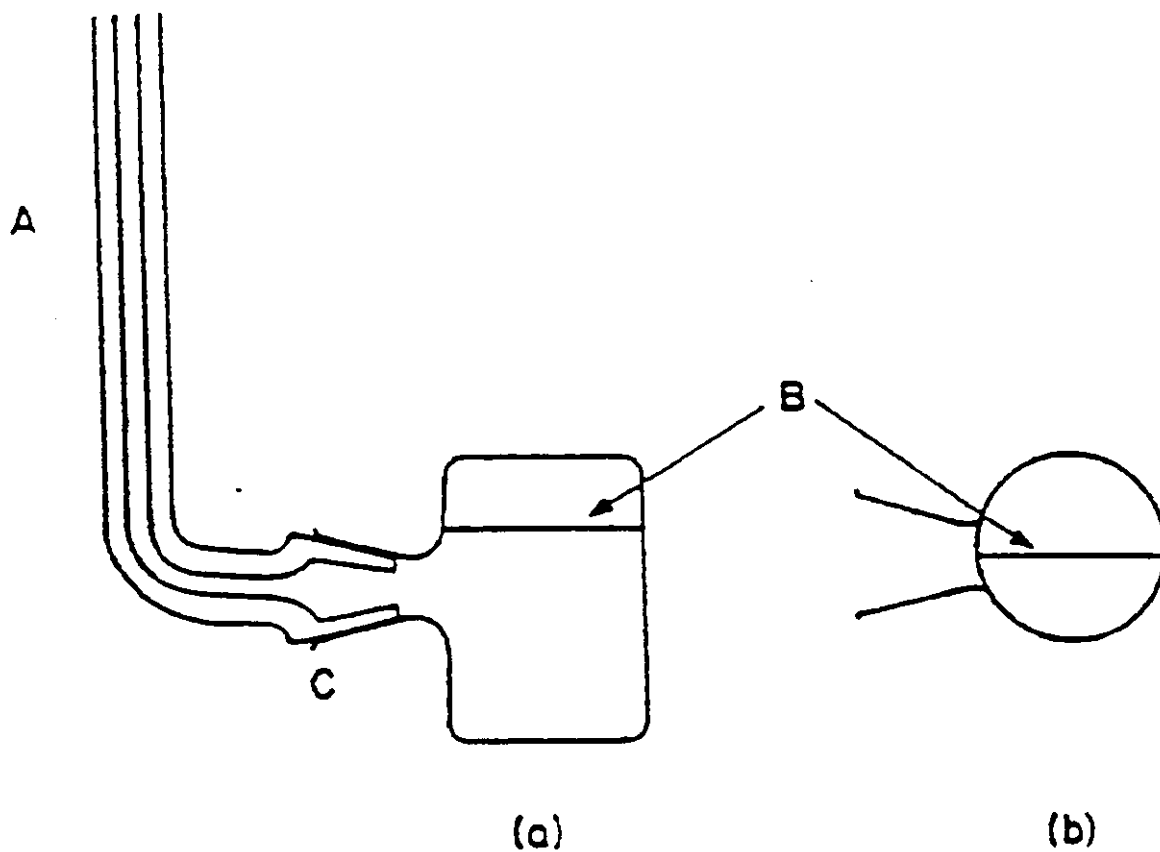


Fig. A.6. Esquema de um dilatômetro de batelada: (a) vista lateral, (b) vista superior.

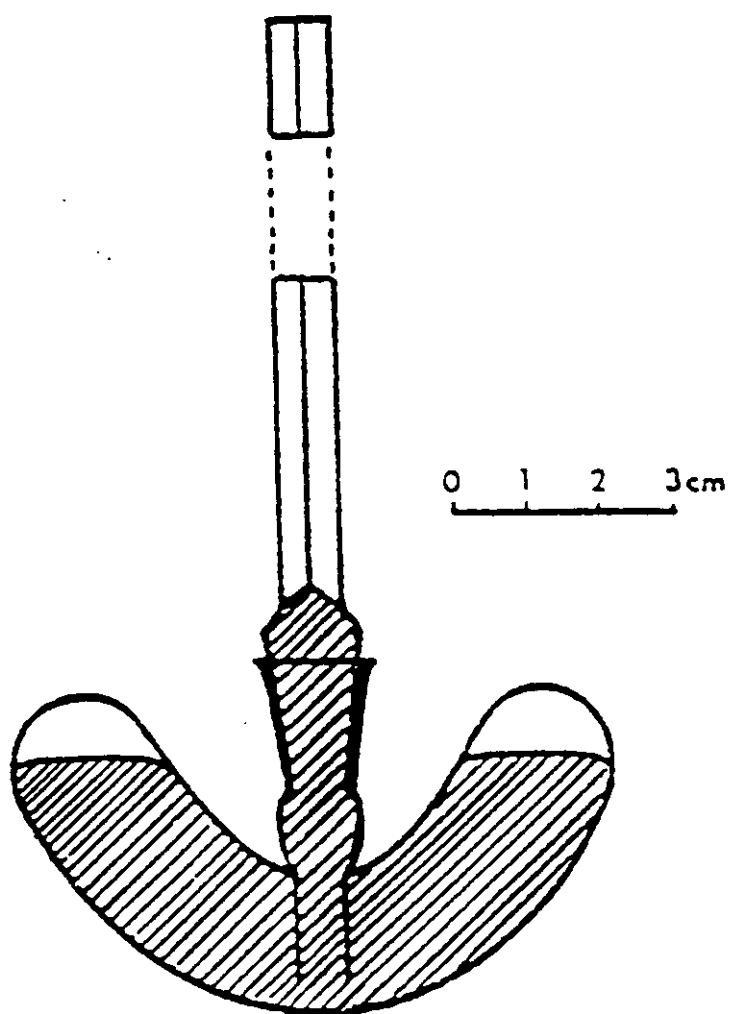


Fig. A.7. Dilatômetro de Batelada de *Duncan et al.*.

Um outro tipo de dilatômetro foi apresentado por *Stookey et al.*^[106] e seu esquema está mostrado na Fig. A.8. O capilar adaptado à célula “V” é mantido fixo com a ajuda de molas e anéis de borracha. Isso é feito porque qualquer rotação na junta esmerilhada gera erros na determinação dos valores do volume excesso. Os procedimentos de operação e leitura são idênticos aos descritos

anteriormente. Esse modelo foi proposto com o objetivo de detectar e minimizar as fontes de erro, tais como compressibilidade dos líquidos, flutuações térmicas e leituras catetométricas.

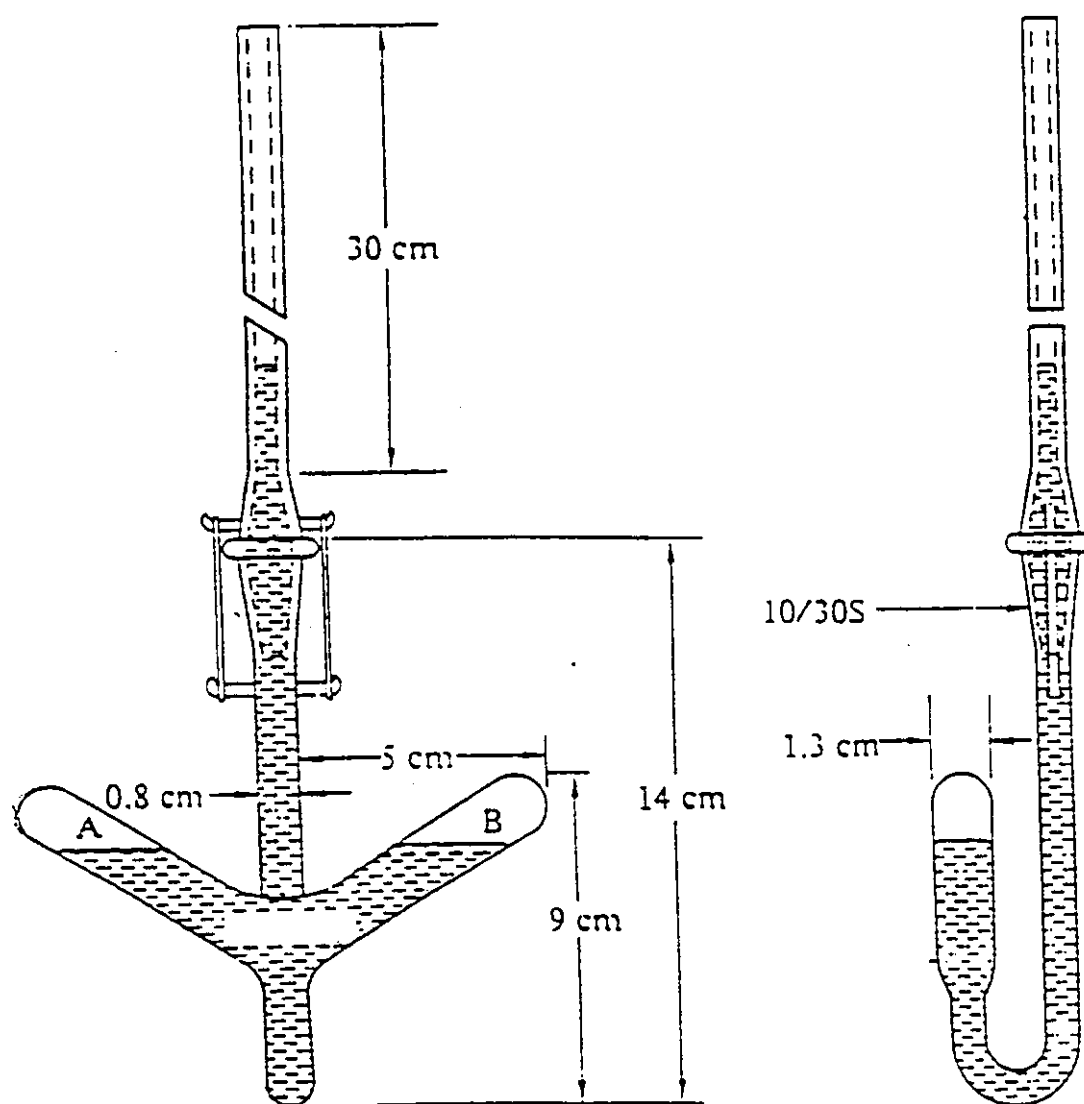


Fig. A.8. Dilatômetro de Batelada de *Stookey et al.*

6. Dilatometria de Diluição

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

Stokes et al.^[107] apresentaram um dilatômetro de diluição, Fig. A.9, utilizando como sistema teste soluções binárias de ciclohexano/benzeno. As leituras dos catetômetros M_1 , F_1 , M_3 e F_5 são realizadas até que a diferença entre as alturas $h(M_3)$ e $h(F_5)$ permaneça constante. O componente 1 é adicionado ao bulbo A através da torneira T_1 . O líquido no bulbo é misturado por uma agitação magnética e a variação na altura do menisco no capilar, de altura constante, aumenta ou diminui com o sinal do volume excesso. Se essa variação for muito grande para ser acomodada no capilar de altura constante, mercúrio pode ser adicionado ou retirado pela torneira T_2 . *Martin e Murray*^[108] modificaram o projeto para facilitar a limpeza e o procedimento de calibração.

Outro dilatômetro de diluição foi apresentado por *Pflug e Benson*^[109] e pode ser visto na Fig. A.10. Em quase todos esses dilatômetros a célula onde ocorre a mistura tem volume de 50 cm^3 , parte do qual é ocupada por mercúrio. O processo de mistura ocorre em uma célula, a qual está conectada a reservatórios, contendo os componentes puros. Esses são unidos por uma outra célula. A amostra do componente adicionado é calculada pelo peso do mercúrio removido via um tubo em U e pela mudança no nível do mercúrio, determinada com um catetômetro antes e após a adição. Após reajuste da pressão na célula, a variação

do volume na solução é obtida através das diferenças do nível do mercúrio no tubo.

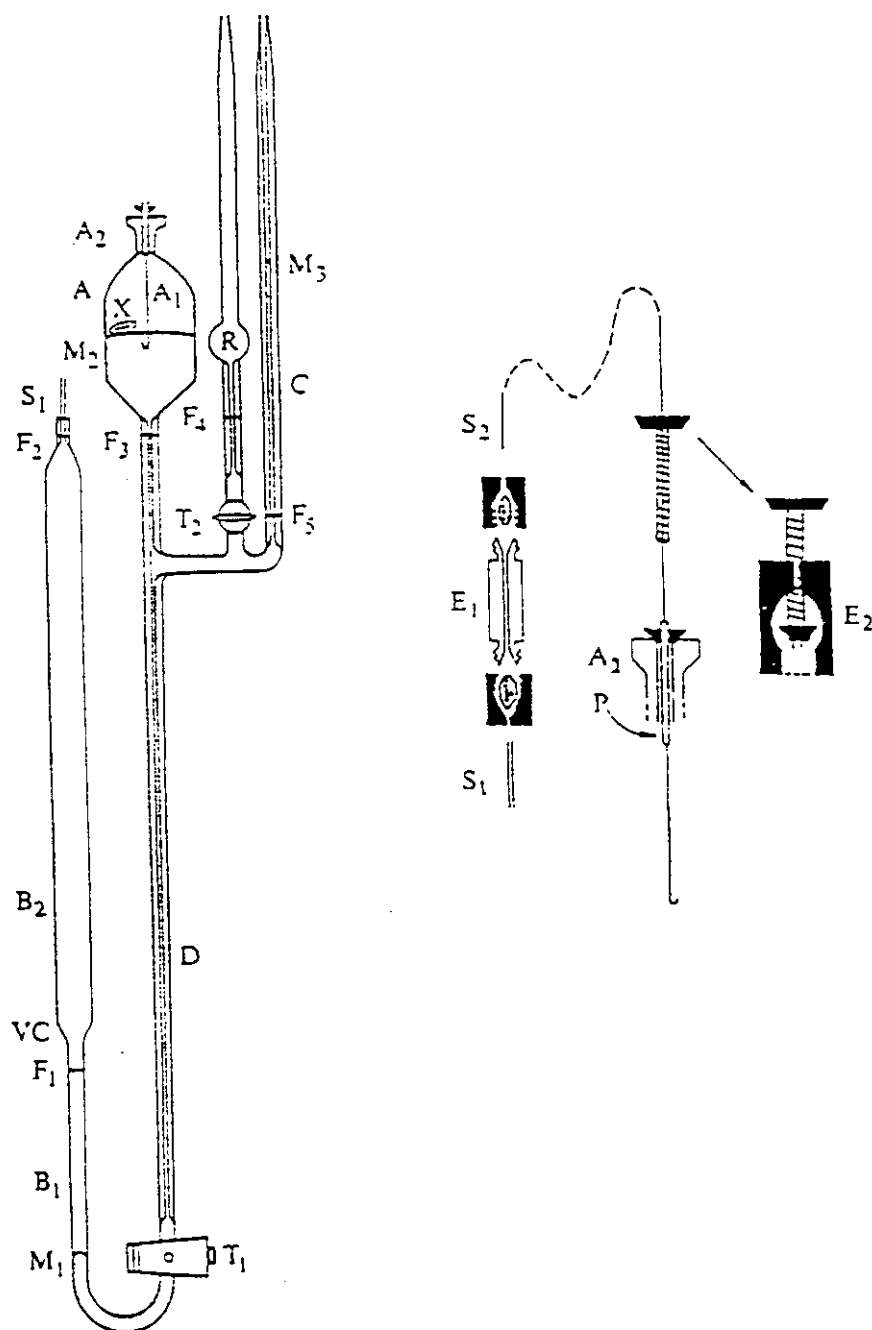


Fig. A.9. Dilatômetro de Batelada de *Stokes et al.*

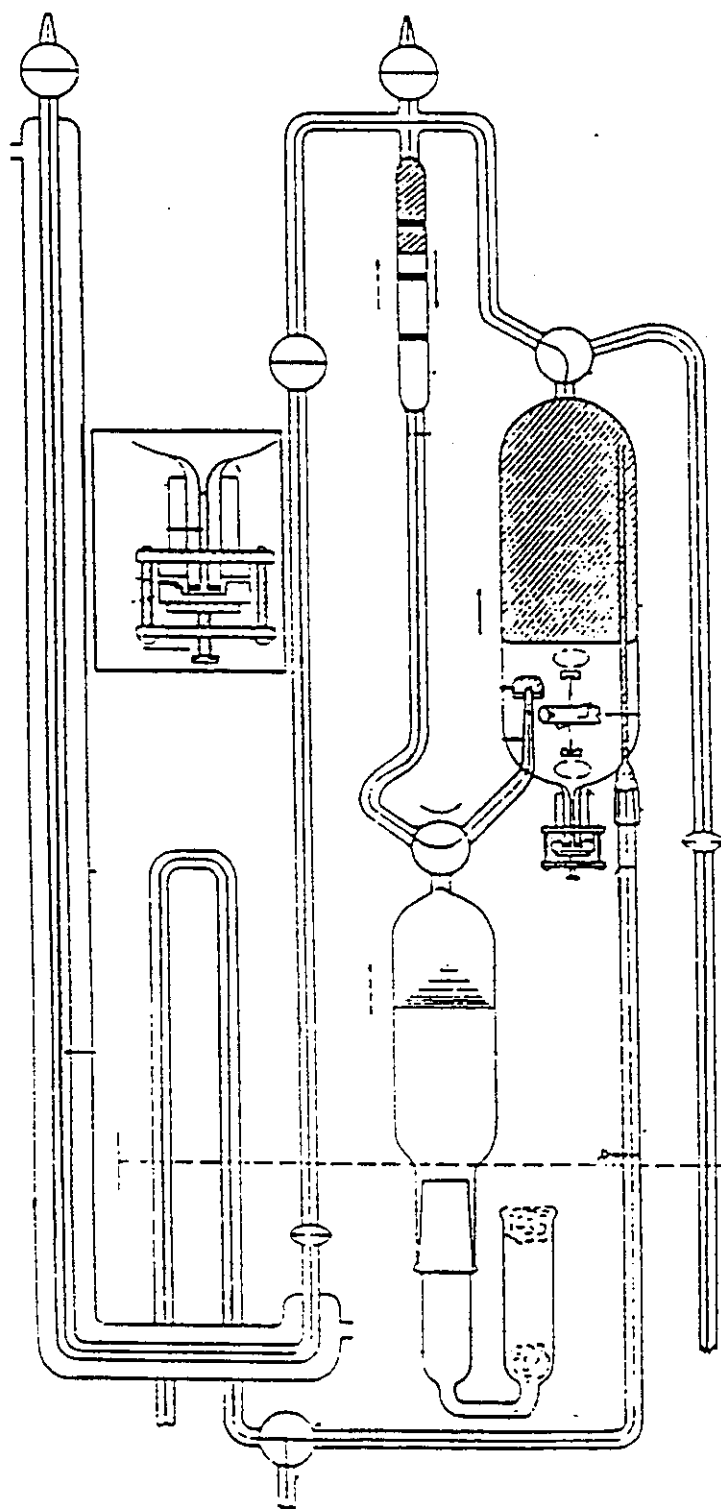


Fig. A.10. Dilatômetro de *Pflug e Benson*.

