

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

SAMARA STORION BITTENCOURT

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DE PROPRIEDADES
VOLUMÉTRICAS DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS CONTENDO
ACETONITRILA E AMINAS A DIFERENTES TEMPERATURAS E À PRESSÃO
ATMOSFÉRICA**

São Bernardo do Campo

2011

SAMARA STORION BITTENCOURT

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DE PROPRIEDADES
VOLUMÉTRICAS DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS CONTENDO
ACETONITRILA E AMINAS A DIFERENTES TEMPERATURAS E À PRESSÃO
ATMOSFÉRICA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Centro Universitário da FEI, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, orientado pelo Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôres.

São Bernardo do Campo

2011



Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGE- 10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Samara Storion Bittencourt

Matrícula: 209132-0

Título do Trabalho: Estudo Experimental e Modelagem de Propriedades Volumétricas de Soluções Líquidas Binárias Contendo Acetonitrila e Aminas a Diferentes Temperaturas e à Pressão Atmosférica.

Área de Concentração: Sistemas da Mobilidade

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres

ORIGINAL ASSINADA

Data da realização da defesa: 31 / Março / 2011

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

São Bernardo do Campo, 31 / Março / 2011.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres

Ass.: _____

Prof.^a Dr.^a Maristhela Passoni de Araújo Marin

Ass.: _____

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

A Deus, o criador de todas as coisas,
aquele que era, o que é e o que há de vir.

AGRADECIMENTOS

Agradeço e dou Glórias a Deus pelo cuidado comigo em me conduzir na finalização deste trabalho. Aos meus pais pelo incentivo. Ao meu marido pelas orações e apoio.

Agradeço também a todos aqueles que contribuíram para a realização dos dados experimentais, Heloisa Hoga e Mario (CLQ).

Em especial, agradeço ao Professor Doutor Ricardo Belchior Tôrres, pela oportunidade de mais essa realização na minha vida profissional.

O profundidade das riquezas, tanto da sabedoria, como da ciência de Deus!

Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis os seus caminhos!

Porque quem compreendeu a mente do Senhor? ou quem foi seu conselheiro?

Ou quem lhe deu primeiro a ele, para que lhe seja recompensado?

Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente. Amém.

Romanos 11:33-36

RESUMO

Neste estudo, dados de densidade de soluções líquidas binárias de acetonitrila + *n*-propilamina, ou + *n*-butilamina, ou + di-*n*-propilamina, ou + di-*n*-butilamina, ou + *t*-butilamina, ou + trietilamina foram determinada em toda faixa de composição nas temperaturas de (293,15, 298,15, 303,15 e 308,15) K e à pressão atmosférica. As densidades foram determinadas usando a técnica de densitometria de oscilação usando um densímetro de oscilação mecânica (Modelo DMA 4500) fabricado pela Anton Paar. Os resultados experimentais das densidades foram usados para calcular o volume molar excesso, V_m^E , os quais foram correlacionados através de uma equação de Redlich-Kister. Os valores do V_m^E foram negativo para todos os sistemas estudados, exceto para o sistema de acetonitrila + di-*n*-butilamina que apresentou comportamento sigmoidal, com valores positivos para região concentrada de acetonitrila e negativo para região de baixa concentração. Para a faixa de composição entre 0,2 a 0,8 foi possível observar a interferência da temperatura no valor do V_m^E em alguns sistemas. Outras propriedades volumétricas como volume parcial molar, volume molar aparente, volume parcial molar e parcial molar excesso à diluição infinita foram calculadas a partir dos dados de V_m^E . Além disso, os dados do volume molar excesso foram usados para testar a aplicabilidade do Modelo da Solução Associada Real Estendido (Modelo ERAS), o qual foi capaz de correlacionar os resultados experimentais, exceto para o sistema contendo acetonitrila + di-*n*-propilamina.

Palavras-chave: Propriedades volumétricas. Acetonitrila. Aminas. Modelo ERAS.

ABSTRACT

In this study, data of density of binary liquid mixtures of acetonitrile + *n*-propylamine, or + *n*-butylamine, or + di-*n*-propylamine, or + di-*n*-butylamine, or + *t*-butylamine, or + triethylamine have been determined in whole composition range at temperatures of (293,15, 298,15, 303,15 and 308,15) K and at atmospheric pressure. The densities were determined using a vibrating-tube densimeter produced by Anton Paar (Model DMA 4500). The experimental results of the densities were used to calculate the volume molar excess V_m^E , and correlated through an equation of Redlich-Kister. The V_m^E was negative for all of the studied systems, except for the acetonitrile + di-*n*-butylamine system that presented behavior sigmoid with positive values for concentrated area of acetonitrile and negative for area of low concentration. For the composition range between 0,2 to 0,8 was possible to observe the interference of the temperature in the value of some systems. Other properties volumétricas as volume partial molar, volume apparent molar, volume partial molar and partial molar excess to the infinite dilution were calculated starting from data of volume molar. Moreover, the V_m^E was used to test the applicability of the Extended Real Associated Solution model (ERAS) which was capable to correlate the experimental results, except for the system containing acetonitrile + di-*n*-propylamine.

Keywords: Volumetric properties. Acetonitrile. Amines. ERAS Modelo.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fórmula química e estrutural das aminas e acetonitrila	22
Tabela 2 - Densidades dos componentes puros a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	47
Tabela 3 - Coeficientes A_j da equação (6.2) para o volume molar excesso a diferentes temperaturas.....	53
Tabela 4 – Volume Volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita das acetonitrila nas aminas à diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	65
Tabela 5 – Volume Volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita das aminas na acetonitrila à diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.	66
Tabela 6 - Propriedades e parâmetros dos componentes puros a $T = 298,15$ K: Constante de associação, K ; pressão característica, P^* ; volume molar, V ; volume característico, V^* ; coeficiente de expansão térmica, β ; compressibilidade isotérmica, κ ; relação área/volume, S	67
Tabela 7 - Parâmetros de interação do modelo ERAS para soluções binárias de Acetonitrila + Aminas a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	67

LISTA DE TABELAS DO APÊNDICE

Tabela A1 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	79
Tabela A2 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	80
Tabela A3 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	81
Tabela A4 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	82
Tabela A5 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	83
Tabela A6 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	84
Tabela A7- Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	85
Tabela A8 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	86
Tabela A9 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-propilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	87
Tabela A10 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ d-n-propilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	88
Tabela A11 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-propilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.....	89

Tabela A12 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ d-n-propilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	90
Tabela A13 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-butilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	91
Tabela A14 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	92
Tabela A15 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-butilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	93
Tabela A16 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-butilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	94
Tabela A17- Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	95
Tabela A18 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	96
Tabela A19 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	97
Tabela A20 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	98
Tabela A21- Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	99
Tabela A22 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	100
Tabela A23 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	101

Tabela A24 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.	102
Tabela A25 - Massa molar e densidade dos componentes puros para diferentes temperatura.	108
Tabela A26 - Valores da densidade das soluções para os diferentes sistemas a diferentes composições e temperaturas.	108
Tabela A27 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.....	109
Tabela A28 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-propilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.....	110
Tabela A29 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.	111
Tabela A30 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.	112
Tabela A31 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.	113
Tabela A32 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.	114
Tabela A33 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.	115
Tabela A34 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-propilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas..	116
Tabela A35 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.	117

Tabela A36 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas. 118

Tabela A37 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas. 119

Tabela A38 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas. 120

Tabela A39 - Valores calculados da incerteza do volume molar excesso para as diferentes composições e temperaturas. 121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tubo oscilador do Densímetro DMA 4500.	49
Figura 2 - Densímetro de Oscilação Mecânica da Anton Paar (Modelo DMA 4500)	51
Figura 3 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) n\text{-propilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K.	54
Figura 4 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) di\text{-propilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K.	55
Figura 5 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) n\text{-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K.	55
Figura 6 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) di\text{-n-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K.	56
Figura 7 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) tri\text{-etilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K.	56
Figura 8 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) t\text{-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K.	57
Figura 9 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) propilamina\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K.. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).	58
Figura 10 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) di\text{-n-propilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).	58
Figura 11 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) n\text{-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).	59

Figura 12 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308,15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).....59

Figura 13 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308,15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2). 60

Figura 14 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\bigcirc$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308,15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2)..... 60

Figura 15 - Volume molar excesso em função da temperatura a $(x = 0,5)$: $+$, $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$; $\blacksquare$, $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$; $\circ$, $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$; $\bullet$, $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-propilamina}\}$; $*$, $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$; $\diamond$, $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ 62

Figura 16 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n- propilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\bigcirc$, Experimental; $(- - -)$ Contribuição física; $(- - -)$ Contribuição química; $(- - -)$ Modelo ERAS. 68

Figura 17 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ n- butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\bigcirc$, Experimental; $(- - -)$ Contribuição física; $(- - -)$ Contribuição química; $(- - -)$ Modelo ERAS..... 68

Figura 18 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-propilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\bigcirc$, Experimental; $(- - -)$ Contribuição física; $(- - -)$ Contribuição química; $(- - -)$ Modelo ERAS. 69

Figura 19 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\bigcirc$, Experimental; $(- - -)$ Contribuição física; $(- - -)$ Contribuição química; $(- - -)$ Modelo ERAS. 69

Figura 20 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\bigcirc$, Experimental; $(- - -)$ Contribuição física; $(- - -)$ Contribuição química; $(- - -)$ Modelo ERAS. 70

Figura 21 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\bigcirc$, Experimental; $(- - -)$ Contribuição física; $(- - -)$ Contribuição química; $(- - -)$ Modelo ERAS. 70

LISTA DE SIMBOLOS

M	grandeza extensiva qualquer
T	temperatura, K
P	pressão, MPa
U	energia interna, J
S	entropia, relação área volume , JK ⁻¹
A	energia livre de Helmholtz, J
n	número de moles
G	energia livre de Gibbs, J
H	entalpia , J
V	volume, m ³
$\overline{M}$	grandeza parcial molar
M_ϕ	grandeza molar aparente
R	constante do gases, Jmol ⁻¹ K ⁻¹
x	fração molar
C_p	capacidade calorífica, JK ⁻¹
μ	momento dipolo, D
α_i, β	expansão térmica, J
K	constante de associação
ΔV^*	volume reacional de formação de hidrogênio, cm ³ mol ⁻¹
χ_{AB}	parâmetro de interação física
η	viscosidade, Pa s
ΔG^{*E}	energia de ativação de Gibbs excesso, J
$\tilde{P}$	grandezas reduzidas para a pressão P
$\tilde{V}$	grandezas reduzidas para o volume
$\tilde{T}$	grandezas reduzidas para a temperatura
ϕ_{A1}	fração volumétrica do monômero A

ϕ_{B1}	fração volumétrica do monômero B
Θ	fração superficial
κ_i	coeficiente de compressibilidade, $\text{m}^2 \text{N}^{-1}$
γ_i	coeficiente de atividade
μ_i	potencial químico, Jmol^{-1}

Sobrescrito

E	grandeza excesso
o	componente puro
*	grandeza característica
oo	diluição infinita

Subscrito

m	grandeza molar
1	componente 1
2	componente 2
A	componente A
B	componente B
F	contribuição física
Q	contribuição química

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Relevância do Tema	19
1.2 Objetivos.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Acetonitrila e aminas alifáticas.....	21
2.2 Estudos de propriedades volumétricas de misturas líquidas binárias contendo acetonitrila e aminas	23
2.3 Estudos de propriedades volumétricas de misturas líquidas binárias contendo acetonitrila e outros compostos químicos.....	23
2.4 Estudos de propriedades volumétricas de misturas líquidas binárias contendo aminas e outros compostos químicos	27
3 FORMALISMO TERMODINÂMICO	33
3.1 Funções excesso	33
3.2 Grandezas parciais molares	35
3.3 Volume molar e parcial molar excesso em soluções diluídas	38
3.4 Volume molar aparente	38
4 MODELAGEM	42
4.1 Contribuição física (teoria de Flory)	42
4.2 Contribuição Química.....	43
4.3 Equações do modelo ERAS.....	43
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
5.1 Reagentes.....	47
5.2 Densímetro de oscilação mecânica.....	48
5.3 Metodologia.....	50
5.4 Procedimento experimental	50
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
7 CONCLUSÕES	71

1 INTRODUÇÃO

1.1 Relevância do Tema

O estudo de grandezas excesso é um tema clássico na termodinâmica química de soluções. Embora o termo “grandezas excesso” tenha sido introduzido no começo da década de 40, o assunto tem sido extensivamente estudado na literatura. A razão para isso consiste no fato do conhecimento do comportamento de grandezas termodinâmicas de soluções na fase líquida ser de grande importância dentro da indústria química devido à frequência com que elas são usadas nos projetos de processos químicos. Além disso, grandezas como densidade e propriedades volumétricas são de grande interesse para compreender as possíveis interações intermoleculares presentes nos sistemas estudados.

As grandezas excesso expressam a extensão para a qual uma solução real desvia da idealidade e assim representam o excesso positivo ou negativo em relação a uma solução ideal considerada como referência.

O avanço tecnológico nas medidas de densidades com grande precisão intensificou o estudo de grandezas volumétricas. Dentre as grandezas excesso, o volume excesso, o qual pode ser obtido a partir de dados de densidade, é de grande interesse para estudos uma vez que a complexidade associada ao seu comportamento juntamente com a facilidade de obtê-lo experimentalmente e com grande precisão fazem com que esta grandeza seja importante no desenvolvimento e teste de modelos e teorias de soluções.

A acetonitrila é um solvente de grande importância na indústria e um dos principais subprodutos da amoxidação do propileno, um valioso solvente de reação, especialmente na síntese de antibióticos. Quando altamente purificada encontra aplicação como solvente em cromatografia líquida de alto desempenho. As aminas alifáticas estão entre os mais importantes intermediários da indústria química e a variação de uso desses compostos é grande. Um dos mais importantes é na produção de agroquímicos (em particular os herbicidas), corantes, fármacos, surfactantes e plásticos. As aminas alifáticas são também usadas na indústria de plástico, têxtil, indústria de papel e ainda como agente anti-corrosão e em processos químicos de limpeza a gás.

1.2 Objetivos

Como uma continuação de estudos experimentais e modelagem de soluções líquidas contendo acetonitrila e aminas (TÔRRES, 1998, TÔRRES e FRANCESCONI, 2002 e 2003), o objetivo deste estudo consistiu na determinação experimental do volume molar excesso à partir de dados de densidade de soluções líquidas binárias de acetonitrila + *n*-propilamina, ou + *n*-butilamina, ou + di-*n*-propilamina, ou + di-*n*-butilamina, ou + *t*-butilamina, ou + trietilamina em toda faixa de composição a temperaturas de (293,15, 298,15, 303,15 e 308,15) K e à pressão atmosférica.

Fazendo uso do formalismo termodinâmico, outras propriedades volumétricas foram calculadas dentre elas os volumes parciais molares, volumes molares aparentes, volumes parciais molares e parciais molares excesso à diluição infinita. Os dados do volume molar excesso foram ainda usados para testar a aplicabilidade do Modelo da Solução Associada Real Estendido (Modelo ERAS).

Não foram encontrados dados experimentais de propriedades volumétricas assim como nenhuma aplicabilidade do Modelo ERAS para os sistemas estudados neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica do trabalho apresenta estudos envolvendo grandezas excessivas, sobretudo o volume molar excessivo e a aplicabilidade do Modelo ERAS para sistemas contendo acetonitrila e aminas, sistemas contendo acetonitrila e aminas com outros compostos.

2.1 Acetonitrila e aminas alifáticas

Acetonitrila ou metilcianamida ou cianometano ou etanonitrila, um composto químico com fórmula CH_3CN , é um líquido incolor miscível em água, etanol e muitos solventes orgânicos, mas imiscível em muitos hidrocarbonetos saturados. A acetonitrila é um dos principais subprodutos da amoxidação do propileno para a produção de acrilonitrila. Ela é também um valioso solvente para reação, especialmente na síntese de antibióticos e quando altamente purificada encontra aplicação como solvente em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

O maior uso da acetonitrila em síntese orgânica é na produção do malononitrilo através da reação com o cloreto cianogênio. Outra aplicação inclui a síntese do trimetil-ortoacetato e acetamidina hidrocloreídrica (ULLMANN'S, 1990, v.A.17, p.366-367).

As aminas alifáticas estão entre os mais importantes intermediários da indústria química. A variação de uso desses compostos é grande. Um dos mais importantes é na produção de agroquímicos (em particular os herbicidas), corantes, fármacos, surfactantes e plásticos. As aminas alifáticas são também usadas na indústria de plástico, têxtil, indústria de papel e ainda como agente anti-corrosão e em processos químicos de limpeza a gás (ULLMANN'S, 1990, v.A.2, p.1-36)

Das alquilaminas, a etilamina é a que tem a maior demanda de produção mundial representando de 35 a 40% (excluindo a metilamina). O principal uso de monoetilamina é para produção de herbicidas. A dietilamina é usada principalmente como intermediário em processo de vulcanização. A etilamina e trietilamina tem um grande número de aplicações dentre elas a síntese de penicilina semi-sintética, cefalosporina e também na solubilização do ácido 2,4-diclorofenoxiacético e 2,4,5-triclorofenoxiacético. Outra importante aplicação

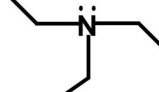
encontra-se como catalisador em processos de purificação de poliuretanas, agente anti-corrosão, na indústria têxtil e na indústria fotográfica (ULLMANN'S, 1990, v.A.2, p.9).

O consumo da polipropilamina e a isopropilamina juntas é aproximadamente equivalente ao consumo da etilamina. A monoisopropilamina é o mais importante das propilaminas e é usada particularmente na produção de agroquímicos. A dipropilamina é consumida principalmente como um material para a síntese de herbicidas. As demais propilaminas apresentam pouca importância quando comparada a monoisopropilamina e a dipropilamina (ULLMANN'S, 1990, v.A.2, p.9-10)

Dentre as butilaminas a mais importante é a di-isobutilamina, a qual é usada como o principal material do herbicida butalato. Embora a demanda da di-isobutilamina seja quase inteiramente restrita para esse uso, ela é a mais importante de todas as aminas alifáticas no mercado do Estados Unidos. Outra importante amina com quatro átomos de carbono é a t-butilamina, a qual é usada principalmente para a síntese em processos de vulcanização. Essa aplicação também constitui um importante uso para a di-butilamina. Monobutilamina é um importante intermediário da produção de plastificantes, agroquímicos e remédios. (ULLMANN'S, 1990 v.A.2, p.10).

A tabela 1 apresenta a fórmula química e estrutural da acetonitrila e das aminas usadas no presente estudo.

Tabela 1 - Fórmula química e estrutural das aminas e acetonitrila

ACETONITRILA	CH_3CN	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$
N-BUTILAMINA	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	
N-PROPILAMINA	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	
DI-N-BUTILAMINA	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	
DI-N-PROPILAMINA	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	
TERC-BUTILAMINA	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}$	
TRIETILAMINA	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	

2.2 Estudos de propriedades volumétricas de misturas líquidas binárias contendo acetonitrila e aminas

Tôrres e Francesconi (2002) determinaram indiretamente, através de medidas experimentais de densidades, o V_m^E de soluções líquidas binárias de acetonitrila + dietilamina, ou + *s*-butilamina em toda faixa de composição nas temperaturas de (288,15, 293,15, 298,15 e 303,15) K e à pressão atmosférica. Em ambos os sistemas, o V_m^E apresentou valor negativo em todas as temperaturas estudadas. Os valores de V_m^E foram usados para testar a aplicabilidade do modelo ERAS. Os resultados experimentais e os descritos pelo modelo tiveram comportamento semelhante para frações molares de aminas menores que 0,50. Uma versão simplificada do modelo ERAS, sem a contribuição química, obteve resultados similares.

Em continuidade ao trabalho realizado em 2002, Tôrres e Francesconi (2003) usaram os dados experimentais do V_m^E de soluções líquidas binárias de acetonitrila + dietilamina, ou + *s*-butilamina para testar a aplicabilidade da Teoria Prigogine-Flory-Patterson (PFP). A teoria foi capaz de reproduzir as principais características dos dados experimentais usando apenas o parâmetro de Flory's (χ_{12}). Entretanto um ajuste quantitativo entre os dados experimentais e o modelo foi somente alcançado para o sistema acetonitrila + *s*-butilamina, o qual mostrou um comportamento de V_m^E simétrico relativo a $x_1 = 0,5$.

Chaudhari e Sharirang (2002) determinaram o V_m^E de solução líquida binária com acetonitrila e dietilamina a 298,15K e a pressão atmosférica. Os autores atribuíram os valores negativos do V_m^E a associações intermoleculares entre os componentes presentes na solução.

2.3 Estudos de propriedades volumétricas de misturas líquidas binárias contendo acetonitrila e outros compostos químicos

Sandhu et al., (1986) determinaram o V_m^E de misturas binárias contendo acetonitrila e 1-alcóol (C_1 a C_5) a 308,15K e pressão atmosférica. Os valores do V_m^E apresentaram valores negativos para o sistema contendo metanol e positivo para os outros sistemas (1-butanol, etanol, 1-pentanol e 1-propanol). O V_m^E aumentou linearmente com o aumento de números de

átomos de carbono na estrutura. O comportamento do V_m^E foi justificado pelos autores como decorrente de dois tipos de interações entre os componentes: (1) as interações físicas as quais contribuíram para valores positivos de V_m^E e (2) interações químicas ou específicas as quais contribuíram para valores negativos do V_m^E . A acetonitrila contém moléculas paralelas e anti-paralelas e essas estruturas fortemente ordenada é estabilizada por interações dipolo-dipolo, enquanto os 1-alcanóis são associados através da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila. As associações diminuem com o aumento da cadeia carbônica do 1-alcanol, e o aumento do V_m^E com o aumento da cadeia carbônica implica que as interações entre acetonitrila e 1-alcanol tornam-se mais fracas.

García e Ortega (1988) determinaram o V_m^E dos sistemas binários de acetonitrila + metil-benzoato, ou + etil-benzoato, ou + *n*-propil-benzoato ou + *n*-butil-benzoato a (283,15, 293,15, 303,15, 313,15 e 323,15) K e à pressão atmosférica. Os valores de V_m^E foram positivo para todos os sistemas estudados e aumentaram com o aumento da cadeia carbônica. O efeito da temperatura teve pouca influência no comportamento do V_m^E .

Nikam et al. (1998) determinaram o V_m^E e a viscosidade excesso, $\Delta\eta$, de misturas binárias de acetonitrila + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 2-propanol, ou + butanol, ou + 2-metil-propanol ou + 2-metil-2-propanol a (298,15, 303,15, 308,15 e 303,15) K. O valor de V_m^E foi positivo para todos os sistemas, exceto para o sistema com metanol e seguiu a seguinte ordem: metanol < 1-propanol < etanol < 1-butanol. Essa ordem também foi observada em outro estudo (SANDHU et al. 1986). Os valores do V_m^E de acetonitrila com os alcoóis secundários (2-propanol 2-butanol) e terciário (terc-butil-alcool) são maiores do que os alcoóis primários (1-propanol, 1-butanol). Treszczanowicz et al. (1981) sugeriram que o V_m^E é resultante de contribuições físicas, químicas e efeitos estruturais. O valor negativo de V_m^E da mistura acetonitrila e metanol pode ser atribuída a acomodação intersticial das moléculas de acetonitrila na estrutura do metanol. Os valores positivos do V_m^E podem ser atribuídos as interações físicas e a separação dos aglomerados do álcool na presença das moléculas de acetonitrila. A acetonitrila favorece as interações dipolo-dipolo devido ao seu alto momento dipolo (3.92D). Os valores positivos do V_m^E nos sistemas de acetonitrila com etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-metilpropanol e 2-metilpropan-2-ol podem ser atribuído a

quebra das ligações de hidrogênio dos alcoóis os quais predominam sobre as interações dipolo-dipolo entre os alcanóis e as moléculas de acetonitrila.

Tu e Ku (1998) determinaram o V_m^E de misturas binárias de acetonitrila + 2-propanol ou + 1-clorobutano a (293,15, 303,15, 313,15 e 323,15) K. O valor de V_m^E foram positivo em toda a faixa de composição e explicado em termos de formação de um agregado entre os componentes presentes na solução. Conclusões semelhantes foram observadas nos trabalhos de Sandhu et al. (1986) e Palmer e Smith (1972).

Pina e Francesconi (1993) determinaram o volume molar em excesso, V_m^E , de soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + 1-heptanol, ou + 1-octanol à temperatura de (293,15, 298,15 e 313,15) K. Os valores do V_m^E de ambos os sistemas foram positivos e a magnitude do V_m^E aumentou com o aumento da cadeia carbônica do alanol. Os dados experimentais do volume molar excesso foram correlacionados com o modelo ERAS. Foi testada uma versão simplificada do modelo, sem a contribuição química e ambas versões conseguiram descrever de forma satisfatória os dados experimentais.

Tôrres et al. (2002) determinaram, a partir de medidas de densidade, o volume molar excesso de soluções líquidas binárias de acetonitrila com diclorometano, ou + triclorometano, ou + tetraclorometano à 298,15 K e à pressão atmosférica. Os valores do V_m^E apresentaram valores negativos para os sistemas estudados e foram explicados pelas possíveis ligações de hidrogênio entre as diferentes moléculas. Para os sistemas contendo acetonitrila com diclorometano e tetraclorometano as ligações de hidrogênio entre as moléculas são menos prováveis de ocorrer do que no sistema contendo acetonitrila e triclorometano. Os autores testaram a aplicabilidade do Modelo ERAS para correlacionar os valores experimentais do volume molar excesso. Para o sistema contendo diclorometano, o modelo foi capaz de correlacionar os dados experimentais. Já para os outros sistemas o modelo apresentou grandes desvios dos dados experimentais.

Tôrres et al. (2003) determinaram as densidades de soluções líquidas binárias de acetonitrila + metanol, ou + etanol, ou + propanol, ou + butanol à temperatura de (288,15, 293,15, 298,15, 303,15) K e à pressão atmosférica. Os valores negativos do V_m^E para o sistema contendo metanol podem ser atribuídos a acomodação intersticial da molécula de acetonitrila na ligação de hidrogênio do metanol. Para os sistemas contendo etanol e propanol,

o V_m^E apresentou um comportamento sigmoidal. Já para o sistema acetonitrila + 1-butanol o volume molar excesso foi praticamente positivo em toda a faixa de composição devido, possivelmente, a despolimerização das moléculas do álcool. O modelo-ERAS foi usado para correlacionar os dados experimentais e para o sistema acetonitrila + metanol, a contribuição química foi predominante. Para os demais sistemas as contribuições (químicas e físicas) foram importantes para correlacionar com os resultados experimentais.

Nain (2006) determinou o volume molar excesso, V_m^E , e os volumes parciais molares dos componentes para soluções binárias de acetonitrila + formamida (FA), ou + *n,n*-dimetilformamida (DMF), ou + *n*-metilacetamida (NMA) ou + *n,n*-dimetilacetamida (DMA) às temperaturas de (293,15, 298,15, 303,15, 308,15, 313,15, e 318,15) K e à pressão atmosférica. Os valores de V_m^E foram negativos e atribuídos a posição do grupo metila na molécula de amida e obedeceram a seguinte ordem: FA > NMA > DMA > DMF.

Tôrres et al. (2007) determinaram, a partir do volume molar excesso e fazendo uso do formalismo termodinâmico, o volume parcial molar ($\bar{V}_i$), volume parcial molar excesso ($\bar{V}_i^E$) e o volume molar aparente (V_{ϕ}) de soluções líquidas binárias de acetonitrila + alcoóis. Os volumes parciais molares à diluição infinita ($\bar{V}_i^{\infty}$) foram obtidos através da extrapolação do volume parcial molar calculado pela equação de Redlich-Kister, usando a extrapolação do volume molar aparente e através da extrapolação do volume reduzido.

Tôrres et al. (2008) determinaram as densidades de soluções líquidas binárias de acetonitrila + di-*n*-butil éter (DNBE), ou + tetrahidrofurano (THF), ou + 1,4-dioxano (DIO), ou + di-isopropil éter (DIPE) às temperaturas de (288,15, 293,15, 298,15 e 303,15) K e à pressão atmosférica. Através dos dados de densidade foi possível calcular várias grandezas volumétricas entre elas o volume molar em excesso, V_m^E , e o volume parcial molar à diluição infinita de cada componente, $\bar{V}_i^{\infty}$, utilizando três diferentes métodos. Os dados do volume molar excesso foram negativos para todos os sistemas e isso podem ser atribuídos a fortes interações químicas ou específicas entre os componentes presentes na misturas, ou a efeitos estruturais decorrentes de acomodações geométricas do volume molar e do volume livre entre os componentes. A acetonitrila apresenta interações dipolo-dipolo devido ao seu alto momento dipolo e as ligações hidrogênio entre a acetonitrila e o éter presente no sistema parecem ser desfavoráveis. Os valores de V_m^E foram utilizados para testar a aplicabilidade da

Teoria de Prigogine–Flory–Patterson (Teoria PFP) e o modelo foi capaz de reproduzir as principais características dos dados experimentais usando apenas um parâmetro.

