

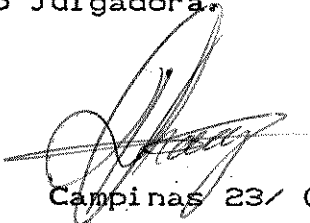
"Entalpias de vaporização de misturas de líqui
dos voláteis: determinações calorimétricas e
correlações de propriedades em alguns sistemas
binários"

Tese de Doutorado

Geraldo Leite Rolim



Este exemplar corresponde a redação final da Tese de
Doutoramento defendida por Geraldo Leite Rolim e
Aprovada pela Comissão Julgadora.



Campinas 23/ 04/ 92

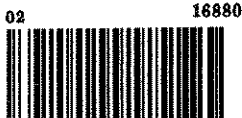


"Entalpias de vaporização de misturas de líquidos voláteis: determinações calorimétricas e correlações de propriedades em alguns sistemas binários"

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

"Entalpias de vaporização de misturas de líquidos voláteis: determinações calorimétricas e correlações de propriedades em alguns sistemas binários"



TESE-R646E

Tese de Doutorado

Geraldo Leite Rolim

Orientador: Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas

Campinas (SP) - 1992

"O primeiro castigo do culpado
é que sua consciência o acusa e
nunca o absolve".

(Juvenal)

Dedico este trabalho:

- aos meus pais Herotildes Aquino Rolim
("in memoriam") e Maria do Carmo por
minha formação e pelos sacrifícios pa
ra tornar possível tudo isto;
- à minha irmã Fátima pela ajuda, motiva
ção e apoio;
- à Marta pelo carinho, compreensão e
estímulo.

Agradeço

Ao orientador e amigo Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, com quem tive oportunidade de trabalhar e aprender, e também pela maneira dedicada e compreensiva com que acompanhou o trabalho desta tese;

À direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelo apoio e bolsa (Bolsa de Incentivo Acadêmico) concedida;

Ao CNPq, à CAPES pelas bolsas de estudos concedidas, e à FAPESP pelo auxílio concedido ao laboratório;

Ao Departamento de Química da Universidade de Brasília, pelas facilidades concedidas, para dar prosseguimento a este trabalho;

Aos professores: José de Alencar Simoni, Rogério Custódio, Pedro Vazques e Roy Edward Bruns pela ajuda técnica e discussões; Cláudio Airoidi, Yoshitaka Gushikem e Pedro Dustan pela convivência;

A todos amigos e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP que, de alguma forma, me auxiliaram durante o desenvolvimento desta tese; e em especial à Elisabeth Suto, Lauro Tatsuo Kubota, Heloíse Pastore, Watson Loh, Harley Paiva, Neusa Maria Couto de Moraes, Eliana A. Pimentel e todos os colegas do laboratório de Físico-Química e Inorgânica do bloco A-1.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Na redação deste texto, procurou-se seguir, naquilo que foi possível, as notações recomendadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)^{1,2}. Com o intuito de facilitar a escrita e a leitura deste trabalho, foram feitas algumas simplificações.

$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(B)$ = variação de entalpia padrão na vaporização de um mol do líquido B puro, ou simplesmente "entalpia molar de vaporização de B". Para simplificar usaremos o símbolo: $\Delta_{\text{vap}} H_m(B)$

$\Delta_{\text{mix}} H_m$ = variação de entalpia num processo de mistura para formação de um mol da mistura ou simplesmente "entalpia molar de mistura".

$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})$ = "entalpia molar excedente de vaporização da mistura".

mix = mistura.

B = representação química de uma substância.

x	= fração molar.
l	= fase líquida.
g	= fase gasosa.
δ	= desvio padrão da média.
$M(\text{mix})$	= massa molar da mistura.
q_p	= calor envolvido no processo de vaporização.
q_c	= calor envolvido na calibração elétrica.
Θ	= designa função padrão.
T.E.	= temperatura de ebulição.

RESUMO

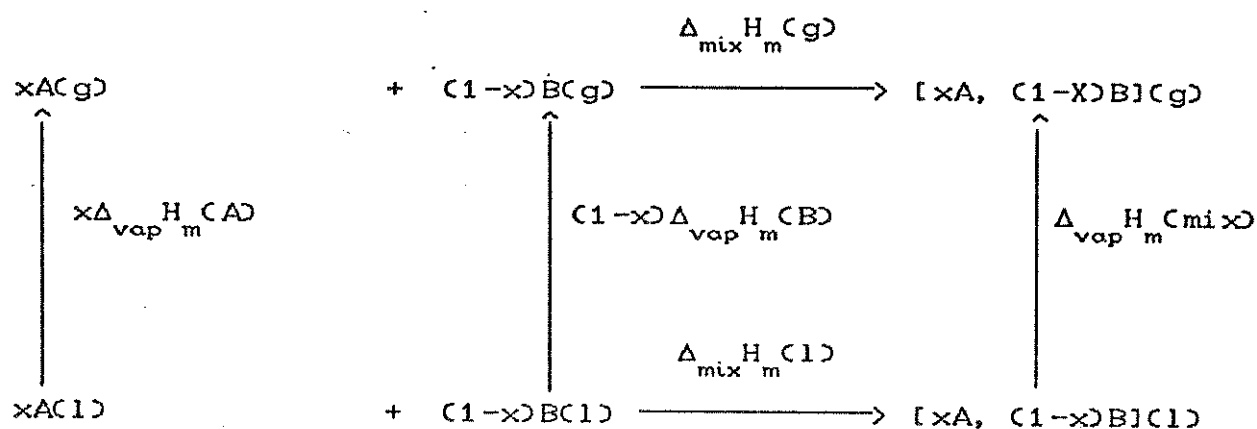
Utilizando-se uma célula de vaporização num calorímetro isotérmico de labirinto com nitrogênio como gás de arraste, determinou-se a variação da entalpia de vaporização molar, $\Delta_{\text{vap}} H_m$, a 298,2 K, das misturas binárias de clorofórmio com acetona, tetraidrofurano, cicloexanona, cicloexano, dos componentes puros dessas misturas, do hexano e do ácido acético. Os valores obtidos para os componentes puros são concordantes e mais precisos que os da literatura.

A "entalpia molar excedente de vaporização da mistura", definida por:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix}) = \Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) - x\Delta_{\text{vap}} H_m(A) - (1-x)\Delta_{\text{vap}} H_m(B)$$

foi calculada para as misturas citadas de A e B. Para a entalpia de vaporização da mistura, $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})$, e para $\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})$ foi ajustado um polinômio em função de x, sendo x = fração molar de A.

As "entalpias molares de mistura" dos componentes A e B, em fase gasosa, $\Delta_{\text{mix}} H_m(g)$, das misturas citadas, foram determinadas através do ciclo termoquímico:



Com os valores obtidos concluiu-se que as interações moleculares entre A e B em fase gasosa são muito pequenas.

No caso do ácido acético puro, a concentração do dímero na fase de vapor é apreciável. A partir de dados da literatura, a entalpia de dimerização do mesmo, foi calculada como sendo igual a $-12,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. São discutidos com mais detalhes os sistemas: clo rofórmio-acetona e o ácido acético.

ABSTRACT

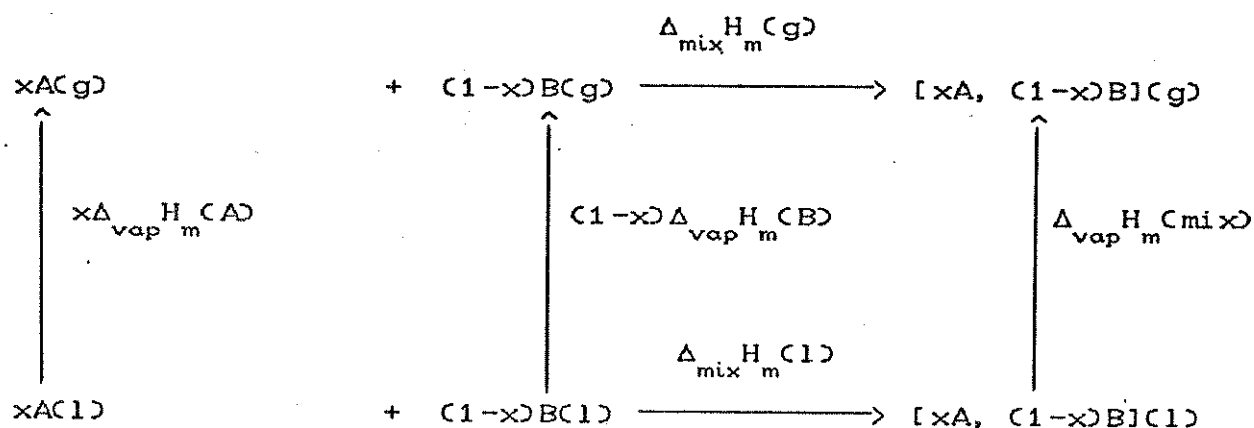
The molar enthalpy of vaporization, $\Delta_{\text{vap}} H_m$, at 298,2 K, was determined by experiments with a vaporization calorimetric cell. Binary mixtures of chloroform with acetone, tetrahydrofuran, cyclohexanone, cyclohexane, and their pure components, hexane, and acetic acid were studied. The values obtained for pure components are in agreement with literature values and are also more accurate.

The "molar excess enthalpy of vaporization" is defined by

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix}) = \Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) - x\Delta_{\text{vap}} H_m(A) - (1-x)\Delta_{\text{vap}} H_m(B)$$

and was evaluated for the binary mixtures of A and B. The best polynomial describing $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})$ and $\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})$ against x , where x = mole fraction of A, was fit to the experimental data using a polynomial regression method.

The "molar enthalpies of mixture", for the components A and B, in the gas phase, $\Delta_{\text{mix}} H_m(g)$, were determined using the thermodynamic cycle:



The values obtained lead to the conclusion that the molecular interactions between A and B in the gas phase are very small.

For pure acetic acid it was found that the dimer concentration in the gas phase is very high. The value for the dimerization enthalpy for acetic acid, calculated from the literature data is $-12.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. The chloroform and acetone, and the acetic acid systems are thoroughly discussed.

2.7. Purificação do ácido acético.....	19
3. CALORÍMETRO: DESCRIÇÃO, CALIBRAÇÃO E MÉTODO DE MEDIDA....	20
4. RESULTADOS OBTIDOS.....	31
4.1. Hexano.....	34
4.2. Sistema clorofórmio-acetona.....	35
4.3. Sistema clorofórmio-tetraidrofurano.....	44
4.4. Sistema clorofórmio-cicloexanona.....	51
4.5. Sistema clorofórmio-cicloexano.....	58
4.6. Ácido Acético.....	63
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	66
6. CONCLUSÕES.....	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO

Este trabalho apresenta alguns resultados e discussões relativos ao estudo das entalpias de vaporização e das interações intermoleculares dos componentes, realizados neste laboratório.

Durante as últimas quatro décadas, considerável esforço tem sido dirigido ao desenvolvimento teórico de modelos para misturas de líquidos e de métodos para a medida das propriedades termodinâmicas destas misturas³⁻¹¹. Neste contexto, o trabalho de Hirobe¹² pode ser considerado como base para o desenvolvimento dos métodos experimentais para a determinação da quantidade de energia envolvida durante o processo de mistura de dois líquidos¹³. A determinação e interpretação dos dados relativos a energia de mistura tem sido o objetivo fundamental de um grande número de pesquisadores, visto que esses dados constituem a base para a compreensão das interações entre os componentes da mistura.

As misturas de líquidos não eletrolíticos são classificadas de acordo com suas propriedades moleculares ou termodinâmicas⁷. A classificação termodinâmica está baseada nas considerações das funções excedentes da mistura. A classificação mais simples pode ser feita pela consideração dos sinais de $\Delta_{mix\ m} G$, $\Delta_{mix\ m} H$, $\Delta_{mix\ m} S$, etc.

De outra forma, as misturas podem ser classificadas de

acordo com suas propriedades moleculares pela consideração dos tipos de interações que atuam entre moléculas semelhantes e diferentes. As interações nos líquidos simples resultam principalmente a partir de "forças de dispersão" ou interações não-específicas (interações genericamente chamadas de van der Waals) como são quase sempre denominadas. Já nos líquidos complexos as moléculas têm uma distribuição de carga permanente e não uniforme (líquidos polares), assim estas interagem através das chamadas "forças eletrostáticas" (todos tipos de interações são de natureza eletrostáticas) em adição as interações de dispersão. As interações eletrostáticas (principalmente do tipo dipolo-dipolo) conduzem a alguns graus de interações específicas, o que resulta numa orientação específica de uma molécula em relação a uma outra adjacente. Por esta razão são algumas vezes chamadas de efeito de orientação. Se estas interações são bastantes fortes, dímeros estáveis ou complexos maiores podem ser formados e o líquido é então dito associados. A fronteira entre líquidos fracamente polares e associados é nebulosa e existem numerosas discordâncias na literatura envolvendo a separação de interações específicas e não-específicas⁷. É interessante verificar que os modelos eletrostáticos clássicos dão uma descrição parcial das interações, ou seja, apesar de funcionarem em algumas situações, são limitados, uma vez que as interações intermoleculares são quânticas e não clássicas. A estrutura dinâmica e hierarquizada dos líquidos não são levadas em conta nestes modelos¹⁴.

Uma mistura constituída de líquidos simples é uma "mistura simples"⁷. Uma mistura que contém pelo menos um líquido com

plexo é uma "mistura complexa"⁷. As interações moleculares em misturas que contém pelo menos dois líquidos complexos, genericamente A e B, podem conduzir a uma associação homogênea do tipo A-A, a uma associação heterogênea do tipo A-B ou ambas simultaneamente. As interações mais fortes do tipo A-B, podem conduzir a formação de complexos intermoleculares estáveis.

Um segundo fator que afeta as propriedades de uma mistura de líquidos é a forma e o tamanho relativo das moléculas. Enquanto a influência da forma média não tem sido bem estabelecida, a influência do tamanho é melhor conhecida. O caso limite é aquele de misturas poliméricas.

Estudos extensivos e discussões das $\Delta_{mix\ m}^G$, $\Delta_{mix\ m}^H$ e $\Delta_{mix\ m}^S$ para misturas binárias são mostrados no texto de Rowlinson e Swinton⁶. Muitos exemplos citados por estes autores mostram que misturas simples, nas quais os desvios da idealidade dependem principalmente das diferenças de interações não-específicas, têm $\Delta_{mix\ m}^H > 0$. Ao passo que é típico das misturas de moléculas que diferem muito em tamanho, mas apenas um pouco nas interações de dispersão, apresentarem desvios negativos da lei Raoult. Estas misturas têm $\Delta_{mix\ m}^S > 0$. Para misturas de líquidos de moléculas de tamanhos semelhantes, o fator dominante é a $\Delta_{mix\ m}^H$, com $\Delta_{mix\ m}^S$ crescente quando o tamanho relativo das moléculas aumenta. Isto é, o valor de $\Delta_{mix\ m}^S$ aumenta gradualmente para compensar o efeito entálpico, e torna-se igual ao $\Delta_{mix\ m}^H$ para uma mistura pseudo-ideal e finalmente o ultrapassa produzindo desvios negativos da lei de Raoult. McGlashan¹⁵ mostra de maneira bastante ilustrada vários casos envolvendo os desvios desta lei.

A questão do sinal da entalpia de misturas é relativamente clara no caso das misturas complexas. Na diluição de um líquido polar com um componente não polar (inerte), uma parte das interações eletrostáticas é perdida, assim para este processo $\Delta_{\text{mix}} H_m^E > 0$. A mistura de dois líquidos polares pode produzir vários efeitos. Se as interações entre moléculas diferentes são mais fortes do que aquelas que atuam entre moléculas semelhantes a $\Delta_{\text{mix}} H_m^E < 0$. Se, contudo, as interações do tipo A-B são mais fracas a $\Delta_{\text{mix}} H_m^E > 0$.

As interações moleculares podem ser descritas utilizando-se a abordagem doador-aceitador^{16,17}. Considera-se que as interações doador-aceitador, podem ser caracterizadas pelas medidas de entalpia¹⁸. Os métodos mais usados¹⁹⁻²¹ são: medida calorimétrica, determinação da constante de equilíbrio ajustada a equação de Van't Hoff utilizando espectrometria, cromatografia líquida-gasosa, correlação da mudança de frequência no infravermelho com a entalpia, ressonância magnética nuclear, etc.

A formação de ligação de hidrogênio (como por exemplo, numa mistura de líquidos), pode ser interpretada como a interação intermolecular entre um hidrogênio deficiente de elétrons e uma região de alta densidade eletrônica^{22,23}. Os efeitos do solvente (como por exemplo, a solvatação) são bem discutidos na referência 24. Várias obras²⁵⁻²⁸ têm sido destinadas exclusivamente a descrição da ligação de hidrogênio. As tentativas para se compreender esse tipo de ligação, foram feitas através do modelo iônico²⁵. Latimer e Rodebush²⁹, com auxílio das sugestões de Huggins, foram os primeiros a reconhecerem a existência da ligação de hidro

gênio em 1920. A metodologia dos cálculos eletrostáticos simples para a ligação de hidrogênio foi desenvolvida por vários pesquisadores^{26,30,31}. Uma discussão mais recente a respeito deste tipo de ligação é abordada na referência 32, na qual os pontos de vista termodinâmico e espectroscópico são confrontados.

