

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRÉ ZUBER

**Modelagem de Propriedades Termodinâmicas de Sistemas Eletrolíticos  
Aquosos e Não Aquosos Usando o Modelo Q-electrolattice**

Maringá  
2015

ANDRÉ ZUBER

**Modelagem de Propriedades Termodinâmicas de Sistemas Eletrolíticos Aquosos e Não Aquosos Usando o Modelo Q-electrolattice**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Equilíbrio de Fases e Propriedades Termodinâmicas

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral

Coorientador: Prof. PhD. Marcelo Castier

Coorientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

Maringá  
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Z93m Zuber, André  
Modelagem de propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos aquosos e não aquosos usando o modelo Q-electrolattice / André Zuber. -- Maringá, 2015.  
266 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral.  
Coorientadores: Prof. Dr. Marcelo Castier e Lúcio Cardozo Filho.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

1. Água - Modelagem - Propriedades termodinâmicas. 2. Álcool - Modelagem - Propriedades termodinâmicas. 3. Eletrólito - Modelagem - Propriedades termodinâmicas. 4. Equação de estado - Termodinâmica - Engenharia química. 5. Constante dielétrica - Físico-química. 6. Computação paralela - Ajuste de parâmetros. I. Cabral, Vladimir Ferreira, orient. II. Castier, Marcelo, coorient. III. Cardozo Filho, Lúcio, coorient. IV. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

CDD 21.ed. 660.2969

GVS-002654

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por André Zuber perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 24 de fevereiro de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



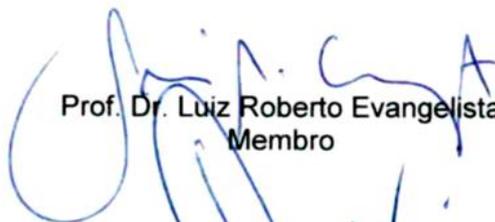
Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Marcelo Castier  
Coorientador



Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares  
Membro



Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista  
Membro



Prof. Dr. Marcos de Souza  
Membro



Prof. Dr. Marcos Hirojuqui Kunita  
Membro

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre atender a meus pedidos com muita generosidade.

Aos meus pais, Antonio e Soeli, pelo incentivo e apoio. Meu amor por vocês é imenso e eterno!

Aos Profs. Vladimir Ferreira Cabral e Lúcio Cardozo Filho, pela orientação, oportunidade e confiança.

Ao Prof. Marcelo Castier, pela orientação, supervisão e oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa na Texas A&M University at Qatar. Howdy!

Ao meu amigo e colega de pesquisa, Ricardo Checoni, pela assistência e paciência, e por contribuir fortemente com minha formação profissional.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UEM, especialmente a Profa. Gisella e a secretária Marilza.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos os meus amigos, em especial, Jaqueline, Helen, Thiago, Marisa, Salvador, Roser e Angela (정방미), pelo apoio e votos de sucesso.

Meu Sincero,

Muito Obrigado!

## Modelagem de propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos aquosos e não aquosos usando o modelo Q-electrolattice

### RESUMO

Diversos processos presentes na indústria química utilizam soluções eletrolíticas. Citam-se, como exemplos, a dessalinização da água do mar, a separação de soluções formadoras de azeótropos via destilação extrativa e a inibição da formação de hidratos de gases mediante adição de soluções salinas. A fim de projetar ou simular novos processos, a indústria necessita utilizar modelos robustos e confiáveis, capazes de calcular acuradamente diversas propriedades físicas e termodinâmicas, para distintas soluções eletrolíticas, em diferentes condições operacionais. Uma das alternativas mais apropriadas para isso está no emprego de equações de estado (EdEs) aplicadas a sistemas eletrolíticos. Essas equações são desenvolvidas levando-se em consideração diferentes princípios físicos e químicos, os quais estão relacionados com o comportamento altamente não ideal dessas soluções. Com isso, o desenvolvimento de novas equações e a modelagem de propriedades dessas soluções representam grandes desafios para diversos grupos de pesquisa. Baseado nisso, este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma nova EdE denominada Q-electrolattice. O modelo considera o formalismo da energia de Helmholtz residual e é composto por três termos: o primeiro é referente à EdE Mattedi-Tavares-Castier, destinado a descrever as interações de curto alcance entre as espécies da solução; o segundo refere-se ao termo de Born, o qual permite a contabilização dos efeitos da solvatação dos íons; e o terceiro referente ao termo MSA (*mean spherical approximation*), responsável por contabilizar interações de longo alcance. O modelo Q-electrolattice utiliza somente dois parâmetros ajustáveis por íon para caracterizar as soluções eletrolíticas, sendo eles, o diâmetro iônico e a energia de interação entre o solvente e o íon. Analisam-se neste trabalho as capacidades correlativas e preditivas da equação de estado Q-electrolattice, considerando-se 78 diferentes soluções formadas por um sal em água, 16 em metanol e 10 em etanol. Além disso, investigam-se soluções eletrolíticas aquosas compostas por dois ou mais sais, incluindo também soluções sintéticas do Mar Morto. As propriedades termodinâmicas investigadas neste trabalho são: coeficiente de atividade médio iônico, densidade, pressão de vapor, coeficiente osmótico, volume molar aparente de sal e energia de Gibbs de solvatação de íons. De forma geral, os resultados obtidos com o modelo Q-electrolattice mostram-se muito satisfatórios e coerentes aos dados experimentais. Além disso, este trabalho apresenta um estudo referente à constante dielétrica de sistemas eletrolíticos e propõe uma nova equação empírica capaz de calcular o valor dessa propriedade para sistemas compostos por misturas de solventes e eletrólitos. O modelo correlaciona acuradamente a constante dielétrica da água em 35 diferentes soluções eletrolíticas, do metanol em 9 e do etanol em 3; além de predizer a constante dielétrica de 9 misturas binárias isentas de eletrólitos e de um sistema formado por água-metanol-NaCl. Ainda, o trabalho desenvolve e avalia duas estratégias de estimação usando computação paralela, as quais podem ser utilizadas com o intuito de reduzir o tempo na etapa de determinação dos parâmetros de equações de estado.

**Palavras-chave:** Água; álcool; eletrólito; equação de estado; constante dielétrica; computação paralela.

## Modeling thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous electrolytes solutions using the Q-electrolattice model

### ABSTRACT

Many processes in the chemical industry use electrolyte solutions. Desalination of seawater, separation of azeotropic mixture components via extractive distillation, and inhibition of gas hydrate formation by injection of salt solutions are some examples. In order to design and simulate new processes, the industry needs robust and reliable models, able to calculate accurately various physical and thermodynamic properties, for various electrolyte solutions at different operating conditions. One of the most appropriate alternatives is the use of equations of state (EOSs) applied to electrolytic mixtures. These equations are developed taking into account different physical and chemical principles, which are related to the highly non-ideal behavior of these solutions. Thus, developing new equations and modeling properties of electrolyte solutions are great challenges to several research groups. Thereby, this thesis presents the development of a new EOS, entitled Q-electrolattice. The model considers the residual Helmholtz energy formalism and consists of three terms: the first one is based on the Mattedi-Tavares-Castier EOS, for describing short-range interactions between species in solution; the second is the Born term, which allows accounting for the effects of ionic solvation; and the third term refers to the MSA (mean spherical approximation), used to account for long-range interactions. The Q-electrolattice model uses only two adjustable parameters by ion to characterize electrolyte solutions: the ionic diameter and the energy interaction between the solvent and the ion. This work analyzes the correlative and predictive capabilities of Q-electrolattice EOS, considering up to 78 single-salt solutions in water, 16 in methanol, and 10 in ethanol. Furthermore, aqueous electrolyte solutions containing two or more salts and synthetic solutions of the Dead Sea are also analyzed. The thermodynamic properties investigated in this work are: mean ionic activity coefficient, density, vapor pressure, osmotic coefficient, apparent molar volume of salt and Gibbs energy of solvation of ions. In general, the results obtained with the Q-electrolattice model are reasonable and consistent with the experimental data. In addition, this thesis presents a study on the dielectric constant of electrolytic systems and proposes a new empirical equation to calculate it in mixtures of solvents and electrolytes. The model accurately correlates the dielectric constant of water in 35 single-salt solutions, of methanol in 9, and of ethanol in 3. In addition, dielectric constant predictions of 9 electrolyte-free binary mixtures and of a water-methanol-NaCl system are performed. Further, this work develops and analyzes two strategies to fit parameters of equations of state in parallel computers, in order to speedup this time-consuming procedure.

**Keywords:** Water; alcohol; electrolyte; equation of state; dielectric constant; parallel computing.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1:** Orientação das moléculas de água ao redor de um cátion de lítio e rubídio (*Fonte: [http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/section\\_25/284eb7c1c82aaa4e6bfd02777c2f1580.jpg](http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/section_25/284eb7c1c82aaa4e6bfd02777c2f1580.jpg), acessado no dia 21 de setembro de 2014*). ..... 31
- Figura 3.1:** Diagrama termodinâmico para o desenvolvimento da EdE Q-electrolattice, baseado no trabalho de (Myers *et al.*, 2002). ..... 70
- Figura 4.1:** Ilustração esquemática de representação de um cátion (C) (à esquerda), de uma molécula de solvente polar, com suas regiões  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $D$  (ao centro) e de um ânion (A) (à direita). ..... 90
- Figura 4.2:** Diagrama esquemático de representação das interações entre as diferentes regiões da molécula de um solvente polar, um cátion e um ânion. As diferentes cores representam intensidades distintas para um determinado grupo de interações. O símbolo (T) identifica que a interação é dependente da temperatura. O símbolo (0) indica que aquela interação pode ser negligenciada. .... 91
- Figura 4.3:** Diagrama esquemático de representação dos grupos de sais, para sistemas aquosos, utilizando a estratégia de estimação específica aos íons. .... 94
- Figura 4.4:** Exemplo de formulação, no Excel<sup>®</sup>, da matriz utilizada para inserção dos valores dos parâmetros e das variáveis do modelo Q-electrolattice. .... 97
- Figura 4.5:** Coeficiente de atividade médio iônico de NaCl usando as seguintes estratégias: (A) PSSO (1) e SSPO (1, 3, 4, 8) e (B) PSSO (2); a linha corresponde ao modelo e os dados experimentais (○) foram obtidos de Lobo e Quaresma (1989). .... 108
- Figura 5.1:** Pressão de vapor da água pura calculada pela EdE MTC usando dois conjuntos de parâmetros para o solvente (Zuber *et al.* (2013) e o presente trabalho). O símbolo (○) representa os pontos experimentais obtidos em Wagner e Pruss (2002). ..... 114
- Figura 5.2:** Densidade da água líquida a 1,01 bar calculada pela EdE MTC usando dois conjuntos de parâmetros para o solvente (Zuber *et al.* (2013) e o presente trabalho). Os símbolos (○) representam os pontos experimentais obtidos em Wagner e Pruss (2002). ..... 114
- Figura 5.3:** Correlação da pressão de vapor do metanol puro (A) e etanol puro (B): Equação de estado MTC (—) e dados experimentais (○) (Richardson, 1886; Ramsay e Young, 1887; Young, 1909; Kalafati *et al.*, 1967; Mousa, 1987; Diogo *et al.*, 1995; Khoiroh e Lee, 2011). ..... 116
- Figura 5.4:** Correlação da densidade líquida a 1 bar de metanol (A) e etanol (B): Equação de estado MTC (—) e dados experimentais (○) (Gmehling, 2012). .... 116
- Figura 5.5:** Correlação da constante dielétrica do metanol puro usando a Eq. (3.48) e os parâmetros ajustáveis da Tabela 5–2. Os dados experimentais (○) foram obtidos em Davidson (1957) e Shirke *et al.* (2000). ..... 117
- Figura 5.6:** Comparação entre os diâmetros íons em solução aquosa obtidos via equação Q-electrolattice (Tabela 5–3), diâmetros dos íons hidratados obtidos por Marcus (1988) e o diâmetro iônico efetivo de Pauling (Marcus, 1985). ..... 121

- Figura 5.7:** Primeira camada de solvatação: (a)  $\text{Li}^+$ -água; (b)  $\text{Li}^+$ -metanol e (c)  $\text{Li}^+$ -etanol. Os números representam a distância (Å) da ligação entre o cátion e o átomo de oxigênio da molécula de solvente. Esta figura foi reproduzida do trabalho de Zeng *et al.* (2014). ..... 124
- Figura 5.8:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Lobo e Quaresma, 1989) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal: LiBr ( $\diamond$ ), NaBr ( $\square$ ), KBr ( $\Delta$ ), RbBr ( $\circ$ ) ou CsBr ( $\times$ ). ..... 131
- Figura 5.9:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e 1 bar usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Robinson e Stokes, 1949; Lobo e Quaresma, 1989) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal: KF ( $\diamond$ ), KI ( $\circ$ ), KBr ( $\Delta$ ), KCl ( $\square$ ) ou  $\text{KNO}_3$  ( $\times$ ). ..... 131
- Figura 5.10:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e 1 bar usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Robinson e Stokes, 1949) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um ácido: HI ( $\Delta$ ), HBr ( $\square$ ), HCl ( $\diamond$ ) ou  $\text{HNO}_3$  ( $\circ$ ). ..... 133
- Figura 5.11:** Predição do coeficiente de atividade da água em soluções eletrolíticas contendo um sal, a 303,15 K, utilizando o modelo Q-electrolattice (linhas): (A) Sais formados pelo ânion  $\Gamma^-$ , (B) Sais formados pelo mesmo cátion  $\text{Li}^+$ . Os dados experimentais (símbolos) foram obtidos em Patil *et al.* (1990, 1991). ..... 135
- Figura 5.12:** Cálculo do coeficiente de atividade médio iônico para soluções aquosas de (A)  $\text{MgCl}_2$  e (B)  $\text{CsNO}_3$  utilizando as EdEs Q-electrolattice (este trabalho) e electrolattice (Zuber, 2012) (linhas). Os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos em Robinson e Stokes (1949) e Lobo e Quaresma (1989). ..... 136
- Figura 5.13:** Correlação da densidade líquida a várias temperaturas usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Lobo e Quaresma, 1989; Washburn *et al.*, 2003) para soluções eletrolíticas aquosas contendo um sal de: (A)  $\text{CaCl}_2$ , (B)  $\text{CaBr}_2$ , (C)  $\text{CaI}_2$ , (D)  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  e (E)  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ . ..... 140
- Figura 5.14:** Cálculo da densidade de soluções eletrolíticas contendo (A) NaCl e (B) LiI, a 273,15 K e 373,15 K, utilizando os modelos (linhas) Q-electrolattice (este trabalho) e electrolattice (Zuber *et al.*, 2013). Os dados experimentais (símbolos) foram obtidos em Washburn *et al.* (2003). ..... 141
- Figura 5.15:** Pressão de vapor calculada utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Patil *et al.*, 1991) para soluções eletrolíticas aquosas contendo apenas um sal de: (A) KCl, (B) KBr, (C) RbCl, (D) CsCl, (E)  $\text{CaI}_2$  e (F)  $\text{SrI}_2$  a 303,15 K ( $\circ$ ), 313,15 K ( $\times$ ), 323,15 K ( $\Delta$ ), 333,15 K ( $\diamond$ ) e 343,15 K ( $\square$ ). ..... 144
- Figura 5.16:** Pressão de vapor calculada utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Patil *et al.*, 1991; Hubert *et al.*, 1995) para soluções eletrolíticas aquosas contendo apenas um sal de: ( $\Delta$ ) NaCl a 313,72 K, ( $\square$ ) NaBr a 313,15 K e ( $\circ$ ) NaI a 313,15 K. ..... 145
- Figura 5.17:** Pressão de vapor calculada utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Patil *et al.*, 1991; Hubert *et al.*, 1995) para soluções eletrolíticas aquosas contendo apenas um sal de: ( $\Delta$ ) LiI, ( $\square$ ) NaI e ( $\circ$ ) KI a 313,15 K. ..... 146

**Figura 5.18:** Coeficiente osmótico calculado a 298,15 K utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e os dados experimentais (símbolos) (Robinson e Stokes, 1949; Lobo e Quaresma, 1989) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas: HI ( $\times$ ), LiI ( $\diamond$ ), NaI ( $\square$ ), KI ( $\Delta$ ) ou RbI ( $\circ$ )..... 151

**Figura 5.19:** Coeficiente osmótico calculado a 298,15 K utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e os dados experimentais (símbolos) (Robinson e Stokes, 1949; Lobo e Quaresma, 1989) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas: KF ( $\diamond$ ), KI (+), KBr ( $\circ$ ), KCl ( $\Delta$ ) ou KNO<sub>3</sub> ( $\square$ ). ..... 151

**Figura 5.20:** Cálculo do coeficiente osmótico de soluções eletrolíticas contendo (A) LiCl, (B) LiBr, (C) CsCl e (D) CsBr a 298,15 K, utilizando os modelos (linhas) Q-electrolattice (este trabalho) e electrolattice (Zuber *et al.*, 2013). Os dados experimentais (símbolos) foram obtidos em Lobo e Quaresma (1989). ..... 152

**Figura 5.21:** Predição do volume molar aparente de NaCl em solução aquosa a 298,15 K, utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linha). Os dados experimentais foram obtidos em (Vaslow, 1966; Lobo e Quaresma, 1989; Rozmus *et al.*, 2013)..... 154

**Figura 5.22:** Energia de Gibbs de hidratação a 298,15 K e 1 bar dos íons de (A) metais alcalinos, (B) metais alcalino terrosos e (C) halogênios predita com o modelo Q-electrolattice (símbolos preenchidos). Os dados experimentais foram obtidos em (Marcus, 1985; Bontha e Pintauro, 1992; Fawcett, 1999). Para os dados preditos pelo modelo Q-electrolattice, utilizaram-se os valores de diâmetro disponíveis na **Tabela 5-3**, enquanto que os dados experimentais seguem os diâmetros de Pauling (Marcus, 1985). Uma linha de tendência foi adicionada aos dados experimentais para facilitar a visualização de seu comportamento..... 157

**Figura 5.23:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K utilizando o modelo Q-electrolattice (linhas negras) de soluções aquosas contendo apenas NaCl ( $\diamond$ ) (Lobo e Quaresma, 1989) ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\Delta$ ) (Stokes, 1948), e predição para sistemas contendo misturas de sais compostas por NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Lanier, 1965) à razões molares (NaCl / (NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) de: 0,05 (verde), 0,60 (vermelho) e 0,94 (azul)..... 160

**Figura 5.24:** Correlação da densidade da fase líquida a 298,15 K, usando o modelo Q-electrolattice (linhas negras), de soluções aquosas contendo KCl ( $\blacktriangle$ ) (Washburn *et al.*, 2003) ou CaCl<sub>2</sub> ( $\blacksquare$ ) (Lobo e Quaresma, 1989), e predições de soluções aquosas contendo misturas de KCl + CaCl<sub>2</sub> (Kumar, 1986) nas seguintes forças iônicas (mol/kg): 0,5 (vermelho), 1,0 (verde), 3,0 (laranja) e 4,5 (azul). ..... 161

**Figura 5.25:** Correlação e predição da densidade da fase líquida, usando o modelo Q-electrolattice (linhas negras), de soluções aquosas contendo BaCl<sub>2</sub> ( $\blacktriangle$ ) (Lobo e Quaresma, 1989) ou NaCl ( $\blacksquare$ ) (Washburn *et al.*, 2003), e predições de soluções aquosas contendo misturas de NaCl + BaCl<sub>2</sub> (Manohar *et al.*, 1994) nas seguintes forças iônicas (mol/kg): 0,5 (vermelho), 1,0 (verde), 2,5 (laranja) e 4,5 (azul), a (A) 298,15 K, (B) 308,15 K, (C) 318,15 K e (D) 328,15 K. .... 163

**Figura 5.26:** Predição da pressão de vapor usando o modelo Q-electrolattice (linhas) de sistemas aquosos contendo misturas de NaBr + KBr (Shiah e Tseng, 1996) nas seguintes temperaturas: 298,15 K ( $\times$ ), 303,15 K ( $\square$ ), 308,15 K ( $\blacksquare$ ), 313,15 K ( $\Delta$ ), 318,15 K ( $\blacktriangle$ ), 323,15 K ( $\circ$ ), 328,15 K ( $\bullet$ ), 333,15 K ( $\diamond$ ), 338,15 K ( $\blacklozenge$ ) e 343,15 K (\*). ..... 165

**Figura 5.27:** Predição da pressão de vapor de soluções aquosas saturadas de KCl + KBr ( $\square$ ), KCl + KI ( $\circ$ ) e NaCl + KCl ( $\Delta$ ) obtidas com o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) obtidos em (Apelblat e Korin, 2009) em função da temperatura. 166

**Figura 5.28:** Cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K, utilizando o modelo Q-electrolattice (linhas negras), de soluções aquosas contendo KBr ( $\blacklozenge$ ) (Lobo e Quaresma, 1989) ou LiBr ( $\blacktriangle$ ) (Lobo e Quaresma, 1989), e predições para soluções aquosas contendo misturas de KBr + LiBr (Yan *et al.*, 2001), a razões molares (KBr / (KBr + LiBr)) de: 0,30 (vermelho), 0,50 (azul) e 0,80 (laranja). 167

**Figura 5.29:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012; Held *et al.*, 2012) para sistemas eletrolíticos em metanol contendo apenas um sal: KI ( $\Delta$ ), LiI ( $\circ$ ) ou LiCl ( $\square$ ). 170

**Figura 5.30:** Correlação da densidade líquida a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Pasztor e Criss, 1978; Held *et al.*, 2012) para soluções eletrolíticas em metanol contendo um sal de: NaI, LiBr ou NaBr. 171

**Figura 5.31:** Correlação da pressão de vapor de LiCl em metanol usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) a 298,15 K ( $\circ$ ), 303,15 K ( $\blacktriangle$ ), 308,15 K ( $\square$ ), 313,15 K ( $\bullet$ ), 318,15 K ( $\Delta$ ) e 323,15 K ( $\blacksquare$ ). 173

**Figura 5.32:** Cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) para soluções eletrolíticas em metanol contendo: LiI ( $\circ$ ) ou KBr ( $\Delta$ ). 175

**Figura 5.33:** Cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) para soluções eletrolíticas em metanol contendo: LiCl ( $\circ$ ) ou LiBr ( $\Delta$ ). 175

**Figura 5.34:** Energia de Gibbs de solvatação a 298,15 K e 1 bar dos íons de (A) metais alcalinos, e (B) halogênios em metanol predita com o modelo Q-electrolattice (símbolos preenchidos). Os dados experimentais foram obtidos em (Case e Parsons, 1967). Para os dados preditos pelo modelo Q-electrolattice, utilizaram-se os valores de diâmetro disponíveis na Tabela 5-5, enquanto que os dados experimentais seguem os diâmetros de Pauling (Marcus, 1985). Uma linha de tendência foi adicionada aos dados experimentais para facilitar a visualização de seu comportamento. 177

**Figura 5.35:** Predição da densidade líquida, a várias temperaturas, usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Glugla *et al.*, 1982; Takenaka *et al.*, 1994c, b; Wawer *et al.*, 2008) de soluções eletrolíticas em metanol contendo apenas um sal de: LiBr, NaCl, NaClO<sub>4</sub> ou KI. 179

**Figura 5.36:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Held *et al.*, 2012) de soluções eletrolíticas em etanol contendo apenas um sal de: LiBr, NaCl ou NaBr. 181

**Figura 5.37:** Correlação da densidade líquida a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Held *et al.*, 2012) para soluções eletrolíticas em etanol contendo um sal de: LiBr, NaBr, NaI ou LiI. 182

- Figura 5.38:** Correlação da pressão de vapor de LiI em etanol usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) a 298.15 K ( $\circ$ ), 303.15 K ( $\blacktriangle$ ), 308.15 K ( $\square$ ), 313.15 K ( $\bullet$ ), 318.15 K ( $\Delta$ ) e 323.15 K ( $\blacksquare$ ). ..... 183
- Figura 5.39:** Cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) para soluções eletrolíticas em etanol contendo: LiBr, LiNO<sub>3</sub> ou CaCl<sub>2</sub>..... 185
- Figura 5.40:** Energia de Gibbs de solvatação a 298,15 K e 1 bar dos íons de (A) metais alcalinos, e (B) halogênios em etanol predita com o modelo Q-electrolattice (símbolos preenchidos). Os dados experimentais foram obtidos em (Case e Parsons, 1967). Para os dados preditos pelo modelo Q-electrolattice, utilizaram-se os valores de diâmetro disponíveis na **Tabela 5–6**, enquanto que os dados experimentais seguem os diâmetros de Pauling (Marcus, 1985). Uma linha de tendência foi adicionada aos dados experimentais para facilitar a visualização de seu comportamento. .... 187
- Figura 5.41:** Predição da densidade líquida, a 298,15 K e 323,15 K, usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Glugla *et al.*, 1982) de soluções eletrolíticas em etanol contendo apenas LiBr..... 189
- Figura 5.42:** Predição do coeficiente de atividade de diferentes solventes a 298,15 K na presença de LiBr usando o modelo Q-electrolattice para água (—), metanol (···) ou etanol (- - -). Os dados experimentais (símbolos) (Lobo e Quaresma, 1989; Gmehling, 2012; Held *et al.*, 2012) foram obtidos a partir da conversão de dados de coeficiente osmótico obtidos em por meio da Eq. (2.47). ..... 190
- Figura 6.1:** Constante dielétrica da água em soluções de (A) CsCl e (B) NaCl calculadas utilizando-se o modelo de Pottel (—) a 298,15 K. Dados experimentais obtidos em ( $\circ$ ) Wei *et al.* (1992) e ( $\Delta$ ) Haggis *et al.* (1952). ..... 198
- Figura 6.2:** Constante dielétrica da acetona pura usando a Eq. (3.48) e os parâmetros ajustáveis da **Tabela 6–1**. Dados experimentais ( $\Delta$ ) obtidos em Campbell e Kartzmark (1973). ..... 203
- Figura 6.3:** Constante dielétrica de mistura de solventes a (A) 293,15 K e (B) 333,15 K usando a Eq. (6.2) (linhas) e dados experimentais obtidos em Akerlof (1932) para: metanol + água ( $\circ$ ), etanol + água ( $\diamond$ ) ou 1-propanol + água ( $\square$ ). ..... 205
- Figura 6.4:** Correlação da constante dielétrica da água para soluções contendo um sal dissolvido de (A) LiCl, (B) KCl e (C) RbCl a 298,15 K. Os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos das referências que se encontram disponíveis na **Tabela 6–6**. ..... 207
- Figura 6.5:** Cálculo da constante dielétrica da água em soluções contendo um sal de (A) NaCl e (B) KBr, a 298,15 K, usando o modelo proposto neste trabalho (—); a equação de Simonin (---) com os parâmetros de diâmetros médios; e a equação de Simonin (···) com os parâmetros de diâmetros dos cátions. Os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos das referências que se encontram disponíveis na **Tabela 6–6**. ..... 208
- Figura 6.6:** Correlação da constante dielétrica do metanol para soluções contendo um sal dissolvido de (A) LiNO<sub>3</sub>, (B) NaBr e (C) NaClO<sub>4</sub> a 298,15 K. Os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos das referências que se encontram disponíveis na **Tabela 6–7**. ..... 209

**Figura 6.7:** Correlação da constante dielétrica do etanol para soluções contendo um sal dissolvido de (A) LiCl, (B) LiI e (C) NaCl a 293,15 K. Os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos das referências que se encontram disponíveis na **Tabela 6-8**.....210

**Figura 6.8:** Correlação da constante dielétrica usando a Eq. (6.6) em soluções contendo NaCl em água ( $\circ$ ) ou metanol ( $\square$ ) a 298,15 K (refs. na **Tabela 6-6** e **Tabela 6-7**), e predições da constante dielétrica utilizando a Eq. (6.5) de misturas contendo água + metanol + NaCl a frações molares constantes de metanol: 0,10 (laranja), 0,30 (verde), 0,50 (vermelho) e 0,70 (azul).....210

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3–1.</b> Comparações entre a estrutura dos modelos electrolattice e Q-electrolattice e as metodologias empregadas por Santos (2010), Zuber et al. (2013) e o presente trabalho.....	85
<b>Tabela 4–1.</b> Desempenho da estratégia SSPO e aumento da velocidade de otimização ( <i>speedup</i> ) no Problema 1 .....	104
<b>Tabela 4–2.</b> Desempenho da estratégia SSPO e <i>speedups</i> do Problema 2 usando Computador D .....	106
<b>Tabela 4–3.</b> Desempenho da estratégia SSPO e <i>speedup</i> no Problema 3 usando o supercomputador Suqoor .....	106
<b>Tabela 4–4.</b> Estimativa inicial e valores otimizados para os parâmetros dos Problemas de 1 a 3 e o valor da função objetivo (O.F.) em cada um dos casos .....	107
<b>Tabela 5–1.</b> Parâmetros da equação de estado Q-electrolattice (ou MTC) para os solventes puros .....	112
<b>Tabela 5–2.</b> Coeficientes da constante dielétrica na Eq. (3.48) para solventes puros .....	116
<b>Tabela 5–3.</b> Parâmetros ajustáveis da EdE Q-electrolattice para os íons em água.....	118
<b>Tabela 5–4.</b> Valores absolutos da energia de Gibbs padrão molar de hidratação ( $\Delta G_{i, hidrat}^0$ ) e entalpia padrão molar de hidratação ( $\Delta H_{i, hidrat}^0$ ) de alguns íons a 298,15 K. Os valores foram obtidos em Marcus (1985).....	120
<b>Tabela 5–5.</b> Parâmetros ajustáveis da EdE Q-electrolattice para os íons em metanol .....	122
<b>Tabela 5–6.</b> Parâmetros ajustáveis da EdE Q-electrolattice para os íons em etanol .....	122
<b>Tabela 5–7.</b> Comparação entre os diâmetros estimados por meio da EdE Q-electrolattice para íons em metanol, água e etanol, e o valor do diâmetro iônico efetivo do íon em um retículo cristalino determinado por Pauling (Marcus, 1985) .....	123
<b>Tabela 5–8.</b> Energia de Gibbs de solvatação de cátions de metais alcalinos e ânions de halogênios em água, metanol e etanol a 298,15 K (Case e Parsons, 1967).....	125
<b>Tabela 5–9.</b> Energia de interação de complexos catiônicos e aniônicos com quatro moléculas de água ou metanol (Krestov e Kemp, 1994) .....	125
<b>Tabela 5–10.</b> Correlação do coeficiente de atividade médio iônico ( $\gamma_{\pm, i}$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado Q-electrolattice .....	130
<b>Tabela 5–11.</b> Correlação da densidade da fase líquida ( $\rho$ ) de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado Q-electrolattice .....	138
<b>Tabela 5–12.</b> Cálculo da pressão de vapor ( $P_{vap}$ ) de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado Q-electrolattice .....	143
<b>Tabela 5–13.</b> Cálculo do coeficiente osmótico ( $\Phi$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado Q-electrolattice .....	149

<b>Tabela 5–14.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para o volume molar aparente de sal em soluções aquosas a 298,15 K: EdEs Q-electrolattice e ePPC-SAFT (Rozmus <i>et al.</i> , 2013).....	153
<b>Tabela 5–15.</b> Comparação entre os valores da energia de Gibbs de solvatação (298,15 K e 1 bar) dos íons em água calculados usando-se a equação de estado Q-electrolattice e dados experimentais.....	156
<b>Tabela 5–16.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para o coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de soluções aquosas contendo misturas de eletrólitos fortes .....	159
<b>Tabela 5–17.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para densidade de soluções aquosas contendo misturas de dois sais .....	161
<b>Tabela 5–18.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para densidade de soluções de águas sintéticas do Mar Morto contendo misturas de quatro sais .....	163
<b>Tabela 5–19.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para pressão de vapor de soluções aquosas contendo misturas de eletrólitos fortes .....	165
<b>Tabela 5–20.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para coeficiente osmótico a 298,15 K de soluções aquosas contendo misturas de eletrólitos fortes .....	167
<b>Tabela 5–21.</b> Correlação do coeficiente de atividade médio iônico ( $\gamma_{\pm,i}$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em metanol usando a equação de estado Q-electrolattice.....	169
<b>Tabela 5–22.</b> Correlação da densidade da fase líquida ( $\rho$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em metanol usando a equação de estado Q-electrolattice.....	171
<b>Tabela 5–23.</b> Correlação da pressão de vapor ( $P_{vap}$ ) de soluções eletrolíticas em metanol usando a equação de estado Q-electrolattice .....	172
<b>Tabela 5–24.</b> Cálculo do coeficiente osmótico ( $\Phi$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em metanol usando a equação de estado Q-electrolattice .....	174
<b>Tabela 5–25.</b> Comparação entre os valores da energia de Gibbs de solvatação (298,15 K e 1 bar) dos íons em metanol calculados usando-se a equação de estado Q-electrolattice e dados experimentais.....	176
<b>Tabela 5–26.</b> Predição da densidade da fase líquida de soluções contendo um único sal em metanol usando o modelo Q-electrolattice a diferentes temperaturas.....	178
<b>Tabela 5–27.</b> Correlação do coeficiente de atividade médio iônico ( $\gamma_{\pm,i}$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em etanol usando a equação de estado Q-electrolattice .....	181
<b>Tabela 5–28.</b> Correlação da densidade da fase líquida ( $\rho$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em etanol usando a equação de estado Q-electrolattice.....	182
<b>Tabela 5–29.</b> Correlação da pressão de vapor ( $P_{vap}$ ) de soluções eletrolíticas em etanol usando a equação de estado Q-electrolattice .....	183
<b>Tabela 5–30.</b> Cálculo do coeficiente osmótico ( $\Phi$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em etanol usando a equação de estado Q-electrolattice .....	184

<b>Tabela 5–31.</b> Comparação entre os valores da energia de Gibbs de solvatação (298,15 K e 1 bar) dos íons em etanol calculados usando-se a equação de estado Q-electrolattice e dados experimentais.....	186
<b>Tabela 5–32.</b> Predição da densidade da fase líquida de soluções contendo um único sal em etanol usando o modelo Q-electrolattice a diferentes temperaturas .....	188
<b>Tabela 6–1.</b> Coeficientes da constante dielétrica na Eq. (3.48) para acetona pura.....	201
<b>Tabela 6–2.</b> Parâmetros iônicos estimados para eletrólitos em água.....	201
<b>Tabela 6–3.</b> Parâmetros iônicos estimados para eletrólitos em metanol .....	202
<b>Tabela 6–4.</b> Parâmetros iônicos estimados para eletrólitos em etanol .....	202
<b>Tabela 6–5.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da constante dielétrica de sistemas compostos por misturas de solventes usando a Eq. (6.2) .....	204
<b>Tabela 6–6.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da constante dielétrica da água em soluções contendo um sal .....	206
<b>Tabela 6–7.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da constante dielétrica de metanol em soluções contendo um sal .....	208
<b>Tabela 6–8.</b> Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da constante dielétrica de etanol em soluções contendo um sal .....	209
<b>Tabela 6–9.</b> Parâmetros gerais para eletrólitos em diferentes solventes .....	211

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AARD	Desvio Relativo Médio Absoluto
CPA	<i>Cubic Plus Association</i>
DC	<i>Dielectric Constant</i>
EdE	Equação de Estado
EEI	Estratégia Específica ao Íon
EES	Estratégia Específica ao Sal
GRG	<i>Generalized Reduced Gradient</i>
IG	Gás Ideal
IS	Solução Ideal
MPI	<i>Message Passing Interface</i>
MSA	<i>Mean Spherical Approximation</i>
MTC	Mattedi-Tavares-Castier
NRF	<i>Nonrandom factors</i>
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
PACT	<i>Perturbed-Anisotropic-Chain Theory</i>
PSSO	<i>Parallel Simplex with Sequential Objective Function</i>
SAFT	<i>Statistical Association Fluid Theory</i>
SI	Sistema Internacional
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SSPO	<i>Sequential Simplex with Parallel Objective Function</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quase Chemical</i>
VBA	<i>Visual Basic for Applications</i>
XSEOS	<i>Excess Gibbs Free Energy Models and Equations of State</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Parâmetro ajustável específico a um dado sal (Eq. (6.1))
$\alpha$	Região doadora de elétrons
$\beta$	Região receptora de elétrons
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente $i$
$\gamma_{\pm}$	Coefficiente de atividade médio iônico
$\varepsilon_0$	Permissividade no vácuo
$\varepsilon_r$	Constante dielétrica de um meio em que cargas estão imersas
$\sigma$	Diâmetro
$\omega$	Fator acêntrico
$\mu_i$	Potencial químico do componente $i$
$\Pi$	Pressão osmótica
$\varphi_i$	Coefficiente de fugacidade do composto $i$ na mistura
$\phi$	Coefficiente osmótico
$\phi_s$	Fração volumétrica do solvente $s$
$\Phi$	Coefficiente osmótico
$\rho$	Densidade
$\Psi$	Constante empírica do retículo ( $\Psi = 1$ )
$\nu$	Coefficiente estequiométrico
$A$	Energia de Helmholtz,
$A_i$	Área superficial de um íon esférico $i$
$A^R$	Energia de Helmholtz residual
$\dot{a}$	Menor distância encontrada entre dois íons
$a_w$	Atividade da água
$C$	Concentração molar do sal
$D$	Região de dispersão
$d$	Parâmetros ajustáveis da Eq. (3.48)
$D_{mix}$	Constante dielétrica da mistura de solventes
$D_s$	Constante dielétrica do solvente
$e$	Carga do elétron