Como resultado de seus estudos *Bottomley e Scott*^[110] construíram um dilatômetro de diluição, o qual é mostrado na Fig. A.11. Amostras conhecidas de dois componentes puros são injetadas dentro da bureta calibrada A e na célula de mistura calibrada B, respectivamente. Após o equilíbrio térmico, a mistura é realizada pela inclinação do dilatômetro no sentido anti-horário, e a variação do volume é registrada no capilar C.

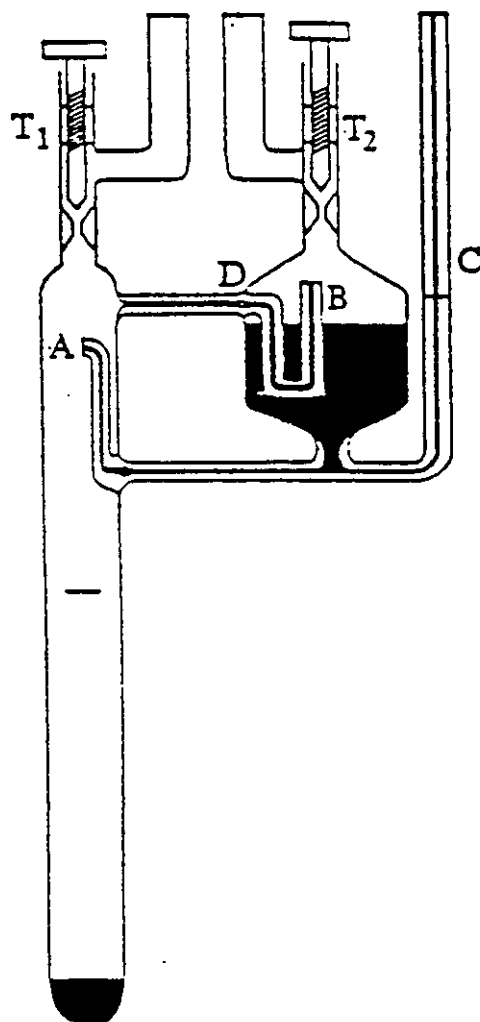


Fig. A.11. Dilatômetro de *Bottomley e Scott*.

Um outro modelo de dilatômetro de diluição desenvolvido por *Tanaka et al.*^[111] pode ser visto na Fig. A.12.

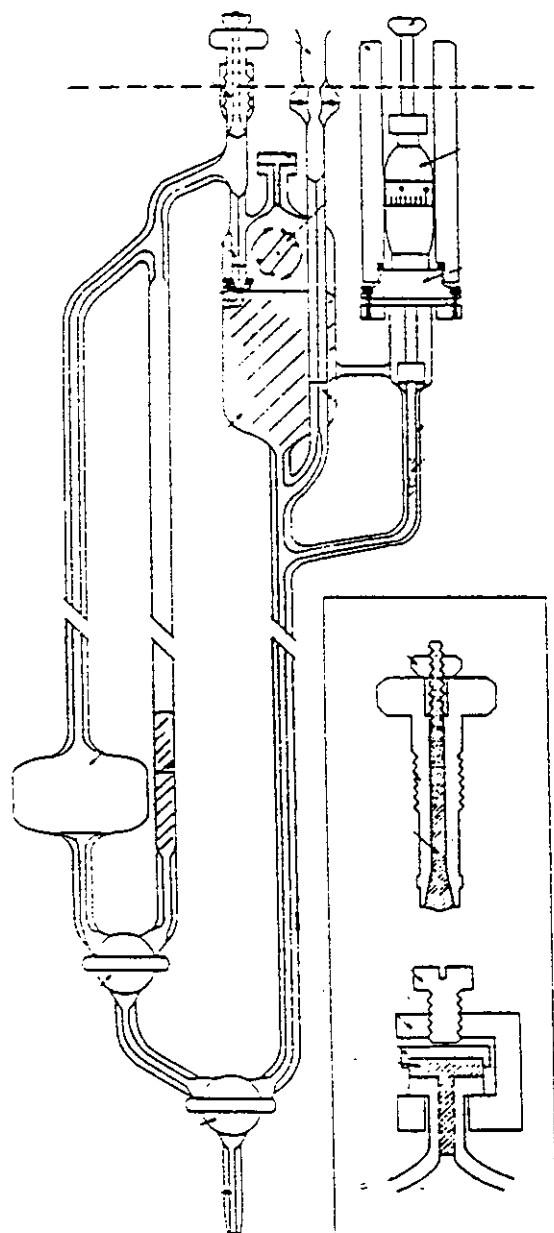


Fig. A.12. Dilatômetro de *Tanaka et al.*.

A variação no volume da célula (capacidade 120 cm³) é acomodada em um pistão controlado por um micrômetro, onde esse é girado para manter o mesmo nível do mercúrio na célula e em um capilar. Por meio de um pequeno orifício de uma bureta calibrada, contendo o componente de alimentação, a precisão na fração molar é melhorada consideravelmente.

Resultados Experimentais

Tabela A.1. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+metanol) a 288,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0016	0,99857	-0,003	18,03	37,90	0,000	-2,328	18,03	38,04
0,0035	0,99794	-0,007	18,03	37,86	0,000	-2,368	18,02	38,09
0,0055	0,99729	-0,012	18,03	37,82	0,000	-2,409	18,02	37,98
0,0076	0,99662	-0,017	18,03	37,78	0,001	-2,451	18,01	37,98
0,0086	0,99628	-0,019	18,03	37,76	0,001	-2,470	18,01	38,00
0,0109	0,99558	-0,024	18,03	37,72	0,001	-2,515	18,01	37,97
0,0143	0,99453	-0,033	18,03	37,65	0,002	-2,577	18,00	37,92
0,0175	0,99356	-0,041	18,03	37,60	0,003	-2,633	17,99	37,88
0,0228	0,99199	-0,055	18,04	37,51	0,005	-2,718	17,97	37,82
0,0373	0,98795	-0,095	18,04	37,31	0,011	-2,916	17,93	37,68
0,0481	0,98509	-0,127	18,05	37,20	0,016	-3,030	17,90	37,58
0,0544	0,98353	-0,147	18,05	37,15	0,019	-3,085	17,87	37,53
0,0665	0,98079	-0,189	18,05	37,06	0,024	-3,168	17,83	37,38
0,0779	0,97807	-0,224	18,06	37,01	0,028	-3,222	17,79	37,34
0,0893	0,97548	-0,262	18,06	36,98	0,031	-3,254	17,74	37,29
0,1008	0,97318	-0,305	18,06	36,96	0,033	-3,267	17,69	37,20
0,1580	0,96136	-0,494	18,04	37,12	0,007	-3,114	17,44	37,09
0,2088	0,95061	-0,635	17,96	37,44	-0,067	-2,788	17,23	37,18
0,2519	0,94180	-0,743	17,86	37,78	-0,167	-2,454	17,04	37,27
0,3100	0,92927	-0,848	17,68	38,23	-0,345	-1,996	16,80	37,49
0,3534	0,92070	-0,925	17,53	38,55	-0,503	-1,681	16,60	37,60
0,4069	0,90885	-0,966	17,32	38,89	-0,710	-1,342	16,40	37,85
0,4865	0,89202	-0,985	17,08	39,21	-0,953	-1,024	16,11	38,20
0,5093	0,88735	-0,984	16,91	39,37	-1,117	-0,856	16,02	38,29
0,5518	0,87854	-0,971	16,74	39,52	-1,285	-0,707	15,86	38,46
0,6104	0,86688	-0,923	16,51	39,69	-1,522	-0,536	15,66	38,71
0,6586	0,85741	-0,866	16,30	39,81	-1,730	-0,417	15,49	38,91
0,7031	0,84888	-0,799	16,09	39,91	-1,939	-0,319	15,34	39,08
0,7540	0,83920	-0,707	15,82	40,01	-2,206	-0,219	15,15	39,28
0,8034	0,83015	-0,598	15,53	40,09	-2,496	-0,137	14,99	39,48
0,8485	0,82214	-0,487	15,25	40,15	-2,781	-0,076	14,82	39,65
0,8818	0,81617	-0,388	15,03	40,19	-2,998	-0,043	14,74	39,78
0,8969	0,81358	-0,345	14,94	40,20	-3,094	-0,031	14,68	39,84
0,9330	0,80742	-0,232	14,72	40,22	-3,309	-0,011	14,56	39,97
0,9500	0,80451	-0,174	14,63	40,22	-3,397	-0,005	14,54	40,04
0,9649	0,80216	-0,131	14,56	40,23	-3,465	-0,002	14,31	40,08
0,9765	0,80021	-0,089	14,52	40,23	-3,509	0,000	14,25	40,13
0,9871	0,79841	-0,049	14,49	40,23	-3,544	0,000	14,25	40,17
0,9933	0,79737	-0,026	14,47	40,23	-3,560	0,000	14,20	40,19

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.2. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+metanol) a 293,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0015	0,99769	-0,004	18,05	38,00	0,000	-2,477	18,05	38,11
0,0031	0,99719	-0,007	18,05	37,97	0,000	-2,509	18,04	38,05
0,0047	0,99667	-0,012	18,05	37,94	0,000	-2,540	18,04	38,01
0,0063	0,99614	-0,015	18,05	37,91	0,000	-2,570	18,03	38,05
0,0077	0,99571	-0,019	18,05	37,88	0,001	-2,595	18,03	37,99
0,0182	0,99244	-0,046	18,05	37,71	0,002	-2,772	18,00	37,95
0,0207	0,99168	-0,053	18,05	37,67	0,003	-2,810	18,00	37,92
0,0369	0,98705	-0,099	18,06	37,47	0,009	-3,013	17,95	37,79
0,0483	0,98402	-0,135	18,06	37,36	0,014	-3,120	17,91	37,69
0,0542	0,98234	-0,151	18,07	37,32	0,017	-3,165	17,89	37,70
0,0668	0,97943	-0,196	18,07	37,24	0,022	-3,236	17,84	37,54
0,0775	0,97682	-0,231	18,07	37,20	0,025	-3,275	17,80	37,50
0,0850	0,97513	-0,257	18,08	37,19	0,026	-3,292	17,77	37,45
0,1010	0,97143	-0,310	18,08	37,18	0,027	-3,301	17,71	37,41
0,1580	0,95924	-0,501	18,05	37,37	-0,004	-3,112	17,45	37,31
0,2074	0,94863	-0,644	17,97	37,70	-0,078	-2,782	17,24	37,38
0,3021	0,92798	-0,846	17,72	38,44	-0,332	-2,043	16,84	37,68
0,3512	0,91725	-0,916	17,55	38,79	-0,502	-1,692	16,64	37,87
0,4078	0,90489	-0,968	17,34	39,13	-0,712	-1,347	16,42	38,11
0,4805	0,88934	-0,994	17,06	39,48	-0,991	-0,997	16,14	38,41
0,4966	0,88593	-0,992	17,00	39,55	-1,053	-0,932	16,08	38,48
0,5499	0,87497	-0,981	16,79	39,74	-1,261	-0,743	15,87	38,70
0,6098	0,86274	-0,934	16,54	39,92	-1,508	-0,564	15,66	38,95
0,6594	0,85290	-0,876	16,32	40,05	-1,732	-0,434	15,48	39,15
0,7055	0,84404	-0,809	16,08	40,15	-1,968	-0,325	15,30	39,33
0,7667	0,83263	-0,698	15,73	40,28	-2,323	-0,197	15,06	39,57
0,7973	0,82675	-0,620	15,53	40,34	-2,519	-0,143	14,99	39,70
0,8434	0,81832	-0,500	15,23	40,40	-2,825	-0,076	14,85	39,89
0,8799	0,81185	-0,398	14,99	40,44	-3,063	-0,038	14,74	40,03
0,8998	0,80838	-0,339	14,87	40,46	-3,183	-0,022	14,67	40,10
0,9298	0,80315	-0,241	14,71	40,47	-3,341	-0,008	14,61	40,22
0,9464	0,80033	-0,186	14,64	40,48	-3,410	-0,003	14,58	40,28
0,9681	0,79675	-0,115	14,58	40,48	-3,471	0,000	14,45	40,36
0,9767	0,79527	-0,083	14,57	40,48	-3,485	0,000	14,47	40,39
0,9904	0,79302	-0,035	14,56	40,48	-3,491	0,001	14,42	40,44
0,9910	0,79292	-0,033	14,56	40,48	-3,491	0,000	14,36	40,45
0,9945	0,79235	-0,020	14,56	40,48	-3,489	0,000	14,35	40,46

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.3. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+metanol) a 298,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0016	0,99651	-0,004	18,07	38,07	0,000	-2,653	18,07	38,19
0,0035	0,99588	-0,009	18,07	38,04	0,000	-2,683	18,06	38,20
0,0180	0,99131	-0,049	18,07	37,84	0,002	-2,883	18,02	38,01
0,0213	0,99030	-0,058	18,07	37,80	0,003	-2,921	18,01	38,00
0,0374	0,98564	-0,106	18,08	37,64	0,007	-3,078	17,96	37,88
0,0417	0,98445	-0,120	18,08	37,61	0,009	-3,111	17,95	37,85
0,0531	0,98133	-0,155	18,08	37,54	0,013	-3,183	17,91	37,80
0,0667	0,97776	-0,198	18,09	37,48	0,016	-3,241	17,86	37,75
0,0794	0,97471	-0,242	18,09	37,45	0,018	-3,272	17,81	37,67
0,0857	0,97321	-0,264	18,09	37,44	0,020	-3,278	17,78	37,64
0,1013	0,96952	-0,316	18,09	37,44	0,019	-3,276	17,72	37,60
0,1028	0,96907	-0,319	18,09	37,45	0,018	-3,275	17,71	37,62
0,1497	0,95857	-0,476	18,07	37,59	-0,004	-3,126	17,51	37,54
0,2194	0,94318	-0,676	17,97	38,03	-0,104	-2,689	17,20	37,64
0,2972	0,92580	-0,840	17,76	38,61	-0,306	-2,112	16,87	37,89
0,3502	0,91422	-0,924	17,59	38,98	-0,483	-1,741	16,65	38,08
0,4078	0,90131	-0,974	17,37	39,33	-0,698	-1,389	16,43	38,33
0,4787	0,88601	-1,003	17,09	39,68	-0,979	-1,036	16,15	38,62
0,5516	0,87084	-0,994	16,79	39,97	-1,280	-0,751	15,85	38,92
0,6104	0,85862	-0,945	16,53	40,15	-1,536	-0,566	15,64	39,17
0,6589	0,84917	-0,899	16,31	40,29	-1,764	-0,435	15,43	39,36
0,7054	0,83980	-0,818	16,07	40,39	-2,002	-0,325	15,29	39,56
0,7544	0,83013	-0,712	15,79	40,50	-2,276	-0,223	15,17	39,78
0,7550	0,83029	-0,722	15,79	40,50	-2,280	-0,222	15,12	39,76
0,7980	0,82247	-0,636	15,53	40,57	-2,542	-0,146	14,92	39,92
0,8400	0,81473	-0,527	15,26	40,63	-2,814	-0,087	14,77	40,09
0,8946	0,80474	-0,359	14,90	40,69	-3,166	-0,032	14,66	40,32
0,9144	0,80139	-0,302	14,78	40,70	-3,287	-0,019	14,54	40,39
0,9385	0,79708	-0,216	14,65	40,71	-3,422	-0,009	14,56	40,49
0,9504	0,79509	-0,178	14,59	40,71	-3,482	-0,005	14,49	40,53
0,9607	0,79339	-0,144	14,54	40,72	-3,528	-0,002	14,41	40,57
0,9721	0,79143	-0,103	14,50	40,72	-3,575	-0,001	14,39	40,61
0,9884	0,78869	-0,043	14,44	40,72	-3,628	0,000	14,36	40,68
0,9909	0,78828	-0,034	14,44	40,72	-3,635	0,000	14,32	40,69