2.4 Estudos de propriedades volumétricas de misturas líquidas binárias contendo aminas e outros compostos químicos

Kokkonen (1982) determinou o V_m^E e a H_m^E para os sistemas binários de trietilamina + *o*-xileno, ou + *m*-xileno, ou + *p*-xileno nas temperaturas de (293,15, 303,15, 313,13 e 323,15) K. Para todos os sistemas estudados os valores de V_m^E apresentaram valores negativos. Os valores menos negativos para o sistema com *m*-xileno, foram atribuído a um mais favorável acoplamento do elétrons doador do grupo metil comparado com os sistemas orto e para-xileno.

Katz e Acevedo, (1989) determinaram o V_m^E de misturas binárias de *n*-butilamina com diclorometano, triclorometano e tetraclorometano, nas temperaturas de (293,15, 298,15, 303,15 e 308,15) K e à pressão atmosférica. Para os sistemas com triclorometano e tetraclorometano, os valores negativos do V_m^E foram negativo foi atribuído a presença de fortes interações específicas com a *n*-butilamina como consequência da formação de complexo entre o elétron- π do átomo de cloro e o único par de elétron da *n*-butilamina. Para o sistema com diclorometano, o comportamento do V_m^E apresentou uma curva sigmoidal. A adição do diclorometano, o qual é polar mas não um líquido auto-associado, provoca a ruptura das ligações hidrogênio da *n*-butilamin levando a valores positivos do V_m^E . A teoria Prigogine-Flory-Patterson (PFP) foi capaz de reproduzir as principais características dos dados experimentais de V_m^E , embora quantitativamente a teoria não tenha alcançados bons resultados em todas as misturas.

Venkatesu e Prabhakara (1994) determinaram o V_m^E de sistemas binários contendo trietilamina + benzeno, ou + tolueno, ou + *o*-xileno, ou + *m*-xileno, ou + *p*-xileno ou + etilbenzeno a 308,15K e à pressão atmosférica. Para todos os sistemas o V_m^E foi negativo, exceto para a mistura trietilamina com benzeno onde o V_m^E apresentou comportamento sigmoidal com valores positivos para concentração menor que 0,2 e negativos para

concentração maior que 0,2. Nos sistemas contendo trietilamina com hidrocarbonetos aromáticos existem interações específicas do tipo elétron receptor-doador, onde o hidrocarboneto aromático se comporta como elétron doador. Os dados indicam que os valores de V_m^E diminuem com a introdução do grupo metil tanto no benzeno quanto no tolueno e do grupo etil no etil-benzeno. Consequentemente as interações do elétron acceptor apresentam um aumento nos valores de V_m^E do tolueno e etil-benzeno.

Letcher e Goldon (1996) determinaram o V_m^E de sistemas binários contendo *n*-butilamina com éteres a 298,15K. Os dados do V_m^E foram usados para testar a aplicabilidade do modelo ERAS. O V_m^E foi positivo para os sistemas contendo *n*-butilamina com dipropil éter, dibutil éter, tetrahidrofurano e 1,4-dioxano e negativo para o dietil éter. Os resultados obtidos pelo modelo mostram que os valores de V_m^E podem ser explicados pela suposição da ligação de hidrogênio entre o próton doador fraco (grupo NH) da amina e o par de elétrons não compartilhado do átomo de oxigênio do éter.

Oswal e Desai (1998) determinaram o V_m^E , e a viscosidade excesso $\Delta\eta$, de sistemas binários de *n*-propilamina + etanol, ou + propanol, ou + butanol, ou + pentanol, ou + heptanol, ou + octanol ou + decanol a 303,15 e a 313,15K. O V_m^E foi negativo para todos os sistemas estudados e foi interpretado qualitativamente considerando os seguintes efeitos: (i) contração devido a diferença de volume livre das moléculas, (ii) contração devido a formação de ligação de hidrogênio entre a amina e álcool através da ligação do tipo $\text{NH}_2\text{-OH}$ e OH-NH_2 . Oswal *et. al.* (1999) repetiram esses estudos substituindo a *n*-propilamina pela *n*-butilamina e o mesmo comportamento no V_m^E foi observado.

Oswal e Desai (2001) determinaram o volume molar excesso, V_m^E , a viscosidade excesso, $\Delta\eta$, e a energia de Gibbs de ativação excesso, ΔG^{*E} , de soluções binárias de etanol, propanol, butanol, pentanol, heptanol, octanol e decanol com di-*n*-propilamina e di-*n*-butilamina, e hexanol com di-*n*-butilamina a 303,15 e 313,15K. Os valores do V_m^E foram negativos para todos os sistemas possivelmente pela diferença nos volumes livres dos componentes presentes na solução e devido a ligações de hidrogênio entre as diaminas e os alcoóis.

González et al. (2001) determinaram o V_m^E dos sistemas binários de di-*n*-propilamina + metanol, ou + etanol, ou + propanol, ou + butanol, ou + pentanol, ou + hexanol, ou + heptanol ou + octanol à 298,15K e à pressão atmosférica. Todos os sistemas apresentaram comportamento negativo para o V_m^E indicando fortes interações específicas entre as moléculas. A curva de V_m^E foi quase simétrica com um pequeno deslocamento para a região rica em álcool (metanol e etanol) e esse deslocamento foi atribuído a diferença do tamanho da cadeia. Segundo Gonzáles et al. (2000) a dependência do V_m^E com o tamanho da cadeia do álcool é característica dos sistemas de 1-alcanóis + aminas e que as interações entre aminas e metanol são mais fortes do que com os outros alcoóis. A aplicabilidade do modelo ERAS aos sistemas estudados mostrou que o modelo foi capaz de correlacionar os dados experimentais principalmente na região de alta concentração de álcool.

González et al. (2002a) determinaram o V_m^E para os sistemas binários de di-*n*-butilamina + metanol, ou + etanol, ou + propanol, ou + butanol, ou + pentanol, ou + hexanol, ou + heptanol, ou + octanol à 298,15K e à pressão atmosférica. Todos os sistemas apresentaram comportamento negativo no V_m^E indicando fortes interações específicas entre as moléculas. Resultados semelhantes foram obtidos por González et al. (2001) para o sistema di-*n*-propilamina.

González et al. (2002b) determinaram o V_m^E de misturas binárias contendo trietilamina (TEA) e tri-*n*-butilamina (TBA) com *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-tetradecano, *n*-hexadecano e (TBA) com *n*-dodecano a 298,15K e à pressão atmosférica.

Mather et al. (2002) determinaram a densidade e o volume molar excesso de soluções aquosas de alcanolamina. Os sistemas estudados foram: água + 2-amino-2-metil-1-propanol, ou + *n*-butildietanolamina, ou + *n*-propiletanoamina em uma faixa de temperatura de 298,15K a 353,15K e à pressão atmosférica. Os valores do V_m^E para os três sistemas foram negativos e tornaram-se mais negativos com o aumento do tamanho do grupo alquil ligado no átomo de nitrogênio do alquiletanolamina, exceto para a solução com a *n*-propiletanoamina que se tornaram menos negativos. Para a solução 2-amino-2metil-1-propanol o volume excesso tornou-se menos negativo com o aumento da temperatura.

Kapadi et al. (2002) determinaram o V_m^E , a $\Delta\eta$ e a ΔG^{*E} de solução binárias de água com etanolamina a (303,15, 308,15, 313,15 e 318,15) K. Os valores de V_m^E foram negativos em toda faixa de composição e em todas temperaturas estudadas e os valores foram atribuídos a ligações de hidrogênio entre a água e a etanolamina.

Oswal e Desai (2003) determinaram o V_m^E , a $\Delta\eta$ e a ΔG^{*E} de misturas binárias de tri-*n*-butilamina + 1-propanol, ou + 1-butanol, ou + 1-pentanol, ou + 1-heptanol, ou + 1-octanol ou + 1-decanol a 303,15 e 313,15K e à pressão atmosférica. Os valores do V_m^E foram negativos para todos os sistemas. A magnitude dos valores negativos do V_m^E aumentou com o aumento da cadeia do 1-alcanol e diminuiu com o aumento da temperatura. Os resultados foram atribuídos possivelmente a diferença nos volumes livres dos componentes presentes na solução e devido a ligação hidrogênio entre as triamina e os alcoóis.

Kinart et al. (2004) determinaram o V_m^E de soluções líquidas binárias de 2-metoxietanol (ME) + *n*-butilamina, ou + *s*-butilamina, ou + *t*-butilamina a temperaturas entre 291,15K a 313,15K e à pressão atmosférica. Os valores do V_m^E foram negativos e atribuídos a possíveis ligações de hidrogênio entre o grupo –OH do 2-metoxietanol e do –NH₂ das aminas.

Pal et al. (2006) determinaram a densidade, a velocidade do som u , e a viscosidade η de misturas binárias de dipropileno glicol monobutil éter com butilamina (BA), dibutilamina (DBA) e tributilamina (TBA) a 298,15K e à pressão atmosférica. Os valores do V_m^E foram negativos para os sistemas com *n*-butilamina e di-butilamina, e positivos para o sistema contendo a tri-butilamina. Os valores de V_m^E foram justificados através de três efeitos: (i) quebra da ordem estrutural líquida quando os componentes são misturados, desfavorecendo as interações entre as moléculas, (ii) devido a diferença nos volumes molares e volumes livres entre as diferentes moléculas e (iii) devido a possível associação através de ligação de hidrogênio entre a amina e o éter. A magnitude do V_m^E diminuiu na seguinte sequencia: (TBA) > (DBA) > (BA). Os autores sugerem que o par de elétrons não compartilhado do átomo de oxigênio no éter é um próton acceptor mais fraco do que o par de elétrons não compartilhado do átomo de nitrogênio na molécula de amina. Dessa forma valores mais negativos de V_m^E indicam a predominância de associações através da ligação de hidrogênio entre as aminas e o éter.

Tôrres e Hoga (2008) determinaram o V_m^E de soluções líquidas binárias de diclorometano com *n*-butilamina, *s*-butilamina, *t*-butilamina, dietilamina e trietilamina, à temperatura de (288,15, 293,15, 298,15 e 303,15) K e a $p = 0,1$ MPa. Para os sistemas contendo *s*-butilamina e *n*-butilamina, o V_m^E apresentou um comportamento sigmoidal com valores positivos para alta concentração de amina. Esse comportamento possivelmente ocorre porque as butilaminas são compostos auto-associados através de ligações hidrogênio e a adição de diclorometano produz a quebra dessas ligações causando uma expansão no volume. Para menores concentrações de aminas é possível que uma associação, através da formação de ligação hidrogênio entre as moléculas das aminas e as moléculas do diclorometano, tenha contribuído para a contração do volume. Já para os sistemas com *t*-butilamina, dietilamina e trietilamina, o V_m^E negativo em toda faixa de composição foi atribuído a interações específicas entre os componentes.

Tôrres et al. (2008) determinaram a densidade de soluções líquidas binárias de triclorometano (TCM) com *n*-butilamina, *s*-butilamina, dietilamina e trietilamina em toda faixa de composição à temperatura de (288,15, 293,15, 298,15 e 303,15) K e a $p = 0,1$ MPa. Para todos os sistemas estudados, o V_m^E foi negativo. Evidências espectroscópicas na literatura (MARTIRE et al. 1976) indicam dois tipos de interações presentes nos sistemas estudados: (i) ligação de hidrogênio entre hidrogênio do (TCM) com o átomo doador da amina; (2) e a formação de um complexo de transferência de carga entre o elétron π do átomo de cloro e do par de elétron da amina. Com isso os valores negativos para V_m^E nas misturas podem ser consequência das interações presentes, atribuídas a formação de complexo por transferência de cargas e ligações de hidrogênio, simultaneamente.

Oswal et al. (2009) determinaram o V_m^E e a $\Delta\eta$ de soluções líquidas binárias de metanol com *n*-butilamina e di-*n*-butilamina nas temperaturas de (303,15, 313,15 e 323,15) K. Os valores negativos de V_m^E foram justificados pelos autores como resultados de associações, através de ligações de hidrogênio, entre o metanol e as aminas. Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo ERAS.

Pal e Gaba (2009) determinaram, a partir de medidas de densidade, o V_m^E de soluções binárias de dipropileno glicol monopropil éter (DPGMPE) + *n*-butilamina (BA), ou + dibutilamina (DBA), ou + tributilamina (TBA) nas temperaturas de (288,15, 293,15, 298,15,

303,15 e 308,15) K e à pressão atmosférica. Os valores do V_m^E foram negativos para os sistemas (DPGMPE+ BA) e (DPGMPE+ DBA) e para todas as temperaturas enquanto que para o sistema (DPGMPE + TBA), os valores do V_m^E apresentaram um comportamento sigmoidal, com V_m^E positivo para altas concentrações de aminas. A formação de ligação de hidrogênio do tipo N-H-O entre o grupo -NH da amina e o -O da molécula de éter provoca uma contração no volume, contribuindo para valores negativos de V_m^E negativo, enquanto a quebra de estruturas associadas presentes nos líquidos puros favorece a expansão do volume, contribuindo para valores positivos de V_m^E .

3 FORMALISMO TERMODINÂMICO

O formalismo termodinâmico apresentado a seguir segue o trabalho de (TÔRRES, 1998).

3.1 FUNÇÕES EXCESSO

O termo função excesso foi introduzido por Scatchard e Hemer (1935), com referencia a energia livre da mistura, embora Scatchard (1931) tenha usado o conceito anteriormente. Scatchard (1937) e Scatchard e Raymond (1938) estabeleceram definitivamente o conceito definindo uma função excesso como sendo a diferença entre o valor da função de uma solução em um estado qualquer e o valor da função de uma solução ideal (ou solução diluída ideal), nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição.

O conceito de função excesso é aplicável para as propriedades extensivas, intensivas, molares e parciais molares de soluções.

Seja M uma grandeza extensiva de um sistema com m componentes, define-se a grandeza excesso como sendo:

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

Para as grandezas molares é possível escrever:

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

Analogamente, para as grandezas parciais molares, tem-se:

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

O formalismo termodinâmico das grandezas excesso apresenta, em grande parte das grandezas excesso, existência de relações análogas às funções termodinâmicas usuais. Alguns exemplos são:

$$H = U + PV \quad H^E = U^E + PV^E \quad (3.4)$$

$$G = H - TS \quad G^E = H^E - TS^E \quad (3.5)$$

$$A = U - TS \quad A^E = U^E - TS^E \quad (3.6)$$

$$Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x} \quad Cp^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.7)$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_i / T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\overline{H}_i}{T^2} \quad \left[\frac{\partial(\mu_i^E / T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\overline{H}_i^E}{T^2} \quad (3.8)$$

Contudo, para certas propriedades intensivas não há analogia em termos de função excesso, como é o caso do coeficiente de expansão térmica β . A sua definição é dada por:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.9)$$

e

$$\beta^{\text{ideal}} = \frac{1}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.10)$$

Por definição:

$$\beta^E = \beta - \beta^{\text{ideal}} \quad (3.11)$$

logo,

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{1}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.12)$$

ou

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (3.13)$$

A substituição de $V = V^E + V^{\text{ideal}}$, obtém-se:

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left\{ \left(\frac{\partial (V^E + V^{\text{ideal}})}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V^E + V^{\text{ideal}}}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \right\} \quad (3.14)$$

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} + \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V^E}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} - \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (3.15)$$

E assim, tem-se:

$$\beta^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} - V^E \beta^{\text{ideal}} \right] \neq \frac{1}{V^E} \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.16)$$

3.2 Grandezas parciais molares

O formalismo termodinâmico permite calcular as grandezas parciais molares a partir de grandezas molares aparentes ou a partir de grandezas molares da solução.

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

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2}, \quad (3.17)$$

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

O volume parcial molar de um componente 1 em uma solução binária, constituída dos componentes 1 e 2 pode ser expresso como (GUGGENHEIM, 1967):

$$V = \sum_{i=1}^N n_i \bar{V}_i \quad (3.18)$$

e por definição:

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (3.19)$$

Derivando a equação (3.18) em relação ao componente 1, tem-se:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{(n_1 + n_2)(\partial V / \partial n_1)_{T,P,n_2} - V}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (3.20)$$

Contudo,

$$V = V_m (n_1 + n_2) \quad (3.21)$$

logo,

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{\bar{V}_1}{(n_1 + n_2)} - \frac{V_m}{(n_1 + n_2)}. \quad (3.22)$$

A fração molar é definida como:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (3.23)$$

e, assim

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3.24)$$

Usando a derivação em cadeia, a equação (3.25) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{\bar{V}_1}{(n_1 + n_2)} - \frac{V_m}{(n_1 + n_2)} = \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3.25)$$

Multiplicando a equação (3.26) por $(n_1 + n_2)$, obtém-se:

$$\bar{V}_1 - V_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) \quad (3.26)$$

Portanto, é possível expressar o volume parcial molar como:

$$\bar{V}_1 = V_m + x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} \quad (3.27-1)$$

Analogamente, deduz-se o volume parcial molar do componente 2 como:

$$\bar{V}_2 = V_m + x_1 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2}\right)_{T,P} , \quad (3.27-2)$$

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

$$\bar{V}_1^E = V_m^E + (1 - x_1) \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (3.28-1)$$

e

$$\bar{V}_2^E = V_m^E + (1 - x_2) \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (3.28-2)$$

3.3 Volume molar e parcial molar excesso em soluções diluídas

O estudo do volume parcial molar e parcial molar excesso em soluções diluídas é de grande interesse, uma vez que nessas soluções as moléculas do soluto estão essencialmente isoladas uma das outras e prevalecem as interações soluto-solvente e solvente-solvente. Os valores das funções parciais molares excesso à diluição infinita podem proporcionar informações a respeito da interação soluto-solvente.

3.4 Volume molar aparente

O volume molar aparente, representado por V_ϕ , é uma grandeza relacionada com o volume parcial molar. Apesar de pouca utilidade termodinâmica, essa grandeza pode ser usada como uma alternativa para determinar o volume parcial molar.

Por definição:

$$M = \sum_{i=1}^{i=m} n_i \bar{M}_i, \quad (3.29)$$

onde M é uma grandeza extensiva, n_i é o número de mols e $\bar{M}_i$ a grandeza parcial molar correspondente.

A relação entre M e M_{ϕ_j} , a grandeza molar aparente do componente j , (ACREE, 1984)

é:

$$M = n_j M_{\phi_j} + \sum_{i=1; i \neq j}^{i=m} n_i M_i^0, \quad (3.30)$$

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

Assim,

$$M_{\phi_j} = \frac{M - \sum_{i=1; i \neq j}^{i=m} n_i M_i^0}{n_j}, \quad (3.31)$$

Derivando a equação (3.32) com respeito a n_j , a seguinte relação entre a grandeza parcial molar $\overline{M}_j$ e a grandeza molar aparente M_{ϕ_j} pode ser obtida:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \overline{M}_j = M_{\phi_j} + n_j \left(\frac{\partial M_{\phi_j}}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} \quad (3.32)$$

É possível perceber que:

$$\lim_{n_j \rightarrow 0} M_{\phi_j} = \overline{M}_j \quad (3.33)$$

significando que à diluição infinita, a grandeza parcial molar e a grandeza molar aparente são idênticas.

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 pelos componentes 1 e 2, pela equação (3.34), tem-se:

$$V_{\phi_1} = \frac{V_m - x_2 V_2^0}{x_1}, \quad (3.34)$$

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_2^0 o volume molar do componente 2 puro.

De forma semelhante, obtém-se:

$$V_{\phi_2} = \frac{V_m - x_1 V_1^0}{x_2}. \quad (3.35)$$

Por definição:

$$V_m = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2. \quad (3.36)$$

A substituição da equação (3.37) na (3.35), leva a:

$$V_{\phi_1} = \frac{x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - x_2 V_2^0}{x_1}. \quad (3.37)$$

Entretanto,

$$V^E = V - V^{\text{ideal}}. \quad (3.38)$$

Assim,

$$V_m^E = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - x_1 V_1^0 - x_2 V_2^0. \quad (3.39)$$

Combinando-se a equação (3.40) na equação (3.38), obtém-se:

$$V_{\phi_1} = \frac{V_m^E + x_1 V_1^0}{x_1}. \quad (3.40-1)$$

Analogamente, é possível obter:

$$V_{\phi_2} = \frac{V_m^E + x_2 V_2^0}{x_2}. \quad (3.40-2)$$

4 MODELAGEM

Heintz (1985) combinou, por meio de uma função partição, o modelo de solução associada real desenvolvido por Kretschmer e Wiebe (1954) e Renon e Prausnitz (1967) com uma contribuição do efeito do volume livre, usando a equação de estado desenvolvida por Flory e colaboradores. Tal combinação deu origem ao chamado modelo de Solução Associada Real Estendido, ou simplesmente, modelo ERAS. Inicialmente desenvolvido para descrever propriedades termodinâmicas de soluções binárias de alcoóis + alcanos, o modelo ERAS tem sido aplicado a sistemas contendo dois componentes auto-associantes com formação de associação cruzada entre os mesmos.

4.1 Contribuição física (teoria de Flory)

A contribuição física das propriedades excesso, desenvolvida por Flory e colaboradores, não é baseada somente nos componentes puros mas também nas misturas. Esta teoria para soluções líquidas é baseada na teoria de divisão de moléculas em segmentos. (PRIGOGINE, 1957)

A equação de estado de Flory 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, isto é:

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

4.2 Contribuição Química

A contribuição química das propriedades excesso é resultado das interações químicas entre as moléculas, especificamente, devido a ligações de hidrogênio. Compreende-se que há um equilíbrio de associação de cadeia linear dos componentes A e B e a possibilidade de associação cruzada entre os componentes (KRETSCHMER; WIEBE, 1954):



As constantes de associação K_i são independentes do comprimento da cadeia i e sua dependência com a temperatura é dada pela seguinte equação:

$$K_i = K_{i0} \exp \left[-\frac{\Delta h_i^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad i = (A, B, AB), \quad (4.6)$$

onde Δh_i^* é a entalpia de associação devido as ligações de hidrogênio e K_{i0} é a constante de associação à temperatura T_0 .

4.3 Equações do modelo ERAS

As equações para o volume molar excesso V_m^E para um sistema binário composto de A e B , os quais são autoassociastes e realizam associações cruzadas são dadas pelas seguintes equações:

$$V^E = V_F^E + V_Q^E, \quad (4.7)$$

com

$$V_F^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) (\tilde{V}_M - \phi_A \tilde{V}_A - \phi_B \tilde{V}_B) \quad (4.8)$$

e

$$V_Q^E = \tilde{V}_M \left[x_A \Delta v_A^* K_A (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B \Delta v_B^* K_B (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + \frac{x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \phi_{B1} (1 - K_A \phi_{A1})}{V_B / V_A (1 - K_B \phi_{B1}) + K_{AB} \phi_{B1}} \right], \quad (4.9)$$

onde x_A é a fração molar do componente A, x_B é a fração molar do componente B e Δv_A^* é o volume reacional de hidrogênio.

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:

$$\Phi_A = 1 - \Phi_B = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*}, \quad (4.10)$$

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:

$$\Phi_A = \frac{\phi_{A1}}{(1 - K_A \phi_{A1})^2} \left(1 + \frac{V_A K_{AB} \phi_{B1}}{V_B (1 - K_B \phi_{B1})} \right) \quad (4.11)$$

$$\Phi_B = \frac{\phi_{B1}}{(1 - K_{B/B1})^2} \left(1 + \frac{K_{AB}\phi_{A1}}{(1 - K_{A/A1})} \right) \quad (4.12)$$

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

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{P_A^*\Phi_A/T_A^* + P_B^*\Phi_B/T_B^*} \quad (4.13)$$

e

$$P_M^* = P_A^*\Phi_A + P_B^*\Phi_B - \Phi_A\theta_B\chi_{AB}, \quad (4.14)$$

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

$$\theta_B \equiv 1 - \theta_A = \frac{(S_B/S_A)\Phi_B}{\Phi_A + (S_B/S_A)\Phi_B}. \quad (4.15)$$

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

Os volumes característicos V_i^* ($i = A, B$) são calculados a partir dos dados de coeficientes de expansão térmica α_i das substancias 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 são determinados através de regressão dos pontos experimentais de V_m^E .

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Reagentes

Através das especificações dos rótulos das embalagens, os reagentes usados nesse estudo apresentaram os seguintes teores mínimos de purezas: acetonitrila (Merck, pureza $\geq 99,9$), propilamina (Acros Organics, pureza 99 %), dipropilamina (Acros Organics, pureza 99%), n-butilamina (Acros Organics, pureza 99,5%), di-n-butilamina (Acros Organics, pureza 99,5%), terc-butilamina (Acros Organics, pureza 99%), trietilamina (Acros Organics, pureza 99%). Todos os reagentes foram usados sem purificações adicionais. A tabela 2 apresenta os valores experimentais das densidades dos componentes puros comparados com valores encontrados na literatura.

Tabela 2 - Densidades dos componentes puros a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.

	T/K	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$	
		Experimental	Literatura
Acetonitrila	293,15	0,78201	0,78220 ^a
	298,15	0,77661	0,77649 ^a
	303,15	0,77120	0,77125 ^b
	308,15	0,76575	0,76586 ^a
<i>n</i> -butilamina	293,15	0,73712	0,7370 ^j
	298,15	0,73233	0,73310 ^e
	303,15	0,72751	0,72616 ^c
	308,15	0,72266	0,72280 ^j
di- <i>n</i> -butilamina	293,15	0,75970	0,762022 ^o
	298,15	0,75561	0,75572 ^a
	303,15	0,75150	0,75424 ^g
	308,15	0,74738	0,74817 ^o
<i>t</i> -butilamina	293,15	0,69206	0,69572 ^l
	298,15	0,68665	0,69073 ^l
	303,15	0,68118	0,68572 ^l
	308,15	0,67566	
di- <i>n</i> -propilamina	293,15	0,73818	
	298,15	0,73364	0,73336 ^j
	303,15	0,72907	0,73019 ^h
	308,15	0,72448	
<i>n</i> - propilamina	293,15	0,71648	
	298,15	0,71121	0,71230 ^f
	303,15	0,70588	0,7061 ^d
	308,15	0,70062	0,70120 ⁿ
Trietilamina	293,15	0,72770	0,72770 ^m
	298,15	0,72302	0,72380 ^d
	303,15	0,71836	0,71845 ^a
	308,15	0,71365	

Fonte: ^a Riddick, 1986; ^b Nagata, 1985; ^c Kohler et. al., 1981; ^d Costello et. al., 1959; ^e Letcher, 1972; ^f Vogel, 1948; ^g Oswal, 2001; ^h Ratkovics, 1976; ⁱ Lampreia et. al., 1992; ^j Katz, 1989; ^l Kinart et. al., 2004; ^m Timmermanns, 1965; ⁿ Pal et. al., 2000; ^o Pal, 2009.

5.2 Densímetro de oscilação mecânica

“O princípio de operação do densímetro de oscilação mecânica se baseia na variação da frequência natural de um oscilador mecânico 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).” (HOGA, 2010, p.55)

Para o cálculo de densidade, considera-se um sistema equivalente a um representado por um corpo 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 τ é $1/f$, ou seja

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

Extraindo a raiz e introduzindo as constantes

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

e

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

obtem:

$$\rho = \frac{1}{B} (\tau^2 - C) \quad (5.5)$$

B e C são as constantes do equipamento, determinadas através de medidas de densidade e dos períodos de oscilação de substâncias conhecidas.

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

$$B = \frac{\tau_1^2 - \tau_2^2}{\rho_1 - \rho_2} \quad (5.6)$$

e

$$C = \tau_i^2 - (\rho_i B) \quad (5.7)$$

onde i representa uma das substancias cuja densidade é conhecida.

A Figura 1 mostra o tubo oscilador em U do DMA 4500.