$f_s^{puro}$	Fugacidade do solvente puro
$\bar{f}_s$	Fugacidade da solução eletrolítica
$f_i$	Fugacidade do componente $i$
$G$	Energia de Gibbs
$G^E$	Energia de Gibbs em excesso
$\bar{G}_i$	Energia de Gibbs parcial molar
$H$	Entalpia
$I$	Força iônica
$k$	Constante de Boltzmann
$\ell$	Fator de não-linearidade
$M$	Massa molar
$m$	Molalidade
$n$	Número de mols
$N_A$	Número de Avogadro
$nc$	Número de componentes
$ng$	Número total de regiões
$Np$	Número de pontos experimentais
$OF$	Função objetivo
$P$	Pressão
$Q^a$	Área superficial de uma região do tipo $a$
$q_i$	Parâmetro geométrico de área do íon $i$
$R$	Constante dos gases
$R_i$	Raio de um íon esférico $i$
$r_i$	Parâmetro geométrico de volume do íon $i$
$S$	Entropia
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura crítica do solvente
$U$	Energia interna
$u^{ma}$	Energia de interação entre regiões $m$ e $a$
$V$	Volume
$v^*$	Volume molar do retículo ( $v^* = 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
$V_i$	Volume de um íon esférico $i$
$v_i^a$	Número de regiões do tipo $a$ em uma molécula do tipo $i$

$v_s^\phi$	Volume molar aparente de sal
$\tilde{v}$	Volume molar reduzido
$\underline{V}_s$	Volume molar do solvente puro
$x$	Fração molar
$z$	Número da carga do íon
$z$	Número de coordenação do retículo ( $z = 10$ )
$Zq_i$	Número de contatos externos
$Z_i$	Valência do íon $i$

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
1.1. APRESENTAÇÃO E MOTIVAÇÃO .....	22
1.2. OBJETIVOS .....	27
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE .....	27
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO TEÓRICA E BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1. INTRODUÇÃO.....	29
2.2. SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....	29
2.3. TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....	33
2.3.1. <i>Equilíbrio de Fases</i> .....	33
2.3.2. <i>Fugacidade, Atividade, Coeficiente de Fugacidade e Coeficiente de Atividade</i> .....	37
2.3.3. <i>Coeficiente de Atividade Médio Iônico</i> .....	40
2.3.4. <i>Atividade do Solvente</i> .....	41
2.3.5. <i>Coeficiente Osmótico</i> .....	41
2.3.6. <i>Equação de Gibbs-Duhem</i> .....	42
2.3.7. <i>Relação entre o Coeficiente de Atividade Médio Iônico e o Coeficiente Osmótico</i> .....	43
2.3.8. <i>Propriedades Volumétricas: Densidade e Volume Molar Aparente de Sal</i> .....	44
2.3.9. <i>Formalismos Aplicados aos Modelos de Soluções Eletrolíticas</i> .....	45
2.4. MODELOS APLICADOS A SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....	47
2.5. MODELOS PRIMITIVOS .....	47
2.6. MODELOS BASEADOS NO FORMALISMO DA ENERGIA DE GIBBS EM EXCESSO .....	52
2.7. MODELOS BASEADOS NO FORMALISMO DA ENERGIA DE HELMHOLTZ .....	55
2.8. APLICAÇÕES A SISTEMAS ELETROLÍTICOS NÃO AQUOSOS .....	64
2.9. COMENTÁRIOS FINAIS.....	66
<b>CAPÍTULO 3. A EQUAÇÃO DE ESTADO Q-ELECTROLATTICE.....</b>	<b>68</b>
3.1. INTRODUÇÃO.....	68
3.2. A EDÉ Q-ELECTROLATTICE.....	69
3.3. CONTRIBUIÇÃO DE CURTO ALCANCE (EDÉ MTC).....	73
3.4. CONTRIBUIÇÃO DE SOLVATAÇÃO (EQUAÇÃO DE BORN) .....	77
3.5. CONTRIBUIÇÃO DE LONGO ALCANCE (MSA).....	79
3.6. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....	80
3.7. A FAMÍLIA DE EQUAÇÕES DE ESTADO ELECTROLATTICE .....	84
<b>CAPÍTULO 4. METODOLOGIA DE ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE ESTADO Q-ELECTROLATTICE.....</b>	<b>86</b>
4.1. INTRODUÇÃO.....	86
4.2. PARÂMETROS DOS SOLVENTES .....	87
4.3. PARÂMETROS DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....	89
4.4. ESTRATÉGIA DE ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS AQUOSAS E NÃO AQUOSAS .....	91
4.5. MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS .....	95
4.6. AVALIAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS VIA COMPUTAÇÃO PARALELA .....	102

4.6.1. Problema 1 – Ajuste de 1 Parâmetro Usando 50 Pontos Experimentais .....	103
4.6.2. Problema 2 – Ajuste de 5 Parâmetros Usando 321 Pontos Experimentais.....	105
4.6.3. Problema 3 – Ajuste de 8 Parâmetros Usando 781 Pontos Experimentais.....	106
4.6.4. Conclusões a Respeito das Estratégias PSSO e SSPO .....	108
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>111</b>
5.1. INTRODUÇÃO.....	111
5.2. SOLVENTES PUROS.....	112
5.3. PARÂMETROS DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....	117
5.4. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS AQUOSAS CONTENDO APENAS UM SAL .....	126
5.4.1. Coeficiente de Atividade Médio Iônico.....	127
5.4.2. Densidade .....	136
5.4.3. Pressão de Vapor.....	141
5.4.4. Coeficiente Osmótico .....	147
5.4.5. Volume Molar Aparente de Sal.....	152
5.4.6. Energia de Gibbs de Hidratação dos Íons.....	154
5.5. PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS AQUOSAS CONTENDO MÚLTIPLOS SAIS .....	158
5.5.1. Coeficiente de Atividade Médio Iônico.....	158
5.5.2. Densidade .....	160
5.5.3. Pressão de Vapor.....	164
5.5.4. Coeficiente Osmótico .....	166
5.6. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES CONTENDO APENAS UM SAL EM METANOL .....	168
5.6.1. Coeficiente de Atividade Médio Iônico.....	169
5.6.2. Densidade .....	171
5.6.3. Pressão de Vapor.....	172
5.6.4. Coeficiente Osmótico.....	173
5.6.5. Energia de Gibbs de Solvatação dos Íons em Metanol.....	175
5.6.6. Predição da Densidade a Diferentes Temperaturas.....	177
5.7. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES CONTENDO APENAS UM SAL EM ETANOL .....	180
5.7.1. Coeficiente de Atividade Médio Iônico.....	180
5.7.2. Densidade .....	181
5.7.3. Pressão de Vapor.....	182
5.7.4. Coeficiente Osmótico .....	184
5.7.5. Energia de Gibbs de Solvatação dos Íons em Etanol.....	185
5.7.6. Predição da Densidade a Diferentes Temperaturas.....	188
5.8. EFEITO DA PRESENÇA DE UM SAL EM DIFERENTES SOLVENTES .....	189
<b>CAPÍTULO 6. AVALIAÇÃO DA CONSTANTE DIELETRICA EM MISTURAS CONTENDO ELETRÓLITOS .....</b>	<b>193</b>
6.1. INTRODUÇÃO.....	193
6.2. A CONSTANTE DIELETRICA .....	194
6.3. DESENVOLVIMENTO DO NOVO MODELO PARA CONSTANTE DIELETRICA .....	197
6.4. ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS .....	200
6.5. RESULTADOS.....	203

6.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	211
<b>CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES .....</b>	<b>213</b>
7.1. CONCLUSÕES FINAIS .....	213
7.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	216
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>217</b>
<b>Anexo A - Dedução da Equação de Born .....</b>	<b>237</b>
<b>Anexo B - Código Computacional do Modelo Q-Electrolattice .....</b>	<b>239</b>
<b>Anexo C - Análise Preliminar do Modelo QDC-Electrolattice.....</b>	<b>261</b>
<b>Anexo D - Publicações e Divulgação da Pesquisa .....</b>	<b>264</b>

# Capítulo 1.

## Introdução

### 1.1. Apresentação e Motivação

O desenvolvimento de equações de estado (EdE) usadas para a caracterização do comportamento de fases e o cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas contendo eletrólitos ainda é um grande desafio para vários grupos de pesquisa. Uma das principais dificuldades na obtenção desses modelos está relacionada à contabilização de diferentes formas de interação entre as espécies presentes na solução. Quando uma solução salina aquosa é formada, as moléculas de sal se dissociam em espécies carregadas eletricamente e passam a interagir com as moléculas de água. Devido às forças eletrostáticas presentes na solução, os cátions passam a atrair a região negativa das moléculas do solvente, enquanto os ânions atraem a região positiva. Desta maneira, cada íon fica rodeado por várias moléculas de solvente, caracterizando o fenômeno da solvatação. Como consequência da presença de íons e do surgimento de diferentes interações, a solução torna-se capaz de conduzir corrente elétrica e as propriedades coligativas do solvente se alteram, havendo redução da pressão de vapor, diminuição da temperatura de congelamento e elevação da temperatura de ebulição. A fim de se calcular as propriedades físicas e termodinâmicas da solução, diversas teorias sobre interações foram desenvolvidas. Cada uma delas é acoplada à equação do modelo na forma de um termo e a combinação de diferentes termos resulta no grande problema encontrado pelos pesquisadores da área. Assim, diversos modelos podem ser criados e o desafio é identificar aquele capaz de melhor calcular estas propriedades. Além disso, a análise da capacidade desses modelos de representar acuradamente sistemas eletrolíticos, por meio da obtenção de seus parâmetros e aplicação a diferentes propriedades da solução, demanda considerável tempo e esforço computacional.

Geralmente, os modelos para sistemas eletrolíticos são desenvolvidos baseando-se em uma aplicação específica. Por exemplo, no desenvolvimento de uma equação aplicada essencialmente a sistemas cuja concentração de íons é muito baixa, as interações de longo alcance entre as espécies tornam-se importantes. Entretanto, caso o modelo seja aplicado a sistemas de concentração iônica elevada, é necessária a contabilização de um termo de curto alcance. Assim, um modelo capaz de representar soluções tanto à baixa quanto à alta concentração, deve incluir ambos os termos. Se este mesmo modelo for aplicado à execução

de cálculos de energia de hidratação, é aconselhável a inclusão de um termo capaz de representar acuradamente as interações para este fenômeno.

Um dos principais objetivos dos grupos que estudam sistemas contendo eletrólitos é o desenvolvimento de um modelo capaz de representar satisfatoriamente diferentes interações intermoleculares e calcular assim propriedades de sistemas a diferentes faixas de pressão e concentração, para uma ampla gama de compostos. Na literatura, os modelos são desenvolvidos considerando-se duas diferentes abordagens: energia de Gibbs em excesso e energia de Helmholtz residual. Enquanto a primeira apresenta um equacionamento relativamente mais simples e uma faixa de aplicação restrita a determinadas condições, a segunda, a partir da qual se obtém as equações de estado, pode ser aplicada especialmente a amplas faixas de pressão. Desta maneira, muitos dos modelos desenvolvidos atualmente priorizam esta abordagem, como por exemplo: Myers *et al.* (2002), Held *et al.* (2008) e Lee e Kim (2009).

O desenvolvimento de equações de estado usadas em sistemas eletrolíticos é motivado por dois fatores: aprimoramento e extensão de resultados já obtidos por outros modelos e ampla aplicação deste tipo de sistemas em diferentes segmentos da indústria. Apesar da sofisticação dos modelos, muitos grupos de pesquisa enfocam o aprimoramento dos resultados obtidos a fim de: (1) representar acuradamente dados experimentais; (2) prever, a partir do modelo, comportamento de sistemas cujos dados experimentais não estão disponíveis na literatura; (3) estudar soluções eletrolíticas contendo hidrocarbonetos ou componentes biológicos, como proteínas; (4) aplicar teorias modernas para representação dos sistemas eletrolíticos, como por meio da termodinâmica estatística e (5) simular computacional do comportamento de soluções complexas.

Como consequência, pesquisadores são incentivados a propor novos modelos tanto pelas razões anteriormente citadas, quanto para aplicação destes modelos na indústria, no projeto de novos equipamentos, na simulação e otimização de processos. Dessa maneira, as equações de estado atuam como ferramentas essenciais para a operação de diversos segmentos industriais, fornecendo informações de maneira rápida e confiável, com o propósito de tornar as tomadas de decisões mais eficazes.

De acordo com Hendriks *et al.* (2010), a indústria química de transformação considera que o desenvolvimento de modelos termodinâmicos aplicados a sistemas eletrolíticos encontra-se anos atrás em comparação aos modelos desenvolvidos para sistemas não eletrolíticos. Com isso, o incentivo por parte da indústria provém do anseio por novos modelos preditivos mais robustos, capazes de calcular o comportamento de diferentes dados

de equilíbrios de fases e propriedades termodinâmicas de soluções multicomponentes, na presença de eletrólitos, em amplas faixas de temperatura e pressão.

Existem diversos processos e fenômenos do setor industrial que utilizam soluções contendo eletrólitos; Zemaitis (1986) apresenta uma relação com alguns dos mais relevantes, dentre os quais, citam-se:

- a) Processos metalúrgicos, os quais utilizam no tratamento de minério bruto ou concentrado, soluções aquosas contendo eletrólitos;
- b) Corrosão de metais, cujo processo se inicia devido ao contato direto do metal com soluções capazes de permitir a passagem de corrente elétrica, resultando então, em uma reação eletroquímica capaz de reduzir a resistência do material;
- c) Incrustação, cuja formação se dá pelo depósito de precipitados de compostos iônicos, geralmente em tubulações nas quais circulam soluções eletrolíticas;
- d) Processos petroquímicos, os quais utilizam soluções altamente concentradas de sais para o processo de extração de petróleo de reservas de fundos oceânicos;
- e) Processos de tratamento de águas residuais, na precipitação de metais pesados;
- f) Processos de separação, como destilação extrativa.

Ademais, Cameretti *et al.* (2005) citam os processos bioquímicos, com a utilização de soluções salinas para a precipitação de proteínas de caldos de fermentação e Lin *et al.* (2007) fazem menção à indústria farmacêutica, a qual procura entender o comportamento de eletrólitos no corpo humano com o intuito de desenvolver drogas e medicamentos mais eficientes no tratamento de certas doenças.

Neste trabalho, o desenvolvimento de uma nova equação de estado visa abranger diferentes processos presentes em distintas indústrias, dentre os quais, citam-se os processos de dessalinização, separação de soluções formadoras de azeótropos e inibição da formação de hidratos. Nesses exemplos, é comum encontrar soluções formadas por eletrólitos presentes em solvente aquoso ou não aquoso. No primeiro caso, o processo consiste na separação de componentes como sais e minerais presentes na água salobra. A matéria-prima usada neste processo corresponde a águas salinas provenientes, na maioria das vezes, dos mares.

Basicamente, há duas maneiras de se efetuar a dessalinização da água do mar. A primeira corresponde ao processo de evaporação/condensação, no qual a água salobra é aquecida em um evaporador a fim de se proporcionar a separação água/sal. O vapor isento de compostos iônicos, por sua vez, é coletado no topo do equipamento e posteriormente resfriado, transformando-se finalmente em água potável. Além de gerar água adequada para o

consumo de diferentes setores, esse processo permite a eliminação do risco de contaminação da água causado por microrganismos e bactérias.

O segundo método de dessalinização da água salgada ocorre por meio do emprego de membranas sintéticas, semipermeáveis, sendo denominado de osmose reversa. Com esse processo é possível eliminar bactérias, vírus, fungos e outros agentes causadores de doenças, contribuindo para a melhora da qualidade da água obtida. A denominação do processo de osmose reversa é dada devido ao sentido do fluxo osmótico aplicado no processo. Enquanto na osmose convencional a água passa através de uma membrana semipermeável de um meio menos concentrado em sal para um meio de concentração maior; no processo de osmose reversa, o fluxo osmótico é invertido por meio da aplicação de pressão, para assim, concentrar-se ainda mais a solução salobra e, por consequência, obter-se água quase isenta de compostos iônicos.

Todos os processos aqui apresentados podem ser controlados por meio da determinação de propriedades termodinâmicas. A obtenção do valor dessas variáveis é feita por meio da utilização de modelos termodinâmicos presentes na literatura. No caso dos processos de dessalinização que utilizam a evaporação, as propriedades termodinâmicas mais relevantes são a pressão de vapor e a entalpia de vaporização da solução salina, uma vez que permitem determinar a carga energética total necessária para permitir a evaporação do solvente. Já no caso daqueles que utilizam a osmose reversa, o coeficiente osmótico é a propriedade utilizada, pois permite determinar a pressão de operação das membranas semipermeáveis visto que o coeficiente relaciona-se diretamente à pressão osmótica.

Outro processo industrial que motiva este trabalho é a destilação extrativa, a qual é amplamente utilizada na separação de componentes de uma mistura azeotrópica na indústria petroquímica e de produção de etanol anidro. Geralmente, essas misturas são formadas por hidrocarbonetos do tipo C4, cujos pontos de bolha são muito próximos (Lei *et al.*, 2002), ou por misturas do tipo álcool-água, incluindo etanol ou 2-propanol. A separação é facilitada mediante a aplicação de um agente de separação, como um sal inorgânico. A presença desse eletrólito interfere no equilíbrio líquido-vapor da mistura, permitindo que a composição do vapor seja alterada a fim de facilitar a recuperação de um dos componentes voláteis. Neste método de separação é comum potencializar a obtenção de produtos de alta pureza mediante o emprego de um solvente adicional, aliado ao emprego de um sal. Essa associação reduz os níveis de corrosão comumente observados em processos que utilizam exclusivamente a adição de sal.

Os eletrólitos também são empregados em indústrias petroquímicas a fim de evitar ou reduzir a formação de hidratos de gás. Essas espécies possuem aspecto semelhante ao gelo e são capazes de aprisionar moléculas apolares, como metano e dióxido de carbono, em uma estrutura análoga a uma gaiola, formada por moléculas de água. Essas estruturas são geralmente favorecidas pela baixa temperatura e alta pressão, condições essas observadas em gasodutos ou oleodutos localizados em grandes profundidades nos oceanos. Contudo, a variação das condições de pressão e temperatura, decorrentes do transporte do óleo ou gás do poço até a planta petroquímica, possibilita a formação dos hidratos de gás, representando um perigo em potencial para a indústria. A formação dessas espécies pode causar obstrução da tubulação, problemas operacionais e danos aos equipamentos, aumentando significativamente os riscos de operação do processo. A fim de evitar sua formação, inibidores inorgânicos, como sais ou água do mar, e orgânicos, como metanol e etilenoglicol, são empregados.

Os processos industriais mencionados anteriormente incluem misturas complexas entre solventes como água, álcoois, hidrocarbonetos ou gases e eletrólitos. O desenvolvimento de modelos robustos capazes de calcular e prever acuradamente propriedades termodinâmicas e equilíbrios de fases desses sistemas continua sendo uma das grandes necessidades da indústria química. Entretanto, o desenvolvimento dessas novas equações de estado e a verificação de suas capacidades correlativas e preditivas em sistemas altamente complexos, incluindo eletrólitos, demanda considerável esforço e tempo de investigação. Mediante este fato, apresenta-se neste trabalho uma nova equação de estado, denominada Q-electrolattice, capaz de ser empregada a sistemas eletrolíticos. Suas capacidades de correlação e predição são avaliadas utilizando-se misturas eletrolíticas compostas por solventes aquosos e não aquosos. Para essa pesquisa, água, metanol e etanol são utilizados como solventes, além de diversos sais, uma vez que estas substâncias servem como uma excelente base para diversas misturas complexas. Além disso, investigam-se alguns critérios que podem ser incluídos ao modelo proposto a fim de aprimorá-lo. Desta forma, pretende-se neste trabalho dar um dos primeiros passos rumo à modelagem de sistemas eletrolíticos altamente complexos, focando inicialmente em sistemas mais simples. E com isso, avaliar se o modelo Q-electrolattice tem potencial para ser empregado posteriormente a essas misturas.

## 1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um novo modelo para a família das equações de estado electrolattice, as quais possuem como base a equação de estado desenvolvida por Mattedi-Tavares-Castier (MTC), e aplicá-lo ao cálculo de diferentes propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos aquosos e não aquosos. Os objetivos específicos são:

- Modificar o modelo electrolattice, substituindo-se o termo MSA (*mean spherical approximation*) simplificado por outro mais completo;
- Definir e empregar uma nova estratégia de estimação dos parâmetros do modelo Q-electrolattice;
- Desenvolver e utilizar códigos de programação paralela a fim de otimizar os procedimentos de estimação dos parâmetros do modelo Q-electrolattice;
- Avaliar a capacidade do modelo Q-electrolattice em correlacionar e prever propriedades termodinâmicas e físicas de soluções eletrolíticas aquosas contendo um ou múltiplos sais;
- Avaliar a capacidade do modelo Q-electrolattice em correlacionar e prever propriedades termodinâmicas e físicas de soluções eletrolíticas em solventes não aquosos, como metanol ou etanol;
- Investigar a influência do modelo destinado a calcular a constante dielétrica sobre o modelo Q-electrolattice;
- Desenvolver um modelo de constante dielétrica capaz de correlacionar e prever essa propriedade em misturas eletrolíticas contendo múltiplos solventes.

## 1.3. Organização da Tese

A presente tese está dividida nos seguintes capítulos:

- **Capítulo 2:** apresenta uma revisão teórica dos principais fenômenos físico-químicos associados a soluções contendo eletrólitos, bem como o detalhamento da teoria da termodinâmica das soluções. Além disso, uma ampla revisão bibliográfica é apresentada, incluindo os principais modelos termodinâmicos desenvolvidos para a determinação de propriedades de solução eletrolíticas.

- **Capítulo 3:** apresenta o desenvolvimento detalhado da equação de estado Q-electrolattice. Também é incluída uma comparação entre as estruturas e considerações aplicadas às equações de estado da família electrolattice.
- **Capítulo 4:** apresenta as restrições impostas ao modelo Q-electrolattice, bem como as estratégias empregadas para a determinação dos parâmetros ajustáveis do modelo. Este capítulo também inclui o detalhamento dos métodos de otimização para determinação desses parâmetros utilizando computação paralela.
- **Capítulo 5:** reúne todos os resultados da aplicação do modelo Q-electrolattice a sistemas eletrolíticos aquosos e não aquosos, contendo um ou múltiplos sais. Os resultados incluem as seguintes propriedades: coeficiente de atividade médio iônico, densidade, coeficiente osmótico, pressão de vapor, volume molar aparente de sal e energia de Gibbs de solvatação. A análise crítica desses resultados também é apresentada neste capítulo, comparando-se os resultados obtidos com aqueles apresentados por outros modelos.
- **Capítulo 6:** apresenta uma revisão bibliográfica da importância da constante dielétrica em equações de estado, bem como a proposta de uma nova expressão capaz de calcular esta propriedade para sistemas contendo solventes ou misturas, na presença de eletrólitos.
- **Capítulo 7:** apresenta as conclusões finais desta tese e as propostas para trabalhos futuros.

## Capítulo 2.

# Revisão Teórica e Bibliográfica

### 2.1. Introdução

O desenvolvimento de uma equação de estado requer a combinação de diversos fundamentos e teorias propostos ao longo da história científica. Consequentemente, os modelos destinados a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas também necessitam incluir esses conceitos. O desenvolvimento de um modelo capaz de ser amplamente aplicado a diferentes soluções deve iniciar-se com o estudo das teorias específicas a soluções eletrolíticas. Para isso, é necessária uma investigação sobre a formação, os constituintes e as propriedades físicas e químicas dessas substâncias. Além desse estudo, é importante conhecer as teorias termodinâmicas que permitem analisar o comportamento de tais soluções mediante variações de temperatura, pressão e composição. Por fim, é relevante compreender o que outros pesquisadores já dissertaram e teorizaram a respeito desse tema.

Assim, este capítulo aborda os seguintes tópicos: breve detalhamento dos principais fenômenos físico-químicos considerados no modelo Q-electrolattice, como diâmetro iônico, interações eletrostáticas entre espécies e solvatação; revisão detalhada dos fundamentos da termodinâmica aplicados a soluções contendo eletrólitos; e apresentação de uma revisão bibliográfica dos modelos destinados a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas aquosas e não aquosas, partindo do modelo primitivo desenvolvido por Debye e Huckel (1923) até a concepção do modelo electrolattice, proposto por Santos (2010).

### 2.2. Soluções Eletrolíticas

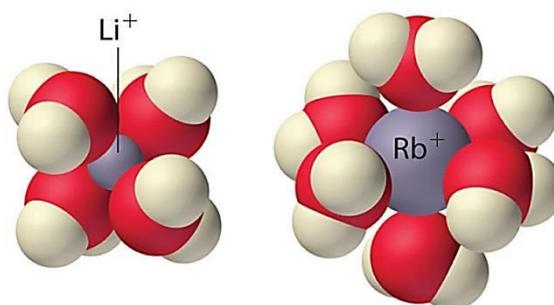
Denominam-se eletrólitos todas as espécies que se dissociam em íons quando colocadas na presença de solventes, como água ou álcoois. Os eletrólitos podem ser provenientes de substâncias eletricamente neutras, como os sais (NaCl e KI, por exemplo), e de substâncias moleculares, como ácidos e bases. Ao serem colocadas em solução, estas substâncias separam-se, formando partículas de carga positiva (cátions) e negativa (ânions). A presença dessas espécies na solução confere a ela características muito distintas daquelas relacionadas ao solvente puro. Como principal exemplo, pode-se citar a capacidade de condução de corrente elétrica. Além disso, alterações nas propriedades coligativas do solvente

são observadas, dentre as quais se citam redução da pressão de vapor, depressão do ponto de congelamento e elevação da temperatura de ebulição.

A variação dessas propriedades mostra-se mais acentuada com o aumento da concentração de íons presentes na solução. Assim, a relação entre as propriedades coligativas e o número de espécies dispersas na solução pode informar a quantidade de partículas verdadeiramente dissociadas. Em alguns casos, esse valor pode variar dependendo do sal utilizado, uma vez que alguns eletrólitos dissociam-se total ou parcialmente. Para os casos em que o sal dissocia-se quase que totalmente em íons, os eletrólitos são denominados fortes. Entretanto, aos que apresentam dissociação parcial dá-se o nome de eletrólitos fracos. Uma das formas de se distingui-los, ocorre por meio da medida de sua capacidade em conduzir eletricidade. Para uma mesma concentração molar, o eletrólito forte é capaz de conduzir mais eletricidade que o eletrólito fraco.

Estruturalmente, quando presentes nos sólidos, os íons são partículas de tamanho definido. Entretanto, quando colocados em um solvente, seu tamanho efetivo pode variar por efeitos de solvatação. Esse processo ocorre devido às interações eletrostáticas entre a molécula do solvente e as partículas eletricamente carregadas. Assim, as espécies iônicas ficam envolvidas pelas moléculas do solvente, e estas, orientam-se de formas diferentes dependendo da carga do íon. Desta maneira, em soluções eletrolíticas aquosas, um cátion é atraído pela carga parcial negativa presente no oxigênio da molécula de água. Já o ânion é atraído pela carga parcial positiva existente nos átomos de hidrogênio.

Na **Figura 2.1** observa-se que durante o processo de dissolução, as moléculas de água se reorganizam em torno do íon, a fim de hidratá-lo. Por esta razão, o diâmetro do íon passa a ser influenciado pelas moléculas de água existentes ao seu redor, exibindo então, um diâmetro maior do que aquele que o íon apresenta em uma estrutura cristalina. Muitos modelos destinados ao estudo de eletrólitos admitem, como forma de aproximação, que a estrutura do íon hidratado é perfeitamente esférica. Em muitos casos, essa simplificação é realmente plausível, como para os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Entretanto, para íons complexos orgânicos e inorgânicos, a aproximação torna-se inválida.



**Figura 2.1:** Orientação das moléculas de água ao redor de um cátion de lítio e rubídio (*Fonte:* [http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/section\\_25/284eb7c1c82aaa4e6bfd02777c2f1580.jpg](http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/section_25/284eb7c1c82aaa4e6bfd02777c2f1580.jpg), acessado no dia 21 de setembro de 2014).

A análise das características do solvente também se inclui no estudo de soluções eletrolíticas, uma vez que a maior parte da solução é constituída por essa substância. Durante muitos anos, vários pesquisadores utilizaram a ideia de que o solvente correspondia a um contínuo, o qual se estendia por toda a região da solução que não fosse ocupada pelos íons. Durante os anos 20 e 30, a ideia de uma estrutura organizada (como a de moléculas) para o solvente ainda não era incorporada aos modelos aplicados a descrever soluções eletrolíticas. Com isso, o solvente era arbitrado como um meio dielétrico, sem estrutura definida. Sua principal função consistia em isolar e separar as cargas positivas e negativas dos íons dispersos na solução. De acordo com este conceito, caso o solvente fosse colocado entre duas partículas carregadas, atuaria reduzindo o campo de força de cada uma das partículas. Conseqüentemente, a força atuante entre as partículas era reduzida, e desta maneira, o potencial eletrostático diminuído. A propriedade pela qual se determina a capacidade do solvente em isolar as partículas é denominada permissividade relativa (ou constante dielétrica).

Pelo fato dessa definição de solvente ser independente da consideração de uma estrutura formada por átomos ou moléculas, não era necessária nenhuma discussão em nível microscópico. Muitos modelos consideraram esta hipótese e admitiram o solvente como um meio contínuo. A vantagem desta consideração refere-se ao fato de que as interações entre o solvente e o íon podem ser desconsideradas. Entretanto, estudos mais modernos já admitem que o solvente seja formado por moléculas com estrutura bem estabelecida (Chapman *et al.*, 1989; Held *et al.*, 2008). Essas moléculas interagem entre si e com os íons presentes na solução. A descrição dessas interações é feita por modelos significativamente mais

complexos. Desta maneira, o uso de ferramentas computacionais passou a ser indispensável no estudo das soluções eletrolíticas. Portanto, o emprego do solvente como sendo um meio discreto, possibilita incorporar, aos modelos de eletrólitos, interações físicas relevantes que eram desconsideradas.

Os modelos atuais destinados a descrever o comportamento das propriedades termodinâmicas de soluções contendo eletrólitos consideram diferentes interações entre as espécies presentes na solução. Isso ocorre pois, quanto maior é o número de interações consideradas e melhor é a capacidade dos modelos em representá-las, mais acurados são os resultados obtidos. Basicamente, os modelos eletrolíticos tentam descrever as seguintes interações:

- Soluto-soluta;
- Solvente-soluta;
- Solvente-solvente;

As interações entre duas espécies iônicas (soluta-soluta) podem ocorrer por meio das seguintes formas: interações de Coulomb de longo alcance, nas quais a força existente entre as partículas é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre elas; interações íon-dipolo induzido; atrações de curto alcance e repulsões de curto alcance.

As interações entre o solvente e as espécies iônicas são, geralmente, denominadas de solvatação e podem ocorrer de duas maneiras distintas: interações íon-dipolo induzido e interações dipolo-íon induzido.

Por fim, as interações entre duas moléculas de solvente podem ocorrer levando-se em consideração, basicamente, a atração e repulsão entre elas. De forma mais detalhada, as interações intermoleculares são do tipo: dipolo-dipolo; dipolo-dipolo induzido; dipolo induzido-dipolo induzido ou forças de dispersão; e interações de efeitos superiores.

Logo, é possível observar que são muitos os conceitos atrelados ao estudo das soluções eletrolíticas, dentre os quais se podem citar: diâmetros dos íons, efeitos de solvatação, característica do solvente e interações entre as espécies. A compreensão destes conteúdos é importante para o desenvolvimento e aplicação dos modelos destinados a soluções contendo eletrólitos. Apresentam-se, neste capítulo, apenas os conceitos fundamentais relativos à equação Q-electrolattice. Porém, muitos outros conceitos, não atribuídos a este modelo, podem ser encontrados em diversos livros-texto (Robinson e Stokes, 1959; Wright, 2007; Lee, 2008).

## 2.3. Termodinâmica das Soluções Eletrolíticas

O desenvolvimento de um modelo aplicado a soluções contendo eletrólitos tem como base os fundamentos relacionados à termodinâmica. Para isso, é importante apresentar os conceitos fundamentais desta ciência e estender a abordagem aos sistemas contendo eletrólitos.

### 2.3.1. Equilíbrio de Fases

A partir dos conceitos da termodinâmica clássica, sabe-se que para um sistema fechado homogêneo não reacional as relações fundamentais são dadas pelas seguintes equações:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2.2)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.3)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (2.4)$$

em que  $U$  é a energia interna,  $H$  a entalpia,  $G$  a energia de Gibbs,  $A$  a energia de Helmholtz,  $S$  a entropia,  $T$  a temperatura,  $P$  a pressão e  $V$  o volume.

Entretanto, quando se considera um sistema aberto, a troca de massa pode ocorrer entre as barreiras do sistema. Admitindo que vários componentes (identificados como 1, 2, 3...) e seus respectivos números de mols ( $n_1, n_2, n_3...$ ) entrem e saiam do sistema, é possível se desenvolver uma equação que relacione a energia interna em termos de suas variáveis canônicas. Estas variáveis, para sistema aberto, levam em consideração não só a entropia  $S$  e o volume  $V$ , como também, o número de mols de cada componente presente. Desta maneira:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots) \quad (2.5)$$

Uma vez que a energia interna é uma função de estado, sua diferencial total é definida como:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.6)$$

em que  $\mathbf{n}$  refere-se ao número de mols de cada componente e o subscrito  $n_{j \neq i}$  refere-se ao número de mols de todos os componentes  $j$  da mistura, com exceção do componente  $i$ . Pode-se estender o conceito de sistema aberto às demais variáveis termodinâmicas, obtendo-se:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{T, \mathbf{n}} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, \mathbf{n}} dP + \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.7)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{n}} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{n}} dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.8)$$

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \mathbf{n}} dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} dV + \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.9)$$

A partir dessas equações, fazendo-se uma analogia às relações fundamentais, observa-se que os dois primeiros termos das Eqs. (2.6) a (2.9) correspondem ao sistema fechado; desta maneira, as diferenciais podem ser substituídas pelas variáveis correspondentes, obtendo-se:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.10)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.11)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.12)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.13)$$

As Equações (2.10) a (2.13) correspondem à primeira forma das equações fundamentais para sistemas abertos. É notável demonstrar que, nestas quatro formas, as derivadas parciais escritas em termos de  $n_i$  são numericamente iguais; isto é:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (2.14)$$

É conveniente expressar essas quatro derivadas em função de um símbolo comum, neste caso  $\mu_i$ . Esta nova função recebe o nome de *potencial químico*.

O potencial químico é uma grandeza intensiva e corresponde à energia de Gibbs parcial molar ( $\bar{G}_i$ ). Apesar das derivadas parciais serem numericamente iguais, o potencial químico não representa a energia interna parcial molar, tampouco a entalpia parcial molar, nem a energia de Helmholtz parcial molar. Isso porque as variáveis independentes  $T$  e  $P$ , escolhidas para determinar uma quantidade parcial molar, correspondem também às variáveis independentes fundamentais da energia de Gibbs. Portanto, define-se o potencial químico como:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.15)$$

Substituindo-se a Eq. (2.15) nas Eqs. (2.10) a (2.13), obtém-se:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.16)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.17)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.18)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

Admitindo-se um sistema fechado contendo duas fases em equilíbrio, após um tempo infinito de observação, as propriedades macroscópicas do sistema não se alteram; em contrapartida, em nível microscópico, a transferência de massa entre as fases pode existir. Porém, esta transferência de massa ocorre de forma que a taxa líquida é nula. A condição suficiente e necessária para garantir que o sistema esteja no estado de equilíbrio é que a energia de Gibbs seja mínima, para um dado valor fixo de temperatura e pressão. Assim, a variação da energia de Gibbs total no sistema no equilíbrio é:

$$dG = 0 \quad T \text{ e } P \text{ fixos} \quad (2.20)$$

A energia de Gibbs do sistema é dada pela soma das contribuições de cada uma das fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ):

$$G = G^\alpha + G^\beta \quad (2.21)$$

Considerando a forma diferencial<sup>I</sup> da Eq. (2.21), obtém-se:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta \quad (2.22)$$

Usando a Eq. (2.22) para escrever  $G$  de cada uma das fases do sistema em termos do potencial químico, em equilíbrio térmico e mecânico, ou seja, a  $T$  e  $P$  constantes, obtém-se:

$$dG = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.23)$$

Uma vez que o sistema é fechado, a taxa líquida das transferências de massa entre as fases do sistema é nula. Com isso, qualquer quantidade de componente que deixa a fase  $\alpha$  necessariamente entra na fase  $\beta$ . Assim:

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (2.24)$$

Usando a Eq. (2.24) para eliminar  $dn_i^\beta$  da Eq. (2.23), obtém-se:

$$dG = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha \quad (2.25)$$

Na condição de mínimo, todas as derivadas parciais devem ser iguais à zero, com isso:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, P, n_{i \neq j}^\alpha} = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0 \quad (2.26)$$

Assim:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, nc) \quad (2.27)$$

em que  $nc$  é o número de componentes.