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.4. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+metanol) a 303,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0035	0,99452	-0,011	18,09	38,00	0,001	-2,970	18,08	38,00
0,0053	0,99397	-0,016	18,09	37,98	0,000	-2,991	18,07	37,97
0,0079	0,99315	-0,024	18,09	37,95	0,000	-3,020	18,07	37,94
0,0099	0,99256	-0,030	18,09	37,93	0,000	-3,041	18,06	37,92
0,0150	0,99101	-0,046	18,09	37,88	0,001	-3,090	18,04	37,91
0,0172	0,99033	-0,052	18,09	37,86	0,001	-3,110	18,04	37,92
0,0234	0,98851	-0,072	18,09	37,81	0,003	-3,160	18,02	37,88
0,0289	0,98690	-0,090	18,09	37,77	0,003	-3,200	18,00	37,87
0,0426	0,98297	-0,133	18,10	37,69	0,007	-3,276	17,95	37,85
0,0549	0,97962	-0,173	18,10	37,65	0,009	-3,320	17,91	37,81
0,0897	0,97063	-0,289	18,10	37,63	0,009	-3,338	17,77	37,75
0,1016	0,96768	-0,328	18,10	37,66	0,007	-3,315	17,73	37,74
0,1586	0,95447	-0,516	18,06	37,91	-0,032	-3,064	17,48	37,72
0,2076	0,94315	-0,654	17,98	38,23	-0,105	-2,738	17,27	37,82
0,2554	0,93220	-0,767	17,88	38,58	-0,212	-2,386	17,06	37,97
0,3092	0,91994	-0,869	17,73	38,97	-0,364	-1,997	16,83	38,16
0,3534	0,90993	-0,931	17,58	39,26	-0,510	-1,705	16,65	38,34
0,4086	0,89746	-0,980	17,38	39,59	-0,706	-1,384	16,43	38,57
0,4833	0,88116	-1,010	17,10	39,94	-0,991	-1,031	16,14	38,88
0,5111	0,87525	-1,010	16,99	40,05	-1,100	-0,920	16,02	38,99
0,5513	0,86672	-0,995	16,83	40,20	-1,263	-0,775	15,87	39,16
0,6146	0,85372	-0,951	16,55	40,39	-1,538	-0,578	15,62	39,42
0,6592	0,84464	-0,895	16,34	40,51	-1,752	-0,457	15,46	39,61
0,7057	0,83562	-0,830	16,09	40,63	-1,997	-0,343	15,27	39,79
0,7537	0,82640	-0,741	15,81	40,73	-2,278	-0,239	15,08	39,99
0,8015	0,81742	-0,634	15,50	40,82	-2,586	-0,151	14,90	40,18
0,8432	0,80973	-0,526	15,22	40,88	-2,872	-0,089	14,74	40,35
0,8823	0,80266	-0,412	14,95	40,92	-3,143	-0,045	14,59	40,50
0,9035	0,79873	-0,338	14,80	40,94	-3,287	-0,028	14,59	40,60
0,9326	0,79372	-0,247	14,62	40,96	-3,471	-0,012	14,43	40,71
0,9531	0,79010	-0,172	14,50	40,97	-3,586	-0,005	14,42	40,79
0,9604	0,78888	-0,148	14,47	40,97	-3,623	-0,004	14,36	40,82
0,9790	0,78570	-0,080	14,38	40,97	-3,705	-0,001	14,27	40,89
0,9882	0,78415	-0,046	14,35	40,97	-3,738	0,000	14,22	40,92
0,9917	0,78356	-0,033	14,34	40,97	-3,749	0,000	14,17	40,94
0,9932	0,78330	-0,027	14,34	40,97	-3,754	0,000	14,15	40,94

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.5. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+etanol) a 288,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0012	0,99850	-0,003	18,04	53,38	0,000	-4,659	18,04	55,26
0,0023	0,99794	-0,006	18,04	53,36	0,000	-4,683	18,03	55,30
0,0037	0,99726	-0,010	18,04	53,33	0,000	-4,713	18,03	55,19
0,0047	0,99682	-0,014	18,04	53,31	0,000	-4,734	18,03	54,95
0,0062	0,99614	-0,020	18,04	53,28	0,000	-4,765	18,02	54,87
0,0095	0,99465	-0,031	18,04	53,21	0,001	-4,827	18,01	54,74
0,0123	0,99345	-0,042	18,04	53,16	0,001	-4,876	18,00	54,60
0,0149	0,99234	-0,053	18,04	53,12	0,003	-4,917	17,99	54,52
0,0182	0,99106	-0,067	18,04	53,07	0,002	-4,967	17,97	54,36
0,0208	0,99006	-0,079	18,04	53,04	0,003	-5,001	17,96	54,25
0,0251	0,98848	-0,098	18,05	52,99	0,005	-5,051	17,94	54,12
0,0298	0,98683	-0,121	18,05	52,94	0,006	-5,097	17,92	53,98
0,0464	0,98163	-0,210	18,05	52,85	0,009	-5,189	17,82	53,52
0,0640	0,97679	-0,311	18,05	52,86	0,009	-5,182	17,71	53,18
0,0888	0,97069	-0,460	18,04	53,01	-0,003	-5,030	17,54	52,87
0,1045	0,96691	-0,549	18,02	53,17	-0,022	-4,867	17,43	52,78
0,1372	0,95852	-0,711	17,96	53,62	-0,084	-4,415	17,22	52,86
0,1780	0,94731	-0,865	17,83	54,30	-0,211	-3,738	16,99	53,18
0,2242	0,93456	-0,996	17,63	55,09	-0,410	-2,949	16,76	53,60
0,2829	0,91824	-1,089	17,33	55,97	-0,709	-2,066	16,52	54,19
0,3278	0,90571	-1,103	17,10	56,50	-0,940	-1,539	16,40	54,67
0,3694	0,89532	-1,116	16,91	56,86	-1,133	-1,176	16,27	55,02
0,4221	0,88345	-1,125	16,71	57,17	-1,330	-0,873	16,09	55,37
0,4260	0,88256	-1,123	16,70	57,18	-1,342	-0,856	16,08	55,40
0,4728	0,87289	-1,116	16,58	57,33	-1,461	-0,710	15,92	55,68
0,5283	0,86223	-1,088	16,49	57,42	-1,549	-0,622	15,73	55,98
0,5758	0,85363	-1,045	16,44	57,46	-1,600	-0,579	15,58	56,23
0,6274	0,84501	-0,987	16,37	57,51	-1,672	-0,533	15,39	56,47
0,6825	0,83534	-0,853	16,23	57,58	-1,814	-0,459	15,35	56,79
0,7417	0,82725	-0,779	15,94	57,70	-2,100	-0,345	15,02	56,99
0,7925	0,82052	-0,690	15,56	57,81	-2,478	-0,231	14,71	57,17
0,8309	0,81533	-0,593	15,20	57,89	-2,838	-0,147	14,53	57,33
0,8904	0,80762	-0,425	14,59	57,99	-3,452	-0,047	14,16	57,56
0,9009	0,80614	-0,382	14,48	58,00	-3,556	-0,035	14,18	57,62
0,9223	0,80345	-0,311	14,29	58,02	-3,749	-0,016	14,04	57,70
0,9364	0,80165	-0,259	14,18	58,03	-3,856	-0,008	13,97	57,76
0,9400	0,80116	-0,244	14,16	58,03	-3,881	-0,007	13,98	57,78
0,9610	0,79858	-0,167	14,05	58,04	-3,986	0,000	13,77	57,87
0,9868	0,79531	-0,058	14,03	58,04	-4,013	0,000	13,67	57,98
0,9875	0,79523	-0,055	14,03	58,04	-4,011	0,000	13,63	57,98
0,9895	0,79501	-0,049	14,03	58,04	-4,007	0,000	13,33	57,99
0,9915	0,79477	-0,041	14,04	58,04	-4,001	0,000	13,26	58,00

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.6. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+etanol) a 293,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0010	0,99767	-0,003	18,05	53,51	0,000	-4,844	18,05	55,36
0,0011	0,99766	-0,003	18,05	53,51	0,000	-4,844	18,05	55,18
0,0048	0,99587	-0,016	18,05	53,50	0,000	-4,853	18,03	54,95
0,0072	0,99477	-0,025	18,05	53,49	0,000	-4,859	18,02	54,89
0,0129	0,99223	-0,046	18,05	53,49	0,000	-4,865	18,00	54,75
0,0198	0,98928	-0,074	18,05	53,49	0,000	-4,863	17,97	54,62
0,0252	0,98750	-0,103	18,05	53,49	0,000	-4,856	17,94	54,24
0,0303	0,98563	-0,128	18,05	53,51	0,000	-4,844	17,92	54,11
0,0421	0,98173	-0,190	18,05	53,55	-0,002	-4,801	17,85	53,83
0,0498	0,97938	-0,234	18,05	53,59	-0,004	-4,762	17,80	53,66
0,0607	0,97606	-0,292	18,04	53,66	-0,008	-4,692	17,74	53,53
0,0693	0,97380	-0,344	18,04	53,72	-0,012	-4,628	17,68	53,38
0,1033	0,96374	-0,510	18,01	54,04	-0,044	-4,307	17,48	53,41
0,1379	0,95356	-0,656	17,95	54,44	-0,099	-3,907	17,29	53,59
0,1799	0,94014	-0,768	17,85	54,97	-0,198	-3,378	17,11	54,08
0,2258	0,92713	-0,885	17,71	55,54	-0,343	-2,808	16,91	54,43
0,2803	0,91288	-0,997	17,50	56,15	-0,551	-2,196	16,66	54,79
0,3284	0,90112	-1,068	17,30	56,61	-0,748	-1,743	16,46	55,10
0,3710	0,89113	-1,106	17,13	56,93	-0,923	-1,416	16,29	55,37
0,4271	0,87858	-1,120	16,91	57,26	-1,142	-1,086	16,10	55,73
0,4721	0,86938	-1,120	16,75	57,46	-1,301	-0,890	15,93	55,98
0,5222	0,85934	-1,083	16,59	57,62	-1,462	-0,727	15,78	56,28
0,5758	0,84949	-1,033	16,43	57,76	-1,624	-0,594	15,62	56,56
0,6307	0,84012	-0,962	16,26	57,87	-1,794	-0,483	15,44	56,82
0,6827	0,83199	-0,889	16,07	57,96	-1,979	-0,385	15,25	57,05
0,7399	0,82340	-0,780	15,81	58,07	-2,235	-0,282	15,05	57,30
0,7973	0,81567	-0,673	15,48	58,17	-2,568	-0,183	14,73	57,51
0,8316	0,81095	-0,580	15,24	58,22	-2,806	-0,128	14,60	57,65
0,8749	0,80523	-0,455	14,91	58,28	-3,143	-0,071	14,41	57,83
0,9160	0,79985	-0,314	14,56	58,32	-3,486	-0,030	14,31	58,01
0,9267	0,79869	-0,290	14,47	58,33	-3,577	-0,023	14,09	58,04
0,9665	0,79361	-0,135	14,15	58,35	-3,899	-0,004	14,03	58,21
0,9878	0,79099	-0,050	14,00	58,35	-4,052	-0,001	13,95	58,30
0,9886	0,79091	-0,047	13,99	58,35	-4,058	-0,001	13,93	58,30
0,9896	0,79080	-0,044	13,99	58,35	-4,065	-0,001	13,76	58,31

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.7. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+etanol) a 298,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0006	0,99676	-0,002	18,07	53,48	0,000	-5,191	18,07	55,36
0,0131	0,99087	-0,049	18,07	53,44	0,001	-5,226	18,02	54,96
0,0267	0,98561	-0,115	18,07	53,45	0,000	-5,217	17,95	54,38
0,0387	0,98139	-0,177	18,07	53,50	-0,002	-5,173	17,89	54,10
0,0478	0,97838	-0,226	18,07	53,55	-0,004	-5,120	17,83	53,95
0,0733	0,97067	-0,367	18,05	53,77	-0,018	-4,897	17,67	53,67
0,1089	0,96098	-0,564	18,01	54,21	-0,063	-4,457	17,44	53,49
0,1376	0,95241	-0,687	17,95	54,63	-0,122	-4,041	17,27	53,68
0,1778	0,94047	-0,828	17,83	55,24	-0,236	-3,428	17,06	54,01
0,2257	0,92628	-0,947	17,66	55,94	-0,413	-2,728	16,85	54,47
0,2491	0,91922	-0,981	17,56	56,25	-0,510	-2,417	16,76	54,73
0,2739	0,91217	-1,015	17,45	56,55	-0,616	-2,117	16,67	54,96
0,2993	0,90547	-1,050	17,34	56,83	-0,727	-1,844	16,57	55,16
0,3251	0,89849	-1,067	17,23	57,07	-0,836	-1,602	16,49	55,39
0,3723	0,88682	-1,092	17,05	57,42	-1,024	-1,250	16,33	55,74
0,3948	0,88160	-1,099	16,97	57,55	-1,104	-1,120	16,25	55,89
0,4235	0,87538	-1,109	16,87	57,68	-1,198	-0,986	16,15	56,05
0,4479	0,87014	-1,108	16,80	57,78	-1,268	-0,893	16,06	56,20
0,4637	0,86685	-1,104	16,76	57,83	-1,311	-0,843	16,01	56,29
0,4884	0,86170	-1,089	16,70	57,89	-1,370	-0,776	15,94	56,44
0,5197	0,85553	-1,068	16,63	57,96	-1,440	-0,709	15,85	56,61
0,5446	0,85084	-1,048	16,58	58,01	-1,491	-0,663	15,77	56,75
0,5725	0,84567	-1,016	16,52	58,05	-1,550	-0,617	15,69	56,90
0,6792	0,82832	-0,892	16,21	58,24	-1,862	-0,434	15,29	57,36
0,7369	0,81972	-0,790	15,92	58,35	-2,149	-0,315	15,07	57,60
0,7938	0,81172	-0,669	15,53	58,47	-2,543	-0,196	14,83	57,83
0,8519	0,80406	-0,528	15,04	58,58	-3,033	-0,090	14,50	58,05
0,9088	0,79661	-0,347	14,55	58,65	-3,520	-0,024	14,27	58,29
0,9579	0,79039	-0,168	14,25	58,67	-3,818	-0,001	14,09	58,50
0,9840	0,78715	-0,064	14,20	58,67	-3,872	0,000	14,06	58,60
0,9843	0,78714	-0,064	14,20	58,67	-3,873	0,000	13,97	58,60
0,9874	0,78676	-0,052	14,20	58,67	-3,872	0,000	13,96	58,62
0,9886	0,78661	-0,047	14,20	58,67	-3,871	0,000	13,92	58,62
0,9899	0,78645	-0,042	14,20	58,67	-3,870	0,000	13,92	58,63
0,9907	0,78638	-0,040	14,20	58,67	-3,869	0,000	13,78	58,63

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.8. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+etanol) a 303,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0009	0,99519	-0,003	18,10	53,75	0,000	-5,227	18,10	55,48
0,0016	0,99488	-0,006	18,10	53,75	0,000	-5,228	18,09	55,29
0,0025	0,99441	-0,009	18,10	53,75	0,000	-5,229	18,09	55,25
0,0035	0,99394	-0,013	18,10	53,75	0,000	-5,231	18,09	55,17
0,0040	0,99372	-0,016	18,10	53,75	0,000	-5,231	18,08	55,05
0,0047	0,99340	-0,019	18,10	53,75	0,000	-5,233	18,08	55,00
0,0059	0,99285	-0,024	18,10	53,75	0,000	-5,233	18,08	54,95
0,0076	0,99209	-0,031	18,10	53,75	0,000	-5,234	18,07	54,90
0,0110	0,99059	-0,045	18,10	53,75	-0,001	-5,234	18,05	54,85
0,0159	0,98846	-0,067	18,10	53,75	0,000	-5,227	18,03	54,74
0,0266	0,98419	-0,119	18,10	53,79	-0,001	-5,194	17,98	54,51
0,0475	0,97661	-0,224	18,09	53,92	-0,006	-5,063	17,86	54,25
0,0736	0,96841	-0,368	18,08	54,18	-0,023	-4,804	17,70	53,97
0,1343	0,95030	-0,661	17,98	55,02	-0,122	-3,965	17,34	54,06
0,1349	0,95001	-0,660	17,98	55,02	-0,123	-3,956	17,34	54,09
0,2706	0,91009	-1,017	17,50	56,92	-0,601	-2,056	16,71	55,22
0,3304	0,89300	-1,044	17,25	57,50	-0,847	-1,483	16,54	55,82
0,3455	0,88913	-1,052	17,19	57,61	-0,905	-1,368	16,49	55,94
0,3697	0,88302	-1,057	17,11	57,77	-0,994	-1,207	16,42	56,12
0,4238	0,87044	-1,059	16,93	58,04	-1,168	-0,942	16,26	56,48
0,4436	0,86610	-1,056	16,88	58,11	-1,222	-0,870	16,20	56,60
0,4728	0,86013	-1,052	16,81	58,19	-1,294	-0,786	16,11	56,76
0,4983	0,85521	-1,048	16,75	58,25	-1,350	-0,726	16,01	56,88
0,5195	0,85110	-1,036	16,71	58,30	-1,394	-0,684	15,94	56,99
0,5455	0,84641	-1,025	16,65	58,34	-1,446	-0,639	15,85	57,10
0,5759	0,84078	-0,989	16,59	58,39	-1,508	-0,590	15,77	57,26
0,6772	0,82425	-0,867	16,30	58,56	-1,804	-0,416	15,42	57,70
0,7350	0,81563	-0,766	16,01	58,68	-2,088	-0,299	15,21	57,94
0,7921	0,80767	-0,650	15,63	58,80	-2,471	-0,181	14,97	58,16
0,8428	0,80080	-0,518	15,22	58,89	-2,876	-0,091	14,80	58,36
0,8842	0,79525	-0,387	14,89	58,94	-3,211	-0,038	14,75	58,54
0,9107	0,79198	-0,328	14,70	58,96	-3,401	-0,016	14,42	58,62
0,9420	0,78809	-0,222	14,53	58,98	-3,567	-0,002	14,27	58,74
0,9491	0,78720	-0,196	14,51	58,98	-3,592	-0,001	14,25	58,77
0,9753	0,78399	-0,097	14,47	58,98	-3,627	0,001	14,18	58,88
0,9850	0,78283	-0,061	14,49	58,98	-3,613	0,000	14,02	58,92
0,9883	0,78244	-0,048	14,50	58,98	-3,604	0,000	13,97	58,93