As propriedades termodinâmicas das misturas de líquidos contendo componentes associados e/ou solvatados, têm sido também estudadas utilizando-se modelos que levam em consideração a combinação das interações "física" e "química"³³. Uma interação química forte, resulta na formação de espécies químicas entre moléculas semelhantes e diferentes. Muitos modelos de associações têm sido utilizados para separar os chamados termos de contribuição física e química⁵.

O conhecimento das entalpias de vaporização de líquidos ($\Delta_{vap} H$) é um dado de grande importância, tanto no aspecto fundamental, como no aspecto das aplicações. No aspecto fundamental, $\Delta_{vap} H$ é uma das medidas das interações intermoleculares do próprio líquido^{34,35}, além de ser um dado auxiliar de grande importância na determinação de outras grandezas. A energia coesiva de um líquido pode ser também caracterizada por outras grandezas como: a pressão interna, a densidade de energia coesiva e a tensão superficial³⁶. No aspecto das aplicações, $\Delta_{vap} H$ é de vital importância nas operações industriais em que há vaporização de líquidos, como por exemplo: a destilação, a secagem, etc.

A determinação de $\Delta_{vap} H$ em líquidos puros, pode ser feita através de medidas calorimétricas (método da 1ª lei) ou através de medidas de pressão de vapor em função da temperatura

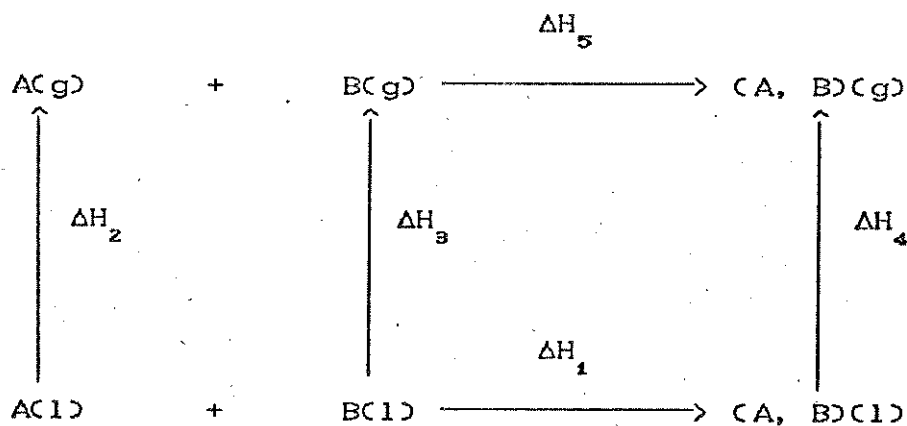
(método da 2ª lei). Na referência 37, há uma excelente revisão desses métodos. No entanto, a determinação de $\Delta_{\text{vap}} H$ de misturas de líquidos praticamente não é citada na literatura; isto em parte é devido a não existência de métodos experimentais adequados para sua determinação. Uma literatura recente que trata da entalpia de vaporização de compostos orgânicos, pode ser vista na referência 38. Já estudo mais recente³⁹, baseado no trabalho do Adamson e Manes⁴⁰, mostra o efeito da curvatura da superfície de um líquido sobre a $\Delta_{\text{vap}} H$.

Em nossos laboratórios, foi desenvolvido um calorímetro isotérmico de labirinto^{41,42}, o qual dispõe de uma célula adequada para determinar $\Delta_{\text{vap}} H$ de líquidos puros e suas misturas.

Wormald, Lewis e Mosedale⁴³, construíram um calorímetro para operar com mistura binária de gases. Estes pesquisadores estudaram, por exemplo, as seguintes misturas de gases: hidrogênio-metano, hidrogênio-nitrogênio, metano-nitrogênio, metano-argônio, e nitrogênio-argônio a 298 e 201 K, e sob pressão de 10,2 MPa. Para esses sistemas, a precisão das medidas de "entalpia excedente de mistura" foi $\pm 2\%$. Contudo, os resultados dessa grandeza mostrados nas referências 44-47, diferem entre 5 e 10 % dos resultados (para as mesmas misturas de gases) apresentados nas referências 48 e 49. Assim, percebe-se, que o problema na medida da entalpia molar de mistura dos componentes na fase gasosa, $\Delta_{\text{mix}} H_m(g)$, em parte, deve-se a grande dificuldade experimental.

1.2. OBJETIVOS

Como já foi mencionado, a entalpia de vaporização é uma das medidas das interações moleculares no líquido. Com a possibilidade de se determinar a entalpia de vaporização das misturas, iniciou-se o estudo de misturas de dois componentes (A e B), em sistemas onde há uma interação molecular bem conhecida, porém não muito forte: uma ligação de hidrogênio em sistemas sem grupos OH. Um dos objetivos deste estudo seria então o de caracterizar estas interações através da "entalpia de vaporização excedente da mistura" [ver equação (1.5.2)]. Outro objetivo seria o de determinar a entalpia da interação A-B em fase gasosa, através do ciclo termoquímico (aqui apresentado de forma simplificada)



Em que ΔH_1 é a entalpia de mistura dos dois líquidos; ΔH_2 , ΔH_3 e ΔH_4 , as entalpias de vaporização de A, B e da mistura, respectivamente; ΔH_5 , a entalpia de mistura em fase gasosa. Pela lei Hess pode-se calcular ΔH_5 , a grandeza de interesse, cuja medida experimental é muito difícil a baixas pressões.

1.3. DEFINIÇÕES E CONCEITOS BÁSICOS

Para uma melhor compreensão deste trabalho, será apresentada algumas definições e conceitos básicos. Vamos nos basear principalmente em McGlashan⁵⁰.

O termo "mistura homogênea" é usada para descrever uma fase sólida (s), líquida (l) ou gasosa (g) contendo mais de uma substância, quando todas são tratadas da mesma maneira. A palavra "solução" é usada para descrever uma mistura homogênea contendo mais de uma substância, quando por conveniência, uma desta é chamada de "solvente" e é tratada diferentemente das outras, que são chamadas de "solutos". Se a fração molar do solvente é próxima da unidade, a solução é designada por solução diluída.

As propriedades termodinâmicas que serão mencionadas a seguir são: a temperatura termodinâmica (T); a pressão (p); o volume (V); a quantidade de substância (n); a energia interna (U) e suas funções, como a entalpia (H) e a energia de Gibbs (G); a entropia (S) e potencial químico (μ).

Para uma mistura ideal, constituída dos componentes B, as funções molares de misturas, por definição, são:

$$\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{id}} = R T \sum x(B) \ln x(B) \quad (1.3.1)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S_m^{\text{id}} = - R \sum x(B) \ln x(B) \quad (1.3.2)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^{\text{id}} = 0 \quad (1.3.3)$$

$$\Delta_{\text{mix } m} V_m^{\text{id}} = 0$$

(1.3.4)

sendo R = constante dos gases, id = ideal e $x(B)$ = fração molar do componente B. Para quaisquer valores de $x(B)$ a $\Delta_{\text{mix } m} G_m^{\text{id}} < 0$ e $\Delta_{\text{mix } m} S_m^{\text{id}} > 0$.

Nenhuma mistura real é exatamente ideal, mas uma mistura de substâncias bastante semelhantes se comporta de forma próxima à ideal.

Define-se "função molar excedente", (como por exemplo, para um processo de mistura), $\Delta_{\text{mix } m} X_m^E$ por

$$\Delta_{\text{mix } m} X_m^E = \Delta_{\text{mix } m} X_m - \Delta_{\text{mix } m} X_m^{\text{id}} \quad (1.3.5)$$

sendo $X = G, S, H$ ou V ; E = excedente.

O coeficiente de atividade do componente B de uma mistura $\gamma(B)$ é definido por

$$R T \ln \gamma(B) = \mu^E(B) = R T \ln [a(B)/x(B) a^\circ(B)] \quad (1.3.6)$$

sendo a = atividade, μ^E = potencial químico excedente e a° = atividade do componente B puro. $\gamma(B)$ é uma medida do afastamento de um sistema do comportamento ideal.

A fugacidade de uma substância B numa mistura gasosa, $f(B)$, é também usada como uma medida do afastamento de tal mistura da idealidade, e é definida pela equação:

$$f(B) = x(B) p \exp \int_0^p [V(B) / R T - (1 / p)] dp \quad (1.3.7)$$

e assim $f(B)$ tem a dimensão de pressão.

1.4. DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE VAPORIZAÇÃO

As transições de fases de um componente puro genérico B (como por exemplo: a vaporização, a solidificação e outras, classificadas como transições de primeira ordem), as quais podem ser representadas pela equação abaixo, particularizada no caso para o processo de vaporização, ou seja:

$$B(l, p, T) = B(g, p, T); \quad \Delta_{\text{vap}} H_m(B) \quad (1.4.1)$$

sendo $\Delta_{\text{vap}} H_m(B)$ = variação de entalpia na vaporização de um mol do líquido B puro.

Como já foi mencionado, a medida de $\Delta_{\text{vap}} H_m(B)$ pode ser feita basicamente por dois métodos, a saber: 1) calorimetria direta, 2) medidas de pressão de vapor em função da temperatura. A seguir será feita uma descrição sucinta de cada um desses métodos.

1.4.1. Calorimetria direta (método da 1ª lei)

Este método consiste basicamente em determinar quantidades de calor ou de energia associadas a processos de vaporização.

As diversas maneiras de como esta vaporização pode ocorrer

rer, e também os tipos de calorímetros utilizados, possibilitam uma grande diversidade de técnicas.

Coon e Daniels⁵¹, por exemplo, usaram a "técnica da transpiração" a qual utiliza um gás de arraste (este método consiste na passagem de um gás inerte, em baixa vazão, pelo líquido em estudo, de maneira a ficar saturado pelo vapor do mesmo). Neste caso, as medidas calorimétricas de $\Delta_{\text{vap}} H$ são feitas em temperaturas diferentes da temperatura de ebulição da substância⁵² num calorímetro isotérmico para processos lentos. A determinação de entalpia é feita por compensação, para manter a temperatura do sistema constante.

Wadsö⁵³ descreve um calorímetro isotérmico para medir entalpias de vaporização a 298 K, para substância cuja pressão de vapor situa entre 1 e 100 mmHg. Em essência a vaporização é feita por um fluxo de nitrogênio sob pressão reduzida (técnica da transpiração)⁵², e o calor retirado da célula é compensado eletricamente, de modo que a temperatura do calorímetro é mantida constante, e igual à do termostato. Pela quantidade de líquido evaporada, determinada por medida de massa, e energia elétrica fornecida, calcula-se a entalpia de vaporização.

Por outro lado, conforme mostra Morawet e Sunner⁵⁴, a técnica da transpiração não pode ser aplicada a substâncias cuja pressão de vapor seja menor que 1 mmHg, uma vez que erros sistemáticos levam a uma inexatidão nas medidas. Esses pesquisadores⁵⁴ desenvolveram um calorímetro, também isotérmico, através do qual a substância é vaporizada em alto vácuo e o vaso calorimétrico é construído na forma da cela de Knudsen. Também aqui a técnica para

a determinação da quantidade de líquido vaporizado e do calor retido pela vaporização é idêntica à de Wadsö⁵³.

Com algumas modificações, tais como: posição do sensor de temperatura, resistência de calibração, etc, Morawetz⁵⁵ mais tarde utiliza o mesmo calorímetro⁵³ em medidas de entalpias de vaporização para substância com pressão de vapor entre 0,001 e 200 mmHg, sendo o procedimento experimental o mesmo.

Também é comum observar medidas de $\Delta_{\text{vap}} H$ por calorímetros isotérmicos trabalhando à temperatura de ebulição da substância B em estudo³⁷. Os dados obtidos podem ser corrigidos para 298,15 K (T_r = temperatura termodinâmica de referência) utilizando-se a equação:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(B; T_r/K) = \Delta_{\text{vap}} H_m(B; T/K) + \int_{T/K}^{T_r/K} [C_m(B, g) - C_m(B, l)] dT \quad (1.4.1.1)$$

sendo C_m = capacidade calorífica molar a pressão constante; e g e l as fases gasosa e líquida, respectivamente.

De um modo geral, tais calorímetros funcionam da seguinte maneira: o líquido à temperatura de ebulição é vaporizado através da dissipação de calor de um resistor, o vapor é então condensado e sua massa determinada. O conhecimento de ambas, massa vaporizada e energia elétrica fornecida, possibilita, então, o cálculo da entalpia de vaporização. Estes calorímetros podem funcionar em batelada³⁷ ou em fluxo⁵⁶.

Generalizando, as determinações calorimétricas de $\Delta_{\text{vap}} H$

são feitas sempre que possível isotermicamente, podendo ser à temperatura de ebulição da substância, e neste caso a vaporização é promovida por dissipação de calor gerada eletricamente, ou então em outras temperaturas onde podem ser usadas a "evaporação livre", neste caso, o gás de arraste não é utilizado (técnica do vácuo).

1.4.2. Medidas de pressão de vapor em função da temperatura (método da 2ª lei)

Considere a substância B, onde as duas fases líquida (l) e gasosa (g), coexistem em equilíbrio [representado pela equação (1.4.1)]; nesta condição o potencial químico das duas fases é o mesmo, $\mu(B,l) = \mu(B,g)$ sendo $\mu(B,l)$ o potencial químico de B na fase líquida e $\mu(B,g)$ o da fase gasosa. Assim, $\Delta_{\text{vap } m} H(B)$ pode ser obtida através da equação de Clapeyron,

$$dp / dT = \Delta_{\text{vap } m} H(B) / T \Delta_{\text{vap } m} V(B) \quad (1.4.2.1)$$

Sendo que, frequentemente esta equação aparece sob a forma:

$$\ln(p_2 / p_1) = - [\Delta_{\text{vap } m} H(B) / R] [1 / T_2 - 1 / T_1] \quad (1.4.2.2)$$

[em que se faz as aproximações: $\Delta_{\text{vap } m} V(B) = V_m(B,g) - V_m(B,l) \cong V_m(B,g) = V_m(B,\text{vapor})$; considera-se $V_m(B,\text{vapor}) = RT/p$, ou seja, vapor = gás ideal; $\Delta_{\text{vap } m} H(B)$ constante com a temperatura, denomi

nada equação de Clausius-Clapeyron.

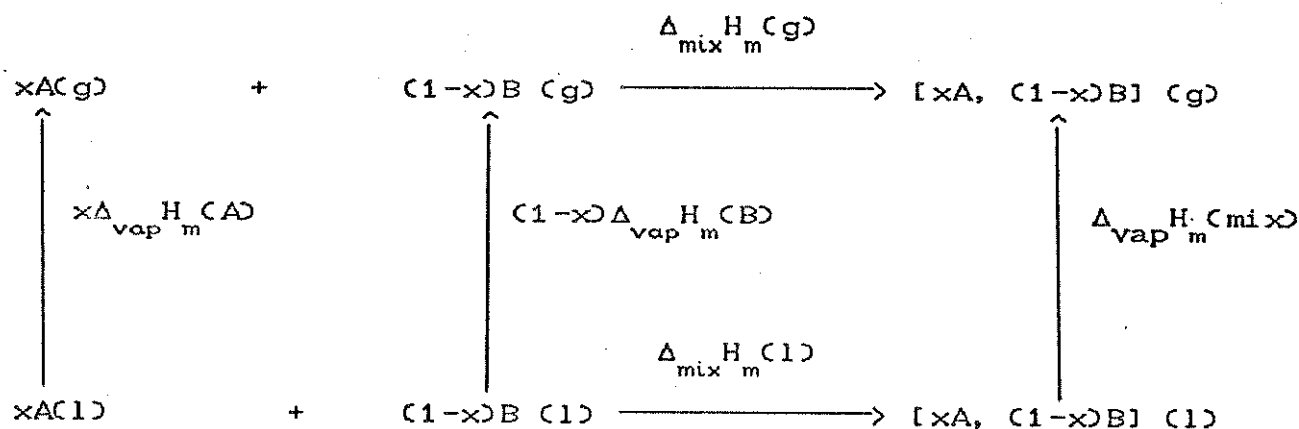
Este método, em essência, baseia-se em medidas da pressão de vapor da substância B, a várias temperaturas⁵⁷. Para pressões de vapor entre 0,001 e 0,2 MPa duas técnicas são utilizadas: 1^ª) método estático (ou "isoteniscópio" ou "método de equilíbrio"), onde as duas fases estão em equilíbrio e a pressão é medida; 2^ª) método dinâmico (ou "ebuliométrico"), no qual o líquido está em ebulição constante (o vapor condensado retorna ao líquido) e a pressão é medida quando o estado estacionário (temperatura constante) é atingido. Em relação às medidas de pressão, essas podem ser feitas pelo método de efusão de Knudsen quando são muito baixas; por manômetros de mercúrio quando estão entre 0,001 e 0,2 MPa; ou por balanças de pressão quando são mais elevadas.

O método da transpiração pode também ser aplicável nos casos, onde a pressão de vapor é de 3 kPa ou menor⁵². A partir deste método, o conhecimento de parâmetros tais como o volume do gás carregador saturado com vapor, e a massa do líquido transportado, possibilitam o cálculo da pressão de vapor. O procedimento é repetido para várias temperaturas, o que possibilita a avaliação de $\Delta_{\text{vap}} H_m$ por aplicação da equação de Clausius-Clapeyron.