Desta maneira, a Eq. (2.27) mostra que, no equilíbrio, o potencial químico de um componente deve ser o mesmo em todas as fases do sistema. Assim, é estabelecido o critério

---

<sup>I</sup> A forma diferencial das equações fundamentais para sistemas abertos, Eqs. (2.16) a (2.19), pode ser integrada sobre a variação da quantidade de material, resultando em uma forma integral para cada equação. A integração sobre a variação é simples de ser efetuada, uma vez que as propriedades intensivas ( $T$ ,  $P$  e  $\mu_i$ ) são independentes do número de mols presentes, enquanto que as propriedades totais  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $A$  e  $G$  são homogêneas de primeira ordem em relação ao número de mols. Como resultado, o teorema de Euler para funções homogêneas pode ser aplicado. Informações complementares podem ser encontradas em O'Connell e Haile (2005).

de equilíbrio de fases, importante condição para modelagem de sistemas eletrolíticos do tipo líquido-vapor e sólido-líquido (Zemaitis, 1986).

### 2.3.2. Fugacidade, Atividade, Coeficiente de Fugacidade e Coeficiente de Atividade

De acordo com Prausnitz *et al.* (1999), o conceito de potencial químico é muito útil não apenas para a definição de equilíbrio de fases, como também para o estudo de reações químicas. Entretanto, esta propriedade apresenta algumas desvantagens, como por exemplo: à medida que a composição ou pressão do sistema aproxima-se de zero, o potencial químico tende a apresentar um valor correspondente ao infinito negativo. G. N. Lewis propôs uma nova variável, denominada fugacidade, a qual possui unidade de pressão (Lewis e Randall, 1961). A origem desta variável considera inicialmente que a variação do potencial químico de um componente em uma mistura de gases ideais, a temperatura constante, é dada pela seguinte equação:

$$d\mu_i^{IG} = RTd \ln P_i \quad (2.28)$$

em que  $R$  é a constante universal dos gases e  $P_i$  é a pressão parcial do componente  $i$ .

A Eq. (2.28) revela que o potencial químico de um componente, em uma mistura de gases ideais, é proporcional ao logaritmo natural da pressão parcial deste componente na mistura. Usando a mesma estrutura da equação, Lewis propôs que a mudança de potencial químico para um componente de uma mistura real dependia de uma variável diferente da pressão parcial, a qual foi denominada de fugacidade. Desta forma, a equação para a variação do potencial químico de um componente presente no gás real é:

$$d\mu_i = RTd \ln f_i \quad (2.29)$$

em que  $f_i$  é a fugacidade do componente  $i$ .

Integrando-se a equação (2.29), obtém-se a seguinte relação:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^0(T, P^0, \mathbf{x}^0) + RT \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^0(T, P^0, \mathbf{x}^0)} \quad (2.30)$$

em que  $\mu_i^0$  e  $f_i^0$  correspondem ao potencial químico e a fugacidade da espécie  $i$ , respectivamente, definidos em um estado de referência arbitrário a temperatura  $T$ , pressão  $P^0$  e composição  $\mathbf{x}^0$ .

Sabe-se que, a baixas pressões, um gás real se comporta como gás ideal. Nesta condição, a fugacidade de um componente presente no gás passa a ser igual à sua pressão parcial. Portanto, o potencial químico de um composto  $i$  em uma mistura de gases ideais (IG) é dado pela seguinte relação:

$$\mu_i^{IG}(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^0(T, P^0, \mathbf{x}^0) + RT \ln \frac{P_i}{f_i^0(T, P^0, \mathbf{x}^0)} \quad (\text{baixa pressão}) \quad (2.31)$$

Subtraindo a Eq. (2.31) da Eq. (2.30), resulta:

$$\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^{IG}(T, P, \mathbf{x})}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{P_i} = \ln \varphi_i \quad (2.32)$$

que define o coeficiente de fugacidade do composto  $i$  na mistura, denotado por  $\varphi_i$ .

De acordo com O'Connell e Haile (2005), no caso das soluções, Lewis propôs o conceito de atividade. Esta variável é definida por meio de uma relação entre fugacidades, na qual a fugacidade de um composto é relacionada à fugacidade arbitrária, à mesma temperatura<sup>II</sup>. Assim, utilizando-se a Eq. (2.30) e considerando como estado padrão, a mesma temperatura  $T$  da mistura e uma pressão conveniente  $P^{\otimes,i}$ , para o componente puro  $i$ , obtém-se:

<sup>II</sup> É importante mencionar que o conceito de atividade desenvolvido por Lewis é amplo. Com relação à fugacidade arbitrária (ou estado de referência), esta deve ter necessariamente a mesma temperatura do composto investigado. Entretanto, a escolha da pressão ou composição pode variar em relação àquelas da mistura que o composto está presente. Em geral, a escolha de um estado de referência é ditada pela disponibilidade de um valor de fugacidade do componente puro, seja ele proveniente da regressão, correlação ou estimação de dados experimentais. Por este motivo, muitas vezes apenas este estado é aplicado. A utilização da atividade pode permitir certa flexibilidade na escolha da referência. Desta maneira, pode-se arbitrar como exemplo de referência a fugacidade do composto  $i$  em uma mistura real, a alta pressão. Diversas outras escolhas podem ser feitas, levando-se em consideração a conveniência da situação. Para soluções eletrolíticas, o estado de referência pode ser arbitrado optando-se por uma escolha mais conveniente, devido às características da solução. No caso das espécies que atuam como solvente, o estado padrão é geralmente assumido como líquido puro na mesma condição de temperatura do sistema e pressão de 1 bar. Eletrólitos, entretanto, costumam não existir como líquidos puros nas condições ambientes e, portanto, a escolha de um estado padrão baseado no sal líquido puro é inadequada. Com isso, é comum usar como referência para espécies diluídas, incluindo eletrólitos, tanto uma solução ideal hipotética 1 molal quanto uma solução 1 molar. Porém, pode-se também optar como referência a condição da solução à infinita diluição, ou seja, uma condição tendendo ao solvente puro. Detalhes adicionais quanto à escolha da escala e referência para soluções eletrolíticas são apresentadas no Capítulo 03, seção 3.7.

$$\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^\ominus(T, P^{\ominus,i})}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^\ominus(T, P^{\ominus,i})} = \ln a_i(T, P, \mathbf{x}; f_i^\ominus) \quad (2.33)$$

em que  $\mu_i^\ominus$  é o potencial químico de referência do componente puro  $i$  e a atividade do componente  $i$  na solução real é denotada por  $a_i$ .

De acordo com a Eq. (2.33), o potencial químico de um componente  $i$  em uma solução ideal é dado por:

$$\frac{\mu_i^{IS}(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^\ominus(T, P^{\ominus,i})}{RT} = \ln \frac{f_i^{IS}(T, P, \mathbf{x})}{f_i^\ominus(T, P^{\ominus,i})} \quad (2.34)$$

Subtraindo a Eq. (2.34) da Eq. (2.33), obtém-se:

$$\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^{IS}(T, P^{\ominus,i}, \mathbf{x})}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^{IS}(T, P^{\ominus,i}, \mathbf{x})} = \ln \gamma_i(T, P, \mathbf{x}; f_i^\ominus(T, P^{\ominus,i})) \quad (2.35)$$

em que  $\mu_i^{IS}$  é o potencial químico do componente  $i$  na solução ideal ( $IS$ ) e o coeficiente de atividade do componente  $i$  na solução real é denotado por  $\gamma_i$ .

Para um componente  $i$  que segue a regra de Lewis-Randall em uma solução ideal:

$$f_i^{IS}(T, P^{\ominus,i}, \mathbf{x}) = x_i f_i^\ominus(T, P^{\ominus,i}) \quad (2.36)$$

Utilizando-se a Eq. (2.36) na Eq. (2.35), o coeficiente de atividade pode ser escrito como:

$$\gamma_i = \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{x_i f_i^\ominus(T, P^{\ominus,i})} = \frac{a_i(T, P, \mathbf{x}; f_i^\ominus)}{x_i} \quad (2.37)$$

Baseando-se na escala de fração molar, como apresentado nas Eqs. (2.33) a (2.37), o estado de referência conveniente a ser aplicado refere-se necessariamente à solução ideal. Entretanto, muitos trabalhos apresentados na literatura consideram o coeficiente de atividade como dependente da escala molal. Desta maneira, essa propriedade é denotada como  $\gamma_i^{(m)}$ , em que o sobrescrito ( $m$ ) corresponde à escala molal. Assim, é necessário utilizar uma referência diferente daquela escolhida para a escala de fração molar. Desse modo, a Eq. (2.33) é reescrita como:

$$\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{m}) - \mu_i^\diamond(T, P^{\diamond,i})}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{m})}{f_i^\diamond(T, P^{\diamond,i})} = \ln(\gamma_i^{(m)} m_i)(T, P, \mathbf{m}; f_i^\diamond) \quad (2.38)$$

em que  $\mu_i^\diamond$  corresponde ao potencial químico do componente  $i$  no estado de referência definido como uma solução ideal, de concentração 1 molal.

### 2.3.3. Coeficiente de Atividade Médio Iônico

No tópico anterior foram definidas a atividade e o coeficiente de atividade para uma espécie  $i$ . Entretanto, é impossível a formação de soluções de eletrólitos contendo apenas cátions ou ânions<sup>III</sup>. Desta maneira, é conveniente a consideração de uma média, ou seja, um coeficiente de atividade médio. O potencial químico de um sal qualquer dissociado em um solvente é dado pela seguinte equação geral:

$$\mu_{Sal_{sol}} = \nu_c \mu_c + \nu_a \mu_a \quad (2.39)$$

em que  $\nu_c$  e  $\nu_a$  são os coeficientes estequiométricos do cátion e do ânion, respectivamente;  $\mu_c$  e  $\mu_a$  são os potenciais químicos do cátion e do ânion, respectivamente.

Desta maneira, a Eq. (2.38) pode ser reescrita para um sistema eletrolítico, da seguinte maneira:

$$\mu_{Sal_{sol}} = (\nu_c \mu_c^\diamond + \nu_a \mu_a^\diamond) + \nu_c RT \ln(m_c \gamma_c) + \nu_a RT \ln(m_a \gamma_a) \quad (2.40)$$

Considerando que o potencial químico padrão do sal em solução aquosa é dado por:

$$\mu_{Sal_{sol}}^\diamond = (\nu_c \mu_c^\diamond + \nu_a \mu_a^\diamond) \quad (2.41)$$

Substituindo a Eq. (2.41) na Eq. (2.40), obtém-se:

$$\mu_{Sal_{sol}} = \mu_{Sal_{sol}}^\diamond + RT \ln(m_c^{\nu_c} \gamma_c^{\nu_c}) + RT \ln(m_a^{\nu_a} \gamma_a^{\nu_a}) \quad (2.42)$$

A partir da Eq. (2.42) obtém-se a definição do coeficiente de atividade médio iônico,  $\gamma_\pm$ , em termos dos coeficientes de atividade do cátion e ânion:

$$\gamma_\pm = (\gamma_c^{\nu_c} \gamma_a^{\nu_a})^{1/\nu} \quad (2.43)$$

<sup>III</sup> Neste trabalho, considera-se que os sais se dissociam completamente em cátions e ânions.

em que  $\nu$  corresponde à soma dos coeficientes estequiométricos entre o cátion e o ânion. A partir da Eq. (2.42), é possível definir a molalidade média, cuja equação é dada por:

$$m_{\pm} = \left( m_c^{\nu_c} m_a^{\nu_a} \right)^{1/\nu} \quad (2.44)$$

Por fim, a equação do potencial químico de um sal dissolvido é dada por:

$$\mu_{Sal_{sol}} = \mu_{Sal_{sol}}^{\diamond} + RT \ln \left( m_{\pm} \gamma_{\pm} \right)^{\nu} \quad (2.45)$$

### 2.3.4. Atividade do Solvente

Em soluções eletrolíticas, também é possível a determinação da atividade do solvente, o qual para soluções aquosas corresponde à atividade da água,  $a_w$ . O potencial químico da água está relacionado com sua atividade, pela seguinte equação:

$$\mu_w = \mu_w^{\diamond} + RT \ln a_w \quad (2.46)$$

em que o potencial químico padrão é arbitrado, por conveniência, para água pura a pressão atmosférica e temperatura ambiente. Desta maneira, a atividade do solvente puro, nessas condições, será  $a_w = 1$ .

### 2.3.5. Coeficiente Osmótico

Apesar de o conceito de atividade da água ser utilizado no estudo de soluções, ele não é muito sensível à variação da quantidade de soluto presente na solução, como é o caso do coeficiente de atividade médio iônico. Quando se analisa uma solução muito diluída, devido à presença das forças de longo alcance, o coeficiente de atividade da água é muito próximo à unidade, pois a quantidade de eletrólitos é muito pequena. Assim, para essas soluções os desvios da idealidade são mais bem representados nos coeficientes de atividade dos solutos do que para a atividade da água. Assim, para se conseguir uma melhor representação numérica, prefere-se a utilização do coeficiente osmótico  $\phi$ , definido pela seguinte equação:

$$\phi = \frac{-1000 \ln a_w}{M_w \sum_i \nu_i m_i} \quad (2.47)$$

em que  $M_w$  é a massa molar da água (18,0153 g mol<sup>-1</sup>), e o somatório é aplicado sobre o número de espécies iônicas  $i$  presentes na solução. É importante observar  $\phi \rightarrow 1$  à medida que  $m_i \rightarrow 0$ . Essa condição permite considerar a infinita diluição como um estado de referência para a solução.

### 2.3.6. Equação de Gibbs-Duhem

De acordo com Prausnitz *et al.* (1999), é possível caracterizar o estado intensivo de cada uma das fases de um sistema heterogêneo por meio de sua temperatura, pressão e do potencial químico de cada um dos componentes presentes. Entretanto, essas variáveis não são independentes. Para provar-se isso, apresenta-se a dedução da equação denominada Gibbs-Duhem.

Inicialmente, é necessário considerar-se uma das fases de um sistema heterogêneo como um sistema homogêneo aberto. Para descrevê-las pode-se utilizar a Eq. (2.16). Integrando-se tal equação de um estado de massa zero ( $U = S = V = n_1 = \dots = n_c = 0$ ) até um estado de massa finita ( $U, S, V, n_1, \dots, n_c$ ) à temperatura, pressão, composição e potenciais químicos constantes (Prausnitz *et al.*, 1999), obtém-se:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (2.48)$$

Sabendo-se que  $U$  é uma função de estado, a Eq. (2.48) independe do caminho de integração. Assim, diferenciando-se essa equação, obtém-se:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.49)$$

Comparando-se as Eqs. (2.16) e (2.49), obtém-se a relação de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.50)$$

Além de mostrar que a temperatura, pressão e potencial químico são variáveis dependentes, a relação estabelecida pela Eq. (2.50) é importante, pois serve como teste de consistência termodinâmica de propriedades parciais de sistemas eletrolíticos obtidos experimentalmente.

Considerando um sistema contendo um sal dissolvido em água, a pressão e temperatura constantes, é possível reduzir-se a Eq. (2.50) a:

$$n_w d\mu_w + n_{sal} d\mu_{sal} = 0 \quad (2.51)$$

Aplicando-se à Eq. (2.51) o potencial químico da água e o potencial químico do sal, correspondendo às Eqs. (2.45) e (2.46), respectivamente, obtém-se:

$$n_w d \ln a_w + n_{sal} \nu d \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) = 0 \quad (2.52)$$

### 2.3.7. Relação entre o Coeficiente de Atividade Médio Iônico e o Coeficiente Osmótico

Para soluções eletrolíticas, a equação de Gibbs-Duhem permite relacionar o coeficiente osmótico ao coeficiente de atividade médio iônico. Partindo-se da Eq. (2.52) e isolando o termo referente à atividade da água, tem-se:

$$d \ln a_w = - \frac{n_{sal}}{n_w} \nu d \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) \quad (2.53)$$

A razão entre os números de mols de sal e de água podem ser substituídos pela molalidade do sal e a massa molar da água, da seguinte maneira:

$$d \ln a_w = - \frac{m_{sal} M_w}{1000} \nu d \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) \quad (2.54)$$

A atividade média iônica ( $a_{\pm}$ ) é representada por:

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = \left[ m_{sal} (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/\nu} \right] \gamma_{\pm} \quad (2.55)$$

Denotando-se  $d \ln m_{\pm} = d \ln m_{sal}$ , pois  $d \ln m_{\pm}$  e  $d \ln m_{sal}$  diferem apenas por uma constante, e inserindo-se na Eq. (2.54) as Eqs. (2.55) e (2.47), obtém-se:

$$d \ln \gamma_{\pm} = d\phi + \frac{1}{m_{sal}} (\phi - 1) dm_{sal} \quad (2.56)$$

Para soluções diluídas,  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ ,  $\phi \rightarrow 1$  e  $m_{sal} \rightarrow 0$ . Com essas condições, integrando-se a Eq. (2.56) obtém-se:

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^{m_{sal}} \frac{\phi - 1}{m_{sal}} dm_{sal} \quad (2.57)$$

Para uma solução eletrolítica, o integrando  $(\phi-1)/m_{sal}$  diverge a  $-\infty$  quando  $m_{sal} \rightarrow 0$ . Tal problema é solucionado, substituindo-se a variável  $m_{sal}$  por  $m_{sal}^{1/2}$ , como apresentado a seguir:

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + 2 \int_0^{m_{sal}} \frac{\phi - 1}{m_{sal}^{1/2}} dm_{sal}^{1/2} \quad (2.58)$$

O desenvolvimento do equacionamento acima mostra a relação entre os coeficientes osmótico e de atividade. Dados experimentais de atividade do solvente podem ser convertidos em valores referentes ao coeficiente osmótico por meio da Eq. (2.47), e o coeficiente de atividade de um soluto (coeficiente de atividade médio iônico) pode ser determinado a partir dos dados do coeficiente osmótico, por meio da Eq. (2.58). Entretanto, para este cálculo, é necessária a determinação da atividade do solvente com um alto grau de acurácia, especialmente na região de diluição (Prausnitz *et al.*, 1999).

### 2.3.8. Propriedades Volumétricas: Densidade e Volume Molar Aparente de Sal

Além dos coeficientes de atividade médio iônico e osmótico, as soluções eletrolíticas podem ser caracterizadas por meio de propriedades volumétricas tais como densidade e volume molar aparente do sal. A densidade, que possui uma ampla gama de aplicações práticas, é obtida diretamente, tanto a partir de equações de estado desenvolvidas para sistemas eletrolíticos como por meio de experimentos. Já o volume molar aparente do sal possui pouca aplicação prática e sua utilização fica restrita aos experimentalistas. É importante ressaltar que o volume molar aparente de sal também pode ser facilmente medido a partir das densidades da água pura e da solução salina. Com isso, e devido a grande sensibilidade experimental, esta propriedade possibilita a obtenção de dados experimentais de densidade de alta precisão, uma vez que ambas as propriedades estão conectadas por relações matemáticas.

O volume molar aparente do sal é definido pela seguinte equação:

$$v_s^{\phi} = \frac{v - v_w x_w}{x_s} \quad (2.59)$$

em que  $v_s^\phi$  é o volume molar aparente do sal,  $v$  é o volume molar da solução,  $v_w$  é o volume molar da água,  $x_w$  e  $x_s$  são as frações molares de água e sal, respectivamente.

Quando o volume molar aparente de um sal em solução é calculado, o solvente é considerado ideal. Desta maneira, todo o desvio de idealidade da solução é contabilizado para o sal presente na solução. As relações entre o volume molar aparente do sal e a densidade de uma solução eletrolítica são apresentadas a seguir (Clegg e Wexler, 2011):

$$v_s^\phi = \frac{M_s}{\rho} - 18,0152 \left( \frac{1-x_s}{x_s} \right) \left( \frac{\rho - \rho_w}{\rho \rho_w} \right) \quad (2.60)$$

em que  $M_s$  é a massa molar do sal (em  $\text{g mol}^{-1}$ ), 18,0152 é a massa molar da água (em  $\text{g mol}^{-1}$ ),  $\rho$  e  $\rho_w$  são as densidades da solução e da água pura, respectivamente.

$$v_s^\phi = \frac{M_s}{\rho} - \frac{1000}{m} \left( \frac{\rho - \rho_w}{\rho \rho_w} \right) \quad (2.61)$$

em que  $m$  é a molalidade da solução (em  $\text{mol kg}^{-1}$ ).

### 2.3.9. Formalismos Aplicados aos Modelos de Soluções Eletrolíticas

Os modelos aplicados às soluções eletrolíticas podem ser desenvolvidos utilizando-se dois formalismos distintos. O primeiro considera a energia de Gibbs em excesso ( $G^E$ ), enquanto o segundo baseia-se na energia de Helmholtz residual ( $A^R$ ), a partir da qual se podem deduzir equações de estado. Em ambos os casos, os modelos podem levar em consideração a soma de diferentes termos, que são provenientes da contabilização de diferentes formas de interação entre as espécies na solução. A forma mais elementar destes modelos deve possuir ao menos um termo capaz de contabilizar as interações de curto alcance (interação entre moléculas) e um termo responsável por contabilizar as interações de longo alcance (interação entre íons). De forma genérica, a representação básica destes modelos é apresentada a seguir:

$$G^E(T, P, \mathbf{n}) = G(T, P, \mathbf{n}) - G^{IS}(T, P, \mathbf{n}) = G^{longo} + G^{curto} \quad (2.62)$$

$$A^R(T, V, \mathbf{n}) = A(T, V, \mathbf{n}) - A^{IG}(T, V, \mathbf{n}) = A^{longo} + A^{curto} \quad (2.63)$$

em que  $G^{longo}$  e  $G^{curto}$  representam os termos da energia de Gibbs em excesso responsáveis por contabilizar as interações de longo alcance e curto alcance, respectivamente. De maneira semelhante, a nomenclatura é aplicada aos termos  $A^{longo}$  e  $A^{curto}$  da energia de Helmholtz residual. O termo  $A^{IG}$  contabiliza a energia de Helmholtz referente ao estado de gás ideal.

É importante observar que os modelos desenvolvidos utilizando-se a Eq. (2.62), possuem como variáveis fundamentais a temperatura ( $T$ ) e a pressão ( $P$ ), enquanto que os modelos desenvolvidos utilizando-se Eq. (2.63), utilizam a temperatura ( $T$ ) e o volume ( $V$ ). Além desta diferença, deve-se enfatizar que os modelos baseados na energia de Gibbs em excesso, possuem como referência a solução ideal, enquanto que os modelos baseados na energia de Helmholtz residual usam como referência o modelo de gás ideal.

Os modelos baseados na energia de Gibbs em excesso aproveitam-se do fato desta propriedade estar diretamente conectada ao coeficiente de atividade por meio de sua dependência parcial molar. Com isso, eles também são conhecidos como modelos de coeficiente de atividade. A utilização do formalismo de  $G^E$  implica em algumas desvantagens decorrentes de, na prática, negligenciar-se o efeito da pressão nas demais propriedades termodinâmicas. A incapacidade de se calcular diretamente a densidade da solução e a ausência de contabilização do efeito da pressão no coeficiente de atividade são exemplos de pontos negativos deste tipo de formalismo. Por outro lado, o formalismo de  $A^R$  não possui essas limitações e permite o cálculo de diversas propriedades termodinâmicas, mediante o emprego de regras de diferenciação. Essas derivadas podem ser determinadas tanto numérica como analiticamente. Entretanto, as expressões analíticas das propriedades termodinâmicas podem requer esforço computacional para sua obtenção, uma vez que possuem alto grau de complexidade.

Como exemplo, usando a expressão diferencial da energia de Helmholtz, Eq. (2.19), é possível determinar relações para o cálculo da pressão, entropia e potencial químico, como apresentado a seguir, respectivamente:

$$P(T, V, \mathbf{n}) = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (2.64)$$

$$S(T, V, \mathbf{n}) = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \mathbf{n}} \quad (2.65)$$

$$\mu_i(T, V, \mathbf{n}) = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (2.66)$$

## 2.4. Modelos Aplicados a Soluções Eletrolíticas

A revisão bibliográfica apresentada a seguir, busca identificar os principais trabalhos publicados na literatura sobre o desenvolvimento de modelos termodinâmicos capazes de descrever o comportamento de soluções aquosas contendo eletrólitos. A inclusão de todos os modelos nesta revisão é impraticável, haja vista a grande quantidade de trabalhos desenvolvidos na área. Entretanto, com o intuito de restringir a pesquisa, utilizam-se alguns critérios para incluir determinados estudos nesta revisão. Primeiramente, consideram-se os trabalhos mais impactantes, que são geralmente apresentados nos principais livros-texto da área; também se incluem aqueles que servem como base para estruturação do modelo proposto neste trabalho. Por fim, consideram-se os estudos que possuem modelagem de, pelo menos, uma das seguintes propriedades termodinâmicas: pressão de vapor, densidade, volume molar aparente de sal, coeficiente de atividade médio iônico e coeficiente osmótico. Com a delimitação da revisão bibliográfica, pelas considerações citadas anteriormente, apresenta-se uma visão global dos diversos modelos termodinâmicos específicos às soluções eletrolíticas.

## 2.5. Modelos Primitivos

O século XIX marca o início dos estudos e das investigações aplicadas a compreender características peculiares das soluções eletrolíticas. Foi durante esse período que duas importantes descobertas foram feitas. A primeira delas é atribuída ao físico italiano Alessandro Volta (1745-1827). Seu experimento consistiu em empilhar discos de zinco e cobre alternadamente, separando-os por um tecido umedecido em solução aquosa de ácido sulfúrico. Com este aparato, era possível criar-se uma corrente elétrica, sempre que o fio condutor era ligado aos discos de zinco e de cobre das extremidades. Devido a esta experiência, Volta não só descobriu a diferença de potencial, como também inventou o primeiro gerador estático de energia elétrica. Devido a sua grande contribuição à ciência, em sua homenagem, a unidade de tensão no sistema internacional (SI) é denominada volt (V). A segunda grande descoberta foi realizada por Michael Faraday (1791-1867), que propôs relacionar a quantidade de material reagido de um eletrodo imerso em solução eletrolítica, com a quantidade de energia elétrica produzida (Myers, 2005).

Estes dois experimentos possuíam uma característica em comum: a necessidade do emprego de soluções eletrolíticas. Foi por meio deles que se observou a capacidade que tais soluções tinham em conduzir corrente elétrica. Entretanto, em nenhum dos trabalhos tal aptidão foi explicada detalhadamente. Somente em 1883, após a realização de experimentos

relacionados à passagem de corrente elétrica por meio de soluções aquosas, Svanté August Arrhenius (1859-1927) desenvolveu a teoria da dissociação iônica, na qual formulou a hipótese de que a condutividade elétrica estava relacionada à presença de íons em solução. Essa teoria só foi realmente aceita pela comunidade científica aproximadamente vinte anos após sua publicação, sendo conferido a Arrhenius o prêmio Nobel de Química, em 1903 (Arrhenius *et al.*, 2008).

A teoria proposta por Arrhenius foi a primeira a representar uma solução eletrolítica de forma apropriada em nível molecular. Desta maneira, no início do século XX, muitos experimentalistas foram encorajados a estudar uma grande variedade de sistemas contendo diferentes sais. Com base em seus experimentos, tendências sutis de comportamento referentes àquelas soluções, as quais se diferenciavam de outros sistemas condensados, chamaram a atenção de cientistas teóricos. Como sugestão inicial, esses pesquisadores propuseram estudar o comportamento das soluções em função da quantidade de sal presente no sistema. Assim, derivaram-se as primeiras teorias relacionadas às leis limite, cujos resultados foram muito satisfatórios, pois estavam de pleno acordo com os experimentos realizados (Wolynes, 1980).

O primeiro modelo capaz de descrever o comportamento de soluções contendo eletrólitos foi desenvolvido por Peter Debye e Erich Hückel, em 1923. Esse modelo tinha como objetivo o cálculo do coeficiente de atividade médio iônico para eletrólitos em termos das interações eletrostáticas entre os íons, isto porque, as interações de Coulomb eram consideradas as únicas responsáveis pela não idealidade dessas soluções. No modelo de Debye-Hückel, os íons eram considerados espécies esféricas, com diâmetro definido e carregados eletricamente. Os íons encontravam-se completamente dissociados em um meio contínuo dielétrico, denominado solvente. O solvente não possuía estrutura definida, preenchendo assim todos os espaços não ocupados pelos íons. Esta característica permitia ao modelo ignorar interações específicas entre solvente e íon (Loeche e Donohue, 1997; Wright, 2007).

Uma das hipóteses mais importantes do modelo de Debye-Hückel refere-se à presença de uma atmosfera iônica ao redor das espécies. Em uma análise geral deste modelo, a solução sempre apresenta característica neutra. Desta maneira, para admitir-se essa consideração, a densidade de carga da atmosfera iônica deveria variar continuamente por toda a solução. Para isso, os pesquisadores consideraram que a carga em um íon arbitrário (denominado de íon  $j$ ), localizado no centro da solução, era balanceada de acordo com a variação da atmosfera iônica. Diferentemente do que foi proposto por Arrhenius, o modelo

propõe uma estrutura bem definida para a distribuição dos íons em solução, pelo fato de se levar em consideração as interações eletrostáticas existentes entre as espécies. Assim, próximos ao íon  $j$ , encontram-se íons de carga oposta, devido à atração dessas espécies. Desta maneira, com o intuito de descrever matematicamente a estrutura da solução eletrolítica, Debye e Hückel admitiram que a relação entre o potencial elétrico e a densidade de carga na atmosfera iônica seria representada pela distribuição de Boltzmann. A dedução matemática detalhada desse modelo pode ser encontrada em vários livros-texto (Pilla, 1980; Castellan, 1981; Zemaitis, 1986; Atkins e De Paula, 2006; Wright, 2007) ou mesmo na publicação original dos autores (Debye e Huckel, 1923).

A equação final proposta no modelo de Debye e Hückel é apresentada a seguir:

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B\dot{a}\sqrt{I}} \quad (2.67)$$

na qual

$$A = \frac{e^2 B}{2,303 \times 8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (2.68)$$

$$B = \left( \frac{2e^2 N}{\epsilon_0\epsilon_r kT} \right)^{1/2} \quad (2.69)$$

em que  $I$  é a força iônica,  $\dot{a}$  é a menor distância encontrada entre os íons,  $z$  é o número da carga do íon,  $e$  é a carga do elétron,  $N$  é o número de Avogadro,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica de um meio em que cargas estão imersas,  $\epsilon_0$  é permissividade no vácuo e  $T$  a temperatura.

O modelo Debye-Hückel foi aplicado a diferentes sistemas eletrolíticos, mostrando-se satisfatório apenas para aqueles cuja concentração de eletrólitos era baixa (geralmente inferiores a 0,001 molal). Exclusivamente para essa condição, os pesquisadores propuseram a seguinte lei limitante:

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (2.70)$$

Apesar de muitas limitações, dentre as quais se podem citar: incapacidade de representação de soluções concentradas, exclusão da consideração de interações de curto alcance, representação do solvente como uma estrutura contínua, consideração de cátions e ânions com diâmetros idênticos, o modelo de Debye-Hückel representou um grande avanço no estudo do comportamento de soluções contendo eletrólitos.

As limitações apresentadas nos resultados de Debye-Hückel serviram como inspiração para outros pesquisadores contribuírem no aprimoramento desse modelo. Uma das primeiras mudanças foi sugerida por Güntelberg (1926) (Zemaitis, 1986). Nesse trabalho, o autor relata sobre a dificuldade de medir-se experimentalmente a distância de aproximação dos íons. Como proposta, admite-se um valor padrão ao termo  $\dot{a}$  da Eq. (2.67), o qual corresponde a 3,04 angstroms. Desta maneira, é possível estender a validade do modelo a soluções de concentração próximas a 0,1 molal.

Guggenheim (1935), além de aplicar a escala de fração molar ao modelo, também propõe a inclusão de um novo parâmetro de interação à equação, o qual é denominado de coeficiente de interação ( $B$  ou  $\beta$ ). Após uma revisão detalhada de dados experimentais para várias soluções disponíveis naquela época e a utilização do novo parâmetro, Guggenheim e Turgeon (1955) ampliam a aplicação do modelo a soluções até então não estudadas, publicando dados para sistemas aquosos contendo sais 1-1, 1-2 e 2-1, cujos resultados mostram-se coerentes para concentração até 0,1 molal.

No início dos anos 70, Bromley (1972) demonstra que o parâmetro de interação de Guggenheim da equação estendida de Debye-Hückel pode ser aproximado pela soma dos parâmetros individuais das espécies iônicas presentes em solução. Nesse trabalho, é estudado o comportamento de soluções contendo íons univalentes a 298,15 K. Baseado em seus resultados, o autor salienta a importância da consideração de interações íon-solvente para representação dos sistemas, bem como das interações íon-íon, as quais são essenciais para representação de sistemas de concentração elevada. Em outro trabalho, Bromley (1973) propõe a inclusão de mais um termo no somatório do parâmetro de interação de Guggenheim, a fim de descrever o comportamento do coeficiente de atividade para sais contendo cátions e ânions de carga assimétrica e sais de dissociação parcial, levando em consideração tanto a associação iônica presente em alguns deles, quanto o efeito da alta concentração e a dependência com a temperatura. Neste trabalho, também são apresentadas equações para o cálculo de propriedades como coeficiente osmótico, capacidade calorífica parcial molar e entalpia parcial molar.

Meissner e Tester (1972) propõem um método gráfico para representação do coeficiente de atividade de eletrólitos fortes em soluções eletrolíticas, aplicável desde baixas concentrações até a saturação. Para isso, são usados valores do coeficiente de atividade em concentrações muito acima daquelas que a equação de Debye-Hückel poderia descrever. Os autores também apresentam uma discussão entre o coeficiente de atividade e a força iônica. Utilizando-se de uma correlação, as duas propriedades são associadas da seguinte maneira:

$$I \equiv \gamma_{\pm}^{1/z_+z_-} \quad (2.71)$$

em que,  $I$  é a força iônica.

A expansão e o refinamento desse modelo original estão presentes em vários trabalhos publicados (Meissner e Kusik, 1973; Meissner e Peppas, 1973). Entretanto, os resultados mais acurados para esse método de predição do coeficiente de atividade, para eletrólitos fortes em ampla faixa de temperatura e força iônica, somente são apresentados alguns anos mais tarde, por Meissner e Kusik (1978) e Meissner (1980), incluindo também a predição do comportamento de outras propriedades como pressão de vapor e densidade.

Outra série importante de trabalhos envolvendo o estudo de soluções contendo eletrólitos é apresentada por Pitzer (1973). Basicamente, seu modelo é composto pela soma de um termo eletrostático do tipo Debye-Hückel e de uma expansão virial relacionada à quantidade de eletrólitos em solução. A equação proposta para a representação da energia de Gibbs em excesso ( $G^E$ ) é a apresentada a seguir:

$$\frac{G^E}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (2.72)$$

na qual  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura,  $w_s$  é a massa de solvente em kg,  $m$  é a molalidade para dos solutos  $i, j$  e  $k$ .

Na Eq. (2.72),  $f(I)$  depende da força iônica, da temperatura e das propriedades do solvente. Este termo representa as forças eletrostáticas de longo alcance presentes na solução e inclui a lei-limite de Debye-Hückel. Já  $\lambda_{ij}(I)$  representa as interações de curto alcance entre duas espécies de soluto, sendo que sua dependência com a força iônica facilita a rápida convergência da expansão virial. Por fim,  $\Lambda_{ijk}$  representa as interações de curto alcance entre três espécies iônicas.

A expansão da energia de Gibbs em excesso foi baseada na teoria de Mcmillan e Mayer (1945), a qual se utiliza de uma expansão virial em termos da quantidade de soluto presente na solução para o cálculo da pressão osmótica. As equações para os coeficientes de atividade e osmótico do modelo de Pitzer são apresentadas a seguir:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = |z_+ z_-| f^{\gamma} + m \left( \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{MX}^{\gamma} + m^2 \left( \frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right) C_{MX}^{\gamma} \quad (2.73)$$

$$\phi - 1 = |z_+ z_-| f^\phi + m \left( \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{MX}^\phi + m^2 \left( \frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right) C_{MX}^\phi \quad (2.74)$$

em que  $B_{MX}$  e  $C_{MX}$  são as constantes de cada uma das propriedades.

Pitzer aplicou essas equações para soluções contendo sais 1-1, 2-1, 1-2, 3-1 e 4-1, e descobriu que os melhores ajustes foram obtidos quando os diferentes termos da equação possuem as seguintes estruturas:

$$f^\gamma = -A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.75)$$

$$B_{MX}^\gamma = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad (2.76)$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2} C_{MX}^\phi \quad (2.77)$$

$$f^\phi = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (2.78)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (2.79)$$

$$C_{MX}^\phi = \frac{3}{(\nu_+ \nu_-)^{1/2}} (\nu_+ \Lambda_{MMX} + \nu_- \Lambda_{MMX}) \quad (2.80)$$

em que  $A_\phi$  é a constante de Debye-Hückel para o coeficiente osmótico,  $b$  é um parâmetro universal com o valor de  $1,2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ ,  $\alpha$  é outro parâmetro universal igual a  $2,0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ , os termos  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$  e  $C_{MX}^\phi$  são parâmetros ajustáveis específicos a cada sal.