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.9. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+1-propanol) a 288,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0022	0,99785	-0,008	18,03	67,00	0,000	-7,378	18,02	70,58
0,0069	0,99539	-0,029	18,03	67,32	-0,002	-7,062	18,00	70,11
0,0114	0,99322	-0,053	18,03	67,61	-0,004	-6,770	17,98	69,77
0,0202	0,98947	-0,104	18,02	68,15	-0,013	-6,233	17,92	69,25
0,0298	0,98593	-0,166	18,00	68,69	-0,027	-5,691	17,86	68,81
0,0452	0,98079	-0,271	17,97	69,47	-0,057	-4,912	17,75	68,39
0,0501	0,97919	-0,302	17,96	69,69	-0,069	-4,688	17,71	68,34
0,0592	0,97599	-0,355	17,94	70,08	-0,091	-4,295	17,65	68,38
0,0761	0,96931	-0,429	17,89	70,73	-0,138	-3,651	17,57	68,74
0,0836	0,96629	-0,456	17,87	70,98	-0,159	-3,397	17,53	68,92
0,1076	0,95576	-0,506	17,80	71,68	-0,232	-2,703	17,46	69,68
0,1417	0,94205	-0,560	17,69	72,40	-0,335	-1,977	17,38	70,42
0,1787	0,92860	-0,600	17,60	72,93	-0,434	-1,451	17,30	71,02
0,2300	0,91262	-0,642	17,49	73,35	-0,540	-1,030	17,20	71,59
0,2721	0,90120	-0,664	17,43	73,53	-0,600	-0,850	17,12	71,94
0,3177	0,89034	-0,678	17,39	73,63	-0,643	-0,747	17,04	72,25
0,3688	0,87967	-0,685	17,35	73,70	-0,678	-0,680	16,95	72,52
0,4061	0,87274	-0,685	17,33	73,74	-0,704	-0,640	16,88	72,69
0,4600	0,86373	-0,676	17,28	73,81	-0,755	-0,573	16,78	72,91
0,5105	0,85621	-0,658	17,20	73,88	-0,827	-0,496	16,69	73,09
0,5668	0,84869	-0,630	17,09	73,98	-0,942	-0,399	16,58	73,27
0,6292	0,84118	-0,583	16,92	74,09	-1,106	-0,289	16,46	73,45
0,7163	0,83201	-0,501	16,66	74,22	-1,369	-0,160	16,26	73,68
0,7497	0,82878	-0,461	16,56	74,26	-1,473	-0,123	16,19	73,77
0,7916	0,82496	-0,407	16,43	74,29	-1,598	-0,086	16,08	73,87
0,8390	0,82077	-0,329	16,29	74,33	-1,736	-0,054	15,98	73,99
0,8774	0,81758	-0,262	16,18	74,34	-1,852	-0,035	15,89	74,08
0,8942	0,81620	-0,229	16,12	74,35	-1,908	-0,028	15,86	74,12
0,9166	0,81439	-0,182	16,04	74,36	-1,992	-0,019	15,85	74,18
0,9212	0,81403	-0,173	16,02	74,36	-2,010	-0,017	15,84	74,19
0,9445	0,81223	-0,124	15,91	74,37	-2,117	-0,010	15,81	74,25
0,9534	0,81155	-0,104	15,87	74,37	-2,164	-0,007	15,81	74,27
0,9604	0,81103	-0,089	15,83	74,38	-2,203	-0,005	15,79	74,29
0,9784	0,80970	-0,049	15,71	74,38	-2,319	-0,002	15,75	74,33
0,9875	0,80905	-0,029	15,64	74,38	-2,386	0,000	15,69	74,35
0,9914	0,80876	-0,021	15,61	74,38	-2,417	0,000	15,64	74,36

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.10. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+1-propanol) a 293,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0019	0,99712	-0,009	18,05	67,73	0,001	-7,026	18,04	70,30
0,0036	0,99621	-0,016	18,05	67,84	0,000	-6,918	18,03	70,35
0,0043	0,99586	-0,019	18,05	67,89	-0,001	-6,875	18,03	70,26
0,0054	0,99528	-0,025	18,05	67,95	-0,001	-6,806	18,03	70,18
0,0072	0,99433	-0,034	18,05	68,07	-0,002	-6,695	18,02	70,10
0,0093	0,99329	-0,044	18,05	68,19	-0,003	-6,568	18,01	70,01
0,0111	0,99247	-0,055	18,05	68,30	-0,003	-6,460	17,99	69,83
0,0143	0,99096	-0,072	18,04	68,49	-0,006	-6,274	17,98	69,75
0,0191	0,98887	-0,100	18,04	68,76	-0,010	-6,002	17,95	69,52
0,0222	0,98758	-0,118	18,03	68,93	-0,015	-5,834	17,93	69,43
0,0292	0,98487	-0,164	18,03	69,29	-0,024	-5,468	17,88	69,16
0,0381	0,98236	-0,237	18,01	69,73	-0,039	-5,034	17,80	68,53
0,0500	0,97756	-0,302	17,99	70,25	-0,063	-4,506	17,73	68,73
0,0695	0,96950	-0,389	17,94	71,00	-0,111	-3,757	17,63	69,16
0,0825	0,96375	-0,430	17,90	71,43	-0,145	-3,328	17,58	69,55
0,1076	0,95287	-0,491	17,83	72,12	-0,218	-2,643	17,50	70,20
0,1427	0,93880	-0,552	17,73	72,82	-0,318	-1,938	17,41	70,89
0,1776	0,92541	-0,574	17,64	73,30	-0,408	-1,463	17,35	71,53
0,2310	0,90880	-0,626	17,53	73,73	-0,516	-1,032	17,24	72,05
0,2716	0,89768	-0,646	17,48	73,90	-0,574	-0,856	17,16	72,38
0,3174	0,88659	-0,659	17,43	74,02	-0,621	-0,744	17,08	72,68
0,3696	0,87565	-0,668	17,39	74,09	-0,661	-0,667	16,99	72,95
0,3986	0,87024	-0,671	17,37	74,13	-0,683	-0,633	16,93	73,08
0,4603	0,85970	-0,659	17,31	74,20	-0,741	-0,556	16,83	73,33
0,5096	0,85235	-0,645	17,24	74,28	-0,807	-0,485	16,73	73,49
0,5648	0,84489	-0,618	17,14	74,36	-0,909	-0,397	16,63	73,67
0,6221	0,83796	-0,580	17,01	74,45	-1,043	-0,307	16,51	73,83
0,6961	0,82994	-0,514	16,81	74,56	-1,243	-0,203	16,36	74,02
0,7519	0,82449	-0,453	16,65	74,62	-1,405	-0,142	16,22	74,16
0,7957	0,82051	-0,398	16,51	74,66	-1,536	-0,103	16,10	74,26
0,8500	0,81579	-0,312	16,34	74,70	-1,714	-0,064	15,97	74,39
0,8692	0,81431	-0,289	16,26	74,71	-1,787	-0,053	15,84	74,43
0,8763	0,81367	-0,271	16,23	74,71	-1,816	-0,048	15,86	74,45
0,8902	0,81254	-0,245	16,17	74,72	-1,876	-0,040	15,82	74,48
0,9160	0,81041	-0,190	16,05	74,73	-2,005	-0,027	15,79	74,55
0,9300	0,80932	-0,161	15,96	74,74	-2,087	-0,020	15,75	74,59
0,9445	0,80819	-0,130	15,87	74,75	-2,183	-0,014	15,72	74,62
0,9615	0,80689	-0,092	15,74	74,75	-2,313	-0,007	15,66	74,66
0,9633	0,80677	-0,089	15,72	74,75	-2,328	-0,007	15,61	74,67
0,9798	0,80553	-0,051	15,57	74,76	-2,479	-0,002	15,55	74,71
0,9841	0,80520	-0,040	15,53	74,76	-2,522	-0,001	15,54	74,72

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.11. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+1-propanol) a 298,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0022	0,99580	-0,009	18,07	68,22	0,000	-6,932	18,06	70,82
0,0063	0,99356	-0,030	18,07	68,47	-0,001	-6,679	18,04	70,44
0,0108	0,99135	-0,054	18,07	68,74	-0,004	-6,414	18,02	70,17
0,0200	0,98709	-0,107	18,06	69,25	-0,011	-5,897	17,96	69,81
0,0296	0,98313	-0,167	18,05	69,75	-0,024	-5,400	17,90	69,52
0,0375	0,98006	-0,216	18,03	70,13	-0,037	-5,020	17,85	69,38
0,0446	0,97727	-0,259	18,02	70,45	-0,051	-4,700	17,80	69,34
0,0500	0,97510	-0,290	18,01	70,68	-0,062	-4,470	17,77	69,36
0,0696	0,96676	-0,376	17,96	71,43	-0,110	-3,722	17,67	69,74
0,0761	0,96377	-0,396	17,94	71,65	-0,127	-3,502	17,64	69,95
0,0829	0,96071	-0,416	17,92	71,86	-0,146	-3,286	17,62	70,13
0,1068	0,95027	-0,475	17,86	72,52	-0,214	-2,629	17,54	70,70
0,1410	0,93638	-0,540	17,76	73,22	-0,312	-1,927	17,44	71,32
0,1779	0,92260	-0,580	17,66	73,74	-0,410	-1,413	17,37	71,89
0,2312	0,90527	-0,615	17,55	74,17	-0,519	-0,978	17,27	72,49
0,2716	0,89408	-0,635	17,49	74,34	-0,577	-0,805	17,20	72,81
0,3179	0,88271	-0,646	17,45	74,45	-0,621	-0,700	17,12	73,12
0,3684	0,87197	-0,652	17,42	74,51	-0,651	-0,640	17,04	73,38
0,3938	0,86707	-0,653	17,40	74,53	-0,665	-0,619	16,99	73,49
0,4583	0,85598	-0,645	17,36	74,59	-0,707	-0,560	16,88	73,74
0,5109	0,84804	-0,629	17,30	74,65	-0,767	-0,499	16,78	73,92
0,5645	0,84091	-0,610	17,21	74,73	-0,858	-0,420	16,67	74,07
0,6177	0,83442	-0,577	17,09	74,82	-0,983	-0,334	16,56	74,22
0,6670	0,82894	-0,539	16,94	74,90	-1,126	-0,255	16,45	74,34
0,6945	0,82614	-0,518	16,86	74,94	-1,215	-0,213	16,37	74,40
0,7502	0,82065	-0,458	16,66	75,01	-1,407	-0,139	16,24	74,54
0,7944	0,81660	-0,403	16,50	75,06	-1,566	-0,092	16,11	74,64
0,8471	0,81188	-0,313	16,31	75,10	-1,756	-0,050	16,02	74,78
0,8704	0,80991	-0,272	16,23	75,11	-1,842	-0,037	15,97	74,84
0,8887	0,80840	-0,237	16,16	75,12	-1,909	-0,028	15,94	74,88
0,9117	0,80654	-0,192	16,07	75,13	-1,995	-0,017	15,90	74,94
0,9298	0,80511	-0,154	16,00	75,14	-2,067	-0,012	15,88	74,98
0,9438	0,80403	-0,124	15,94	75,14	-2,126	-0,008	15,86	75,02
0,9534	0,80330	-0,104	15,90	75,14	-2,168	-0,005	15,83	75,04
0,9652	0,80241	-0,079	15,85	75,15	-2,222	-0,003	15,80	75,07
0,9804	0,80129	-0,045	15,77	75,15	-2,297	-0,001	15,76	75,10
0,9906	0,80053	-0,022	15,72	75,15	-2,352	0,000	15,75	75,13

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.12. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+1-propanol) a 303,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0016	0,99472	-0,008	18,10	68,65	0,000	6,880	18,09	70,68
0,0059	0,99236	-0,029	18,10	68,93	-0,001	-6,597	18,07	70,60
0,0112	0,98970	-0,057	18,10	69,27	-0,004	-6,262	18,04	70,38
0,0202	0,98541	-0,110	18,09	69,80	-0,012	-5,729	17,99	70,10
0,0302	0,98115	-0,172	18,07	70,34	-0,026	-5,187	17,92	69,84
0,0364	0,97855	-0,209	18,06	70,65	-0,037	-4,876	17,88	69,80
0,0449	0,97504	-0,259	18,05	71,05	-0,054	-4,479	17,83	69,78
0,0503	0,97275	-0,287	18,03	71,29	-0,066	-4,243	17,80	69,83
0,0703	0,96366	-0,366	17,98	72,06	-0,115	-3,472	17,71	70,32
0,0763	0,96086	-0,385	17,97	72,26	-0,130	-3,270	17,68	70,49
0,0833	0,95750	-0,402	17,95	72,48	-0,150	-3,051	17,66	70,71
0,1070	0,94647	-0,447	17,88	73,11	-0,216	-2,418	17,60	71,35
0,1415	0,93209	-0,503	17,79	73,77	-0,309	-1,756	17,51	71,97
0,1798	0,91767	-0,542	17,70	74,24	-0,398	-1,288	17,44	72,51
0,2300	0,90156	-0,584	17,62	74,58	-0,483	-0,952	17,34	72,99
0,2723	0,88980	-0,606	17,57	74,72	-0,529	-0,812	17,27	73,30
0,3172	0,87895	-0,625	17,54	74,80	-0,561	-0,735	17,18	73,56
0,3681	0,86800	-0,631	17,51	74,85	-0,591	-0,679	17,10	73,82
0,3966	0,86252	-0,632	17,49	74,88	-0,610	-0,648	17,05	73,94
0,4590	0,85172	-0,622	17,43	74,97	-0,672	-0,565	16,95	74,18
0,5117	0,84378	-0,607	17,35	75,05	-0,755	-0,478	16,86	74,34
0,5659	0,83653	-0,587	17,23	75,15	-0,868	-0,380	16,75	74,49
0,6305	0,82880	-0,550	17,07	75,26	-1,031	-0,272	16,61	74,66
0,7057	0,82068	-0,480	16,87	75,36	-1,228	-0,174	16,47	74,85
0,7472	0,81666	-0,439	16,77	75,40	-1,330	-0,135	16,36	74,94
0,7922	0,81255	-0,386	16,66	75,43	-1,437	-0,103	16,24	75,04
0,8422	0,80818	-0,313	16,53	75,46	-1,567	-0,073	16,12	75,16
0,8709	0,80580	-0,266	16,44	75,47	-1,662	-0,058	16,04	75,22
0,8921	0,80409	-0,230	16,35	75,48	-1,750	-0,046	15,97	75,27
0,9189	0,80202	-0,184	16,21	75,50	-1,895	-0,031	15,84	75,33
0,9298	0,80117	-0,162	16,13	75,51	-1,968	-0,025	15,79	75,36
0,9432	0,80011	-0,132	16,03	75,51	-2,073	-0,018	15,78	75,39
0,9520	0,79941	-0,112	15,95	75,52	-2,151	-0,013	15,76	75,41
0,9640	0,79850	-0,085	15,83	75,52	-2,273	-0,008	15,74	75,44
0,9789	0,79736	-0,050	15,65	75,53	-2,450	-0,003	15,72	75,48
0,9881	0,79668	-0,029	15,52	75,53	-2,576	-0,001	15,69	75,50
0,9940	0,79624	-0,015	15,44	75,53	-2,663	0,000	15,64	75,52

