

## PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS DE LÍQUIDOS. I. ETANOL-ÁGUA.

Assis Vicente BENEDETTI\*  
Mário CILENSE\*  
Dimas Roberto VOLLET\*

**RESUMO:** As entalpias molares de excesso ( $\bar{H}^E$ ) de misturas etanol-água para  $X_2 = 0-1$ , foram medidas a 298,15; 306,85; 313,95 e 319,75K. As misturas são exotérmicas nestas temperaturas, com mínimos em  $X_2 \approx 0,16$  iguais a -785, -665, -555 e -490 J. mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Outras propriedades termodinâmicas foram calculadas a partir de nossos dados e da literatura, e os resultados interpretados qualitativamente considerando interações moleculares na solução.

**UNITERMOS:** Calorimetria; entalpia de misturas; etanol; água.

### INTRODUÇÃO

As propriedades termodinâmicas do sistema etanol-água são de grande interesse tendo em vista que o mesmo é utilizado em diversos ramos da pesquisa química, como: síntese, determinação de velocidade de reação, constante de ionização de ácidos, termodinâmica da ionização de ácidos orgânicos e sua relação com correlações lineares de energia livre e solvente eletroquímico. O conhecimento de quantidades termodinâmicas de misturas de líquidos, como: entalpias e entropias parciais molares de excesso fornecem informações estruturais sobre estas soluções.

Parâmetros termodinâmicos para o sistema etanol-água, a 25,0°C, são fornecidos na literatura<sup>1</sup>. Já, LARKIN<sup>2</sup> determinou a entalpia de mistura deste sistema a diferentes temperaturas: 25,0; 50,0 e acima de 50,0°C.

No presente trabalho foram determinadas as entalpias de misturas de etanol-

água entre frações molares 0-1, a quatro temperaturas entre 25 e 50°C e obtidas as entropias parciais molares de excesso a partir de nossos dados e extrapolações de dados de pressão de vapor da literatura<sup>3</sup>.

### PARTE EXPERIMENTAL

Etanol absoluto 99,8% (Merck) contendo 0,2% de água, foi seco em peneiras moleculares ativas, 4 Å (Merck), que foram trocadas três vezes no período de uma semana. O álcool assim tratado foi mantido em peneiras moleculares além de protegido para evitar contato com umidade. Água destilada foi desionizada em desionizador PERMUTION, modelo 1800. Para as medidas calorimétricas foi utilizado um calorímetro adiabático construído neste laboratório<sup>4</sup>. As adições dos componentes (etanol e água) foram feitas com buretas de pistão METROHM, modelos E274-5 e E274-20 com precisão  $5 \times 10^{-6}$  e  $2 \times 10^{-5}$ l, respectivamente. Os componentes foram pré-termostatizados utilizando-

\* Departamento de Físico-Química-Instituto de Química - UNESP - 14.800 - Araraquara - SP.

se um ULTRATERMOS TAT Typ UTZN-69/CZSP-D3-96, precisão  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . A precisão na temperatura do compartimento interno do termostato, onde fica a célula de reação, é de  $\pm 5 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$ . Em cada experimento um dos componentes foi colocado no frasco de reação e o outro num tubo de polietileno disposto em forma de espiral (volume de até  $10 \text{ cm}^3$ ) dentro da célula de reação. Após termostatização os componentes foram misturados, sob agitação, e a evolução de calor ( $\omega$ ) foi registrada em registrador X-t (PHILIPS, PR 7792/00). A calibração do sistema, feita em cada experimento e após o mesmo voltar à temperatura inicial, consistiu em registrar a energia térmica ( $\omega$ ) desenvolvida por uma resistência R, fixa dentro da célula de reação, quando atravessada por uma corrente I durante um tempo t. A quantidade de calor (Q) evoluída no experimento foi obtida pela equação:

$$Q = I^2 R t \frac{\omega}{\omega'} \quad (1)$$

TABELA 1 — Entalpia de excesso por mol de solução para misturas etanol-água em várias temperaturas. — Entalpia de excesso ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$X_2$	298,15	306,85	313,95	319,75
0,0299	280	251	229	200
0,0488	452	426	398	325
0,0889	674	610	473	445
0,0973	720			
0,1137	728			
0,1560	789	664	561	494
0,1773	788	657	560	480
0,1977	768			
0,2170	749	598	539	429
0,2549	706			
0,3055	635			
0,3455	567	491	397	320
0,3812	521			
0,4250	467			
0,4802	421	327	223	151
0,5965	351			
0,6488	296	214	183	94
0,7113	270			
0,7549	240			
0,7938	226			
0,8603	174	110	90	65
0,9249	119	40	28	20
0,9737	44			