O modelo de Pitzer mostra-se eficaz na representação dos dados experimentais, para diferentes tipos de sais, até concentração próxima a 6,0 molal. Deve-se destacar que este valor corresponde à molalidade máxima para a qual muitos dos sistemas foram ajustados. Como consequência, a utilização desses parâmetros para a predição do comportamento de soluções a concentrações elevadas apresenta desvios consideráveis (Zemaitis, 1986; Prausnitz *et al.*, 1999).

## 2.6. Modelos Baseados no Formalismo da Energia de Gibbs em Excesso

O emprego do formalismo da energia de Gibbs em excesso é considerado a mais relevante contribuição de Pitzer para o desenvolvimento de modelos aplicados a sistemas

contendo eletrólitos (Zemaitis, 1986). Como resultado, muitos grupos de pesquisa passaram a adotar o mesmo formalismo para o desenvolvimento de seus modelos, obtendo resultados satisfatórios. A fim de se analisar um pouco mais sobre essa classe de modelos, a seguir, são apresentados os trabalhos mais relevantes nessa área.

Chen *et al.* (1982) desenvolveram um novo modelo para soluções eletrolíticas, o qual não possuía as desvantagens apresentadas pela extensão de uma expressão virial, sendo aplicável a uma grande quantidade de sistemas, a diferentes concentrações e temperaturas. Nesse modelo, os autores consideraram que a energia de Gibbs em excesso podia ser separada em dois termos: o primeiro referente a interações de longo alcance entre os íons, e o segundo referente a interações de curto alcance entre todas as espécies presentes na solução. Além disso, o modelo também considerava o conceito de composição local, necessário para a contabilização das interações de curto alcance, o qual possuía duas considerações fundamentais:

- 1) A composição local dos cátions em torno dos cátions, assim como dos ânions em torno dos ânions, é considerada como zero. Ou seja, a força de repulsão entre as espécies de mesma carga é extremamente elevada;
- 2) A distribuição de cátions e ânions em torno de uma molécula central de solvente é tal que a carga iônica local deve ser igual a zero.

Wilson (1964), Renon e Prausnitz (1968) com o modelo NRTL (*Non-Random Two Liquid*), e Abrams e Prausnitz (1975) com o modelo UNIQUAC (*Universal Quase Chemical*), naquela época, eram considerados modelos avançados para a caracterização de sistemas não eletrolíticos. Esses modelos consideram uma composição local para caracterizar as interações de curto alcance. Por esta razão, Chen *et al.* (1982) fizeram uso do modelo NRTL para a representação desse tipo de interação, aliado à extensão do modelo de Debye-Hückel proposta por Pitzer (1980) para representação das interações de longo alcance.

O modelo proposto por Chen *et al.* (1982) possui apenas dois parâmetros binários. Seus resultados são favoráveis para reproduzir o comportamento experimental do coeficiente de atividade para soluções diluídas e soluções de concentrações moderadas (em torno de 3 molal) para sais fortes; entretanto, esse modelo não se mostra capaz de representar soluções muito concentradas tanto para sistemas contendo apenas um sal como para misturas de sais (Loeche e Donohue, 1997).

Sander *et al.* (1986) propuseram um modelo para o cálculo do coeficiente de atividade baseando-se na extensão da equação UNIQUAC para sistemas eletrolíticos por meio da inclusão do termo de Debye-Hückel. Assim, os autores determinaram o equilíbrio sólido-

líquido de algumas soluções aquosas contendo sais de nitrato, cujos cátions eram  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . Os parâmetros determinados para soluções aquosas contendo apenas um sal foram usados na predição do equilíbrio de sistemas contendo misturas de íons, e os resultados foram satisfatórios. Entretanto, pode-se observar que, em muitos dos resultados apresentados, os desvios são maiores em concentrações elevadas.

Haghtalab e Vera (1988) também desenvolveram um modelo com base na energia de Gibbs em excesso. Para contabilização das interações de longo alcance, os autores utilizaram-se da teoria de Debye-Hückel. A composição local, usada para representar as interações de curto alcance, é expressa por uma equação empírica semelhante ao modelo de Wilson (Prausnitz, 1968) baseada em fatores não randômicos, denominada de NRTL-NRF (NRF refere-se a *nonrandom factors*). Assim, os autores atribuíram o efeito da composição local à diferença entre a energia de interação média local e a energia de interação média da compactação (*random*). Esse modelo é capaz de correlacionar o coeficiente de atividade médio iônico para soluções aquosas contendo eletrólitos desde concentrações baixas até a saturação. Outra importante característica desse modelo refere-se à capacidade de ajuste dos dados experimentais a temperaturas diferentes de 298,15 K. Haghtalab e Vera (1991) propuseram uma modificação no termo NRF da equação, com a finalidade de aprimorar os resultados obtidos para soluções aquosas contendo sais bivalentes.

Kikic *et al.* (1991) propuseram um novo modelo para o cálculo do coeficiente de atividade substituindo o termo UNIQUAC, do modelo de Sander *et al.* (1986), pelo termo UNIFAC. Os autores consideraram os parâmetros dos grupos de contribuição independentes da concentração. Nesse trabalho, são apresentadas diversas predições de equilíbrios líquido-vapor para soluções eletrolíticas aquosas, não aquosas, misturas de solventes e misturas sais. Os autores também argumentam que para alguns sistemas, a predição feita por eles apresenta resultados piores se comparados ao modelo de Sander *et al.* (1986).

Li *et al.* (1994) desenvolveram um modelo baseado na energia de Gibbs em excesso, considerando resultados da termodinâmica estatística e diferentes formas de interações eletrostáticas. A equação desenvolvida possui três termos principais, sendo que o primeiro representa as interações de longo alcance causadas por forças eletrostáticas de Coulomb, descrevendo principalmente o efeito direto das interações de carga; o segundo termo considera o efeito indireto das interações de carga, contabilizando o que os autores definem como interações de médio alcance; e, por fim, o termo responsável por contabilizar as interações sem carga, as quais são idênticas às interações de curto alcance para soluções não eletrolíticas. Nesse trabalho, são ajustados 164 parâmetros distribuídos entre 10 solventes, 18

cátions e 10 ânions. As propriedades termodinâmicas ajustadas são: a pressão de vapor, o coeficiente de atividade médio iônico e o coeficiente osmótico, para misturas de solventes contendo apenas um sal dissolvido.

Mais recentemente, usando o formalismo de Gibbs, Papaiconomou *et al.* (2002) combinaram uma adaptação do modelo primitivo restrito da equação MSA (*Mean Spherical Approximation*) à equação e-NRTL, a qual é composta por três termos: o primeiro aplicado à interação de longo alcance expresso pela equação Pitzer-Debye-Hückel desenvolvida por Pitzer (1980); o segundo referente à equação NRTL, desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968), para a representação das interações de curto alcance; e o terceiro referente ao termo de Born (Born, 1920). A equação e-NRTL-MSA é usada para a modelagem do coeficiente de atividade médio iônico e do coeficiente osmótico de soluções aquosas contendo um ou dois sais e, também, sistemas ternários, contendo um sal e dois solventes.

Os modelos baseados na energia de Gibbs em excesso apresentam a vantagem de ser facilmente aplicados ao projeto de equipamentos, garantindo acurácia dos resultados para vários sistemas contendo eletrólitos. Entretanto, esses modelos não são adequados para a predição da densidade de soluções, tampouco consideram a dependência da pressão no cálculo do coeficiente de atividade (Haghtalab e Mazloumi, 2009). Em contrapartida, os modelos baseados no formalismo da energia de Helmholtz a partir da qual se obtêm as equações de estado (EdE), são capazes de superar tais desvantagens, possibilitando uma forma alternativa de modelagem de sistemas não ideais. Desta maneira, devido a estas características, muitos pesquisadores passaram a desenvolver equações fundamentadas neste formalismo.

## 2.7. Modelos Baseados no Formalismo da Energia de Helmholtz

A origem de muitos dos modelos baseados na energia de Helmholtz baseia-se na mecânica estatística. Um exemplo refere-se àqueles gerados mediante a resolução da equação de Ornstein-Zernike por meio de aproximações. Blum (1975) e Blum e Hoye (1977) aplicaram a hipótese de uma aproximação média esférica (do inglês, *mean spherical approximation*, ou simplesmente, MSA), a qual é utilizada para se caracterizar as energias de interação entre as duas partículas esféricas a partir de uma determinada distância correspondente ao valor médio entre os diâmetros das espécies analisadas, aliada ao modelo primitivo de eletrólitos, no qual o solvente é definido como um meio dielétrico contínuo. Com isso, obtiveram-se expressões analíticas para diversas propriedades termodinâmicas em

excesso, dentre elas, a energia de Helmholtz, e para o coeficiente de atividade, o potencial químico e o coeficiente osmótico. Entretanto, uma das primeiras tentativas para o desenvolvimento de uma EdE aplicada a descrever soluções contendo eletrólitos foi feita por Planche e Renon (1981), os quais aplicaram a MSA a uma extensão do modelo não primitivo<sup>IV</sup> de eletrólitos. Os autores consideraram os íons como esféricos e de diferentes tamanhos, além de representar as interações de curto alcance por um potencial como a função de Dirac e as de longo alcance como interações de Coulomb. Nesse trabalho, o coeficiente osmótico de nove soluções aquosas é ajustado, apresentando excelentes resultados para as soluções de concentração até 6 molal.

Jin e Donohue (1988) desenvolveram uma equação de estado considerando as contribuições das interações molécula-molécula e íon-molécula ao modelo primitivo restrito<sup>V</sup>, e também, incluindo interações íon-íon de longo alcance presentes na solução. Duas teorias são combinadas para a formação do modelo: *Perturbed-Anisotropic-Chain Theory* (PACT) desenvolvida por Vimalchand e Donohue (1985) e Vimalchand (1986) para interações de curto alcance entre moléculas, e a expansão da perturbação baseada no modelo primitivo restrito de (Henderson, 1983). O modelo apresenta 10 termos diferentes para contabilização da energia de Helmholtz. Nesse trabalho, são analisadas 50 soluções aquosas contendo sais fortes 1-1, 2-1, 1-2 e 2-2. O coeficiente de atividade médio iônico é correlacionado pela determinação de um único parâmetro ajustável específico para cada par cátion-ânion. O diâmetro das espécies iônicas é proveniente dos resultados obtidos por Pauling (1927) e dos diâmetros de hidratação. O volume específico de soluções contendo  $Mg(NO_3)_2$  a 25°C e 1 bar e NaCl de temperaturas entre 0 e 100 °C, desde 1 a 1000 bar, é predito pelo modelo, apresentando resultados muito satisfatórios. Além disso, os autores demonstraram a acurácia do modelo comparando seus resultados aos de outros trabalhos. Em outras publicações, os autores estendem a aplicação desse modelo ao cálculo de propriedades termodinâmicas de soluções aquosas contendo sais fracos voláteis (Jin e Donohue, 1988), e soluções aquosas contendo múltiplos sais (Jin e Donohue, 1991).

Fürst e Renon (1993) apresentaram um modelo contendo quatro termos, sendo o primeiro deles composto pela equação de estado desenvolvida por Schwartzentruber e Renon (1989) para interações não eletrolíticas de curto alcance; um termo para representação das interações iônicas de longo alcance, composta pela equação MSA; um termo responsável por contabilizar as interações iônicas de curto alcance; e um termo para incluir as forças

---

<sup>IV</sup> A constante dielétrica é considerada como unitária e cátions e ânions possuem diâmetros distintos.

<sup>V</sup> A constante dielétrica é considerada como unitária e todos os íons possuem diâmetros iguais.

repulsivas. Esse modelo apresenta a capacidade de estender a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) para soluções eletrolíticas. Além disso, é necessário apenas um parâmetro ajustável para representar sistemas contendo soluções aquosas constituídas por sais fortes, uma vez que a correlação de Stokes e Pauling, para a determinação dos diâmetros das espécies iônicas, é usada. São apresentadas correlações do coeficiente osmótico de 28 sistemas aquosos contendo apenas um sal. Também, são apresentadas as previsões do coeficiente osmótico para 30 sistemas aquosos contendo dois sais.

Outro modelo destinado a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas, baseado no formalismo da energia de Helmholtz, foi desenvolvido por Wu e Prausnitz (1998). Nesse trabalho, é apresentado um procedimento teórico para o desenvolvimento de uma equação de estado aplicada a descrever o comportamento de sistemas contendo água, sais e hidrocarbonetos. Tal procedimento é similar ao proposto por Economou e Tsonopoulos (1997). O modelo é uma extensão da equação de Peng-Robinson (Wu e Prausnitz, 1998), feita por meio da inclusão de três termos, sendo cada um deles referentes à interação de associação (ligação de hidrogênio), à interação de Coulomb e ao termo de Born (Born, 1920), o qual é utilizado para contabilizar a variação da energia de Helmholtz de um íon no vácuo e sua posterior inclusão na solução. São apresentados resultados para a correlação da atividade da água e do coeficiente de atividade médio iônico para solução aquosa de NaCl, além da modelagem de sistemas contendo misturas compostas por água, hidrocarbonetos e sais.

Utilizando-se a mesma equação de referência proposta por Wu e Prausnitz (1998), Myers *et al.* (2002) apresentaram uma extensão da equação de Peng e Robinson (1976), formada pelos termos de Born (1920), para contabilização das interações de solvatação dos íons, e pelo termo MSA, o qual se refere à equação simplificada proposta por Harvey *et al.* (1988). A aproximação imposta no termo MSA assume que todos os íons do sistema possuem o mesmo diâmetro resultante da seguinte média:

$$\sigma = \frac{\sum_{\text{íons}} n_i \sigma_i}{\sum_{\text{íons}} n_i} \quad (2.81)$$

na qual  $\sigma$  corresponde ao diâmetro médio e a soma é feita sobre todas as espécies iônicas  $i$  presentes na solução.

Também nesse trabalho, Myers *et al.* (2002) apresentam um diagrama do caminho termodinâmico necessário para o desenvolvimento de sua equação. Esse diagrama é uma ilustração de como diferentes interações são contabilizadas na concepção de seu modelo.

Além disso, os autores apresentam o ajuste do coeficiente de atividade médio iônico para 138 soluções aquosas até 6 molal, a 25°C e 1 bar. Para a regressão dessa propriedade, são necessários três parâmetros ajustáveis, sendo eles, os parâmetros  $a$  e  $b$  da equação de Peng-Robinson e o diâmetro médio do sal. Usando-se esses parâmetros, os autores ressaltaram a possibilidade de se extrapolar o valor do coeficiente de atividade médio iônico para soluções cuja concentração é superior a 6 molal. Além disso, é apresentado um ajuste exclusivo a seis soluções, a fim de se correlacionar coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico, energia de hidratação e densidade de soluções a temperaturas entre 25°C e 300°C, e pressão entre 1 bar e 300 bar. Esse ajuste inclui, além dos parâmetros anteriormente citados, outros dois referentes à temperatura e à atração de van der Waals.

Inchekel *et al.* (2008) propõem uma extensão do modelo CPA (*Cubic Plus Association*), composta pela combinação de uma equação cúbica, Soave (1972), e um termo de associação (para contabilizar as interações entre as moléculas de solvente, que para esse caso se refere à água), desenvolvido por Wertheim (1984). A extensão é feita por meio da inclusão dos termos de Born e uma simplificação da equação MSA, respectivamente, desenvolvidos por Born (1920) e Fürst e Renon (1993), respectivamente. Esse trabalho apresenta uma discussão referente à utilização de dois modelos para descrever a constante dielétrica. Os autores concluíram que o modelo de Simonin *et al.* (1996), possibilita obter-se resultados mais acurados de soluções aquosas de NaCl e CaCl<sub>2</sub>, quando comparado ao modelo de Pottel (Giese *et al.*, 1970). Com a inclusão do modelo mais apropriado para a constante dielétrica na equação de estado desenvolvida por eles, são apresentados os cálculos para o coeficiente osmótico e para o volume molar aparente de 10 soluções eletrolíticas aquosas, cada qual contendo apenas um sal, por meio da determinação de três parâmetros ajustáveis específicos a cada um dos íons.

Outras equações pertencentes ao formalismo da energia de Helmholtz, que tiveram desenvolvimento realmente significativo nos últimos 20 anos, aplicadas tanto no meio acadêmico quanto no setor industrial, referem-se às equações denominadas SAFT, as quais são baseadas na teoria estatística do fluido associado (do inglês, *Statistical Associated Fluid Theory*). Essa teoria foi desenvolvida por Chapman *et al.* (1989), baseando-se no conceito da teoria de associação, desenvolvido por Wertheim (1984), e posteriormente aprofundada nos trabalhos de Huang e Radosz (1990, 1991). Uma revisão detalhada do desenvolvimento das equações SAFT é apresentada por Economou (2002), com ênfase nas principais generalizações e modificações de equações destinadas à descrição do comportamento de fluidos reais. Uma das primeiras equações SAFT a ser aplicada a soluções eletrolíticas foi

desenvolvida por Galindo *et al.* (1999), usando uma forma estendida a fluidos contendo associação de cadeias de moléculas com potencial atrativo de diferentes ordens, conhecida como SAFT-VR. Nessa equação, a contabilização das interações eletrostáticas é feita pelo termo MSA. São analisadas soluções aquosas e correlacionadas as propriedades de pressão de vapor e densidade, por meio da determinação de apenas um parâmetro específico ao íon. Gil-Villegas *et al.* (2001) utilizaram-se da equação de Galindo *et al.* (1999) a fim de avaliar seus detalhes e propor um ajuste para aprimorá-la. As mudanças propostas pelos autores baseiam-se na inclusão de termos responsáveis pela contabilização de interações de associação (importantes para representar ligações de hidrogênio entre moléculas de água), iônicas e entre monômeros. Os autores analisaram o comportamento do coeficiente médio iônico, da densidade e da pressão de vapor, exclusivamente para uma solução contendo NaCl, obtendo excelentes resultados.

Cameretti *et al.* (2005) propuseram a extensão da equação PC-SAFT, na qual três termos caracterizam as interações de repulsão, dispersão e associação, pela adição de um termo referente a interações eletrostáticas, baseado na teoria de Debye-Hückel. Mediante esta mudança, a equação recebeu a denominação de ePC-SAFT. Nesse trabalho, a densidade de 12 soluções aquosas contendo um sal é correlacionada usando-se dois parâmetros ajustáveis, sendo estes referentes ao parâmetro de interação e ao diâmetro do íon. Também, são apresentados resultados de predição para a pressão de vapor de soluções contendo um e dois sais dissolvidos. Os resultados mostram-se coerentes com os dados experimentais.

Tan *et al.* (2005) utilizaram-se da equação SAFT junto de um termo referente à equação MSA, desconsiderando as associações entre os íons, para modelar pressão de vapor, coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico e densidade de seis soluções eletrolíticas aquosas a 25°C. Para isso, os autores ajustaram quatro parâmetros específicos aos íons. Os autores também apresentam a correlação da pressão de vapor da solução de NaCl a diferentes temperaturas. Com esses resultados, é possível comprovar-se a dependência de alguns parâmetros com a temperatura.

Ji e Adidharma (2006) publicaram um trabalho a fim de estender os resultados obtidos por Tan *et al.* (2005) para soluções aquosas contendo misturas de sais. Para isso eles utilizaram a estratégia de estimação considerando parâmetros específicos aos íons e a equação SAFT2, a qual considera as interações de esfera rígida, de dispersão, de cadeia e iônicas para contabilizar a energia de Helmholtz. Os detalhes da equação são apresentados em um trabalho anterior publicado pelos mesmos autores Tan *et al.* (2006), no qual os parâmetros de 5 cátions e 6 ânions são ajustados simultaneamente a dados experimentais de densidade e coeficiente de

atividade médio iônico de 24 soluções aquosas contendo um único sal a 298.15 K. Com esses resultados, os autores apresentaram uma série de predições incluindo coeficiente osmótico, densidade, pressão de vapor para soluções aquosas contendo dois sais, e densidade de soluções aquosas contendo três e quatro sais. Por fim, os autores também apresentaram as predições dessas propriedades para uma solução de composição equivalente à água do mar. Os resultados apresentados são muito acurados, especialmente pelo fato de se basearem apenas na obtenção de 4 parâmetros ajustáveis para cada íon.

Lin *et al.* (2007) compararam quatro equações destinadas ao cálculo de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas. O principal objetivo foi definir qual das equações seria mais apropriada para o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos multicomponentes. Para isso, são analisadas as equações de estado propostas por Myers *et al.* (2002), uma equação modificada de Myers proposta pelos autores, uma equação semelhante à proposta por Wu e Prausnitz (1998) com a substituição do termo referente à Peng-Robinson e a inclusão do termo de Soave-Redlich-Kwong (SRK), e por fim, a equação de SRK estendida com um termo de Debye-Hückel. São analisadas as propriedades de volume molar aparente, coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico e equilíbrio sólido-líquido. Muitas dessas propriedades não haviam sido determinadas nos trabalhos originais em que foram propostas; ainda assim, apresentaram resultados satisfatórios, mesmo para a formação de diagramas de fase.

Held *et al.* (2008) ampliaram os resultados obtidos com a equação ePC-SAFT desenvolvida por Cameretti *et al.* (2005) modelando 115 sistemas eletrolíticos aquosos. Para isso, os autores correlacionaram o coeficiente de atividade médio iônico a 25°C e a densidade, determinando dois parâmetros ajustáveis para cada íon, sendo estes referentes ao diâmetro e a energia de dispersão dos íons hidratados. A partir dos valores dos parâmetros obtidos, os autores predisseram a pressão de vapor. Todos os resultados apresentados são coerentes com os dados experimentais, descrevendo-os com muita acurácia.

Kim e Lee (2008) apresentaram uma equação de estado baseada nos fluidos reticulados (*lattice*), considerando quatro termos referentes às seguintes interações: física, de associação, de longo alcance e a contribuição para carga de partículas. A contribuição de longo alcance foi definida pelo termo MSA primitivo de Blum e Hoye (1977). Para a correlação dos dados de coeficiente de atividade médio iônico, densidade e coeficiente osmótico foram necessários três parâmetros ajustáveis, sendo estes específicos a cada um dos sais estudados. O modelo foi capaz de correlacionar propriedades termodinâmicas de maneira muito satisfatória a concentrações superiores a 10 molal.

Posteriormente, Lee e Kim (2009) usaram o mesmo procedimento apresentado por Myers *et al.* (2002) para o desenvolvimento de sua equação de estado, a qual considera a energia de Helmholtz de uma solução contendo eletrólitos composta pela soma de contribuições dos termos de Born (Born, 1920), da equação PC-SAFT, e da equação MSA primitiva. Na regressão dos dados experimentais, para cada íon é necessário se utilizar de quatro parâmetros ajustáveis, dos quais dois são energéticos e os outros dois referem-se aos diâmetros de hidratação e iônico. Nesse trabalho, a densidade e o coeficiente de atividade médio iônico de 26 soluções aquosas eletrolíticas foram correlacionados. O coeficiente osmótico e a atividade da água foram preditos a partir dos parâmetros específicos de cada íon e os resultados para todas as propriedades termodinâmicas modeladas são muito satisfatórios. Os autores estenderam a aplicação do modelo realizando a predição do coeficiente osmótico, densidade e coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de soluções aquosas contendo dois sais. Os resultados destas predições apresentaram desvios médios inferiores a 3%, comprovando assim a acurácia do modelo.

Recentemente, alguns pesquisadores apresentaram equações de estado aplicadas a sistemas eletrolíticos aquosos, capazes de calcular acuradamente diferentes propriedades termodinâmicas até altas temperaturas. Macías-Salinas *et al.* (2013) propuseram um modelo semelhante àquele apresentado por Myers (2005), o qual contém três termos: a equação cúbica de Peng-Robinson, o termo de Born e o termo MSA. A equação de estado diferencia-se da anterior por meio da contabilização do equilíbrio químico dos eletrólitos dissolvidos. Desta maneira, é possível avaliar o grau de dissociação parcial dos sais a diferentes temperaturas. Os autores apresentam resultados satisfatórios para coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico, densidade e energia de hidratação de quatro diferentes sistemas eletrolíticos aquosos (sais 1:1, 1:2, 2:1 e 2:2) até temperatura máxima de 300°C. Entretanto, o modelo não é capaz de reproduzir o comportamento experimental dessas propriedades em soluções concentradas (acima de 6,0 molal).

Rozmus *et al.* (2013) também desenvolveram uma equação de estado, denominada ePPC-SAFT, capaz de correlacionar e prever propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos aquosos até altas temperaturas. O modelo estende a equação SAFT desenvolvida por Gross e Sadowski (2000, 2001) a sistemas eletrolíticos por meio da inclusão de um termo referente às interações multipolares, o termo de Born e o termo MSA. A equação utiliza apenas um parâmetro ajustável por íon para representar a interação de associação água-íon. O diâmetro iônico é equivalente àquele apresentado por Pauling (1927). O modelo apresenta resultados satisfatórios de coeficiente de atividade médio iônico, volume molar aparente de

sal e densidade de vinte diferentes sistemas aquosos compostos por um único sal a 25°C. Predições de diversas propriedades termodinâmicas até a temperatura máxima de 300°C são apresentadas. É interessante ressaltar que nenhuma das predições apresentadas considera parâmetros de interação solvente-íon dependentes da temperatura. Entretanto, é notório observar que, a baixas concentrações de sal e altas temperaturas, o modelo não converge adequadamente ao valor da densidade da água pura.

Held *et al.* (2014) apresentaram uma versão revisada da equação ePC-SAFT desenvolvida anteriormente por Held *et al.* (2008). Nesta versão, uma nova estimativa de parâmetros foi realizada, levando-se em consideração tanto os parâmetros de interação solvente-íon e diâmetro iônico, bem como um novo conjunto de parâmetros binários de interação entre íons. Os autores verificaram que a inclusão destes novos parâmetros aprimora o cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos contendo sais fortes e favorece uma descrição mais acurada das propriedades de sistemas compostos por sais fracos, que não era possível ser obtida com a versão anterior da equação. Além disso, são apresentadas modelagem de diversos tipos de equilíbrio (como vapor-líquido, líquido-líquido e sólido-líquido) e sistemas (água, solvente orgânico, sais e amino ácidos).

Santos (2010), em sua tese de doutorado, propôs a extensão da equação de estado Mattedi-Tavares-Castier (MTC) aplicada a descrever o comportamento de propriedades termodinâmicas de sistemas contendo eletrólitos, incluindo os termos de Born e MSA. A equação MTC foi desenvolvida inicialmente por Tavares (1992), baseando-se na termodinâmica estatística e nos trabalhos de Flory (1941), Huggins (1941) e Abrams e Prausnitz (1975) com o modelo UNIQUAC, os quais consideravam a ideia de divisão do espaço em retículos (*lattice*), sem forma pré-estabelecida, a fim de se caracterizar diferentes substâncias. Tavares desenvolveu seu modelo considerando a possibilidade de alguns desses retículos permanecerem vazios, para assim, contabilizar o efeito da pressão sobre as propriedades dos compostos analisados. Tal característica, não considerada nos trabalhos anteriores, possibilitou variar a quantidade de espaços vazios a fim de se obter um determinado volume e, por consequência, uma determinada densidade. Mattedi *et al.* (1998) apresentaram em seu trabalho o desenvolvimento completo para obtenção da equação MTC por meio da teoria de van der Waals generalizada, aliando um termo combinatorial de Staverman-Guggenheim, considerando na molécula de solvente regiões de características diferentes, cada qual definida como região doadora de elétrons ( $\alpha$ ), região receptora de elétrons ( $\beta$ ) e região de dispersão ( $D$ ). Aplicada ao modelo desenvolvido por Tavares, essa nova abordagem proposta por Mattedi *et al.* (1998) permitiu prever propriedades de diversos

sistemas. Desta forma, a nova equação MTC foi usada com sucesso na correlação de dados experimentais de pressão de vapor de alcanos e álcoois, e na predição da pressão de vapor de alcanos puros pesados (Santos *et al.*, 2010, 2011). Além disso, era possível calcular o equilíbrio líquido-vapor para misturas de alcanos e álcoois sob ampla faixa de temperatura.

Baseado na acurácia com que a equação MTC descreve diferentes solventes, Santos (2010) estendeu o modelo a sistemas contendo eletrólitos, incorporando termos pertinentes a descrever o comportamento da interação entre as espécies iônicas e o solvente. Para isso, semelhantemente ao modelo proposto por Myers *et al.* (2002), o termo de Born, desenvolvido por Born (1920), e o termo MSA, o qual corresponde a uma simplificação proposta por Harvey *et al.* (1988), foram utilizados para contabilizar a energia de hidratação dos íons e as interações de longo alcance, respectivamente. Além disso, o modelo, denominado *electrolattice*, considera a contabilização da energia de curto alcance por meio do termo MTC, uma vez que este é capaz de contabilizar as ligações de hidrogênio e as interações intermoleculares entre as diferentes regiões do solvente. A regressão dos dados experimentais de sistemas contendo eletrólitos utilizou o valor dos parâmetros dos solventes puros, determinados anteriormente a este procedimento, considerando-se a equação MTC. Cada solvente necessita de seis parâmetros ajustáveis para sua caracterização, sendo eles: áreas superficiais dos grupos  $D$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ , energia de interação entre grupos  $\alpha$  e  $\beta$  (ligação de hidrogênio), energia de interação entre grupos de dispersão (qualquer interação diferente de  $\alpha$ - $\beta$ ) e um parâmetro dependente da temperatura para interações do tipo dispersão.

O ajuste dos dados experimentais de coeficiente de atividade médio iônico de soluções eletrolíticas foi feito mediante determinação de quatro parâmetros ajustáveis, sendo eles: energia de interação solvente-sal, área superficial do sal, diâmetro do sal, energia de interação entre os íons. O autor também fez uso de algumas simplificações a fim de reduzir o número de parâmetros ajustáveis, como por exemplo, considerar que todas as interações entre o solvente-íon e íon-íon são independentes da temperatura. O coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e 1 bar foi correlacionado para 14 soluções aquosas, 5 soluções contendo metanol, 2 soluções contendo etanol e 1 solução contendo 2-propanol, as quais consideravam apenas um sal dissolvido. Todos os resultados obtidos com o modelo descrevem acuradamente o comportamento experimental.

Zuber *et al.* (2013) propuseram uma modificação na forma de contabilização dos parâmetros  $\ell_i$  e  $r_i$  da equação de estado proposta por Santos (2010). Com isso, o modelo *electrolattice* foi avaliado na correlação de pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico de treze diferentes soluções eletrolíticas aquosas, compostas cada uma de um sal (1:1)

dissociado. Os autores também avaliaram a utilização de duas estratégias de estimação dos parâmetros da equação (estratégia específica ao sal e estratégia específica ao íon). Predições de coeficiente osmótico a 298.15 K, densidade, coeficiente de atividade médio iônico a diferentes temperaturas e pressão de vapor de soluções aquosas contendo dois sais também são apresentados. Além desse trabalho, Zuber (2012) apresenta, em sua dissertação de mestrado, um estudo detalhado da utilização da equação de estado electrolattice na correlação e predição de propriedade termodinâmica de 44 sistemas eletrolíticos aquosos contendo um ou dois sais dissolvidos.

## 2.8. Aplicações a Sistemas Eletrolíticos Não Aquosos

Muitos dos modelos aplicados a calcular propriedades de sistemas eletrolíticos aquosos podem ser também utilizados em sistemas eletrolíticos não aquosos. É interessante ressaltar que, geralmente, as equações de estado possuem parâmetros ajustáveis dependentes do solvente empregado na solução. Assim, os parâmetros utilizados para descrever o comportamento de um íon em uma determinada solução aquosa, podem possuir valores diferentes quando o mesmo íon está em uma solução cujo solvente é um álcool. Isto ocorre, pois as espécies iônicas interagem de maneira diferente quando colocadas em distintos solventes. Apresentar-se-ão, a seguir, alguns trabalhos referentes a modelos empregados no cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos contendo solventes não aquosos.

Alguns dos modelos baseados no formalismo da energia de Gibbs em excesso também buscaram representar propriedades de sistemas compostos por solventes não aquosos. Dois deles já foram mencionados na seção 2.5. e correspondem aos trabalhos de Sander *et al.* (1986) e Kikic *et al.* (1991).

Ye *et al.* (1994) apresentaram uma modificação no modelo de Pitzer (1973) a fim de calcular o coeficiente de atividade médio iônico de soluções eletrolíticas contendo misturas de água e álcool. A modificação altera a estrutura de cálculo proposta por Pitzer, incorporando novas regras de mistura, e considera dados de densidade de misturas de solventes no ajuste dos parâmetros. O novo modelo é aplicado exclusivamente a sistemas de NaBr. Os solventes utilizados neste trabalho correspondem à água, metanol e etanol. Os resultados são adequados para amplas faixas de concentração do sal. Os autores propõem que o modelo pode também ser utilizado na determinação de propriedades de sistemas eletrolíticos contendo hidrocarbonetos.

Zerres e Prausnitz (1994) desenvolveram um modelo para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas ternários contendo água, álcool e um sal. A equação apresentada por estes autores também segue o formalismo da energia de Gibbs em excesso e é composta por três termos: um termo de curto alcance baseado no equilíbrio químico, o qual é usado para contabilizar as interações íon-solvente; um termo de longo alcance baseado no modelo estendido de Debye-Hückel, com correções entre do formalismo de McMillan-Mayer para o de Lewis-Randall; e, por fim, um termo responsável por contabilizar a não idealidade do sistema água-álcool, o qual é descrito por uma equação na forma de van Laar. Os resultados apresentam uma adequada representação quantitativa dos sistemas, com parâmetros ajustáveis obtidos de sistemas binários formados pelo solvente-solutos ou solvente puro. O modelo consegue prever equilíbrios à condição de alta concentração de sal.

Achard *et al.* (1994) propuseram uma modificação na equação UNIFAC, baseando-se no conceito de solvatação, especialmente para aplicá-lo a sistemas aquosos complexos. O modelo também inclui o termo de Debye-Hückel para contabilizar as interações de longo alcance entre as espécies. São correlacionados e preditos equilíbrios líquido-vapor para 14 íons e 5 solventes (água, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol) por meio de parâmetros específicos aos íons. Já para o resultado das predições, os autores obtiveram desvios inferiores a 4,0%.

Zuo e Furst (1997) estenderam a equação de estado desenvolvida por Fürst e Renon (1993) para sistemas aquosos eletrolíticos a sistemas contendo solventes não aquosos. Desenvolvido no formalismo da energia de Helmholtz residual, o modelo possui quatro termos: um para contabilizar as forças de repulsão, dois para as interações de curto alcance, e outro para as interações de longo alcance. Para isso, foram determinados parâmetros para as interações binárias entre íon-solvente e íon-íon com base em sistemas formados por metanol, etanol, acetonitrila, 1-propanol e 2-propanol. O modelo foi aplicado satisfatoriamente para o cálculo de propriedades termodinâmicas como pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico dessas soluções. Predição para pressão de vapor também foram obtidas para soluções contendo misturas de solventes e eletrólitos.

Salimi *et al.* (2005) propõem o modelo baseado no formalismo da energia de Gibbs em excesso denominado GV-MSA, o qual é composto pela união da equação de Ghotbi-Vera (GV) e o termo MSA. Acopladas separadamente ao modelo, duas expressões diferentes para o cálculo do diâmetro do cátion são propostas. Estas expressões levam em consideração a relação entre o diâmetro do íon hidratado e a concentração de eletrólitos na solução. Os

solventes analisados no trabalho são: água, metanol e etanol. Os autores apresentam correlações de coeficiente de atividade médio iônico de 33 soluções eletrolíticas a 298,15 K, além de predições dessa propriedade para sistemas contendo misturas de sais ou misturas de solventes.

Huang *et al.* (2009) apresentam a dedução das expressões do modelo LIQUAC para o cálculo de solubilidade de sais em soluções aquosas, soluções de solventes orgânicos e misturas de solventes. Posteriormente, os autores apresentam a predição da solubilidade de gases, coeficiente osmótico, coeficiente de atividade médio iônico, equilíbrio líquido-vapor de soluções formadas por misturas de solventes e/ou misturas de sais. Para isso, são analisados dados de quatro sais (NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl e NaF) e dois solventes (água e metanol). As predições apresentam desvio médio máximo de 8% se comparados aos dados experimentais.

Held *et al.* (2012) apresentaram o cálculo das propriedades termodinâmicas de coeficiente osmótico, coeficiente de atividade médio iônico e densidade de soluções eletrolíticas na presença de metanol ou etanol. Para isso, os autores utilizam a equação de estado denominada ePC-SAFT e a metodologia e de obtenção de parâmetros semelhante à apresentada por Held *et al.* (2008). Foram determinados dois parâmetros ajustáveis específicos aos íons para cada solução eletrolítica: um correspondente ao diâmetro do íon e outro referente à interação íon-solvente. Os autores também apresentam predições de densidade e coeficiente de atividade médio iônico de sistemas eletrolíticos contendo dois e três solventes, utilizando somente regras de mistura e nenhum parâmetro adicional.

## 2.9. Comentários Finais

Dentre vários pontos abordados na revisão bibliográfica, de forma geral, os modelos aplicados a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas são classificados de acordo com o formalismo usado em seu desenvolvimento. Desta maneira, eles podem ser denominados como modelo da energia de Gibbs em excesso ou modelo para a energia de Helmholtz. As equações definidas em termos da energia de Helmholtz permitem o cálculo da densidade de forma direta, além de contabilizarem a influência da pressão nas propriedades termodinâmicas. Estas características, além de demonstrarem a vantagem desta classe de modelos frente ao outro grupo de equações, servem como justificativa ao fato de mais pesquisas estarem focadas no desenvolvimento de equações fundamentais.

