

Propriedades termodinâmicas e espectroscópicas do sistema líquido binário contendo dietil malonato (DEM) + acetonitrila

Pedro Jelen de Castro¹, Heloisa Emi Hoga, Ricardo Belchior Torres
Departamento Engenharia Química
pedrojelendecastro@hotmail.com e belchior@fei.edu.br

Resumo: O presente estudo tem como objetivo a determinação experimental de dados de densidade do sistema líquido binário {dietil malonato (DEM) + acetonitrila}, em toda faixa de composição, a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. Os resultados experimentais serão usados para calcular o volume molar excesso e esses valores serão correlacionadas com um polinômio do tipo de Redlich-Kister. Outras propriedades volumétricas também serão calculadas dentre elas, os volumes molares aparentes, os volumes parciais molares e os volumes parciais molares e parciais molares excesso à diluição infinita. Serão realizadas ainda análises por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono e hidrogênio.

1. Introdução

Valores experimentais de densidade e das propriedades derivadas dela são úteis no desenvolvimento de projetos industriais. As grandezas termodinâmicas excesso ajudam a compreender o quanto um sistema se desvia do comportamento de uma solução ideal.

Dietil malonato ou DEM (Figura 1), é um dos mais importantes malonatos - compostos derivados do ácido malônico. Trata-se de um líquido incolor, fracamente solúvel em água, mas miscível em dietil éter e álcoois [1].

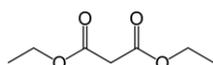


Figura 1. Fórmula estrutural do dietil malonato.

Acetonitrila (Figura 2), é um dos solventes apróticos usados em muitas sínteses orgânicas.

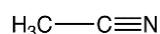


Figura 2. Fórmula estrutural da acetonitrila.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é um método bem-sucedido para verificar a estrutura molecular e os efeitos associativos entre moléculas. A formação de complexos em misturas binárias pode ser interpretada em termos de ligação de hidrogênio e suas respectivas frequências de deformação axial no FT-IR. A associação inter ou intramolecular pode ser investigada pela análise do deslocamento, largura e intensidade das bandas de -OH [2]. A ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente outro método espectroscópico de absorção, semelhante à espectroscopia de infravermelho. A combinação de tais métodos é, muitas vezes, suficiente para determinar completamente a estrutura de uma molécula desconhecida. Segundo Kinart, Kinart e Maj

[3], o espectro RMN de uma molécula permite conclusões detalhadas quanto a estruturas isométricas, influência de um solvente e formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.

2. Metodologia

Para o desenvolvimento da pesquisa serão utilizados como reagentes a acetonitrila (MERCK, pureza > 99,9%) e o dietil malonato (SIGMA-ALDRICH, pureza > 99%). As medidas de espectroscopias serão realizadas utilizando um Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Modelo Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR), enquanto que as medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) serão realizadas utilizando um Espectrômetro Avance III 600 HD. Para as medidas de densidade será utilizado um Densidade de oscilação Mecânica fabricado pela Anton Paar (Modelo DMA 4500).

O volume molar em excesso (V_m^E) será calculado a partir da densidade dos componentes puros e das respectivas soluções, usando a seguinte equação:

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

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

Os valores experimentais do volume molar excesso serão ajustados fazendo uso de um polinômio do tipo Redlich-Kister [4], utilizando-se a equação abaixo:

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

Os volumes parciais molares dos componentes presentes na mistura serão calculados através da derivada da equação (2) e dos volumes molares dos componentes puros, utilizando as equações (3) e (4):

$$\bar{V}_1 = V_1^0 + x_2^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1-2x_2)^j + 2x_2^2(1-x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j(j)(1-2x_2)^{j-1}, \quad (3)$$

$$\bar{V}_2 = V_2^0 + (1-x_2)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1-2x_2)^j - 2x_2(1-x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j(j)(1-2x_2)^{j-1}, \quad (4)$$

Os cálculos das grandezas parciais à diluição infinita são de interesse, uma vez que, à diluição infinita a interação soluto-soluto desaparece. Essas grandezas proporcionam informações a respeito da interação soluto-solvente independentemente do efeito da composição.

Da equação (4), tomando $x_2 = 1$ e $x_1 = 0$, obtém-se o volume parcial molar do componente 1 à diluição infinita:

$$\bar{V}_1^\infty = V_1^o + \sum_{j=0}^{j=n} A_j (-1)^j, \quad (5)$$

Analogamente, tomando-se $x_2 = 0$ e $x_1 = 1$, obtém-se o volume parcial molar do componente 2 à diluição infinita:

$$\bar{V}_2^\infty = V_2^o + \sum_{j=0}^{j=n} A_j, \quad (6)$$

Entretanto, as equações de Redlich-Kister e suas derivadas nem sempre proporcionam a melhor representação dos volumes parciais à diluição infinita. Sendo assim, será testado um método mais conveniente e mais exato, calculando-se os volumes parciais molares à diluição infinita 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, respectivamente, pelas equações (7) e (8):

$$V_{\phi_1} = \frac{V_m^E + x_1 V_1^o}{x_1}, \quad (7)$$

$$V_{\phi_2} = \frac{V_m^E + x_2 V_2^o}{x_2}, \quad (8)$$

Efetuando-se uma extrapolação gráfica ou analítica do V_{ϕ_1} para $x_1 = 0$ ($x_2 = 1$) determina-se o \bar{V}_1^∞ desejado. Similarmente, extrapolando-se V_{ϕ_2} para $x_2 = 0$ ($x_1 = 1$), obtém-se \bar{V}_2^∞ .

O volume parcial molar à diluição infinita também será calculado a partir do volume molar excesso fazendo uso do método da extrapolação do volume reduzido. Esse método consiste no rearranjo das eq. (7) e (8) e sua divisão por x_2 e x_1 , respectivamente, resultando nas equações (9) e (10):

$$\frac{V_m^E}{x_1 x_2} = \frac{(V_{\phi_1} - V_1^o)}{x_2} \quad (9)$$

$$\frac{V_m^E}{x_1 x_2} = \frac{(V_{\phi_2} - V_2^o)}{x_1} \quad (10)$$

A extrapolação linear do volume reduzido ($V_m^E/x_1 x_2$) para $x_1 = 0$ levará ao valor desejado de \bar{V}_1^∞ . Por uma extrapolação semelhante de $V_m^E/x_1 x_2$ para $x_2 = 0$, obtém-se \bar{V}_2^∞ .

3. Referências

- [1] GERHARTZ, W.; ULLMANN, F. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: VCH 2011.
 [2] BHALODIA, J.; SHARMA, S. Volumetric, refractive and FT-IR behaviour of β -pinene with o, m, p-cresol at 303.15, 308.15 and 313.15 K. J. Mol. Liq., 193 (2015) 249-255.

- [3] KINART, C. M.; KINART, M. J.; MAJ, M. H-RMN studies of the binary mixtures of sulfolane with ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, and tetraethylene glycol at 303K. J. Mol. Liq., 141 (2008) 31-34.

- [4] REDLICH, O.; KISTER, A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345-348

Agradecimentos

À Fundação Educacional Inaciana "Padre Sabóia de Medeiros" (FEI) pela Bolsa de Estudo.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI (PIBIC). Projeto com vigência de 05/17 a 04/18.