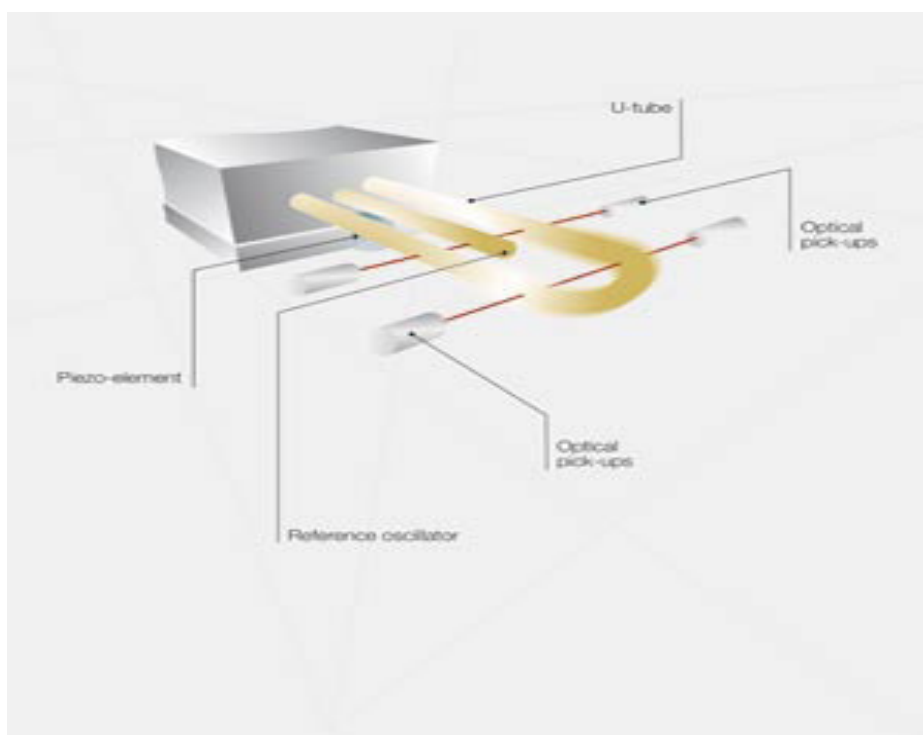


Figura 1- Tubo oscilador do Densímetro DMA 4500.

Fonte: Manual de Instruções da Anton Paar (DMA 4500).

5.3 Metodologia

As medidas de densidade foram obtidas usando a técnica da densitometria de oscilação mecânica. Para isso, utilizou-se um densímetro de oscilação mecânica fabricado pela Anton Paar (Modelo DMA 4500, figura 2) para determinar as densidades dos componentes puros e das soluções. O equipamento foi calibrado seguindo a programação de manutenção preventiva pela empresa Polimate e semanalmente usando procedimentos padrões. A resolução do densímetro é de $1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ em uma faixa de densidade entre $0 - 3 \text{ g.cm}^{-3}$. O volume da amostra necessário para a realização da medida é de aproximadamente 1 cm^3 . A temperatura do tubo oscilador é controlada automaticamente através de um dispositivo eletrônico Peltier, e a faixa de temperatura de trabalho com o dispositivo Peltier varia entre 0 e $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com resolução de $0,01 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse dispositivo permite a realização de medidas de densidade sem a necessidade de um banho externo.

5.4 Procedimento experimental

As medidas de densidades foram realizadas no laboratório com a temperatura ambiente controlada a $19 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para evitar possíveis erros na pesagem dos componentes puros devido a evaporação dos solventes. Os componentes puros foram mantidos em frascos de 100 cm^3 e as soluções foram preparadas em frasco de 10 cm^3 através da pesagem de cada componente em uma balança analítica fabricada pela OHAUS Adventurer (Modelo AR 2140, com resolução de $0,0001 \text{ g}$). As frações molares das soluções foram calculadas utilizando a seguinte equação:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}, \quad (5.8)$$

onde x , m e M representam, respectivamente, fração molar, massa e massa molar dos componentes puros.

As soluções foram injetadas no densímetro utilizando seringas especiais de 5 cm³ e após atingido o equilíbrio térmico, as leituras das densidades foram realizadas. Com a amostra ainda no equipamento, determinou-se a densidade da solução na próxima temperatura desejada.



Figura 2 - Densímetro de Oscilação Mecânica da Anton Paar (Modelo DMA 4500)

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O V_m^E foi calculado a partir da densidade dos componentes puros e das respectivas soluções, através da equação (6.1) deduzida a seguir.

Por definição:

$$V_m^E = V_m - V^{\text{ideal}}$$

Para uma solução binária

$$\begin{aligned} V_m^E &= V - x_1 V_1^0 - x_2 V_2^0 \\ V_m^E &= \frac{m}{\rho} - x_1 V_1^0 - x_2 V_2^0 \\ V_m^E &= \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - x_1 \frac{M_1}{\rho_1} - x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \\ V_m^E &= x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right), \end{aligned} \quad (6.1)$$

onde x_i , M_i , ρ_i representam a fração molar, a massa molar e a densidade do componente i e ρ é a densidade da solução.

Os valores experimentais de V_m^E foram ajustados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister (1948):

$$V_m^E = x_2 (1 - x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_2)^j, \quad (6.2)$$

onde j varia de 0 a 4.

Os valores do desvio padrão foram calculados através da seguinte equação:

$$\sigma = \left[\sum \{Y_{(\text{expt})}^E - Y_{(\text{cal})}^E\}^2 / (N - n) \right]^{1/2}, \quad (6.3)$$

onde N é o número de dados experimentais e n é o número de coeficientes do polinômio.

Não foi realizado nenhum estudo estatístico para definir o número de coeficientes necessários para o conjuntos de dados experimentais. Entretanto, segundo estudos na literatura com mesmo números de dados experimentais, conclui-se que 5 parâmetros foram

suficientes para correlacionar os dados experimentais de forma satisfatória. Isso pode ser observado através dos valores de desvio padrão.

Os resultados experimentais das densidades e das propriedades volumétricas estão apresentados nas Tabelas (A1-A24) do apêndice. Os coeficiente A_j calculados pela equação (6.2) encontram-se na tabela 3, juntamente com os valores do desvio padrão, determinado pela equação (6.3).

Tabela 3 - Coeficientes A_j da equação (6.2) para o volume molar excesso a diferentes temperaturas.

T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ
x_1 acetonitrila + (1 - x_1) propilamina						
293,15	-0,53201	-0,10429	0,03230	-0,07188	-0,24015	0,001219
298,15	-0,57335	-0,13372	-0,06898	-0,05074	-0,09422	0,001574
303,15	-0,60713	-0,12488	-0,13547	-0,07028	-0,01023	0,001419
308,15	-0,64878	-0,14960	-0,10569	-0,03893	-0,05896	0,001208
x_1 acetonitrila + (1 - x_1) <i>n</i> -butilamina						
293,15	-0,28959	0,00365	0,11453	-0,26258	-0,79828	0,003318
298,15	-0,31535	0,01147	0,13592	-0,29952	-0,84749	0,003785
303,15	-0,33555	0,00818	0,10606	-0,32084	-0,82447	0,003894
308,15	-0,36053	-0,01959	0,11564	-0,28082	-0,83732	0,004018
x_1 acetonitrila + (1 - x_1) di- <i>n</i> -butilamina						
293,15	-0,02490	-0,57475	-0,35685	-0,16556	0,15006	0,002113
298,15	0,02087	-0,59290	-0,37798	-0,12520	0,20476	0,002334
303,15	0,07144	-0,59895	-0,32957	-0,10171	0,19980	0,002335
308,15	0,13274	-0,59965	-0,32918	-0,09158	0,22645	0,002488
x_1 acetonitrila + (1 - x_1) di- <i>n</i> -propilamina						
293,15	-0,71269	-0,44427	-0,12366	-0,12234	-0,59991	0,006920
298,15	-0,68701	-0,39907	-0,10522	-0,16035	-0,60147	0,006804
303,15	-0,66626	-0,40048	-0,10974	-0,10355	-0,49584	0,007107
308,15	-0,63964	-0,38350	-0,11566	-0,11751	-0,48301	0,006706
x_1 acetonitrila + (1 - x_1) <i>t</i> -butilamina						
293,15	-1,84950	-0,06108	-0,21311	-0,03648	-0,10442	0,009253
298,15	-1,96721	-0,07717	-0,22184	-0,08054	-0,12293	0,009461
303,15	-2,07868	-0,05549	-0,24171	-0,18895	-0,15101	0,009560
308,15	-2,20568	-0,08712	-0,27518	-0,17882	-0,16601	0,009753
x_1 acetonitrila + (1 - x_1) trietilamina						
293,15	-1,09555	0,00177	-0,25451	-0,09891	-0,59300	0,005303
298,15	-1,02809	0,05120	-0,32393	-0,15814	-0,59689	0,005330
303,15	-0,96625	0,05416	-0,14749	-0,14853	-0,84327	0,004962
308,15	-0,90049	0,12793	-0,18994	-0,24927	-0,83039	0,005338

* A_j e σ em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

As figuras 3-8 mostram o comportamento da densidade em função da fração molar do componente 1 a diferentes temperaturas. Para todos os sistemas estudados a densidade aumenta monotonicamente com o aumento da fração molar e diminui com o aumento da temperatura.

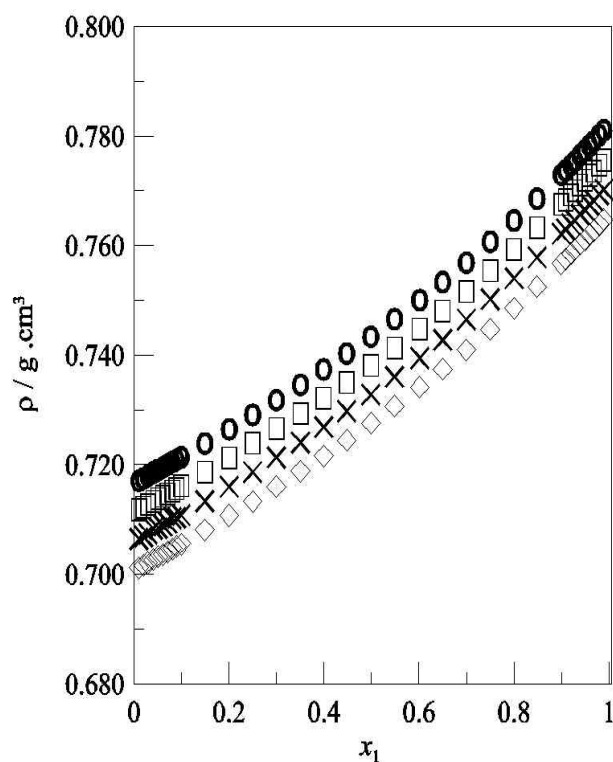


Figura 3 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetona} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308,15 K.

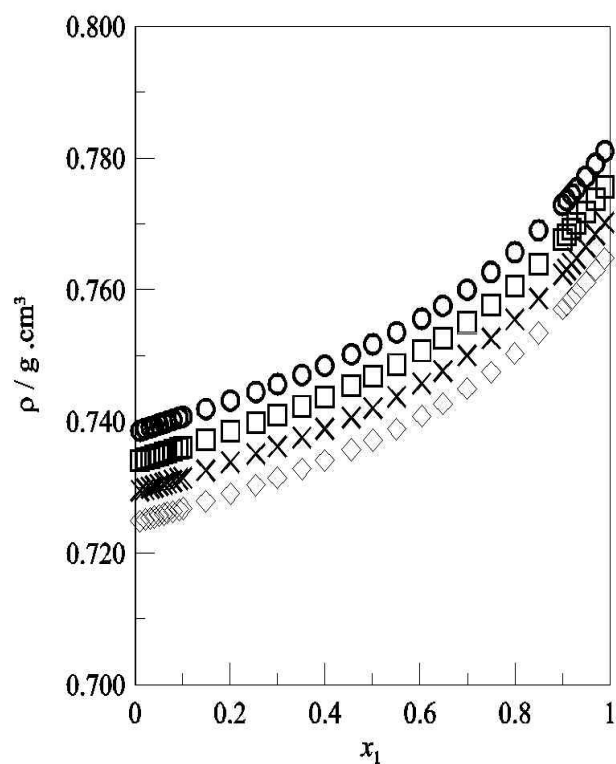


Figura 4 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ dipropilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K ; $\times$ 303,15 ; $\diamond$ 308,15 K.

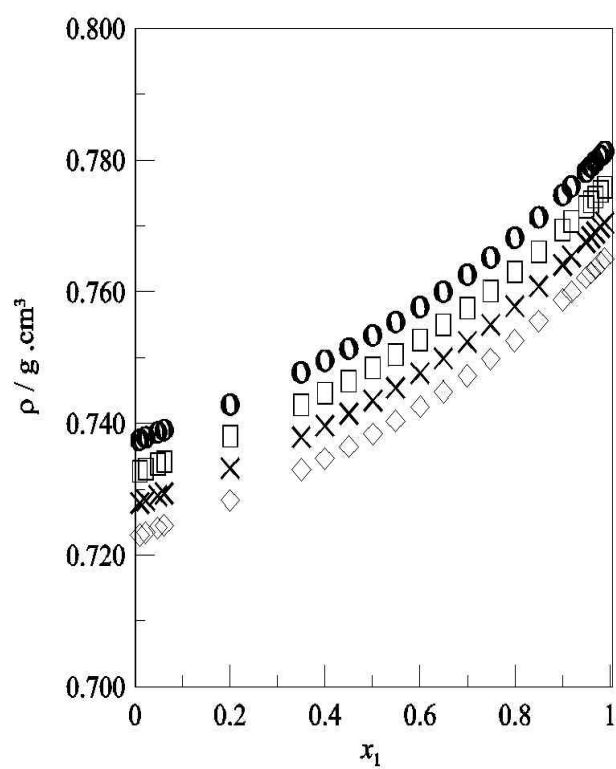


Figura 5 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K ; $\times$ 303,15 ; $\diamond$ 308,15 K.

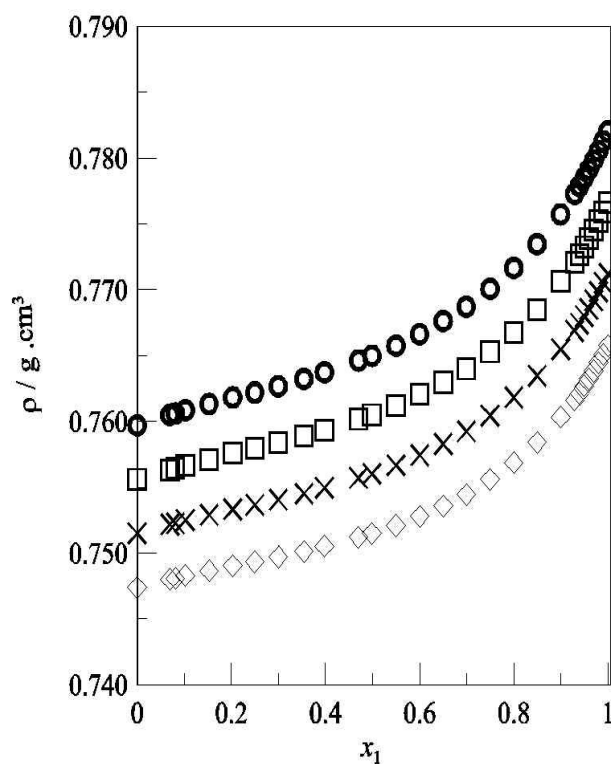


Figura 6 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K ; $\times$ 303,15 ; $\diamond$ 308,15 K.

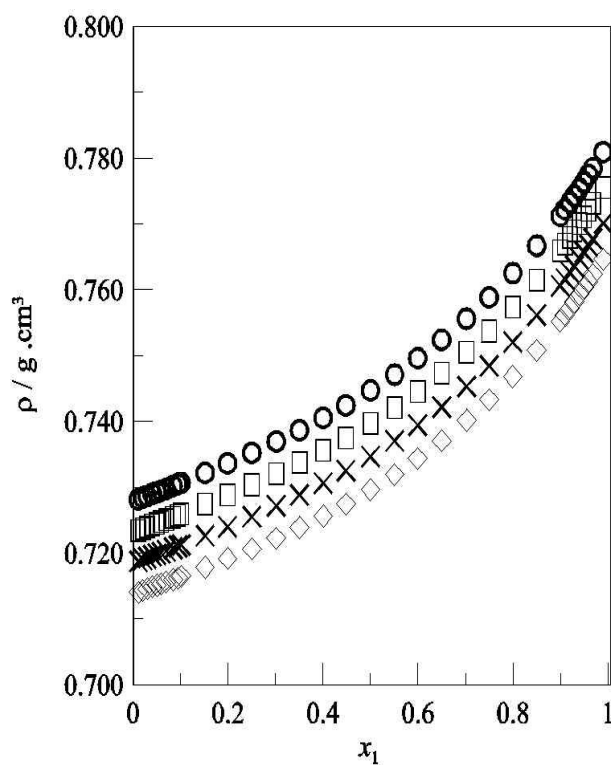


Figura 7 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K ; $\times$ 303,15 ; $\diamond$ 308,15 K.

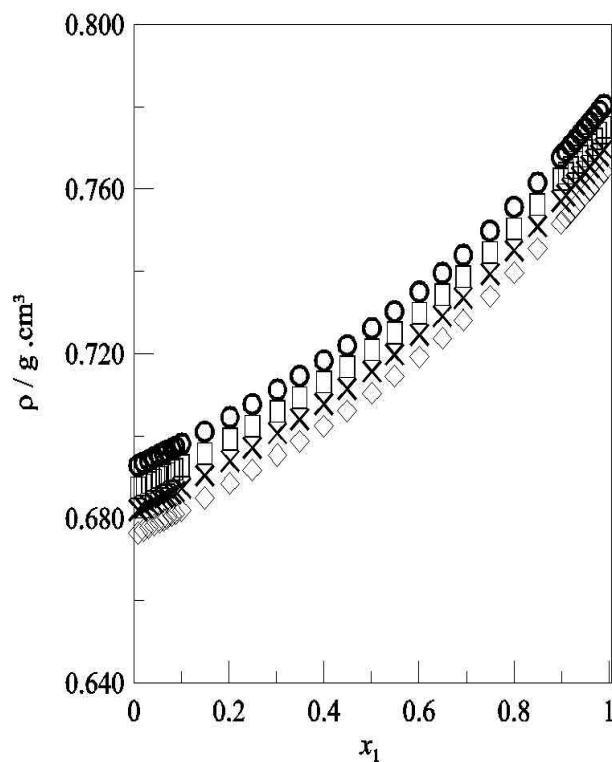


Figura 8 - Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308,15 K..

As figuras 9-14 mostram os valores do volume molar excesso em função da composição da acetonitrila a diferentes temperatura.

Para todos os sistemas estudados V_m^E é negativo em toda faixa de composição e em todas as temperaturas estudadas, exceto para o sistema contendo di-*n*-butilamina onde o V_m^E apresentou um comportamento sigmoidal. A contração do volume molar excesso obedece a seguinte seqüência: *t*-butilamina > trietilamina > di-*n*-propilamina > *n*-propilamina > *n*-butilamina > di-*n*-butilamina.

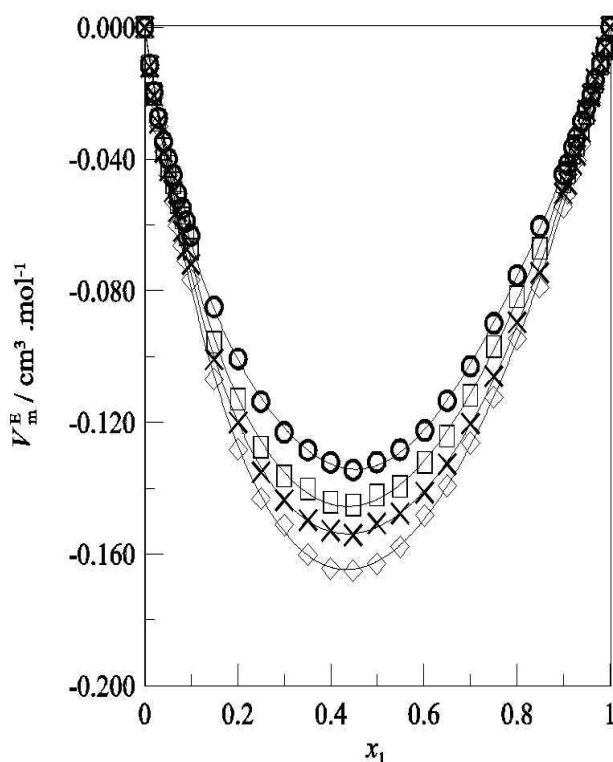


Figura 9 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ propilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K ; $\times$ 303,15 ; $\diamond$ 308,15 K.. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).

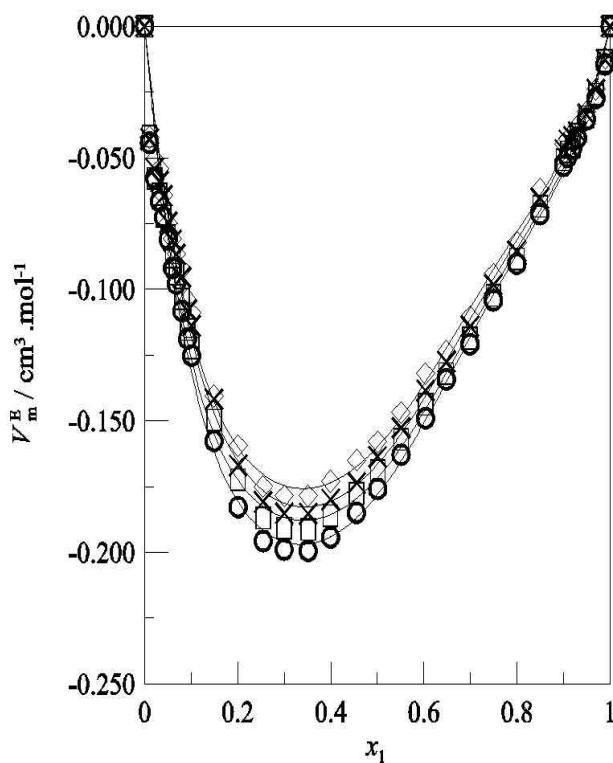


Figura 10 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-propilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K ; $\times$ 303,15 ; $\diamond$ 308,15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).

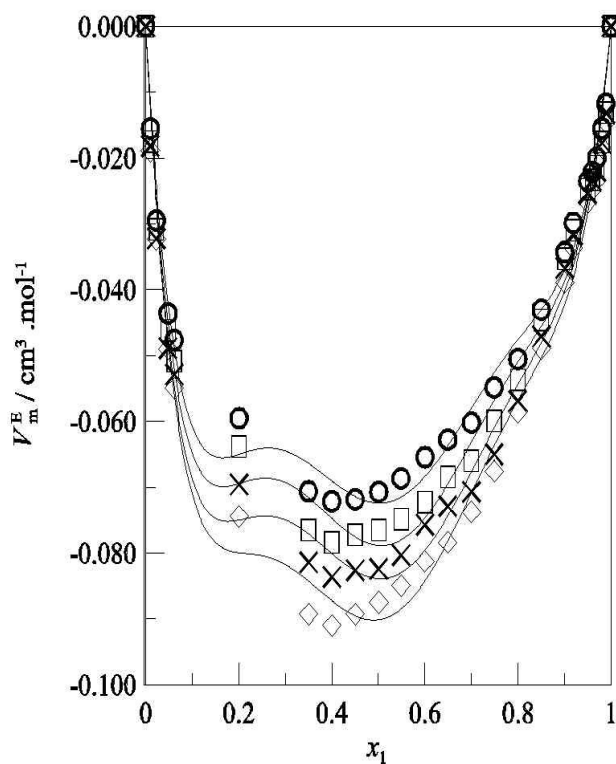


Figura 11 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K ; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).

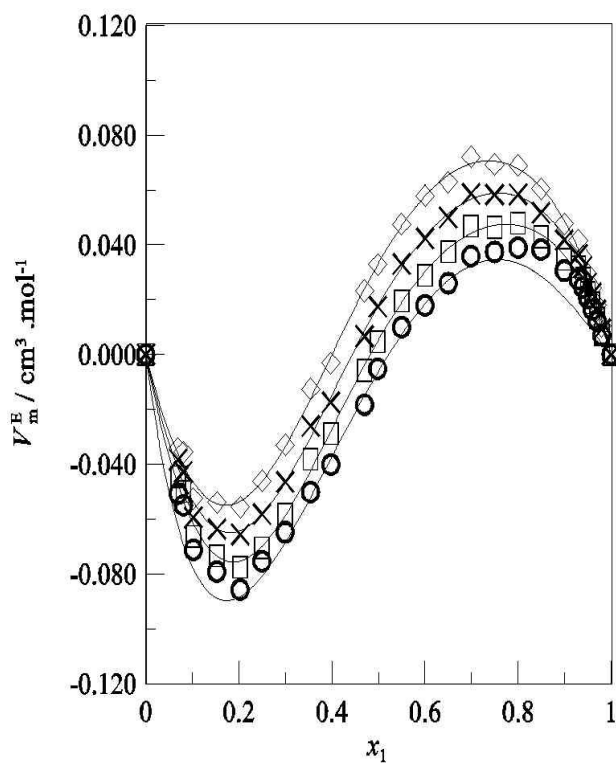


Figura 12 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K ; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308.15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).

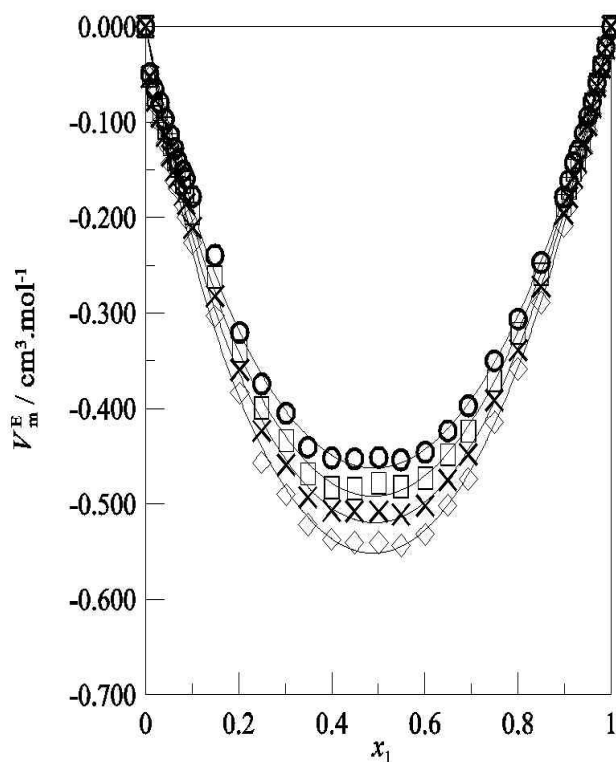


Figura 13 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308,15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2).

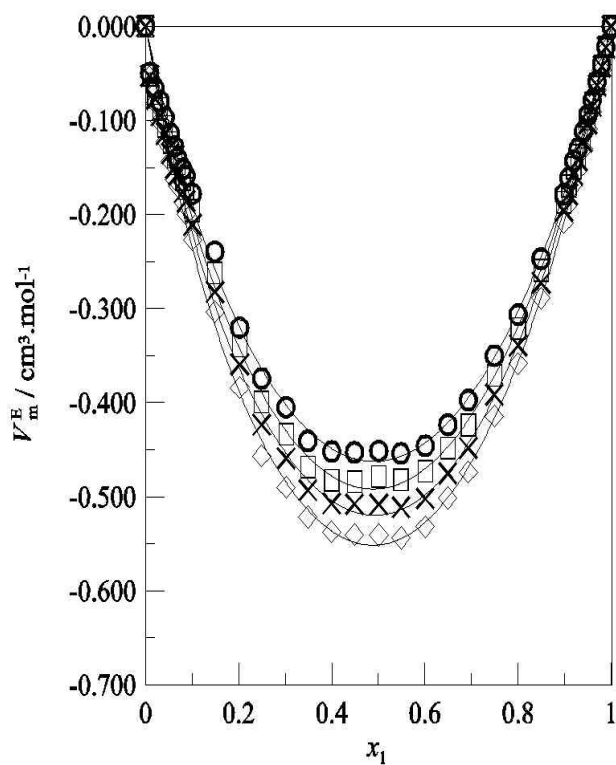


Figura 14 - Volume molar excesso em função da composição para o sistema para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: $\circ$ 293,15 K ; $\square$ 298,15 K; $\times$ 303,15; $\diamond$ 308,15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação (6.2)

A literatura explica a magnitude do volume molar excesso V_m^E como resultado de quatro principais efeitos: (1) quebra da ordem da estrutura líquida no processo de mistura; (2) interações físicas envolvendo, principalmente, interações não específicas desfavoráveis entre os grupos; (3) efeitos estruturais provenientes das acomodações intersticiais em virtude das diferenças no volume molar e no volume livre entre as moléculas dos componentes na mistura; e (4) interações químicas ou específicas, tais como, formação de complexo e ligações de hidrogênio entre as moléculas dos componentes presentes na mistura. Os efeitos (1) e (2) contribuem para valores positivos do V_m^E , enquanto os efeitos (3) e (4) contribuem para valores negativos do V_m^E .