Outra consideração relevante refere-se ao fato de muitas das equações de estado utilizadas atualmente serem formadas pela união de termos responsáveis por contabilizar

diferentes interações intermoleculares das espécies presentes nas soluções. Observa-se que os modelos mais acurados apresentam pelo menos um termo para representação das interações de curto e longo alcance, além da consideração da hidratação dos íons, associação, entre outros fenômenos. Geralmente são empregados termos como de Born, Debye-Hückel e MSA, aliados a uma equação de estado.

Além disso, percebe-se que as propriedades termodinâmicas mais correlacionadas e preditas por modelos aplicados a soluções eletrolíticas são o coeficiente de atividade médio iônico e o coeficiente osmótico. Poucos são os modelos disponíveis na literatura que descrevem o comportamento da pressão de vapor de soluções contendo eletrólitos e densidade, simultaneamente. Assim, considerando a importância destas propriedades no projeto, operação e otimização de diversos processos, identificou-se a possibilidade de se aplicar uma nova abordagem através da modelagem simultânea dessas propriedades termodinâmicas por meio de um conjunto de parâmetros específicos.

No caso da modelagem de sistemas eletrolíticos contendo solventes orgânicos, como álcoois, ou misturas de solventes, é possível notar que o número de trabalhos aplicados a estes sistemas é muito menor do que aqueles destinados a descrever o comportamento de sistemas eletrolíticos aquosos. É possível que a falta de dados experimentais de propriedades termodinâmicas desse tipo de soluções, bem como a baixa solubilidade de sais em álcoois influenciem na quantidade de trabalhos publicados nesta área. Além disso, até o momento, a utilização do formalismo da energia de Gibbs em excesso é superior se comparado àqueles que optam pela energia de Helmholtz residual para a modelagem destes sistemas.

## Capítulo 3.

# A Equação de Estado Q-electrolattice

### 3.1. Introdução

O modelo Q-electrolattice é assim denominado devido à junção das palavras “electrolyte” e “lattice”. Enquanto a primeira palavra refere-se ao tipo de solução para a qual o modelo é destinado, a segunda relaciona-se com a hipótese de que a solução pode ser representada pela união de micro espaços denominados retículos (do inglês, *lattice*). Esta consideração também é aplicada ao modelo MTC, desenvolvido por Mattedi *et al.* (1998). Uma vez que o modelo electrolattice corresponde a uma extensão da equação MTC, a teoria dos retículos deve ser necessariamente empregada neste modelo. A letra “Q” presente na denominação da equação é uma homenagem ao Qatar, país no qual o modelo foi desenvolvido.

De forma geral, neste capítulo, a estratégia proposta por Myers *et al.* (2002), para desenvolvimento de diferentes equações de estado, é aplicada para a estruturação da EdE Q-electrolattice. O equacionamento completo do novo modelo é apresentado detalhadamente a partir da seção 3.2. Convencionou-se discutir separadamente cada um dos termos que compõem a equação, uma vez que eles representam diferentes formas de interação entre as espécies presentes na solução. A equação MTC, responsável pela caracterização das energias de curto alcance, é discutida na seção 3.3. Já o termo de Born, responsável por caracterizar o efeito de solvatação das espécies iônicas, é apresentado na seção 3.4. Por fim, o termo MSA, essencial para contabilização das interações de longo alcance, é reportado na seção 3.5.

A seção 3.6 enfatiza os diferentes estados de referência que podem ser aplicados aos estudos de soluções eletrolíticas. As equações para o cálculo de propriedades como coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico e atividade do solvente também são apresentadas nesta seção.

Por fim, a seção 3.7 enumera as principais diferenças existentes na constituição das equações de estado pertencentes à família “electrolattice” – EdE electrolattice e EdE Q-electrolattice. Além disso, as metodologias para estimação dos parâmetros dos solventes e de soluções eletrolíticas, empregadas em dois trabalhos anteriores (Santos, 2010; Zuber *et al.*, 2013), são contrastadas com as propostas deste trabalho.

### 3.2. A EdE Q-Electrolattice

A EdE Q-electrolattice apresentada neste trabalho foi desenvolvida a partir de uma alteração no modelo electrolattice de Santos (2010). A modificação leva em consideração a inclusão de uma nova versão do termo MSA para contabilização das interações de longo alcance do modelo. Santos (2010) utilizou a versão do termo MSA desenvolvida por Harvey *et al.* (1988) no modelo electrolattice. Essa versão já havia sido utilizada com sucesso por Myers *et al.* (2002).

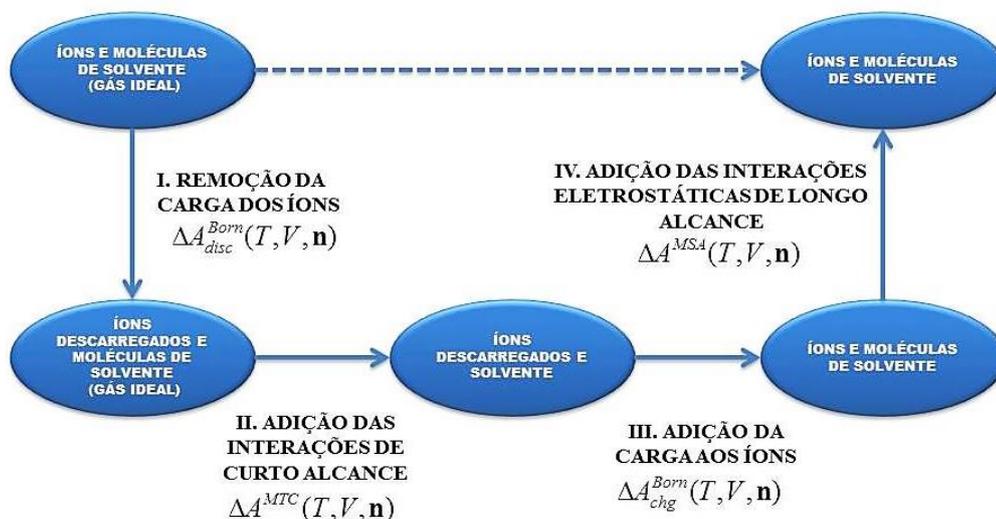
Entretanto, no desenvolvimento da versão simplificada da equação MSA, Harvey *et al.* (1988) consideraram que os diâmetros dos íons poderiam ser aproximados, por meio de uma regra de mistura, a um diâmetro efetivo iônico. Mediante tal consideração, a forma explícita e analítica da equação MSA poderia ser reduzida a uma versão simplificada. Contudo, esta versão somente poderia ser utilizada caso todos os íons tivessem o mesmo diâmetro, ou caso a regra de mistura para o diâmetro fosse aplicada. Myers *et al.* (2002) e Santos (2010) respeitaram em seus trabalhos estas restrições e utilizaram em seus modelos um diâmetro efetivo para o cátion e ânion, o qual denominaram de diâmetro do sal.

Zuber *et al.* (2013) utilizou a EdE electrolattice proposta por Santos (2010) na determinação de diversas propriedades termodinâmicas de soluções aquosas na presença de sais 1:1. Naquele trabalho, valores de diâmetros iônicos correspondentes àqueles apresentados por Marcus (1988) foram utilizados. Os diâmetros dos íons possuíam valores distintos entre si, e eram convertidos a um valor de diâmetro efetivo antes de serem incluídos nos cálculos do modelo, levando-se em consideração a composição do sal estudado. Notou-se que a utilização de diâmetros iônicos de diferentes tamanhos (para cátion e ânion) deveria requerer uma versão mais completa para o termo MSA, cujos valores fossem diretamente empregados, sem a necessidade de utilização um diâmetro médio efetivo.

Baseado neste argumento, optou-se por implementar a versão MSA desenvolvida por Blum (1988). Essa versão foi empregada com sucesso em diversos trabalhos (Clarke e Bishnoi, 2004; Inchekel *et al.*, 2008; Baseri e Lotfollahi, 2011). O objetivo desta mudança é utilizar-se de um termo MSA mais adequado para representar fisicamente íons de diferentes diâmetros correspondentes àqueles determinados por Marcus (1988), e posteriormente, aplicar a metodologia apresentada no trabalho de Zuber *et al.* (2013) ao modelo Q-electrolattice.

A formulação da EdE Q-electrolattice foi baseada na estratégia de desenvolvimento de equações de estado apresentada por Myers *et al.* (2002). Desta maneira, a extensão do

modelo MTC, com a inclusão dos termos de Born e MSA, pode ser representada por um caminho termodinâmico composto de quatro etapas:



**Figura 3.1:** Diagrama termodinâmico para o desenvolvimento da EdE Q-electrolattice, baseado no trabalho de (Myers *et al.*, 2002).

- **Etapa I** – Considera-se que uma mistura de íons e moléculas possui temperatura  $T$  e volume  $V$ . Admitindo um comportamento hipotético de gás ideal, a interação entre as espécies é nula. Desta maneira, se as cargas dos íons presentes na solução são retiradas, observa-se a formação de espécies hipoteticamente neutras na presença de um solvente. Esta é a primeira mudança na energia de Helmholtz, a qual é contabilizada por um dos termos da equação de Born,  $\Delta A_{Born}^{dis}$ , para íons no vácuo.
- **Etapa II** – As forças atrativas (dispersão) e repulsivas (volume de exclusão) de curto alcance são contabilizadas por meio da EdE MTC, resultando no segundo termo da variação da energia de Helmholtz, definido como  $\Delta A^{MTC}$ .
- **Etapa III** – Nesta etapa, os íons são novamente carregados eletricamente. A variação da energia de Helmholtz devido à presença de íons em um solvente (dielétrico) é contabilizada pelo segundo termo da equação de Born,  $\Delta A_{Born}^{chg}$ .
- **Etapa IV** – As interações de longo alcance entre os íons são consideradas pelo termo MSA,  $\Delta A^{MSA}$ .

Matematicamente, a energia de Helmholtz da EdE Q-electrolattice é resultante da soma dos termos das etapas I a IV mostradas anteriormente. Dessa maneira, tem-se que:

$$A(T, V, \mathbf{n}) = A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.1)$$

na qual

$$A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = A^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.2)$$

$$\Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) = \Delta A_{disc}^{Born}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A_{chg}^{Born}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.3)$$

na qual  $T$  é a temperatura do sistema,  $V$  é volume do sistema e  $\mathbf{n}$  é o vetor do número de mols dos constituintes da mistura (incluindo íons),  $A^{IGM}$  é a energia de Helmholtz dos gases ideais correspondente ao estado de referência,  $A^{MTC}$  é a contribuição da EdE MTC à energia de Helmholtz incluindo efeitos atrativos e repulsivos e  $\Delta A^{MTC}$  é a contribuição da EdE MTC à energia de Helmholtz desconsiderando a contribuição dos gases ideais.

Substituindo a Eq. (3.2) em (3.1) e rearranjando, obtém-se a energia de Helmholtz residual ( $A^R$ ):

$$A(T, V, \mathbf{n}) - A^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) = A^R(T, V, \mathbf{n}) = \Delta A^{MTC} + \Delta A^{Born} + \Delta A^{MSA} \quad (3.4)$$

na qual  $A^R$  refere-se à energia de Helmholtz residual da EdE Q-electrolattice, aqui definida como a diferença entre as energias de Helmholtz da mistura e a energia de Helmholtz de uma mistura de gases ideais nas mesmas condições de temperatura, volume e número de mols.

Para obter-se a equação Q-electrolattice em termos da pressão ( $P$ ), é necessário diferenciar a Eq. (3.1) em relação ao volume mantendo-se a temperatura e o número de mols constantes. Assim:

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (3.5)$$

em que

$$\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} = \left( \frac{\partial A^{MTC}}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} + \left( \frac{\partial \Delta A^{Born}}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} + \left( \frac{\partial \Delta A^{MSA}}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (3.6)$$

Logo,

$$\frac{P}{RT} = \frac{P^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta P^{Born}}{RT} + \frac{\Delta P^{MSA}}{RT} \quad (3.7)$$

O potencial químico residual da espécie  $i$  é obtido diferenciando-se a Eq. (3.1) com relação ao número de mols de cada componente, mantendo-se a temperatura, o volume e o número de mols das espécies diferentes de  $i$  constantes:

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial A^R(T, V, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \frac{\Delta \mu_i^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta \mu_i^{Born}}{RT} + \frac{\Delta \mu_i^{MSA}}{RT} \quad (3.8)$$

na qual  $\mu_i^R = \mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})$  corresponde ao potencial químico residual, aqui definido como a diferença entre o potencial químico de uma mistura real e o potencial químico de uma mistura de gases ideais nas mesmas condições de temperatura, volume e número de mols.

O coeficiente de fugacidade para cada componente na mistura é uma importante propriedade para calcular-se o equilíbrio de fases. A relação entre o coeficiente de fugacidade e o potencial químico de um componente  $i$  é dada por:

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \exp \left[ \frac{\mu_i(T, P, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n})}{RT} \right] \quad (3.9)$$

na qual  $\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n})$  é o potencial químico de um componente  $i$  cujo comportamento é semelhante ao de gás ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e número de mols.

A Eq. (3.9) expressa o coeficiente de fugacidade como função da diferença entre o potencial químico do componente  $i$  em um fluido real e em uma mistura de gás ideal, calculados à mesma pressão. É conveniente que o coeficiente de fugacidade seja calculado com potenciais químicos em função da temperatura e do volume, uma vez que o desenvolvimento da equação de estado Q-electrolattice baseia-se na energia de Helmholtz. Assim, para um fluido real com pressão ( $P$ ), temperatura ( $T$ ) e número de mols ( $\mathbf{n}$ ) especificado, o volume é diretamente definido como  $V$ . Portanto, para o potencial químico:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = \mu_i(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.10)$$

Entretanto, o valor do potencial químico para um gás ideal calculado nas mesmas condições de  $P$ ,  $T$  e  $\mathbf{n}$  do fluido real é diferente do calculado a  $T$ ,  $V$  e  $\mathbf{n}$ , já que os volumes em cada um dos grupos de variáveis são diferentes. Assim:

$$\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n}) \neq \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.11)$$

De acordo com Myers (2005), é possível relacionar o potencial químico  $\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n})$  e  $\mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})$  por meio da seguinte expressão:

$$\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n}) = \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) + RT \ln Z \quad (3.12)$$

Assim, substituindo as Eqs. (3.10) e (3.12) em (3.9) obtém-se:

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \exp \left[ \frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) - RT \ln Z}{RT} \right] \quad (3.13)$$

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \frac{nRT}{PV} \exp \left[ \frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})}{RT} \right] \quad (3.14)$$

em que,

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})}{RT} = \frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{Born}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{MSA}}{RT} \quad (3.15)$$

Portanto, o coeficiente de fugacidade pode ser escrito em função dos termos da equação:

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \frac{1}{Z} \exp \left[ \frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT} \right] \exp \left[ \frac{\Delta\mu_i^{Born}}{RT} \right] \exp \left[ \frac{\Delta\mu_i^{MSA}}{RT} \right] \quad (3.16)$$

Cada um dos termos da EdE Q-electrolattice será apresentado em maiores detalhes nas próximas seções.

### 3.3. Contribuição de Curto Alcance (EdE MTC)

A equação de estado MTC, utilizada para contabilizar as interações de curto alcance de atração e repulsão, baseia-se na teoria de van der Waals generalizada, permitindo que a energia de Helmholtz seja contabilizada pela soma das contribuições atérmica ( $A_{at}^{MTC}$ ) e residual ( $A_{resi}^{MTC}$ ). A distribuição espacial das moléculas é definida com base no Modelo do Gás Reticulado (*lattice*). Neste modelo, o fluido com volume total  $V$  é representado por um retículo composto por células. Este retículo, de volume fixo  $v^*$ , é ocupado por 1 mol de células. Células vazias podem ser consideradas para contabilizarem-se efeitos volumétricos. Cada molécula do fluido é dividida em regiões com características próprias, independente do tipo de molécula. Desta forma, as equações que constituem o termo MTC são:

$$A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = A_{at}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) + A_{resi}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.17)$$

em que

$$\begin{aligned}
 A_{at}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = & -RT \sum_{i=1}^{nc} n_i \ln(f_i(T)) + RT \sum_{i=1}^{nc} \ln n_i! + RT \ln(M - r.n)! + \\
 & + RT \left( \frac{z}{2} - 1 \right) \ln M! - RT \sum_{i=1}^{nc} \ell_i n_i \ln M - RT \frac{z}{2} [\ln(M - n.r + q.n)]
 \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$A_{resi}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = RT \Psi \sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} n_i v_i^a Q^a \ln \left( \frac{\tilde{v} - 1 + q/r}{\tilde{v} - 1 + (q/r) \Xi^a} \right) \quad (3.19)$$

na qual  $v_i^a$  corresponde ao número de regiões do tipo  $a$  em uma molécula do tipo  $i$ ,  $ng$  é o número total de regiões,  $nc$  é o número de componentes,  $Q^a$  é a área superficial de uma região do tipo  $a$ ,  $z$  é o número de coordenação do retículo ( $z = 10$ ),  $\Psi$  é a constante empírica do retículo ( $\Psi = 1$ ) e  $v^*$  é o volume molar do retículo ( $v^* = 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

De acordo com Santos *et al.* (2010), a equação para pressão do termo MTC é dada por:

$$\begin{aligned}
 \frac{P^{MTC}}{RT} = & \frac{1}{v^*} \ln \left[ \frac{\tilde{v}}{(\tilde{v}-1)} \right] + \frac{z}{2v^*} \ln \left[ \frac{(\tilde{v}-1+q/r)}{\tilde{v}} \right] + \frac{\ell}{r\tilde{v}v^*} \\
 & - \frac{1}{r\tilde{v}v^*} \cdot \frac{\tilde{v}\Psi(q/r)}{\tilde{v}-1+(q/r)} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} x_i v_i^a Q^a \ln \left( \frac{\Xi^a - 1}{\tilde{v}-1+(q/r)\Xi^a} \right)
 \end{aligned} \quad (3.20)$$

na qual o número de contatos externos ( $Zq_i$ ), o fator de não-linearidade ( $\ell$ ) e o volume molar reduzido ( $\tilde{v}$ ) são definidos como:

$$Zq_i = \sum_{a=1}^{ng} v_i^a z Q^a \quad (3.21)$$

$$\ell_i = \left( \frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.22)$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{r.v^*} \quad (3.23)$$

A expressão para o potencial químico do termo MTC é dada por:

$$\begin{aligned}
 \frac{\mu_i^{MTC}}{RT} = & \frac{\mu_i^{JGM}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT} = -\ln f_i(T) - r_i \ln \left[ \frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+q/r} \right] + \ln \left[ \frac{x_i/r}{\tilde{v}-1+q/r} \right] - \ell_i \ln \left[ \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1+q/r} \right] \\
 & - \frac{P\tilde{v}v^* \delta_i}{RT} + \frac{\Psi(q/r)(q_i - r_i)}{(\tilde{v}-1+q/r)} + \Psi \sum_{a=1}^{ng} v_i^a Q^a \ln \left[ \frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+(q/r)\Xi^a} \right] \\
 & - \left( \frac{\Psi}{r} \right) \frac{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} x_i v_i^a Q^a \left[ \sum_{m=1}^{ng} v_i^m \Theta^{ma} Q^a - r_i \right]}{(\tilde{v}-1+(q/r)\Xi^a)}
 \end{aligned} \quad (3.24)$$

na qual

$$\delta_i = \frac{r_i(v^* - v_i^*)}{r \cdot v^*} \quad (3.25)$$

$$v^* = \sum_{i=1}^{nc} \varphi_i v_i^* \quad (3.26)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{nc} r_j x_j} \quad (3.27)$$

$$\Xi^a = \sum_{m=1}^{ng} \frac{\sum_{i=1}^{nc} v_i^m x_i Q^m}{q} \Theta^{ma} \quad (3.28)$$

$$q = \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{a=1}^{ng} v_i^a Q^a \quad (3.29)$$

$$\Theta^{ma} = \exp \left[ -\frac{u^{ma}}{RT} \right] \quad (3.30)$$

Na Eq. (3.30),  $u^{ma}$  é a energia de interação entre regiões  $m$  e  $a$ , dada por:

$$\frac{u^{ma}}{R} = \frac{u_0^{ma}}{R} \left( 1 + \frac{B^{ma}}{T} \right) \quad (3.31)$$

Os parâmetros  $r$  e  $Zq$  médios são definidos como:

$$r = \sum_{i=1}^{nc} r_i x_i \quad (3.32)$$

$$Zq = \sum_{i=1}^{nc} Zq_i x_i \quad (3.33)$$

Na Eq. (3.24), o potencial químico do gás ideal não é excluído do cálculo do potencial químico do componente  $i$ , uma vez que a utilização do  $(\Delta\mu_i^{MTC})$  permite contabilizar as interações atrativas, repulsivas e associativas. O potencial químico do gás ideal é definido por (Myers *et al.*, 2002):

$$\frac{\mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{x})}{RT} = -\ln f_i(T) - \ln \frac{RT}{v^*} - \frac{\delta_i}{r} \quad (3.34)$$

Para a determinação dos parâmetros geométricos de área ( $q_i$ ) e volume ( $r_i$ ) dos íons, Santos (2010) considerou o fator de não-linearidade igual a zero, a partir da Eq. (3.22), estabelecendo a seguinte relação entre os parâmetros:

$$r_i = \frac{\frac{Z_c q_i}{2} - 1}{\frac{Z_c}{2} - 1} \quad (3.35)$$

Entretanto, neste trabalho considera-se que o fator de não-linearidade para os solventes pode assumir valores diferentes de zero, caso  $r_i$  seja considerado como um parâmetro ajustável. Já para os íons, uma nova abordagem é proposta, com o intuito de relacionar os parâmetros geométricos ao diâmetro do íon, sendo esta uma propriedade mensurável e amplamente divulgada na literatura. Tal estratégia é semelhante à adotada por Abrams e Prausnitz (1975), pois os parâmetros são determinados relacionando a área e o volume de um íon aos de um segmento padrão. Admitindo-se que os íons sejam esféricos, tem-se:

$$r_i = \frac{V_i}{V^*} = \frac{\frac{4\pi}{3} R_i^3}{\frac{4\pi}{3} R^{*3}} = \left( \frac{R_i}{R^*} \right)^3 \quad (3.36)$$

$$q_i = \frac{A_i}{A^*} = \frac{4\pi R_i^2}{4\pi R^{*2}} = \left( \frac{R_i}{R^*} \right)^2 \quad (3.37)$$

em que  $R_i$  é o raio de um íon esférico  $i$ ,  $V_i$  é seu volume e  $A_i$  sua área superficial. As variáveis com um asterisco das Eqs. (3.36) e (3.37) correspondem às mesmas propriedades para uma célula do retículo, cuja forma também é esférica. Consequentemente, a partir das equações anteriores obtém-se a seguinte relação, para um íon esférico:

$$q_i = r_i^{2/3} \quad (3.38)$$

Substituindo-se a Eq. (3.38) na equação do fator de não-linearidade Eq. (3.22) obtém-se:

$$\ell_i = \left( \frac{z}{2} \right) (r_i - r_i^{2/3}) - (r_i - 1) \quad (3.39)$$

Desta maneira, o fator de não-linearidade fica dependente apenas do parâmetro de volume, o qual pode ser determinado a partir da razão entre o volume de um íon e o volume ocupado por 1 mol de células:

$$r_i = N_A \frac{V_i}{V^*} \quad (3.40)$$

na qual  $N_A$  é o número de Avogadro ( $6,0231 \times 10^{23}$ ). Substituindo-se o volume de uma espécie iônica na Eq. (3.40), obtém-se:

$$r_i = \frac{\pi}{6} \frac{N_A}{V^*} \sigma_i^3 \quad (3.41)$$

na qual  $\sigma_i$  é o diâmetro de um íon  $i$ . A nova abordagem permite que os parâmetros sejam calculados diretamente a partir do diâmetro iônico. Pelo fato de se considerar os íons como partículas esféricas, o parâmetro  $\ell_i$  assume valores diferentes de zero.

### 3.4. Contribuição de Solvatação (Equação de Born)

Na EdE Q-electrolattice, a variação da energia de Helmholtz necessária para descarregar e carregar um mol de íons em um sistema de volume e temperatura constantes é contabilizada pela equação de Born. No modelo de Born (Born, 1920), os íons são considerados como esferas rígidas imersas em um meio de constante dielétrica uniforme. Esta é a forma mais simples de se contabilizar a solvatação de íons por meio de um modelo primitivo. A variação da energia de Helmholtz necessária para descarregar um mol de íons no vácuo (gás ideal) e posteriormente carregá-los em um solvente dielétrico é dada pela equação de Born:

$$\Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (3.42)$$

em que  $e$  é a carga elementar,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $D$  é a constante dielétrica da solução,  $\sigma_i$  é o diâmetro do íon  $i$ , e  $Z_i$  é a valência do íon  $i$ . A dedução completa da equação de Born é apresentada em detalhes no Anexo A.

Muitos trabalhos apresentados no Capítulo 2 desconsideram o termo de Born em seus modelos. Entretanto, sua inclusão em uma equação de estado possibilita uma melhor descrição qualitativa do fenômeno de solvatação. Apesar de ser considerado um modelo

simples, porque ignora os tipos altamente específicos de interação soluto-solvente (como ligações de hidrogênio); é capaz de reproduzir a tendência universal de solvatação de íons em água (ou em outro solvente), relacionando unicamente constante dielétrica, diâmetro iônico e carga do íon (Anslyn e Dougherty, 2006).

A equação para a contribuição do termo de Born à pressão é obtida por meio da diferenciação da Eq. (3.42), obtendo-se:

$$\frac{\Delta P^{Born}}{RT} = -\frac{1}{4\pi D} \frac{N_a e^2}{\varepsilon_0 DRT} \left( \frac{\partial D}{\partial V} \right)_{T,n} \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (3.43)$$

Já a contribuição do termo de Born para o potencial químico é dado por:

$$\frac{\Delta \mu_i^{Born}(T, V, \mathbf{n})}{RT} = \frac{e^2 N_a}{4\pi \varepsilon_0 RT} \frac{Z_i^2}{\sigma_i} \left( \frac{1}{D} - 1 \right) - \left( \frac{\partial D}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} \frac{\alpha^2}{4\pi D} \sum_j \frac{n_j Z_j^2}{\sigma_j} \quad (3.44)$$

em que

$$\alpha^2 = \frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 DRT} \quad (3.45)$$

Uma vez que o termo de Born depende da constante dielétrica da solução (*D*), utiliza-se neste trabalho o modelo de Pottel (Giese *et al.*, 1970), cuja equação é apresentada por Zuo e Furst (1997), como:

$$D = 1 + (D_s - 1) \left[ \frac{1 - \xi_3''}{1 + (\xi_3'' / 2)} \right] \quad (3.46)$$

na qual

$$\xi_3'' = \frac{N_A \pi}{6} \sum_i^{ions} \frac{n_i (\sigma_i)^3}{V} \quad (3.47)$$

*D<sub>s</sub>* é a constante dielétrica do solvente é dada pela seguinte relação reportada por Zuo e Furst (1997):

$$D_s = d_1 + \frac{d_2}{T} + d_3 T + d_4 T^2 + d_5 T^3 \quad (3.48)$$

na qual, *T* é a temperatura em K e *d*<sub>1</sub> - *d*<sub>5</sub> são os parâmetros da equação, referentes ao solvente utilizado.

### 3.5. Contribuição de Longo Alcance (MSA)

Como mostrado no capítulo 2, são muitos os modelos presentes na literatura que tentam descrever as interações de longo alcance de espécies iônicas em uma solução. O modelo MSA é um deles, sendo bastante usado para tal finalidade. A equação parte da ideia do modelo primitivo, em que os íons são considerados esferas rígidas dispersas em um solvente dielétrico. A popularidade do modelo MSA se dá, em parte, pelo fato de sua solução ser analítica. Além disso, sua aplicação gera resultados satisfatórios para coeficiente de atividade a concentrações moderadas de íons, especialmente quando o diâmetro dessas espécies é ajustado na correlação dos dados experimentais.

Santos (2010), no desenvolvimento da EdE electrolattice, optou por não usar o modelo original da equação MSA, uma vez que sua solução depende de processos iterativos. Semelhantemente à equação desenvolvida por Myers *et al.* (2002), fez-se o uso de uma aproximação da equação MSA desenvolvida por Harvey *et al.* (1988), a qual considera um diâmetro médio efetivo para todos os íons em solução. Neste trabalho, o termo usado anteriormente é substituído por uma versão mais completa do modelo MSA de Blum (1988). As equações do termo explícito MSA são apresentadas a seguir:

$$\Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n}) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 D} \sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{VRT\Gamma^3}{3\pi N_A} \quad (3.49)$$

em que

$$\Gamma = \frac{\alpha}{2} \left[ \sum_{i=\text{ions}} \frac{n_i N_a}{V} \left( \frac{Z_i}{1 + \sigma_i \Gamma_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.50)$$

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2\sigma_{\text{mix}}} \left[ \left( 1 + 2\alpha\sigma_{\text{mix}} \left( \sum_{i=\text{ions}} \frac{n_i N_a}{V} Z_i^2 \right)^{1/2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (3.51)$$

$$\sigma_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=\text{ions}} n_i \sigma_i Z_i^2}{\sum_{i=\text{ions}} n_i Z_i^2} \quad (3.52)$$

$$\alpha = \left( \frac{e^2 N_a}{\epsilon_0 D R T} \right)^{1/2} \quad (3.53)$$

na qual  $D$  é a constante dielétrica definida pela Eq. (3.46).

### 3.6. Propriedades Termodinâmicas de Soluções Eletrolíticas

Nesta seção, são apresentadas as equações para a determinação das propriedades termodinâmicas do coeficiente de atividade médio iônico e coeficiente osmótico de soluções eletrolíticas, bem como, os diferentes estados de referência para soluções eletrolíticas.

Considerando uma solução eletrolítica formada por um solvente volátil “S” e um soluto não volátil “AB”, o qual pode dissociar-se nas espécies “A” e “B” ou manter-se na forma neutra original, a energia de Gibbs da solução é dada por:

$$G = n_S \bar{G}_S + n_{AB} \bar{G}_{AB} + n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B \quad (3.54)$$

em que  $n_S$  é o número de mols do solvente,  $n_{AB}$  é o número de mols do eletrólito não dissociado e  $\bar{G}_i$  é a energia de Gibbs parcial molar das espécies  $i$ , a qual pode ser escrita como:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (3.55)$$

Uma vez que a energia de Gibbs parcial molar é igual ao potencial químico da espécie  $i$  por definição, é interessante determinar sua variação em relação à composição do sistema. Geralmente, expressa-se tal propriedade como a diferença entre valores absolutos e aqueles especificados por um estado padrão. Para o caso do solvente, o estado padrão pode ser escolhido considerando o líquido puro a temperatura do sistema e pressão de 1 bar. Já para os eletrólitos, geralmente, não é comum encontrá-los no estado líquido a condições ambientes. Conseqüentemente, a utilização de um sal líquido puro como estado de referência não é conveniente. Em substituição, prefere-se a utilização de uma solução ideal hipotética de concentração 1 mol L<sup>-1</sup> de solução ou 1 mol kg<sup>-1</sup> de solvente. A utilização da molalidade é mais apropriada, pois ao contrário da concentração, esta propriedade é independente do volume da solução.

Para o caso de soluções eletrolíticas é possível utilizar quatro estados padrão diferentes para o cálculo do potencial químico, sendo eles (Myers, 2005):

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = \tilde{\mu}_i^x(T, P) + RT \ln \left[ x_i \gamma_i^x(T, P, \mathbf{n}) \right] \quad (3.56)$$

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = \tilde{\mu}_i^m(T, P) + RT \ln \left[ \frac{m_i \gamma_i^m(T, P, \mathbf{n})}{m^\theta} \right] \quad (3.57)$$

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = \tilde{\mu}_i^c(T, P) + RT \ln \left[ \frac{c_i \gamma_i^c(T, P, \mathbf{n})}{c^\theta} \right] \quad (3.58)$$

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = \tilde{\mu}_i^S(T, P) + RT \ln \left[ x_i \gamma_i^S(T, P, \mathbf{n}) \right] \quad (3.59)$$

na qual  $\tilde{\mu}_i^x$  é o estado padrão do potencial químico para uma solução do componente  $i$  puro ( $x_i = 1$ ),  $\tilde{\mu}_i^m$  é o estado padrão do potencial químico de uma solução ideal hipotética contendo 1 mol do componente  $i$  por kg de solvente,  $\tilde{\mu}_i^c$  é o estado padrão do potencial químico de uma solução ideal hipotética contendo 1 mol do componente  $i$  por litro de solução e  $\tilde{\mu}_i^S$  é o potencial químico do solvente puro. O estado padrão para a molalidade e concentração são dados por  $m^\theta = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  e  $c^\theta = 1 \text{ mol L}^{-1}$ . Outros termos são definidos como:  $\gamma_i^x$  coeficiente de atividade baseado na fração molar;  $\gamma_i^m$  coeficiente de atividade baseado na escala molal e  $\gamma_i^c$  coeficiente de atividade baseado na escala de concentração.

Neste trabalho, preferiu-se a utilização do estado padrão baseado na molalidade dos componentes da solução. Assim, o potencial químico padrão pode ser reescrito a partir da Eq. (3.56) da seguinte maneira:

$$\tilde{\mu}_i^m(T, P) = \lim_{m_i \rightarrow 0} \left( \mu_i(T, P, \mathbf{n}) - RT \ln \left( \frac{m_i}{m^\theta} \right) \right) \quad (3.60)$$

O coeficiente de atividade para este estado padrão é apresentado a seguir:

$$\ln \gamma_i^m(T, P, \mathbf{n}) = \frac{\mu_i(T, P, \mathbf{n})}{RT} - \ln \left( \frac{m_i}{m^\theta} \right) - \lim_{m_i \rightarrow 0} \left[ \frac{\mu_i(T, P, \mathbf{n})}{RT} - \ln \left( \frac{m_i}{m^\theta} \right) \right] \quad (3.61)$$

Embora o coeficiente de atividade possa ser calculado diretamente por meio da EdE Q-electrolattice, por meio da equação anterior, o cálculo envolve um limite no qual a fração molar tende a zero. Um método mais simples baseia-se na utilização do coeficiente de fugacidade para o cálculo do potencial químico, como:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = RT \ln \phi_i(T, P, \mathbf{n}) + \tilde{\mu}_i^{IG}(T, P) + RT \ln x_i \quad (3.62)$$

na qual o potencial químico da mistura de gases ideais é escrito como:

$$\mu_i^{IGM} = \tilde{\mu}_i^{IG}(T, P) + RT \ln x_i \quad (3.63)$$

Substituindo a Eq. (3.62) em (3.61) obtém-se a equação para o coeficiente de atividade:

$$\gamma_i^m(T, P, \mathbf{n}) = x_s \left[ \frac{\phi_i(T, P, \mathbf{n})}{\phi_i(T, P, x_s = 1)} \right] \quad (3.64)$$

em que  $x_s$  é a fração molar do solvente, dada por:

$$x_s = \left( \frac{1}{1 + \nu m M_s} \right) \quad (3.65)$$

na qual  $\nu$  é a soma dos coeficientes estequiométricos do cátion e ânion para uma molécula de sal,  $m$  é a molalidade em mol kg<sup>-1</sup> de solvente e  $M_s$  é a massa molar do solvente em kg mol<sup>-1</sup>. Para soluções contendo múltiplos sais, a fração molar do solvente é calculada por:

$$x_s = \left( \frac{1}{1 + M_s \sum_j \nu_j m_j} \right) \quad (3.66)$$

em que o somatório é sobre todos os diferentes sais presentes na solução.

Apesar de alguns autores admitirem ser possível a obtenção experimental do coeficiente de atividade iônico individual (Rodil *et al.*, 2009), neste trabalho considera-se uma média, ou seja o coeficiente de atividade médio iônico em base molal, representado por:

$$\gamma_{\pm}^m = \left[ \left( \gamma_+^m \right)^{\nu_+} \left( \gamma_-^m \right)^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu}} \quad (3.67)$$

De acordo com Myers (2005) outra propriedade termodinâmica que pode ser obtida por meio de uma equação de estado é o coeficiente osmótico. Essa propriedade mede os desvios em relação ao comportamento ideal do solvente, e é definido como:

$$\Phi(T, P, \mathbf{n}) = \frac{\Pi}{\Pi^{ideal}} \quad (3.68)$$

na qual  $\Pi$  é a pressão osmótica da solução e  $\Pi^{ideal}$  é a pressão osmótica de um solução ideal de mesma concentração. A pressão osmótica é calculada por meio da seguinte equação:

$$\Pi = -\frac{RT}{\underline{V}_s} \ln a_s \quad (3.69)$$

na qual  $\underline{V}_s$  é o volume molar do solvente puro e  $a_s$  é a atividade do solvente na solução eletrolítica. A atividade do solvente é calculada por meio da razão de fugacidades, como:

$$a_s(T, P, \mathbf{n}) = \frac{\bar{f}_s(T, P, \mathbf{n})}{f_s^{puro}(T, P)} \quad (3.70)$$

na qual  $f_s^{puro}$  e  $\bar{f}_s$  representam a fugacidade do solvente puro e da solução eletrolítica, respectivamente.