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.13. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+2-propanol) a 288,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0025	0,99748	-0,011	18,03	67,55	0,000	-8,608	18,02	71,83
0,0064	0,99518	-0,031	18,03	67,74	-0,001	-8,422	18,00	71,33
0,0090	0,99378	-0,046	18,03	67,86	-0,002	-8,299	17,98	71,05
0,0104	0,99303	-0,054	18,03	67,93	-0,003	-8,234	17,98	71,01
0,0141	0,99119	-0,077	18,03	68,10	-0,005	-8,063	17,95	70,71
0,0199	0,98854	-0,117	18,02	68,36	-0,009	-7,799	17,91	70,29
0,0226	0,98736	-0,136	18,02	68,48	-0,012	-7,679	17,89	70,15
0,0294	0,98466	-0,189	18,01	68,78	-0,019	-7,381	17,84	69,76
0,0375	0,98176	-0,255	18,00	69,12	-0,031	-7,037	17,77	69,39
0,0513	0,97737	-0,372	17,97	69,68	-0,058	-6,480	17,64	68,91
0,0698	0,97157	-0,523	17,93	70,37	-0,103	-5,786	17,47	68,68
0,0825	0,96723	-0,612	17,89	70,82	-0,139	-5,343	17,36	68,75
0,1073	0,95753	-0,739	17,81	71,60	-0,221	-4,556	17,20	69,29
0,1420	0,94313	-0,849	17,68	72,54	-0,354	-3,615	17,04	70,19
0,1746	0,93023	-0,916	17,54	73,27	-0,490	-2,890	16,92	70,92
0,2317	0,91026	-0,997	17,30	74,22	-0,730	-1,941	16,73	71,87
0,2718	0,89777	-1,024	17,15	74,68	-0,885	-1,478	16,62	72,40
0,3179	0,88503	-1,039	16,99	75,05	-1,039	-1,109	16,51	72,90
0,3706	0,87230	-1,043	16,86	75,31	-1,175	-0,846	16,37	73,36
0,3964	0,86663	-1,038	16,80	75,40	-1,227	-0,763	16,31	73,55
0,4601	0,85401	-1,010	16,71	75,52	-1,320	-0,638	16,16	73,98
0,5116	0,84529	-0,987	16,66	75,58	-1,374	-0,580	16,01	74,24
0,5624	0,83732	-0,942	16,60	75,63	-1,432	-0,531	15,88	74,49
0,6305	0,82782	-0,868	16,48	75,71	-1,553	-0,449	15,68	74,79
0,7031	0,81868	-0,755	16,24	75,83	-1,792	-0,331	15,49	75,10
0,7462	0,81377	-0,681	16,03	75,91	-2,001	-0,252	15,35	75,26
0,7883	0,80931	-0,604	15,78	75,99	-2,255	-0,175	15,18	75,40
0,8522	0,80286	-0,461	15,32	76,08	-2,706	-0,076	14,91	75,63
0,8684	0,80129	-0,421	15,20	76,10	-2,825	-0,057	14,83	75,69
0,8788	0,80032	-0,395	15,13	76,11	-2,901	-0,046	14,77	75,72
0,8988	0,79839	-0,338	14,99	76,13	-3,041	-0,028	14,69	75,79
0,9199	0,79656	-0,268	14,85	76,15	-3,177	-0,015	14,69	75,88
0,9314	0,79550	-0,233	14,79	76,15	-3,243	-0,009	14,63	75,92
0,9455	0,79425	-0,192	14,72	76,16	-3,315	-0,005	14,51	75,97
0,9498	0,79386	-0,177	14,70	76,16	-3,334	-0,004	14,50	75,98
0,9680	0,79220	-0,115	14,63	76,16	-3,400	-0,001	14,42	76,05
0,9744	0,79159	-0,090	14,61	76,16	-3,415	-0,001	14,52	76,08
0,9874	0,79047	-0,047	14,60	76,16	-3,434	0,000	14,29	76,12
0,9941	0,78988	-0,024	14,59	76,16	-3,436	0,000	14,02	76,15

^aDensidade em g cm⁻³.^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.14. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+2-propanol) a 293,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0026	0,99659	-0,013	18,05	67,96	-0,001	-8,622	18,04	71,55
0,0052	0,99505	-0,027	18,05	68,10	-0,001	-8,476	18,02	71,42
0,0068	0,99407	-0,036	18,05	68,19	-0,001	-8,386	18,01	71,34
0,0095	0,99265	-0,052	18,05	68,34	-0,003	-8,240	18,00	71,07
0,0140	0,99029	-0,080	18,04	68,58	-0,005	-7,999	17,97	70,85
0,0184	0,98818	-0,111	18,04	68,81	-0,009	-7,770	17,94	70,58
0,0223	0,98643	-0,139	18,04	69,01	-0,013	-7,573	17,91	70,36
0,0294	0,98351	-0,193	18,03	69,35	-0,022	-7,225	17,85	70,03
0,0375	0,98026	-0,254	18,01	69,73	-0,036	-6,848	17,79	69,80
0,0502	0,97579	-0,357	17,99	70,29	-0,061	-6,293	17,67	69,46
0,0692	0,96932	-0,507	17,94	71,04	-0,108	-5,543	17,51	69,25
0,0830	0,96426	-0,599	17,90	71,53	-0,149	-5,055	17,40	69,36
0,1077	0,95355	-0,704	17,82	72,30	-0,229	-4,284	17,26	70,05
0,1420	0,93923	-0,813	17,70	73,17	-0,354	-3,410	17,10	70,85
0,1733	0,92666	-0,877	17,58	73,81	-0,472	-2,775	16,99	71,52
0,2306	0,90672	-0,970	17,37	74,65	-0,684	-1,930	16,79	72,37
0,2719	0,89339	-0,985	17,23	75,07	-0,823	-1,510	16,70	72,96
0,3160	0,88143	-1,012	17,09	75,39	-0,957	-1,187	16,57	73,38
0,3673	0,86892	-1,019	16,96	75,65	-1,092	-0,926	16,44	73,81
0,3976	0,86228	-1,016	16,89	75,77	-1,162	-0,812	16,36	74,02
0,4574	0,85067	-1,006	16,77	75,93	-1,285	-0,647	16,20	74,38
0,5110	0,84126	-0,971	16,66	76,04	-1,385	-0,540	16,06	74,68
0,5636	0,83273	-0,910	16,57	76,12	-1,483	-0,456	15,96	74,97
0,6238	0,82427	-0,844	16,44	76,21	-1,605	-0,372	15,81	75,23
0,7061	0,81390	-0,720	16,24	76,31	-1,814	-0,268	15,60	75,56
0,7540	0,80848	-0,636	16,08	76,37	-1,972	-0,209	15,46	75,74
0,7956	0,80402	-0,552	15,91	76,42	-2,141	-0,160	15,35	75,89
0,8560	0,79814	-0,429	15,59	76,49	-2,459	-0,093	15,07	76,08
0,8659	0,79718	-0,405	15,53	76,50	-2,523	-0,084	15,03	76,11
0,8844	0,79551	-0,366	15,40	76,51	-2,649	-0,065	14,89	76,17
0,8979	0,79426	-0,331	15,30	76,53	-2,751	-0,054	14,80	76,21
0,9123	0,79296	-0,294	15,18	76,54	-2,867	-0,041	14,69	76,26
0,9276	0,79152	-0,246	15,05	76,55	-3,003	-0,030	14,65	76,31
0,9382	0,79056	-0,215	14,95	76,56	-3,102	-0,022	14,57	76,35
0,9501	0,78952	-0,182	14,83	76,57	-3,224	-0,015	14,40	76,39
0,9663	0,78805	-0,127	14,65	76,57	-3,402	-0,008	14,28	76,45
0,9781	0,78700	-0,087	14,51	76,58	-3,543	-0,004	14,08	76,49
0,9867	0,78622	-0,056	14,40	76,58	-3,652	-0,002	13,86	76,52
0,9893	0,78602	-0,049	14,36	76,58	-3,685	-0,001	13,44	76,53

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.15. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+2-propanol) a 298,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0019	0,99583	-0,010	18,07	68,53	0,000	-8,454	18,06	71,76
0,0042	0,99444	-0,023	18,07	68,65	0,000	-8,333	18,05	71,61
0,0068	0,99291	-0,038	18,07	68,78	-0,001	-8,197	18,03	71,43
0,0092	0,99163	-0,052	18,07	68,91	-0,002	-8,074	18,02	71,29
0,0140	0,98906	-0,084	18,06	69,15	-0,005	-7,832	17,99	71,01
0,0181	0,98706	-0,112	18,06	69,35	-0,008	-7,629	17,96	70,81
0,0220	0,98526	-0,140	18,06	69,54	-0,013	-7,442	17,93	70,63
0,0298	0,98183	-0,197	18,05	69,90	-0,022	-7,078	17,87	70,35
0,0384	0,97837	-0,266	18,04	70,29	-0,035	-6,695	17,79	70,06
0,0513	0,97279	-0,352	18,01	70,83	-0,060	-6,155	17,70	70,12
0,0697	0,96665	-0,502	17,96	71,53	-0,106	-5,452	17,53	69,77
0,0827	0,96150	-0,583	17,93	71,98	-0,143	-5,001	17,43	69,92
0,1084	0,95001	-0,689	17,84	72,77	-0,226	-4,207	17,30	70,63
0,1415	0,93605	-0,795	17,72	73,62	-0,347	-3,360	17,14	71,36
0,1740	0,92282	-0,860	17,60	74,29	-0,471	-2,693	17,03	72,04
0,2302	0,90279	-0,941	17,39	75,13	-0,683	-1,851	16,85	72,89
0,2728	0,88950	-0,977	17,24	75,56	-0,827	-1,416	16,73	73,40
0,3175	0,87685	-0,986	17,11	75,88	-0,960	-1,098	16,63	73,88
0,3706	0,86409	-0,998	16,98	76,13	-1,089	-0,852	16,48	74,29
0,3971	0,85811	-0,988	16,93	76,21	-1,142	-0,766	16,43	74,49
0,4597	0,84570	-0,967	16,82	76,36	-1,248	-0,624	16,28	74,88
0,5107	0,83672	-0,931	16,75	76,44	-1,324	-0,543	16,17	75,16
0,5507	0,83046	-0,904	16,68	76,49	-1,385	-0,488	16,06	75,34
0,6268	0,81960	-0,821	16,54	76,59	-1,534	-0,385	15,87	75,67
0,6901	0,81154	-0,730	16,36	76,69	-1,712	-0,293	15,72	75,92
0,7476	0,80495	-0,636	16,14	76,77	-1,932	-0,208	15,55	76,13
0,7904	0,80038	-0,555	15,94	76,83	-2,134	-0,148	15,42	76,28
0,8491	0,79451	-0,430	15,61	76,90	-2,457	-0,077	15,22	76,47
0,8702	0,79252	-0,382	15,49	76,92	-2,583	-0,056	15,13	76,54
0,8800	0,79160	-0,358	15,43	76,93	-2,643	-0,048	15,09	76,57
0,8969	0,79002	-0,314	15,32	76,95	-2,747	-0,034	15,02	76,63
0,9171	0,78820	-0,262	15,20	76,96	-2,872	-0,022	14,91	76,69
0,9315	0,78689	-0,221	15,11	76,97	-2,959	-0,014	14,85	76,74
0,9330	0,78674	-0,214	15,10	76,97	-2,968	-0,013	14,87	76,75
0,9548	0,78481	-0,150	14,97	76,97	-3,098	-0,006	14,74	76,82
0,9646	0,78407	-0,119	14,92	76,98	-3,154	-0,003	14,72	76,86
0,9732	0,78331	-0,091	14,87	76,98	-3,202	-0,002	14,69	76,89
0,9841	0,78237	-0,055	14,81	76,98	-3,259	0,000	14,59	76,92
0,9916	0,78172	-0,030	14,77	76,98	-3,298	0,000	14,48	76,95

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.16. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+2-propanol) a 303,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0027	0,99394	-0,014	18,09	68,67	-0,001	-8,733	18,08	72,07
0,0063	0,99183	-0,036	18,09	68,90	-0,002	-8,503	18,05	71,63
0,0090	0,99027	-0,053	18,09	69,07	-0,003	-8,334	18,04	71,48
0,0160	0,98664	-0,101	18,08	69,49	-0,008	-7,910	17,99	71,10
0,0224	0,98333	-0,143	18,07	69,86	-0,015	-7,542	17,94	71,01
0,0371	0,97711	-0,258	18,05	70,64	-0,039	-6,757	17,82	70,43
0,0497	0,97199	-0,355	18,02	71,25	-0,067	-6,148	17,72	70,26
0,0638	0,96634	-0,456	17,99	71,87	-0,104	-5,532	17,60	70,25
0,0702	0,96366	-0,496	17,97	72,13	-0,123	-5,274	17,56	70,34
0,0841	0,95778	-0,576	17,92	72,65	-0,165	-4,753	17,46	70,55
0,1082	0,94687	-0,675	17,84	73,42	-0,248	-3,975	17,33	71,16
0,1421	0,93209	-0,776	17,72	74,29	-0,371	-3,107	17,19	71,94
0,1731	0,91921	-0,834	17,61	74,90	-0,485	-2,502	17,08	72,58
0,2315	0,89791	-0,908	17,41	75,68	-0,681	-1,719	16,91	73,48
0,2734	0,88480	-0,941	17,29	76,04	-0,802	-1,358	16,79	73,96
0,3189	0,87224	-0,963	17,18	76,31	-0,914	-1,090	16,68	74,38
0,3662	0,86059	-0,966	17,08	76,50	-1,014	-0,897	16,57	74,76
0,3990	0,85346	-0,970	17,01	76,61	-1,076	-0,795	16,48	74,97
0,4616	0,84105	-0,948	16,90	76,76	-1,191	-0,643	16,33	75,35
0,4804	0,83761	-0,935	16,86	76,80	-1,226	-0,604	16,29	75,45
0,5096	0,83235	-0,901	16,81	76,85	-1,282	-0,546	16,25	75,63
0,5099	0,83230	-0,901	16,81	76,85	-1,283	-0,546	16,25	75,63
0,5495	0,82613	-0,878	16,72	76,93	-1,365	-0,473	16,14	75,80
0,6222	0,81568	-0,800	16,55	77,05	-1,536	-0,351	15,97	76,11
0,7019	0,80572	-0,693	16,33	77,16	-1,762	-0,238	15,76	76,41
0,7592	0,79929	-0,600	16,14	77,23	-1,950	-0,168	15,60	76,61
0,7944	0,79561	-0,535	16,01	77,27	-2,080	-0,130	15,49	76,73
0,8477	0,79013	-0,409	15,78	77,32	-2,308	-0,081	15,40	76,92
0,8702	0,78804	-0,360	15,67	77,34	-2,419	-0,062	15,32	76,99
0,9006	0,78524	-0,287	15,50	77,36	-2,592	-0,040	15,20	77,08
0,9216	0,78339	-0,236	15,36	77,37	-2,729	-0,027	15,08	77,14
0,9305	0,78262	-0,214	15,30	77,38	-2,792	-0,022	15,01	77,17
0,9419	0,78169	-0,189	15,21	77,38	-2,879	-0,016	14,84	77,20
0,9513	0,78091	-0,166	15,13	77,39	-2,956	-0,012	14,68	77,23
0,9621	0,77990	-0,127	15,04	77,39	-3,051	-0,008	14,73	77,27
0,9730	0,77904	-0,102	14,94	77,40	-3,153	-0,004	14,32	77,30
0,9877	0,77771	-0,049	14,79	77,40	-3,305	0,000	14,11	77,35

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.17. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+t-butanol) a 303,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0014	0,99461	-0,012	18,10	85,13	0,000	-10,403	18,09	87,56
0,0049	0,99224	-0,040	18,10	85,48	-0,001	-10,047	18,06	87,37
0,0073	0,99066	-0,061	18,10	85,72	-0,002	-9,809	18,04	87,16
0,0123	0,98764	-0,107	18,09	86,20	-0,007	-9,331	17,99	86,81
0,0239	0,98137	-0,221	18,07	87,23	-0,026	-8,303	17,87	86,29
0,0319	0,97702	-0,294	18,06	87,87	-0,045	-7,658	17,80	86,32
0,0409	0,97229	-0,372	18,03	88,54	-0,070	-6,989	17,71	86,43
0,0560	0,96438	-0,492	17,98	89,54	-0,120	-5,993	17,58	86,74
0,0840	0,94745	-0,610	17,87	91,02	-0,231	-4,512	17,43	88,27
0,1190	0,92743	-0,685	17,72	92,33	-0,378	-3,197	17,32	89,78
0,1457	0,91482	-0,748	17,62	93,03	-0,483	-2,499	17,22	90,40
0,1627	0,90777	-0,791	17,56	93,37	-0,545	-2,162	17,15	90,67
0,1957	0,89479	-0,843	17,45	93,84	-0,648	-1,686	17,05	91,22
0,2324	0,88223	-0,891	17,36	94,17	-0,737	-1,356	16,94	91,70
0,2735	0,86967	-0,914	17,29	94,39	-0,811	-1,136	16,84	92,19
0,3218	0,85699	-0,924	17,22	94,55	-0,879	-0,975	16,74	92,66
0,3486	0,85075	-0,923	17,18	94,63	-0,915	-0,903	16,68	92,88
0,4105	0,83803	-0,901	17,08	94,80	-1,020	-0,733	16,57	93,33
0,4291	0,83460	-0,890	17,04	94,85	-1,060	-0,677	16,54	93,46
0,4584	0,82969	-0,880	16,97	94,95	-1,134	-0,584	16,48	93,61
0,5080	0,82199	-0,841	16,81	95,11	-1,288	-0,420	16,39	93,87
0,5736	0,81294	-0,764	16,57	95,31	-1,530	-0,216	16,31	94,20
0,6598	0,80287	-0,641	16,27	95,50	-1,829	-0,027	16,22	94,56
0,7050	0,79814	-0,557	16,17	95,55	-1,930	0,020	16,21	94,74
0,7580	0,79310	-0,453	16,13	95,57	-1,967	0,036	16,23	94,93
0,8113	0,78858	-0,351	16,19	95,55	-1,911	0,020	16,24	95,10
0,8428	0,78610	-0,288	16,26	95,54	-1,845	0,007	16,27	95,19
0,8807	0,78333	-0,215	16,34	95,52	-1,762	-0,007	16,30	95,29
0,9080	0,78148	-0,166	16,37	95,52	-1,725	-0,011	16,30	95,35
0,9141	0,78109	-0,155	16,38	95,52	-1,722	-0,011	16,30	95,36
0,9280	0,78022	-0,134	16,37	95,52	-1,727	-0,011	16,24	95,39
0,9486	0,77893	-0,096	16,33	95,52	-1,768	-0,008	16,24	95,43
0,9567	0,77844	-0,082	16,30	95,52	-1,799	-0,006	16,21	95,44
0,9698	0,77765	-0,058	16,23	95,53	-1,872	-0,004	16,18	95,47
0,9748	0,77736	-0,050	16,19	95,53	-1,908	-0,003	16,13	95,48
0,9826	0,77690	-0,035	16,13	95,53	-1,974	-0,002	16,07	95,49
0,9895	0,77650	-0,022	16,06	95,53	-2,043	-0,001	16,00	95,51