1.5. TERMOQUÍMICA DAS MISTURAS DE LÍQUIDOS

Na seção 1.2., foi abordado um ciclo energético de uma forma genérica e bastante simplificada. Aqui, para uma melhor compreensão das relações de $\Delta_{\text{vap}} H_m$ (mix) e outras quantidades já men

cionadas, considere o seguinte ciclo termodinâmico (tratado de uma maneira mais rigorosa, relativo ao ciclo apresentado na seção 1.2.):



sendo A e B os componentes da mistura, x a fração molar de A. Os termos entálpicos (H) estão auto-definidos no próprio ciclo. Pela lei de Hess temos que:

$$\begin{aligned}
 & \Delta_{\text{mix}} H_m(g) - \Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) - \Delta_{\text{mix}} H_m(l) + \\
 & (1-x)\Delta_{\text{vap}} H_m(B) + x\Delta_{\text{vap}} H_m(A) = 0
 \end{aligned}
 \tag{1.5.1}$$

Podemos definir a "entalpia de vaporização excedente da mistura", $\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})$, como:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix}) = \Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) - x\Delta_{\text{vap}} H_m(A) - (1-x)\Delta_{\text{vap}} H_m(B)
 \tag{1.5.2}$$

Das equações (1.5.1) e (1.5.2) teremos:

$$\Delta_{\text{mix } m} H_m(1) - \Delta_{\text{mix } m} H_m(g) = - \Delta_{\text{vap } m} H_m^E(\text{mix}) \quad (1.5.3)$$

Esta equação nos permite calcular $\Delta_{\text{mix } m} H_m(g)$, que é de difícil determinação experimental (vide último parágrafo da seção 1.1.). Interessa-nos também verificar como se comporta $\Delta_{\text{vap } m} H_m^E(\text{mix})$ em relação às outras propriedades e eventualmente teorias de misturas de líquidos^{5-7,58,59}. Basicamente este estudo enfoca os sistemas binários constituídos de clorofórmio e algumas bases orgânicas: acetona, tetraidrofurano, ciclohexanona e também cicloexano, uma vez que há vários dados de $\Delta_{\text{mix } m} H_m(1)$ disponíveis na literatura para estes sistemas. Por outro lado, a ligação de hidrogênio entre o clorofórmio com essas bases na fase líquida já foi estudada^{16,17,21,28}. Por exemplo, McGlashan e Rastogi⁶⁰, estudaram o sistema clorofórmio-dioxano através da teoria de Dolezalek⁶¹. Determinaram a energia de Gibbs molar excedente, $\Delta_{\text{mix } m} G_m^E(1)$, e a entalpia excedente, $\Delta_{\text{mix } m} H_m^E(1)$, para este sistema. Assim foi constatada a ligação de hidrogênio entre o clorofórmio e o dioxano. Bell e Snide²¹ através da ressonância magnética nuclear constataram esse tipo de ligação para o sistema clorofórmio-acetona na fase líquida.

PARTE EXPERIMENTAL

2. PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS

Neste capítulo, faz-se uma descrição do método de purificação para fins de medidas calorimétricas das substâncias: clorofórmio, acetona, tetraidrofurano, cicloexanona, cicloexano, hexano e ácido acético. Todos estes líquidos foram destilados numa coluna de Vigreux (comprimento ~ 20 cm) em ausência de luz. Foram também conservados em dessecador com cloreto de cálcio anidro, e em recipiente escuro sob atmosfera de nitrogênio, sendo que a pureza de cada um foi controlada pela temperatura de ebulição (T.E.) e entalpia de vaporização.

2.1. PURIFICAÇÃO DO CLOROFÓRMIO

A purificação do clorofórmio (Merck) foi feita de acordo com os procedimentos usuais⁶², com modificações. Foi lavado com água bidestilada, em seguida com solução aquosa de carbonato de sódio (~ 5 %) e depois com solução de ácido clorídrico diluída, e novamente com água bidestilada repetidas vezes, até pH neutro. Foi secado com cloreto de cálcio anidro e destilado. Apresentou uma T.E. = 61,3 °C. (T.E. da literatura = 61,7 °C)⁶³. Durante sua utilização foi redestilado (pequena porção de ~ 30 ml) de quatro em quatro dias.

2.2. PURIFICAÇÃO DA ACETONA

A acetona (Merck) foi tratada de acordo com a literatura⁶², com modificações. Foi inicialmente lavada com solução aquosa de nitrato de prata (~ 4 g de AgNO_3 em 30 cm^3 de água bidestilada para 1 dm^3 de acetona), e em seguida com solução de hidróxido de sódio 1 mol dm^{-3} e depois secada por uma noite com sulfato de cálcio anidro, refluxada por quatro horas e finalmente destilada. Foi recolhida a uma T.E. = 56,6 °C. (T.E. da literatura = 56,2 °C)⁶³.

2.3. PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO

O tetraidrofurano (Merck) foi purificado através do método descrito por Vogel⁶², com as seguintes modificações: ao tetraidrofurano adicionou-se sulfato ferroso, a mistura foi então refluxada por duas horas, em seguida secada com sulfato de cálcio anidro por uma noite. Separou-se o sólido, adicionou-se fitas de sódio e deixou-se mais 24 horas; e finalmente destilou-se. T.E. = 66,2 °C. (T.E. da literatura = 67,0 °C)⁶³.

2.4. PURIFICAÇÃO DA CICLOEXANONA

A cicloexanona (Merck) foi secada com sulfato de sódio anidro e destilado⁶⁴. T.E. = 155,2 °C. (T.E. da literatura =

155,6 °C)⁶³.

2.5. PURIFICAÇÃO DO CICLOEXANO

O cicloexano (Merck) foi secado com peneira molecular de 4 Å e destilado⁶⁵. T.E. = 80,4 °C. (T.E. da literatura = 80,7 °C)⁶³.

2.6. PURIFICAÇÃO DO HEXANO

O hexano (Merck) foi secado por uma noite com fitas de sódio e destilado. T.E. = 68,5 °C. (T.E. da literatura = 69,0 °C)⁶³.

2.7. PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO

O ácido acético (Merck) foi congelado parcialmente, em seguida a fase líquida foi separada da fase sólida por decantação; e depois esta última foi destilada. T.E. = 117,6 °C. (T.E. da literatura = 117,9 °C)⁶³. Durante sua manipulação, evitou-se ao máximo o contato com o ambiente.

3. CALORÍMETRO: DESCRIÇÃO, CALIBRAÇÃO E MÉTODO DE MEDIDA

Todos dados termoquímicos obtidos neste trabalho foram determinados através do calorímetro mostrado sob forma de diagrama de blocos na figura (3.1). A teoria de funcionamento deste aparelho já se encontra na literatura^{41,42}.

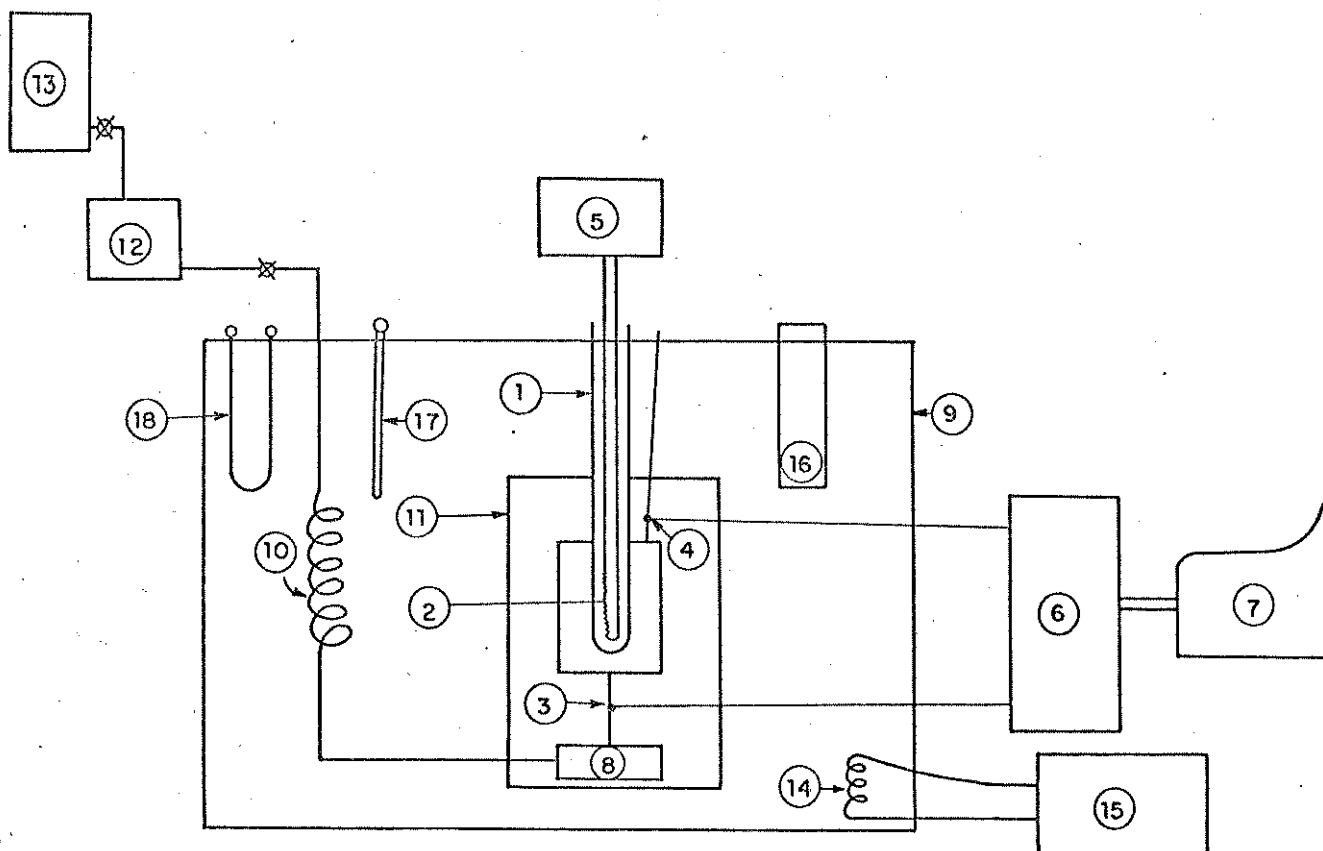


Figura (3.1) - Diagrama de blocos do calorímetro isotérmico de labirinto.

Neste diagrama observa-se: vaso ou célula calorimétrica, feito em vidro (1); resistência de calibração (2); termistor de entrada, que detecta a temperatura da água entrando no calorímetro (3); termistor de saída, que detecta a temperatura da água saindo do calorímetro (4); sistema de calibração elétrica (5); ponte de Wheatstone (montada em caixa de alumínio revestida de "Isopor") (6); registrador potenciométrico (7); homogeneizador termo-hidráulico (construído em alumínio), cuja função é equalizar a temperatura da água entrando no calorímetro (8); banho termostático a 298,2 K (caixa de Isopor) (9); condutor de água (serpentina de borracha de silicone) (10); jaqueta metálica (11); reservatório inferior, a nível constante (possui um "ladrão" que garante o nível de água constante) (12); reservatório superior (13); "fonte fria" (serpentina de cobre de ~ 1 metro de comprimento, na qual circula água a ~ 295 K) (14); unidade de refrigeração a ~ 295 K (15); agitador (bomba que circula água dentro banho termostático) (16); termômetro de contacto elétrico (17) e resistência de aquecimento (500 W) (18).

Uma outra visão mais explícita do funcionamento deste aparelho é apresentada na figura (3.2), a qual mostra o vaso calorimétrico circundado por três camisas de água, que são separadas por paredes de alumínio. Como já foi dito anteriormente, o calorímetro é isotérmico, pois todo o calor produzido ou absorvido no mesmo é transferido para ou do líquido que circula no labirinto, de tal sorte que no interior do vaso calorimétrico a temperatura é praticamente constante. Desta forma, o calor q_p desenvolvido para

o processo total, pode ser obtido através da equação (3.1)

$$q_p = f \cdot c \int_{t_1}^{t_2} (T_2 - T_1) dt \quad (3.1)$$

sendo f = fluxo do fluido calorimétrico, c = capacidade calorífica específica do fluido calorimétrico, T_1 e T_2 são as temperaturas do fluido detectadas pelos termistores de entrada e saída respectivamente, e t = tempo envolvido na duração do processo. A integral $\int_{t_1}^{t_2} (T_2 - T_1) dt$, pode ser obtida pela área da curva $(\Delta T, t)$, figura (3.3). Este procedimento é utilizado também no registro correspondente a calibração elétrica (q_c).

Neste trabalho, a avaliação da quantidade de calor envolvida no processo de vaporização, q_p , foi realizada a partir de comparações entre as áreas dos sinais correspondentes ao processo em questão, A_p , e da calibração elétrica, A_c , uma vez que o produto $f \cdot c$ na equação (3.1) é constante nos dois casos (processo e calibração). Ou seja,

$$q_p / q_c = A_p / A_c \quad (3.2).$$

As determinações de A_p e A_c foram feitas através do planímetro. Nas figuras (3.3) e (3.4) são mostrados os registros de A_p e A_c , respectivamente. O suprimento de energia elétrica, assim como a sua medida, foram feitos pelo que se denomina de sistema de calibração elétrica [vide figura (3.1)]. Para o cálculo do efeito Joule de calibração, q_c , utilizou-se o tempo de calibração, t , a queda

de tensão, V , em R_p (resistência padrão, em fio de manganina com $23,25 \Omega$ à temperatura ambiente), o valor de R_c (resistência de calibração de fio de cromo-níquel = $28,79 \Omega$ à temperatura ambiente) e da equação:

$$q_c = R_c t (V / R_p)^2 \quad (3.3).$$

Para se verificar a exatidão e reprodutibilidade do calorímetro determinou-se a sua constante de calibração (q_c / A_c), obtendo-se o valor de $(0,962 \pm 0,009) \text{ J cm}^{-2}$, média e desvio padrão (δ), respectivamente de 36 medidas, cujos resultados são apresentados na tabela (3.1); onde q_c variou de ~ 28 a $\sim 117 \text{ J}$. Nota-se que $\delta = 0,9 \%$, então pode-se afirmar que o mesmo mostra um bom desempenho do calorímetro nas condições utilizadas. Nesta série de calibrações foram observadas as seguintes condições: vazão do gás de arraste (N_2) = 20 ml min^{-1} (medida nas condições ambiente) e fluxo do fluido calorimétrico = $7,0 \text{ g min}^{-1}$ (medido nas condições ambiente). O desvio em A_c foi estimado em $\sim 0,08 \text{ cm}^2$ ($\sim 0,2 \%$, correspondente a quatro medidas para a mesma área de $\sim 42 \text{ cm}^2$, utilizando-se um planímetro). O desvio em q_c foi de $\sim 0,040 \text{ J}$ ($0,04 \%$, correspondente a quatro determinações de q_c através da equação (3.3), sendo que em cada calibração o efeito Joule foi de $\sim 105 \text{ J}$ e o tempo igual para todas medidas ($\sim 2094 \text{ s}$). Neste caso, a relação (q_c / A_c) teria um desvio estimado de $\sim 0,2 \%$, apesar dos valores de q_c e A_c não se corresponderem. Este desvio estimado é menor que o encontrado acima, $\delta = 0,9 \%$. Isto quer dizer que a contribui

CALORÍMETRO ISOTÉRMICO DE LABIRINTO

$$q = f \cdot c \int (T_2 - T_1) dt$$

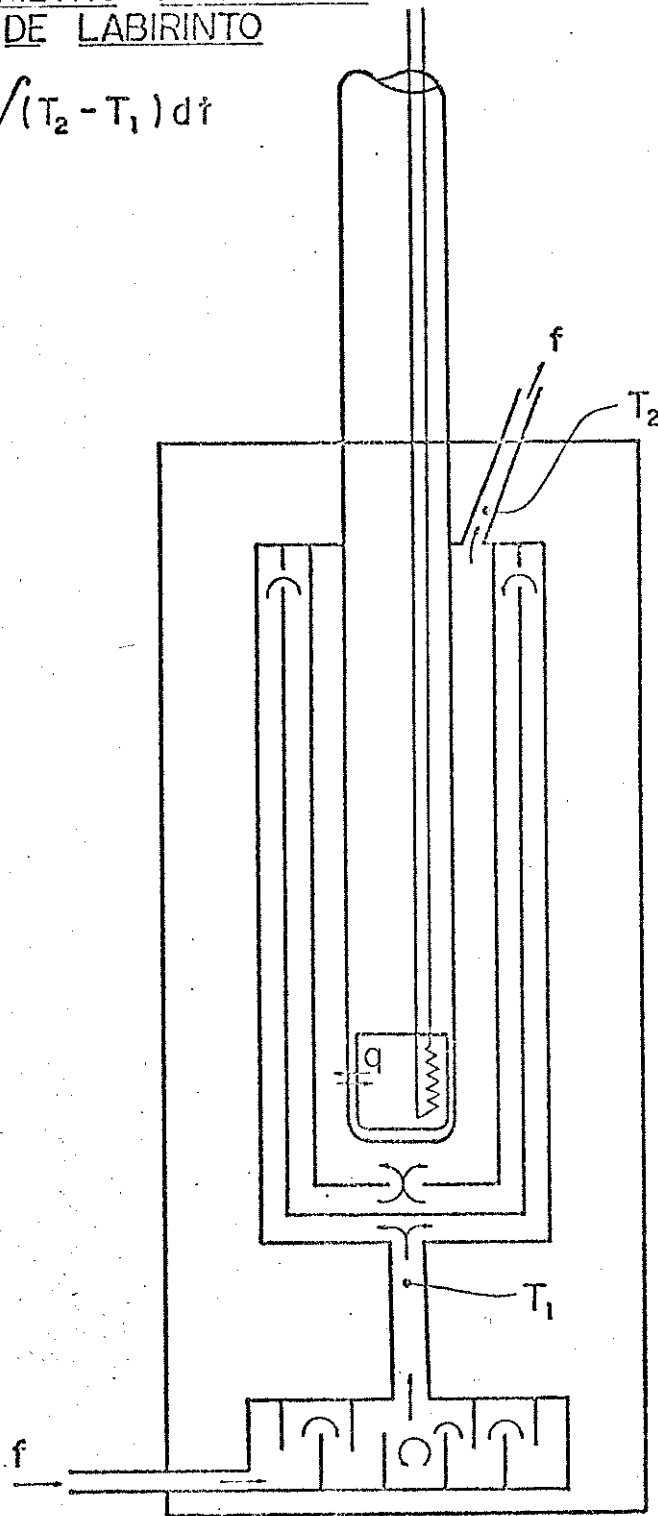


Figura (3.2) - Calorímetro isotérmico de labirinto.