No caso de uma solução ideal, a atividade do solvente é igual a sua fração molar, assim, a Eq. (3.69) pode ser reescrita para a solução ideal:

$$\Pi^{ideal} = -\frac{RT}{\underline{V}_s} \ln x_s \quad (3.71)$$

A fração molar do solvente para soluções contendo apenas um sal dissolvido é representada pela Eq. (3.65), a qual pode ser substituída na Eq. (3.71) para obter:

$$\Pi^{ideal} = -\frac{RT}{\underline{V}_s} \ln \left( \frac{1}{1 + vmM_s} \right) \approx \frac{RTvmM_s}{\underline{V}_s} \quad (3.72)$$

Se os valores de  $x_s$  tendem à unidade, a molalidade da solução tende a zero. Desta maneira, a equação anterior aproxima linearmente o valor da pressão osmótica ideal. Substituindo as Eqs. (3.69) e (3.72) na Eq. (3.68), obtém-se:

$$\Phi(T, P, \mathbf{n}) = -\frac{\ln a_s(T, P, \mathbf{n})}{vmM_s} \quad (3.73)$$

Para o coeficiente osmótico calculado para uma solução contendo múltiplos sais, use-se a seguinte equação:

$$\Phi(T, P, \mathbf{n}) = -\frac{\ln a_s(T, P, \mathbf{n})}{M_s \sum_j v_j m_j} \quad (3.74)$$

### 3.7. A Família de Equações de Estado Electrolattice

A equação de estado (EdE) Q-electrolattice proposta neste trabalho corresponde à segunda equação desenvolvida na família de modelos “electrolattice”. É importante ressaltar que todas as equações pertencentes a este grupo possuem como objetivo comum estender o modelo MTC às soluções contendo eletrólitos. Esta extensão é feita por meio da contabilização de dois termos, sendo o primeiro referente à Born e o segundo referente à MSA. A ideia original da extensão do modelo MTC foi proposta por Santos (2010), em sua tese de doutorado. Naquele trabalho, o autor modificou a versão original da equação MTC, proposta por Mattedi *et al.* (1998), considerando uma estratégia alternativa para minimizar a quantidade de parâmetros utilizados na caracterização de solventes polares e apolares.

Apesar de haver, até o momento, somente duas equações pertencentes à família “electrolattice”, o modelo electrolattice foi utilizado e modificado por Zuber *et al.* (2013), empregando-se abordagens distintas daquelas propostas por Santos (2010). Os autores propuseram uma modificação na metodologia de determinação dos parâmetros das soluções eletrolíticas. Com isso, os parâmetros que anteriormente eram determinados por meio da estratégia específica ao sal, passaram a ser obtidos por meio da estratégia específica ao íon<sup>VI</sup>. Além disso, os autores consideraram uma forma alternativa de contabilização dos parâmetros de área e de superfície dos íons, que permitiu relacioná-los diretamente ao valor do diâmetro iônico.

Em relação ao modelo electrolattice, a EdE Q-electrolattice considera uma versão mais completa para o termo MSA (Eq. (3.49)). Além disso, o número de parâmetros referentes aos solventes puros passou de seis para sete, a fim de se desprezar a nulidade do fator de linearidade ( $\ell_i$ ) imposta anteriormente por Santos (2010). Desta maneira, o parâmetro  $r_i$  do solvente, que era calculado por meio da Eq. (3.35), passou a ser estimado, neste trabalho. Por fim, o diâmetro iônico, que possuía um valor fixo<sup>VII</sup> em Zuber *et al.* (2013), é considerado como ajustável no modelo Q-electrolattice.

A **Tabela 3–1** apresenta as diferenças básicas na estrutura dos modelos da família “electrolattice”, bem como nas metodologias empregadas pelos trabalhos de Santos (2010) e Zuber *et al.* (2013), em comparação às propostas deste trabalho.

<sup>VI</sup> Detalhes adicionais sobre as metodologias de estimação de parâmetros de soluções eletrolíticas – estratégia específica ao sal e estratégia específica ao íon – são apresentadas no Capítulo 4.

<sup>VII</sup> Naquele trabalho, os valores dos diâmetros iônicos foram obtidos de Marcus (1988).

**Tabela 3–1.** Comparações entre a estrutura dos modelos electrolattice e Q-electrolattice e as metodologias empregadas por Santos (2010), Zuber et al. (2013) e o presente trabalho

Critério	EdE electrolattice Santos (2010)	EdE electrolattice Zuber <i>et al.</i> (2013)	EdE Q-electrolattice (Presente trabalho)
Termo MSA empregado	Simplificado	Simplificado	Completo
Número de parâmetros para solventes polares	Seis	Seis	Sete
Fator de linearidade ( $\ell_i$ ) para solventes e solutos	Igual à zero	Igual à zero	Diferente de zero
Estratégia de estimação de sistemas eletrolíticos	Específica ao sal	Específica ao sal / Específica ao íon	Específica ao íon
Número de parâmetros para soluções eletrolíticas	Quatro parâmetros por sal	Dois parâmetros por sal / Um parâmetro por íon	Dois parâmetros por íon
Diâmetro iônico	Ajustado (para o sal)	Fixo	Ajustado
Parâmetros de área e de geometria dos íons	Ajustado e calculado	Calculado via dependência com diâmetro (Eqs. (3.36) e (3.37))	Calculado via dependência com diâmetro (Eqs. (3.36) e (3.37))

## Capítulo 4.

# Metodologia de Estimação dos Parâmetros da Equação de Estado Q-electrolattice

### 4.1. Introdução

Como apresentado no capítulo anterior, a equação Q-electrolattice possui um grande número de parâmetros ajustáveis utilizados para representar soluções eletrolíticas. A fim de se facilitar a determinação destes parâmetros, é conveniente aplicar ao modelo algumas restrições, as quais permitem reduzir o número de parâmetros ajustáveis. Neste capítulo, essas hipóteses são apresentadas em detalhes. Na seção 4.2, o procedimento para a determinação dos parâmetros pertinentes ao solvente é apresentado. Já as seções 4.3 e 4.4 referem-se à aplicação de algumas hipóteses nos parâmetros referentes às soluções eletrolíticas aquosas e não aquosas. A seção 4.5 apresenta a metodologia empregada na execução dos cálculos utilizando tanto o suplemento do Excel<sup>®</sup>, o qual corresponde a um pacote de equações denominado de XSEOS (*Excess Gibbs Free Energy Models and Equations of State*), quanto o programa desenvolvido em linguagem Fortran. Além disso, é apresentado detalhadamente o procedimento empregado na obtenção dos parâmetros ajustáveis das soluções eletrolíticas aquosas e não aquosas via ferramenta Solver do Excel<sup>®</sup>, com os métodos *Evolutionary* e GRG (*Generalized Reduced Gradient*).

Devido ao grande tempo despendido na determinação dos parâmetros iônicos de grupos compostos por diversos sais, via Excel<sup>®</sup>, a seção 4.6 apresenta o desenvolvimento de um programa em Fortran capaz de empregar computação paralela na estimação de parâmetros. Para isso, duas opções são apresentadas: a primeira considera o algoritmo Nelder-Mead convencional associado ao cálculo paralelo da função objetivo (SSPO – *sequential simplex with parallel objective function*); a segunda considera o algoritmo Nelder-Mead em paralelo associado ao cálculo sequencial da função objetivo (PSSO – *parallel simplex with sequential objective function*). O desempenho destas duas estratégias é avaliado em comparação à aplicação em três diferentes problemas de estimação de parâmetros, apresentados nas seções 4.6.1-3. Por fim, na seção 4.6.4, uma conclusão a cerca das duas estratégias de estimação de parâmetros usando computação paralela é apresentada.

## 4.2. Parâmetros dos Solventes

A modelagem de propriedades termodinâmicas de soluções contendo eletrólitos consiste na correlação de dados experimentais por meio de uma equação de estado. Neste procedimento, são determinados os parâmetros da equação específicos à solução analisada. Os parâmetros são obtidos por meio de métodos matemáticos iterativos que minimizam uma função objetivo, a qual compara os valores calculados pela equação e os experimentais, obtendo-se o desvio entre as duas grandezas. Por conveniência, determinam-se inicialmente os parâmetros do solvente puro, porque à medida que a quantidade de eletrólitos diminui, a solução eletrolítica tende a apresentar características semelhantes àsquelas do solvente. Logo, descrever adequadamente o comportamento do solvente é um importante passo para o sucesso da modelagem de soluções eletrolíticas.

Quando a EdE Q-electrolattice é usada para descrever o comportamento de um solvente puro, os termos de Born e MSA são anulados devido à ausência de solutos. Desta maneira, o único termo responsável por caracterizar o solvente é o proveniente da EdE MTC. Neste caso, os parâmetros ajustáveis determinados para EdE MTC são os mesmos usados na equação Q-electrolattice.

Assim como no modelo MTC apresentado por Santos (2010), as moléculas de solventes polares possuem três regiões distintas, sendo uma doadora de elétrons ( $\alpha$ ), outra receptora de elétrons ( $\beta$ ) e uma região de dispersão ( $D$ ) (Ehlker e Pfennig, 2002). No modelo Q-electrolattice, as interações de curto alcance entre moléculas do solvente são contabilizadas, como apresentado no Capítulo 3, por meio da Eq. (3.31), e ocorrem de duas maneiras distintas, dependendo de quais regiões interagem: (a) ligações de hidrogênio decorrentes da interação entre regiões do tipo  $\alpha$ - $\beta$ ; e (b) interações de dispersão formadas pelo contato das regiões  $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\alpha$ - $D$ ,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $D$  e  $D$ - $D$ .

No caso do solvente puro, as ligações de hidrogênio são consideradas independentes da temperatura (Santos, 2010). Assim, o parâmetro  $B^{ma}$  da Eq. (3.31) para as regiões  $\alpha$  e  $\beta$  é considerado nulo:

$$B^{\alpha-\beta} = 0 \quad (4.1)$$

Logo, as ligações de hidrogênio entre as moléculas do solvente puro são contabilizadas pelo parâmetro:

$$\frac{u^{\alpha-\beta}}{R} = \frac{u_0^{\alpha-\beta}}{R} \quad (4.2)$$

Já as interações de dispersão são consideradas dependentes da temperatura e possuem valor numericamente igual para o parâmetro  $B$  (Santos, 2010), sendo:

$$B^{\alpha-\alpha} = B^{\alpha-D} = B^{\beta-\beta} = B^{\beta-D} = B^{D-D} \quad (4.3)$$

As interações de dispersão para o solvente puro são contabilizadas por:

$$\frac{u^{D-D}}{R} = \frac{u_0^{D-D}}{R} \left( 1 + \frac{B^{D-D}}{T} \right) \quad (4.4)$$

em que:

$$\frac{u_0^{D-D}}{R} = \frac{u_0^{\alpha-\alpha}}{R} = \frac{u_0^{\alpha-D}}{R} = \frac{u_0^{\beta-\beta}}{R} = \frac{u_0^{\beta-D}}{R} \quad (4.5)$$

Desta forma, sete parâmetros ajustáveis são usados para descrever o comportamento do solvente puro: parâmetros de interação de ligações de hidrogênio ( $u_0^{\alpha-\beta}/R$ ) e dispersão ( $u_0^{D-D}/R$ ), parâmetro de dispersão dependente da temperatura ( $B^{D-D}$ ) e parâmetros de área superficial ( $Q^\alpha$ ,  $Q^\beta$  e  $Q^D$ ) da molécula de solvente e o parâmetro de volume do solvente ( $r$ ).

Os parâmetros dos solventes são determinados correlacionando-se dados experimentais de pressão de vapor na saturação e densidade da fase líquida, em condições especificadas para cada solvente. A função objetivo ( $OF_1$ ) a ser minimizada na obtenção dos parâmetros é apresentada a seguir:

$$OF_1 = \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\rho_i^{exp}} \right)^2 \quad (4.6)$$

na qual  $P_i^{calc}$  e  $\rho_i^{calc}$  correspondem ao valores calculados da pressão de vapor e densidade da fase líquida;  $P_i^{exp}$  e  $\rho_i^{exp}$  correspondem aos valores experimentais e  $Np$  é o número de pontos utilizados de cada propriedade.

### 4.3. Parâmetros dos Eletrólitos em Solução

Quando um sal proveniente de um ácido forte e uma base forte é colocado em um solvente, sua dissociação é praticamente completa formando duas espécies iônicas. O solvente (S), o cátion (C) e o ânion (A) são responsáveis por caracterizar a solução. Neste trabalho, todas as soluções eletrolíticas são constituídas por essas três espécies. Uma vez que os íons estão dispersos no solvente, as interações de curto alcance contabilizadas pela EdE Q-electrolattice, são: interação do cátion com as diferentes regiões da molécula de água (C- $\alpha$ , C- $\beta$  e C-D), interação do ânion com o solvente (A- $\alpha$ , A- $\beta$  e A-D), e por fim, as interações entre espécies iônicas de mesma carga (A-A e C-C) e cargas opostas (C-A).

No total, a equação Q-electrolattice apresenta 18 parâmetros ajustáveis para descrever os eletrólitos em solução, sendo 9 referentes ao termo ( $u_0^{ma}/R$ ) e outros 9 referentes ao termo ( $B^{ma}$ ). Esta quantidade de variáveis pode ser convenientemente reduzida pela consideração de algumas simplificações, a fim de se descrever o comportamento da solução por meio da menor quantidade de parâmetros possível.

A primeira simplificação assume que as interações entre as diferentes regiões da molécula de água e um mesmo íon são consideradas iguais (Zuber *et al.*, 2013):

$$\frac{u_0^{\alpha-C}}{R} = \frac{u_0^{\beta-C}}{R} = \frac{u_0^{D-C}}{R} = \frac{u_0^{\text{Solvente-C}}}{R} \quad (4.7)$$

$$\frac{u_0^{\alpha-A}}{R} = \frac{u_0^{\beta-A}}{R} = \frac{u_0^{D-A}}{R} = \frac{u_0^{\text{Solvente-A}}}{R} \quad (4.8)$$

Além disso, tais interações são consideradas independentes da temperatura. Sendo assim, o termo  $B^{ma}$  pode ser anulado (Santos, 2010):

$$B^{\alpha-C} = B^{\beta-C} = B^{D-C} = B^{\alpha-A} = B^{\beta-A} = B^{D-A} = 0 \quad (4.9)$$

Com relação às espécies iônicas, é possível considerar que a interação entre íons de cargas semelhantes é nula devido à força de repulsão existente (Zuo *et al.*, 2000), logo:

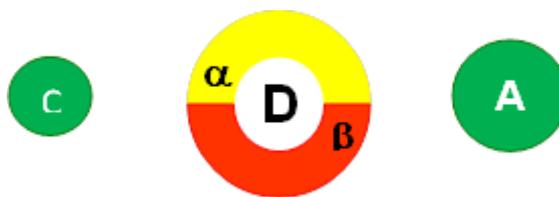
$$\frac{u^{A-A}}{R} = \frac{u^{C-C}}{R} = 0 \quad (4.10)$$

De acordo com Lee e Kim (2009), é possível desconsiderar as interações de curto alcance entre espécies de cargas diferentes em solução, assim:

$$\frac{u^{A-C}}{R} = \frac{u^{C-A}}{R} = 0 \quad (4.11)$$

Consequentemente, após as simplificações, cada íon passa a ter apenas um parâmetro ajustável do tipo interação solvente-íon.

A **Figura 4.1** apresenta um desenho ilustrativo para a representação da molécula de um solvente polar, incluindo as regiões doadora de elétrons ( $\alpha$ ), receptora de elétrons ( $\beta$ ) e de dispersão ( $D$ ), bem como um cátion (C) e um ânion (A).



**Figura 4.1:** Ilustração esquemática de representação de um cátion (C) (à esquerda), de uma molécula de solvente polar, com suas regiões  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $D$  (ao centro) e de um ânion (A) (à direita).

A **Figura 4.2** apresenta de maneira esquemática os principais parâmetros de interação binária entre as diferentes regiões de uma molécula de solvente polar, um cátion e um ânion, bem como as hipóteses de simplificação apresentadas nas seções 4.2 e 4.3. A interseção entre uma linha e uma coluna do diagrama corresponde à interação específica das duas espécies identificadas. Cada uma das cores apresentadas no diagrama refere-se a um valor de intensidade para uma dada interação binária. A presença da mesma cor em diferentes tipos de interação está relacionada com as simplificações impostas ao modelo Q-electrolattice. Desta maneira, a cor amarela representa as ligações de hidrogênio resultantes da interação da região  $\alpha$  de uma molécula de solvente com a região  $\beta$  de outra molécula do mesmo solvente. A simplificação imposta neste tipo de interação binária corresponde à Eq. (4.2). Já a cor azul representa as interações de dispersão, que são obtidas por meio da interação entre as demais regiões da molécula de solvente, como arbitrado pela Eq. (4.5). Uma vez que as interações de dispersão são dependentes da temperatura, como apresentado na Eq. (4.3), identificou-se a contabilização deste parâmetro com o símbolo (T). A interação de todas as regiões de uma molécula de solvente com um cátion foi identificada pela cor vermelha, como apresentado pela Eq. (4.7). As interações entre as diferentes regiões de uma molécula de solvente e um ânion possuem intensidades iguais, porém, diferem do valor da intensidade da interação

solvente-cátion. Desta maneira, identificou-se a restrição imposta pela Eq. (4.8) e este tipo de interação com a cor verde. Por fim, uma vez que as Eqs. (4.10) e (4.11) negligenciam quaisquer interações entre as espécies iônicas no modelo Q-electrolattice, tais interações foram identificadas com a cor roxa e o símbolo (0).

	Região $\alpha$	Região $\beta$	Região $D$	Cátion	Ânion
Região $\alpha$	(T)		(T)		
Região $\beta$		(T)	(T)		
Região $D$	(T)	(T)	(T)		
Cátion				(0)	(0)
Ânion				(0)	(0)

**Figura 4.2:** Diagrama esquemático de representação das interações entre as diferentes regiões da molécula de um solvente polar, um cátion e um ânion. As diferentes cores representam intensidades distintas para um determinado grupo de interações. O símbolo (T) identifica que a interação é dependente da temperatura. O símbolo (0) indica que aquela interação pode ser negligenciada.

#### 4.4. Estratégia de Estimação dos Parâmetros das Soluções Eletrolíticas Aquosas e Não Aquosas

Zuber *et al.* (2013) utilizaram duas estratégias de estimação na obtenção dos parâmetros ajustáveis da EdE electrolattice relativos às soluções eletrolíticas. Em ambas as estratégias, os parâmetros de interação solvente-cátion ou solvente-ânion são determinados utilizando-se a regressão de propriedades termodinâmicas de uma solução contendo um único solvente e um único sal, cujas espécies estão dissociadas em um cátion e um ânion. Na estratégia específica ao sal (EES) os parâmetros de interação são determinados considerando-se as interações solvente-cátion e solvente-ânion. Esta forma de obtenção dos parâmetros permite que a interação solvente-íon possa assumir valores diferentes, dependendo do sal que o íon é proveniente. Desta maneira, a intensidade da interação solvente-íon fica diretamente relacionada ao eletrólito (sal).

Um exemplo genérico pode ser dado quando uma solução aquosa de KCl é analisada. Para este sal, dois parâmetros são determinados, um referente à interação entre a água e o

cátion  $K^+$  e outro referente à interação da água com ânion  $Cl^-$ . Caso outra solução eletrolítica aquosa composta por  $KBr$  seja analisada, considerando-se a estratégia específica ao sal, o parâmetro de interação água- $K^+$  desta solução pode ter valor numérico diferente daquele encontrado para a solução de  $KCl$ . Apesar da interação água- $K^+$  ser fisicamente a mesma em ambas as soluções, esta estratégia não exige que seus valores numéricos sejam idênticos. Desta maneira, os parâmetros ficam exclusivamente relacionados ao sal analisado. Procedimento semelhante pode se repetir para soluções que possuam ânions semelhantes.

Na estratégia específica ao íon (EEI), os parâmetros de interação são determinados considerando-se a presença do íon em diferentes soluções. Esta característica torna tal estratégia mais complexa que a anterior, pois dados experimentais de diferentes soluções são utilizados simultaneamente para a correlação.

Held *et al.* (2008) apresentaram um procedimento para a determinação de parâmetros específicos a íons. Este procedimento sugere, inicialmente, a formação um grupo de sais constituídos por certos cátions e ânions. A formação deste grupo depende da disponibilidade dos dados experimentais e da natureza dos sais, sendo favorável a utilização de sais 1:1. Considerando-se outros grupos, é possível estender a obtenção dos parâmetros de interação para quaisquer espécies, fixando-se os valores de íons já determinados em outros grupos e calculando-se para os novos.

Fundamentado nesta ideia, Zuber *et al.* (2013) consideram inicialmente um grupo composto por três cátions e três ânions:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ . Para a primeira correlação são utilizados dados experimentais de nove soluções aquosas:  $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaI$ ,  $KCl$ ,  $KBr$  e  $KI$ . Considera-se, no método EEI, que o parâmetro de interação entre o cátion sódio e a água é obtido por meio de três soluções aquosas contendo  $NaCl$ ,  $NaBr$  e  $NaI$ , respectivamente. Em todas elas, o valor do parâmetro é idêntico. Tal característica é aplicada de maneira semelhante aos outros íons, correlacionando-os com seus respectivos sais. Desta maneira, seis parâmetros ajustáveis são determinados, cada qual referente a um íon.

Apesar de a EES apresentar resultados mais acurados para as propriedades termodinâmicas estudadas, como reportado por Zuber *et al.* (2013), a EEI fornece uma descrição fisicamente mais adequada da interação solvente-íon, pelo fato da intensidade desta interação ser invariante em relação ao sal utilizado. Além disso, a EEI favorece a aplicação a sistemas que contêm múltiplos sais, uma vez que os parâmetros solvente-íon podem ser combinados a fim de caracterizar todos os sais presentes neste tipo de solução. Com isso, neste trabalho preferiu-se a aplicação da EEI tanto para a descrição de sistemas eletrolíticos aquosos quanto de sistemas não-aquosos.

No caso dos sistemas eletrolítico aquosos, 78 sistemas formados por um único sal são estudados. No total, estes sistemas são constituídos de 10 cátions ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ ) e 9 ânions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ). A aplicação simultânea dos 78 sistemas eletrolíticos aquosos é inviável, devido às limitações de tempo e de computador. Para isso, preferiu-se dividir as soluções aquosas em 14 grupos, levando-se em consideração íons similares, como mostrado na **Figura 4.3**. A primeira estimação de parâmetros foi executada utilizando-se um grupo semelhante àquele proposto por Zuber *et al.* (2013), o qual é composto por 9 soluções aquosas contendo um sal cada uma ( $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaI$ ,  $KCl$ ,  $KBr$  e  $KI$ ). Neste conjunto de soluções eletrolíticas, denominado de grupo 1, 12 parâmetros ajustáveis são determinados (6 parâmetros de interação água-íon e 6 diâmetros iônicos) para os seguintes íons:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ .

Nos grupos 2 a 7 são determinados os diâmetros iônicos e os parâmetros de interação entre a água e os cátions  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^{2+}$ ,  $Rb^+$  e  $Mn^{2+}$ , respectivamente. Para isso, consideram-se como fixos os parâmetros dos ânions  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$  obtidos anteriormente no grupo 1. Na obtenção dos parâmetros ajustáveis dos grupos 2 a 7 foram utilizados dados experimentais de soluções aquosas de  $BaCl_2$ ,  $BaBr_2$  e  $BaI_2$  para o grupo 2;  $CaCl_2$ ,  $CaBr_2$  e  $CaI_2$  para o grupo 3;  $SrCl_2$ ,  $SrBr_2$  e  $SrI_2$  para o grupo 4;  $CsCl_2$ ,  $CsBr_2$  e  $CsI_2$  para o grupo 5;  $RbCl$ ,  $RbBr$  e  $RbI$  para o grupo 6 e  $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$  e  $MgI_2$  para o grupo 7.

Nos grupos 8 a 13 são determinados os diâmetros iônicos e os parâmetros de interação entre a água e os ânions  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $OH^-$ , respectivamente. Para isso, consideram-se como fixos os parâmetros dos cátions obtidos anteriormente nos grupos 1 a 7. Na obtenção dos parâmetros ajustáveis dos grupos 8 a 13 foram utilizados dados experimentais de soluções aquosas de  $NaF$ ,  $KF$ ,  $RbF$  e  $CsF$  para o grupo 8;  $LiNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $RbNO_3$ ,  $CsNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$  e  $Ba(NO_3)_2$  para o grupo 9;  $LiClO_3$ ,  $NaClO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $RbClO_3$ ,  $CsClO_3$ ,  $Mg(ClO_3)_2$ ,  $Ca(ClO_3)_2$ ,  $Sr(ClO_3)_2$  e  $Ba(ClO_3)_2$  para o grupo 10;  $LiClO_4$ ,  $NaClO_4$ ,  $KClO_4$ ,  $RbClO_4$ ,  $CsClO_4$ ,  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $Ca(ClO_4)_2$ ,  $Sr(ClO_4)_2$  e  $Ba(ClO_4)_2$  para o grupo 11;  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Rb_2SO_4$ ,  $Cs_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$  e  $SrSO_4$  para o grupo 12 e  $LiOH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $RbOH$ ,  $CsOH$  e  $Ba(OH)_2$  para o grupo 13.

Por fim, no grupo 14 são determinados o diâmetro iônico e a interação entre a água e o cátion  $H^+$ . Para isso, consideram-se como fixos os parâmetros dos ânions  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$  e  $ClO_4^-$  obtidos anteriormente. Na obtenção dos parâmetros ajustáveis do grupo 14 foram utilizados dados experimentais de soluções aquosas de  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_3$  e  $HClO_4$ .

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>				
Li <sup>+</sup>		1			9	10	11	12	13				
Na <sup>+</sup>													
K <sup>+</sup>	8												
Rb <sup>+</sup>		6											
Cs <sup>+</sup>		5											
Mg <sup>2+</sup>		7											
Ca <sup>2+</sup>		3											
Sr <sup>2+</sup>		4											
Ba <sup>2+</sup>		2											
H <sup>+</sup>		14											

**Figura 4.3:** Diagrama esquemático de representação dos grupos de sais, para sistemas aquosos, utilizando a estratégia de estimação específica aos íons.

A obtenção dos parâmetros das soluções eletrolíticas aquosas é feita por meio da correlação de dados experimentais de coeficiente de atividade médio iônico (a 298,15 K e diferentes molalidades) e de densidade da fase líquida (a diferentes temperaturas e molalidades), usando a seguinte função objetivo:

$$OF_2 = \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{\gamma_{\pm i}^{calc} - \gamma_{\pm i}^{exp}}{\gamma_{\pm i}^{calc}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\rho_i^{calc}} \right)^2 \quad (4.12)$$

na qual  $\gamma_{\pm i}^{calc}$  e  $\rho_i^{calc}$  correspondem aos valores calculados do coeficiente de atividade médio iônico da densidade da fase líquida;  $\gamma_{\pm i}^{exp}$  e  $\rho_i^{exp}$  correspondem aos valores experimentais e  $Np$  é o número de pontos utilizados de cada propriedade.

Procedimento semelhante é usado para determinação dos parâmetros ajustáveis de soluções eletrolíticas não aquosas. Para as soluções cujo solvente era metanol, utilizaram-se dados experimentais de diversas propriedades termodinâmicas de 16 sistemas (sal + metanol) compostos por 6 cátions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) e 5 ânions (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

Para as soluções contendo etanol, utilizaram-se dados experimentais de 10 sistemas (sal + etanol) formados por 4 cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) e 4 ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Uma vez que a quantidade de dados experimentais para sistemas eletrolíticos em álcoois é consideravelmente inferior em comparação aos sistemas eletrolíticos aquosos, não houve a necessidade de separação dos sais em grupos. Com isso, todos os sistemas, para um dado solvente orgânico, foram utilizados simultaneamente na obtenção dos parâmetros ajustáveis.

Diferentemente das soluções eletrolíticas aquosas, os parâmetros dos íons em soluções eletrolíticas não aquosas é determinado correlacionando-se dados experimentais de pressão de vapor, coeficiente de atividade médio iônico e densidade da fase líquida, mediante a minimização da seguinte função objetivo:

$$OF_3 = \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{\gamma_{\pm i}^{calc} - \gamma_{\pm i}^{exp}}{\gamma_{\pm i}^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{Np} \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\rho_i^{exp}} \right)^2 \quad (4.13)$$

na qual  $P_i^{calc}$ ,  $\gamma_{\pm i}^{calc}$  e  $\rho_i^{calc}$  correspondem aos valores calculados da pressão de vapor, do coeficiente de atividade médio iônico e da densidade da fase líquida, respectivamente;  $P_i^{exp}$ ,  $\gamma_{\pm i}^{exp}$  e  $\rho_i^{exp}$  correspondem aos valores experimentais;  $Np$  é o número de pontos utilizados de cada propriedade.

#### 4.5. Métodos de Otimização para Determinação dos Parâmetros

A obtenção dos parâmetros dos solventes e de interação solvente-íon para soluções eletrolíticas aquosas e não aquosas é feita por meio da minimização das funções objetivo representadas pela Eqs. (4.6), (4.12) e (4.13), respectivamente. No procedimento de minimização das funções objetivo são utilizados dois métodos de otimização. O primeiro deles está baseado no suplemento para Excel<sup>®</sup> denominado de XSEOS (*Excess Gibbs Free Energy Models and Equations of State*). Desenvolvido por Castier (2008), esta ferramenta possui um banco de equações que possibilitam o cálculo de grandezas em excesso ou propriedades residuais e coeficientes de atividade ou fugacidade. Baseando-se no trabalho de Castier e Amer (2011), o programa foi desenvolvido utilizando-se a linguagem de programação VBA (*Visual Basic for Applications*), permitindo assim, a criação de funções destinadas especificamente ao Excel<sup>®</sup>. O cálculo das propriedades é executado por essas funções em planilhas de estrutura definida.

Para a EdE Q-electrolattice, uma matriz é responsável por armazenar os valores dos parâmetros do solvente e dos íons. Para soluções aquosas contendo apenas um sal dissolvido, a matriz possui cinco colunas e vinte e duas linhas. As três primeiras colunas referem-se aos parâmetros das regiões da molécula de água ( $D$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ , nesta ordem) e as outras duas referem-se aos parâmetros do cátion e do ânion, respectivamente. Em cada uma das linhas da matriz são inseridos os valores do volume de compactação molar na temperatura infinita ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ); o parâmetro da área de superfície; o parâmetro da função da energia de interação dependente da temperatura (K) para regiões  $D$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , cátion e ânion; o parâmetro da energia molar de interação independente da temperatura (K) para regiões  $D$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , cátion e ânion; parâmetro de frequência para o solvente, cátion e ânion; o diâmetro das espécies (m) e os coeficientes da constante dielétrica. Para sistemas contendo misturas de solventes ou sais é possível ampliar a matriz, a fim de se contabilizar novas interações. A **Figura 4.4** apresenta um exemplo dessa matriz elaborada no Excel<sup>®</sup> para o sistema KBr-água.

Para o cálculo da pressão de vapor usando a EdE Q-electrolattice, é necessária a inclusão de dados como temperatura, molalidade da solução (a qual é convertida em fração molar) e o valor experimental dessa propriedade. Considerando os eletrólitos completamente dissociados na solução, e a fase vapor constituída exclusivamente por água, é possível aplicar o critério de isofugacidade para o solvente, a fim de se determinar a pressão de vapor. Já para a determinação do coeficiente de atividade médio iônico de um sal usa-se a Eq. (3.64), sendo necessário calcular o coeficiente de fugacidade do solvente para temperatura e pressão específicas, considerando tanto a molalidade quanto a condição de solvente puro; neste caso, aplica-se à diluição infinita.

Uma vez que o cálculo das propriedades termodinâmicas citadas acima depende diretamente da energia de interação, diferentes conjuntos de parâmetros promovem uma modificação no valor das propriedades e, por conseguinte, distintos valores da função objetivo. No Excel, é possível utilizar a ferramenta Solver para resolução de problemas de otimização lineares e não lineares. Com ele determina-se, por meio de métodos matemáticos, o valor de uma ou mais células na planilha, que minimizam ou maximizam certa função. Também é possível adicionar restrições com relação à faixa de busca para esse valor ótimo.

Uma metodologia foi estabelecida a fim de se determinar o valor das energias de interação entre as espécies da solução utilizando-se o Solver. Após a inclusão dos dados experimentais de uma solução eletrolítica, arbitrava-se na matriz dos parâmetros um valor inicial (estimativa inicial) para cada interação solvente-íon e cada diâmetro iônico. Assim, era possível calcular um valor inicial para a função objetivo. Aplicava-se então, o método

	A	B	C	D	E	F
13	vcell	5.0000				
15	sum q	1.7423				
16	Fractional q	0.4923	0.408785062	0.09891273		
17	Vinf	5.2910	4.393397011	1.063059616		
19	Vinf (cm3/mol)	5.2910	4.393397011	1.063059616		
21	R (J/(mol.K))	8.3140				
23	r	2.1495			2.59E+00	1.62E+00
25	<b>Water</b>					
26		D-group	alpha group	beta group	cation (group)	anion (group)
27	Vinf (m3/mol)	6.00645E-06	4.23266E-06	4.67598E-07	1.30E-05	8.11677E-06
28	Qa	1.1793	0.8310409	0.0918083	1.89E+00	1.38E+00
29	<b>B (Kelvin) D-group</b>	316.9318	316.9318	316.9318	0	0
30	<b>alpha group</b>	316.9318	316.9318	0	0	0
31	<b>beta group</b>	316.9318	0	316.9318	0	0
32	<b>cation (group)</b>	0.0000	0	0	0	0
33	<b>anion (group)</b>	0.0000	0	0	0	0
34	<b>u00 (Kelvin) D</b>	-644.3365	-644.3365	-644.3365	-1270.969147	-1210.2382
35	<b>alpha</b>	-644.3365	-644.3365	-2892.937	-1270.969147	-1210.2382
36	<b>beta</b>	-644.3365	-2892.937	-644.3365	-1270.969147	-1210.2382
37	<b>cation (group)</b>	-1270.9691	-1270.969147	-1270.969147	0	0
38	<b>anion (group)</b>	-1210.2382	-1210.2382	-1210.2382	0	0
39	Frequency water	1.0000	1	1	0	0
40	cation	0.0000	0	0	1	0
41	anion	0.0000	0	0	0	1
42	Charge	0.0000	0	0	1	-1
43	Sigma (meters)	1.0000	1	1	3.451E-10	2.953E-10
44	Dielectric coeff 1	-19.2905	0	0	0	0
45	Dielectric coeff 2	29814.5000	0	0	0	0
46	Dielectric coeff 3	-0.0197	0	0	0	0
47	Dielectric coeff 4	0.0001	0	0	0	0
48	Dielectric coeff 5	0.0000	0	0	0	0

**Figura 4.4:** Exemplo de formulação, no Excel®, da matriz utilizada para inserção dos valores dos parâmetros e das variáveis do modelo Q-electrolattice.

denominado de GRG (*Generalized Reduced Gradient*) para sistemas não lineares. Este método é robusto e geralmente converge para uma resposta, que pode ser um mínimo local ou global, dependendo da complexidade do sistema a ser resolvido. Para muitas das soluções eletrolíticas estudadas, não era possível afirmar que a solução obtida correspondia ao mínimo global da função objetivo. Devido a esta característica, convencionou-se o uso deste método para definição de possíveis restrições durante a busca dos parâmetros. As restrições eram aplicadas quando o programa Solver, durante o processo de otimização, era interrompido devido a um erro presente em alguma das etapas de cálculos. Geralmente esse erro era decorrente do valor do parâmetro que estava sendo utilizado. Com base no valor do parâmetro ajustável, era necessário considerar alguma restrição a fim de evitar que um novo procedimento de otimização retornasse àquele valor. Para os parâmetros de interação solvente-íon, caso o valor do parâmetro responsável pela interrupção do cálculo fosse positivo, aplicava-se uma restrição a fim de se considerar somente valores inferiores a ele; caso o valor do parâmetro fosse negativo, utilizavam-se somente valores maiores que o obtido. Por exemplo: caso a interrupção dos cálculos exibisse que um dos parâmetros possuía um valor tendendo a ser muito grande e positivo, por tentativa reduzia-se gradativamente o valor do parâmetro até o momento em que a função objetivo fosse calculada corretamente. Este valor corresponde à restrição que deve ser usada para tal parâmetro, uma vez que valores

acima deste proporcionam a interrupção do método de otimização. No caso dos parâmetros referentes aos diâmetros dos íons, a restrição imposta considerava apenas valores maiores que zero.

Aplicadas as restrições ao sistema, usa-se novamente o método GRG, porém considerando a inicialização múltipla. Esta opção<sup>VIII</sup> não leva em conta as estimativas iniciais propostas pelo experimentador para cada um dos parâmetros, e sim, os valores escolhidos aleatoriamente pelo próprio programa que estejam dentro da faixa de busca imposta pelas restrições.

Existe a possibilidade de se definir a quantidade de valores iniciais a serem analisados. Neste trabalho, foi arbitrada a análise de cem conjuntos. Durante a inicialização do método, ocorre a determinação da função objetivo para cada um dos grupos de parâmetros. O programa compara esses resultados e somente inicia a otimização daquele que apresenta menor valor; ao ser encontrada a solução global para o problema, uma mensagem de confirmação é exibida.