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.18. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+t-butanol) a 308,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0019	0,99259	-0,015	18,13	85,55	0,000	-10,641	18,11	88,32
0,0049	0,99054	-0,041	18,13	85,87	-0,002	-10,324	18,09	87,85
0,0074	0,98890	-0,064	18,13	86,12	-0,002	-10,066	18,07	87,56
0,0131	0,98537	-0,118	18,12	86,69	-0,008	-9,500	18,01	87,20
0,0243	0,97919	-0,230	18,10	87,72	-0,028	-8,473	17,89	86,73
0,0336	0,97431	-0,321	18,08	88,49	-0,051	-7,701	17,80	86,64
0,0412	0,97001	-0,385	18,06	89,07	-0,073	-7,120	17,73	86,85
0,0578	0,96052	-0,504	18,00	90,19	-0,132	-5,996	17,60	87,48
0,0681	0,95285	-0,522	17,96	90,80	-0,173	-5,389	17,57	88,51
0,0744	0,94973	-0,568	17,93	91,14	-0,199	-5,050	17,52	88,55
0,0890	0,94133	-0,628	17,87	91,84	-0,262	-4,346	17,44	89,13
0,1205	0,92386	-0,712	17,73	93,02	-0,398	-3,172	17,32	90,28
0,1464	0,91137	-0,772	17,63	93,70	-0,502	-2,488	17,23	90,92
0,1626	0,90461	-0,817	17,57	94,03	-0,562	-2,161	17,15	91,17
0,1957	0,89090	-0,855	17,46	94,51	-0,666	-1,678	17,07	91,82
0,2331	0,87749	-0,886	17,37	94,84	-0,757	-1,346	16,97	92,39
0,2718	0,86584	-0,923	17,31	95,05	-0,824	-1,145	16,86	92,80
0,3184	0,85329	-0,932	17,25	95,19	-0,885	-0,998	16,76	93,26
0,3464	0,84665	-0,933	17,21	95,26	-0,919	-0,928	16,70	93,50
0,4067	0,83410	-0,918	17,12	95,41	-1,011	-0,777	16,58	93,93
0,4269	0,83051	-0,919	17,08	95,47	-1,051	-0,720	16,53	94,04
0,4563	0,82524	-0,893	17,01	95,56	-1,121	-0,632	16,49	94,23
0,5031	0,81788	-0,860	16,87	95,71	-1,259	-0,483	16,40	94,48
0,5765	0,80772	-0,781	16,61	95,93	-1,522	-0,259	16,29	94,84
0,6582	0,79812	-0,666	16,33	96,11	-1,802	-0,084	16,18	95,18
0,7183	0,79194	-0,563	16,20	96,17	-1,930	-0,024	16,13	95,41
0,7541	0,78863	-0,502	16,17	96,18	-1,958	-0,014	16,09	95,52
0,8118	0,78359	-0,383	16,20	96,17	-1,933	-0,020	16,09	95,72
0,8425	0,78122	-0,329	16,23	96,16	-1,901	-0,027	16,04	95,80
0,8775	0,77859	-0,257	16,25	96,16	-1,878	-0,031	16,03	95,90
0,9073	0,77654	-0,203	16,23	96,16	-1,904	-0,028	15,95	95,97
0,9120	0,77623	-0,194	16,22	96,16	-1,914	-0,027	15,93	95,98
0,9325	0,77484	-0,150	16,14	96,17	-1,987	-0,021	15,90	96,03
0,9417	0,77424	-0,131	16,09	96,17	-2,037	-0,017	15,88	96,05
0,9520	0,77357	-0,110	16,02	96,18	-2,110	-0,013	15,84	96,07
0,9671	0,77261	-0,077	15,88	96,18	-2,253	-0,007	15,78	96,11
0,9744	0,77215	-0,061	15,79	96,18	-2,340	-0,005	15,76	96,13
0,9855	0,77145	-0,035	15,63	96,19	-2,498	-0,002	15,74	96,15
0,9893	0,77121	-0,026	15,57	96,19	-2,559	-0,001	15,72	96,16

^aDensidade em g cm⁻³.^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.19. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+t-butanol) a 313,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

x_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0011	0,99141	-0,009	18,16	86,34	-0,001	-10,476	18,15	88,60
0,0048	0,98865	-0,040	18,16	86,73	-0,001	-10,092	18,12	88,51
0,0075	0,98685	-0,064	18,16	87,00	-0,004	-9,822	18,10	88,23
0,0128	0,98356	-0,118	18,15	87,51	-0,008	-9,307	18,04	87,63
0,0250	0,97652	-0,239	18,13	88,60	-0,029	-8,222	17,92	87,27
0,0303	0,97343	-0,288	18,12	89,03	-0,041	-7,788	17,86	87,33
0,0422	0,96655	-0,388	18,08	89,92	-0,075	-6,896	17,75	87,63
0,0600	0,95532	-0,496	18,02	91,07	-0,136	-5,747	17,63	88,56
0,0889	0,93767	-0,618	17,91	92,53	-0,252	-4,291	17,48	89,87
0,1208	0,91984	-0,707	17,78	93,67	-0,384	-3,153	17,36	90,97
0,1455	0,90753	-0,756	17,68	94,29	-0,480	-2,529	17,27	91,62
0,1630	0,89969	-0,790	17,62	94,63	-0,541	-2,194	17,22	91,97
0,1952	0,88670	-0,843	17,52	95,07	-0,636	-1,751	17,11	92,50
0,2326	0,87340	-0,886	17,44	95,38	-0,722	-1,437	17,01	93,01
0,2724	0,86142	-0,930	17,37	95,58	-0,787	-1,242	16,88	93,41
0,3241	0,84753	-0,941	17,31	95,74	-0,854	-1,083	16,77	93,92
0,3472	0,84211	-0,945	17,28	95,80	-0,884	-1,022	16,71	94,10
0,4088	0,82935	-0,938	17,17	95,97	-0,989	-0,849	16,57	94,53
0,4265	0,82595	-0,925	17,13	96,03	-1,030	-0,793	16,55	94,65
0,4531	0,82127	-0,911	17,06	96,12	-1,101	-0,704	16,49	94,81
0,5128	0,81203	-0,880	16,86	96,33	-1,301	-0,489	16,35	95,10
0,5784	0,80296	-0,807	16,59	96,55	-1,568	-0,268	16,25	95,43
0,6552	0,79376	-0,692	16,30	96,74	-1,862	-0,083	16,15	95,76
0,7184	0,78717	-0,581	16,14	96,81	-2,015	-0,012	16,10	96,01
0,7516	0,78394	-0,512	16,11	96,82	-2,045	0,000	16,10	96,14
0,8128	0,77860	-0,390	16,15	96,81	-2,013	-0,009	16,08	96,34
0,8432	0,77617	-0,327	16,19	96,80	-1,971	-0,018	16,07	96,43
0,8786	0,77354	-0,259	16,23	96,80	-1,930	-0,025	16,03	96,53
0,9061	0,77159	-0,202	16,23	96,80	-1,933	-0,024	16,01	96,60
0,9173	0,77083	-0,180	16,21	96,80	-1,951	-0,022	15,98	96,62
0,9287	0,77007	-0,157	16,18	96,80	-1,983	-0,020	15,95	96,65
0,9446	0,76902	-0,124	16,11	96,81	-2,055	-0,015	15,92	96,69
0,9527	0,76851	-0,108	16,05	96,81	-2,106	-0,012	15,87	96,71
0,9696	0,76742	-0,071	15,91	96,81	-2,255	-0,007	15,83	96,75
0,9753	0,76706	-0,058	15,84	96,82	-2,319	-0,005	15,81	96,76
0,9880	0,76626	-0,028	15,67	96,82	-2,490	-0,001	15,79	96,79
0,9886	0,76623	-0,027	15,66	96,82	-2,500	-0,002	15,76	96,79

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Tabela A.20. Densidade, volume molar excesso, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume molar aparente para o sistema (água+t-butanol) a 318,15 K e pressão atmosférica^{a,b}.

X_2	ρ	V_m^E	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	V_{ϕ_1}	V_{ϕ_2}
0,0007	0,98966	-0,005	18,20	87,05	0,000	-10,460	18,20	90,21
0,0052	0,98612	-0,042	18,20	87,50	-0,001	-10,005	18,16	89,49
0,0076	0,98454	-0,066	18,20	87,74	-0,002	-9,771	18,13	88,89
0,0135	0,98092	-0,126	18,19	88,29	-0,009	-9,217	18,07	88,17
0,0238	0,97470	-0,229	18,17	89,19	-0,026	-8,318	17,97	87,91
0,0307	0,97058	-0,292	18,16	89,75	-0,041	-7,765	17,90	88,00
0,0418	0,96380	-0,383	18,13	90,56	-0,072	-6,949	17,80	88,34
0,0576	0,95331	-0,474	18,08	91,58	-0,125	-5,934	17,70	89,27
0,0893	0,93354	-0,612	17,95	93,17	-0,250	-4,342	17,53	90,66
0,1170	0,91804	-0,699	17,84	94,17	-0,364	-3,342	17,41	91,53
0,1470	0,90312	-0,773	17,72	94,94	-0,479	-2,573	17,29	92,25
0,1627	0,89564	-0,792	17,67	95,24	-0,534	-2,273	17,25	92,64
0,1970	0,88273	-0,890	17,56	95,71	-0,638	-1,800	17,09	92,99
0,2328	0,86877	-0,889	17,48	96,01	-0,721	-1,496	17,04	93,69
0,2743	0,85625	-0,939	17,41	96,22	-0,791	-1,286	16,91	94,09
0,3220	0,84341	-0,954	17,35	96,37	-0,854	-1,136	16,79	94,55
0,3463	0,83759	-0,959	17,31	96,44	-0,887	-1,072	16,73	94,74
0,4063	0,82497	-0,953	17,21	96,60	-0,987	-0,906	16,59	95,16
0,4298	0,82066	-0,951	17,16	96,68	-1,039	-0,834	16,53	95,30
0,4555	0,81617	-0,940	17,09	96,76	-1,106	-0,748	16,47	95,45
0,5103	0,80738	-0,898	16,91	96,96	-1,289	-0,554	16,37	95,75
0,5784	0,79816	-0,845	16,63	97,19	-1,566	-0,321	16,19	96,05
0,6562	0,78887	-0,739	16,32	97,39	-1,884	-0,124	16,05	96,38
0,7167	0,78230	-0,616	16,14	97,47	-2,064	-0,040	16,03	96,65
0,7539	0,77857	-0,529	16,08	97,49	-2,124	-0,017	16,05	96,81
0,8142	0,77333	-0,413	16,06	97,50	-2,139	-0,013	15,98	97,00
0,8403	0,77119	-0,356	16,08	97,49	-2,122	-0,017	15,97	97,09
0,8808	0,76808	-0,268	16,10	97,49	-2,097	-0,021	15,95	97,21
0,9042	0,76640	-0,219	16,10	97,49	-2,104	-0,020	15,91	97,27
0,9171	0,76550	-0,191	16,08	97,49	-2,121	-0,019	15,90	97,30
0,9324	0,76444	-0,157	16,04	97,49	-2,158	-0,015	15,88	97,34
0,9435	0,76371	-0,133	16,00	97,50	-2,201	-0,012	15,84	97,37
0,9522	0,76314	-0,114	15,95	97,50	-2,247	-0,010	15,81	97,39
0,9703	0,76196	-0,072	15,82	97,51	-2,380	-0,003	15,77	97,44
0,9711	0,76198	-0,080	15,82	97,51	-2,384	-0,004	15,42	97,43
0,9826	0,76122	-0,049	15,70	97,51	-2,500	-0,001	15,39	97,46
0,9929	0,76054	-0,021	15,57	97,51	-2,630	0,000	15,28	97,49

^aDensidade em g cm⁻³.

^bVolumes em cm³ mol⁻¹.

Cálculos das Incertezas

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

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

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

$$V_m^E = V_m^E(x_1, x_2, \rho, \rho_1, \rho_2, T) , \quad (\text{A.1})$$

onde x_1 , x_2 , ρ , ρ_1 , ρ_2 e T são as medidas individuais e suas incertezas são dadas respectivamente por Δx_1 , Δx_2 , $\Delta \rho$, $\Delta \rho_1$, $\Delta \rho_2$ e ΔT .

Variações infinitesimais nas medidas produzem a variação dV^E no resultado final (*Shoemaker*^[112]):

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

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

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

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

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

Extraindo a raiz quadrada, a expressão final para a incerteza no volume molar excesso, ΔV_m^E é:

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

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

$$\Delta \rho = \Delta \rho_1 = \Delta \rho_2 = \pm 0,000005 \text{ g cm}^{-3}$$

As incertezas nas frações molares foram dadas por:

$$\Delta x_i = \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_1} \right)_{m_2} \Delta m_1 + \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_2} \right)_{m_1} \Delta m_2 , \quad (\text{A.6})$$

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

$$\Delta m_1 = \Delta m_2 = \pm 0,00005 \text{ g}$$

As incertezas na temperatura considerando a resolução do termistor NTC ($-20 - 100^\circ \text{C}$) como sendo $\pm 1 \times 10^{-2}$ K, foram $\pm 0,005$ K.

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

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

e

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

foram calculadas através das expressões abaixo:

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

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} = M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{A.10})$$

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

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

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

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

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

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

$$A_j(T) = \sum_{l=0}^p A_{jl} T^l \quad (\text{A.16})$$

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

As frações molares utilizadas para os cálculos das incertezas foram as que mais se aproximaram de 10, 50 e 90% da fração molar do componente 2 presente na solução.

Tabela A.21. Massa molar e densidade dos componentes puros para diferentes temperaturas.

Componente	$M (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\rho (\text{g cm}^{-3})$						
		288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
Água	18,02	0,99909	0,99820	0,99705	0,99565	0,99403	0,99221	0,99021
Metanol	32,04	0,79638	0,79144	0,78676	0,78214	-	-	-
Etanol	46,07	0,79367	0,78950	0,78524	0,78115	-	-	-
1-Propanol	60,11	0,80814	0,80401	0,79985	0,79580	-	-	-
2-Propanol	60,11	0,78914	0,78497	0,78084	0,76658	-	-	-
t-Butanol	74,12	-	-	-	0,77588	0,77055	0,76552	0,76007

Tabela A.22. Valores da densidade das soluções para os diferentes sistemas a diferentes composições e temperaturas.

Sistemas	ρ (g cm ⁻³)						
	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
$x_2 = 0,1$							
Água(1) + metanol(2)	0,97318	0,97143	0,96907	0,96768	-	-	-
Água(1) + etanol(2)	0,96691	0,96374	0,96098	0,95030	-	-	-
Água(1) + 1-propanol(2)	0,95576	0,95287	0,95027	0,94647	-	-	-
Água(1) + 2-propanol(2)	0,95753	0,95355	0,95001	0,94687	-	-	-
Água(1) + t-butanol(2)	-	-	-	0,94745	0,94133	0,93767	0,93354
$x_2 = 0,5$							
Água(1) + metanol(2)	0,88735	0,88593	0,88601	0,87525	-	-	-
Água(1) + etanol(2)	0,87289	0,85934	0,85553	0,85521	-	-	-
Água(1) + 1-propanol(2)	0,85621	0,85235	0,84804	0,84378	-	-	-
Água(1) + 2-propanol(2)	0,84529	0,84126	0,83672	0,83235	-	-	-
Água(1) + t-butanol(2)	-	-	-	0,82199	0,81788	0,81203	0,80738
$x_2 = 0,9$							
Água(1) + metanol(2)	0,81358	0,80838	0,80474	0,79873	-	-	-
Água(1) + etanol(2)	0,80614	0,79985	0,79661	0,79198	-	-	-
Água(1) + 1-propanol(2)	0,81439	0,81254	0,80654	0,80409	-	-	-
Água(1) + 2-propanol(2)	0,79838	0,79426	0,79002	0,78524	-	-	-
Água(1) + t-butanol(2)	-	-	-	0,78148	0,76654	0,77159	0,76640

Tabela A.23. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + metanol (2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$ (cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
288,15	0,4802	-7,3090	-20,5191	16,2331	5,0922	-1,8400
293,15	0,4974	-7,5008	-20,5961	16,2584	5,1662	-1,8400
298,15	0,5218	-7,6613	-20,7010	16,2905	5,2434	-1,8400
303,15	0,5231	-7,8544	-20,7650	16,3309	5,3212	-1,8400
$x_2 = 0,5$						
288,15	2,2712	-4,1245	-31,9542	8,8585	25,7290	-1,6500
293,15	2,2877	-4,3177	-31,8298	9,1040	25,4010	-1,6500
298,15	2,2650	-4,5618	-31,5044	9,4494	24,7780	-1,6500
303,15	2,4896	-4,3578	-32,8767	8,8871	26,7680	-1,6500
$x_2 = 0,9$						
288,15	4,1126	-0,8505	-46,2214	1,8612	45,3101	-1,1000
293,15	4,2390	-0,8483	-46,8802	1,8121	46,0259	-1,0700
298,15	4,3190	-0,9098	-47,1927	1,9105	46,3059	-1,1200
303,15	4,4620	-0,8508	-48,1011	1,7541	47,3207	-1,0400