Tabela (3.1) - Resultados das calibrações elétricas.

A_c / cm^2	q_c / J	Cte. de calib. / J cm^{-2}
29,68	28,723	0,968
29,82	29,011	0,973
30,31	28,967	0,956
35,42	34,021	0,960
42,21	40,728	0,965
65,31	62,611	0,959
67,06	65,234	0,973
68,67	66,514	0,969
69,23	67,057	0,969
71,47	69,105	0,967
71,54	69,249	0,968
73,64	71,329	0,969
74,83	71,541	0,956
75,04	72,743	0,969
76,93	74,723	0,971
77,84	75,024	0,964
78,47	74,764	0,953
81,48	79,141	0,971
81,90	78,872	0,963

continua

continuação

A_c / cm^2	q_c / J	Cte. de calib. $/ \text{J cm}^{-2}$
83,02	80,415	0,969
84,07	81,512	0,970
84,49	80,150	0,949
88,20	83,565	0,947
96,95	94,572	0,975
101,01	96,409	0,954
101,50	98,013	0,966
102,41	97,104	0,948
102,97	97,481	0,947
104,93	101,732	0,969
105,14	99,655	0,948
106,19	103,472	0,974
106,61	102,035	0,957
113,12	109,499	0,968
117,11	114,210	0,975
117,81	111,513	0,946
123,97	117,498	0,947

[(valor médio da constante de calibração $\pm$ desvio
padrão) = $(0,962 \pm 0,009) \text{ J cm}^{-2}$].

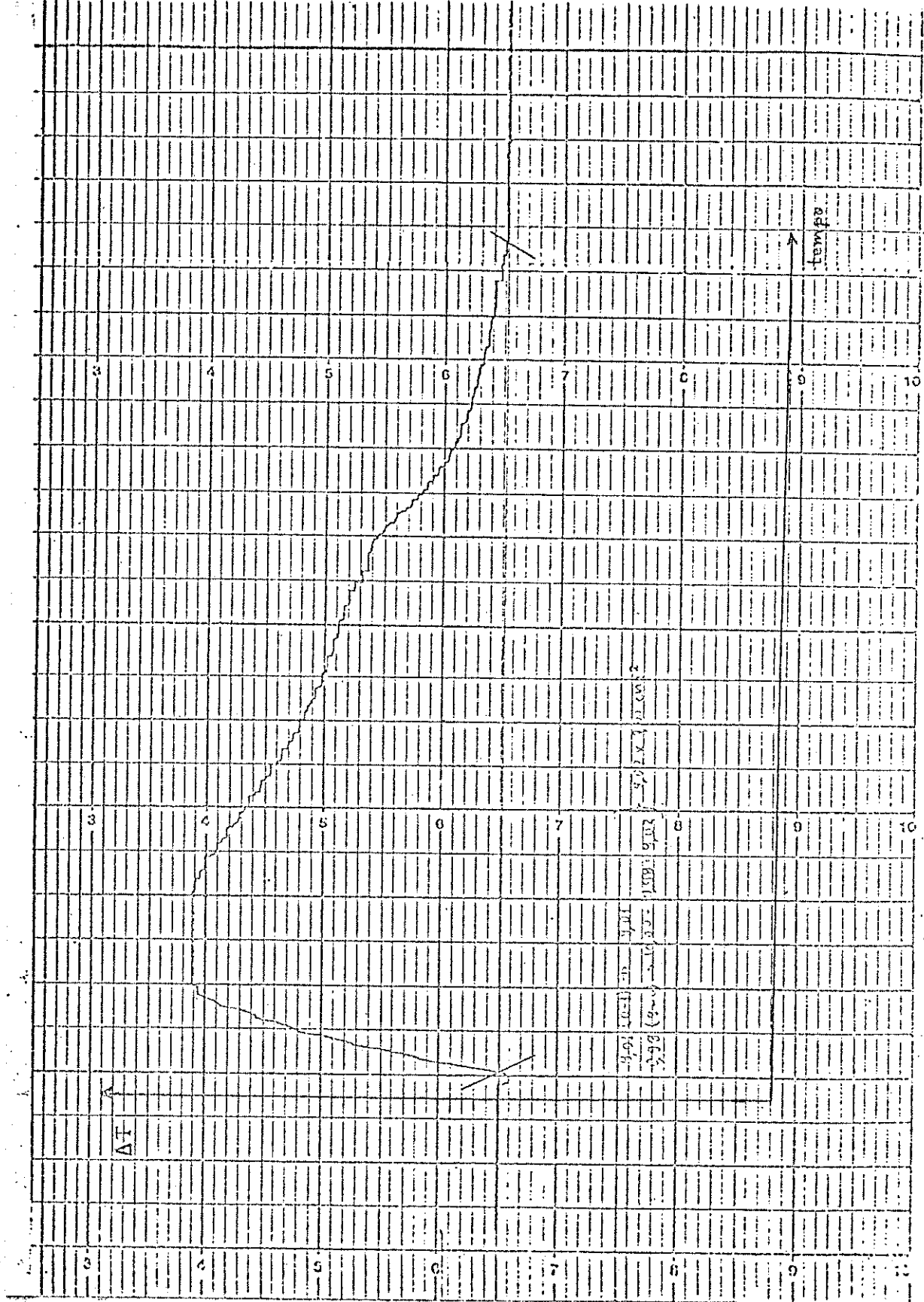


Figura (3.3) - Registro de um processo de vaporização.

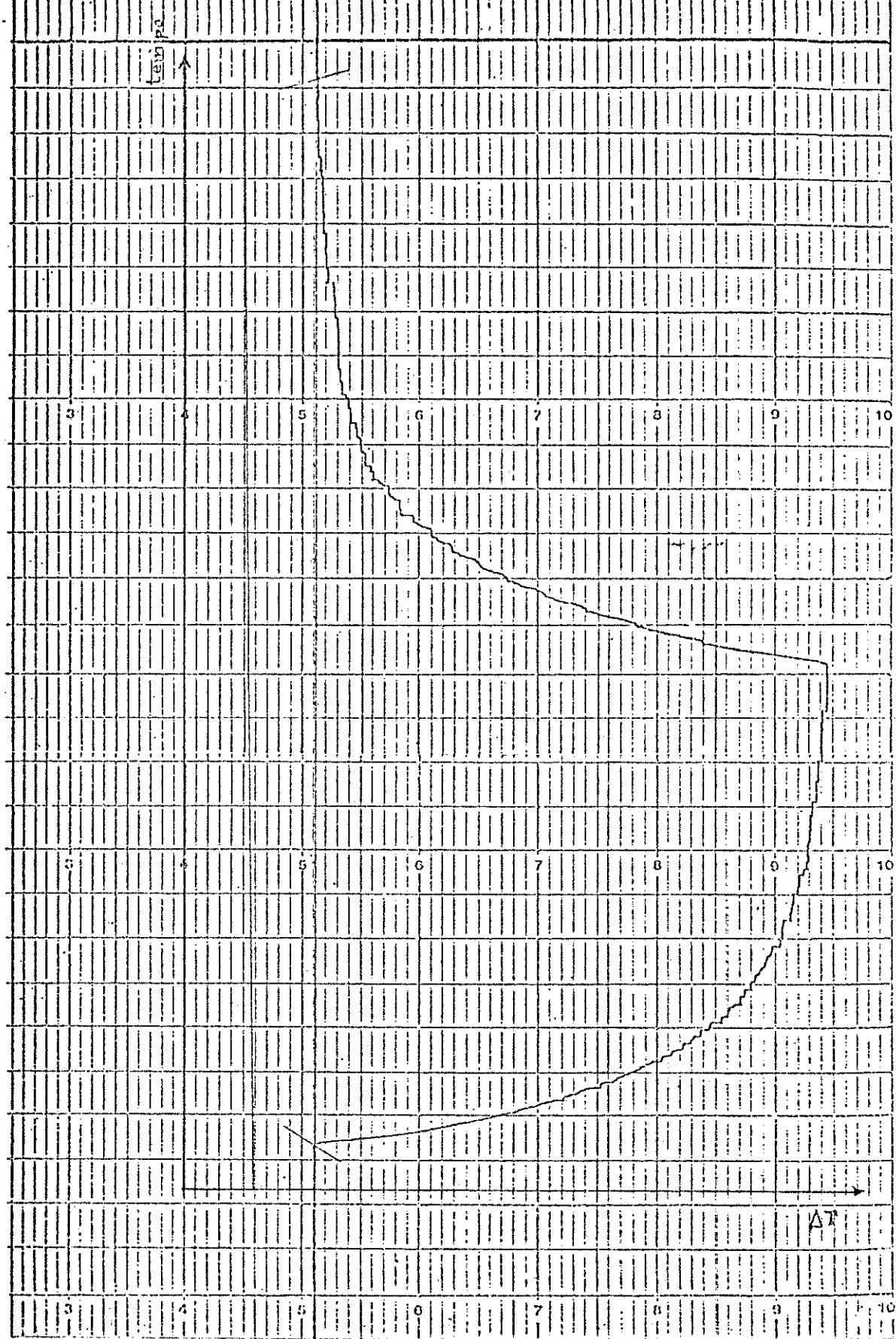


Figura (3.4) - Registro de uma calibração elétrica.

ção em δ é aleatória.

Nas determinações de $\Delta_{\text{vap}} H_m$ foi utilizada a célula, já anteriormente descrita na referência 41, e esquematizada na figura (3.5).

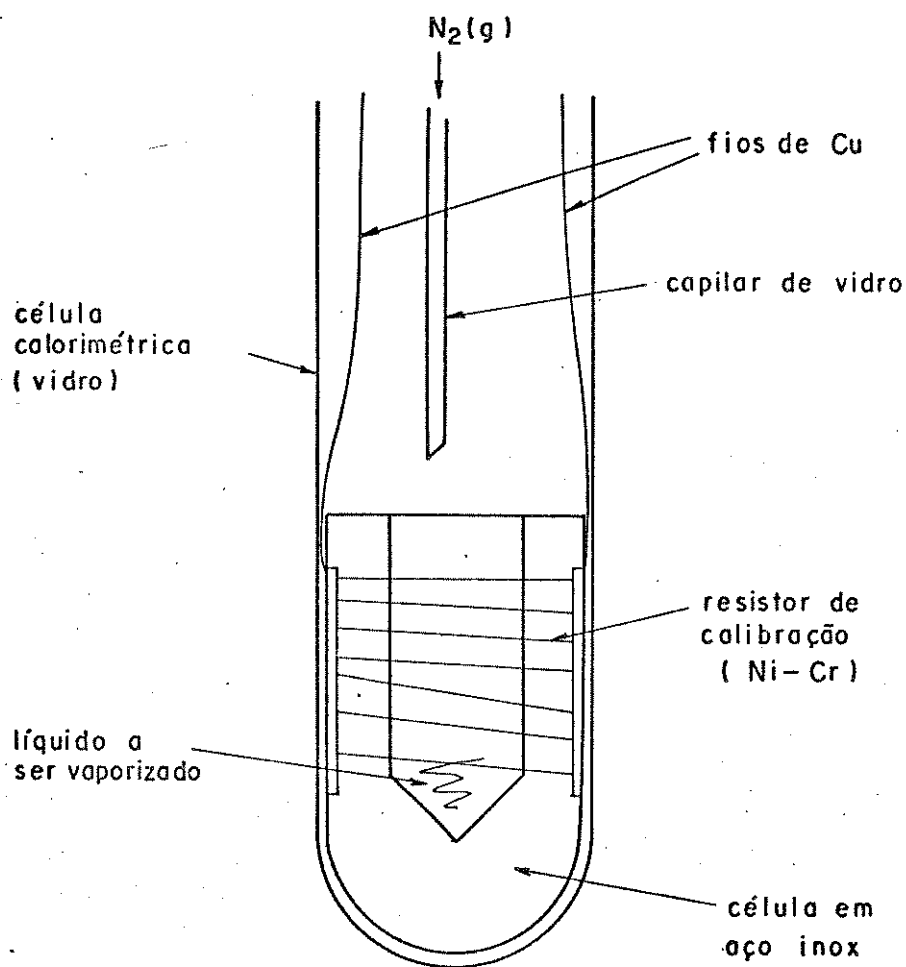


Figura (3.5) - Célula de vaporização.

Em essência, o procedimento experimental para determinar $\Delta_{\text{vap}} H_m$ dos líquidos puros, e também para as várias misturas binárias é o seguinte: a amostra a ser vaporizada é introduzida dentro da célula de vaporização [vide figura (3.5)], e todo conjunto é posto para termostatizar no vaso calorimétrico, sob uma corrente de nitrogênio seco (em sílica gel) e termostatizado, cuja vazão é mantida constante [vide tabela (4.1)]. Após o equilíbrio térmico, a tampa da célula é removida e a amostra é vaporizada lentamente. Finalizado o processo de vaporização (evidenciado pela retomada da linha base do termograma), faz-se a calibração elétrica. O conhecimento da quantidade de calor associada ao processo e da massa de líquido vaporizado, permitem a determinação de $\Delta_{\text{vap}} H_m$. A massa do líquido vaporizado foi determinada por pesagem da célula antes e depois da vaporização. Todas as misturas foram preparadas por pesagem.

4. RESULTADOS OBTIDOS

Utilizando-se uma célula de vaporização num calorímetro isotérmico de labirinto com nitrogênio como gás de arraste, determinou-se a variação da entalpia de vaporização molar $\Delta_{\text{vap}} H_m$, a 298,2 K, para os sistemas: clorofórmio e acetona, clorofórmio e tetraidrofurano, clorofórmio e cicloexanona, clorofórmio e cicloexano, e para as substâncias puras: ácido acético (esta substância foi introduzida diretamente no vaso calorimétrico, e não na célula de vaporização), hexano e os componentes das misturas acima mencionadas.

Nestes processos de vaporização foram observadas as condições operacionais mostradas na tabela (4.1) [exceto para o ácido acético, cuja vazão do gás de arraste (N_2) foi de 95 ml min^{-1}]. Após a vaporização de uma amostra foi feita uma calibração elétrica, exceto no ácido acético, onde se fez uma calibração antes e outra depois da vaporização.

Para os ajustes de alguns valores experimentais apresentados neste capítulo, foi utilizado um método de regressão polinomial na forma de um programa computacional, obtendo-se as equações: (4.2.1), (4.3.1), (4.4.1) e (4.5.1). Os valores de $\Delta_{\text{vap}} H_m(B)$ para as substâncias puras são informados na tabela (4.2), e confrontados com os da literatura.

Tabela (4.1) - Valores típicos dos parâmetros operacionais.

Massa da amostra: ~ 270 mg.

Vazão do gás de arraste (N_2): 20 ml min⁻¹.

Fluxo fluido calorimétrico (água): 7,0 g min⁻¹.

Tempo gasto na vaporização: ~ 110 min.

Velocidade de vaporização: ~ 2,5 mg min⁻¹.

Pressão ambiente: ~ 716 mmHg (~ 98 kPa) à temperatura de 298 K.

Tabela (4.2) - Valores de $\Delta_{\text{vap m}} H(B)$ a 298,2 K.

Substância (B)	$\Delta_{\text{vap m}} H(B) / \text{kJ mol}^{-1}$ (resultado obtido)	$\Delta_{\text{vap m}} H(B) / \text{kJ mol}^{-1}$ (literatura)
Clorofórmio	29,55 ± 0,63	30,5 ± 1,3 ⁶⁶
Acetona	29,96 ± 0,36	30,8 ± 0,7 ⁶⁶
Tetraidrofurano	31,42 ± 0,68	32,0 ± 0,8 ⁶⁶
Cicloexanona	45,34 ± 0,75	45,1 ± 2,1 ⁶⁶
Cicloexano	32,55 ± 0,44	33,0 ± 0,8 ⁶⁶
Hexano	31,13 ± 0,46	31,6 ± 0,8 ⁶⁶
Ácido acético	36,81 ± 0,77	39,8 ⁶⁷

Para verificar o comportamento do processo de vaporização com a variação da vazão de nitrogênio (gás de arraste), utilizou-se uma mistura de clorofórmio e acetona, com $x(\text{CHCl}_3) = 0,401$ e $M(\text{mix}) = 82,66 \text{ g mol}^{-1}$, cujos resultados são mostrados na tabela (4.3).

Tabela (4.3) - Comportamento de $\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})$ com a variação da vazão de $\text{N}_2(\text{g})$ a 298,2 K.

Vazão (N_2, g) / ml min^{-1}	$n(\text{mix}) \cdot 10^3 / \text{mol}$	$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1}$
12	2,663	32,35
17	2,685	32,95
18	2,715	32,80
23	2,654	32,88
27	2,669	32,60

$$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) = (32,71 \pm 0,22) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

(a) média $\pm$ desvio padrão da média.