Para os sistemas estudados, os efeitos 3 e 4 devem prevalecer sobre os efeitos 1 e 2. A possibilidade de formação de ligação de hidrogênio entre a acetonitrila e as aminas e a diferença entre os volumes molares dos componentes puros devem contribuir para o comportamento negativo do V_m^E .

Para o sistema acetonitrila com di-*n*-butilamina, o comportamento sigmóidal do V_m^E pode ser explicado devido ao fato da di-*n*-butilamina ser um líquido associado através de ligações de hidrogênio em seu estado puro e a adição de acetonitrila, a qual é polar mas não um composto autoassociado, reduz o número de interações intermoleculares entre as moléculas da amina levando a valores positivos do V_m^E . Contudo, nas regiões de alta concentração de aminas é possível que ocorra interações específicas entre a di-*n*-butilamina e a acetonitrila.

Para os sistemas de acetonitrila com *n*-butilamina, *n*-propilamina e *t*-butilamina o V_m^E torna-se mais negativo com o aumento da temperatura enquanto que para os sistemas contendo acetonitrila com di-*n*-propilamina e trietilamina, o V_m^E torna-se menos negativo quando se aumenta a temperatura. É de se esperar que as interações específicas diminuam com o aumento da temperatura. Isso mostra que os efeitos estruturais tem um papel importante no comportamento do volume molar excesso das soluções estudadas. É possível verificar que o efeito da temperatura tem influencia nas regiões de máximo e mínimo das curvas do V_m^E . Já nas regiões próximas as extremidades das curvas, o efeito parece ser desprezível.

A Figura 15 apresenta o efeito da temperatura sobre V_m^E . A diminuição do V_m^E com o aumento da temperatura pode ser entendido como uma maior acomodação das moléculas da acetonitrila e das aminas quando o complexo é formado comparado com o empacotamento das moléculas dos componentes puros. Isso levaria a uma maior redução do volume do complexo formado quando comparado com a diminuição do volume molar dos componentes puros. Todavia, o aumento do V_m^E com o aumento da temperatura pode ser devido ao enfraquecimento das interações específicas quando a temperatura é aumentada.

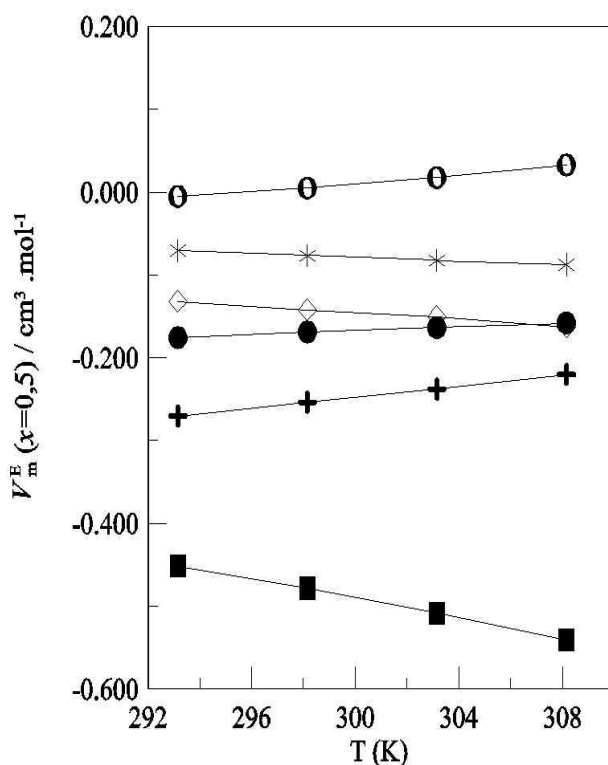


Figura 15 - Volume molar excesso em função da temperatura a ($x = 0,5$): +, $\{x_1$ acetonitrila + $(1 - x_1)$ trietilamina}; ■, $\{x_1$ acetonitrila + $(1 - x_1)$ t-butilamina}; ○, $\{x_1$ acetonitrila + $(1 - x_1)$ di-n-butilamina}; ●, $\{x_1$ acetonitrila + $(1 - x_1)$ di-n-propilamina}; *, $\{x_1$ acetonitrila + $(1 - x_1)$ n-butilamina}; ◊, $\{x_1$ acetonitrila + $(1 - x_1)$ n-propilamina}.

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 a partir do 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:

$$\bar{V}_1 = V_m^E + V_1^\circ - x_2 \left(\partial V_m^E / \partial x_2 \right)_{p,T} \quad (6.4)$$

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

Diferenciando a Eq. (6.2) em relação a x_2 e combinando os resultados da diferenciação com as Eq. (6.4) e (6.5), obtêm-se as seguintes equações para os volumes parciais molares do componente 1 ($\bar{V}_1$) e do componente 2 ($\bar{V}_2$):

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

e

$$\bar{V}_2 = V_2^o + (1 - x_2)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_2)^j - 2x_2 (1 - x_2)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (j) (1 - 2x_2)^{j-1} \quad (6.7)$$

Os volumes parciais foram determinados tomando $x_2 = 1$ e $x_1 = 0$ na Eq. (6.6):

$$\bar{V}_1^\infty = V_1^o + \sum_{j=0}^{j=n} A_j (-1)^j . \quad (6.8)$$

Analogamente, tomando $x_2 = 0$ na Eq. (6.7), obteve-se:

$$\bar{V}_2^\infty = V_2^o + \sum_{j=0}^{j=n} A_j . \quad (6.9)$$

As Eqs. (6.8) e (6.9) representam, respectivamente, os volumes parciais molares do componente 1 ($\bar{V}_1^\infty$) e do componente 2 ($\bar{V}_2^\infty$) à diluição infinita.

Os volumes parciais molares também foram calculados através dos volumes molares aparentes. O volume molar aparente do componente 1, (V_{ϕ_1}), e o volume molar aparente do componente 2, (V_{ϕ_2}), podem ser expressos como:

$$V_{\phi_1} = (V_m - x_2 V_2^o) / x_1 \quad (6.10)$$

e

$$V_{\phi_2} = (V_m - x_1 V_1^o) / x_2 \quad (6.11)$$

Os volumes molares aparentes podem ser expressos, em função do volume molar excesso, através das seguintes equações:

$$V_{\phi 1} = V_1^o + (V_m^E / x_1) \quad (6.12)$$

e

$$V_{\phi 2} = V_2^o + (V_m^E / x_2) \quad (6.13)$$

Uma extrapolação gráfica ou analítica do $V_{\phi 1}$ para $x_1 = 0$ ($x_2 = 1$) levou ao valor desejado do $\bar{V}_1^\infty$ e uma extrapolação do $V_{\phi 2}$ para $x_2 = 0$ ($x_1 = 1$) levou ao valor desejável do $\bar{V}_2^\infty$. O volume parcial molar à diluição infinita foi também calculado a partir do volume molar excesso usando um método baseado na extrapolação do “volume reduzido”. Esse método foi obtido rearranjando as equações 6.12 e 6.13 e dividindo por x_1 e x_2 :

$$V_m^E / x_1 x_2 = (V_{\phi 1} - V_1^o) / x_2 \quad (6.14)$$

e

$$V_m^E / x_1 x_2 = (V_{\phi 2} - V_2^o) / x_1 \quad (6.15)$$

A extrapolação linear do “volume reduzido” representado por $V_m^E / x_1 x_2$ para $x_1 = 0$ levou ao valor desejado do $\bar{V}_1^\infty$. Para uma extrapolação semelhante do $V_m^E / x_1 x_2$ para $x_2 = 1$ obteve-se $\bar{V}_2^\infty$. O método de obtenção do $\bar{V}_1^\infty$ e $\bar{V}_2^\infty$ utilizando as Eqs. (6.8) e (6.9), pela extrapolação do $V_{\phi 1}$ e $V_{\phi 2}$ ou pela extrapolação do $V_m^E / x_1 x_2$ para $x_1 = 0$ ou 1 levou a valores equivalentes dos volumes parciais molares à diluição infinita.

As tabelas 4 e 5 mostram que os valores dos volumes parciais molares à diluição infinita calculados por três métodos diferentes são menores do que os volumes molares dos componentes puros, esses valores juntamente com os valores negativos do V_m^E faz acreditar que os efeitos químicos e estruturais têm predominância sobre os efeitos físicos.

As tabelas A1 – A24 mostram que os valores dos volumes parciais molares excesso à diluição infinita são negativos. Valores negativos do $\bar{V}_i^E$ podem ser indícios da predominância de efeitos químicos ou efeitos estruturais nos sistemas.

Tabela 4 – Volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita das acetonitrila nas aminas à diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.

T / K	V_1^o $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1^{oo} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (6.8)	$V_{\phi 1} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (6.12)	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (6.14)	$\bar{V}_1^{E,oo} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (6.6)
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ <i>n</i> -propilamina					
293,15	52,49	51,93	51,37	51,34	-1,148
298,15	52,86	52,31	51,68	51,68	-1,184
303,15	53,23	52,67	52,02	52,02	-1,215
308,15	53,61	52,99	52,36	52,36	-1,249
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ <i>n</i> -butilamina					
293,15	52,49	51,78	50,85	50,81	-1,680
298,15	52,86	52,12	51,05	51,03	-1,826
303,15	53,23	52,49	51,34	51,33	-1,901
308,15	53,61	52,83	51,68	51,66	-1,947
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ di- <i>n</i> -butilamina					
293,15	52,49	53,00	51,53	51,48	-1,011
298,15	52,86	53,43	51,95	51,90	-0,958
303,15	53,23	53,87	52,40	52,35	-0,882
308,15	53,61	54,33	52,87	52,82	-0,791
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ di- <i>n</i> -propilamina					
293,15	52,49	51,62	48,82	48,78	-3,708
298,15	52,86	52,03	48,06	48,03	-4,830
303,15	53,23	52,46	48,25	48,21	-5,018
308,15	53,61	52,87	51,58	50,59	-3,025
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ <i>t</i> -butilamina					
293,15	52,49	50,42	49,38	49,45	-3,040
298,15	52,86	50,71	48,82	48,79	-4,072
303,15	53,23	51,00	49,51	49,48	-3,753
308,15	53,61	51,23	48,27	49,58	-4,025
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ trietilamina					
293,15	52,49	50,64	49,82	49,48	-3,003
298,15	52,86	51,02	51,86	49,84	-3,017
303,15	53,23	51,37	50,35	50,33	-2,904
308,15	53,61	51,81	50,89	51,37	-2,236

Tabela 5 – Volume parcial molar e volume parcial molar excesso à diluição infinita das aminas na acetonitrila à diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.

T / K	$V_2^o / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2^{oo} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (6.9)	$V_{\phi 2} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (6.13)	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (6.14)	$\bar{V}_2^{E,oo} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Equação (6.7)
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ <i>n</i> -propilamina					
293,15	82,50	81,58	81,83	81,83	-0,673
298,15	83,11	82,19	82,45	82,50	-0,615
303,15	83,74	82,79	83,18	83,18	-0,561
308,15	84,37	83,37	83,80	83,80	-0,573
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ <i>n</i> -butilamina					
293,15	99,22	97,99	98,00	98,05	-1,172
298,15	99,87	98,56	98,68	98,67	-1,199
303,15	100,53	99,16	99,33	99,32	-1,214
308,15	101,21	99,83	99,96	99,95	-1,259
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ di- <i>n</i> -butilamina					
293,15	170,12	169,15	169,90	169,90	-0,216
298,15	171,04	170,17	170,77	170,77	-0,268
303,15	171,98	171,15	171,61	171,61	-0,369
308,15	172,92	172,26	172,47	172,48	-0,444
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ di- <i>n</i> -propilamina					
293,15	137,08	135,08	135,61	136,00	1,083
298,15	137,93	135,98	136,89	136,92	-1,012
303,15	138,79	137,01	137,84	137,83	-0,963
308,15	139,67	137,93	138,47	138,68	-0,986
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ <i>t</i> -butilamina					
293,15	105,68	103,42	103,66	103,66	-2,024
298,15	106,52	104,05	104,45	104,45	-2,066
303,15	107,37	104,65	105,09	105,08	-2,286
308,15	108,25	105,34	105,87	105,87	-2,380
x_I acetonitrila + $(1 - x_I)$ trietilamina					
293,15	139,05	137,01	136,93	136,91	-2,137
298,15	139,95	137,89	137,85	137,84	-2,115
303,15	140,86	138,81	138,92	138,91	-1,952
308,15	141,79	139,75	139,56	139,55	-2,236

Os resultados experimentais do V_m^E foram usados para testar a aplicabilidade do modelo ERAS para todos sistemas estudados. Os parâmetros dos componentes puros usados nos cálculos do modelo encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades e parâmetros dos componentes puros a $T = 298,15$ K: Constante de associação, K ; pressão característica, P^* ; volume molar, V ; volume característico, V^* ; coeficiente de expansão térmica, β ; compressibilidade isotérmica, κ ; relação área/volume, S .

Componente	K	P^* (J cm ⁻³)	V (cm ³ mol ⁻¹)	V^* (cm ³ mol ⁻¹)	β (x10 ⁴ K ⁻¹)	κ (x10 ⁴ MPa ⁻¹)	S (nm ⁻¹)	Δv^*
acetonitrila	0,0	662,7 ^f	52,78 ^f	40,03 ^f	13,60 ^f	10,23 ^f	15,19 ^f	0,0
<i>n</i> -propilamina	1,68 ^d	447 ^d	83,11	65,09 ^d	13,78 ^d	12,11 ^d	14,69 ^b	-4,5
<i>n</i> -butilamina	0,96 ^a	468 ^a	99,87	78,51 ^a	13,14 ^a	11,45 ^a	14,41 ^b	-2,8
di- <i>n</i> -propilamina	0,55 ^a	466 ^a	137,93	107,85 ^a	12,01 ^a	11,83 ^a	14,12 ^b	-4,2
di- <i>n</i> butilamina	0,16 ^a	469 ^a	171,04	107,85 ^a	10,59 ^a	10,39 ^a	13,77 ^b	-3,4
<i>t</i> -butilamina	0,96 ^e	385 ^e	106,52	78,15	13,12	13,68	14,41	-2,8
trietilamina	0,0 ^a	480 ^a	139,95	106,37 ^a	13,45 ^a	1422 ^a	13,69 ^b	0,0

Fonte:^aOswal, 2004; ^bOswal, 2005; ^cGonzales, 1990; ^dFattahi, 2010, ^eEstimado, ^fTôrres e Francesconi

Os parâmetros das associações cruzadas K_{AB} , Δv_{AB}^* e χ_{AB} , podem ser vistos na tabela

7.

Tabela 7 - Parâmetros de interação do modelo ERAS para soluções binárias de Acetonitrila + Aminas a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica

Sistema	K_{AB}	$\Delta v_{AB}^* / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_{AB} / \text{J cm}^{-3}$
ACN + <i>n</i> -propilamina	1,1	-4,6	2,5
ACN + <i>n</i> -butilamina	0,85	-3,7	2,5
ACN + di- <i>n</i> -propilamina	0,99	-4,1	2,5
ACN + di- <i>n</i> -butilamina	0,90	-3,1	10,5
ACN + <i>t</i> -butilamina	0,93	-3,2	3,4
ACN + trietilamina	0,89	-3,1	2,5

As figuras 16-21 mostram os valores experimentais de V_m^E e os cálculos do modelo ERAS. A contribuição química é negativa enquanto a contribuição física é positiva para todos os sistemas estudados. Exceção ocorreu para o sistema acetonitrila + *t*-butilamina quando a contribuição física também foi negativa. Na luz do modelo, ambas as contribuições (física e química) são importantes para o modelo descrever os resultados experimentais do volume molar excesso. A soma dessas contribuições permitiu ao modelo ERAS descrever de forma satisfatória os resultados experimentais.

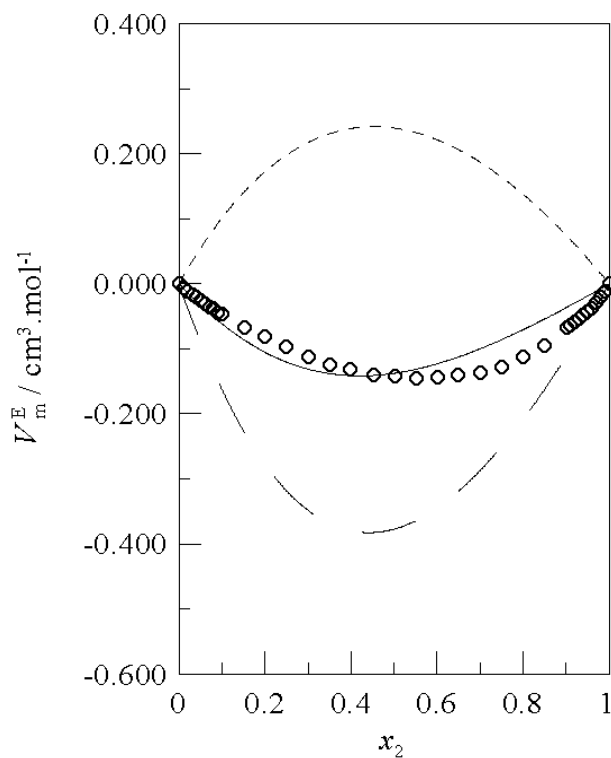


Figura 16 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1-x_1) \text{ } n\text{-propilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\circ$, Experimental; $(- - -)$ Contribuição física; $(- - -)$ Contribuição química; $(- - -)$ Modelo ERAS.

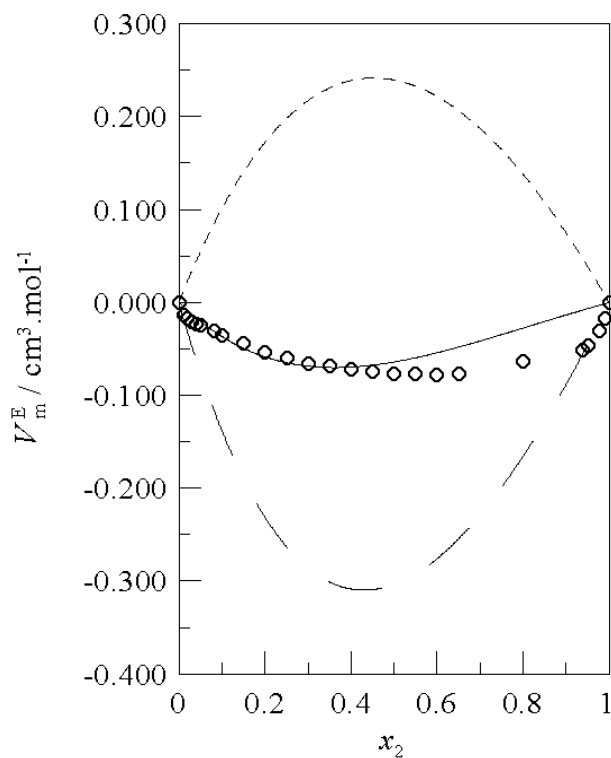


Figura 17 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1-x_1) \text{ } n\text{-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\circ$, Experimental; $(- - -)$ Contribuição física; $(- - -)$ Contribuição química; $(- - -)$ Modelo ERAS.

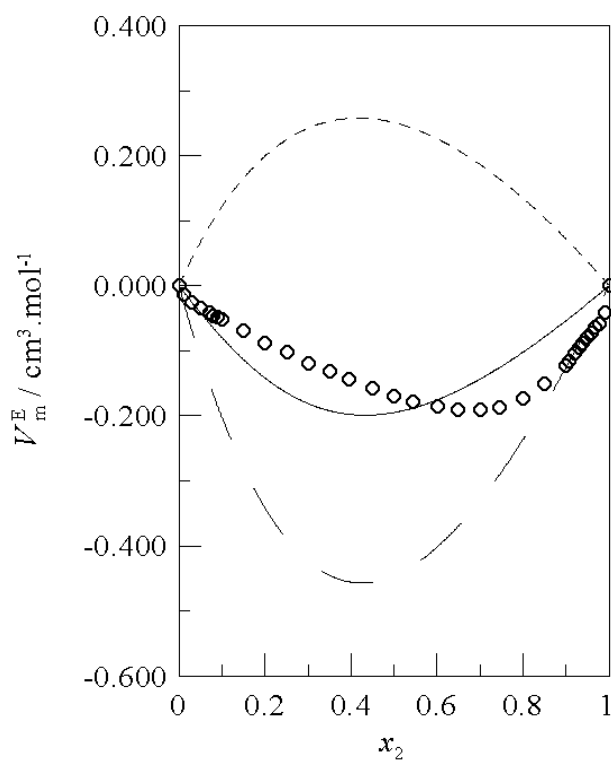


Figura 18 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-propilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\circ$, Experimental; (---) Contribuição física; (—); Contribuição química; (—) Modelo ERAS.

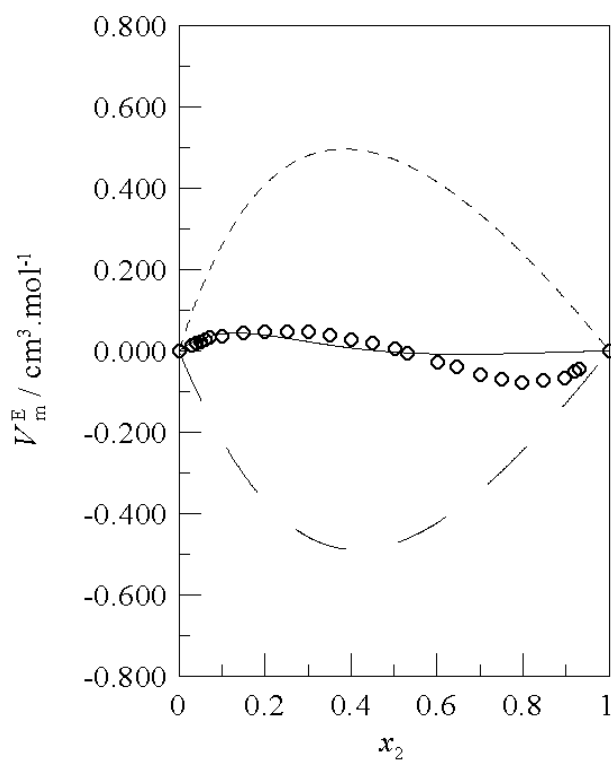


Figura 19 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\circ$, Experimental; (---) Contribuição física; (—); Contribuição química; (—) Modelo ERAS.

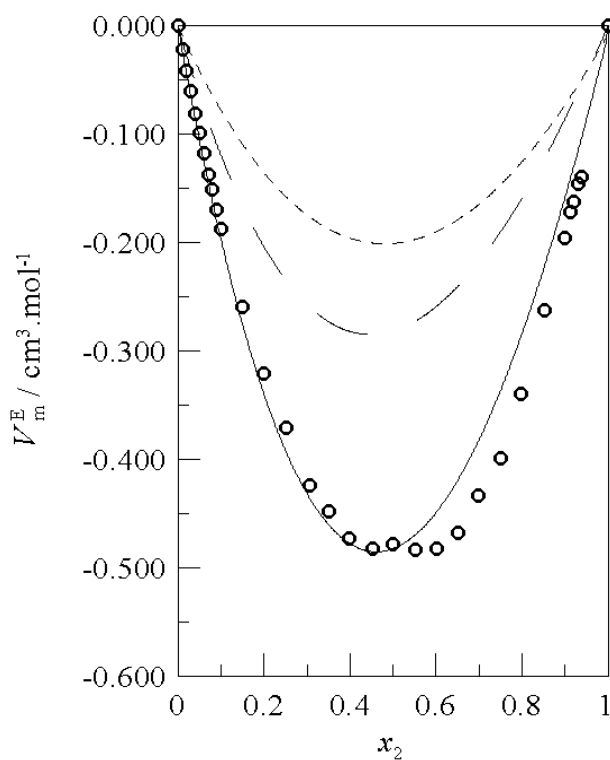


Figura 20 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ } t\text{-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\circ$, Experimental; (---) Contribuição física; (—); Contribuição química; (—) Modelo ERAS.

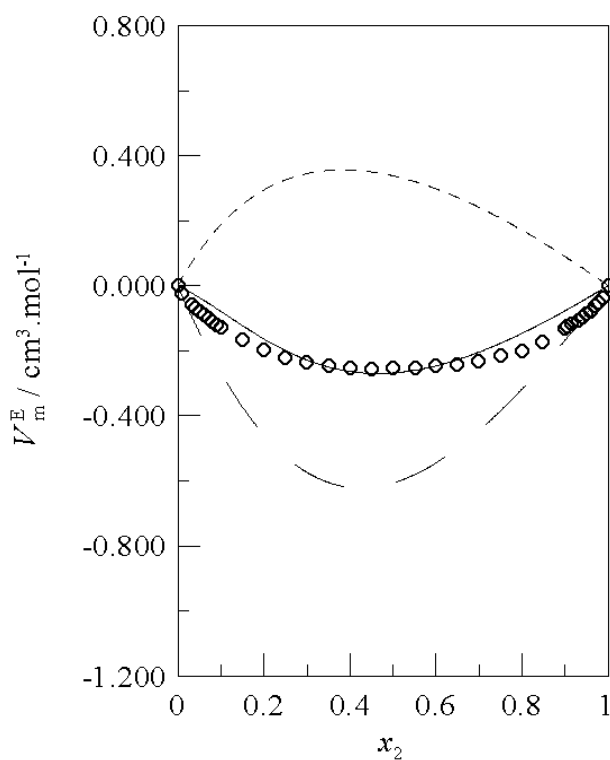


Figura 21 - Valores do V_m^E como uma função da fração molar da amina para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$: $\circ$, Experimental; (---) Contribuição física; (—); Contribuição química; (—) Modelo ERAS.

7 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais do volume molar excesso apresentaram valores negativos para todos os sistemas estudados, exceto para o sistema acetonitrila + di-*n*-butilamina, onde os valores do V_m^E apresentaram um comportamento sigmoidal com valores negativos na região de baixa concentração e valores positivos na região de alta concentração da acetonitrila.

Os valores dos volume molares excesso foram correlacionados com um polinômio de Redlich-Kister e outras propriedades volumétricas foram determinadas, dentre elas: os volumes parciais molares, os volumes molares aparentes e os volumes parciais molares e parciais molares excesso à diluição infinita.

Os valores negativos do V_m^E juntamente com os valores negativos das propriedades volumétricas à diluição infinita fazem acreditar que os efeitos químicos e estruturais têm predominância sobre os efeitos físicos. Foi possível concluir que a temperatura tem um efeito considerado sobre o comportamento do V_m^E nas regiões de máximo e mínimo das curvas.

A hipótese de que valores negativos do volume excesso de sistemas com acetonitrila e aminas são decorrentes de efeitos específicos e estruturais foi discutida também por outros autores (TÔRRES; FRANCESCONI, 2002 e 2003) e (CHAUDHARI, 2002). Um estudo sistemático da entalpia excesso e da energia de Gibbs excesso poderia contribuir para o fortalecimento ou não dessa hipótese. Entretanto, não foi encontrado um estudo sistemático dessas grandezas excesso para os sistemas estudados no presente trabalho.

O modelo ERAS foi capaz de prever qualitativa e quantitativamente de forma satisfatória os resultados experimentais do volume molar excesso para todos os sistemas estudados, exceto para o sistema acetonitrila + di-*n*-butilamina onde grandes desvios foram achados entre os valores experimentais e o modelo. Na luz do modelo, tanto a contribuição física quanto a química foram importantes para descrever os resultados experimentais.

Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se a realização de um estudo experimental e o teste do modelo ERAS para a entalpia excesso e para a energia de Gibbs excesso para todos os sistemas estudados neste trabalho.