Entretanto, para assegurar que a resposta obtida pelo método GRG de inicialização múltipla correspondia a uma solução global, usou-se o método denominado *Evolutionary*. Este método pode ser aplicado a qualquer tipo de problema de otimização, sendo ele linear ou não, e baseia-se em uma variedade de algoritmos genéricos e métodos de busca local. Sua utilização considera as mesmas restrições impostas ao método aplicado anteriormente. Caso a resposta ao método *Evolutionary* fosse idêntica ao método GRG de inicialização múltipla, admitia-se que o resultado correspondia ao mínimo global. Quando diferente, considerava-se o valor obtido pelo novo método.

O pacote de equações termodinâmicas *XSEOS* e a metodologia de otimização aplicada ao software Solver foram utilizados no trabalho de Zuber (2012) para o cálculo dos parâmetros da EdE *electrolattice* considerando as estratégias específicas ao sal e ao íon. Nesse trabalho, a análise de vários sistemas simultaneamente gerava um aumento no tempo de minimização da função objetivo. Para o caso do grupo 1, contendo nove soluções aquosas, com dados experimentais de pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico, e seis parâmetros a serem determinados, a obtenção da resposta ao problema levava aproximadamente 72 horas.

Neste trabalho, a determinação dos parâmetros referentes à EdE Q-*electrolattice*, utilizando a metodologia descrita anteriormente, elevou para aproximadamente 1 semana o

---

<sup>VIII</sup> Disponível apenas nas versões Excel® 2010 e 2013.

tempo necessário para obtenção da resposta ao problema. Este aumento deve-se à incorporação à EdE Q-electrolattice do novo termo MSA, o qual é significativamente mais complexo que aquele presente na EdE electrolattice. A substituição da pressão de vapor por densidade da fase líquida na função objetivo também pode ter influenciado no tempo de resolução do problema, uma vez que a quantidade de pontos experimentais desta propriedade é consideravelmente maior. Além disso, a determinação seis parâmetros ajustáveis adicionais, referentes aos diâmetros iônicos, também contribuiu para aumentar a complexidade da função objetivo e, conseqüentemente, elevar o tempo de minimização.

Em virtude do longo tempo necessário para a determinação dos parâmetros específicos aos íons, optou-se pelo desenvolvimento de outra ferramenta capaz de gerar resultados mais rapidamente. Para isso, utilizou-se um novo programa desenvolvido em linguagem Fortran. Sua estrutura é semelhante à programação em VBA, porém considerando o algoritmo simplex Nelder-Mead para determinação do mínimo da função objetivo. Outra característica importante refere-se à possível utilização de múltiplos processadores para execução de cálculos em paralelo. Isso permite que o cálculo seja efetuado utilizando-se desde computadores pessoais até supercomputadores.

Duas estratégias de utilização do algoritmo simplex Nelder-Mead foram desenvolvidas para aplicação nos cálculos computacionais em paralelo. A primeira delas considera a paralelização em nível do método de otimização, mantendo inalterados os códigos para o cálculo da função objetivo e das propriedades termodinâmicas. A segunda estratégia considera a paralização em nível do cálculo da função objetivo, mantendo inalterado o código restante. É importante ressaltar que ambas as estratégias não necessitam modificar os códigos que avaliam as propriedades termodinâmicas. Isto representa uma vantagem, uma vez que esses códigos podem apresentar complexidade elevada dependendo da EdE utilizada (o código foi desenvolvido para as EdE electrolattice e Q-electrolattice, porém pode ser facilmente estendido à qualquer outra EdE).

As estratégias foram implementadas usando-se Fortran e MPI (*Message Passing Interface*). De maneira simplificada, o MPI fornece as funções (em C) e sub-rotinas (em Fortran) para controlar a computação paralela e passa a informação de um processador a outro. Além disso, a utilização do MPI permite transferir com relativa facilidade os códigos a computadores clusters (supercomputadores). De fato, uma vez desenvolvido e testado no Windows com o MS MPI, o programa foi transferido a um cluster de linguagem Linux com auxílio da biblioteca Intel MPI, sem necessidade de alteração do código original.

Na estratégia do método simplex sequencial com função objetiva paralela (SSPO – *sequential simplex with parallel objective function*), um processo mestre executa o algoritmo simplex Nelder-Mead convencional. Cada um dos processos escravos lê uma porção exclusiva dos pontos experimentais. Estes conjuntos de dados experimentais são geralmente organizados por sistemas, os quais podem conter diferentes propriedades termodinâmicas e números de componentes, e conseqüentemente, diferentes necessidades computacionais para execução de sua modelagem. A fim de balancear a distribuição dos dados experimentais para um dos processos escravos, quando os dados são lidos, cada ponto experimental é direcionado ao próximo processo escravo disponível. Após o carregamento de todos os pontos, todos os processos terão números aproximadamente idênticos de pontos experimentais (no máximo, diferindo por um ponto experimental). Além disso, esta abordagem não permite que os processos fiquem sobrecarregados com sistemas que sejam mais difíceis ou tenham mais compostos químicos. Com estas precauções, todos os processos escravos são obrigados a ter cargas computacionais semelhantes. Quando o processo mestre necessita computar o valor da função objetivo, cada processo escravo trabalha exclusivamente na sua porção de dados experimentais, fornecendo sua contribuição à função objetivo. O mestre soma todas as contribuições para determinar o valor da função objetivo. Pouca comunicação entre processos é necessária para passar o valor atual das estimativas dos parâmetros do processo mestre aos escravos, e na direção oposta, para passar a contribuição de cada processo escravo ao mestre. Isto é conseguido através da inclusão de chamadas ao procedimento MPI na função objetivo e no algoritmo simplex Nelder-Mead sequencial, cujas etapas lógicas, no entanto, permanecem inalteradas. A estratégia SSPO é particularmente adequada para situações com um grande número de pontos experimentais em execução em supercomputadores.

Na estratégia simplex em paralelo com função objetivo sequencial (PSSO – *parallel simplex with sequential objective function*), uma versão modificada do algoritmo do método simplex Nelder-Mead para computação paralela é utilizada (Lee e Wiswall, 2007). O completo detalhamento do procedimento mencionado está disponível na referência original, a qual inclui exemplos de otimização de funções objetivo simples com cem ou mais incógnitas. Para o problema de otimização apresentado aqui, a situação é bem diferente. Geralmente, os problemas de estimação de parâmetros de EdEs envolvem poucas variáveis e suas funções objetivos dependem de propriedades que são calculadas utilizando-se modelos termodinâmicos complicados.

Basicamente, esta estratégia considera que cada processo de paralelização seja responsável por um dos vértices de um simplex multidimensional. A principal particularidade

da aplicação do algoritmo Nelder-Mead modificado é que os comandos de paralelização estão no processo de otimização. Desta maneira, os códigos já existentes para o cálculo de funções objetivo permanecem inalterados. Assim, é fácil conectar os códigos existentes para função objetivo e modelos termodinâmicos aos procedimentos de otimização paralela, sem a necessidade de alteração do código. Há pouca comunicação entre os processos. O processo mestre distribui os valores das funções objetivo em todos os vértices do simplex, classificadas em ordem crescente, e a devida coordenada simplex para todos os outros processos. Então, cada um dos processos executa a reflexão, expansão ou contração do vértice atribuído a ele, calculando a função objetivo, de acordo com critérios que são extensões imediatas do algoritmo Nelder-Mead habitual. Depois de explorar o seu vértice simplex, cada processo retorna a função objetivo e as coordenadas simplex correspondentes para o processo mestre. O processo mestre então substitui os pontos anteriores do simplex por novos valores, classifica-os de acordo com o valor da função objetivo e inicia uma nova iteração. Estes passos são similares (mas não iguais) aos do algoritmo Nelder-Mead convencional, o que resulta em significativo impacto no desempenho deste método.

Para programar o método de Lee e Wiswall (2007), foi necessário adaptar o procedimento simplex Nelder-Mead de Hutt (2012) para incluir comandos de comunicação entre processos. O método paralelo Nelder-Mead necessita organizar a função objetivo em ordem crescente. Embora ordenar seja um problema adequado para aplicação em paralelo, as listas a serem ordenadas são pequenas (o número de elementos é igual ao número de parâmetros a serem ajustados mais um). Portanto, nenhuma tentativa de paralelização da parte de ordenação foi feita e o algoritmo de ordenação rápida híbrida, proposto por Moss (2013), foi utilizado sem qualquer alteração.

De maneira geral, a implementação desta estratégia é simples. Todos os processos em paralelos leem todos os dados experimentais do mesmo arquivo de dados no início da execução do programa. Em seguida, o processo mestre no procedimento simplex Nelder-Mead em paralelo interage com seus processos escravos, distribuindo e coletando informações, conforme descrito nos parágrafos anteriores. A estratégia PSSO possui a vantagem de ser fácil de implementar, entretanto, não dimensiona adequadamente caso mais processadores se tornam disponíveis. O número de processos escravos que ela utiliza é inferior ou igual ao número de parâmetros a ser determinados mais um (isto é, o número de vértices no simplex). Por exemplo, se um computador com oito processadores estiver disponível para determinar quatro parâmetros ajustáveis, a estratégia PSSO irá utilizar-se de

até seis processadores (um mestre e cinco escravos), enquanto que os outros dois processadores permanecerão ociosos.

#### 4.6. Avaliação das Estratégias de Estimação de Parâmetros via Computação Paralela

Como mencionado anteriormente, as estratégias SSPO e PSSO podem ser aplicadas a problemas de estimação de parâmetros com qualquer tipo de função objetivo, qualquer equação de estado e pontos experimentais de qualquer propriedade termodinâmica predita pela EdE utilizada. Entretanto, a estratégia PSSO não faz uso dos processos escravos em excesso, e utiliza somente aqueles resultantes do número de parâmetros ajustáveis mais 1 (isto é, do número de vértices no simplex). Para analisar o desempenho destas duas estratégias frente a problemas de estimação de parâmetros, alguns exemplos são apresentados a seguir considerando a determinação de parâmetros binários de interação entre íons e água da EdE electrolattice (Santos, 2010; Zuber *et al.*, 2013) para soluções eletrolíticas. Todas as restrições apresentadas nas seções 4.2 e 4.3 para a equação de Q-electrolattice também são aplicadas à equação electrolattice para execução desta análise.

A função objetivo utilizada nos problemas de otimização é apresentada a seguir:

$$f = \sum_{k=1}^{N_{\text{sys}}} \left( \sum_{j=1}^{Np_{Pk}} \left( \frac{P_{jk}^{\text{calc}} - P_{jk}^{\text{exp}}}{P_{jk}^{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{Np_{\gamma k}} \left( \frac{\gamma_{\pm jk}^{\text{calc}} - \gamma_{\pm jk}^{\text{exp}}}{\gamma_{\pm jk}^{\text{exp}}} \right)^2 \right) \quad (4.14)$$

em que  $N_{\text{sys}}$  é o número de sistemas,  $Np_{Pk}$  e  $Np_{\gamma k}$  correspondem ao número de pontos experimentais de pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico disponíveis para o sistema  $k$ , respectivamente. O símbolo  $P_{jk}$  representa a pressão do sistema no  $j$ -ésimo ponto de pressão de vapor do  $k$ -ésimo sistema. O símbolo  $\gamma_{\pm jk}$  representa o coeficiente de atividade médio iônico no  $j$ -ésimo ponto de coeficiente de atividade médio iônico do  $k$ -ésimo sistema. Os sobrescritos *exp* e *calc* referem-se aos valores experimentais e calculados, respectivamente. Para estas análises, assumiu-se que os cálculos convergiam quando:

$$\frac{1}{n_p} \sum_{k=1}^{n_p+1} (f_k - \bar{f})^2 < 10^{-7} \quad (4.15)$$

em que  $n_p$  corresponde ao número de parâmetros ajustáveis,  $f_k$  é o valor da função objetivo no vértice  $k$  de um simplex contendo  $n_p + 1$  e  $\bar{f}$  corresponde ao valor médio de todos os vértices.

O tempo de computação dos resultados apresentados nos problemas a seguir refere-se ao tempo de “relógio de parede”, e não ao tempo de CPU, consumido para executar a otimização, desconsiderando o tempo gasto para ler os dados de entrada e inicialização do algoritmo. O Problema 1 foi executado em um laptop Sony Vaio, modelo VPCSB19GG, como processador Intel Core i7-2620M (2 núcleos, 4 *threads*) de 2.70 GHz (Computador S), executando Windows 7 - 64 bits Professional e um desktop Dell, modelo OPTIPLEX 990, com processador Intel Core i7-2600 (4 núcleos, 8 *threads*) de 3.40 GHz (Computador D), executando Windows 7 - 64 bits Enterprise. Todos os cálculos para obtenção dos parâmetros ajustáveis dos problemas foram executados sem qualquer interferência de outro processo dependente de inicialização pelo usuário. Além disso, o compilador Intel Visual Fortran XE 12.0.1.127 (IA-32) e a biblioteca MS MPI foram utilizados. O Problema 2 foi executado exclusivamente no Computador D. O Problema 3 foi executado no supercomputador Suqoor (que opera com sistema Linux) instalado na Texas A&M University at Qatar, o qual corresponde ao sistema cluster SGI Altix XE1300, com Intel Xeon X5472 CPUs, 3.00 GHz, 6 MB L2 com interconexão Infiniband (20 Gbps links). O código-fonte foi transferido ao supercomputador Suqoor desconsiderando qualquer alteração e recompilado utilizando-se a biblioteca Intel MPI e o compilador Fortran.

#### **4.6.1. Problema 1 – Ajuste de 1 Parâmetro Usando 50 Pontos Experimentais**

Neste problema, um único parâmetro de interação entre a água e o íon sódio é ajustado usando-se 25 pontos experimentais de pressão de vapor e 25 pontos de coeficiente de atividade médio iônico de soluções aquosas de NaCl, como todos os outros parâmetros mantidos constantes. Os aumentos de velocidade de otimização (*speedup*) usando a estratégia SSPO em cada computador são apresentados na **Tabela 4-1**. Com múltiplos processos, um dele corresponde ao processo mestre que gerencia os cálculos e executa a operação do algoritmo sequencial Nelder-Mead. Os outros processos são escravos e executam a maior parte dos cálculos, estimando as propriedades termodinâmicas e suas contribuições à função objetivo. O processador no Computador S possui apenas 2 núcleos, e com três processos nele, um mestre e dois escravos, o aumento na velocidade de otimização foi igual a 1,8. Já o

Computador D, cujo processador é composto por 4 núcleos, é interessante observar que os *speedups* correspondem aproximadamente ao número de processos escravos, até a quantidade de 3 escravos. Neste caso, o número total de processos é igual ao número de núcleos do processador. Uma vez que os processos escravos realizam a maior quantidade de cálculos, este resultado sugere que a estratégia SSPO tem características excelentes de paralelização. Com isso, uma pequena fração de tempo é gasto em comunicação entre processos e as cargas computacionais são adequadamente balanceadas entre os processos. Ainda analisando os resultados do Computador D na **Tabela 4–1**, o uso de um número de processos maior que aqueles referentes ao número de núcleos do processador causa um aumento do *speedup*, porém menos significativo se comparado ao número de processadores escravos. Isto sugere que o número de núcleos do processador possui um papel muito importante no aumento da velocidade otimização, enquanto que os múltiplos *threads* desempenham papel secundário.

A estratégia PSSO foi executada com um e dois processos. Como um único processo, ela é igual ao algoritmo simplex Nelder-Mead convencional e seu tempo de execução corresponde a 1006 s. Este valor é muito similar aos 1084 s obtidos utilizando-se apenas 1 processo e a estratégia SSPO (**Tabela 4–1**). A discrepância entre estes dois tempos de “relógio de parede” (aproximadamente 8%) é atribuída à diferença de detalhes de implementação dos dois procedimentos numéricos. A trajetória para a solução e os parâmetros determinados ao final da execução de cada estratégia são idênticos, como necessariamente deveriam ser. A estratégia PSSO necessitou de 1250 s para executar a otimização com dois processos, o que maior do que o tempo necessário para executar o procedimento usando apenas um processo. Entretanto, os cálculos convergem a um valor mínimo diferente, cujo valor da função objetivo é menor que aquelas obtidas em outros cálculos (estratégia SSPO com qualquer número de processos e estratégia PSSO com um único processo).

**Tabela 4–1.** Desempenho da estratégia SSPO e aumento da velocidade de otimização (*speedup*) no Problema 1

Processos	Processos Escravos	Computador S		Computador D	
		Tempo (s)	<i>Speedup</i>	Tempo (s)	<i>Speedup</i>
1	0	1084	1,0	951	1,0
3	2	604	1,8	493	1,9
4	3	542	2,0	344	2,8
8	7	n.a.	n.a.	237	4,0

Em uma interação da estratégia SSPO, apenas o vértice com o maior valor da função objetivo é refletido e/ou expandido e/ou contraído, o que é essencialmente uma busca

unidimensional que segue rigorosamente o algoritmo simplex Nelder-Mead. Em uma iteração da estratégia PSSO, cada vértice do simplex atribuído a um processo passa por essas operações e, por conseguinte, várias pesquisas unidimensionais ocorrem em paralelo. Este mapeamento mais detalhado do comportamento da função em uma iteração PSSO aparentemente aumenta a chance de encontrar diferentes mínimos e funções objetivo menores.

#### 4.6.2. Problema 2 – Ajuste de 5 Parâmetros Usando 321 Pontos Experimentais

Neste problema, 321 pontos experimentais (223 pontos de pressão de vapor e 98 pontos de coeficiente de atividade médio iônico) de 4 sistemas eletrolíticos aquosos constituídos cada qual de um único sal são usados para determinar 5 parâmetros ajustáveis simultaneamente, os quais representam interações binárias entre a água e diferentes cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) e o ânion  $\text{Cl}^-$ .

A **Tabela 4-2** resume os resultados da aplicação da estratégia SSP a diferentes números de processos executados no computador D. Da mesma maneira que no problema anterior, a estratégia SSP converge para a mesma solução apesar do número de processos. Os *speedups* são coerentes àqueles observados no Problema 1. Com 4 processos (1 mestre e 3 escravos), o aumento da velocidade de otimização foi de 2,7. Uma vez que 3 processos escravos são responsáveis por executar os cálculos, este *speedup* de 2,7 confirma a excelente característica de paralelização da estratégia SSPO. O dado seguinte da **Tabela 4-2** corresponde a execução do problema com 5 processos, o qual é maior que o número de núcleos (4) disponíveis no processador, porém, inferior ao número de *threads* (8) disponíveis no Computador D. O *speedup* com 5 processos (dos quais 4 são escravos) é igual a 3,3, o qual é maior que o valor encontrado utilizando-se 4 processos (dos quais 3 são escravos). Com 8 processos (7 escravos), o *speedup* é igual a 4,3. A análise completa destes resultados apoia os comentários feitos na discussão do Problema 1, sugerindo que o número de núcleos do processador seja o principal fator no aumento da velocidade dos cálculos, com os múltiplos *threads* tendo um papel secundário.

No mesmo computador, a estratégia PSSO foi aplicada a 5 processos e convergiu em uma resposta em 23583 s, isto é, um *speedup* de 2,1 comparado ao caso SSPO com um processo. Este *speedup* é menor que o encontrado para o caso SSPO, como ocorreu no

Problema 1, a estratégia PSSO converge a um grupo de parâmetros diferentes, com menor valor para função objetivo.

**Tabela 4–2.** Desempenho da estratégia SSPO e *speedups* do Problema 2 usando Computador

D

Processos	Processos Escravos	Tempo (s)	<i>Speedup</i>
1	0	49172	1,0
4	3	18349	2,7
5	4	14702	3,3
8	7	11510	4,3

### 4.6.3. Problema 3 – Ajuste de 8 Parâmetros Usando 781 Pontos Experimentais

Neste problema, 8 parâmetros ajustáveis caracterizados por interações binárias entre a água e diferentes cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) são determinados simultaneamente utilizando-se 781 pontos experimentais de 13 soluções eletrolíticas aquosas, cada qual contendo um único sal. Deste pontos experimentais, 493 correspondem a dados de pressão de vapor e 288 são de coeficiente de atividade médio iônico.

Este problema foi resolvido utilizando-se o supercomputador Suqoor. A **Tabela 4–3** resume os resultados obtidos utilizando-se um único processo e aplicando a estratégia SSPO a 8 processos. Levando em consideração que o número de processos mestres na implementação SSPO realiza poucos cálculos simples, os processos escravos realizam a maior parte das computações. O *speedup* observado foi de 6,9, valor muito próximo a 7, que corresponde ao número de processos escravos no problema da **Tabela 4–3**. Isto confirma as observações apresentadas nos problemas anteriores, que o encargo da comunicação entre os processos é pequeno se comparado ao da estimação das propriedades termodinâmicas, necessária para o cálculo da função objetivo. Este fato também é observado nos Problemas 1 e 2, executados tanto no Computador S quanto no D.

**Tabela 4–3.** Desempenho da estratégia SSPO e *speedup* no Problema 3 usando o supercomputador Suqoor

Processos	Processos Escravos	Tempo (s)	<i>Speedup</i>
1	0	96734	1,0
8	7	14040	6,9

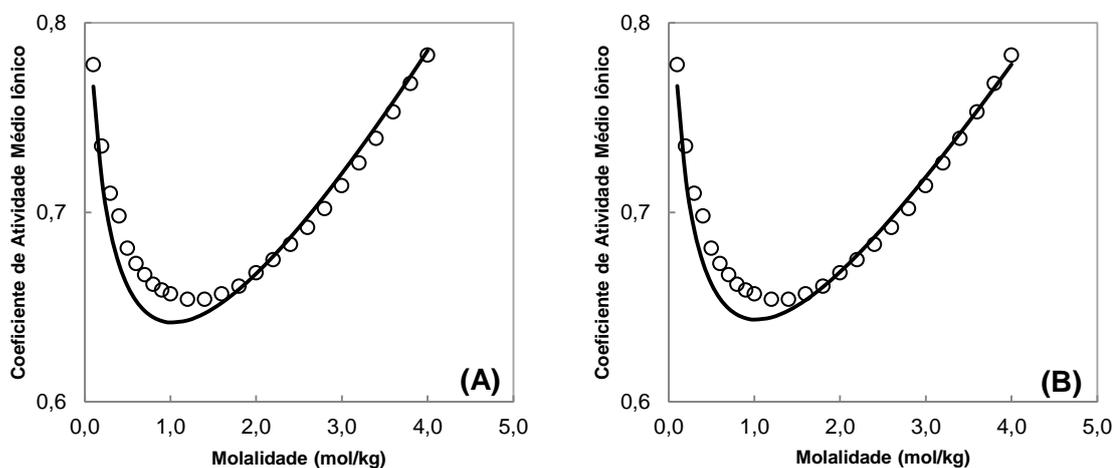
A **Tabela 4-4** apresenta o valor das estimativas iniciais e os valores otimizados dos parâmetros ajustados, bem como o valor da função objetivo (O.F.) para cada um dos problemas investigados. Os números em parênteses correspondem ao numero de processos aplicados às estratégias PSSO ou SSPO. Para o Problema 1, o valor da função objetivo para PSSO (2) é menor que aquele encontrado para PSSO (1) e SSPO (1, 3, 4, 8). Os parâmetros ajustados por estas estratégias são diferentes, como esperado, uma vez que os valores das funções objetivo não são idênticos. Para ilustrar, a **Figura 4.5** compara o coeficiente de atividade médio iônico do NaCl a 298,15 K aos valores experimentais, usando as estratégias PSSO (1) e PSSO (2). Apesar da diferença de valores dos parâmetros e da função objetivo, a aderência do modelo aos dados experimentais é adequada e similar em ambos os casos. Padrões similares são observados em todos os problemas.

**Tabela 4-4.** Estimativa inicial e valores otimizados para os parâmetros dos Problemas de 1 a 3 e o valor da função objetivo (O.F.) em cada um dos casos

Problema	Condição	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O.F.
1	Inicial	-	-2300	-	-	-	-1300	-	-	0,2734
	PSSO (1) e SSPO (1,3,4,8)	-	-2454	-	-	-	-1316	-	-	0,0147
	PSSO (2)	-	-2498	-	-	-	-621	-	-	0,0134
2	Inicial	-2700	-2300	-150	-	1100	-1700	-	-	1,1961
	SSPO (1,4,5, 8)	-2689	-2122	-120	-	1163	-1949	-	-	0,3334
3	Inicial	-2900	-2500	-40	100	1000	-1900	-1600	-1500	90,1650
	SSPO (1,4,5, 8)	-2778	-2373	-43	99	1132	-1657	-1564	-1463	2,3860

Comparando o desempenho das duas estratégias neste grupo de problemas, a estratégia SSPO produz *speedups* maiores do que aqueles obtidos pela estratégia PSSO para o mesmo número de processos. A estratégia SSPO programa o método simplex Nelder-Mead convencional, amplamente usado para ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos, com *speedups* que resultam da separação do cálculo da função objetivo entre os processos ativos. Também, o número de processos que a estratégia SSPO pode usar eficientemente não é limitado pelo número de parâmetros ajustáveis a serem determinados, como na estratégia PSSO. Entretanto, a estratégia PSSO implementa um versão modificada do algoritmo simplex. Com isso, seus *speedups* são menos relevantes do que aqueles obtidos com a estratégia SSPO. Por outro lado, esta estratégia é capaz de determinar valores menores para a função objetivo do que aqueles determinados via estratégia SSPO, provavelmente devido às

buscas unidimensionais múltiplas paralelas que ocorrem em cada iteração. A escolha da aplicação de uma destas estratégias em uma dada situação é uma questão de conveniência e necessidade, sendo que ambas são potencialmente úteis para desenvolvedores e usuários de modelos termodinâmicos.



**Figura 4.5:** Coeficiente de atividade médio iônico de NaCl usando as seguintes estratégias: (A) PSSO (1) e SSPO (1, 3, 4, 8) e (B) PSSO (2); a linha corresponde ao modelo e os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos de Lobo e Quaresma (1989).

#### 4.6.4. Conclusões a Respeito das Estratégias PSSO e SSPO

Duas estratégias foram desenvolvidas a fim de se empregar cálculos de computação paralela na estimação de parâmetros de equações de estado, e com isso, reduzir o tempo dessa estimação: simplex paralelo com função objetivo sequencial (PSSO) e simplex sequencial com função objetivo em paralelo (SSPO). Ambas as estratégias são simples de programar, sendo a PSSO mais fácil que a SSPO, e permitem o uso de códigos sequenciais para o cálculo de propriedades físicas, as quais são indiscutivelmente a parte mais complexa dos códigos de estimação de parâmetros das equações de estado modernas. As duas estratégias mostraram-se ser adequadas, tanto em computadores (PCs) com múltiplos processadores como em um supercomputador (Suqoor), na execução de cálculos em paralelo em problemas de estimação de parâmetros, com poucas mudanças no programas sequenciais já existentes.

A estratégia SSPO implementa o algoritmo simplex Nelder-Mead convencional, amplamente utilizado na estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos. Da forma com que a estratégia foi implementada, seu máximo aumento de velocidade de otimização (*speedup*) alcançável deveria ser igual ao número de processos usados. *Speedups* próximos aos valores do limite superior foram observados sempre que o número total de processos não

excedia o número de núcleos do processador. Isto indica as excelentes características de paralelização da estratégia SSPO e do problema, como consequência do fato da carga de processamento ser dominada pelo cálculo da função objetivo em um método de otimização direto. A utilização dos *threads* também pode contribuir para um aumento da velocidade de cálculo, entretanto, sua contribuição parece ser secundária se comparada ao aumento do número de núcleos do processador. Analisados conjuntamente, os resultados da estratégia SSPO mostram que é possível utilizar o algoritmo simplex Nelder-Mead convencional de uma maneira muito mais ágil que a usual, caso o usuário disponha de um computador com processador com vários núcleos.

A estratégia PSSO usa o algoritmo simplex que executa múltiplas buscas unidimensionais em paralelo durante cada iteração. Nos problemas apresentados anteriormente, os *speedups* da estratégia PSSO são menores que aqueles obtidos com a estratégia SSPO, para um mesmo número de processos. É possível que isso ocorra devido ao seu mapeamento mais detalhado do comportamento da função objetivo. Além disso, a estratégia PSSO convergiu a um grupo de parâmetros, cujo valor da função objetivo é menor do que aqueles obtidos com a estratégia SSPO para os problemas anteriormente apresentados. Enquanto a estratégia PSSO não pode ser considerada convergente global, ela evitou o valor do mínimo local que aprisionou o algoritmo Nelder-Mead convencional da estratégia SSPO.

Em suma, ambas as estratégias são potencialmente úteis e a escolha entre uma ou outra é apenas uma questão de conveniência por parte do usuário, dependendo do tipo de problema de estimação de parâmetros que necessita resolver. O uso do MPI permitiu a portabilidade do código, sem qualquer alteração, de um computador com sistema Windows a um supercomputador operando com sistema Linux. Isto é útil se o problema de estimação de parâmetros exigir demasiadamente de um único PC, mesmo que este seja dotado de um processador com múltiplos núcleos. A fácil implementação e os excelentes resultados das estratégias discutidos anteriormente devem atrair a atenção de programadores e usuários de modelos termodinâmicos.

Por fim, apesar dos problemas terem sido executados com auxílio da equação de estado *electrolattice*, todas as estimações de parâmetros usando o modelo Q-*electrolattice*, realizadas neste trabalho, foram significativamente abreviadas mediante o emprego da estratégia SSPO. Diferentemente dos problemas apresentados anteriormente, que foram executados no supercomputador Suqoor, as estimações de parâmetros de sistemas eletrolíticos aquosos e não aquosos foram executadas por meio do novo supercomputador da Texas A&M University at Qatar, denominado Raad. Isso permitiu empregar 256 processadores

simultaneamente na determinação dos parâmetros da EdE Q-electrolattice. Com o aumento na velocidade de determinação dos parâmetros, e conseqüente redução no tempo de cada estimação, foi possível inicializar cada um dos problemas repetidamente, utilizando diferentes estimativas iniciais para os parâmetros em cada novo ciclo. Com este procedimento, pode-se verificar se a função objetivo converge, em princípio, a um valor mínimo global. Geralmente, quanto maior o número de parâmetros a ser determinado em um problema, maior a quantidade de vezes que o problema deve ser inicializado empregando-se parâmetros com diferentes valores de estimativas iniciais.

## Capítulo 5.

### Resultados e Discussões

#### 5.1. Introdução

Neste capítulo, a equação de estado Q-electrolattice é analisada em comparação à correlação e predição de diversas propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos, contendo um ou múltiplos sais em água, metanol ou etanol. Inicialmente, na seção 5.2, são apresentados os parâmetros do modelo para água, metanol e etanol puros, bem como os resultados das correlações de pressão de vapor e densidade líquida desses solventes. Na seção 5.3, são apresentados os parâmetros dos íons do modelo Q-electrolattice para soluções eletrolíticas em cada um dos solventes mencionados anteriormente. Uma discussão a respeito das tendências exibidas pelos parâmetros de interação solvente-íon e diâmetros iônicos é apresentada, a fim de demonstrar o significado físico dos parâmetros da equação de estado. Na seção 5.4, são apresentadas as correlações e predições de propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos aquosos, contendo apenas um sal, dentre as quais se destacam: coeficiente de atividade médio iônico, densidade, pressão de vapor, coeficiente osmótico, volume molar aparente de sal e energia de Gibbs de hidratação de íons. Na seção 5.5, predições considerando somente os parâmetros determinados na seção anterior (água + sal) são apresentadas para soluções eletrolíticas aquosas contendo dois ou mais sais. As propriedades termodinâmicas analisadas nesta seção são: coeficiente de atividade médio iônico, densidade, pressão de vapor e coeficiente osmótico. Esta seção ainda inclui a predição da densidade de soluções salinas de composição semelhante à do Mar Morto, utilizando-se para isso o modelo Q-electrolattice. Na seção 5.6 e 5.7 são apresentadas as correlações e predições de propriedades termodinâmicas de soluções contendo apenas um sal em metanol ou etanol, respectivamente. Na seção 5.8, a predição dos coeficientes de atividade da água, do metanol e do etanol, na presença de um dado sal, é apresentada. Uma descrição do comportamento desta propriedade frente aos dos fenômenos a baixa e alta concentração também está presente nesta seção.

## 5.2. Solventes Puros

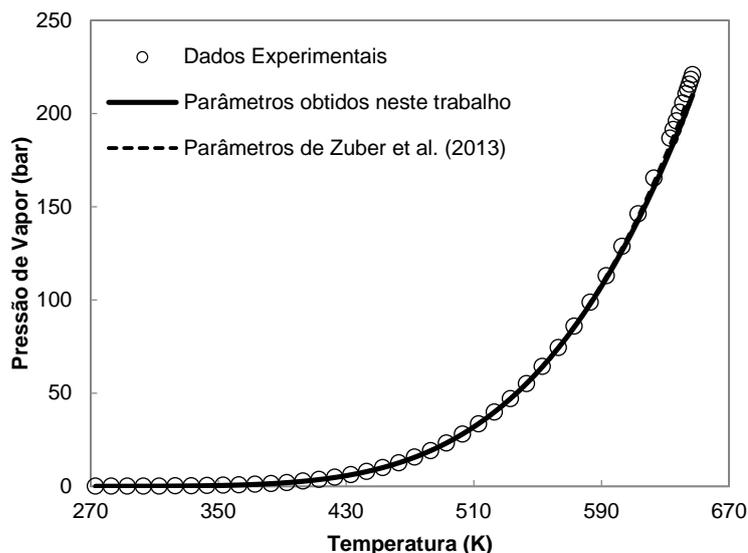
Neste trabalho, as soluções eletrolíticas estudadas são compostas por três diferentes solventes: água, metanol ou etanol. Como mencionado no capítulo anterior, a modelagem acurada de propriedades termodinâmicas do solvente puro representa uma etapa muito expressiva na caracterização de soluções eletrolíticas. No trabalho de Zuber *et al.* (2013), todos os resultados obtidos com a EdE *electrolattice* para a predição de densidade da fase líquida de soluções eletrolíticas aquosas de sais 1:1 não convergem para o valor correto da densidade da água pura, quando a concentração de sal na solução tende a zero. Os parâmetros da água utilizados naquele trabalho são adequados para correlação de pressão de vapor e densidade da fase vapor da água pura; entretanto, a utilização desses parâmetros no cálculo de densidade da fase líquida ocasiona desvios consideráveis em relação à tendência dos dados experimentais. Para contornar este problema, neste trabalho, optou-se pela determinação de um novo conjunto de parâmetros para a água e, por conseguinte, para metanol e etanol.

Os novos parâmetros para os solventes puros foram determinados via EdE MTC aplicando-se as mesmas simplificações impostas por Santos (2010), com exceção do fato de  $\ell_i$  da Eq. (3.22) assumir valores iguais à zero, uma vez que  $r_i$  é arbitrado como parâmetro ajustável nesta nova estimativa. As funções objetivo de cada solvente, como apresentada na Eq. (4.6), são compostas pela soma dos desvios relativos absolutos (valor calculado pelo modelo e valor experimental) de duas propriedades: pressão de vapor na saturação e densidade do solvente líquido a 1 bar. Os desvios relativos médios absolutos da pressão de vapor para água, metanol e etanol são 0,50% (273,15 – 647,15 K), 0,60% (258,54 – 513,15 K) e 2,25% (269,85 – 507,49 K), respectivamente; os desvios da densidade do solvente líquido são 0,083% (273,15 – 373,15 K), 0,07% (273,15 – 337,65 K) e 0,35% (250,85 – 337,95 K), respectivamente. Os parâmetros da EdE MTC para os solventes puros são apresentados na **Tabela 5–1**.