Da tabela observa-se que $\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})$ independe da vazão de nitrogênio, na faixa utilizada. As flutuações observadas nos valores de entalpia ($\delta = \pm 0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$) são próximas ao desvio padrão das medidas feitas a uma mesma vazão, para o mesmo sistema [vide tabelas (4.2.1) e (4.2.2)]. Dessa forma, pode-se considerar que os dados de $\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})$ determinados neste trabalho, não sofre

ram variações para valores de vazão próximos de 20 ml min⁻¹ [valor apresentado na tabela (4.1)].

4.1. HEXANO

Com o objetivo de verificar através de um processo, a precisão do calorímetro na determinação de $\Delta_{\text{vap}} H_m$ de líquidos puros e misturas, inicialmente foi estudado a vaporização do hexano, cujos resultados são apresentados na tabela (4.1.1).

Tabela (4.1.1) - Resultados da vaporização do hexano a 298,2 K.

$n(\text{C}_6\text{H}_{14}) \cdot 10^3 / \text{mol}$	q_p / J	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{C}_6\text{H}_{14}) / \text{kJ mol}^{-1}$
2,015	61,576	30,57
1,856	57,199	30,82
1,775	55,043	31,01
1,725	53,510	31,02
1,655	52,185	31,53
1,889	60,103	31,82
$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{C}_6\text{H}_{14}) = (31,13 \pm 0,46) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$		

(a) média $\pm$ desvio padrão da média.

Comparando-se o resultado obtido para o hexano com o da literatura $(31,6 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁶, e considerando-se os re

sultados mostrados anteriormente na tabela (3.1), observa-se mais uma vez que, o aparelho nos fornece resultados seguros dentro das condições apresentadas na tabela (4.1).

4.2. SISTEMA CLOROFÓRMIO-ACETONA

Para os componentes puros e determinadas misturas [indicados por "Δ" nos diagramas das figuras (4.2.1) e (4.2.2)], foram feitas cerca de oito determinações calorimétricas (1º grupo). As demais misturas (2º grupo), indicadas por "o", apenas uma determinação. As tabelas (4.2.1) e (4.2.2) trazem os valores obtidos para estes dois grupos de medidas. Para este sistema foram realizadas 62 determinações calorimétricas. Na tabela (4.2.1) os valores numéricos estão dispostos em ordem crescente para facilitar sua observação, não tendo sido obtidos, obviamente, desta forma. Isto ocorre também nas tabelas (4.3.1), (4.4.1) e (4.5.1). Isto acontece nas tabelas (4.2.2), (4.3.2), (4.4.2) e (4.5.2) apenas para os valores de $x(\text{CHCl}_3)$ e $M(\text{mix})$.

Tabela (4.2.1) - Resultados da vaporização do sistema clorofórmio e acetona a 298,2 K (1º grupo).

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
		29,19	
		29,72	
		29,91	
0	58,08	30,10	0
		30,11	
		30,14	
		30,21	
		30,32	
$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = (29,96 \pm 0,36) \text{ kJ mol}^{-1} (\alpha)$			
		31,71	1,89
		32,01	2,18
		32,22	2,39
0,331	78,37	32,23	2,40
		32,55	2,73
		32,55	2,73
		32,89	3,07
		33,04	3,22
$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) = (32,40 \pm 0,44) \text{ kJ mol}^{-1} (\alpha)$			

continua

continuação

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
--------------------	-----------------------------------	--	--

		32,51	2,75
--	--	-------	------

		32,65	2,89
--	--	-------	------

		32,96	3,20
--	--	-------	------

0,498	88,84	33,27	3,51
-------	-------	-------	------

		33,31	3,55
--	--	-------	------

		33,39	3,63
--	--	-------	------

$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) = (33,01 \pm 0,37) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$

		31,40	1,74
--	--	-------	------

		32,02	2,37
--	--	-------	------

		32,32	2,67
--	--	-------	------

0,755	104,36	32,35	2,70
-------	--------	-------	------

		32,43	2,78
--	--	-------	------

		32,79	3,14
--	--	-------	------

		32,88	3,23
--	--	-------	------

$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) = (32,31 \pm 0,50) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$

continua

continuação

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
--------------------	-----------------------------------	--	--

		28,85	
		28,97	
		28,90	
		29,00	
1	119,38	29,62	0
		29,74	
		29,90	
		30,44	
		30,44	

$\Delta_{\text{vap}} H(\text{CHCl}_3) = (29,55 \pm 0,63) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$

(a) média $\pm$ desvio padrão da média.

Tabela (4.2.2) - Resultados da vaporização do sistema clorofórmio e acetona a 298,2 K (2º grupo)

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
0,060	61,76	30,45	0,52
0,117	65,25	30,67	0,76
0,176	68,86	31,41	1,52
0,180	69,11	31,17	1,28
0,199	70,27	31,70	1,82
0,251	73,47	31,80	1,94
0,373	80,94	32,54	2,73
0,389	81,91	32,53	2,73
0,398	82,48	32,74	2,94
0,461	86,32	33,06	3,29
0,553	91,96	32,92	3,20
0,583	93,79	33,19	3,46
0,589	94,16	32,97	3,25
0,591	94,31	33,13	3,41
0,688	100,25	32,70	3,02
0,705	101,30	32,63	2,96
0,709	101,54	32,69	3,02
0,716	101,97	32,45	2,78

continua

continuação

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
0,817	108,16	31,93	2,31
0,820	108,31	32,10	2,48
0,850	110,18	31,57	1,96
0,885	112,33	31,20	1,61
0,903	113,43	31,16	1,57
0,953	116,50	30,03	0,46

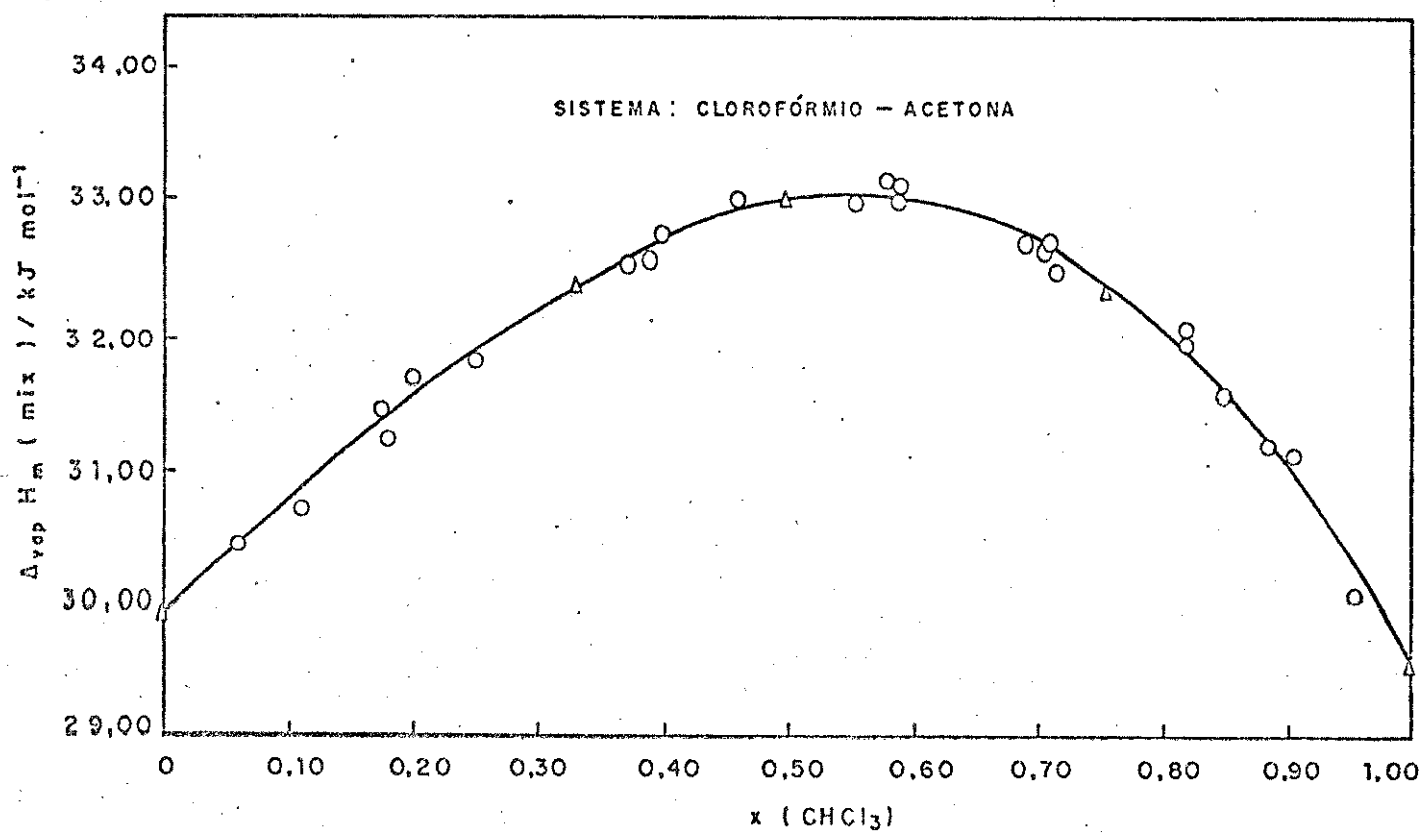


Figura (4.2.1) - Entalpia de vaporização do sistema clorofórmio e acetona.

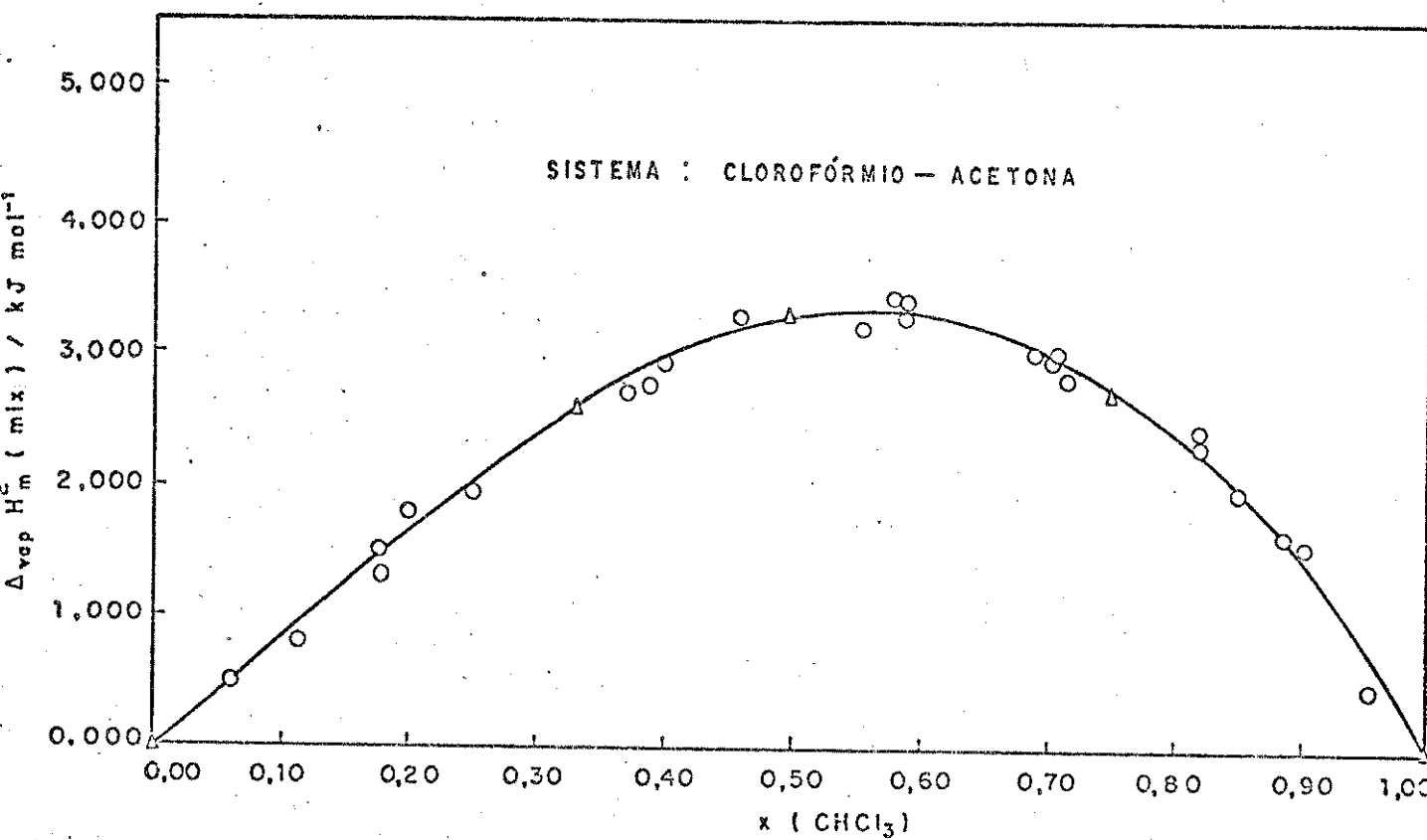


Figura (4.2 2) - Entalpia de vaporização excedente do sistema clorofórmio e acetona.

Para os componentes puros encontrou-se os valores de $(29,55 \pm 0,63)$ e $(29,96 \pm 0,36)$ kJ mol⁻¹ para o clorofórmio e acetona respectivamente, os quais são concordantes com os valores da literatura⁶⁰: $(30,5 \pm 1,3)$ kJ mol⁻¹ para o clorofórmio e $(30,8 \pm 0,7)$ kJ mol⁻¹ para a acetona. Para a mistura, ajustou-se aos valores experimentais das tabelas (4.2.1) e (4.2.2) a equação (4.2.1).

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = 29,94 + 8,73x - 1,39x^2 - 7,73x^3 \quad (4.2.1)$$

sendo x a fração molar do clorofórmio, obtendo-se um desvio padrão do ajuste igual a 0,10 kJ mol⁻¹ ($\sim 0,3$ % para $x = 0,5$). Para $x = 0,5$ obtem-se $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) = 32,99$ kJ mol⁻¹. O ajuste foi ponderado, considerando-se o número de determinações do 1º grupo com o seu respectivo peso e os dados do 2º grupo com peso unitário.

Analogamente foi ajustada para a função excedente, obtida a partir das equações (1.5.2) e (4.2.1), a equação:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = 9,14x - 1,39x^2 - 7,73x^3 \quad (4.2.2)$$

sendo δ do ajuste igual a 0,08 kJ mol⁻¹ (~ 3 % para $x = 0,5$).

As curvas nas figuras (4.2.1) e (4.2.2) para os diagramas $[\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}), x]$ e $[\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix}), x]$ respectivamente, foram traçadas através das equações: (4.2.1) para o primeiro diagrama e (4.2.2) para o segundo.

4.3. SISTEMA CLOROFÓRMIO-TETRAIDROFURANO

Para o sistema clorofórmio e tetraidrofurano os resultados obtidos são mostrados nas tabelas: (4.3.1) e (4.3.2), nas figuras: (4.3.1) e (4.3.2). Para este sistema foram feitas 51 medidas.

Tabela (4.3.1) - Resultados da vaporização do sistema clorofórmio e tetraidrofurano a 298,2 K (1^o grupo).

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap m}} H^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
		29,97	
		30,98	
		30,99	
0	72,11	31,65	0
		31,69	
		31,79	
		31,91	
		32,12	
		32,16	
		32,50	
$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) = (31,42 \pm 0,68) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$			

continua

continuação

$x(\text{CHCl}_3)$ $M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$ $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$ $\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$

		31,85	1,03
		32,48	1,66
0,323	87,38	32,50	1,68
		32,98	2,16
		33,27	2,21

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) = (32,57 \pm 0,48) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

		32,41	1,91
		32,94	2,44
		33,19	2,69
0,491	95,32	33,53	3,03
		33,70	3,20
		34,19	3,69
		34,22	3,71

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) = (33,46 \pm 0,66) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

		32,46	2,39
		32,52	2,45
0,723	106,29	32,89	2,82
		33,05	2,98
		34,03	3,96

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) = (32,99 \pm 0,63) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

continua

continuação

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap},m} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap},m} H^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
--------------------	-----------------------------------	--	--

		28,85	
		28,97	
		28,99	
		29,00	
1	119,38	29,62	0
		29,74	
		29,90	
		30,44	
		30,44	

$$\Delta_{\text{vap},m} H(\text{CHCl}_3) = (29,55 \pm 0,63) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

(a) média $\pm$ desvio padrão da média.

Tabela (4.3.2) - Resultados da vaporização do sistema clorofórmio e tetraidrofurano a 298,2 K (2º grupo).