REFERÊNCIA

- ACREE, W.E. **Thermodynamics Properties of Nonelectrolyte Solutions**, Academic Press, 1984.
- AGUIRRE-ODE, F. Thermodynamics of Associated Solution with Volume Effects. **Fluid Phase Equilibria**, Chile, v. 13, p. 321-329, 1983.
- BONDI, A. Van der Waals volumes and Radii. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 441-451, 1964.
- BRANDANI, V.; PRAUSNITZ, J.M.A. Free-Volume Non-Random-Mixing Theory for Liquid Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, U.S.A., v. 7, p. 233, 1981.
- CHAUDHARI, S.H. Vapor-liquid equilibria and excess molar volumes of diethylamine(1) + acetone(2) and diethylamine(1) + acetonitrile(2) binary systems. **Fluid Phase Equilibria**. India, v. 200, p. 329-336, aug. 2002.
- COSTELLO, J.M.; BOWDEN, S.T. The temperature variation of orthobaric density difference in liquid-vapour systems: V. Amines. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**. v.78, p. 391-403, 1959
- FLORY, P.J.; ORWOLL, R.A. Statistical Thermodynamics of chain molecule liquids. I An equation state for normal paraffin Hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, p. 3507, sep. 1964.
- _____. _____. Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II An Equation State for Normal Paraffin Hydrocarbons, **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, p. 3515, sep. 1964.
- _____. Statistical Thermodynamics of liquid mixtures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, p. 1833, may.1965.
- FRANCESCONI, A.Z.; TÔRRES, R.B. Modeling of excess molar volume of binary mixtures of acetonitrile with amines using the prigogine-flory-patterson theory. **Journal of Molecular Liquids**. Brazil, v. 103-104, p. 99-110, mar. 2003.
- GALVÃO, A.C.; FRANCESCONI, A.Z. ERAS modeling of the excess molar enthalpies of binary liquid mixtures of 1-pentanol and 1-hexanol with acetonitrile at atmospheric pressure and 288, 298, 313 and 323 K. **Thermochimica Acta**. Brazil, v. 450, p. 81-86, nov. 2006.
- GARCÍA, B.; ORTEGA, J.C. Excess viscosity, excess volume VE, and excess free energy of activation ΔG^{*E} at 283, 293, 303, 313, and 323 K for mixtures acetonitrile and alkyl benzoates. **J. Chem. Eng. Data**., v. 33, p. 200-204, apr. 1988.
- GONZÁLES, J.A.; FUENTÁ, I.G.F.; COBOS, J.C. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's Law: Part 4. Application of the DISQUAC model to mixtures of 1-alkanols with primary or secondary linear amines. Comparison with Dortmund UNIFAC and ERAS results. **Fluid Phase Equilibria**. Spain v.168, p. 31-58, feb. 2000.

GONZÁLEZ, J.A. et al. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law: Part 5. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanols+dipropylamine systems: characterization in terms of the ERAS model. **Fluid Phase Equilibria**. Spain v. 190, p. 113-125, nov. 2001.

_____. 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 the ERAS model. **Fluid Phase Equilibria**. Spain, v. 198, p. 313-329, may. 2002.

_____. Thermodynamics of organic mixtures containing amines: I. Excess molar volumes at 298.15 K for triethylamine or tributylamine + *n*-alkane systems. Comparison with Flory results. **Fluid Phase Equilibria**. Spain v. 202, p. 345-358, nov. 2002.

GUGGENHEIM, E. A. Thermodynamics an advanced treatment for chemists and physicists. Editora North-Holland Publishing Co. – Amsterdam. (1967).

HEINTZ, A. A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol / alkane mixtures. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem**, v. 89, p. 172-181, 1985.

_____. New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine + alkane and alcohol + amine mixtures. **Pure & Appl. Chem**, v. 61, p. 1429-1439, 1989.

HOGA, H. E. **Propriedade volumétricas e viscosimétricas de soluções líquidas binárias contendo metil terc-butil éter (MTBE) + alcoóis: Estudo experimental e modelagem**. 2010, f.164 Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica).Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

KAPADI, U.R. et al. Viscosities, excess molar volume of binary mixtures of ethanolamine with water at 303.15, 308.15, 313.15 and 318.15K. **Fluid Phase Equilibria**. India, v.201, p.335-341, sep. 2002.

KATZ, M.; ACEVEDO, I.L. Molar excess volumes and partial molar excess volumes of *n*-butylamine with chloroalkanes at different temperatures. **Thermochimica Acta**. Argentina, v.156, p. 199-209, dec.1989.

KEHIAIAN, H. V. Group Contribution Methods for Liquid Mixtures. A Critical Review. **Fluid Phase Equilibria**. France, v. 13, p. 243-252, 1983.

KEHIAIAN, H.. Thermodynamic Excess Functions of Associated Mixtures. A General Approach. **Bull. Acad., Pol., Sci., Ser. Sci. Chem**, v. 16, p. 165, 1968.

KINART, C.M. et al. Volumetric behaviour of binary liquid mixtures of 2-methoxyethanol with *n*-butylamine, *sec*-butylamine and *tert*-butylamine, **Journal of Molecular Liquids**. Poland, v. 109, p. 19-22, jan. 2004.

KOHLER, F. et al. Molecular interactions in mixtures of carboxylic acids with amines. 2. Volumetric, conductimetric, and NMR properties. **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, p. 2524-2529, aug, 1981.

KOKKONEN, Pertti. Excess volumes and excess enthalpies of triethylamine + *o*-xylene, +*m*-xylene, and +*p*-xylene. **J. Chem. Thermodynamics**. Finland, v. 14, p. 585-591, jun. 1982.

KRETSCHMER, C.B.; WIEBE, R. Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Mixtures, **J. Chem. Phys. U.S**, v. 22, p. 1697, apr.1954.

KWATERSKI, M.; REZANOVA, E.N.; LICHTENTHALER, R.N. Excess molar volumes and excess molar enthalpies of binary and ternary mixtures of (ethanol or 1-butanol), triethylamine and n-hexane. **Fluid Phase Equilibria**. Germany, v. 237, p. 170-185, oct. 2005.

LAMPREIA, I.M.S.; BARBOSA, E.F.G. Partial molar volumes of secondary amines in methanol. Specific interactions. **Fluid Phase Equilibria**. Portugal, v. 71, p.125-142, jan. 1992.

LETCHER, T.M.; GOLDON, A. The excess molar volumes of (n-butylamin + an ether) at the temperature 298.15 K and the application of the ERAS model. **Fluid Phase Equilibria**. South Africa, v. 114, p. 147-156, jan. 1996

_____. Thermodynamics of mixtures containing aliphatic amines II. The excess volumes of primary, or secondary, or tertiary aliphatic amines + substituted cyclohexanes. **J. Chem. Thermodynamics**. South Africa, v.4, p.551-564, nov. 1972.

MANUAL DE INSTRUÇÕES ANTON PAAR. Viscosímetro Modelo DMA 4500, 2010.

MARTIRE, D.E. et al. .Thermodynamics of molecular association. 9. An NMR study of hydrogen bonding of chloroform and bromoform to di-n-octyl ether, di-n-octyl thioether, and di-n-octylmethylanine. **J. Am. Chem. Soc.**, 1976, v. 98, pp 3101–3106, may. 1976

MATHER, A.E. et al. Densities and volumetric properties of the aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol, *n*-butyldiethanolamine and *n*-propylethanolamine at temperatures from 298.15 to 353.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, Canada v. 198, p. 239-250, may. 2002.

MCGLASHAN, M. L. Phase-Equilibria in Fluid Mixtures, **Pure Applied Chemistry**. Canada v. 57, p. 89-103, aug. 1985.

_____. Phase-Equilibria in Fluid Mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**. London v. 17, p. 301-319, apr.1985.

MISSEN, R. W. Use of the term excess function. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 8, p. 81-84, 1969.

NAGATA, Isamu. Quaternary liquid-liquid equilibrium for acetonitrile-cyclohexane-toluene-benzene. **Fluid Phase Equilibria**, Japan v.24, p.259-267, mar, 1985.

NAIN, A.K. Densities and volumetric properties of (acetonitrile + an amide) binary mixtures at temperatures between 293.15 K and 318.15 K. **J. Chem. Thermodynamics**. India v.38, p. 1362-1370, nov. 2006.

NIKAM, P.S.; SHIRSAT, L.N.; HASAN, M. Density and Viscosity Studies of Binary Mixtures of Acetonitrile with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol, and 2-Methylpropan-2-ol at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. **Chem. Eng. Data**. India v. 43, p. 732-737, jul. 1998.

OSWAL, S.L.; DESAI, H.S. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures.: 1. Propylamine+1-alkanol mixtures at 303.15 and 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**. India, v. 149, p. 359-376, aug. 1998

_____. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures.: 2. Butylamine+1-alkanol mixtures at 303.15 and 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**. India, v. 161, p. 191-204, feb.1999.

_____. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures: 3. 1-Alkanol+di-*n*-propylamine, and+di-*n*-butylamine mixtures at 303.15 and 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**. India v. 186, p. 81-102, aug. 2001.

_____. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures: 4. 1-Alkanol + tri-*n*-butylamine mixtures at 303.15 and 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**. India, v. 204, p. 281-294, feb. 2003.

_____ et al. Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties and reduction parameters for the ERAS and Flory models of some homologous series of amines from 298.15 to 328.15 K. **Fluid Phase Equilibria**. India, v.216, p. 33, feb. 2004.

_____. Studies of viscosities of dilute solutions of alkylamine in non-electrolyte solvents: I. Aliphatic and aromatic hydrocarbons. **Thermochimica Acta**. India v. 423, p. 29-41,dec. 2004.

_____ et al. Viscosity and excess molar volume of binary mixtures of methanol with *n*-butylamine Z.and di-*n*-butylamine at 303.15, 313.15 and 323.15 K. Characterization in terms of ERAS model. **Journal of Molecular Liquids**. India v.144, p. 65-70, jan. 2009.

_____. Studies of partial volumes of alkylamines in non-electrolyte solvents. V-Alkylamines intoluene at 303.15K. **Indian Journal of Chemistry**. India v.48A, p. 930-939, jun. 2009.

PAL A.; SHARMA S.; KUMAR H. Excess molar volumes and viscosities of binary mixtures of some *n*-alkoxyethanols with propylamine at 298.15 K. **Can J Chem**, v.78, p.427, 2000.

_____ et al. Volumetric, acoustic, viscometric, and spectroscopic properties for binary mixtures of alkoxypropanol with mono, di- and tri-alkylamines at a temperature of 298.15 K. **J. Chem. Thermodynamics**,. India, v.38, p. 1227-1239, oct. 2006.

_____. Volumetric and acoustic properties for binary mixtures of dipropylene glycol monopropyl ether with alkylamines at temperatures between 288.15K and 308.15K. **Int. J. Thermophys**, v. 30, p. 862-882, 2009.

PALMER, D.A.; SMITH, B.D. Thermodynamic excess property measurements for acetonitrile-benzene-*n*-heptane system at 45.deg. **J.Chem. Eng. Data**. v.17, p.71-76, jan. 1972.

PINA, C.G.; FRANCESCONI, A.Z. New applications of the ERAS-Model: excess volumes of binary liquid mixtures of 1-alkanols with acetonitrila. **Fluid Phase Equilibria**, v.31, p. 143-152, 1998.

PRIGOGINE, I., The molecular Theory of Solution, North-Holland Publishing Company, 1957.

RATKOVICS, F.; DOMONKOS, L. **Acta Chim. Acad. Sci. Hung**. v.89, p. 325–330, 1976.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M., On the Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Solutions”, **Chem. Eng. Sci.**, v.22, p. 299, mar. 1967.

RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B.; SAKANO, T.K. **Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification**, fourth ed., Wiley-Interscience, New York, 1986.

RIDLICH, O.; KISTER, A.T. “Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classifications of Solutions”. **Ind. Eng. Chemical**, v.40, p. 345, feb. 1948.

_____. **Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification. Wiley-Interscience**, 1986.

SANDHU, J.S.; SHARMA, A.K.; WADL, R.K. Excess molar volumes of n-alkanol (C1-C5) binary mixtures with acetonitrile. **J. Chem. Eng. Data**, v. 31, p. 152-154, apr. 1986.

SCATCHARD, G. Equilibria in Non electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components. **Chemical Reviews**, v. 8, p. 321, apr. 1931.

_____. The Application of Equations for the Chemical Potentials to Partially Miscible Solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p.1805, oct. 1935.

_____. Change of volume on mixing and the equations for non-electrolyte mixtures. **Transactions of the Faraday Society**, v. 33, p. 160-166, jul. 1937.

_____. Vapor-Liquid Equilibrium. II. Chloroform - Ethanol Mixtures at 35, 45 and 55° C. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 1278-1287, jun. 1938.

SCHNEIDER, G.M. High Pressure Investigations on Fluid System – A Challenge to Experiment, Theory and Application. **Pure Applied Chemistry**. Italy v. 63, p. 1313-1326, aug. 1991.

SHOEMAKER, D. P.; GARLAND, C. W.; NIBLER, J. W. Experiments in Physical Chemistry. WCB McGraw-Hill, the 6° ed, p. 55, 1996.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 313-315p.

TIMMERMANS. J. **The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions**. Londres, Interscience, 1965.

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**. 1998, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, São Paulo.

_____. 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**. Brazil, v. 200, p.317-328, aug. 2002.

_____. Excess molar volumes of binary mixtures of acetonitrile and chloroalkanes at 298.15 K and atmospheric pressure with application of the ERAS-Model. **Fluid Phase Equilibria**. Brazil, v. 200, p.1-10, jul. 2002.

_____. Experimental study and modelling using the ERAS-Model of the excess molar volume of acetonitrile-alkanol mixtures at different temperatures and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**. Brazil, v. 210, p. 287-306, aug.2003.

_____. Application of the Prigogine-Flory-Patterson theory to excess molar volume of binary mixtures of acetonitrile with 1-alkanols. **Journal of Molecular Liquids**. Brazil, v. 107,p. 127-139, 2003.

_____. Volumetric properties of binary mixtures of acetonitrile and alcohols at different temperatures and atmospheric pressure. **Journal of Molecular Liquids**. Brazil, v. 131-132, p. 139-144, 2007.

_____. Volumetric properties of binary mixtures of ethers and acetonitrile: Experimental results and application of the Prigogine-Flory-Patterson theory. **J. Chem. Thermodynamics**. Brazil, v. 40, p. 442-459, 2008.

_____. Volumetric behaviour of binary mixtures of (trichloromethane + amines) at temperatures between $T = (288.15 \text{ and } 303.15) \text{ K}$ at $p = 0.1 \text{ MPa}$. **J. Chem. Thermodynamics**. Brazil, v. 40, p. 1402-1417, 2008.

_____. Volumetric properties of binary mixtures of dichloromethane and amines at several temperatures and $p = 0.1 \text{ MPa}$. **Journal of Molecular Liquids**. Brazil, v. 143, p.17-22, 2008.

TRESZCZANOWICZ, A.J.; KIYOHARA, O.; BENSON, G.C. Excess volume for n-Alkanols + n-Alkanes IV. Binary Mistures of Decane-1-ol + n-Pentane, n-Hexane, n-Octane, n-Decane, and + n-Hexadecane. **J. Chem. Thermodyn**, Canada, v.13, p. 253-260, mar. 1981

TU, C.H.; KU, H.C. Density and Viscosity of Binary Mixtures of Propan-2-ol, 1-Chlorobutane, and Acetonitrile. **J. Chem. Eng. Data**. Taiwan, v. 43, P. 465-468, apr. 1998.

Ullmann's Gerhartz, Wolfgang (Ed). encyclopedia of industrial chemistry. 5th. rev. v. A-2, VCH, p. 1-36.

Ullmann's Gerhartz, Wolfgang (Ed). encyclopedia of industrial chemistry. 5th. rev. v. A-2, VCH, p. 9-10.

Ullmann's Gerhartz, Wolfgang (Ed). encyclopedia of industrial chemistry. 5th. rev. v. A-17, VCH, p. 366-367.

VENKATESU, P.; PRABHAKARA R.M.V. Excess volumes of binary mixtures of triethylamine with aromatic hydrocarbons at 308.15 K. **Fluid Phase Equilibria**. India, v. 93, p. 369-376, feb. 1994.

VOGEL, A.I.; Physical properties and chemical constitution. Part XXI. Aliphatic thiols, sulphides, and disulphides. **J.Chem. Soc.** p. 1825-1833, 1948.

WENZEL, H.; MOORWOOD, R.A.S.; BAUMGÄRTNER, M., Calculation of Liquid-Vapor Equilibrium of Associated Systems by an equation of state, **Fluid Phase Equilibria**. Germany, v. 9, p. 225-266, aug. 1982.

APÊNDICE A – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tabela A1 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) n\text{-propilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01053	0,71702	-0,011	51,41	82,49	51,64	82,50	-0,851	-0,002
0,01994	0,71749	-0,020	51,50	82,48	51,70	82,50	-0,797	-0,004
0,02961	0,71797	-0,028	51,56	82,47	51,75	82,49	-0,745	-0,006
0,04091	0,71855	-0,035	51,64	82,46	51,80	82,49	-0,690	-0,007
0,05119	0,71901	-0,040	51,71	82,46	51,85	82,49	-0,643	-0,007
0,06098	0,71948	-0,045	51,76	82,45	51,89	82,49	-0,603	-0,009
0,07075	0,71996	-0,050	51,78	82,45	51,92	82,49	-0,568	-0,011
0,08086	0,72048	-0,055	51,81	82,44	51,96	82,48	-0,534	-0,013
0,08951	0,72087	-0,059	51,83	82,44	51,99	82,49	-0,508	-0,015
0,09931	0,72135	-0,063	51,86	82,43	52,01	82,48	-0,480	-0,017
0,14928	0,72385	-0,085	51,92	82,40	52,11	82,47	-0,379	-0,033
0,20063	0,72646	-0,101	51,99	82,37	52,18	82,45	-0,312	-0,048
0,24987	0,72908	-0,114	52,03	82,35	52,22	82,44	-0,270	-0,062
0,29978	0,73177	-0,123	52,08	82,32	52,25	82,42	-0,234	-0,075
0,35068	0,73455	-0,128	52,13	82,30	52,29	82,41	-0,199	-0,090
0,39933	0,73738	-0,132	52,16	82,28	52,32	82,39	-0,168	-0,108
0,44788	0,74027	-0,134	52,19	82,25	52,35	82,37	-0,138	-0,132
0,49879	0,74334	-0,132	52,23	82,24	52,39	82,34	-0,107	-0,157
0,54862	0,74655	-0,128	52,26	82,21	52,41	82,31	-0,080	-0,186
0,60167	0,75002	-0,122	52,29	82,19	52,43	82,28	-0,059	-0,219
0,64987	0,75332	-0,113	52,32	82,18	52,45	82,26	-0,042	-0,245
0,69983	0,75686	-0,103	52,35	82,16	52,46	82,23	-0,032	-0,269
0,75011	0,76068	-0,090	52,37	82,14	52,47	82,21	-0,024	-0,289
0,80010	0,76457	-0,075	52,39	82,12	52,47	82,19	-0,018	-0,306
0,84874	0,76854	-0,061	52,42	82,10	52,48	82,17	-0,013	-0,327
0,89953	0,7729	-0,045	52,44	82,05	52,48	82,13	-0,009	-0,364
0,90895	0,77368	-0,042	52,45	82,04	52,48	82,13	-0,008	-0,375
0,92006	0,77465	-0,036	52,45	82,05	52,49	82,11	-0,006	-0,387
0,92797	0,77536	-0,034	52,46	82,04	52,49	82,10	-0,005	-0,398
0,93926	0,77643	-0,029	52,46	82,03	52,49	82,08	-0,004	-0,415
0,94907	0,77727	-0,025	52,47	82,01	52,49	82,07	-0,003	-0,432
0,95939	0,77822	-0,021	52,47	82,00	52,49	82,05	-0,002	-0,453
0,96784	0,77899	-0,016	52,48	82,00	52,49	82,03	-0,001	-0,471
0,97953	0,78009	-0,011	52,48	81,96	52,49	82,00	-0,001	-0,501
0,98927	0,78101	-0,007	52,49	81,88	52,49	81,97	-0,001	-0,530

Tabela A2 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) n\text{-propilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01053	0,71179	-0,012	51,75	83,10	51,98	83,10	-0,872	-0,002
0,01994	0,71226	-0,020	51,84	83,09	52,02	83,10	-0,830	-0,004
0,02961	0,71274	-0,028	51,90	83,08	52,06	83,10	-0,788	-0,005
0,04091	0,71330	-0,037	51,95	83,07	52,11	83,10	-0,744	-0,007
0,05119	0,71379	-0,042	52,03	83,06	52,15	83,10	-0,703	-0,007
0,06098	0,71426	-0,047	52,08	83,06	52,19	83,10	-0,668	-0,007
0,07075	0,71470	-0,053	52,11	83,05	52,22	83,10	-0,636	-0,009
0,08086	0,71523	-0,058	52,14	83,04	52,25	83,10	-0,603	-0,010
0,08951	0,71566	-0,063	52,15	83,04	52,27	83,09	-0,578	-0,012
0,09931	0,71614	-0,067	52,17	83,03	52,30	83,09	-0,551	-0,014
0,14928	0,71865	-0,096	52,22	83,00	52,41	83,08	-0,444	-0,034
0,20063	0,72127	-0,113	52,29	82,97	52,50	83,06	-0,358	-0,051
0,24987	0,72391	-0,128	52,34	82,94	52,56	83,04	-0,298	-0,071
0,29978	0,72659	-0,136	52,40	82,91	52,61	83,02	-0,247	-0,089
0,35068	0,72934	-0,140	52,46	82,90	52,66	83,01	-0,202	-0,107
0,39933	0,73218	-0,144	52,49	82,87	52,69	82,98	-0,168	-0,128
0,44788	0,73505	-0,145	52,53	82,84	52,72	82,96	-0,138	-0,151
0,49879	0,73810	-0,142	52,57	82,83	52,75	82,94	-0,109	-0,175
0,54862	0,74133	-0,139	52,60	82,80	52,77	82,90	-0,088	-0,202
0,60167	0,74477	-0,132	52,64	82,78	52,79	82,88	-0,067	-0,231
0,64987	0,74808	-0,124	52,67	82,76	52,81	82,85	-0,052	-0,258
0,69983	0,75161	-0,112	52,70	82,74	52,82	82,83	-0,038	-0,283
0,75011	0,75540	-0,097	52,72	82,72	52,83	82,80	-0,026	-0,309
0,80010	0,75928	-0,082	52,75	82,70	52,84	82,77	-0,018	-0,337
0,84874	0,76325	-0,067	52,77	82,66	52,84	82,74	-0,013	-0,371
0,89953	0,76755	-0,047	52,80	82,64	52,85	82,70	-0,006	-0,411
0,90895	0,76832	-0,044	52,81	82,63	52,85	82,69	-0,006	-0,421
0,92006	0,76928	-0,038	52,82	82,63	52,85	82,68	-0,004	-0,432
0,92797	0,77000	-0,036	52,82	82,61	52,85	82,67	-0,005	-0,442
0,93926	0,77107	-0,030	52,82	82,61	52,85	82,65	-0,003	-0,455
0,94907	0,77189	-0,026	52,83	82,60	52,86	82,64	-0,002	-0,468
0,95939	0,77282	-0,020	52,84	82,61	52,86	82,63	-0,001	-0,482
0,96784	0,77360	-0,017	52,84	82,60	52,86	82,62	-0,001	-0,495
0,97953	0,77469	-0,011	52,85	82,57	52,86	82,60	-0,001	-0,514
0,98927	0,77561	-0,007	52,85	82,50	52,86	82,58	-0,001	-0,532

Tabela A3 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) n\text{-propilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01053	0,70642	-0,012	52,10	83,73	52,33	83,74	-0,904	-0,002
0,01994	0,70689	-0,021	52,19	83,72	52,37	83,74	-0,866	-0,004
0,02961	0,70737	-0,029	52,25	83,71	52,40	83,73	-0,827	-0,005
0,04091	0,70830	-0,038	52,31	83,65	52,45	83,69	-0,785	-0,006
0,05119	0,70842	-0,044	52,38	83,69	52,49	83,73	-0,746	-0,006
0,06098	0,70890	-0,050	52,41	83,69	52,52	83,73	-0,712	-0,007
0,07075	0,70938	-0,056	52,44	83,68	52,55	83,73	-0,680	-0,008
0,08086	0,71024	-0,062	52,47	83,63	52,58	83,68	-0,648	-0,010
0,08951	0,71031	-0,067	52,48	83,67	52,61	83,73	-0,623	-0,013
0,09931	0,71079	-0,072	52,51	83,66	52,64	83,73	-0,594	-0,014
0,14928	0,71334	-0,101	52,56	83,62	52,75	83,70	-0,478	-0,035
0,20063	0,71597	-0,120	52,63	83,59	52,85	83,69	-0,382	-0,054
0,24987	0,71864	-0,135	52,69	83,55	52,91	83,65	-0,313	-0,076
0,29978	0,72131	-0,144	52,75	83,52	52,97	83,63	-0,256	-0,095
0,35068	0,72405	-0,150	52,80	83,51	53,02	83,62	-0,211	-0,117
0,39933	0,72690	-0,153	52,84	83,48	53,05	83,59	-0,176	-0,138
0,44788	0,72977	-0,154	52,88	83,45	53,08	83,57	-0,148	-0,160
0,49879	0,73279	-0,151	52,93	83,44	53,11	83,56	-0,120	-0,181
0,54862	0,73602	-0,148	52,96	83,41	53,13	83,53	-0,099	-0,207
0,60167	0,73946	-0,141	53,00	83,38	53,15	83,50	-0,079	-0,236
0,64987	0,74276	-0,133	53,03	83,36	53,17	83,48	-0,062	-0,264
0,69983	0,74649	-0,120	53,06	83,29	53,18	83,40	-0,045	-0,295
0,75011	0,75019	-0,106	53,09	83,27	53,20	83,36	-0,031	-0,330
0,80010	0,75403	-0,090	53,12	83,25	53,21	83,32	-0,020	-0,369
0,84874	0,75785	-0,075	53,14	83,25	53,22	83,33	-0,014	-0,414
0,89953	0,76215	-0,050	53,17	83,23	53,22	83,27	-0,005	-0,458
0,90895	0,76293	-0,048	53,18	83,22	53,23	83,27	-0,005	-0,468
0,92006	0,76389	-0,042	53,19	83,22	53,23	83,26	-0,004	-0,478
0,92797	0,76460	-0,039	53,19	83,20	53,23	83,25	-0,004	-0,487
0,93926	0,76567	-0,032	53,19	83,21	53,22	83,24	-0,002	-0,497
0,94907	0,76651	-0,025	53,20	83,20	53,23	83,19	0,000	-0,505
0,95939	0,76745	-0,021	53,21	83,18	53,23	83,18	0,000	-0,516
0,96784	0,76821	-0,016	53,21	83,20	53,23	83,17	0,001	-0,524
0,97953	0,76930	-0,011	53,22	83,16	53,23	83,16	0,000	-0,537
0,98927	0,77021	-0,006	53,22	83,12	53,23	83,15	0,000	-0,547

Tabela A4 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) n\text{-propilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01053	0,70116	-0,012	52,44	84,36	52,65	84,37	-0,954	-0,002
0,01994	0,70163	-0,021	52,54	84,35	52,70	84,36	-0,913	-0,003
0,02961	0,70211	-0,030	52,60	84,34	52,74	84,36	-0,872	-0,004
0,04091	0,70266	-0,038	52,68	84,33	52,78	84,36	-0,825	-0,004
0,05119	0,70316	-0,045	52,73	84,32	52,82	84,36	-0,785	-0,005
0,06098	0,70365	-0,053	52,74	84,31	52,86	84,36	-0,751	-0,007
0,07075	0,70414	-0,060	52,76	84,30	52,89	84,36	-0,719	-0,010
0,08086	0,70464	-0,066	52,79	84,30	52,92	84,36	-0,685	-0,012
0,08951	0,70506	-0,071	52,82	84,29	52,95	84,36	-0,658	-0,013
0,09931	0,70555	-0,077	52,84	84,28	52,98	84,35	-0,630	-0,016
0,14928	0,70810	-0,107	52,89	84,24	53,10	84,33	-0,510	-0,036
0,20063	0,71075	-0,128	52,97	84,21	53,20	84,31	-0,413	-0,057
0,24987	0,71330	-0,143	53,04	84,18	53,27	84,29	-0,339	-0,078
0,29978	0,71596	-0,151	53,10	84,16	53,33	84,27	-0,277	-0,097
0,35068	0,71882	-0,160	53,15	84,12	53,38	84,25	-0,229	-0,123
0,39933	0,72158	-0,164	53,20	84,10	53,42	84,22	-0,190	-0,147
0,44788	0,72444	-0,165	53,24	84,07	53,45	84,20	-0,156	-0,172
0,49879	0,72756	-0,163	53,28	84,04	53,48	84,17	-0,126	-0,200
0,54862	0,73068	-0,158	53,32	84,03	53,50	84,15	-0,101	-0,227
0,60167	0,73416	-0,148	53,36	84,00	53,53	84,11	-0,077	-0,256
0,64987	0,73745	-0,139	53,39	83,97	53,55	84,08	-0,061	-0,285
0,69983	0,74098	-0,126	53,43	83,95	53,56	84,05	-0,045	-0,316
0,75011	0,74470	-0,112	53,46	83,92	53,58	84,02	-0,033	-0,349
0,80010	0,74854	-0,095	53,49	83,89	53,59	83,98	-0,022	-0,385
0,84874	0,75247	-0,079	53,52	83,85	53,59	83,95	-0,017	-0,427
0,89953	0,75672	-0,055	53,55	83,83	53,60	83,90	-0,008	-0,476
0,90895	0,75754	-0,050	53,55	83,81	53,60	83,88	-0,007	-0,487
0,92006	0,75850	-0,045	53,56	83,81	53,60	83,87	-0,005	-0,500
0,92797	0,75919	-0,040	53,57	83,81	53,61	83,86	-0,004	-0,510
0,93926	0,76024	-0,035	53,57	83,79	53,60	83,85	-0,004	-0,526
0,94907	0,76105	-0,028	53,58	83,81	53,61	83,83	-0,001	-0,537
0,95939	0,76198	-0,023	53,59	83,81	53,61	83,82	0,000	-0,553
0,96784	0,76274	-0,018	53,59	83,82	53,61	83,80	0,001	-0,566
0,97953	0,76382	-0,012	53,60	83,80	53,61	83,78	0,000	-0,586
0,98927	0,76473	-0,007	53,60	83,76	53,61	83,76	0,000	-0,604