onde, segundo LARKIN<sup>2</sup>,  $i$  assume os valores: 0,0; 0,5; 1,5; 2,5 e 4,5 e

$$a_i = b_i + c_i T + d_i T^2 \quad (3)$$

sendo T a temperatura Kelvin e  $b_i, c_i, d_i$ , coeficientes diferentes dependendo de  $i$  e  $X_2$  a fração molar de etanol. As curvas  $\bar{H}_F^E$  vs  $X_2$  para o sistema etanol-água até temperatura ao redor de 320 K são muito semelhantes quanto à forma (V. Fig. 1) e praticamente não se alteram até 331 K conforme dados da literatura<sup>2</sup>. Estas curvas mostram um mínimo ao redor de  $X_2 = 0,16$  e inflexão próxima a  $X_2 = 0,3$ , além de mostrarem que a mistura é exotérmica ao longo da composição no intervalo de temperatura estudado.

As entalpias parciais molares de excesso,  $\bar{H}_F^E$ , para as diferentes temperaturas em função da fração molar de etanol estão representadas na Fig. 2 juntamente com as medidas diretas de BERTRAND *et alii*<sup>1</sup>. Observa-se que a entalpia parcial molar de excesso para o etanol,  $\bar{H}_2^E$ , cres-

ce rapidamente de valores negativos à diluição infinita até um máximo para  $X_2 \approx 0,2$ , diminuindo lentamente até próximo de zero na região rica em etanol. A curva  $\bar{H}_F^E$  vs  $X_2$  apresenta um mínimo pouco pronunciado em  $X_2 \approx 0,2$  e sofre pouca variação até  $X_2 0,8$ . O máximo e o mínimo respectivamente para as curvas  $\bar{H}_F^E$  ( $X_2$ ) e  $\bar{H}_F^E$  ( $X_2$ ) descolam-se para valores ligeiramente mais positivos conforme aumenta a temperatura (V. Fig. 2). Este comportamento tem sido interpretado em função da estrutura dos dois componentes e da mistura. Assim, à temperatura ambiente, a água pura pode ser considerada basicamente como constituída de um equilíbrio de aglomerados microscópicos com ligações de hidrogênio semelhantes àsquelas do gelo e moléculas de água fracamente ligadas entre eles e no interior dos mesmos<sup>8</sup>. Para misturas ricas em água o soluto (etanol) se acomoda nas macrocavidades na rede da água fortemente ligada. Como consequência, parte das molé-

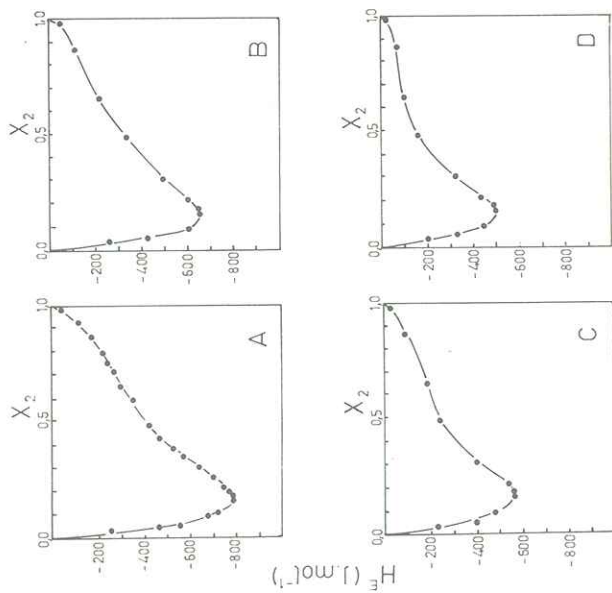


FIG. 1 — Entalpias molares de excesso em função da fração molar de etanol, para: (A) 298,15K; (B) 306,85K; (C) 313,95K e (D) 319,75K.

culas da água, fracamente ligadas, são liberadas para formar pontes de hidrogênio aumentando a estabilização da estrutura da água. O aumento da temperatura (acima da ambiente) produz quebra na estrutura da água pura e, conseqüentemente, a estabilização da estrutura da água com a adição de soluto torna-se menos importante. Isto é observado no presente trabalho, uma vez que  $\bar{H}_F^E$  torna-se menos negativo com o aumento da temperatura (V. Fig. 2).