Tabela A.24. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + etanol (2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$ (cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
288,15	0,6002	-10,4002	-22,4098	16,1663	7,6428	0,0447
293,15	0,6454	-10,5500	-22,5212	16,2168	7,6350	0,0136
298,15	0,6783	-10,7293	-22,8208	16,1527	8,1365	0,1610
303,15	0,8637	-10,4977	-22,2402	16,8399	5,5568	0,6200
$x_2 = 0,5$						
288,15	2,6076	-5,2680	-41,0559	9,5174	34,5792	3,1470
293,15	2,9170	-4,7424	-44,2373	8,6410	38,5967	3,1480
298,15	2,9896	-4,8203	-43,3369	9,2736	36,4912	3,1410
303,15	2,9721	-5,1073	-43,7490	9,1198	37,6218	3,1400
$x_2 = 0,9$						
288,15	4,3170	-0,8979	-66,6146	1,7890	65,8893	2,0070
293,15	4,4767	-0,7550	-68,3284	1,5191	67,7032	1,8290
298,15	4,5475	-0,8374	-68,5671	1,6531	67,9018	1,9190
303,15	4,6543	-0,8064	-69,4561	1,6232	68,7582	1,8960

Tabela A.25. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + 1-propanol (2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$ (cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
288,15	0,8176	-11,4883	-24,6847	16,1103	9,9034	3,9140
293,15	0,8587	-11,6796	-24,8346	16,1391	10,0054	3,9140
298,15	0,8897	-11,8959	-24,9334	16,1908	10,0346	3,9020
303,15	0,9404	-12,0244	-25,1434	16,2327	10,1560	3,9050
$x_2 = 0,5$						
288,15	3,0098	-4,1759	-53,8906	8,8368	46,9860	3,0150
293,15	3,0890	-4,2400	-54,3276	8,8689	47,3863	3,0150
298,15	3,1756	-4,2705	-54,9574	8,8658	48,0026	3,0150
303,15	3,2575	-4,2951	-55,5610	8,8762	48,5684	3,0150
$x_2 = 0,9$						
288,15	4,0905	-0,5708	-83,9178	1,9099	82,3015	1,3280
293,15	4,1248	-0,7848	-84,0453	1,9857	82,7773	1,3550
298,15	4,2690	-0,6233	-85,2034	2,0175	83,4996	1,3650
303,15	4,3116	-0,7787	-85,9447	1,9613	84,6744	1,3420

Tabela A.26. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + 2-propanol (2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$ (cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
288,15	0,7828	-13,3945	-24,5797	16,1157	10,3568	2,5060
293,15	0,8453	-13,5381	-24,8039	16,1372	10,5064	2,5200
298,15	0,8949	-13,7082	-25,0217	16,1618	10,6869	2,5450
303,15	0,9323	-14,9304	-25,1785	16,2109	11,0677	2,5380
$x_2 = 0,5$						
288,15	3,2817	-5,0588	-55,3568	8,8170	49,3808	4,3520
293,15	3,3677	-5,1238	-55,8527	8,8435	49,8495	4,3520
298,15	3,4631	-5,1411	-56,4424	8,8694	50,3487	4,3510
303,15	3,5508	-6,1960	-56,9698	8,9143	52,1268	4,3500
$x_2 = 0,9$						
288,15	4,5342	-0,8806	-87,6209	1,8269	86,7542	2,4420
293,15	4,6352	-0,8956	-88,4722	1,8464	87,5928	2,4670
298,15	4,7362	-0,8945	-89,3570	1,8688	88,4232	2,4950
303,15	4,8496	-1,8633	-90,7008	1,8068	92,1220	2,3910

Tabela A.27. Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema água (1) + t-butanol (2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$ (cm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹)	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$ (cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
303,15	0,9830	-17,2992	-25,3240	16,5364	10,3425	-12,8600
308,15	1,0906	-17,4514	-26,0342	16,4573	11,2350	-13,1200
313,15	1,1445	-17,7761	-26,1677	16,5153	11,2440	-13,0800
315,15	1,2041	-18,1206	-26,4255	16,5545	11,4572	-13,0900
$x_2 = 0,5$						
303,15	3,8859	-5,3588	-68,8487	8,8819	62,5475	-4,5000
308,15	3,9800	-5,5664	-69,1314	8,9864	62,8041	-4,5000
313,15	4,1179	-5,5456	-70,9563	8,8313	64,8590	-4,4900
315,15	4,2203	-5,7142	-71,5608	8,9016	65,4717	-4,5000
$x_2 = 0,9$						
303,15	5,0223	-0,6845	-112,9160	1,6608	111,7975	12,0340
308,15	5,4557	0,5032	-117,2930	1,6764	113,2621	12,0430
313,15	5,2810	-0,7616	-115,6500	1,7021	114,6037	12,0570
315,15	5,4137	-0,8054	-117,0400	1,7414	116,0093	12,0740

Tabela A.28. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + metanol(2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$						
288,15	4,0249	0,8021	0,0225	0,0113	0,1130	0,0565
293,15	4,0093	0,8005	0,0226	0,0113	0,1133	0,0567
298,15	4,0088	0,8034	0,0227	0,0114	0,1133	0,0567
303,15	4,0064	0,8052	0,0227	0,0114	0,1133	0,0567
$x_2 = 0,5$						
288,15	2,0053	3,7001	0,1246	0,0623	0,0675	0,0338
293,15	1,4255	2,5000	0,1753	0,0877	0,0999	0,0500
298,15	2,028	3,3118	0,1230	0,0615	0,0753	0,0377
303,15	2,0025	3,7226	0,1247	0,0624	0,0671	0,0336
$x_2 = 0,9$						
288,15	0,1944	3,0068	0,4756	0,2380	0,0308	0,0154
293,15	0,1882	3,0040	0,4791	0,2400	0,0300	0,0150
298,15	0,1987	3,0000	0,4743	0,2370	0,0314	0,0157
303,15	0,1806	3,0054	0,4829	0,2410	0,0290	0,0145

Tabela A.29. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + etanol(2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$						
288,15	4,0113	1,1968	0,0233	0,0113	0,0782	0,0391
293,15	4,0029	1,1785	0,0231	0,0113	0,0785	0,0393
298,15	4,0022	1,2506	0,0242	0,0114	0,0776	0,0388
303,15	4,0124	0,8149	0,0169	0,0114	0,0836	0,0418
$x_2 = 0,5$						
288,15	2,0014	4,5889	0,1245	0,0623	0,0543	0,0272
293,15	2,0057	5,6034	0,1244	0,0877	0,0445	0,0223
298,15	2,0994	5,1237	0,1190	0,0615	0,0487	0,0244
303,15	2,0117	5,1079	0,1242	0,0624	0,0489	0,0245
$x_2 = 0,9$						
288,15	0,1737	4,0375	0,5139	0,2380	0,0221	0,0111
293,15	0,1796	5,0068	0,4284	0,2400	0,0153	0,0077
298,15	0,1177	2,9972	0,7044	0,2370	0,0276	0,0138
303,15	0,1154	3,0100	0,7044	0,2410	0,0270	0,0135

Tabela A.30. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + 1-propanol(2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$						
288,15	4,0127	1,6131	0,0239	0,0120	0,0595	0,0298
293,15	4,0152	1,6155	0,0239	0,0120	0,0594	0,0297
298,15	4,0276	1,6025	0,0236	0,0118	0,0594	0,0297
303,15	4,0173	1,6058	0,0237	0,0119	0,0595	0,0298
$x_2 = 0,5$						
288,15	2,0148	7,0079	0,1240	0,0620	0,0356	0,0178
293,15	2,0244	7,0164	0,1234	0,0617	0,0356	0,0178
298,15	2,018	7,0326	0,1238	0,0619	0,0355	0,0178
303,15	2,0071	7,0150	0,1244	0,0622	0,0356	0,0178
$x_2 = 0,9$						
288,15	0,1420	4,0053	0,6659	0,3330	0,0236	0,0118
293,15	0,1486	4,0183	0,6578	0,3290	0,0243	0,0122
298,15	0,1504	4,0054	0,6577	0,3290	0,0246	0,0123
303,15	0,1454	4,0099	0,6620	0,3310	0,0240	0,0120

Tabela A.31. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + 2-propanol(2) para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$						
288,15	4,0172	1,6102	0,0238	0,0119	0,0594	0,0297
293,15	4,0259	1,6212	0,0238	0,0119	0,0592	0,0296
298,15	4,0201	1,6309	0,0240	0,0120	0,0592	0,0296
303,15	4,0173	1,6262	0,0240	0,0120	0,0593	0,0297
$x_2 = 0,5$						
288,15	2,0052	7,0053	0,1246	0,0623	0,0357	0,0178
293,15	2,0152	7,0245	0,1239	0,0620	0,0355	0,0178
298,15	2,0154	7,0162	0,1239	0,0620	0,0356	0,0178
303,15	2,0184	6,9963	0,1238	0,0619	0,0357	0,0179
$x_2 = 0,9$						
288,15	0,1364	4,0429	0,6666	0,3330	0,0225	0,0112
293,15	0,1366	4,0094	0,6708	0,3350	0,0228	0,0114
298,15	0,1393	4,0433	0,6636	0,3320	0,0228	0,0114
303,15	0,1351	4,0830	0,6626	0,3310	0,0219	0,0110

Tabela A.32. Valores das massas dos componentes puros, das derivadas parciais da fração molar em relação a massa de cada componente e das incertezas na fração molar para o sistema água(1) + t-butanol para diferentes composições e temperaturas.

T (K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g ⁻¹)	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$						
288,15	4,2554	1,6053	0,0180	0,0090	0,0479	0,0240
293,15	4,0353	1,6211	0,0200	0,0100	0,0500	0,0250
298,15	4,0341	1,6191	0,0200	0,0100	0,0500	0,0250
303,15	4,008	1,6162	0,0202	0,0101	0,0503	0,0252
$x_2 = 0,5$						
288,15	2,0052	2,6277	0,4039	0,2020	0,0951	0,0476
293,15	2,0152	2,6325	0,3954	0,1980	0,0949	0,0475
298,15	2,0154	2,6219	0,4124	0,2060	0,0953	0,0476
303,15	2,0184	2,6263	0,4077	0,2040	0,0952	0,0476
$x_2 = 0,9$						
288,15	0,1364	4,0559	0,8361	0,4180	0,0205	0,0103
293,15	0,1366	4,0165	0,8429	0,4210	0,0209	0,0105
298,15	0,1393	4,6136	0,7318	0,3660	0,0185	0,0092
303,15	0,1351	4,6140	0,7296	0,3650	0,0187	0,0093

Tabela A.33. Valores calculados da incerteza do volume molar excesso para as diferentes composições e temperaturas.

Sistemas	$T(K)$						
	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$x_2 = 0,1$							
Água(1) + metanol(2)	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$			
Água(1) + etanol(2)	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$			
Água(1) + 1-propanol(2)	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$			
Água(1) + 2-propanol(2)	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$			
Água(1) + t-butanol(2)				$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$
$x_2 = 0,5$							
Água(1) + metanol(2)	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$			
Água(1) + etanol(2)	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0003$			
Água(1) + 1-propanol(2)	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$			
Água(1) + 2-propanol(2)	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$			
Água(1) + t-butanol(2)				$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$
$x_2 = 0,9$							
Água(1) + metanol(2)	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0004$			
Água(1) + etanol(2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$			
Água(1) + 1-propanol(2)	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$			
Água(1) + 2-propanol(2)	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0007$			
Água(1) + t-butanol(2)				$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$

Referências Bibliográficas

- [1] McGlashan, M.L., "Phase-Equilibria in Fluid Mixtures", *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 89.
- [2] McGlashan, M.L., "Phase-Equilibria in Fluid Mixtures", *J. Chem. Thermodynamics*, **17** (1985) 301.
- [3] Schneider, G.M., "High Pressure Investigations on Fluid System – A Challenge to Experiment, Theory and Application", *Pure Appl. Chem.*, **63** (1991) 1313.
- [4] Sengers, J.V.; Kayser, R.F.; Peters, C.J.; White Jr, H.J., "Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures", (Amsterdam: Elsevier).
- [5] Rowlinson, J.S.; Swinton, F.J., "Liquid and Liquid Mixtures", 3rd Edn (London: Butterworths) (1982).
- [6] Tôrres, R.B., "Estudo Experimental do Volume Molar Excesso de Soluções de Dietilamina/Acetonitrila e s-Butilamina/Acetonitrila na Faixa de 288,15 a 303,15 K, à Pressão Atmosférica, com Aplicação do Modelo ERAS", Dissertação de Mestrado, DESQ/FEQ/UNICAMP, (1998).
- [7] Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, .L.O., "Thermodynamics of Binary Liquid Mixtures: Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess Molar Volumes of Acetonitrile + 1-Alkanols Systems", *J. Mol. Liquids*, **110** (2004) 81.
- [8] Tôrres, R.B.; Pina, C.A.; Francesconi, A.Z., "Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile with 1-Alkanols", *J. Mol. Liquids*, **107** (2003) 127.
- [9] Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., "Experimental Study and Modeling using the ERAS-Model of the Excess Molar Volume of Acetonitrile + 1-Alkanols Mixtures at Different Temperatures and Atmospheric Pressure", *Fluid Phase Equilibria*, **210** (2003) 287.

- [10] Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z., “Modeling of Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Acetonitrile with Amines using the Prigogine-Flory-Patterson Theory”, *J. Mol. Liquids*, **103** (2003) 99.
- [11] Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., “Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Acetonitrile and Chloroalkanes at 298.15 K and Atmospheric Pressure with Application of the ERAS Model”, *Fluid Phase Equilibria*, **200** (2002) 1.
- [12] Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z., “Application of the ERAS-Model to Binary Mixtures of Diethylamine and s-Butylamine with Acetonitrile in the Temperature Range (288.15 - 303.15) K”, *Fluid Phase Equilibria*, **200** (2002) 317.
- [13] Scharlin, P.; Steinby, K.; Domanska, U., “Volumetric Properties of Binary Mixtures of N,N-dimethylformamide with Water or Water-d(2) at Temperatures from 277.13 K to 318.13 K”, *J. Chem. Thermodynamics*, **34** (2002) 927.
- [14] Nagamachi, M.Y., “Modificação e Teste de um Calorímetro de Mistura e a Obtenção de Dados da Entalpia em Excesso para o Sistema Água/sec-Butilamina a 298,15 K, com Aplicação do Modelo ERAS” Dissertação de Mestrado, DESQ/FEQ/UNICAMP, (1996).
- [15] Morrone, S.R., “Estudo Experimental e Modelagem do Volume em Excesso de Soluções Salinas de Água e Acetonitrila a 298,15 K”, Tese de Doutorado, DESQ/FEQ/UNICAMP, (1998).
- [16] Campese, G.M.; “Estudo Experimental e Modelagem do Volume em Excesso para Sistemas do Tipo Água-Acetonitrila-Eletrólito à Pressão Constante na Faixa 283,15-308,15 K”, Dissertação de Mestrado, DESQ/FEQ/UNICAMP, (2000).
- [17] Hildebrand, J.H., “A Criticism of the Term Hydrophobic Bond”, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 1841.
- [18] Hildebrand, J.H., “Is there a Hyfrophobic Effect”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76** (1979) 194.

- [19] Franks, F., "Water: A Comprehensive Treatise", New York, Plenum Press, (1973).
- [20] Tanford, C., "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes", Wiley-Interscience Publication, (1980).
- [21] Franks, H.S.; Evans, M. W., "Free Volume and Entropy in Condensed Systems. III. Entropy in Binary Liquid Mixtures: Partial Molal Entropy in Dilute Solutions: Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes", *J. Chem. Phys.*, **13** (1945) 507.
- [22] Glew, D.N., "Aqueous Solubility and Gas-Hydrates-Methane-Water Systems", *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 605.
- [23] Potts, A.D.; Davidson, D.W., "Ethanol Hydrate", *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 996.
- [24] Dill, K.A., "The Meaning of Hydrophobicity", *Science*, **250** (1990) 297.
- [25] Blokzijl, W.; Engberts, J.B.F.N., "Hydrophobic Effects: Opinions and Facts", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1545.
- [26] Heintz, A., "A New Theoretical Approach for Predicting Excess Properties of Alkanol/Alkane Mixtures", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89** (1985) 172.
- [27] Heintz, A.; Dolch, E.; Lichtenthaler, R.N., "New Experimental VLE Data for Alkanol/Alkane Mixtures and their Description by an Extended Real Association (ERAS) Model", *Fluid Phase Equilibria*, **27** (1986) 61.
- [28] Costa, M.; Alonso, M. C., "Experimental and Theoretical Study of the Apparent Molar Volumes of 1-Alcohols in Linear Hydrocarbons", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91** (1987) 184.
- [29] Funke, H.; Wetzel, M.; Heintz, A., "New Applications of the ERAS Model. Thermodynamics of Amine + Alkane and Alcohol + Amine Mixtures", *Pure & Appl. Chem.*, **61** (1989) 1429.