Tabela A5 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01024	0,73748	-0,016	50,98	99,21	51,43	99,22	-1,068	-0,005
0,02286	0,73789	-0,029	51,21	99,19	51,61	99,21	-0,886	-0,009
0,04810	0,73862	-0,044	51,59	99,18	51,90	99,21	-0,591	-0,016
0,06156	0,73899	-0,048	51,72	99,17	52,03	99,20	-0,468	-0,020
0,20065	0,74287	-0,060	52,20	99,15	52,45	99,16	-0,041	-0,064
0,34996	0,74775	-0,071	52,29	99,11	52,39	99,16	-0,102	-0,053
0,40004	0,74952	-0,072	52,31	99,10	52,39	99,17	-0,104	-0,051
0,45027	0,75136	-0,072	52,34	99,09	52,40	99,17	-0,092	-0,056
0,50072	0,75336	-0,071	52,36	99,08	52,42	99,16	-0,071	-0,070
0,54890	0,75538	-0,069	52,37	99,07	52,45	99,13	-0,051	-0,090
0,60020	0,75766	-0,065	52,39	99,06	52,46	99,11	-0,033	-0,114
0,64919	0,75999	-0,063	52,40	99,05	52,47	99,09	-0,025	-0,132
0,69984	0,76257	-0,060	52,41	99,02	52,47	99,08	-0,026	-0,140
0,74880	0,76521	-0,055	52,42	99,01	52,47	99,09	-0,028	-0,134
0,79975	0,76818	-0,051	52,43	98,97	52,46	99,10	-0,032	-0,124
0,85000	0,77130	-0,043	52,45	98,94	52,47	99,10	-0,029	-0,124
0,90041	0,77467	-0,034	52,46	98,88	52,48	99,05	-0,018	-0,178
0,91877	0,77596	-0,030	52,46	98,86	52,48	99,00	-0,013	-0,221
0,94980	0,77823	-0,024	52,47	98,76	52,49	98,90	-0,008	-0,319
0,95997	0,77901	-0,022	52,47	98,67	52,49	98,82	-0,006	-0,401
0,96936	0,77973	-0,020	52,48	98,57	52,49	98,76	-0,006	-0,461
0,98036	0,78056	-0,016	52,48	98,43	52,49	98,68	-0,005	-0,542
0,98924	0,78124	-0,012	52,48	98,13	52,49	98,61	-0,005	-0,617

Tabela A6 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01024	0,73270	-0,018	51,15	99,86	51,72	99,87	-1,140	-0,006
0,02286	0,73310	-0,031	51,51	99,84	51,92	99,86	-0,944	-0,009
0,04810	0,73383	-0,046	51,90	99,82	52,23	99,86	-0,630	-0,017
0,06156	0,73420	-0,051	52,03	99,82	52,36	99,85	-0,499	-0,021
0,20065	0,73804	-0,064	52,54	99,79	52,81	99,80	-0,047	-0,068
0,34996	0,74284	-0,076	52,64	99,75	52,74	99,82	-0,114	-0,056
0,40004	0,74461	-0,078	52,66	99,74	52,74	99,82	-0,117	-0,053
0,45027	0,74643	-0,077	52,69	99,74	52,76	99,82	-0,102	-0,057
0,50072	0,74841	-0,076	52,71	99,72	52,78	99,80	-0,079	-0,074
0,54890	0,75041	-0,075	52,72	99,71	52,80	99,78	-0,056	-0,097
0,60020	0,75267	-0,072	52,74	99,69	52,82	99,75	-0,037	-0,125
0,64919	0,75496	-0,068	52,75	99,68	52,83	99,73	-0,027	-0,145
0,69984	0,75751	-0,066	52,77	99,66	52,83	99,72	-0,027	-0,157
0,74880	0,76011	-0,060	52,78	99,64	52,83	99,72	-0,029	-0,153
0,79975	0,76302	-0,054	52,79	99,61	52,83	99,74	-0,032	-0,141
0,85000	0,76608	-0,045	52,81	99,58	52,83	99,74	-0,028	-0,139
0,90041	0,76940	-0,035	52,82	99,52	52,84	99,68	-0,018	-0,192
0,91877	0,77066	-0,031	52,83	99,49	52,85	99,64	-0,013	-0,236
0,94980	0,77290	-0,025	52,83	99,38	52,85	99,54	-0,008	-0,336
0,95997	0,77367	-0,023	52,84	99,29	52,85	99,45	-0,007	-0,419
0,96936	0,77438	-0,021	52,84	99,18	52,85	99,39	-0,007	-0,481
0,98036	0,77521	-0,018	52,84	98,98	52,85	99,31	-0,007	-0,564
0,98924	0,77587	-0,013	52,85	98,65	52,85	99,23	-0,006	-0,640

Tabela A7- Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01024	0,72788	-0,018	51,45	100,52	52,04	100,53	-1,190	-0,006
0,02286	0,72828	-0,032	51,82	100,50	52,24	100,52	-0,991	-0,010
0,04810	0,72901	-0,049	52,22	100,48	52,56	100,52	-0,670	-0,017
0,06156	0,72937	-0,053	52,37	100,48	52,70	100,51	-0,534	-0,021
0,20065	0,73319	-0,070	52,89	100,45	53,17	100,46	-0,058	-0,072
0,34996	0,73789	-0,081	53,00	100,41	53,12	100,48	-0,117	-0,062
0,40004	0,73964	-0,084	53,02	100,40	53,11	100,48	-0,120	-0,060
0,45027	0,74147	-0,083	53,05	100,39	53,13	100,47	-0,105	-0,064
0,50072	0,74343	-0,082	53,07	100,37	53,15	100,46	-0,084	-0,081
0,54890	0,74540	-0,080	53,09	100,36	53,17	100,43	-0,061	-0,103
0,60020	0,74761	-0,076	53,11	100,35	53,19	100,41	-0,040	-0,129
0,64919	0,74988	-0,073	53,12	100,33	53,20	100,39	-0,030	-0,152
0,69984	0,75240	-0,071	53,13	100,30	53,20	100,37	-0,030	-0,167
0,74880	0,75497	-0,065	53,15	100,28	53,20	100,37	-0,031	-0,166
0,79975	0,75782	-0,057	53,16	100,25	53,20	100,38	-0,032	-0,157
0,85000	0,76083	-0,047	53,18	100,22	53,20	100,38	-0,027	-0,159
0,90041	0,76409	-0,037	53,19	100,17	53,21	100,33	-0,017	-0,212
0,91877	0,76533	-0,032	53,20	100,15	53,22	100,28	-0,012	-0,255
0,94980	0,76754	-0,025	53,21	100,03	53,22	100,18	-0,008	-0,353
0,95997	0,76829	-0,023	53,21	99,95	53,23	100,10	-0,006	-0,433
0,96936	0,76900	-0,022	53,21	99,82	53,23	100,04	-0,007	-0,493
0,98036	0,76981	-0,018	53,21	99,63	53,23	99,96	-0,007	-0,573
0,98924	0,77046	-0,013	53,22	99,31	53,23	99,89	-0,006	-0,646

Tabela A8 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01024	0,72303	-0,019	51,77	101,19	52,40	101,20	-1,208	-0,007
0,02286	0,72342	-0,032	52,20	101,18	52,60	101,20	-1,010	-0,009
0,04810	0,72414	-0,049	52,59	101,16	52,92	101,19	-0,693	-0,016
0,06156	0,72451	-0,055	52,72	101,15	53,05	101,19	-0,560	-0,022
0,20065	0,72830	-0,074	53,24	101,12	53,53	101,14	-0,082	-0,073
0,34996	0,73298	-0,089	53,36	101,07	53,49	101,14	-0,127	-0,069
0,40004	0,73469	-0,091	53,38	101,06	53,49	101,14	-0,125	-0,068
0,45027	0,73649	-0,089	53,41	101,05	53,50	101,14	-0,107	-0,075
0,50072	0,73841	-0,087	53,44	101,04	53,53	101,12	-0,082	-0,093
0,54890	0,74035	-0,085	53,46	101,02	53,55	101,10	-0,059	-0,117
0,60020	0,74254	-0,081	53,48	101,01	53,57	101,07	-0,039	-0,144
0,64919	0,74478	-0,078	53,49	100,99	53,58	101,05	-0,030	-0,167
0,69984	0,74724	-0,074	53,51	100,97	53,58	101,03	-0,029	-0,178
0,74880	0,74977	-0,068	53,52	100,94	53,58	101,04	-0,032	-0,174
0,79975	0,75257	-0,059	53,54	100,92	53,58	101,05	-0,033	-0,162
0,85000	0,75554	-0,049	53,55	100,89	53,58	101,05	-0,029	-0,164
0,90041	0,75876	-0,039	53,57	100,82	53,59	100,99	-0,019	-0,221
0,91877	0,75998	-0,034	53,58	100,80	53,60	100,94	-0,013	-0,267
0,94980	0,76215	-0,027	53,58	100,68	53,60	100,84	-0,009	-0,370
0,95997	0,76289	-0,025	53,59	100,59	53,60	100,75	-0,007	-0,455
0,96936	0,76359	-0,023	53,59	100,45	53,60	100,69	-0,008	-0,519
0,98036	0,76438	-0,018	53,59	100,27	53,61	100,61	-0,007	-0,604
0,98924	0,76503	-0,015	53,60	99,86	53,60	100,53	-0,007	-0,682

Tabela A9 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetona} + (1 - x_1) \text{ di-n-propilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01063	0,73860	-0,044	48,33	137,04	50,65	137,06	-1,846	-0,025
0,02146	0,73886	-0,058	49,81	137,02	50,82	137,06	-1,672	-0,022
0,03234	0,73910	-0,067	50,43	137,01	50,98	137,06	-1,513	-0,018
0,04055	0,73928	-0,073	50,70	137,00	51,09	137,06	-1,401	-0,016
0,05069	0,73951	-0,081	50,89	137,00	51,21	137,06	-1,277	-0,017
0,06046	0,73975	-0,092	50,97	136,98	51,32	137,06	-1,171	-0,022
0,06836	0,73993	-0,098	51,06	136,98	51,40	137,06	-1,091	-0,025
0,08013	0,74021	-0,108	51,14	136,96	51,51	137,05	-0,985	-0,032
0,09260	0,74051	-0,119	51,21	136,95	51,61	137,04	-0,885	-0,041
0,10100	0,74071	-0,125	51,25	136,94	51,67	137,03	-0,824	-0,047
0,14928	0,74188	-0,158	51,44	136,90	51,93	136,99	-0,564	-0,086
0,20086	0,74316	-0,183	51,58	136,85	52,09	136,95	-0,403	-0,127
0,25468	0,74447	-0,196	51,72	136,83	52,19	136,93	-0,300	-0,160
0,30015	0,74565	-0,199	51,83	136,81	52,25	136,91	-0,238	-0,182
0,35140	0,74706	-0,199	51,92	136,78	52,31	136,88	-0,185	-0,207
0,39949	0,74845	-0,194	52,01	136,77	52,35	136,86	-0,140	-0,231
0,45556	0,75019	-0,185	52,09	136,75	52,40	136,83	-0,094	-0,261
0,50083	0,75171	-0,176	52,14	136,74	52,43	136,80	-0,065	-0,288
0,55100	0,75352	-0,163	52,20	136,73	52,45	136,77	-0,039	-0,315
0,60365	0,75561	-0,149	52,24	136,71	52,47	136,75	-0,024	-0,339
0,64811	0,75756	-0,134	52,28	136,70	52,47	136,73	-0,018	-0,349
0,69924	0,76002	-0,121	52,32	136,68	52,47	136,73	-0,022	-0,352
0,74946	0,76268	-0,104	52,35	136,66	52,46	136,74	-0,025	-0,340
0,79974	0,76570	-0,090	52,38	136,63	52,46	136,75	-0,031	-0,327
0,84957	0,76902	-0,071	52,41	136,61	52,46	136,75	-0,026	-0,326
0,90017	0,77287	-0,053	52,43	136,55	52,47	136,70	-0,017	-0,378
0,90922	0,77360	-0,050	52,44	136,53	52,48	136,68	-0,015	-0,397
0,91944	0,77447	-0,046	52,44	136,51	52,48	136,66	-0,013	-0,424
0,92979	0,77537	-0,042	52,45	136,48	52,48	136,62	-0,011	-0,456
0,94924	0,77714	-0,035	52,45	136,38	52,48	136,55	-0,009	-0,534
0,96972	0,77911	-0,027	52,46	136,18	52,48	136,43	-0,008	-0,646
0,98924	0,78103	-0,014	52,48	135,74	52,49	136,30	-0,006	-0,783

Tabela A10 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetona} + (1 - x_1) \text{ d-n-propilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01063	0,73404	-0,042	48,93	137,89	51,06	137,91	-1,794	-0,023
0,02146	0,73431	-0,058	50,17	137,87	51,23	137,91	-1,623	-0,023
0,03234	0,73453	-0,064	50,89	137,86	51,39	137,91	-1,462	-0,017
0,04055	0,73472	-0,072	51,07	137,85	51,50	137,91	-1,353	-0,018
0,05069	0,73494	-0,080	51,29	137,84	51,63	137,91	-1,229	-0,018
0,06046	0,73516	-0,088	51,41	137,84	51,73	137,91	-1,122	-0,021
0,06836	0,73534	-0,094	51,48	137,83	51,81	137,90	-1,043	-0,025
0,08013	0,73561	-0,104	51,56	137,82	51,92	137,90	-0,938	-0,031
0,09260	0,73591	-0,115	51,61	137,80	52,02	137,89	-0,841	-0,041
0,10100	0,73611	-0,122	51,65	137,79	52,07	137,88	-0,783	-0,048
0,14928	0,73723	-0,150	51,85	137,75	52,33	137,85	-0,527	-0,083
0,20086	0,73847	-0,172	52,00	137,71	52,48	137,81	-0,375	-0,121
0,25468	0,73978	-0,187	52,12	137,68	52,57	137,78	-0,283	-0,154
0,30015	0,74094	-0,191	52,22	137,66	52,63	137,76	-0,230	-0,174
0,35140	0,74232	-0,191	52,31	137,64	52,67	137,74	-0,182	-0,196
0,39949	0,74368	-0,186	52,39	137,62	52,72	137,72	-0,141	-0,216
0,45556	0,74539	-0,178	52,47	137,61	52,76	137,69	-0,098	-0,244
0,50083	0,74688	-0,169	52,52	137,60	52,79	137,67	-0,069	-0,269
0,55100	0,74866	-0,157	52,57	137,58	52,81	137,64	-0,043	-0,297
0,60365	0,75071	-0,144	52,62	137,57	52,83	137,61	-0,026	-0,322
0,64811	0,75263	-0,132	52,65	137,56	52,83	137,59	-0,021	-0,337
0,69924	0,75504	-0,119	52,69	137,54	52,83	137,59	-0,022	-0,342
0,74946	0,75765	-0,102	52,72	137,52	52,83	137,60	-0,025	-0,333
0,79974	0,76061	-0,088	52,74	137,49	52,83	137,61	-0,030	-0,323
0,84957	0,76385	-0,068	52,77	137,48	52,83	137,61	-0,024	-0,321
0,90017	0,76763	-0,051	52,80	137,42	52,84	137,56	-0,015	-0,370
0,90922	0,76835	-0,048	52,80	137,40	52,84	137,54	-0,014	-0,388
0,91944	0,76922	-0,046	52,81	137,36	52,84	137,51	-0,014	-0,414
0,92979	0,77009	-0,041	52,81	137,35	52,85	137,49	-0,011	-0,443
0,94924	0,77183	-0,034	52,82	137,25	52,85	137,41	-0,009	-0,517
0,96972	0,77375	-0,026	52,83	137,08	52,85	137,31	-0,007	-0,622
0,98924	0,77563	-0,013	52,84	136,73	52,85	137,18	-0,005	-0,752

Tabela A11 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-propilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01063	0,72947	-0,043	49,19	138,75	51,58	138,77	-1,647	-0,026
0,02146	0,72971	-0,054	50,71	138,74	51,73	138,77	-1,497	-0,023
0,03234	0,72992	-0,059	51,40	138,73	51,87	138,78	-1,357	-0,016
0,04055	0,73009	-0,064	51,64	138,73	51,97	138,78	-1,261	-0,014
0,05069	0,73032	-0,074	51,76	138,71	52,07	138,78	-1,156	-0,017
0,06046	0,73053	-0,081	51,88	138,71	52,17	138,77	-1,062	-0,018
0,06836	0,73070	-0,087	51,96	138,70	52,24	138,77	-0,992	-0,020
0,08013	0,73096	-0,095	52,04	138,69	52,33	138,77	-0,899	-0,025
0,09260	0,73126	-0,108	52,06	138,67	52,41	138,76	-0,815	-0,036
0,10100	0,73145	-0,114	52,10	138,67	52,47	138,75	-0,762	-0,041
0,14928	0,73256	-0,142	52,28	138,62	52,70	138,72	-0,530	-0,074
0,20086	0,73379	-0,167	52,40	138,58	52,84	138,68	-0,386	-0,112
0,25468	0,73506	-0,181	52,52	138,56	52,94	138,66	-0,290	-0,144
0,30015	0,73620	-0,185	52,61	138,53	53,00	138,63	-0,231	-0,165
0,35140	0,73755	-0,185	52,70	138,51	53,05	138,61	-0,179	-0,189
0,39949	0,73888	-0,180	52,78	138,50	53,09	138,59	-0,134	-0,210
0,45556	0,74057	-0,174	52,85	138,48	53,14	138,56	-0,093	-0,241
0,50083	0,74202	-0,164	52,90	138,47	53,17	138,53	-0,063	-0,264
0,55100	0,74377	-0,153	52,95	138,46	53,19	138,51	-0,040	-0,291
0,60365	0,74577	-0,138	53,00	138,45	53,21	138,49	-0,024	-0,313
0,64811	0,74766	-0,128	53,03	138,43	53,21	138,47	-0,019	-0,327
0,69924	0,75002	-0,114	53,06	138,42	53,21	138,46	-0,021	-0,331
0,74946	0,75258	-0,098	53,10	138,40	53,20	138,47	-0,023	-0,324
0,79974	0,75549	-0,086	53,12	138,37	53,20	138,48	-0,028	-0,317
0,84957	0,75866	-0,065	53,15	138,36	53,21	138,48	-0,021	-0,315
0,90017	0,76235	-0,047	53,17	138,32	53,21	138,44	-0,012	-0,359
0,90922	0,76304	-0,043	53,18	138,32	53,22	138,42	-0,010	-0,374
0,91944	0,76390	-0,042	53,18	138,27	53,22	138,39	-0,011	-0,398
0,92979	0,76479	-0,040	53,19	138,22	53,22	138,37	-0,011	-0,427
0,94924	0,76649	-0,033	53,19	138,13	53,22	138,30	-0,009	-0,492
0,96972	0,76836	-0,024	53,20	138,00	53,22	138,21	-0,007	-0,583
0,98924	0,77022	-0,013	53,22	137,60	53,22	138,10	-0,005	-0,697

Tabela A12 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) d\text{-}n\text{-propilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01063	0,72487	-0,042	49,64	139,63	52,00	139,65	-1,611	-0,025
0,02146	0,72509	-0,050	51,26	139,62	52,15	139,65	-1,460	-0,020
0,03234	0,72529	-0,054	51,93	139,62	52,29	139,66	-1,321	-0,012
0,04055	0,72548	-0,064	52,03	139,61	52,38	139,66	-1,230	-0,015
0,05069	0,72571	-0,075	52,13	139,59	52,48	139,65	-1,127	-0,019
0,06046	0,72591	-0,081	52,27	139,59	52,57	139,65	-1,033	-0,019
0,06836	0,72608	-0,087	52,34	139,58	52,64	139,65	-0,965	-0,022
0,08013	0,72632	-0,092	52,46	139,57	52,74	139,65	-0,870	-0,025
0,09260	0,72661	-0,104	52,48	139,56	52,82	139,64	-0,787	-0,034
0,10100	0,72679	-0,109	52,53	139,55	52,87	139,63	-0,734	-0,039
0,14928	0,72789	-0,141	52,67	139,51	53,10	139,60	-0,510	-0,076
0,20086	0,72906	-0,159	52,81	139,47	53,24	139,56	-0,364	-0,108
0,25468	0,73034	-0,175	52,92	139,44	53,33	139,53	-0,274	-0,141
0,30015	0,73145	-0,179	53,01	139,42	53,39	139,51	-0,218	-0,161
0,35140	0,73277	-0,179	53,10	139,40	53,44	139,49	-0,169	-0,184
0,39949	0,73407	-0,173	53,18	139,39	53,48	139,47	-0,128	-0,203
0,45556	0,73571	-0,165	53,25	139,37	53,52	139,44	-0,087	-0,230
0,50083	0,73715	-0,158	53,29	139,36	53,55	139,42	-0,062	-0,254
0,55100	0,73886	-0,147	53,34	139,35	53,57	139,40	-0,039	-0,279
0,60365	0,74081	-0,132	53,39	139,34	53,59	139,38	-0,022	-0,299
0,64811	0,74267	-0,124	53,42	139,32	53,59	139,36	-0,020	-0,314
0,69924	0,74498	-0,110	53,45	139,31	53,59	139,35	-0,021	-0,319
0,74946	0,74748	-0,094	53,48	139,30	53,59	139,36	-0,022	-0,311
0,79974	0,75033	-0,082	53,50	139,26	53,58	139,37	-0,026	-0,305
0,84957	0,75343	-0,062	53,53	139,26	53,59	139,37	-0,019	-0,303
0,90017	0,75705	-0,045	53,56	139,22	53,60	139,33	-0,011	-0,346
0,90922	0,75776	-0,043	53,56	139,20	53,60	139,31	-0,011	-0,362
0,91944	0,75859	-0,041	53,56	139,17	53,60	139,29	-0,011	-0,384
0,92979	0,75945	-0,038	53,57	139,13	53,60	139,26	-0,010	-0,410
0,94924	0,76113	-0,033	53,57	139,03	53,60	139,20	-0,009	-0,473
0,96972	0,76297	-0,024	53,58	138,88	53,60	139,11	-0,007	-0,561
0,98924	0,76478	-0,012	53,60	138,56	53,60	139,00	-0,005	-0,669

Tabela A13 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,06948	0,76049	-0,05072	51,76	170,05	51,94	170,10	-0,556	-0,013
0,08096	0,76060	-0,05497	51,81	170,05	52,00	170,09	-0,496	-0,016
0,10235	0,76085	-0,07121	51,80	170,03	52,09	170,08	-0,403	-0,033
0,15272	0,76132	-0,07915	51,97	170,02	52,29	170,05	-0,199	-0,058
0,20293	0,76182	-0,08583	52,07	170,00	52,44	170,02	-0,056	-0,093
0,24990	0,76219	-0,07543	52,19	170,02	52,54	170,00	0,045	-0,116
0,29960	0,76267	-0,06480	52,28	170,03	52,60	169,98	0,111	-0,140
0,35417	0,76323	-0,05021	52,35	170,04	52,64	169,96	0,147	-0,158
0,39781	0,76373	-0,04023	52,39	170,05	52,64	169,95	0,153	-0,168
0,47004	0,76462	-0,01833	52,45	170,09	52,63	169,96	0,143	-0,162
0,49866	0,76498	-0,00527	52,48	170,11	52,63	169,97	0,139	-0,149
0,54983	0,76574	0,00992	52,51	170,14	52,61	169,99	0,122	-0,127
0,60011	0,76663	0,01783	52,52	170,16	52,59	170,02	0,099	-0,104
0,64994	0,76762	0,02600	52,53	170,19	52,57	170,04	0,080	-0,075
0,69908	0,76871	0,03584	52,54	170,24	52,56	170,08	0,068	-0,039
0,74958	0,77007	0,03742	52,54	170,27	52,54	170,12	0,051	-0,004
0,79999	0,77164	0,03892	52,54	170,31	52,53	170,16	0,038	0,041
0,84940	0,77346	0,03823	52,54	170,37	52,52	170,22	0,027	0,099
0,89939	0,77572	0,03055	52,53	170,42	52,51	170,30	0,014	0,181
0,92925	0,77727	0,02744	52,52	170,50	52,50	170,36	0,010	0,254
0,93943	0,77786	0,02448	52,52	170,51	52,50	170,39	0,008	0,281
0,94983	0,77850	0,02051	52,51	170,52	52,50	170,42	0,005	0,311
0,95956	0,77913	0,01637	52,51	170,51	52,49	170,45	0,003	0,343
0,96987	0,77982	0,01237	52,50	170,52	52,49	170,49	0,001	0,379
0,97987	0,78054	0,00698	52,50	170,46	52,49	170,53	-0,001	0,417
0,98966	0,78126	0,00278	52,49	170,38	52,49	170,57	-0,002	0,459

Tabela A14 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,06948	0,75668	-0,04451	52,22	170,98	52,34	171,02	-0,5149	-0,0094
0,08096	0,75712	-0,04993	52,24	170,98	52,39	171,02	-0,4619	-0,0136
0,10235	0,75758	-0,06635	52,21	170,96	52,48	171,00	-0,3773	-0,0309
0,15272	0,75795	-0,07334	52,38	170,95	52,67	170,99	-0,1827	-0,0536
0,20293	0,75839	-0,07758	52,47	170,93	52,82	170,95	-0,0395	-0,0873
0,24990	0,75888	-0,07056	52,57	170,95	52,92	170,93	0,0601	-0,1141
0,29960	0,75935	-0,05827	52,66	170,96	52,99	170,90	0,1286	-0,1382
0,35417	0,76017	-0,03812	52,75	170,98	53,03	170,89	0,1706	-0,1526
0,39781	0,76052	-0,02881	52,78	170,99	53,03	170,88	0,1750	-0,1634
0,47004	0,76123	-0,00579	52,84	171,03	53,02	170,89	0,1625	-0,1551
0,49866	0,76205	0,00471	52,87	171,05	53,01	170,90	0,1538	-0,1436
0,54983	0,76297	0,01949	52,89	171,08	52,99	170,92	0,1324	-0,1184
0,60011	0,76399	0,02886	52,90	171,11	52,96	170,95	0,1077	-0,0894
0,64994	0,76528	0,03747	52,91	171,15	52,94	170,99	0,0869	-0,0543
0,69908	0,76675	0,04680	52,92	171,20	52,93	171,03	0,0727	-0,0133
0,74958	0,76850	0,04641	52,92	171,23	52,91	171,07	0,0537	0,0247
0,79999	0,77063	0,04783	52,92	171,28	52,90	171,11	0,0414	0,0734
0,84940	0,77123	0,04291	52,91	171,33	52,88	171,17	0,0272	0,1314
0,89939	0,77156	0,03472	52,90	171,39	52,86	171,25	0,0143	0,2173
0,92925	0,77208	0,03196	52,89	171,48	52,87	171,33	0,0120	0,2942
0,93943	0,77265	0,02786	52,89	171,49	52,87	171,35	0,0089	0,3224
0,94983	0,77327	0,02262	52,88	171,48	52,86	171,39	0,0051	0,3536
0,95956	0,77386	0,01880	52,88	171,50	52,86	171,42	0,0033	0,3876
0,96987	0,77453	0,01338	52,87	171,48	52,86	171,46	0,0006	0,4257
0,97987	0,77522	0,00729	52,86	171,39	52,85	171,50	-0,0021	0,4660
0,98966	0,77591	0,00237	52,86	171,26	52,85	171,54	-0,0029	0,5108