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
0,127	78,11	31,76	0,58
0,145	78,96	32,05	0,90
0,217	82,37	32,12	1,10
0,438	92,81	33,38	2,77
0,461	93,90	33,41	2,85
0,491	95,32	33,61	3,11
0,626	101,70	33,64	3,02
0,633	102,03	33,20	2,96
0,636	102,17	33,25	3,02
0,682	104,35	33,21	3,06
0,754	107,75	32,63	2,62
0,768	108,41	32,21	2,23
0,770	108,51	32,53	2,55
0,860	112,76	31,52	1,71
0,947	116,87	30,55	0,90

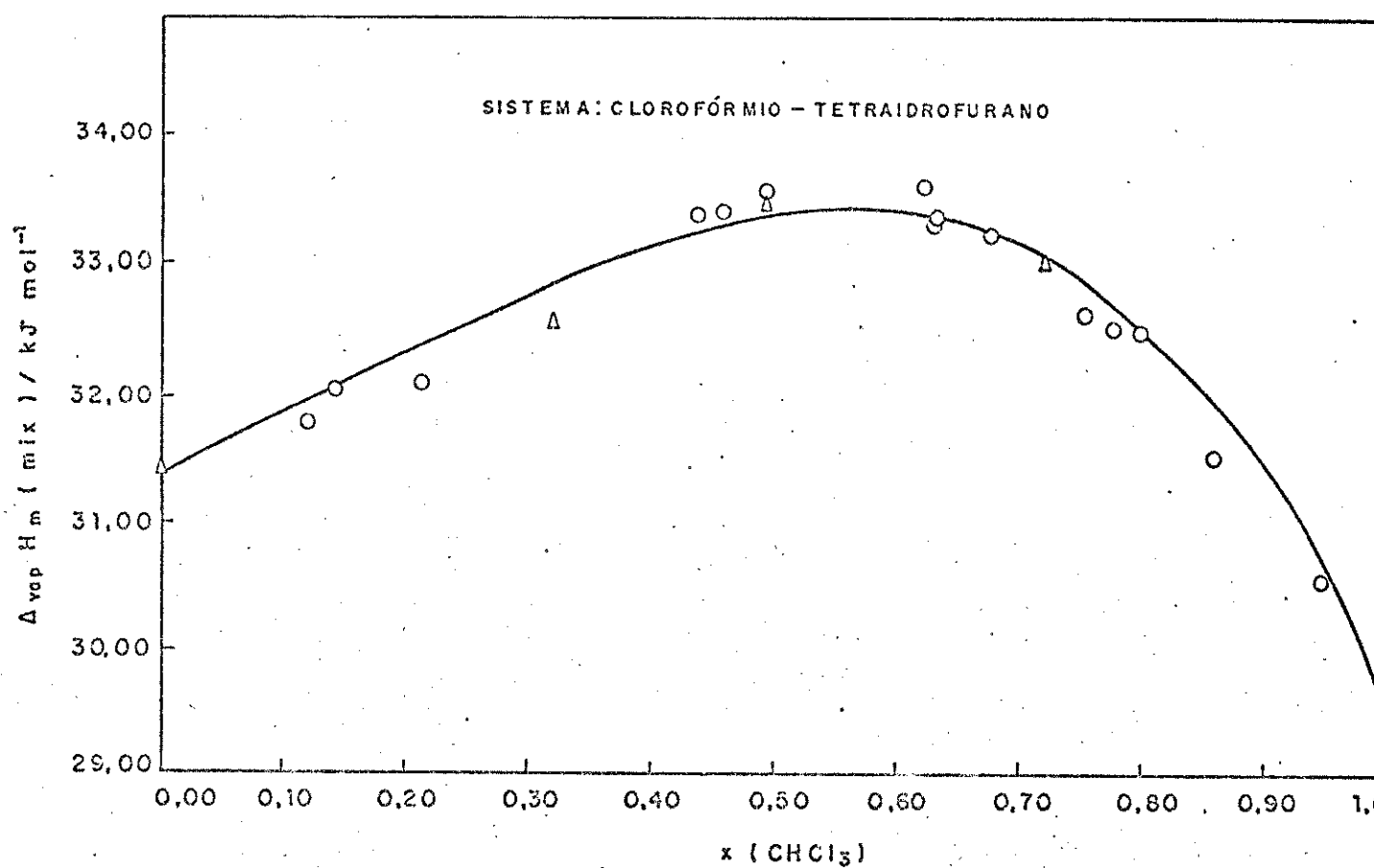


Figura (4.3.1) - Entalpia de vaporização do sistema clorofórmio e tetraidrofurano.

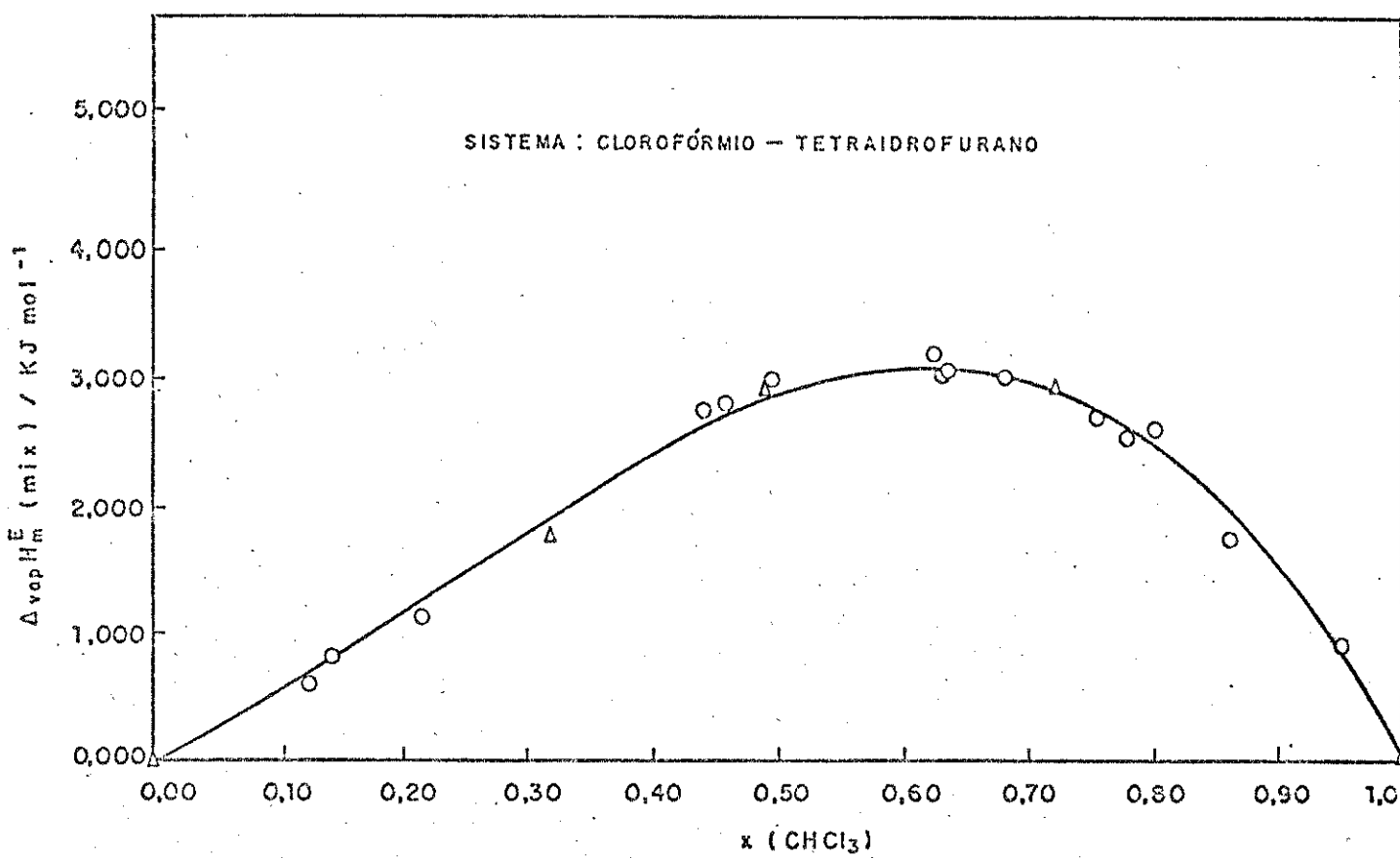


Figura (4.3.2) - Entalpia de vaporização excedente do sistema clorofórmio e tetraidrofurano.

Para o tetraidrofurano puro encontrou-se o valor de $\Delta_{\text{vap m}} H(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) = (31,42 \pm 0,68) \text{ kJ mol}^{-1}$ [média $\pm$ desvio padrão de 10 medidas; valor da literatura⁶⁶: $(32,0 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$]. Para a mistura ajustou-se ao conjunto de dados das tabelas (4.3.1) e (4.3.2) a equação:

$$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = 31,38 + 2,75x + 9,09x^2 - 13,71x^3 \quad (4.3.1)$$

cujo desvio padrão do ajuste igual $0,13 \text{ kJ mol}^{-1}$, correspondente a $\sim 0,4 \%$ para $x = 0,5$. Para $x = 0,5$ obtem-se $\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) = 33,31 \text{ kJ mol}^{-1}$.

E a função excedente correspondente, foi obtida a partir das equações (1.5.2) e (4.3.1). Ou seja,

$$\Delta_{\text{vap m}} H^E(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = 4,63x + 9,09x^2 - 13,71x^3 \quad (4.3.2)$$

($\delta = 0,10 \text{ kJ mol}^{-1}$, correspondendo a $\sim 3 \%$ para $x = 0,5$).

As curvas dos diagramas das figuras (4.3.1) e (4.3.2), que representam estes dados obtidos, foram traçadas através das equações (4.3.1) e (4.3.2) respectivamente.

4.4. SISTEMA CLOROFÓRMIO-CICLOEXANONA

Para este sistema os resultados obtidos são apresentados nas tabelas (4.4.1) e (4.4.2), e nas figuras (4.4.1) e (4.4.2). Estes valores podem ser resumidos nos seguintes dados e equações:

$$\Delta_{\text{vap } m} H(\text{CCl}_3\text{H}_2\text{O}) = (45,34 \pm 0,75) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ [média } \pm \text{ desvio padrão de 13 medidas; valor da literatura}^{66}: (45,1 \pm 2,1) \text{ kJ mol}^{-1}\text{].}$$

$$\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = 45,36 - 5,42x - 8,86x^2 - 1,51x^3 \quad (4.4.1)$$

(56 determinações, $\delta = 0,13 \text{ kJ mol}^{-1}$, correspondendo a $\sim 0,3 \%$ para $x = 0,5$). Para $x = 0,5$ obtem-se $\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix}) = 40,25 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta_{\text{vap } m} H^E(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = 10,37x - 8,86x^2 - 1,51x^3 \quad (4.4.2)$$

($\delta = 0,11 \text{ kJ mol}^{-1}$, correspondendo a $\sim 4 \%$ para $x = 0,5$). A equação (4.4.2) foi obtida a partir das equações (1.5.2) e (4.4.1).

Nas figuras (4.4.1) e (4.4.2) encontra-se os diagramas correspondentes, com as curvas traçadas por meio das equações (4.4.1) e (4.4.2) respectivamente.

Tabela (4.4.1) - Resultados da vaporização do sistema clorofórmio e cicloexanona a 298,2 K (1º grupo).

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
		43,39	
		44,77	
		44,84	
		44,97	
		45,18	
		45,28	
0	98,15	45,62	0
		45,63	
		45,70	
		45,85	
		45,96	
		45,97	
		46,25	
$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) = (45,34 \pm 0,75) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$			

continua

continuação

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
--------------------	-----------------------------------	--	--

		42,39	1,43
		42,62	1,66
0,277	104,03	43,08	2,12
		43,19	2,22
		43,19	2,22
		43,67	2,70
		43,98	3,01

$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = (43,07 \pm 0,57) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$

		39,63	2,00
		39,69	2,06
		40,07	2,44
		40,29	2,66
0,488	108,51	40,34	2,71
		40,37	2,74
		41,26	2,63
		41,86	4,23

$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) = (40,44 \pm 0,76) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$

continua

continuação

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
--------------------	-----------------------------------	--	--

		35,53	1,32
		36,53	2,32
0,705	113,12	36,74	2,53
		36,84	2,63
		37,26	3,05

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) = (36,58 \pm 0,64) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

		28,85	
		28,97	
		28,99	
		29,00	
1	119,38	29,62	0
		29,74	
		29,90	
		30,44	
		30,44	

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{CHCl}_3) = (29,55 \pm 0,63) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

(a) média $\pm$ desvio padrão da média.

Tabela (4.4.2) - Resultados da vaporização do sistema clorofórmio e cicloexanona a 298,2 K (2º grupo).

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
0,078	99,76	45,13	1,02
0,118	100,65	44,71	1,23
0,172	101,79	44,10	1,47
0,178	101,94	44,30	1,76
0,266	103,82	43,33	2,19
0,303	104,59	43,04	2,48
0,345	105,46	42,36	2,46
0,390	106,42	41,80	2,61
0,459	107,89	40,84	2,74
0,475	108,25	40,60	2,75
0,587	110,60	38,93	2,85
0,705	113,11	36,42	2,21
0,848	116,16	33,78	1,83
0,908	117,42	32,11	1,11

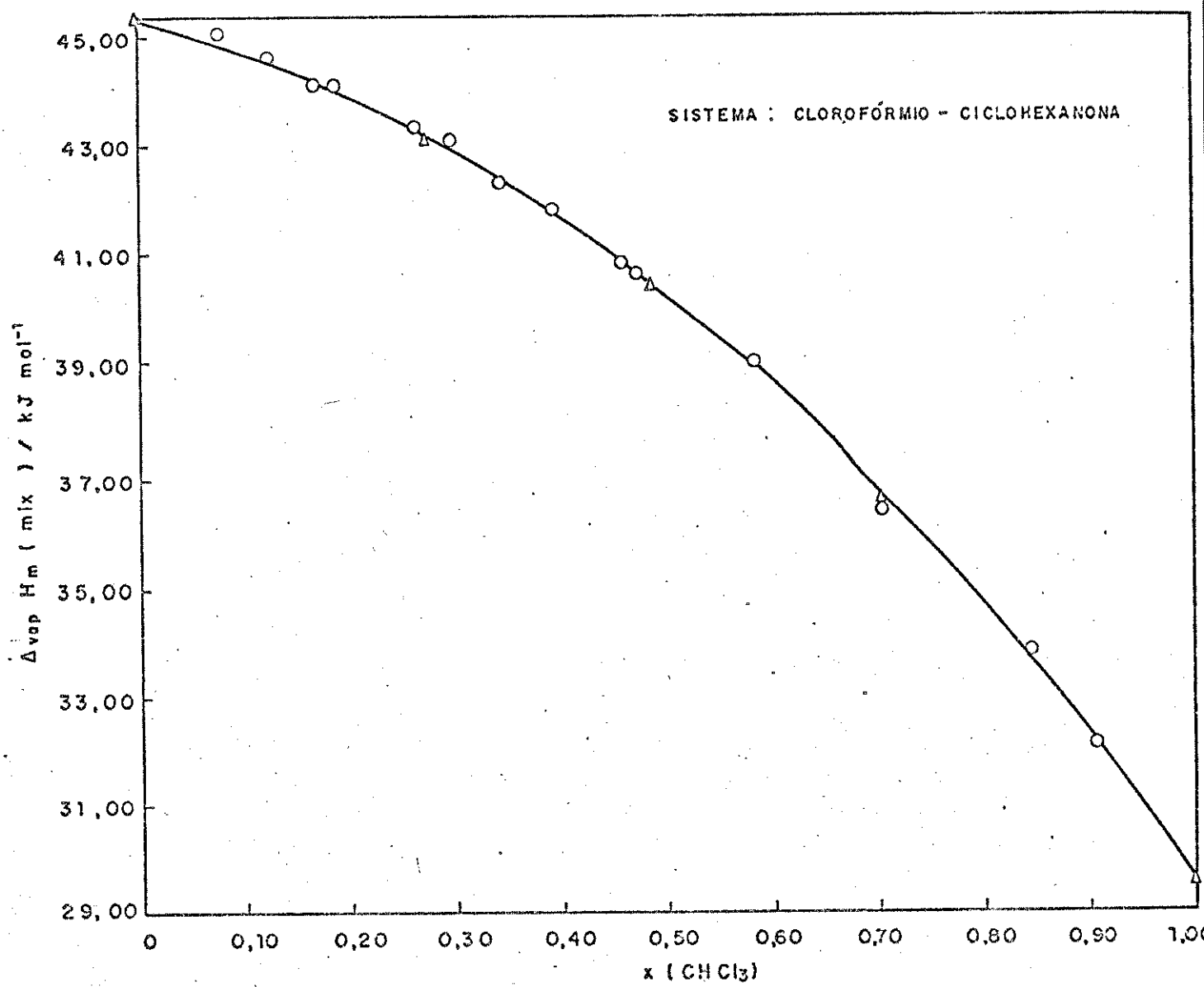


Figura (4.4.1) - Entalpia de vaporização do sistema clorofórmio e ciclohexanona.