- [30] Reimann, R.; Heintz, A., "Thermodynamics Excess Properties of Alkanol + Amines Mixtures and Application of the ERAS Model", *J. Sol. Chemistry*, **20** (1991) 29.
- [31] Baños, I.; Sánchez, F.; Pérez, P.; Valero, J.; Garcia, M., "Vapour Pressure of Butan-1-ol with n-Hexadecane between 293.18 and 323.18 K. Description of Butan-1-ol + n-Alkane Systems by ERAS Model", *Fluid Phase Equilibria*, **81** (1992) 165.
- [32] Acevedo, I.L.; Arancibia, E.L.; Katz, M., "Molar and Partial Molar Excess Volumes of Di-n-Butylamine with Chloroalkanes at 25 °C", *J. Sol. Chemistry*, **22** (1993) 191.
- [33] Pina, C.G., "Estudo Experimental e Cálculo pelo Modelo ERAS do Volume em Excesso de Soluções de 1-Heptanol/Acetonitrila e 1-Octanol/Acetonitrila a 293,15, 298,15 e 313,15 K", *Dissertação de Mestrado*, FEQ, UNICAMP, 1995.
- [34] Letcher, T.M.; Mercer-Chalmers, J.; Schnabel, S.; Heintz, A., "Application of the ERAS Model to H^E and V^E of 1-Alkanol + 1-Alkene and 1-Alkanol + 1-Alkyne Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, **112** (1995) 131.
- [35] Letcher, T.M.; Bricknell, B.C., "Excess Molar Volumes of Some Hydrogen-Bonded Complexes at 298,15 K and the Application of the ERAS Model", *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996) 639.
- [36] Letcher, T.M.; Goldon, A., "The Excess Molar Volumes of (n-Butylamine + an Ether) at the Temperature 298,15 K and the Application of the ERAS Model", *Fluid Phase Equilibria*, **114** (1996) 147.
- [37] Mohren, S.; Heintz, A., "Excess Properties of Propan-1-ol + Polyether and Propan-1-ol + Polyamine Mixtures. Experimental Results of H^E and V^E and Application of a multiple Cross-Association Theory Based on the ERAS Model", *Fluid Phase Equilibria*, **133** (1997) 247.
- [38] Letcher, T.M.; Domanska, U.; Mwenesongole, E., "The Excess Molar Volumes of (N-methyl-2-pyrrolidone plus an Alkanol or a Hydrocarbon) at 298.15 K and the Application of the Flory-Benson-Treszczanowicz and the Extended Real Associated Solution Theories", *Fluid Phase Equilibria*, **149** (1998) 323.

- [39] Bich, E.; Papaioannou, D.; Heintz, A.; Tüsel-Langer, E.; Lichtenthaler, R.N., "Excess Enthalpy of the System Propan-1-ol plus MTBE plus i-Octane. Experimental Results and ERAS Model Calculations", *Fluid Phase Equilibria*, **156** (1999) 115.
- [40] Kammerer, K.; Schnabel, S.; Silkenbaumer, D.; Lichtenthaler, R.N., "Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing an Alcohol and an Branched Ether. Experimental Results and Modeling", *Fluid Phase Equilibria*, **162** (1999) 289.
- [41] Dominguez, M.; Gascon, L.; Valen, A.; Royo, F.M.; Urieta, J.S., "Densities of (2-Butanol plus n-Hexane plus 1-Butylamine) at T=298.15 and T=313.15 K: Excess and Partial Excess Molar volumes and Application of the ERAS model", *J. Chem. Thermodynamics*, **32** (2002) 1551.
- [42] Rezanova, E.N.; Kammerer, K.; Lichtenthaler, R.N., "Excess Molar Volumes and Enthalpies of {an Alkanol plus Tert-amyl Methyl Ether (TAME)}", *J. Chem. Thermodynamics*, **32** (2000) 1569.
- [43] Rezanova, E.N.; Lichtenthaler, R.N., "Excess Molar Volumes and Enthalpies of Binary Mixtures of an Alkanol or an Alkane with Butyl-Vinyl Ether or Iso-Butyl-vinyl Ether at 313.15 K", *Fluid Phase Equilibria*, **182** (2001) 289.
- [44] Gonzalez, J.A.; Villa, S.; Riesco, N.; De la Fuente, I.G.; Cobos, J.C., "DISQUAC Characterization of Mixtures Containing Alkynes and Alkanes or 1-Alkanols", *Thermochimica Acta*, **381** (2002) 103.
- [45] Villa, S.; Riesco, N.; De la Fuente, I.G.; Gonzalez, J.A.; Cobos, J.C., "Thermodynamics of Mixtures with Strongly Negative Deviations from Raoult's Law Part 6. Excess Molar Volumes at 298.15 K for 1-Alkanols + Dibutylamine Systems. Characterization in Terms of ERAs Model" *Fluid Phase Equilibria*, **198** (2002) 313.
- [46] Villa, S.; Gonzalez, J.A.; De la Fuente, I.G.; Riesco, N.; Cobos, J.C., "Thermodynamics of Organic Mixtures Containing Amines. II. Excesso Molar volumes at 25 degrees C for Methylbutylamine plus Alkane Systems and ERAS Characterization of Linear Secondary Amine plus Mixtures", *J. Sol. Chemistry*, **31** (2002) 1019.

- [47] Villa, S.; Riesco, N.; De la Fuente, I.G.; Gonzalez, J.A.; Cobos, J.C., "Thermodynamics of Mixtures with Strongly Negative Deviations from Raoult's Law. VII. Excess Molar Volumes at 25 degrees C for 1-Alkanol plus N-methylbutylamine Systems - Characterization in Terms of ERAS Model" *Fluid Phase Equilibria*, **198** (2002) 313.
- [48] Abe, J.; Nakanishi, K.; Touhara, H., "Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Hydrophilic Compounds 1. Pyridine and Methylpyridines" *J. Chem. Thermodynamics*, **10** (1978) 483.
- [49] Touhara, H.; Okazaki, S.; Okino, F.; Tanaka, H.; Ikari, K.; Nakanishi, K.; "Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Hydrophilic Compounds 2. Aminoethanol and its Methyl Derivatives" *J. Chem. Thermodynamics*, **14** (1982) 145.
- [50] Sakurai, M.; Nakagawa, T., "Densities of Dilute Solutions of Water in n-Alkanols at 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15 K" *J. Chem. Thermodynamics*, **16** (1984) 171.
- [51] Lee, H., "Excess Molar Volumes of (Water + 1,2-Propanedio), (Methanol + 1,2-Propanediol), and (Water + Methanol + 1,2-Propanediol) at 283.15 K, 298.15 K, and 303.15 K", *J. Chem. Thermodynamics*, **22** (1990) 463.
- [52] Corradini, F.; Franchini, G.; Marcheselli, L.; Tassi, L.; Tosi, G., "Densities and Excess Molar Volumes of 2-Methoxyethanol/Water Binary Mixtures", *Aust. J. Chem.*, **45** (1992) 1109.
- [53] van Meurs, N.; Somsen, G., "Excess and Apparent Molar Volumes of Mixtures of Water and Acetonitrile Between 0 and 25 °C", *J. Sol. Chemistry*, **22** (1993) 427.
- [54] Maham, Y.; Teng, T.T.; Hepler, L.G.; Mather, A.E., "Densities, Excess Molar Volumes, and Partial Molar Volumes for Binary Mixtures of Water with Monoethanolamine, Diethanolamine, and Triethanolamine from 25 to 80 °C", *J. Sol. Chemistry*, **23** (1994) 195.

- [55] Maham, Y.; Teng, T.T.; Mather, A.E.; Hepler, L.G., "Volumetric Properties of (Water + Diethanolamine) Systems" *Can. J. Chem.*, **73** (1995) 1514.
- [56] Khalfaoui, B.; Meniai, A.H.; Borja, R., "Thermodynamic Properties of Water + Normal Alcohols and Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems of Methanol or 2-Propanol with Water", *Fluid Phase Equilibria*, **127** (1997) 181.
- [57] Hawrylak, B.; Gracie, K.; Palepu, R., "Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Butanediols with Water" *J. Sol. Chemistry*, **27** (1998) 17.
- [58] Douhéret, G.; Davis, M.I.; Høiland, H., "Speeds of Sound and Excess Volumetric Properties of Mixtures of Water with Ethylene Glycol Monopropyl Ether at 298.15 K", *J. Molecular Liquids*, **80** (1999) 1.
- [59] Bernazzani, L.; Cabani, S.; Conti, G.; Mollica, V.; "Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of (Water + Octan-1-ol or Octan-2-ol) at 298.15 K", *J. Therm. Anal. Cal.*, **61** (2000) 637.
- [60] Hynčica, P.; Hnědkovský, L.; Cibulka, I., "Partial Molar Volumes of Organic Solutes in Water. VII. O- and p-Aminobenzoic Acids at T = 298 K to 498 K and o-Diaminobenzene at T = 298 K to 573 K and Pressures up to 30 MPa", *J. Chem. Thermodynamics*, **34** (2002) 861.
- [61] Scatchard, G.; Hamer, W.J., "The Application of Equations for the Chemical Potentials to Partially Miscible Solutions", *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1805.
- [62] Scatchard, G., "Equilibria in Non-Electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components", *Chem. Rev.* **8** (1931) 321.
- [63] Guggenheim, E.A., "Thermodynamics", 5^a Edição, North-Holland Publishing Company (1967).
- [64] Missen, R.W., "Use of the Term Excess Function", *I&EC Fundamentals*, **8** (1969) 81.

- [65] Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo E.G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2^a Edição, Prentice-Hall (1986).
- [66] Acree, W.E., "Thermodynamics Properties of Nonelectrolyte Solutions", Academic Press, (1984).
- [67] Kehiaian, H.V., "Group Contribution Methods for Liquid Mixtures. A Critical Review", *Fluid Phase Equilibria*, **13** (1983) 243.
- [68] Kretschmer, C.B.; Wiebe, R., "Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Mixtures", *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 1697.
- [69] Renon, H.; Prausnitz, J.M., "On the Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **22** (1967) 299.
- [70] Brandani, V.; Prausnitz, J.M., "A free-Volume Non-Randon-Mixing Theory for Liquid Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, **7** (1981) 233.
- [71] Aguirre-Ode, F., "Thermodynamics of Associated Solution with Volume Effects", *Fluid Phase Equilibria*, **13** (1983) 321.
- [72] Wenzel, H.; Moorwood, R.A.S.; Baumgärtner, M., "Calculation of Liquid-Vapor Equilibrium of Associated Systems by an Equation of State", *Fluid Phase Equilibria*, **9** (1982) 225.
- [73] Flory, P.J.; Orwoll, R.A.; Vrij, A., "Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I An Equation State for Normal Paraffin Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3507.
- [74] Flory, P.J.; Orwoll, R.A.; Vrij, A., "Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II An Equation State for Normal Paraffin Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3515.
- [75] Bender, M.; Heintz, A., "Thermodynamics of 1-Alkanol + n- Alkane Mixtures Based on Predictions of the ERAS Model", *Fluid Phase Equilibria*, **89** (1993) 197.

- [76] Bender, M.; Hauser, J.; Heintz, A., "Thermodynamics of the Ternary Mixtures Propan-1-ol+Triethylamine+n-heptane. Experimental Results and ERAS-Model Calculations of H^E and V^E ", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95** (1991) 801.
- [77] Flory, P.J., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures", *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 1833.
- [78] Prigogine, I., "The Molecular Theory of Solution", North-Holland Publishing Company (1957).
- [79] Bondi, A., "van der Waals Volumes and Radii", *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 441.
- [80] Nagamachi, M.Y., "Medidas Experimentais e Formulação de Modelo para Grandezas em Excesso de Sistemas Aquosas com Interações Específicas" Tese de Doutorado, DESQ/FEQ/UNICAMP, (2001).
- [81] Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press.
- [82] Redlich, O.; Kister, T., "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions", *Ind. Eng. Chemistry*, **40** (1948) 345.
- [83] Chand, Y.; Handa, Y.P.; Fenby, D.V., "Excess Volumes of Triethylamine +Chloroform at 298.15 and 308.15 K", *J. Chem. Thermodynamics*, **7** (1975) 401.
- [84] Handa, Y.P., "Molar Excess Volumes of Acetonitrile + Chloroform and Acetonitrile + Deuteriochloroform", *J. Chem. Thermodynamics*, **9** (1977) 117.
- [85] Davis, M.J., "Thermodynamic and Related Studies of Amphiphile plus Water-Systems", *Chem. Soc. Rev.*, **22** (1993) 127.
- [86] Acree, Jr, W.E., "Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions", Academic Press, New York, 1984.

- [87] Perron, G.; Couture, L.; Desnoyers, L.E.; "Correlations of the Volumes and Heat-Capacities of Solutions with their Solid-Liquid Phase-Diagrams", *J. Sol. Chemistry*, **21** (1992) 433.
- [88] Maham, Y.; Mather, A.E.; Hepler, L.G., "Excess Molar Enthalpies of (Water+Alkanolamine) Systems and Some Thermodynamic Calculations", *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997) 988.
- [89] Hawrylak, B.; Burke, S.E.; Palepu, R., "Partial Molar and Excess Volumes and Adiabatic Compressibilities of Binary Mixtures of Ethanolamines with Water", *J. Sol. Chemistry*, **29** (2000) 575.
- [90] Kill, S.K., "Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0 ° to 150 °C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale", *J. Chem. Eng. Data*, **20** (1975) 97.
- [91] Kammerer, K.; Lichtenthaler, R.N., "Excess Properties of Binary Alkanol-Ether Mixtures and the Application of the ERAS Model", *Thermochimica Acta*, **310** (1998) 61.
- [92] Garriga, R.; Sánchez, F.; Pérez, P.; Garcia, M., "Vapour Pressures at Several Temperatures of Binary Mixtures of di-n-Propylether + 2-Methyl-1-Propanol, + 2-Butanol, or + 2-Methyl-2-propanol, and Excess Functions, at $T=298.15$ K. Thermodynamic Description According to the ERAS-Model", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102** (1998) 14.
- [93] McLure, I.A.; Swinton, F.L., "Excess Volumes of Mixing", *Trans. Faraday Soc.*, **61** (1965) 421.
- [94] Brown, I.; Lane, J.E., "Recommended Reference Material for Realization of Physicochemical Properties", *Pure Appl. Chem.*, **45** (1976) 1.
- [95] Wood, S.E.; Brusie, J.P., "The Volume of Mixing and the Thermodynamic Functions of Benzene-Carbon Tetrachloride Mixtures", *J. Amer. Chem. Soc.*, **65** (1943) 1891.
- [96] Battino, R., "Thermodynamics of Binary Solutions of Nonelectrolytes with 2,2,4-Trimethylpentane. I. Volume of Mixing (25°) and Vapor-Liquid Equilibrium (35-75°) with Cyclohexane", *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 3408.

- [97] Picker, P.; Tremblay, E.; Jolicoeur, C., "A High-Precision Digital Readout Flow Densimeter for Liquids", *J. Sol. Chem.*, **3** (1974) 377.
- [98] Franks, F.; Smith, H.T., "Apparent Molal Volumes and Expansibilities of Electrolytes in Dilute Aqueous Solution", *Trans. Faraday Soc.*, **63** (1967) 2586.
- [99] Masterton, W.L.; Seiler, H.K., "Apparent and Partial Volumes of Water in Organic Solvents", *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 4257.
- [100] Weeks, I.A.; Benson, G.C., "Determination of the Excess Volume of Cyclohexane + Benzene by Means of a Magnetic Float Densimeter", *J. Chem. Thermodynamics*, **5** (1973) 107.
- [101] Barman, B.N.; Rahim, Z., "Magnetic Float Densimeter for Wide Range Density Measurements", *Rev. Sci. Instrum.*, **48** (1977) 1695.
- [102] Senter, J. P., "Magnetic Densimeter Utilizing Optical Sensing", *Rev. Sci. Instrum.*, **40** (1969) 334.
- [103] Almeida, S. P.; Crouch, T. H., "Magnetic Densimeter Using an rf Sensing Coil", *Rev. Sci. Instrum.*, **42** (1971) 1344.
- [104] Millero, Jr, F.J., "High Precision Magnetic Float Densimeter", *Rev. Sci. Instrum.*, **38** (1967) 1441.
- [105] Duncan, W.A.; Sheridan, J.P.; Swinton, F.L., "Thermodynamic Properties of Binary Systems Containing Hexafluorobenzene", *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 1090.
- [106] Stookey, D.J.; Sallak, H.M.; Smith, B.D., "Excess Volumes of some Aromatic + Cycloparaffin Mixtures. Analysis of Experimental Errors in Dilatometers Using V-Shaped Cells", *J. Chem. Thermodynamics*, **5** (1973) 741.
- [107] Stokes, R.H.; Levien, Barbara J.; Marsh, K.N., "A Continuous Dilution Dilatometer. The Excess Volume for the System Cyclohexane+Benzene", *J. Chem. Thermodynamics*, **2** (1970) 43.

- [108] Martin, M.L.; Murray, R.S., "Excess Volumes of Hexafluorobenzene + Aliphatic Ethers", *J. Chem. Thermodynamics*, **4** (1972) 723.
- [109] Pflug, H.D.; Benson, G.C., "Molar Excess Volumes of Binary n-Alcohol Systems at 25 °C", *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 287.
- [110] Bottomley, G.A.; Scott, R.L., "A Grease-Free Continuous Dilution Dilatometer: Excess Volumes for Benzene + Carbon Tetrachloride", *J. Chem. Thermodynamics*, **6** (1974) 973.
- [111] Tanaka, R.; Kiyohara, O.; D'Arcy, P.J.; Benson G.C., "A Micrometer Syringe Dilatometer: Application to the Measurement of the Excess Volumes of Some Ethylbenzene Systems at 298,15 K", *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 2262.
- [112] Shoemaker, D.P.; Garland, C.W.; Nibler, J. W., "Experiments in Physical Chemistry", Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company.