Tabela A15 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,06948	0,75217	-0,03833	52,68	171,92	52,88	171,95	-0,347	-0,015
0,08096	0,75227	-0,04282	52,70	171,92	53,00	171,94	-0,226	-0,027
0,10235	0,75250	-0,05949	52,65	171,90	53,18	171,90	-0,054	-0,060
0,15272	0,75290	-0,06367	52,81	171,89	53,44	171,86	0,212	-0,113
0,20293	0,75332	-0,06568	52,91	171,88	53,53	171,82	0,302	-0,159
0,24990	0,75365	-0,05826	53,00	171,90	53,53	171,80	0,299	-0,177
0,29960	0,75406	-0,04645	53,07	171,91	53,48	171,80	0,248	-0,172
0,35417	0,75451	-0,02607	53,16	171,94	53,41	171,84	0,179	-0,138
0,39781	0,75495	-0,01749	53,18	171,95	53,35	171,87	0,120	-0,109
0,47004	0,75570	0,00663	53,24	171,99	53,29	171,93	0,065	-0,046
0,49866	0,75602	0,01748	53,26	172,01	53,29	171,95	0,058	-0,023
0,54983	0,75667	0,03303	53,29	172,05	53,29	171,98	0,057	0,003
0,60011	0,75743	0,04230	53,30	172,08	53,29	171,98	0,066	0,007
0,64994	0,75829	0,04992	53,31	172,12	53,31	171,97	0,079	-0,005
0,69908	0,75924	0,05861	53,31	172,17	53,32	171,96	0,092	-0,020
0,74958	0,76044	0,05827	53,31	172,21	53,32	171,94	0,089	-0,033
0,79999	0,76182	0,05834	53,30	172,27	53,30	171,97	0,075	-0,007
0,84940	0,76347	0,05170	53,29	172,32	53,27	172,06	0,045	0,087
0,89939	0,76548	0,04173	53,28	172,39	53,23	172,27	0,012	0,305
0,92925	0,76687	0,03624	53,27	172,48	53,23	172,49	-0,001	0,521
0,93943	0,76741	0,03170	53,26	172,49	53,22	172,57	-0,006	0,610
0,94983	0,76800	0,02585	53,26	172,48	53,22	172,67	-0,010	0,710
0,95956	0,76855	0,02229	53,25	172,52	53,22	172,78	-0,011	0,817
0,96987	0,76919	0,01608	53,25	172,50	53,22	172,90	-0,013	0,939
0,97987	0,76985	0,00918	53,24	172,42	53,22	173,03	-0,013	1,069
0,98966	0,77051	0,00342	53,23	172,30	53,22	173,17	-0,009	1,210

Tabela A16 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,06948	0,75250	-0,03427	52,68	171,92	53,22	172,90	-0,3889	-0,0078
0,08096	0,75290	-0,03561	52,70	171,92	53,27	172,90	-0,3429	-0,0085
0,10235	0,75332	-0,05258	52,65	171,90	53,33	172,89	-0,2765	-0,0271
0,15272	0,75365	-0,05392	52,81	171,89	53,50	172,88	-0,1072	-0,0443
0,20293	0,75406	-0,05568	52,91	171,88	53,63	172,85	0,0191	-0,0747
0,24990	0,75451	-0,04608	53,00	171,90	53,72	172,83	0,1100	-0,0981
0,29960	0,75495	-0,03301	53,07	171,91	53,78	172,80	0,1716	-0,1205
0,35417	0,75570	-0,01257	53,16	171,94	53,82	172,79	0,2083	-0,1337
0,39781	0,75602	-0,00320	53,18	171,95	53,82	172,78	0,2092	-0,1435
0,47004	0,75667	0,02326	53,24	171,99	53,80	172,79	0,1953	-0,1293
0,49866	0,75743	0,03276	53,26	172,01	53,79	172,81	0,1837	-0,1174
0,54983	0,75829	0,04746	53,29	172,05	53,77	172,84	0,1588	-0,0885
0,60011	0,75924	0,05781	53,30	172,08	53,74	172,87	0,1318	-0,0533
0,64994	0,76044	0,06292	53,31	172,12	53,71	172,91	0,1047	-0,0146
0,69908	0,76182	0,07200	53,31	172,17	53,70	172,96	0,0878	0,0352
0,74958	0,76347	0,06928	53,31	172,21	53,67	173,01	0,0648	0,0826
0,79999	0,76548	0,06893	53,30	172,27	53,66	173,07	0,0501	0,1442
0,84940	0,76606	0,06039	53,29	172,32	53,64	173,14	0,0327	0,2164
0,89939	0,76637	0,04760	53,28	172,39	53,61	173,23	0,0171	0,3203
0,92925	0,76687	0,04156	53,27	172,48	53,62	173,32	0,0135	0,4102
0,93943	0,76741	0,03575	53,26	172,49	53,62	173,36	0,0095	0,4426
0,94983	0,76800	0,02926	53,26	172,48	53,61	173,39	0,0055	0,4791
0,95956	0,76855	0,02442	53,25	172,52	53,61	173,43	0,0036	0,5185
0,96987	0,76919	0,01815	53,25	172,50	53,61	173,48	0,0012	0,5629
0,97987	0,76985	0,01042	53,24	172,42	53,61	173,52	-0,0019	0,6088
0,98966	0,77051	0,00381	53,23	172,30	53,61	173,57	-0,0030	0,6595

Tabela A17- Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,00899	0,69279	-0,050	46,98	105,63	50,26	105,65	-2,232	-0,030
0,02049	0,69346	-0,066	49,29	105,61	50,37	105,66	-2,119	-0,023
0,03127	0,69405	-0,080	49,95	105,60	50,47	105,66	-2,019	-0,017
0,04205	0,69467	-0,097	50,19	105,58	50,56	105,66	-1,928	-0,017
0,05355	0,69533	-0,114	50,36	105,56	50,65	105,66	-1,837	-0,017
0,06246	0,69585	-0,128	50,44	105,54	50,72	105,66	-1,770	-0,019
0,06935	0,69627	-0,141	50,46	105,53	50,77	105,66	-1,723	-0,023
0,08012	0,69687	-0,151	50,60	105,51	50,85	105,66	-1,645	-0,021
0,08735	0,69728	-0,159	50,67	105,50	50,90	105,66	-1,595	-0,022
0,10056	0,69807	-0,178	50,72	105,48	50,98	105,65	-1,514	-0,029
0,14894	0,70101	-0,240	50,88	105,40	51,23	105,62	-1,261	-0,061
0,20228	0,70454	-0,321	50,91	105,28	51,42	105,55	-1,069	-0,131
0,24928	0,70770	-0,374	50,99	105,18	51,56	105,49	-0,930	-0,190
0,30210	0,71123	-0,405	51,15	105,10	51,71	105,44	-0,786	-0,240
0,34874	0,71458	-0,441	51,23	105,01	51,80	105,38	-0,695	-0,305
0,39984	0,71828	-0,452	51,36	104,93	51,90	105,32	-0,590	-0,360
0,44894	0,72198	-0,453	51,48	104,86	51,99	105,27	-0,498	-0,416
0,50099	0,72615	-0,451	51,59	104,78	52,07	105,20	-0,415	-0,488
0,54853	0,73026	-0,454	51,66	104,68	52,13	105,11	-0,358	-0,571
0,60091	0,73501	-0,446	51,75	104,57	52,19	105,02	-0,299	-0,668
0,64936	0,73958	-0,424	51,84	104,48	52,25	104,93	-0,242	-0,759
0,69318	0,74394	-0,397	51,92	104,39	52,29	104,83	-0,197	-0,850
0,74942	0,74981	-0,350	52,03	104,29	52,35	104,71	-0,142	-0,973
0,80013	0,75558	-0,307	52,11	104,15	52,39	104,58	-0,107	-1,105
0,84970	0,76150	-0,247	52,20	104,04	52,42	104,45	-0,072	-1,238
0,89843	0,76770	-0,178	52,29	103,93	52,45	104,30	-0,043	-1,381
0,90929	0,76913	-0,161	52,32	103,91	52,46	104,27	-0,036	-1,414
0,92015	0,77057	-0,143	52,34	103,90	52,46	104,24	-0,030	-1,448
0,92918	0,77183	-0,130	52,35	103,85	52,47	104,20	-0,027	-1,480
0,94009	0,77334	-0,112	52,37	103,81	52,47	104,17	-0,023	-1,516
0,95007	0,77473	-0,094	52,39	103,79	52,48	104,13	-0,018	-1,550
0,95989	0,77615	-0,079	52,41	103,72	52,48	104,10	-0,016	-1,586
0,96993	0,77757	-0,059	52,43	103,73	52,48	104,06	-0,010	-1,621
0,97950	0,77896	-0,040	52,45	103,71	52,49	104,03	-0,007	-1,656
0,98918	0,78039	-0,022	52,47	103,69	52,49	103,99	-0,003	-1,692

Tabela A18 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,00899	0,68738	-0,052	47,08	106,47	50,42	106,49	-2,436	-0,030
0,02049	0,68806	-0,071	49,37	106,44	50,55	106,49	-2,306	-0,025
0,03127	0,68866	-0,087	50,07	106,42	50,67	106,49	-2,190	-0,019
0,04205	0,68929	-0,106	50,33	106,40	50,77	106,49	-2,086	-0,019
0,05355	0,68995	-0,124	50,55	106,38	50,88	106,50	-1,980	-0,019
0,06246	0,69048	-0,139	50,63	106,37	50,95	106,49	-1,903	-0,022
0,06935	0,69086	-0,146	50,75	106,36	51,01	106,49	-1,843	-0,020
0,08012	0,69150	-0,163	50,82	106,34	51,10	106,49	-1,759	-0,024
0,08735	0,69192	-0,172	50,88	106,33	51,15	106,49	-1,705	-0,026
0,10056	0,69274	-0,196	50,91	106,30	51,24	106,48	-1,616	-0,037
0,14894	0,69571	-0,262	51,10	106,21	51,52	106,44	-1,336	-0,074
0,20228	0,69921	-0,340	51,18	106,09	51,74	106,37	-1,119	-0,142
0,24928	0,70241	-0,399	51,25	105,98	51,88	106,31	-0,975	-0,208
0,30210	0,70597	-0,434	51,42	105,89	52,03	106,25	-0,827	-0,264
0,34874	0,70933	-0,468	51,51	105,80	52,12	106,19	-0,730	-0,329
0,39984	0,71306	-0,483	51,65	105,71	52,23	106,13	-0,624	-0,389
0,44894	0,71677	-0,484	51,78	105,64	52,33	106,07	-0,528	-0,448
0,50099	0,72091	-0,478	51,90	105,56	52,42	106,00	-0,437	-0,519
0,54853	0,72504	-0,482	51,98	105,45	52,48	105,91	-0,377	-0,609
0,60091	0,72979	-0,473	52,07	105,33	52,54	105,80	-0,313	-0,714
0,64936	0,73435	-0,449	52,16	105,24	52,60	105,71	-0,252	-0,812
0,69318	0,73874	-0,424	52,24	105,14	52,65	105,60	-0,207	-0,913
0,74942	0,74457	-0,371	52,36	105,04	52,71	105,48	-0,147	-1,042
0,80013	0,75029	-0,321	52,45	104,91	52,75	105,34	-0,108	-1,176
0,84970	0,75620	-0,259	52,55	104,79	52,78	105,21	-0,073	-1,311
0,89843	0,76238	-0,187	52,65	104,68	52,81	105,07	-0,044	-1,450
0,90929	0,76381	-0,169	52,67	104,65	52,82	105,04	-0,039	-1,481
0,92015	0,76525	-0,150	52,69	104,63	52,82	105,01	-0,032	-1,513
0,92918	0,76650	-0,137	52,71	104,59	52,83	104,98	-0,030	-1,542
0,94009	0,76800	-0,118	52,73	104,55	52,83	104,94	-0,025	-1,575
0,95007	0,76938	-0,099	52,75	104,54	52,84	104,91	-0,020	-1,605
0,95989	0,77078	-0,081	52,77	104,49	52,84	104,88	-0,016	-1,636
0,96993	0,77220	-0,061	52,79	104,50	52,85	104,85	-0,011	-1,666
0,97950	0,77359	-0,042	52,81	104,47	52,85	104,82	-0,007	-1,696
0,98918	0,77501	-0,022	52,83	104,47	52,85	104,79	-0,003	-1,727

Tabela A19 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,00899	0,68192	-0,053	47,36	107,32	50,57	107,34	-2,659	-0,029
0,02049	0,68261	-0,077	49,46	107,29	50,71	107,34	-2,514	-0,026
0,03127	0,68322	-0,095	50,20	107,27	50,85	107,35	-2,383	-0,021
0,04205	0,68385	-0,114	50,51	107,25	50,97	107,35	-2,263	-0,020
0,05355	0,68453	-0,135	50,71	107,23	51,08	107,35	-2,146	-0,021
0,06246	0,68506	-0,151	50,82	107,21	51,17	107,35	-2,059	-0,023
0,06935	0,68544	-0,158	50,95	107,20	51,24	107,35	-1,992	-0,021
0,08012	0,68609	-0,176	51,03	107,18	51,33	107,34	-1,900	-0,026
0,08735	0,68651	-0,186	51,10	107,17	51,39	107,34	-1,839	-0,028
0,10056	0,68734	-0,211	51,13	107,14	51,49	107,33	-1,742	-0,040
0,14894	0,69034	-0,283	51,33	107,04	51,79	107,29	-1,442	-0,080
0,20228	0,69383	-0,360	51,45	106,92	52,02	107,23	-1,210	-0,144
0,24928	0,69706	-0,424	51,53	106,81	52,16	107,16	-1,063	-0,211
0,30210	0,70063	-0,459	51,71	106,71	52,32	107,11	-0,910	-0,264
0,34874	0,70400	-0,493	51,81	106,61	52,42	107,05	-0,806	-0,326
0,39984	0,70773	-0,507	51,96	106,53	52,54	106,99	-0,692	-0,384
0,44894	0,71144	-0,508	52,10	106,45	52,64	106,93	-0,586	-0,445
0,50099	0,71564	-0,508	52,21	106,35	52,74	106,84	-0,489	-0,528
0,54853	0,71977	-0,511	52,30	106,24	52,81	106,74	-0,417	-0,626
0,60091	0,72453	-0,502	52,39	106,11	52,89	106,63	-0,341	-0,745
0,64936	0,72908	-0,475	52,50	106,02	52,96	106,51	-0,268	-0,859
0,69318	0,73346	-0,448	52,58	105,91	53,01	106,39	-0,214	-0,978
0,74942	0,73928	-0,392	52,71	105,81	53,08	106,24	-0,144	-1,133
0,80013	0,74499	-0,339	52,80	105,68	53,13	106,08	-0,100	-1,296
0,84970	0,75087	-0,273	52,91	105,56	53,17	105,91	-0,063	-1,461
0,89843	0,75702	-0,196	53,01	105,44	53,19	105,74	-0,034	-1,632
0,90929	0,75846	-0,179	53,03	105,40	53,20	105,70	-0,030	-1,673
0,92015	0,75988	-0,158	53,06	105,40	53,21	105,66	-0,023	-1,711
0,92918	0,76111	-0,142	53,07	105,36	53,21	105,63	-0,020	-1,747
0,94009	0,76261	-0,123	53,10	105,33	53,21	105,58	-0,016	-1,789
0,95007	0,76399	-0,103	53,12	105,31	53,22	105,55	-0,013	-1,827
0,95989	0,76538	-0,085	53,14	105,26	53,22	105,51	-0,010	-1,867
0,96993	0,76679	-0,063	53,16	105,28	53,22	105,47	-0,006	-1,906
0,97950	0,76817	-0,043	53,18	105,28	53,22	105,43	-0,003	-1,945
0,98918	0,76959	-0,023	53,21	105,28	53,23	105,39	-0,001	-1,985

Tabela A20 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,00899	0,67640	-0,054	47,64	108,20	50,75	108,22	-2,864	-0,028
0,02049	0,67710	-0,082	49,62	108,17	50,91	108,22	-2,702	-0,027
0,03127	0,67772	-0,101	50,38	108,15	51,05	108,23	-2,555	-0,022
0,04205	0,67836	-0,122	50,70	108,12	51,19	108,23	-2,421	-0,021
0,05355	0,67904	-0,143	50,93	108,10	51,32	108,23	-2,289	-0,022
0,06246	0,67959	-0,162	51,01	108,08	51,41	108,22	-2,194	-0,027
0,06935	0,67997	-0,170	51,16	108,07	51,49	108,23	-2,119	-0,024
0,08012	0,68061	-0,187	51,28	108,05	51,59	108,22	-2,013	-0,028
0,08735	0,68105	-0,200	51,32	108,03	51,66	108,22	-1,948	-0,032
0,10056	0,68189	-0,227	51,35	108,00	51,77	108,20	-1,840	-0,046
0,14894	0,68492	-0,303	51,57	107,89	52,10	108,16	-1,509	-0,092
0,20228	0,68843	-0,384	51,71	107,77	52,35	108,09	-1,254	-0,163
0,24928	0,69172	-0,457	51,78	107,64	52,51	108,01	-1,102	-0,242
0,30210	0,69528	-0,490	51,98	107,55	52,67	107,95	-0,937	-0,297
0,34874	0,69863	-0,522	52,11	107,45	52,78	107,89	-0,826	-0,359
0,39984	0,70238	-0,537	52,26	107,35	52,90	107,83	-0,710	-0,422
0,44894	0,70612	-0,541	52,40	107,27	53,00	107,76	-0,605	-0,488
0,50099	0,71033	-0,541	52,53	107,17	53,10	107,68	-0,507	-0,575
0,54853	0,71447	-0,544	52,62	107,05	53,17	107,57	-0,435	-0,676
0,60091	0,71922	-0,532	52,72	106,92	53,25	107,45	-0,356	-0,796
0,64936	0,72375	-0,501	52,83	106,82	53,33	107,34	-0,281	-0,911
0,69318	0,72814	-0,474	52,92	106,70	53,38	107,22	-0,227	-1,032
0,74942	0,73395	-0,415	53,06	106,59	53,45	107,06	-0,156	-1,188
0,80013	0,73964	-0,358	53,16	106,46	53,50	106,90	-0,111	-1,349
0,84970	0,74551	-0,289	53,27	106,33	53,54	106,74	-0,073	-1,511
0,89843	0,75164	-0,209	53,38	106,20	53,57	106,57	-0,043	-1,676
0,90929	0,75306	-0,189	53,40	106,17	53,57	106,54	-0,037	-1,714
0,92015	0,75448	-0,168	53,43	106,15	53,58	106,50	-0,030	-1,750
0,92918	0,75572	-0,152	53,44	106,10	53,58	106,47	-0,028	-1,784
0,94009	0,75720	-0,131	53,47	106,07	53,59	106,43	-0,023	-1,823
0,95007	0,75856	-0,109	53,49	106,06	53,59	106,39	-0,017	-1,858
0,95989	0,75996	-0,091	53,51	105,98	53,59	106,35	-0,015	-1,896
0,96993	0,76136	-0,068	53,54	105,99	53,60	106,32	-0,010	-1,931
0,97950	0,76272	-0,046	53,56	106,00	53,60	106,28	-0,006	-1,966
0,98918	0,76414	-0,025	53,58	105,91	53,61	106,25	-0,004	-2,004

Tabela A21- Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01134	0,72813	-0,037	49,22	139,02	50,62	139,04	-1,875	-0,016
0,02123	0,72841	-0,051	50,11	139,00	50,77	139,04	-1,728	-0,014
0,03002	0,72867	-0,064	50,36	138,99	50,88	139,04	-1,611	-0,016
0,04061	0,72898	-0,079	50,54	138,97	51,01	139,03	-1,482	-0,020
0,05022	0,72923	-0,086	50,77	138,96	51,12	139,04	-1,371	-0,018
0,05911	0,72948	-0,096	50,87	138,95	51,21	139,03	-1,280	-0,021
0,07007	0,72978	-0,105	50,99	138,94	51,32	139,03	-1,178	-0,025
0,08419	0,73018	-0,119	51,08	138,92	51,43	139,02	-1,064	-0,032
0,09443	0,73047	-0,128	51,14	138,91	51,50	139,02	-0,992	-0,038
0,10126	0,73066	-0,133	51,18	138,91	51,55	139,01	-0,947	-0,041
0,15187	0,73216	-0,176	51,34	138,85	51,78	138,98	-0,713	-0,079
0,19911	0,73360	-0,206	51,46	138,80	51,90	138,94	-0,589	-0,111
0,25009	0,73521	-0,230	51,58	138,75	51,99	138,92	-0,507	-0,137
0,30181	0,73694	-0,249	51,67	138,70	52,04	138,89	-0,452	-0,160
0,35054	0,73865	-0,259	51,76	138,66	52,09	138,88	-0,406	-0,179
0,40034	0,74052	-0,266	51,83	138,61	52,13	138,85	-0,361	-0,203
0,44817	0,74243	-0,269	51,89	138,57	52,18	138,82	-0,316	-0,230
0,50018	0,74469	-0,270	51,95	138,51	52,22	138,78	-0,271	-0,270
0,55105	0,74710	-0,270	52,00	138,45	52,26	138,74	-0,231	-0,317
0,59948	0,74958	-0,265	52,05	138,39	52,30	138,69	-0,198	-0,365
0,64994	0,75240	-0,256	52,10	138,32	52,32	138,64	-0,169	-0,418
0,70201	0,75560	-0,242	52,15	138,24	52,35	138,58	-0,144	-0,475
0,74976	0,75883	-0,226	52,19	138,15	52,37	138,52	-0,123	-0,535
0,79978	0,76253	-0,200	52,24	138,06	52,40	138,44	-0,096	-0,614
0,85003	0,76668	-0,169	52,30	137,93	52,43	138,32	-0,068	-0,738
0,89941	0,77119	-0,127	52,35	137,79	52,46	138,12	-0,036	-0,937
0,90948	0,77221	-0,120	52,36	137,73	52,46	138,06	-0,033	-0,995
0,91990	0,77325	-0,110	52,37	137,68	52,47	138,00	-0,027	-1,058
0,92928	0,77423	-0,101	52,38	137,62	52,47	137,93	-0,024	-1,123
0,94019	0,77535	-0,088	52,40	137,59	52,48	137,85	-0,017	-1,204
0,94947	0,77636	-0,078	52,41	137,51	52,48	137,77	-0,014	-1,283
0,95909	0,77743	-0,068	52,42	137,39	52,48	137,68	-0,012	-1,372
0,96848	0,77848	-0,056	52,44	137,28	52,48	137,59	-0,010	-1,467
0,98996	0,78090	-0,022	52,47	136,87	52,49	137,34	-0,005	-1,716

Tabela A22 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01134	0,72344	-0,036	49,66	139,92	50,98	139,94	-1,877	-0,015
0,02123	0,72373	-0,052	50,39	139,90	51,14	139,94	-1,723	-0,016
0,03002	0,72397	-0,063	50,77	139,89	51,26	139,94	-1,595	-0,015
0,04061	0,72428	-0,079	50,92	139,87	51,40	139,93	-1,458	-0,020
0,05022	0,72453	-0,086	51,14	139,86	51,52	139,93	-1,341	-0,020
0,05911	0,72477	-0,095	51,26	139,85	51,61	139,93	-1,244	-0,022
0,07007	0,72507	-0,105	51,36	139,84	51,72	139,93	-1,136	-0,027
0,08419	0,72545	-0,116	51,49	139,83	51,84	139,92	-1,014	-0,033
0,09443	0,72573	-0,123	51,55	139,82	51,92	139,92	-0,937	-0,039
0,10126	0,72597	-0,129	51,58	139,80	51,97	139,90	-0,891	-0,043
0,15187	0,72746	-0,174	51,71	139,74	52,21	139,86	-0,653	-0,088
0,19911	0,72885	-0,199	51,86	139,70	52,33	139,83	-0,528	-0,118
0,25009	0,73039	-0,215	52,00	139,66	52,41	139,81	-0,449	-0,138
0,30181	0,73207	-0,231	52,09	139,61	52,45	139,79	-0,404	-0,156
0,35054	0,73376	-0,242	52,17	139,57	52,49	139,77	-0,373	-0,172
0,40034	0,73558	-0,247	52,24	139,53	52,52	139,76	-0,337	-0,187
0,44817	0,73748	-0,252	52,30	139,49	52,55	139,74	-0,305	-0,210
0,50018	0,73970	-0,254	52,35	139,44	52,59	139,70	-0,266	-0,241
0,55105	0,74208	-0,255	52,40	139,38	52,63	139,66	-0,233	-0,282
0,59948	0,74455	-0,253	52,44	139,31	52,65	139,62	-0,204	-0,327
0,64994	0,74732	-0,244	52,48	139,25	52,69	139,57	-0,174	-0,374
0,70201	0,75050	-0,234	52,53	139,16	52,71	139,51	-0,149	-0,432
0,74976	0,75371	-0,220	52,57	139,07	52,73	139,45	-0,128	-0,496
0,79978	0,75735	-0,196	52,61	138,98	52,76	139,38	-0,100	-0,579
0,85003	0,76145	-0,165	52,66	138,85	52,79	139,25	-0,069	-0,709
0,89941	0,76592	-0,126	52,72	138,71	52,82	139,04	-0,037	-0,917
0,90948	0,76693	-0,119	52,73	138,64	52,82	138,98	-0,034	-0,978
0,91990	0,76797	-0,110	52,74	138,58	52,83	138,91	-0,028	-1,044
0,92928	0,76893	-0,101	52,75	138,53	52,83	138,84	-0,024	-1,110
0,94019	0,77005	-0,089	52,76	138,47	52,84	138,76	-0,018	-1,193
0,94947	0,77103	-0,078	52,78	138,42	52,84	138,68	-0,014	-1,272
0,95909	0,77208	-0,067	52,79	138,32	52,85	138,59	-0,012	-1,363
0,96848	0,77313	-0,056	52,80	138,17	52,85	138,49	-0,011	-1,460
0,98996	0,77552	-0,022	52,84	137,74	52,85	138,24	-0,005	-1,711

Tabela A23 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01134	0,71877	-0,035	50,11	140,83	51,38	140,85	-1,848	-0,015
0,02123	0,71905	-0,050	50,86	140,81	51,56	140,85	-1,675	-0,015
0,03002	0,71929	-0,061	51,19	140,80	51,70	140,85	-1,535	-0,016
0,04061	0,71960	-0,078	51,31	140,78	51,84	140,84	-1,387	-0,023
0,05022	0,71984	-0,084	51,55	140,77	51,97	140,84	-1,260	-0,022
0,05911	0,72006	-0,090	51,72	140,77	52,08	140,84	-1,154	-0,023
0,07007	0,72035	-0,099	51,82	140,76	52,19	140,83	-1,041	-0,028
0,08419	0,72073	-0,111	51,92	140,74	52,31	140,83	-0,917	-0,036
0,09443	0,72102	-0,121	51,95	140,73	52,39	140,82	-0,843	-0,046
0,10126	0,72124	-0,125	51,99	140,72	52,43	140,80	-0,797	-0,050
0,15187	0,72263	-0,156	52,20	140,67	52,67	140,77	-0,564	-0,083
0,19911	0,72399	-0,180	52,33	140,63	52,77	140,74	-0,464	-0,110
0,25009	0,72553	-0,201	52,43	140,59	52,81	140,73	-0,417	-0,128
0,30181	0,72717	-0,214	52,52	140,55	52,84	140,72	-0,389	-0,138
0,35054	0,72884	-0,227	52,58	140,51	52,86	140,70	-0,367	-0,151
0,40034	0,73062	-0,230	52,66	140,47	52,90	140,69	-0,331	-0,162
0,44817	0,73249	-0,235	52,71	140,43	52,94	140,67	-0,295	-0,187
0,50018	0,73468	-0,238	52,76	140,38	52,98	140,63	-0,251	-0,224
0,55105	0,73703	-0,240	52,80	140,32	53,02	140,58	-0,214	-0,272
0,59948	0,73943	-0,235	52,84	140,27	53,05	140,54	-0,180	-0,317
0,64994	0,74218	-0,228	52,88	140,20	53,08	140,49	-0,154	-0,366
0,70201	0,74530	-0,218	52,92	140,12	53,10	140,44	-0,135	-0,414
0,74976	0,74842	-0,201	52,96	140,05	53,12	140,40	-0,116	-0,456
0,79978	0,75207	-0,182	53,00	139,95	53,13	140,34	-0,098	-0,519
0,85003	0,75613	-0,155	53,05	139,83	53,16	140,24	-0,072	-0,625
0,89941	0,76059	-0,120	53,10	139,67	53,19	140,04	-0,041	-0,825
0,90948	0,76160	-0,115	53,10	139,59	53,19	139,98	-0,038	-0,886
0,91990	0,76263	-0,106	53,11	139,54	53,20	139,91	-0,032	-0,955
0,92928	0,76358	-0,098	53,13	139,48	53,20	139,84	-0,027	-1,025
0,94019	0,76469	-0,086	53,14	139,43	53,21	139,75	-0,020	-1,115
0,94947	0,76570	-0,078	53,15	139,31	53,21	139,66	-0,018	-1,205
0,95909	0,76669	-0,064	53,16	139,29	53,22	139,56	-0,011	-1,302
0,96848	0,76772	-0,053	53,18	139,18	53,22	139,45	-0,009	-1,412
0,98996	0,77010	-0,021	53,21	138,76	53,23	139,16	-0,004	-1,706

Tabela A24 - Densidade, volume molar excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e pressão atmosférica.