A adição de mais soluto (etanol) leva a um máximo a estabilização da estrutura da água. A partir daí, o soluto não pode mais ser acomodado nas cavidades da água. Isto é, acima dessa composição, maiores adições de soluto não têm o efeito de promover a ruptura da estrutura estabilizada e sim estabelecer um equilíbrio dinâmico entre uma "microfase", composta de água altamente estruturada e outra "microfase", desestruturada, com-

posta de água + soluto. Assim, nesta região de composição, a adição de etanol faz variar a proporção das "microfases" e não suas composições, exceto quando a quantidade de água presente é muito pequena para promover qualquer estruturação no sistema como a partir de  $X_2 = 0,85$ . De fato,  $\bar{H}^E$  vs  $X_2$  apresenta-se aproximadamente linear neste intervalo de composição e  $\bar{H}_F^E$  aproximadamente constante conforme esperado para um sistema de duas fases. A literatura consultada mostra que os sistemas água + butanol<sup>9</sup>, água + dioxano<sup>10</sup> e água + DMF<sup>11</sup> também exibem regiões lineares nas curvas  $\bar{H}^E$  vs  $X$  nas temperaturas estudadas.

Por outro lado, se água é adicionada ao etanol puro, que embora associado apresenta a possibilidade de formar ligações de hidrogênio, forma-se uma estrutura tridimensional aumentando o número total de ligações de hidrogênio resultando também em misturas exotérmicas.

As capacidades caloríficas molares de excesso,  $\bar{C}_P^E$  para o sistema etanol-água podem ser obtidas a partir da Fig. 1, uma vez que

$$\bar{C}_P^E = \frac{\partial \bar{H}^E}{\partial T} \quad (4)$$

Os valores de  $\bar{C}_P^E$  em função da composição, assumindo-se comportamento linear de  $\bar{H}^E$  no intervalo de temperatura estudado estão na Fig. 3.

Através do gráfico de  $\bar{H}^E/X_2$  (1-X<sub>2</sub>) vs X<sub>2</sub> e extrapolação para X<sub>2</sub> = 0 e 1, foram obtidas as entalpias parciais molares de excesso a diluição infinita para etanol ( $\bar{H}_2^E, \infty$ ) e para água ( $\bar{H}_1^E, \infty$ ), respectivamente, cada temperatura. Os valores de  $\bar{H}_1^E, \infty$  em função da temperatura Kelvin estão na Fig. 4. A entalpia parcial molar a diluição infinita para o etanol é -10,2 kJ.mol<sup>-1</sup> que é comparável à energia da ligação de hidrogênio. Os valores de  $\bar{C}_{p,2}^E$  e  $\bar{C}_{p,1}^E$  obtidos da inclinação das retas da Fig. 4, são 111 e 47 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, respectivamente

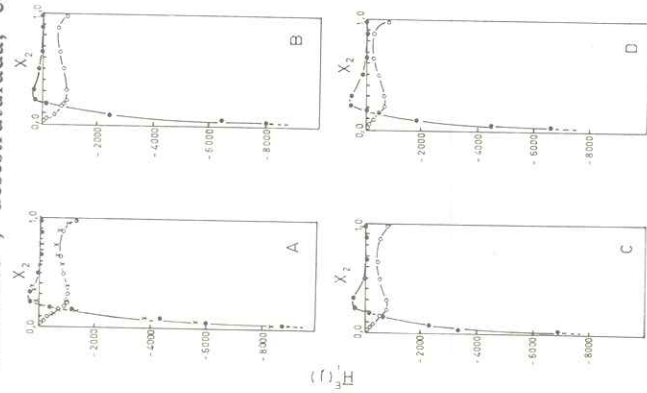


FIG. 2 — Entalpias parciais molares de excesso em função da fração molar de etanol, para: (A) 298,15K (o este trabalho, x ref. 1); (B) 306,85K; (C) 313,95K e (D) 319,75K.

(LARKIN<sup>2</sup> encontrou  $\bar{C}_{p,2}^E = 120$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> e  $\bar{C}_{p,1}^E = 42$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

As entropias molares de excesso calculadas a partir das quantidades parciais molares são grandes e negativas, com mínimo para X<sub>2</sub> ≈ 0,25. Estes valores são bastante influenciados pela temperatura ( $T^E$  assume valores de aproximadamente -1400 e 1050. J.mol<sup>-1</sup> a 298,15 e

$$\bar{S}_i^E = \bar{S}_i - \bar{S}_i \text{ (ideal)} = -\frac{\bar{H}_i^E}{T} + R \ln \frac{X_i P_i^0}{P_i} \quad (15)$$

Os resultados destes cálculos estão na Fig. 5 e evidenciam que a capacidade efetiva de estruturação da água por molécula de etanol diminui com a fração molar de etanol.

As entalpias e entropias molares de excesso mostram claramente uma maior estruturação da mistura etanol-água para X<sub>2</sub> ≈ 0,2 o que concorda com os dados de viscosidade que assumem valores máximos nesta composição.