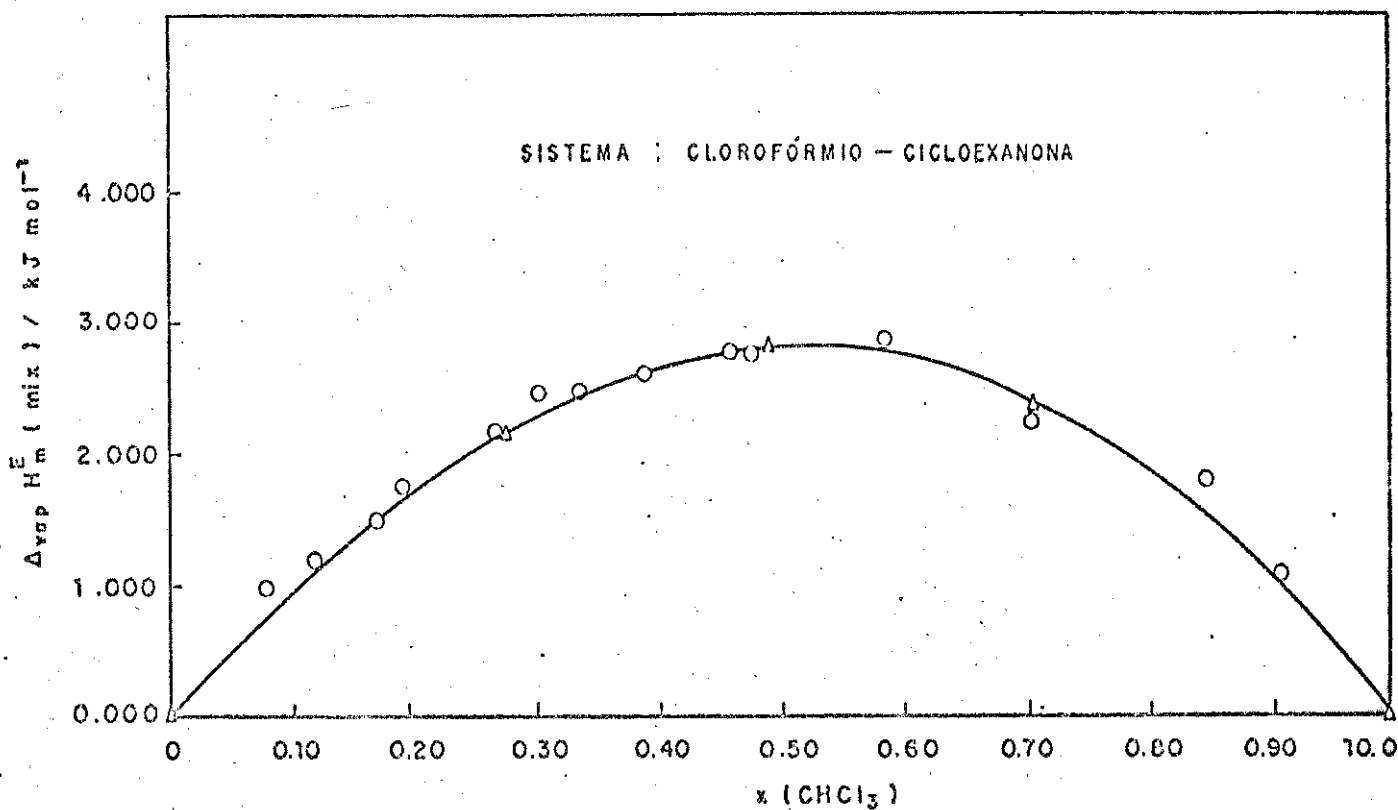


Figura (4.4.2) - Entalpia de vaporização excedente do sistema clorofórmio e cicloexanona.

4.5. SISTEMA CLOROFÓRMIO-CICLOEXANO

Também, obteve-se para este sistema os resultados mencionados nas tabelas (4.5.1) e (4.5.2), de forma resumida, os dados e equações foram: $\Delta_{\text{vap } m} H(C_6H_{12}) = (32,55 \pm 0,44) \text{ kJ mol}^{-1}$ [média $\pm$ desvio padrão de 5 determinações. Valor da literatura⁶⁶: $(33,0 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$].

$$\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = 32,59 - 5,05x + 6,00x^2 - 3,98x^3 \quad (4.5.1)$$

(39 determinações, $\delta = 0,12 \text{ kJ mol}^{-1}$, correspondendo a $\sim 0,4 \%$ para $x = 0,5$). Para $x = 0,5$ obtem-se $\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix}) = 31,07 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta_{\text{vap } m} H^E(\text{mix}) / \text{kJ mol}^{-1} = - 2,05x + 6,00x^2 - 3,98x^3 \quad (4.5.2)$$

($\delta = 0,10 \text{ kJ mol}^{-1}$, correspondendo a $\sim 500 \%$ para $x = 0,5$). A partir das equações (4.5.1) e (4.5.2) obtem-se a equação (4.5.2).

Na figura (4.5.1) tem-se o diagrama $[\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix}), x]$, cuja curva foi traçada de acordo com a equação (4.5.1). Os valores correspondentes de $\Delta_{\text{vap } m} H^E(\text{mix})$ foram muito pequenos [vide tabelas (4.5.1) e (4.5.2)], geralmente menores que o próprio δ , daí não se apresentar o respectivo diagrama $[\Delta_{\text{vap } m} H^E(\text{mix}), x]$.

O interesse no estudo deste sistema é que o mesmo serve de comparação com os sistemas clorofórmio-cicloexanona e clorofórmio-acetona.

Tabela (4.5.1) - Resultados da vaporização do sistema clorofórmio e cicloexano a 298,2 K (1^o grupo).

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap m}} H^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
0	84,16	31,88	
		32,34	
		32,73	0
		32,81	
		32,97	
$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{C}_6\text{H}_{12}) = (32,55 \pm 0,44) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$			
0,262	93,39	31,18	- 0,58
		31,31	- 0,45
		31,69	- 0,07
		32,01	0,25
		32,32	0,56
$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) = (31,70 \pm 0,48) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$			
0,498	101,70	30,49	- 0,57
		30,76	- 0,30
		31,07	- 0,01
		31,35	0,29
$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix}) = (30,92 \pm 0,37) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$			

continua

continuação

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
		29,80	- 0,94
0,603	105,40	30,56	- 0,18
		31,01	0,27
		31,28	0,54
$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix}) = (30,66 \pm 0,65) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$			

		28,85	
		28,97	
		28,99	
		29,00	
1	119,38	29,62	0
		29,74	
		29,90	
		30,44	
		30,44	
$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{CHCl}_3) = (29,55 \pm 0,63) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$			

(a) média $\pm$ desvio padrão da média.

Tabela (4.5.2) - Resultados da vaporização do sistema clorofórmio e cicloexano a 298,2 K (2º grupo).

$x(\text{CHCl}_3)$	$M(\text{mix})/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$
0,074	86,77	32,30	- 0,03
0,121	88,43	32,14	- 0,05
0,272	93,74	31,61	- 0,12
0,314	95,21	31,67	0,06
0,355	96,66	31,40	- 0,08
0,453	100,12	31,20	0,01
0,491	101,46	30,95	- 0,13
0,573	104,34	30,67	- 0,16
0,753	110,67	30,34	0,05
0,832	113,50	29,97	- 0,08
0,910	116,20	29,86	0,04
0,961	118,05	29,77	0,10

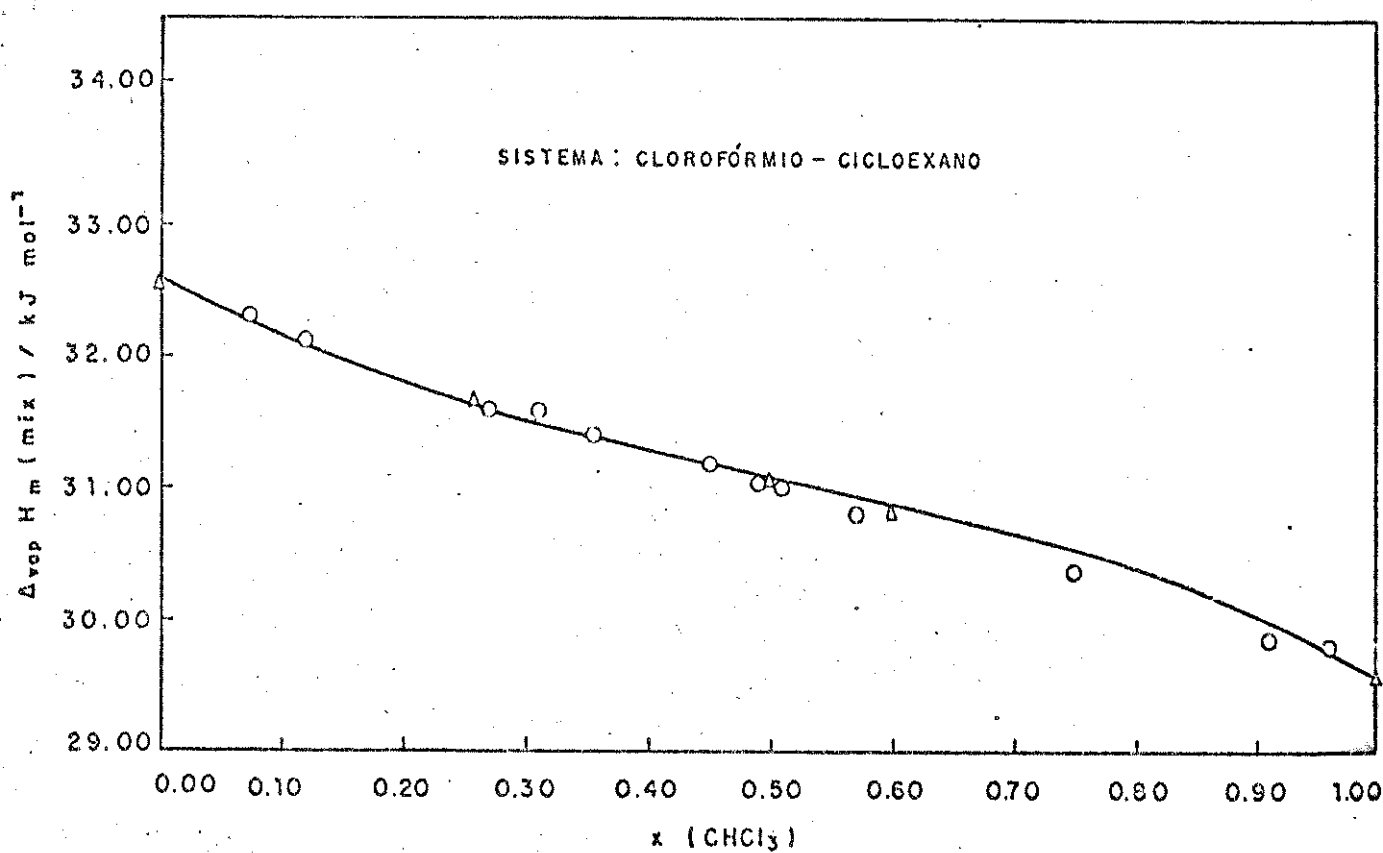


Figura (4.5.1) - Entalpia de vaporização do sistema clorofórmio e cicloexano.

4.6. ÁCIDO ACÉTICO

Esta substância pura foi também vaporizada, obtendo-se os resultados mostrados na tabela (4.6.1). Neste caso, foi seguida a seguinte sistemática experimental: o ácido foi manipulado com auxílio de um tubo capilar, munido de uma mini përa de Teflon, através do qual a substância foi introduzida diretamente no vaso calorimétrico (não no interior da célula, como nos casos anteriores). Aqui, para cada experimento foram feitas duas calibrações elétricas (nos casos anteriores, foi feita apenas uma calibração): uma antes do processo de vaporização da amostra, e a outra depois, verificando-se que as relações entre o efeito Joule da calibração e a área do sinal correspondente eram iguais dentro do erro experimental já estabelecido. Isto foi feito para se ter um dado mais seguro, uma vez que a resistência de calibração é removida no processo de vaporização. Neste tipo de calorímetro o resultado da medida independe da capacidade calorífica do vaso calorimétrico⁴¹.

Tabela (4.6.1) - Resultados da vaporização do ácido acético
a 298,2 K.

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 10^3 / \text{mol}$	q_p / J	$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{CH}_3\text{COOH}) / \text{kJ mol}^{-1}$
1,364	48,843	35,81
1,247	44,666	35,82
1,591	57,621	36,22
1,523	55,527	36,46
1,317	48,023	36,47
0,291	10,765	36,99
1,107	41,142	37,16
1,507	56,695	37,62
1,543	58,097	37,65
1,109	42,051	37,92

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{CH}_3\text{COOH}) = (36,81 \pm 0,77) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

(a) média $\pm$ desvio padrão da média.

Confrontando-se este valor (média $\pm$ desvio padrão de 10 medidas) com os valores da literatura: $39,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁷; $40,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁸; $42,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁹ (sendo esses valores obtidos a partir de dados de pressão de vapor) e $(52,3 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ ³⁷ (obtido a partir de dados de pressão de vapor do ácido = vapor ideal). Desta forma, percebe-se nitidamente a discrepância entre o nosso valor e os dois últimos valores acima citados (referências 69 e 37). Porém

o nosso dado (obtido por calorimetria), é consistente dentro do erro experimental quando confrontado com os valores de McDonald, Shrader e Stull⁶⁷; e o de Stull⁶⁸. No próximo capítulo será mostrada uma discussão mais detalhada para este sistema.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

De uma maneira geral, todos os sistemas (misturas binárias) abordados neste trabalho, já foram razoavelmente estudados em outros aspectos; principalmente o do clorofórmio e acetona^{13,70-73}, o que permitem então, fazer correlações com outras grandezas conhecidas. Para uma melhor visualização e compreensão dos resultados obtidos neste trabalho, a seguir serão mostradas cinco tabelas. Os valores de $\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix})$ e $\Delta_{\text{vap } m} H^E(\text{mix})$ para as misturas binárias aqui estudadas são mostrados na tabela (5.1). Na tabela (5.2) apresenta-se os valores de $\Delta_{\text{mix } m} H(g)$, obtidos a partir da equação (1.5.3), utilizando-se valores de $\Delta_{\text{mix } m} H(l)$ da literatura. Na tabela (5.3) mostra-se as constantes A_0 , A_1 , A_2 e A_3 , e o desvio padrão do ajuste (δ) em kJ mol^{-1} [e em porcentagem para $x(\text{CHCl}_3) = 0,5$], para cada uma das equações: (4.2.1), (4.3.1), (4.4.1) e (4.5.1) que descrevem as misturas binárias aqui estudadas; e que podem ser representadas pela equação genérica: $\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix}) = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3$, sendo $x = x(\text{CHCl}_3)$. Já na tabela (5.4), informa-se as constantes A_1 , A_2 e A_3 , e o δ expresso em kJ mol^{-1} [e em porcentagem para $x(\text{CHCl}_3) = 0,5$]; para as equações: (4.2.2), (4.3.2), (4.4.2) e (4.5.2) representadas pela expressão genérica: $\Delta_{\text{vap } m} H^E(\text{mix}) = A_1x + A_2x^2 + A_3x^3$, com $x = x(\text{CHCl}_3)$. Os valores máximos para $\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix})$ e $x(\text{CHCl}_3)$ foram obtidos a partir das equações: (4.2.1), (4.3.1), (4.4.1) e (4.5.1); e são mostrados na tabela (5.5), onde o valor máximo de $x(\text{CHCl}_3)$ é confrontado com o valor do azeótropo.

Tabela (5.1) - Valores de $\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix})$ e de $\Delta_{\text{vap } m} H^E(\text{mix})$ a 298,2 K para os sistemas: clorofórmio-componente, com $x(\text{CHCl}_3) = 0,5$.

Componente	$\Delta_{\text{vap } m} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1(a)}$	$\Delta_{\text{vap } m} H^E(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1(b)}$
Acetona	$33,01 \pm 0,37$	$3,26 \pm 0,09$
Tetraidrofurano	$33,46 \pm 0,66$	$2,87 \pm 0,14$
Cicloexanona	$40,44 \pm 0,76$	$2,78 \pm 0,14$
Cicloexano	$30,92 \pm 0,37$	$- 0,02 \pm 0,10$

(a) média $\pm$ desvio padrão da média.

(b) de cima para baixo, calculados a partir das equações:

(4.2.2), (4.3.2), (4.4.2) e (4.5.2), respectivamente.

Tabela (5.2) - Valores de $\Delta_{\text{mix } m} H(\text{g})$ a 298,2 K, para $x(\text{CHCl}_3) = 0,5$

Sistema	$\Delta_{\text{mix } m} H(\text{g})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{mix } m} H(\text{l})/\text{kJ mol}^{-1}$
clorofórmio-acetona	$1,42 \pm 0,8^*$	$- 1,84^{73}$
clorofórmio-tetraidrofurano	$0,06 \pm 1,1^*$	$- 2,81^{74}$
clorofórmio-cicloexanona	$0,37 \pm 1,2^*$	$- 2,41^{75}$
clorofórmio-cicloexano	$0,62 \pm 0,9^*$	$- 0,62^{74}$

* (desvio) = raiz quadrada da somatória do desvio padrão da média ao quadrado, de cada termo entálpico envolvido no ci clo apresentado na seção 1.5..

Tabela (5.3) - Constantes e desvio padrão do ajuste, δ , para as equações de $\Delta_{\text{vap}} H_m^{\text{E}}(\text{mix})$ dos sistemas: clorofórmio-componente a 298,2 K.

Componente	Constantes				δ	
	A_0	A_1	A_2	A_3	kJ mol^{-1}	% ($x=0,5$)
Acetona	29,94	8,73	-1,39	-7,73	0,13	~ 0,3
Tetraidrofurano	31,38	2,75	9,09	-13,71	0,20	~ 0,4
Cicloexanona	45,36	-5,42	-8,86	-1,51	0,33	~ 0,3
Cicloexano	32,59	-5,05	6,00	-3,98	0,12	~ 0,4

Tabela (5.4) - Constantes e desvio padrão do ajuste, δ , para as equações de $\Delta_{\text{vap}} H_m^{\text{E}}(\text{mix})$ dos sistemas: clorofórmio-componente, a 298,2 K.

Componente	Constantes			δ	
	A_1	A_2	A_3	kJ mol^{-1}	% ($x=0,5$)
Acetona	9,14	- 1,39	- 7,73	0,09	~ 3
Tetraidrofurano	4,63	9,09	- 13,71	0,14	~ 3
Cicloexanona	10,37	- 8,86	- 1,51	0,14	~ 4
Cicloexano	- 2,05	6,00	- 3,98	0,10	~ 500

Tabela (5.5) - Valores máximos de $\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})$ e de $x = x(\text{CHCl}_3)$ a 298,2 K para os sistemas: clorofórmio-componente.