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,01134	0,71406	-0,036	50,39	141,76	51,78	141,78	-1,829	-0,016
0,02123	0,71432	-0,048	51,34	141,74	51,97	141,78	-1,644	-0,014
0,03002	0,71457	-0,062	51,55	141,73	52,11	141,77	-1,500	-0,017
0,04061	0,71486	-0,075	51,75	141,71	52,27	141,77	-1,343	-0,022
0,05022	0,71510	-0,083	51,97	141,71	52,40	141,77	-1,211	-0,023
0,05911	0,71532	-0,088	52,12	141,70	52,51	141,77	-1,102	-0,025
0,07007	0,71560	-0,096	52,24	141,69	52,63	141,76	-0,983	-0,029
0,08419	0,71597	-0,107	52,34	141,68	52,76	141,75	-0,854	-0,039
0,09443	0,71624	-0,115	52,40	141,67	52,84	141,75	-0,775	-0,046
0,10126	0,71648	-0,120	52,43	141,65	52,88	141,73	-0,728	-0,051
0,15187	0,71785	-0,151	52,62	141,60	53,12	141,69	-0,495	-0,089
0,19911	0,71916	-0,170	52,76	141,57	53,21	141,67	-0,399	-0,113
0,25009	0,72064	-0,184	52,87	141,54	53,25	141,65	-0,360	-0,125
0,30181	0,72225	-0,197	52,96	141,50	53,26	141,65	-0,348	-0,131
0,35054	0,72388	-0,208	53,02	141,46	53,27	141,64	-0,339	-0,137
0,40034	0,72563	-0,211	53,08	141,43	53,29	141,64	-0,316	-0,141
0,44817	0,72748	-0,218	53,12	141,38	53,32	141,62	-0,290	-0,160
0,50018	0,72963	-0,220	53,17	141,34	53,36	141,59	-0,252	-0,188
0,55105	0,73195	-0,224	53,20	141,28	53,39	141,55	-0,218	-0,231
0,59948	0,73436	-0,225	53,24	141,22	53,42	141,50	-0,189	-0,279
0,64994	0,73706	-0,218	53,28	141,16	53,45	141,45	-0,160	-0,326
0,70201	0,74016	-0,211	53,31	141,07	53,47	141,40	-0,139	-0,380
0,74976	0,74328	-0,199	53,35	140,99	53,49	141,35	-0,121	-0,432
0,79978	0,74681	-0,175	53,39	140,92	53,52	141,30	-0,095	-0,497
0,85003	0,75082	-0,149	53,44	140,80	53,54	141,18	-0,068	-0,608
0,89941	0,75520	-0,114	53,48	140,66	53,57	140,99	-0,036	-0,805
0,90948	0,75623	-0,111	53,49	140,56	53,57	140,92	-0,036	-0,868
0,91990	0,75725	-0,103	53,50	140,51	53,58	140,86	-0,031	-0,934
0,92928	0,75819	-0,095	53,51	140,45	53,58	140,79	-0,026	-1,002
0,94019	0,75929	-0,084	53,52	140,39	53,59	140,70	-0,020	-1,089
0,94947	0,76033	-0,080	53,53	140,22	53,59	140,61	-0,021	-1,178
0,95909	0,76127	-0,063	53,54	140,25	53,60	140,52	-0,012	-1,268
0,96848	0,76231	-0,054	53,55	140,09	53,60	140,42	-0,011	-1,375
0,98996	0,76464	-0,021	53,59	139,73	53,61	140,14	-0,004	-1,651

APÊNDICE B – CÁLCULOS DAS INCERTEZAS

Cálculos das Incertezas

Medidas de grandezas físicas obtidas experimentalmente possuem incertezas nos seus valores devido as características dos equipamentos onde são obtidas. Esses resultados são verdadeiro quando acompanhados da indicação da incerteza do equipamento.

Os valores obtidos por medidas diretas são geralmente reunidas em uma fórmula para calcular um resultado final.

O resultado para V_m^E , é como função da composição, densidade e temperatura pode ser expresso como:

$$V_m^E = V_m^E(x_1, x_2, \rho, \rho_1, \rho_2, T), \quad (A1)$$

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

Variações infinitesimais nas medidas produzem a variação dV^E no resultado final (SHOEMAKER, 1996):

$$dV_m^E = \frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} d\rho_1 + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} d\rho_2 + \frac{\partial V_m^E}{\partial T} dT \quad (A2)$$

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

$$\Delta V_m^E = \frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} \Delta \rho + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} \Delta \rho_1 + \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} \Delta \rho_2 + \frac{\partial V_m^E}{\partial T} \Delta T \quad (A3)$$

Elevando a equação anterior ao quadrado e desprezando os termos cruzados, obtém-se:

$$(\Delta V_m^E)^2 = \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \right)^2 (\Delta x_2)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} \right)^2 (\Delta \rho)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} \right)^2 (\Delta \rho_1)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} \right)^2 (\Delta \rho_2)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial T} \right)^2 (\Delta T)^2 \quad (A4)$$

Extraindo a raiz quadrada, a expressão para a incerteza no volume molar excesso, ΔV_m^E pode ser expresso como:

$$\Delta V_m^E = \sqrt{\left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} \Delta x_2\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} \Delta \rho\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} \Delta \rho_1\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} \Delta \rho_2\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial T} \Delta T\right)^2} \quad (\text{A5})$$

As incertezas nas medidas individuais foram consideradas como a metade do valor da menor escala. Portanto, as incertezas nas densidades, considerando a resolução do densímetro como $1 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$, foram:

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

As incertezas nas frações molares foram dadas por:

$$\Delta x_i = \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_1}\right)_{m_2} \Delta m_1 + \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_2}\right)_{m_1} \Delta m_2 \quad (\text{A6})$$

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

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

As incertezas nas frações molares foram calculadas usando a seguinte equação:

$$\Delta x_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right)_{m_2} \Delta m_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)_{m_1} \Delta m_2 \quad (\text{A7})$$

e

$$\Delta x_2 = \left(\frac{\partial x_2}{\partial m_1}\right)_{m_2} \Delta m_1 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial m_2}\right)_{m_1} \Delta m_2 \quad (\text{A8})$$

As frações molares x_1 e x_2 são expressas pelas seguintes equações:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (\text{A9})$$

e

$$x_2 = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (\text{A10})$$

As equações A11-A14 foram usadas para calcular as derivadas parciais das frações molares:

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = \frac{m_2 / M_1 M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} \quad (\text{A11})$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} = -\frac{m_1 / M_1 M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} \quad (\text{A12})$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} = -\frac{m_2 / M_1 M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} \quad (\text{A13})$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} = \frac{m_1 / M_1 M_2}{(m_1 / M_1 + m_2 / M_2)^2} \quad (\text{A14})$$

As incertezas na temperatura, considerando a resolução do dispositivo Peltier (0-90°C) como sendo $1 \cdot 10^{-2}$ K, foram de 0,005 K.

O volume molar excesso é expresso pela seguinte equação:

$$V_m^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{A15})$$

As equações a seguir foram usadas para calcular as derivadas parciais do volume molar excesso:

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} = M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (\text{A16})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} = M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{A17})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} = - \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho^2} \right) \quad (\text{A18})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} = \frac{x_1 M_1}{\rho_1^2} \quad (\text{A19})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} = \frac{x_2 M_2}{\rho_2^2} \quad (\text{A20})$$

As derivadas do volume molar excesso em função da temperatura, $\frac{\partial V_m^E}{\partial T}$, foram calculadas ajustando os valores dos voloumes molares excesso em função da temperatura. No presente estudo, uma dependência linear ou quadrática foi suficiente para a determinação das derivadas.

As frações molares utilizadas para os cálculos das incertezas foram as que mais se aproximaram de 10, 50 e 90% da fração molar do componente 1 presente na solução, exceto para o sistema da *n*-butilamina que foi utilizado 5% ao invés de 10%.

Tabela A25 - Massa molar e densidade dos componentes puros para diferentes temperatura.

Componente	$M / \text{g.mol}^{-1}$	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$			
		293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K
acetonitrila	41,05	0,78201	0,77661	0,77120	0,76575
<i>n</i> -propilamina	59,11	0,71648	0,71121	0,70588	0,70062
<i>n</i> -butilamina	73,14	0,73712	0,73233	0,72751	0,72266
di- <i>n</i> -propilamina	101,19	0,73818	0,73364	0,72907	0,72448
di- <i>n</i> -butilamina	129,24	0,75970	0,75561	0,75150	0,74738
<i>t</i> -butilamina	73,14	0,69206	0,68665	0,68118	0,67566
triethylamina	101,19	0,72770	0,72302	0,71836	0,71365

Tabela A26 - Valores da densidade das soluções para os diferentes sistemas a diferentes composições e temperaturas.

Sistemas	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$			
	293,15	298,15	303,15	308,15
$x_1 = 0,05$				
ACN (1) + <i>n</i> -butilamina (2)	0,73862	0,7333	0,72901	0,72414
$x_1 = 0,1$				
ACN (1) + <i>n</i> -propilamina (2)	0,72135	0,71614	0,71079	0,70555
ACN (1) + di- <i>n</i> -propilamina (2)	0,74071	0,73611	0,73145	0,72679
ACN (1) + di- <i>n</i> -butilamina (2)	0,76085	0,75668	0,75250	0,74830
ACN (1) + <i>t</i> -butilamina (2)	0,69807	0,69274	0,68734	0,68189
ACN (1) + triethylamina (2)	0,73066	0,72597	0,72124	0,71648
$x_1 = 0,5$				
ACN (1) + <i>n</i> -propilamina (2)	0,74334	0,73810	0,73279	0,72756
ACN (1) + <i>n</i> -butilamina (2)	0,75336	0,74841	0,74343	0,73841
ACN (1) + di- <i>n</i> -propilamina (2)	0,75171	0,74688	0,74202	0,73715
ACN (1) + di- <i>n</i> -butilamina (2)	0,76498	0,76052	0,75602	0,75149
ACN (1) + <i>t</i> -butilamina (2)	0,72615	0,72091	0,71564	0,71033
ACN (1) + triethylamina (2)	0,74469	0,73970	0,73468	0,72963
$x_1 = 0,9$				
ACN (1) + <i>n</i> -propilamina (2)	0,77290	0,76755	0,76215	0,75672
ACN (1) + <i>n</i> -butilamina (2)	0,77467	0,76940	0,76409	0,75876
ACN (1) + di- <i>n</i> -propilamina (2)	0,77287	0,76763	0,76235	0,75705
ACN (1) + di- <i>n</i> -butilamina (2)	0,77572	0,77063	0,76548	0,76032
ACN (1) + <i>t</i> -butilamina (2)	0,76770	0,76238	0,75702	0,75164
ACN (1) + triethylamina (2)	0,77119	0,76592	0,76059	0,75520

Tabela A27 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$
	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
293,15	4,4143	-0,5570	-110,1505	6,6666	103,7113	-0,0009
298,15	4,4633	-0,5722	-111,7591	6,7596	105,2539	-0,0009
303,15	4,5239	-0,5785	-113,4478	6,8548	106,8495	-0,0009
308,15	4,5740	-0,5895	-115,1392	6,9527	108,4599	-0,0009
$x_2 = 0,5$						
293,15	2,7308	-2,9811	-90,6731	33,4817	57,7127	-0,0020
298,15	2,7578	-3,0279	-91,9651	33,9489	58,5712	-0,0020
303,15	2,7900	-3,0751	-93,3028	34,4269	59,4590	-0,0020
308,15	2,8139	-3,1240	-94,6490	34,9187	60,3552	-0,0020
$x_2 = 0,9$						
293,15	0,6187	-6,0224	-71,7549	60,3814	11,5691	-0,0007
298,15	0,6239	-6,1006	-72,7587	61,2240	11,7412	-0,0007
303,15	0,6321	-6,1825	-73,7933	62,0860	11,9192	-0,0007
308,15	0,6397	-6,2547	-74,8562	62,9729	12,0988	-0,0007

Tabela A28 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-propilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$
	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
293,15	2,9269	-0,4682	-171,5984	7,5591	145,9618	0,0012
298,15	2,9082	-0,4628	-174,0066	7,6666	147,5462	0,0012
303,15	2,8927	-0,4516	-176,5141	7,7783	149,1832	0,0012
308,15	2,8737	-0,4439	-179,1006	7,8936	150,8592	0,0012
$x_2 = 0,5$						
293,15	2,1159	-2,4673	-122,7339	37,4900	81,0516	0,0012
298,15	2,1040	-2,4451	-124,3233	38,0211	81,9335	0,0012
303,15	2,0932	-2,4223	-125,9606	38,5751	82,8426	0,0012
308,15	2,0799	-2,4007	-127,6544	39,1457	83,7712	0,0012
$x_2 = 0,9$						
293,15	0,6208	-6,1528	-76,7505	67,3761	16,1991	0,0097
298,15	0,6184	-6,1074	-77,6264	68,3342	16,3753	0,0097
303,15	0,6179	-6,0589	-78,5215	69,3281	16,5569	0,0097
308,15	0,6161	-6,0090	-79,4445	70,3555	16,7429	0,0097

Tabela A29 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$
	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$x_2 = 0,05$						
293,15	3,0837	-0,2015	-128,5132	3,6000	107,8463	-0,0004
298,15	3,0815	-0,2041	-130,2981	3,6510	107,8463	-0,0004
303,15	3,0805	-0,2069	-132,1492	3,7041	110,0126	-0,0004
308,15	3,0804	-0,2069	-134,0620	3,7590	111,1470	-0,0004
$x_2 = 0,5$						
293,15	1,9963	-2,1389	-96,2814	37,4728	56,5864	-0,0003
298,15	1,9917	-2,1458	-97,4653	38,0036	57,1227	-0,0003
303,15	1,9883	-2,1529	-98,6814	38,5573	57,7029	-0,0003
308,15	1,9848	-2,1588	-99,9417	39,1287	58,2994	-0,0003
$x_2 = 0,9$						
293,15	0,4974	-4,8096	-69,7586	67,3853	11,2865	-0,0011
298,15	0,4953	-4,8119	-70,4877	68,3397	11,3935	-0,0011
303,15	0,4953	-4,8130	-71,2410	69,3355	11,5092	-0,0011
308,15	0,4939	-4,8153	-72,0120	70,3629	11,6282	-0,0011

Tabela A30 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-}n\text{-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$
	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
293,15	1,4599	-0,2571	-217,0285	7,6600	188,1911	0,0013
298,15	1,3922	-0,2419	-220,0635	7,7690	190,1964	0,0013
303,15	1,3228	-0,2285	-223,2295	7,8822	192,2933	0,0013
308,15	1,2501	-0,2126	-226,5017	7,9990	194,4654	0,0013
$x_2 = 0,5$						
293,15	1,1686	-1,1742	-147,6284	37,3205	105,1057	0,0025
298,15	1,1183	-1,1043	-149,5189	37,8512	106,2257	0,0025
303,15	1,0688	-1,0282	-151,4905	38,4028	107,3968	0,0025
308,15	1,0172	-0,9457	-153,5301	38,9718	108,6099	0,0025
$x_2 = 0,9$						
293,15	0,4256	-3,5133	-82,1363	67,3102	21,0863	0,0012
298,15	0,4102	-3,3337	-83,0499	68,2654	21,3120	0,0012
303,15	0,3977	-3,1408	-84,0071	69,2639	21,5470	0,0012
308,15	0,3829	-2,9430	-84,9965	70,2903	21,7909	0,0012

Tabela A31 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetoneitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$
	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
293,15	6,3121	-0,9099	-124,9253	7,5245	100,3461	-0,0032
298,15	6,3995	-0,9364	-126,6428	7,6323	101,2972	-0,0032
303,15	6,4943	-0,9623	-128,4134	7,7433	102,2695	-0,0032
308,15	6,5928	-0,9890	-130,2497	7,7433	103,2662	-0,0032
$x_2 = 0,5$						
293,15	4,0381	-4,9615	-94,8376	37,4889	55,6847	-0,0060
298,15	4,0840	-5,0620	-95,9377	38,0250	56,2098	-0,0060
303,15	4,1325	-5,1703	-97,0848	38,5791	56,7493	-0,0060
308,15	4,1825	-5,2835	-98,2630	39,1507	57,3010	-0,0060
$x_2 = 0,9$						
293,15	0,9785	-10,4129	-68,7254	67,2298	11,3337	-0,0019
298,15	0,9866	-10,5807	-69,4083	68,1913	11,4405	-0,0019
303,15	0,9970	-10,7568	-70,1068	69,1849	11,5503	-0,0019
308,15	1,0063	-10,9425	-70,8212	70,2100	11,6626	-0,0019

Tabela A32 - Valores das derivadas parciais do volume molar excesso em relação a composição, densidade e temperatura para o sistema $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1}$	$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2}$	$10^3 \frac{\partial V_m^E}{\partial T}$
	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ⁶ .mol ⁻¹ .g ⁻¹)	(cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$x_2 = 0,1$						
293,15	3,6891	-0,5633	-169,1843	7,5769	137,1117	0,0009
298,15	3,6871	-0,5687	-171,4682	7,6846	138,3388	0,0009
303,15	3,6871	-0,5625	-173,8410	7,7966	139,6066	0,0009
308,15	3,6864	-0,5601	-176,2923	7,9121	140,8989	0,0009
$x_2 = 0,5$						
293,15	2,6307	-3,1725	-116,5624	37,4160	76,2588	0,0033
298,15	2,6375	-3,1559	-117,8565	37,9479	76,9413	0,0033
303,15	2,6459	-3,1291	-119,2031	38,5007	77,6465	0,0033
308,15	2,6538	-3,1055	-120,5824	39,0711	78,3672	0,0033
$x_2 = 0,9$						
293,15	0,7365	-7,8418	-72,1378	67,2808	15,3476	0,0006
298,15	0,7377	-7,8390	-72,8211	68,2372	15,4850	0,0006
303,15	0,7425	-7,8211	-73,5179	69,2313	15,6269	0,0006
308,15	0,7489	-7,8012	-74,2321	70,2569	15,7720	0,0006

Tabela A33 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-propilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$								
293,15	0,5752	7,5115	0,1555	-0,0119	0,0718	-0,1555	0,0119	-0,0718
298,15	0,5752	7,5115	0,1555	-0,0119	0,0718	-0,1555	0,0119	-0,0718
303,15	0,5752	7,5115	0,1555	-0,0119	0,0718	-0,1555	0,0119	-0,0718
308,15	0,5752	7,5115	0,1555	-0,0119	0,0718	-0,1555	0,0119	-0,0718
$x_2 = 0,5$								
293,15	3,6028	5,2130	0,0694	-0,0480	0,0107	-0,0694	0,0480	-0,0107
298,15	3,6028	5,2130	0,0694	-0,0480	0,0107	-0,0694	0,0480	-0,0107
303,15	3,6028	5,2130	0,0694	-0,0480	0,0107	-0,0694	0,0480	-0,0107
308,15	3,6028	5,2130	0,0694	-0,0480	0,0107	-0,0694	0,0480	-0,0107
$x_2 = 0,9$								
293,15	8,7711	1,4107	0,0103	-0,0641	-0,0269	-0,0103	0,0641	0,0269
298,15	8,7711	1,4107	0,0103	-0,0641	-0,0269	-0,0103	0,0641	0,0269
303,15	8,7711	1,4107	0,0103	-0,0641	-0,0269	-0,0103	0,0641	0,0269
308,15	8,7711	1,4107	0,0103	-0,0641	-0,0269	-0,0103	0,0641	0,0269

Tabela A34 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-propilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$								
293,15	0,2555	5,6063	0,3554	-0,0162	0,1696	-0,3554	0,0162	-0,1696
298,15	0,2555	5,6063	0,3554	-0,0162	0,1696	-0,3554	0,0162	-0,1696
303,15	0,2555	5,6063	0,3554	-0,0162	0,1696	-0,3554	0,0162	-0,1696
308,15	0,2555	5,6063	0,3554	-0,0162	0,1696	-0,3554	0,0162	-0,1696
$x_2 = 0,5$								
293,15	1,629	4,0023	0,1535	-0,0625	0,0455	-0,1535	0,0625	-0,0455
298,15	1,629	4,0023	0,1535	-0,0625	0,0455	-0,1535	0,0625	-0,0455
303,15	1,629	4,0023	0,1535	-0,0625	0,0455	-0,1535	0,0625	-0,0455
308,15	1,629	4,0023	0,1535	-0,0625	0,0455	-0,1535	0,0625	-0,0455
$x_2 = 0,9$								
293,15	4,7653	1,3027	0,0189	-0,0690	-0,0251	-0,0189	0,0690	0,0251
298,15	4,7653	1,3027	0,0189	-0,0690	-0,0251	-0,0189	0,0690	0,0251
303,15	4,7653	1,3027	0,0189	-0,0690	-0,0251	-0,0189	0,0690	0,0251
308,15	4,7653	1,3027	0,0189	-0,0690	-0,0251	-0,0189	0,0690	0,0251

Tabela A35 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ n-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,05$								
293,15	0,1621	5,7153	0,2825	-0,0080	0,1372	-0,2825	0,0080	-0,1372
298,15	0,1621	5,7153	0,2825	-0,0080	0,1372	-0,2825	0,0080	-0,1372
303,15	0,1621	5,7153	0,2825	-0,0080	0,1372	-0,2825	0,0080	-0,1372
308,15	0,1621	5,7153	0,2825	-0,0080	0,1372	-0,2825	0,0080	-0,1372
$x_2 = 0,5$								
293,15	2,2575	4,0107	0,1107	-0,0623	0,0242	-0,1107	0,0623	-0,0242
298,15	2,2575	4,0107	0,1107	-0,0623	0,0242	-0,1107	0,0623	-0,0242
303,15	2,2575	4,0107	0,1107	-0,0623	0,0242	-0,1107	0,0623	-0,0242
308,15	2,2575	4,0107	0,1107	-0,0623	0,0242	-0,1107	0,0623	-0,0242
$x_2 = 0,9$								
293,15	6,0901	1,2001	0,0147	-0,0747	-0,0300	-0,0147	0,0747	0,0300
298,15	6,0901	1,2001	0,0147	-0,0747	-0,0300	-0,0147	0,0747	0,0300
303,15	6,0901	1,2001	0,0147	-0,0747	-0,0300	-0,0147	0,0747	0,0300
308,15	6,0901	1,2001	0,0147	-0,0747	-0,0300	-0,0147	0,0747	0,0300

Tabela A36 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ di-n-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$								
293,15	0,1848	5,1028	0,4972	-0,0180	0,2396	-0,4972	0,0180	-0,2396
298,15	0,1848	5,1028	0,4972	-0,0180	0,2396	-0,4972	0,0180	-0,2396
303,15	0,1848	5,1028	0,4972	-0,0180	0,2396	-0,4972	0,0180	-0,2396
308,15	0,1848	5,1028	0,4972	-0,0180	0,2396	-0,4972	0,0180	-0,2396
$x_2 = 0,5$								
293,15	1,2032	3,8085	0,2078	-0,0656	0,0711	-0,2078	0,0656	-0,0711
298,15	1,2032	3,8085	0,2078	-0,0656	0,0711	-0,2078	0,0656	-0,0711
303,15	1,2032	3,8085	0,2078	-0,0656	0,0711	-0,2078	0,0656	-0,0711
308,15	1,2032	3,8085	0,2078	-0,0656	0,0711	-0,2078	0,0656	-0,0711
$x_2 = 0,9$								
293,15	5,0071	1,7635	0,0181	-0,0513	-0,0166	-0,0181	0,0513	0,0166
298,15	5,0071	1,7635	0,0181	-0,0513	-0,0166	-0,0181	0,0513	0,0166
303,15	5,0071	1,7635	0,0181	-0,0513	-0,0166	-0,0181	0,0513	0,0166
308,15	5,0071	1,7635	0,0181	-0,0513	-0,0166	-0,0181	0,0513	0,0166

Tabela A37 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ t-butilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$								
293,15	0,3426	5,4598	0,2640	-0,0166	0,1237	-0,2640	0,0166	-0,1237
298,15	0,3426	5,4598	0,2640	-0,0166	0,1237	-0,2640	0,0166	-0,1237
303,15	0,3426	5,4598	0,2640	-0,0166	0,1237	-0,2640	0,0166	-0,1237
308,15	0,3426	5,4598	0,2640	-0,0166	0,1237	-0,2640	0,0166	-0,1237
$x_2 = 0,5$								
293,15	2,2557	4,0032	0,1108	-0,0624	0,0242	-0,1108	0,0624	-0,0242
298,15	2,2557	4,0032	0,1108	-0,0624	0,0242	-0,1108	0,0624	-0,0242
303,15	2,2557	4,0032	0,1108	-0,0624	0,0242	-0,1108	0,0624	-0,0242
308,15	2,2557	4,0032	0,1108	-0,0624	0,0242	-0,1108	0,0624	-0,0242
$x_2 = 0,9$								
293,15	6,0744	1,2235	0,0150	-0,0746	-0,0298	-0,0150	0,0746	0,0298
298,15	6,0744	1,2235	0,0150	-0,0746	-0,0298	-0,0150	0,0746	0,0298
303,15	6,0744	1,2235	0,0150	-0,0746	-0,0298	-0,0150	0,0746	0,0298
308,15	6,0744	1,2235	0,0150	-0,0746	-0,0298	-0,0150	0,0746	0,0298

Tabela A38 - 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 $\{x_1 \text{ acetonitrila} + (1 - x_1) \text{ trietilamina}\}$ para diferentes composições e temperaturas.

T(K)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_1$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} (\text{g}^{-1})$	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} (\text{g}^{-1})$	$10^4 \Delta x_2$
$x_2 = 0,1$								
293,15	0,2568	5,6184	0,3544	-0,0162	0,1691	-0,3544	0,0162	-0,1691
298,15	0,2568	5,6184	0,3544	-0,0162	0,1691	-0,3544	0,0162	-0,1691
303,15	0,2568	5,6184	0,3544	-0,0162	0,1691	-0,3544	0,0162	-0,1691
308,15	0,2568	5,6184	0,3544	-0,0162	0,1691	-0,3544	0,0162	-0,1691
$x_2 = 0,5$								
293,15	1,6272	4,0083	0,1536	-0,0624	0,0456	-0,1536	0,0624	-0,0456
298,15	1,6272	4,0083	0,1536	-0,0624	0,0456	-0,1536	0,0624	-0,0456
303,15	1,6272	4,0083	0,1536	-0,0624	0,0456	-0,1536	0,0624	-0,0456
308,15	1,6272	4,0083	0,1536	-0,0624	0,0456	-0,1536	0,0624	-0,0456
$x_2 = 0,9$								
293,15	4,7403	1,3069	0,0191	-0,0692	-0,0251	-0,0191	0,0692	0,0251
298,15	4,7403	1,3069	0,0191	-0,0692	-0,0251	-0,0191	0,0692	0,0251
303,15	4,7403	1,3069	0,0191	-0,0692	-0,0251	-0,0191	0,0692	0,0251
308,15	4,7403	1,3069	0,0191	-0,0692	-0,0251	-0,0191	0,0692	0,0251

Tabela A39 - Valores calculados da incerteza do volume molar excesso para as diferentes composições e temperaturas.

Sistemas	T (K)			
	293,15	298,15	303,15	308,15
$x_1 = 0,05$				
ACN (1) + <i>n</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0009$	$\pm 0,0009$	$\pm 0,0009$
$x_1 = 0,1$				
ACN (1) + <i>n</i> -propilamina (2)	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$
ACN (1) + di- <i>n</i> -propoilamina (2)	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0012$	$\pm 0,0012$
ACN (1) + di- <i>n</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0014$	$\pm 0,0015$	$\pm 0,0015$	$\pm 0,0015$
ACN (1) + <i>t</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$
ACN (1) + trietilamina (2)	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0011$
$x_1 = 0,5$				
ACN (1) + <i>n</i> -propilamina (2)	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$
ACN (1) + <i>n</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$
ACN (1) + di- <i>n</i> -propoilamina (2)	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$
ACN (1) + di- <i>n</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0009$	$\pm 0,0009$	$\pm 0,0009$	$\pm 0,0010$
ACN (1) + <i>t</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$
ACN (1) + trietilamina (2)	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0007$
$x_1 = 0,9$				
ACN (1) + <i>n</i> -propilamina (2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$
ACN (1) + <i>n</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$
ACN (1) + di- <i>n</i> -propoilamina (2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$
ACN (1) + di- <i>n</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0006$
ACN (1) + <i>t</i> -butilamina (2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$
ACN (1) + trietilamina (2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$