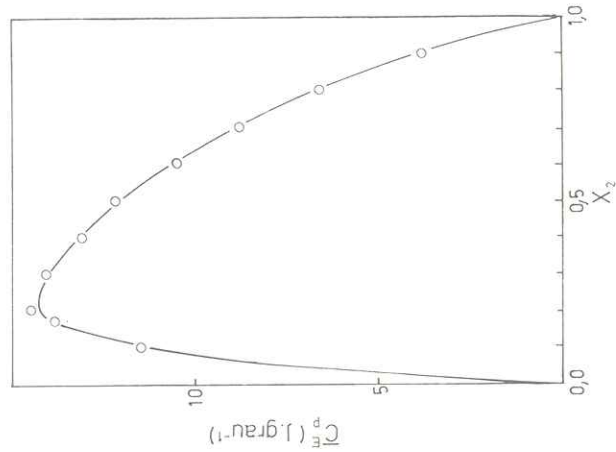


FIG. 3 — Capacidade calorífica molar de excesso a pressão constante em função da fração molar de etanol.

FIG. 4 — Entalpias parciais molares a diluição infinita em função da temperatura: •  $\bar{H}_2^E, \infty$ , o  $\bar{H}_1^E, \infty$ .

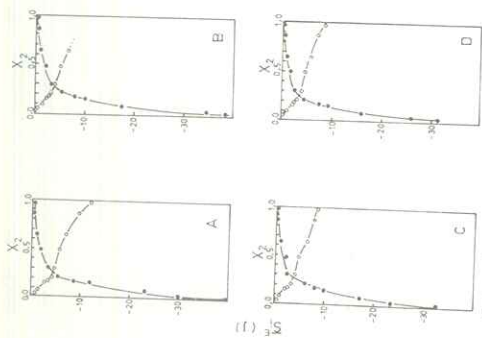


FIG. 5 — Entropias parciais molares de excesso em função da fração molar de etanol, para: (A) 298,15K; (B) 306,85K; (C) 313,95K e (D) 319,75K. •  $S_2^E$  e  $S_1^E$ .

## CONCLUSÃO

As entalpias de mistura são negativas em todo o intervalo de composição entre 298 e 320K, sugerindo um aumento na estruturação da água pela adição de etanol confirmado pelos valores da entropia molar de excesso.

O comportamento das misturas etanol-água em função da composição e do aumento da temperatura pode ser explicado através da teoria da estabilização da estrutura da água para as misturas ricas em água e do aumento no número total de ligações de hidrogênio na região rica em etanol. Os dois efeitos diminuem com o aumento da temperatura consequência da diminuição em importância das interações de natureza química.

BENEDETTI, A.V. et alii. — Thermodynamic properties of mixtures of liquids. I Ethanol-Water. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 7:31-36, 1982.

**ABSTRACT:** The molar excess enthalpy ( $\bar{H}^E$ ) of water-ethanol has been measured at 298,15, 306.85, 313.95 and 319.75K. The mixtures are exothermic at studied temperatures with minimum values of -785, -655, -555 and -490 J.mol<sup>-1</sup>, respectively, at value of  $X_2$  about 0.16. The other thermodynamics properties have been obtained from our data and data from literature. The results are interpreted qualitatively by considering the molecular interactions in solution.

**KEY-WORDS:** Calorimetry; enthalpy of mixtures; ethanol; water.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERTRAND, G.L.; MILLERO, F.J.; WU, C.H.; HEPLER, L.G. — *J. Chem. Thermodynamics*, 1966, 70,699.
2. LARKIN, J.A. — *J.Chem. Thermodynamics*, 1975, 7, 137.
3. LARKIN, J.A.; PEMBERTON, R.C. — *National Physical Laboratory, NPL Report Chem.*, 43,1976.
4. CILENSE, M.; BENEDETTI, A.V. — *Ecl. Quím.*, 1980, 5, 39.
5. BOYNE, J.A.; WILLIAMSON, A.G. — *J. Chem. Eng. Data*, 1967, 12, 318.
6. LAMA, R.F.; LU, B.C. — *J. Chem. Eng. Data*, 1965, 10, 216.
7. FRANKS, F.; IVES, D.J.G. — *Quart. Rev.*, 1966, 20, 1.
8. FRANK, H.S.; EVANS, M.W. — *J. Chem. Phys.*, 1945, 13,507.
9. KENTAMAA, J.; TOMMILA, E.; MARTTI, M. — *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, 1959, Ser. A<sup>2</sup>, 93, 1. *Chem. Abst.*, 1960, 54, 1999c.
10. GOATES, J.R.; SULLIVEN, R.J. — *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, 188.
11. CILENSE, M.; BENEDETTI, A.V.; VOLLET, D.R., submetido a publicação.