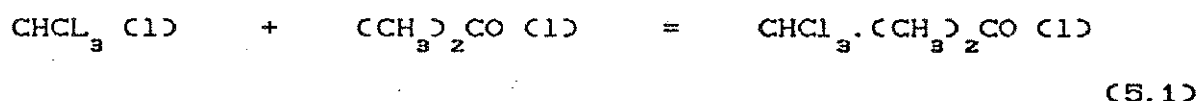
Componente	$x(\text{CHCl}_3)$	$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})/\text{kJ mol}^{-1}$	Azeótropo
Acetona	0,556	33,04	337,7 K; $x = 0,655$ ⁷⁶
Tetraidrofurano	0,561	33,36	339,2 K; $x = 0,655$ ⁷⁷
Cicloexanona	0,426	41,33	não encontrado
Cicloexano	-	-	não forma ⁷⁷

Através dos diagramas [$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})$, x] mostrados nas figuras (4.2.1) e (4.3.1), observa-se uma certa assimetria para valores maiores de $\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})$ na parte mais rica em clorofórmio, ou seja, na parte em que há o azeótropo [o sistema clorofórmio e acetona, apresenta um azeótropo de máximo a 337,7 K com $x(\text{CHCl}_3) = 0,655$ ⁷⁶. Já o clorofórmio e tetraidrofurano a 339,2 K com $x(\text{CHCl}_3) = 0,655$ ⁷⁷]. Nota-se também, que nos diagramas [$\Delta_{\text{vap m}} H^E(\text{mix})$, x] apresentados nas figuras (4.2.2) e (4.3.2), ainda se mantém a assimetria observada nas figuras (4.2.1) e (4.3.1). Já o diagrama [$\Delta_{\text{vap m}} H(\text{mix})$, x] do sistema clorofórmio e cicloexanona [vide figura (4.4.1)], apresenta uma razoável simetria, a qual fica mais evidente no diagrama [$\Delta_{\text{vap m}} H^E(\text{mix})$, x] da figura (4.4.2). E a figura (4.5.1), cujo diagrama descreve o sistema clorofórmio e cicloexano, como era de se esperar a curva em questão é semelhante a de uma reta, em cujas extremidades, encontra-se a $\Delta_{\text{vap m}} H$ de cada

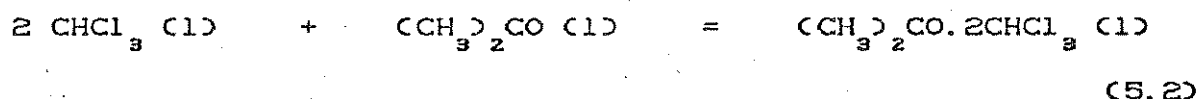
componente da mistura. O sistema clorofórmio e cicloexano não forma azeótropo⁷⁷; e para o sistema clorofórmio e cicloexanona, este dado não foi encontrado, na literatura. Obviamente, com base apenas nas observações das curvas dos diagramas acima discutidos, fica difícil estabelecer critérios rigorosos para interpretar o comportamento das misturas, descritas pelas equações: (4.2.1), (4.2.2), (4.3.1), (4.3.2), (4.4.1), (4.4.2), (4.5.1) e (4.5.2). A função $\Delta_{\text{vap } m}^E(\text{mix})$ parece então não ser viável para descrever quantitativamente esses sistemas, devido ao pequeno valor da mesma e o seu erro grande [vide tabela (5.1)]. Porém, qualitativamente $\Delta_{\text{vap } m}^E(\text{mix})$ indica uma interação.

Pelos valores de $\Delta_{\text{mix } m}^H(\text{g})$ mostrados na tabela (5.2), e considerando-se o erro experimental, verifica-se que o balanço energético apresentado na seção (1.5.) se fecha razoavelmente bem para todos os sistemas, exceto para o clorofórmio e acetona, para o qual a $\Delta_{\text{mix } m}^H(\text{g})$ é relativamente superior aos demais e positiva; isto deve-se basicamente a complexidade do próprio sistema, fato este bem caracterizado por Campbell e Kartzmark⁷⁸, o que conduz a erro experimental considerável. Ainda com relação a $\Delta_{\text{mix } m}^H(\text{g})$, através da tabela (5.2), nota-se que os valores desta quantidade (exceto para o sistema: clorofórmio-acetona) são muito pequenos, já os desvios são grandes, indicando que em fase gasosa a mistura está bastante dissociada. Desta maneira, conclui-se que cada um dos sistemas mostrados na tabela (5.1), quando mistura na fase gasosa, se comporta como uma mistura sem formação da ligação de hidrogênio.

Para ilustrar o tratamento para misturas, tomaremos como referência o sistema clorofórmio e acetona. Este sistema, que se afasta bastante da idealidade (na fase líquida), pode ser tratado como uma mistura ideal com mais de dois componentes, ou seja, todos os desvios da idealidade são atribuídos a formação de adutos entre a acetona e o clorofórmio. Kearns⁷¹, Morcom e Travers¹³ consideraram os equilíbrios abaixo, em fase líquida a 298 K:



com $K_1^\ominus = 0,967$ e $\Delta H_m^\ominus(\text{associação}) = -10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$;



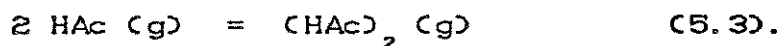
com $K_2^\ominus = 1,2$ e $\Delta H_m^\ominus(\text{associação}) = -13,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. E no caso então, seria um sistema ideal de quatro componentes. Campbell e Kartzmark⁷⁸, na busca de evidências para a formação da ligação de hidrogênio para as misturas de clorofórmio com acetona, mostraram que tal sistema forma dois eutéticos: um a 167 K e $x[(\text{CH}_3)_2\text{CO}] = 0,5$, o que indica que o aduto $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \dots \text{HCCl}_3$ existe no estado sólido, embora esteja completamente dissociado no estado líquido. Aqui, mais uma vez, reflete a complexidade deste sistema, onde Campbell e Kartzmark⁷⁸ discordam dos equilíbrios [equações (5.1) e (5.2)] propostos por Kearns⁷¹, e Morcom e Travers¹³. No entanto,

Jackman⁷⁹ e Roberts⁸⁰, através de evidências espectroscópicas (estudos de ressonância magnética nuclear, RMN) afirmam que a interação clorofórmio e acetona é de composição equimolar, ou seja, forma aduto de estequiometria 1:1 [vide equação (5.1)]. Já Bell e Snider²¹, também através de RMN, consideram mais provável a formação simultânea de adutos de estequiometrias 1:1 e 2:1 [vide equações: (5.1) e (5.2)].

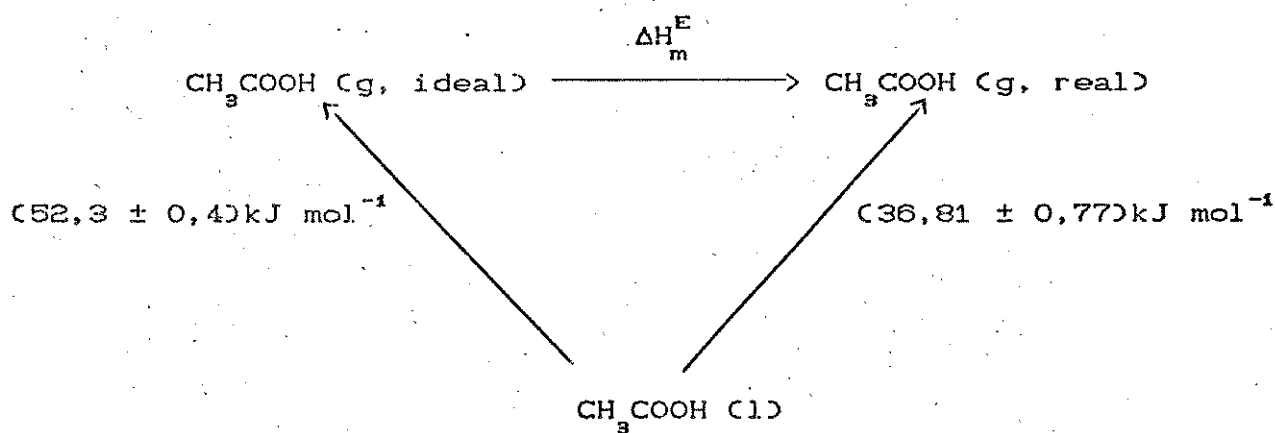
No ciclo termodinâmico apresentado na seção 1.5., a mistura gasosa $[xA, (1-x)B]$ (g) é indefinida quanto as espécies presentes, ou seja, quanto de A, B, A.B, etc existe em fase gasosa. Campbell, Kartzmark e Chatterjee⁸¹ estudaram o sistema clorofórmio e acetona, e a partir dos dados obtidos (pressão de vapor e coeficientes de fugacidade) é possível estimar a fração α de moléculas associadas (considerando apenas o aduto de estequiometria 1:1). Assim, para $x = x(\text{CHCl}_3) = 0,5$, calculamos $\alpha = 0,090$ (9,0 % de associação). Ou seja, a concentração do aduto é baixa.

Da mesma maneira pode-se tratar o caso do ácido acético. Johnson e Nash⁸² verificaram, através de medidas de densidade de vapor, que além da forma dímera, há também a forma trímica. Neste caso, o efeito das interações intermoleculares é diferente de zero. A partir dos dados de constantes de dimerização e temperaturas correspondentes, obtidos por Frurip, Curtiss e Blander⁸³, foi possível estimar a fração α de moléculas de dímeros existente no vapor de ácido acético. Para simplificar considerou-se o vapor do ácido igual a uma mistura de monômeros $[\text{HAc}]$ e de dímeros $[(\text{HAc})_2]$, cujo equilíbrio pode ser representado

por

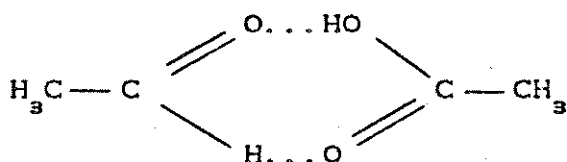


Assim determinou-se $\alpha = 0,795$, ou seja, aproximadamente 80 % da composição do ácido acético na fase de vapor, corresponde a forma dímera. Talvez este fato, somado a correção do gás para pressão de 1 atm, justifique a discrepância entre o nosso valor de $\Delta_{\text{vap m}}^{\text{H}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ e o de Cox e Pilcher³⁷, que corrigem o valor experimental para o caso do vapor de ácido acético ser ideal. Como já foi mencionado antes, nosso dado é concordante com o valor $39,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ dentro do erro experimental. Uma estimativa do desvio da idealidade para este ácido na fase gasosa $[\text{CH}_3\text{COOH (g)}]$ foi possível através do ciclo:



sendo ΔH_m^E = "entalpia molar excedente". Pela lei de Hess, $\Delta H_m^E = - (15,5 \pm 1,1) \text{ kJ mol}^{-1}$. E a variação de entalpia envolvida na dimerização, $\Delta H_m(\text{dimerização}) = - (12,4 \pm 1,1) \text{ kJ mol}^{-1}$. Aqui,

os erros das grandezas ΔH_m^E e ΔH_m (dimerização) foram também calculados da mesma forma que os erros para $\Delta_{mix} H_m(g)$ mostrados na tabela (5.2), sendo neste caso, com base no ciclo termodinâmico envolvendo apenas o ácido em questão. Este valor de entalpia de dimerização corresponde à formação de duas ligações de hidrogênio, que a título de ilustração podem ser mostradas através do esquema:



Ou seja, $-6,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para cada uma, sendo este valor concordante com o esperado para estas ligações²⁸.

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista os objetivos propostos e os resultados obtidos, este trabalho pode ser resumido nos seguintes pontos:

- 1) Observando-se os dados da tabela (4.2), verifica-se que as medidas de vaporização mostraram-se suficientemente precisas.
- 2) Nos sistemas estudados, nem todos resultados obtidos foram precisos como se pretendia inicialmente, como pode ser visto na tabela (5.2), na qual observa-se pequeno valor de $\Delta_{\text{mix}} H_m (g)$ ao passo que o erro correspondente é grande. No caso do ácido acético encontrou-se resultado viável. Talvez em sistemas com interações mais fortes, esta técnica (calorimetria) seja interessante.
- 3) Observando-se também as tabelas (5.1), (5.3) e (5.4) verifica-se que o erro do ajuste para $\Delta_{\text{vap}} H_m^E(\text{mix})$ é bem maior que o de $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{mix})$ para o mesmo sistema. Daí, neste caso, a função excedente não nos parece viável para descrever quantitativamente tais sistemas.

Portanto, com base nos pontos acima, é nossa crença que os dados termoquímicos obtidos neste trabalho e as equações propostas, descrevem com razoável precisão o sistema correspondente. E como já foi mencionado, cada um dos sistemas (misturas binárias) quando na fase gasosa, praticamente não deve apresentar concentração apreciável do aduto; e é difícil supor que esta afirmação não seja verdadeira, visto que o nosso erro experimental para cada

componente das misturas foi menor que o da literatura para o componente correspondente. Assim esses resultados contribuem para os objetivos propostos, pelo menos de forma qualitativa.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units; Pure Appl. Chem. (1979) 51, 1.
2. Notation for states and processes, significance of the word standard in Chemical Thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions; Pure Appl. Chem. (1982) 54, 1239.
3. Guggenheim, E. A.; "Mixtures"; Clarendon Press, Oxford (1952).
4. Prigogine, I.; "The Molecular Theory of Solutions"; North-Holland, Amsterdam (1957).
5. Fredenslund, Aa.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.; "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC"; Elsevier, Amsterdam (1977).
6. Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L.; "Liquids and Liquid Mixtures"; 3rd ed.; Butterworth Scientific, London (1982).
7. Acree Jr., W. E.; "Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions"; Academic Press, New York (1984).

8. Prausnitz, J. M.; Lichtenhaler, R. N.; Azevedo, E. G.; "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria"; 2nd ed.; Prentice-Hall Inc.; Englewood Cliffs, New Jersey (1986).
9. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K.; "The Properties of Gases and Liquids"; 4rd ed.; McGraw-Hill, New York (1987).
10. Sokolovskii, A. E.; Baev, A. K.; Izv. Akad. Nauk BSSR; (1985) no. 5, 112.
11. Podkovyrov, A. I.; Baev, A. K.; Tsvetkov, V. G.; Karataev, E. N.; Gatilov, M. Yu.; Zorin, A. D.; J. General Chem. (1991) 61 no 1, 37.
12. Hirobe, H.; J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo (1925) 1, 155.
13. Morcom, K. W.; Travers, D. N.; Trans. Faraday Soc. (1965) 61, 230.
14. Gutmann, V.; Rev. Inorg. Chem. (1991) 11, 295.
15. McGlashan, M. L.; J. Chem. Educ. (1963) 40 no 10, 516.
16. Gutmann, V.; "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions"; Plenum Press, New York (1979).

36. Ramos, J. J. M.; Dionísio, M. S.; Gonçalves, R. C.; Diogo, H. P.; Can. J. Chem. (1988) 66, 2894.
37. Cox, J. D.; Pilcher, G.; "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds"; Academic Press, London (1970).
38. Majer, V.; Svoboda, V.; Pick, J.; "Heats of Vaporization of Liquids"; Elsevier, Amsterdam (1989).
39. Svoboda, V.; Collect. Czech. Chem. Commun. (1991) 56 no. 7, 1400.
40. Adamson, A. W.; Manes, M.; J. Chem. Educ. (1984) 61, 590.
41. Simoni, J. de A.; "Projeto, Construção e Utilização de Um Calorímetro Isotérmico de Labirinto"; Tese de Doutorado; IQ-UNICAMP (1985).
42. Simoni, J. de A.; Chagas, A. P.; "An Isothermal Labyrinth Flow Calorimeter with Thermistors"; Thermochimica Acta (1987) 115, 31.
43. Wormald, C. J.; Lewis, K. L.; Mosedale, S.; J. Chem. Thermodyn. (1977) 9, 27.

52. International Union of Pure and Appl. Chem.; "Experimental Thermodynamics"; vol. 2; Butterworths, London (1973).
53. Wadsö, I.; Acta Chem. Scand. (1960) 14, 566.
54. Morawetz, E.; Sunner, S.; Acta Chem. Scand. (1963) 17, 473.
55. Morawetz, E.; Acta Chem. Scand. (1968) 22, 1509.
56. Newshan, D. M. T.; Mendez-Lecanda, E. J.; J. Chem. Thermodynamics (1982) 14, 291.
57. Guthrie, J. P.; Can. J. Chem. (1986) 64, 635.
58. Hoffman, T.; Domńska, U.; J. Solution Chem. (1988) 17 no. 5, 237.
59. Ortega, J.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1988) 92, 1146.
60. McGlashan, M. L.; Rastogi, R. P.; Trans. Faraday Soc. (1958) 54, 496.
61. Dolezalek; Z. Physik. Chem. (1908) 64, 727.

80. Roberts, J. D.; "Nuclear Magnetic Resonance"; McGraw-Hill Book Co., New York (1959).
81. Campbell, A. N.; Kartzmark, E. M.; Chatterjee, R. M.; Can. J. Chem. (1966) 44, 1183.
82. Johnson, E. W.; Nash, L. K.; J. Am. Chem. (1950) 72, 547.
83. Frurip, D. J.; Curtiss, L. A.; Blander, M.; J. Am. Chem. Soc. (1980) 102 no. 8, 2610.