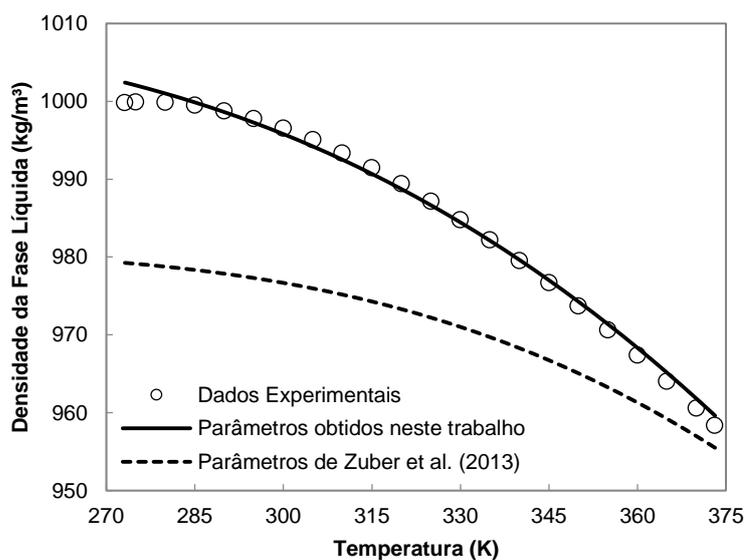
**Tabela 5–1.** Parâmetros da equação de estado Q-electrolattice (ou MTC) para os solventes puros

Solvente	$Q^D$	$Q^\alpha$	$Q^\beta$	$r$	$u_0^{D-D} / R$ (K)	$B^{D-D}$ (K)	$u_0^{\alpha-\beta} / R$ (K)
Água	1,1793	0,8304	0,0918	2,1413	-644,3364	316,9318	-2892,9371
Metanol	1,9398	1,5782	0,3488	5,6695	-199,0559	230,2825	-1877,0543
Etanol	3,1387	1,7275	0,2098	8,6277	-153,8439	146,2570	-2149,8386

De acordo com a **Tabela 5–1**, é possível observar, em todos os solventes polares, que os parâmetros geométricos de área ( $Q$ ) das diferentes regiões da molécula de solvente apresentam a seguinte sequência:  $Q^D > Q^\alpha > Q^\beta$ . Com isso, para qualquer um dos solventes, pode-se dizer que grande parte da área da molécula do composto é caracterizada por regiões onde ocorrem interações dispersivas. Em um número menor, estão as regiões onde ocorre a doação de elétrons e, por fim, em menor proporção, estão as áreas de aceção de elétrons. Comparando-se os valores entre os solventes, pode-se notar que os parâmetros  $Q^D$  e  $Q^\alpha$  aumentam de acordo com a massa molar do solvente na seguinte sequência: água < metanol < etanol. Para o caso do parâmetro  $Q^\beta$ , tendência semelhante é observada comparando-se água–metanol e água–etanol; entretanto, comparando-se metanol–etanol, a tendência oposta é observada. Em relação aos parâmetros de área molecular, pode-se notar uma tendência coerente em relação aos parâmetros obtidos, uma vez que, à medida que a massa molar do composto aumenta, maior é a área superficial da molécula e, conseqüentemente, maior é o valor do parâmetro geométrico. Ainda em relação à análise dos parâmetros geométricos, o parâmetro de volume ( $r$ ), responsável por caracterizar o número de segmentos presentes na molécula do solvente, também aumenta em relação ao aumento da massa molar do composto. Curiosamente, a porção inteira do valor deste parâmetro corresponde ao número de ligações químicas presentes na molécula de solvente (água – 2, metanol – 5 e etanol – 8). Os resultados para os parâmetros  $r$  foram obtidos sem qualquer interferência de restrições impostas ao modelo MTC. Apesar dos valores corresponderem aproximadamente ao número de ligações presentes na molécula de solvente, não é possível afirmar se esta tendência repete-se para qualquer solvente diferente dos investigados neste trabalho. Com relação aos parâmetros energéticos, observa-se que os parâmetros  $u_0^{D-D} / R$  e  $u_0^{\alpha-\beta} / R$  apresentam valores negativos; em contrapartida, o parâmetro que confere às interações dispersivas dependência com a temperatura ( $B^{D-D}$ ) possui valor positivo para todos os solventes estudados. Nota-se, também, que o valor do parâmetro das interações dispersivas é sempre menor (em valor absoluto) que o parâmetro referente às ligações de hidrogênio, para um dado solvente. Com o aumento da massa molar dos solventes, observa-se que  $u_0^{D-D} / R$  aumenta, enquanto  $B^{D-D}$  diminui. Já  $u_0^{\alpha-\beta} / R$ , não apresenta tendência definida.



**Figura 5.1:** Pressão de vapor da água pura calculada pela EdE MTC usando dois conjuntos de parâmetros para o solvente (Zuber *et al.* (2013) e o presente trabalho). O símbolo ( $\circ$ ) representa os pontos experimentais obtidos em Wagner e Pruss (2002).



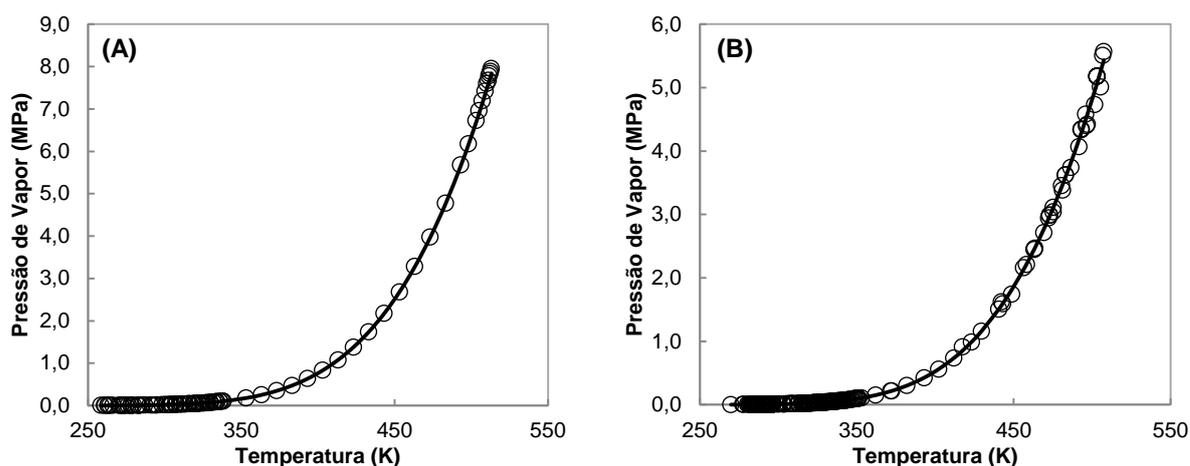
**Figura 5.2:** Densidade da água líquida a 1,01 bar calculada pela EdE MTC usando dois conjuntos de parâmetros para o solvente (Zuber *et al.* (2013) e o presente trabalho). Os símbolos ( $\circ$ ) representam os pontos experimentais obtidos em Wagner e Pruss (2002).

A **Figura 5.1** apresenta a correlação da pressão de vapor da água utilizando tanto os parâmetros presentes na **Tabela 5–1**, quanto os parâmetros empregados por Zuber *et al.* (2013). O desvio obtido com os parâmetros daqueles autores é 0,83%. Pode-se notar que, de maneira geral, os dois conjuntos de parâmetros são capazes de correlacionar corretamente a

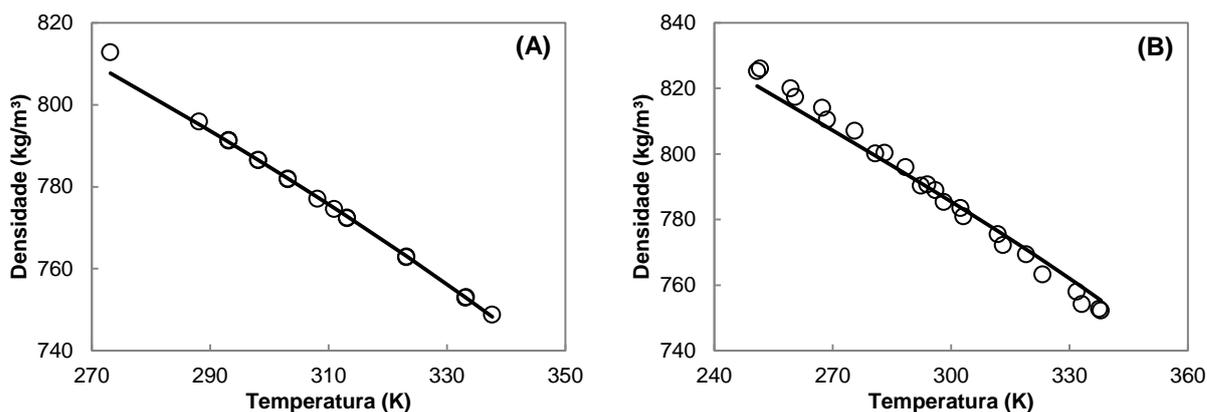
pressão de vapor da água na saturação, em relação aos dados experimentais. A tendência de desvio deste comportamento pode ficar mais evidente a temperaturas acima de 630 K. Na **Figura 5.2**, os mesmos conjuntos de parâmetros são utilizados para a correlação da densidade da água líquida a 1 bar. Nota-se que o conjunto de parâmetros empregado por Zuber *et al.* (2013) não é capaz de correlacionar corretamente o valor da densidade do líquido para água pura, em nenhuma temperatura, mediante comparação com a tendência dos dados experimentais. Por outro lado, os resultados da densidade da água líquida têm uma expressiva melhora com a utilização dos novos parâmetros obtidos neste trabalho.

A **Figura 5.3** apresenta as correlações de pressão de vapor na saturação de metanol e etanol. Observa-se que o modelo MTC é capaz de correlacionar adequadamente essa propriedade para ambos os solventes, em toda a faixa de temperatura. Na **Figura 5.4**, apresentam-se as correlações da densidade de líquido para metanol e etanol a 1 bar. Em ambos os casos, abaixo de 280 K, o modelo MTC subestima ligeiramente o valor desta propriedade em relação à tendência dos dados experimentais. Além disso, o modelo também superestima moderadamente a densidade do líquido para etanol acima de 300 K. Comparando os desvios das propriedades obtidos com a EdE MTC, dentre todos os solventes, o etanol foi aquele que apresentou os maiores desvios (2,25% para pressão de vapor e 0,35% para densidade da fase líquida).

Além dos parâmetros apresentados na **Tabela 5-1**, o cálculo de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas exige a contabilização da constante dielétrica do solvente puro, conforme a Eq. (3.48). Os parâmetros para água e etanol correspondem aos valores apresentados por Zuo e Furst (1997). Para o metanol, os autores empregaram outra equação empírica para contabilização da constante dielétrica deste solvente. Desta maneira, preferiu-se, neste trabalho, estimar os novos parâmetros para o metanol utilizando a Eq. (3.48). Para tanto, dados experimentais de constante dielétrica de metanol obtidos em Davidson (1957) e Shirke *et al.* (2000), em uma faixa de temperatura de 176,60 a 318,15 K, foram utilizados na correlação. O novo conjunto de parâmetros do metanol é apresentado na **Tabela 5-2**. O desvio relativo médio absoluto para a constante dielétrica obtido utilizando esses parâmetros é de 1,81%.



**Figura 5.3:** Correlação da pressão de vapor do metanol puro (A) e etanol puro (B): Equação de estado MTC (—) e dados experimentais (○) (Richardson, 1886; Ramsay e Young, 1887; Young, 1909; Kalafati *et al.*, 1967; Mousa, 1987; Diogo *et al.*, 1995; Khoiroh e Lee, 2011).

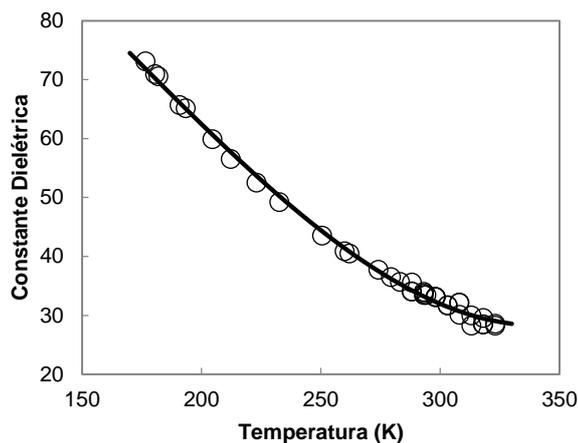


**Figura 5.4:** Correlação da densidade líquida a 1 bar de metanol (A) e etanol (B): Equação de estado MTC (—) e dados experimentais (○) (Gmehling, 2012).

**Tabela 5–2.** Coeficientes da constante dielétrica na Eq. (3.48) para solventes puros

Solvente	$d_1$	$d_2$ (K)	$d_3$ (K <sup>-1</sup> )	$d_4$ (K <sup>-2</sup> )	$d_5$ (K <sup>-3</sup> )	T (K)
Água	$-1,9290 \times 10^1$	$2,9814 \times 10^4$	$-1,9678 \times 10^{-2}$	$1,3189 \times 10^{-4}$	$-3,1144 \times 10^{-6}$	288,15–403,15
Metanol	$1,0462 \times 10^2$	$1,0000 \times 10^3$	$9,0108 \times 10^{-2}$	$-2,5998 \times 10^{-3}$	$4,8503 \times 10^{-6}$	176,60–318,15
Etanol	$1,7572 \times 10^2$	$-3,0699 \times 10^0$	$-3,5350 \times 10^{-1}$	$-2,0285 \times 10^{-3}$	$5,0644 \times 10^{-6}$	288,15–328,15

A **Figura 5.5** apresenta a correlação da constante dielétrica do metanol puro usando a Eq. (3.48) e os parâmetros ajustáveis da **Tabela 5–2**. Pode-se observar que a correlação está de acordo com a tendência apresentada pelos dados experimentais, para a faixa de temperatura de 176,60 a 318,15 K.



**Figura 5.5:** Correlação da constante dielétrica do metanol puro usando a Eq. (3.48) e os parâmetros ajustáveis da Tabela 5–2. Os dados experimentais (○) foram obtidos em Davidson (1957) e Shirke *et al.* (2000).

### 5.3. Parâmetros das Soluções Eletrolíticas

Neste trabalho, dois parâmetros ajustáveis são utilizados para caracterizar as soluções eletrolíticas. O primeiro parâmetro corresponde à interação energética entre o solvente e um dado íon e o segundo refere-se ao diâmetro iônico. Zuber *et al.* (2013) utilizaram uma estratégia de estimação de parâmetros empregada à equação electrolattice, na qual o diâmetro iônico era considerado como um valor fixo<sup>IX</sup>. Entretanto, a utilização de um diâmetro fixo para as espécies iônicas e a determinação dos parâmetros de interação promovem um efeito interessante no modelo electrolattice. As energias de curto alcance, as quais se referem os parâmetros de interação, estão presentes somente no termo MTC. Desta maneira, ao proceder-se a regressão de uma dada propriedade termodinâmica, somente este termo possui maior flexibilidade para variar no ajuste dos parâmetros ao conjunto de dados experimentais dessa propriedade. Em virtude do diâmetro não ser considerado como parâmetro ajustável, os termos de Born e MSA não exercem tanta influência no processo de regressão, servindo exclusivamente como correções ao termo MTC.

Em contrapartida, neste trabalho, optou-se por considerar o diâmetro iônico como um parâmetro ajustável, a fim de que ele possa influenciar simultaneamente todos os termos da equação Q-electrolattice durante um processo de correlação de dados experimentais. Além disso, é importante ressaltar que os diferentes termos do modelo Q-electrolattice exigem, devido à sua natureza e formulação original, valores distintos de diâmetros. No caso do termo MTC, o diâmetro refere-se ao valor efetivo das espécies iônicas e é usado para calcular os

<sup>IX</sup> Diâmetro do íon hidratado de Marcus (1988).

valores dos parâmetros geométricos de área superficial e de volume. Já no termo de Born, de acordo com Myers *et al.* (2002), o diâmetro a ser utilizado leva em consideração o tamanho da cavidade formada no solvente, na qual os íons estão presentes<sup>X</sup>. E por fim, no termo MSA, o diâmetro a ser aplicado assume que cátions e ânions possuem tamanhos hidratados distintos, cujos valores podem diferir daqueles empregados no termo MTC. Assim, o ajuste do diâmetro iônico permite comutar os diversos diâmetros por um valor compatível a todos os termos. Além disso, o emprego do diâmetro iônico como parâmetro ajustável pode aperfeiçoar a correta descrição das propriedades termodinâmicas dos sistemas eletrolíticos, especialmente em condições de concentração salina próxima a 6,0 molal (Myers *et al.*, 2002; Held *et al.*, 2008); Zuber *et al.* (2013).

**Tabela 5–3.** Parâmetros ajustáveis da EdE Q-electrolattice para os íons em água

Cátion	$\sigma_i$ (Å)	$u_0^{\text{solvente-íon}} / R$ (K)	Ânion	$\sigma_i$ (Å)	$u_0^{\text{solvente-íon}} / R$ (K)
H <sup>+</sup>	2,1538	-2216,0034	F <sup>-</sup>	2,3005	-1931,0748
Li <sup>+</sup>	1,8526	-2288,7600	Cl <sup>-</sup>	2,3479	-1300,8669
Na <sup>+</sup>	2,3222	-2022,9400	Br <sup>-</sup>	2,9526	-1210,2382
K <sup>+</sup>	3,4514	-1270,9691	I <sup>-</sup>	3,6390	-1147,0504
Rb <sup>+</sup>	3,4996	-299,2399	OH <sup>-</sup>	0,9179	-1153,5526
Cs <sup>+</sup>	2,5493	-207,3927	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,6831	3827,2756
Mg <sup>2+</sup>	1,2572	-2793,9528	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,7689	-691,6599
Ca <sup>2+</sup>	2,8218	-2235,5872	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,8742	-642,5937
Sr <sup>2+</sup>	3,1060	-2145,3902	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,1910	4435,7480
Ba <sup>2+</sup>	3,2000	-2082,6582			

A **Tabela 5–3** apresenta os parâmetros ajustáveis da EdE Q-electrolattice para íons em soluções eletrolíticas aquosas. Os diâmetros iônicos obtidos com o modelo aumentam de acordo com a sequência da tabela periódica<sup>XI</sup>. Desta maneira, para os íons pertencentes ao grupo dos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, os diâmetros apresentam a seguinte ordem: Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> < Ba<sup>2+</sup>, respectivamente. Uma tendência equivalente pode ser observada para os ânions monoatômicos pertencentes à família de halogênios: F<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>. Em relação aos parâmetros energéticos de interação entre os íons e a água, nota-se que à medida que o diâmetro dos íons aumenta, o valor dos parâmetros de energia diminui (em valor absoluto). Este fato é observado em todas as famílias de íons mencionadas anteriormente. Essa tendência parece ser muito razoável, e está diretamente relacionada ao fenômeno da solvatação. Sabe-se que na hidratação, moléculas de água ficam

<sup>X</sup> Modelo primitivo.

<sup>XI</sup> Esta comparação pode ser feita considerando-se tanto o número atômico quanto a massa atômica.

dispostas ao redor do íon com o intuito de neutralizar as cargas dessa espécie. Íons com diâmetro iônico grande possuem um número de hidratação elevado, e o contrário também é válido para íons pequenos (Ohtaki, 2001). Portanto, o número de moléculas de água na primeira camada de hidratação de íons como o  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Be}^{2+}$  é pequeno<sup>XII</sup>, porém para um íon como o  $\text{Cs}^+$ , cujo diâmetro é grande e sua interação com a água é pequena, um número maior de moléculas de solvente é encontrado<sup>XIII</sup>. A intensidade da interação das moléculas de água na primeira camada de hidratação com um íon está diretamente relacionada com o diâmetro iônico, e por consequência, com a densidade da carga na superfície deste íon. Assim, íons de menor diâmetro são mais fortemente hidratados do que íons maiores<sup>XIV</sup>. Isto implica que a energia de interação entre uma molécula de água e um íon como  $\text{Li}^+$  deve ser maior que a interação água e  $\text{Rb}^+$ . Visto que a intensidade da interação apresentada na **Tabela 5–3** diminui com o aumento do diâmetro iônico, pode-se julgar que a equação Q-electrolattice consegue captar de maneira correta a tendência imposta pelo fenômeno de hidratação.

A **Tabela 5–4** apresenta os valores da energia de Gibbs padrão molar de hidratação ( $\Delta G_{i,\text{hidrat}}^0$ ) e entalpia padrão molar de hidratação ( $\Delta H_{i,\text{hidrat}}^0$ ) de alguns íons a 298,15 K. Os valores foram obtidos em Marcus (1985). Pode-se observar para os cátions monovalentes que ambas as propriedades diminuem com o aumento do diâmetro iônico. Comparando-se com os cátions bivalentes, nota-se que tendência semelhante é observada. Contudo, o valor da energia de Gibbs padrão molar de hidratação e da entalpia padrão molar de hidratação para os íons de carga 2+ é significativamente maior que para os íons de carga 1+, com exceção do íon  $\text{H}^+$ . Em relação aos parâmetros de energia da EdE Q-electrolattice, da **Tabela 5–3**, obtidos para essas duas classes de cátions, comportamento semelhante é observado. Nota-se que a média dos valores dos parâmetros da família de cátions de metais alcalinos terrosos é 90% maior que a média dos valores dos parâmetros da família de metais alcalinos, desconsiderando-se o cátion  $\text{H}^+$ . Fazendo-se uma média dos valores para ambas as propriedades da **Tabela 5–4**, excluindo-se desse cálculo o íon  $\text{H}^+$ , observa-se que a energia de Gibbs padrão molar de hidratação é 341% maior para os cátions de metais alcalinos terrosos versus o valor dos cátions de metais alcalinos. Para a entalpia padrão molar de hidratação o valor aumenta 330%.

A hidratação de ânions é considerada essencialmente eletrostática, com a presença de ligações de hidrogênio adicionais. O número de moléculas de água presentes na primeira camada de hidratação depende muito do diâmetro iônico, da carga e da natureza dos íons

<sup>XII</sup> O número de moléculas de água encontradas na primeira camada de hidratação desses íons é igual a 4.

<sup>XIII</sup> O cátion  $\text{Cs}^+$  possui um número de hidratação igual a 8.

<sup>XIV</sup> O valor real da energia de interação entre um dado íon e as moléculas de solvente é apresentado na Tabela 5–9.

envolvidos. Entretanto, no caso de um ânion monovalente de halogênio, a primeira camada de hidratação pode ser muito similar àquela encontrada nos cátions monoatômicos, com exceção do direcionamento da molécula de água (Barrett, 2003). De acordo com Marcus (1985), o número de moléculas de água ao redor dos ânions monovalente  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$  é igual a seis. Em relação aos parâmetros do modelo Q-electrolattice para os ânions de halogênios, da **Tabela 5–3**, nota-se que eles diminuem de intensidade com o aumento do diâmetro iônico. Tendência semelhante é observada com os valores da energia de Gibbs e entalpia padrão molar de hidratação, da **Tabela 5–4**, para os mesmo íons. Além disso, nota-se que a variação do valor das propriedades do  $F^-$  para  $Cl^-$  é maior (redução de 26,5% para  $\Delta G_{i, hidrat}^0$  e 27,5% para  $\Delta H_{i, hidrat}^0$ ) que em comparação a variação entre as propriedade dos íons de  $Br^-$  e  $I^-$  (redução de 11,8% para  $\Delta G_{i, hidrat}^0$  e 13,0% para  $\Delta H_{i, hidrat}^0$ ). Fato semelhante ocorre se os valores dos parâmetros do modelo Q-electrolattice forem comparados para esses íons (redução de 32,6% de  $F^-$  para  $Cl^-$  e 5,2% para  $Br^-$  e  $I^-$ ). Portanto, os parâmetros da EdE Q-electrolattice seguem padrões de comportamento semelhantes àqueles apresentados por algumas propriedades termodinâmicas destinadas a caracterizar o fenômeno de hidratação.

**Tabela 5–4.** Valores absolutos<sup>XV</sup> da energia de Gibbs padrão molar de hidratação ( $\Delta G_{i, hidrat}^0$ ) e entalpia padrão molar de hidratação ( $\Delta H_{i, hidrat}^0$ ) de alguns íons a 298,15 K. Os valores foram obtidos em Marcus (1985)

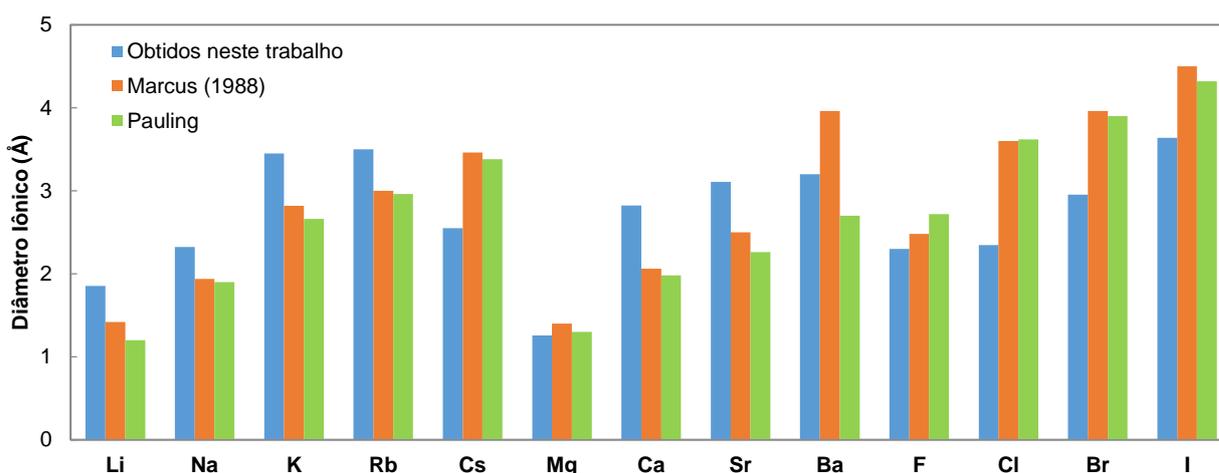
Íon	$\Delta G_{i, hidrat}^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_{i, hidrat}^0$ (kJ/mol)	Íon	$\Delta G_{i, hidrat}^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_{i, hidrat}^0$ (kJ/mol)	Íon	$\Delta G_{i, hidrat}^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_{i, hidrat}^0$ (kJ/mol)
$H^+$	-1056	-1094	$Mg^{2+}$	-1838	-1931	$F^-$	-472	-519
$Li^+$	-481	-522	$Ca^{2+}$	-1515	-1584	$Cl^-$	-347	-376
$Na^+$	-375	-407	$Sr^{2+}$	-1386	-1452	$Br^-$	-321	-345
$K^+$	-304	-324	$Ba^{2+}$	-1258	-1314	$I^-$	-283	-300
$Rb^+$	-281	-299				$OH^-$	-439	-529
$Cs^+$	-258	-274						

Apesar da maioria dos parâmetros da **Tabela 5–3** seguir essas tendências, alguns parâmetros apresentam comportamento anômalo. Por exemplo, apesar do parâmetro de energia para  $Cs^+$  apresentar uma tendência semelhante àquela observada nos outros íons da família de metais alcalinos, seu diâmetro é menor que o do cátion  $Rb^+$ . Além deste exemplo,

<sup>XV</sup> Os valores absolutos apresentados na Tabela 5–4 são obtidos a partir da diferença entre os valores convencionais determinados para um dado íon, usando como referência  $\Delta G_{H^+, hidrat}^{0, conv} = 0$  e  $\Delta H_{H^+, hidrat}^{0, conv} = 0$ , dos valores convencionais obtidos para o íon  $H^+$ , em que  $\Delta G_{H^+, hidrat}^{0, abs} = -1056$  e  $\Delta H_{H^+, hidrat}^{0, abs} = -1094$ . Maiores detalhes em Marcus (1985).

pode-se observar que o valor do diâmetro do cátion  $H^+$  é maior que o do cátion  $Li^+$ . Por fim, apesar dos parâmetros energéticos da equação Q-electrolattice possuírem valores negativos para a maioria dos íons, os parâmetros de  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  exibem interações positivas com a molécula de água.

A **Figura 5.6** apresenta uma comparação entre os valores dos diâmetros iônicos estimados neste trabalho utilizando a EdE Q-electrolattice, o diâmetro do íon hidratado de Marcus (1988) e o diâmetro efetivo do íon em um retículo cristalino determinado por Pauling (Marcus, 1985). Para os cátions de metais alcalinos nota-se que os diâmetros estimados pelo modelo apresentam valores maiores que os diâmetros iônicos hidratados e diâmetro iônico efetivo, com exceção do cátion  $Cs^+$ . Já para os cátions de metais alcalinos terrosos,  $Ca^{2+}$  e  $Sr^{2+}$  também possuem diâmetros maiores que os diâmetros de referência. No caso do  $Mg^{2+}$ , percebe-se que o valor estimado é inferior a ambos os diâmetros comparados, enquanto que para o cátion  $Ba^{2+}$ , o valor estimado é superior ao valor do diâmetro efetivo de Pauling, porém, é inferior ao diâmetro hidratado de Marcus. De maneira geral para os cátions, observa-se que os valores estimados de diâmetro iônico possuem tendência semelhante em comparação aos diâmetros obtidos por outros autores, ou seja, aumentam conforme o aumento da massa atômica do elemento. Para os ânions, todos os valores obtidos via equação de estado Q-electrolattice são inferiores aos de Marcus e Pauling. Entretanto, observa-se tendência semelhante aos cátions, ou seja, o diâmetro dos ânions aumenta conforme a massa atômica do elemento.



**Figura 5.6:** Comparação entre os diâmetros íons em solução aquosa obtidos via equação Q-electrolattice (Tabela 5–3), diâmetros dos íons hidratados obtidos por Marcus (1988) e o diâmetro iônico efetivo de Pauling (Marcus, 1985).

Na **Tabela 5–5** são apresentados os parâmetros ajustáveis dos íons em metanol obtidos usando-se o modelo Q-electrolattice. Nota-se que os valores dos diâmetros dos cátions de metais alcalinos aumentam de acordo com a sequência da tabela periódica. No caso dos ânions, com exceção do  $\Gamma^-$ , os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  apresentam tendência semelhante. Com relação aos parâmetros de interação energética entre o metanol e um dado íon, observa-se que para os cátions de metais alcalinos, o valor do parâmetro desses íons aumenta em relação ao diâmetro iônico, passando de um valor de  $-1927,63$  para  $\text{Li}^+$  para  $488,72$  para  $\text{Cs}^+$ . Tendência semelhante é observada nos íons de halogênios, apesar do valor do diâmetro do  $\Gamma^-$  apresentar um valor inferior aos outros ânions.

**Tabela 5–5.** Parâmetros ajustáveis da EdE Q-electrolattice para os íons em metanol

Íon	$\sigma_i$ (Å)	$u_0^{\text{solvente-íon}} / R$ (K)	Íon	$\sigma_i$ (Å)	$u_0^{\text{solvente-íon}} / R$ (K)
$\text{Li}^+$	0,1369	$-1927,6277$	$\text{Cl}^-$	2,4641	$-1274,9423$
$\text{Na}^+$	0,5793	$-629,0227$	$\text{Br}^-$	2,6780	$-1229,2235$
$\text{K}^+$	1,3607	$-21,1366$	$\Gamma^-$	1,1449	$-1980,8884$
$\text{Rb}^+$	1,5019	$86,0697$	$\text{NO}_3^-$	2,6744	$-313,8667$
$\text{Cs}^+$	2,2760	$488,7214$	$\text{ClO}_4^-$	2,3030	$-1385,6736$
$\text{Ca}^{2+}$	2,2808	$-451,3620$			

Na **Tabela 5–6** são apresentados os parâmetros da equação Q-electrolattice para íons em etanol. Em relação aos diâmetros estimados, observa-se que tanto para os cátions de metais alcalinos, quando para os ânions de halogênios, o diâmetro tende a aumentar na mesma sequência da tabela periódica. Com relação aos parâmetros de interação etanol-íon, nota-se que para os cátions de carga  $1+$ , o valor do parâmetro aumenta (em valor absoluto) com o aumento do diâmetro do íon. No caso dos ânions, nota-se que com o aumento do diâmetro iônico, os parâmetros energéticos passam de um valor de  $145,52$  para  $\text{Cl}^-$ , a  $-246,18$  para  $\Gamma^-$ . Esta tendência obtida para os parâmetros dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\Gamma^-$  em etanol é contrária àquelas obtidas para os mesmos ânions em água e metanol.

**Tabela 5–6.** Parâmetros ajustáveis da EdE Q-electrolattice para os íons em etanol

Íon	$\sigma_i$ (Å)	$u_0^{\text{solvente-íon}} / R$ (K)	Íon	$\sigma_i$ (Å)	$u_0^{\text{solvente-íon}} / R$ (K)
$\text{Li}^+$	3,9567	$-889,4550$	$\text{Cl}^-$	0,6453	$145,5244$
$\text{Na}^+$	4,6200	$-260,4268$	$\text{Br}^-$	1,6987	$-16,7562$
$\text{K}^+$	5,4007	$-51,8070$	$\Gamma^-$	6,6128	$-246,1883$
$\text{Ca}^{2+}$	4,8583	$179,4095$	$\text{NO}_3^-$	3,3814	$-37,9322$

A **Tabela 5–7** compara os valores dos diâmetros estimados pela equação de estado Q-electrolattice, para íons em água, metanol e etanol, com os valores dos diâmetros efetivos dos

íons no retículo cristalino, determinados por Pauling (Marcus, 1985). Observa-se que para todos os cátions, a seguinte sequência é estabelecida:  $\sigma_{\text{metanol}}^{\text{cátion}} < \sigma_{\text{Pauling}}^{\text{cátion}} < \sigma_{\text{água}}^{\text{cátion}} < \sigma_{\text{etanol}}^{\text{cátion}}$ . Entretanto, para os ânions, nenhuma tendência similar é observada. Para eles, pode-se observar que o diâmetro de Pauling é maior que os demais diâmetros para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ . De acordo com a literatura (Monica e Senatore, 1970; Zipp, 1974; Marcus, 1991), os diâmetros dos íons em solução deveriam seguir a dada ordem:  $\sigma_{\text{água}}^{\text{ion}} < \sigma_{\text{metanol}}^{\text{ion}} < \sigma_{\text{etanol}}^{\text{ion}}$ . Contudo, todos os diâmetros ajustados para íons em metanol, com exceção do  $\text{Cl}^-$ , são menores do que àqueles para os mesmo íons em água. A sequência de diâmetros apresentada anteriormente está diretamente relacionada ao tamanho da molécula de solvente presente na primeira camada de solvatação de um íon. Isso fica evidente na **Figura 5.7**, que foi obtida do trabalho de Zeng *et al.* (2014) e evidencia a estrutura da camada de solvatação do íon  $\text{Li}^+$  em água, metanol e etanol.

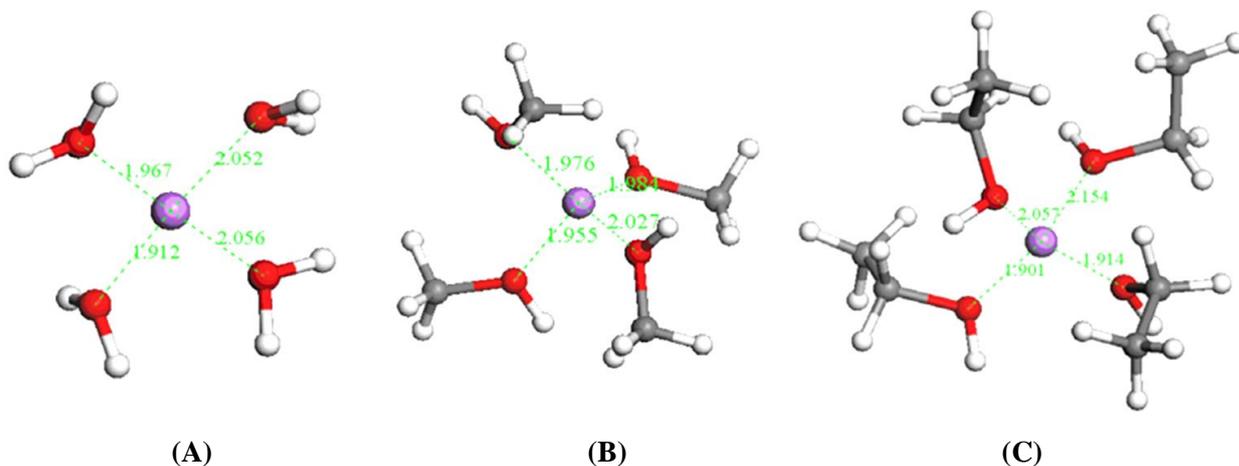
**Tabela 5–7.** Comparação entre os diâmetros estimados por meio da EdE Q-electrolattice para íons em metanol, água e etanol, e o valor do diâmetro iônico efetivo do íon em um retículo cristalino determinado por Pauling (Marcus, 1985)

Íon	Diâmetro (Å)			
	Em Metanol	De Pauling	Em Água	Em Etanol
$\text{Li}^+$	0,14	1,20	1,85	3,96
$\text{Na}^+$	0,58	1,90	2,32	4,62
$\text{K}^+$	1,36	2,66	3,45	5,40
$\text{Ca}^{2+}$	2,28	2,36	2,82	4,86
$\text{Cl}^-$	2,46	3,62	2,35	0,64
$\text{Br}^-$	2,68	3,90	2,95	1,70
$\text{I}^-$	1,14	4,32	3,63	6,61
$\text{NO}_3^-$	2,67	4,00	3,68	3,38

Na média, para os íons monoatômicos, os diâmetros ajustados para os cátions em água e etanol são, respectivamente, 31% e 146% maiores que os diâmetros de Pauling. Em metanol, os valores são 53% menores que os de Pauling. Os parâmetros ajustados para os ânions em água, metanol e etanol são 25%, 46% e 29% menores que os diâmetros iônicos de Pauling, respectivamente. Isso sugere que o efeito do solvente é mais expressivo sobre o diâmetro dos cátions que sobre o diâmetro dos ânions.

Comparando-se estas sequências com os valores dos parâmetros do modelo Q-electrolattice para os íons em água, metanol e etanol, somente o ânion  $\text{Cl}^-$  possui tendência semelhante àquela apresentada na **Tabela 5–8**. O valor da energia de interação entre diversos cátions e ânions com quatro moléculas de água ou metanol é apresentado na **Tabela 5–9**. Nota-se nesta tabela que a tendência dos valores da energia de interação para todos os íons

corresponde àquela apresentada pela energia de Gibbs de solvatação a 298,15 K. Isso mostra que, tanto a energia de Gibbs de solvatação quanto os valores da energia de interação entre íon-solvente podem ser usados como referência para as tendências apresentadas pelos parâmetros de interação energética do modelo Q-electrolattice.



**Figura 5.7:** Primeira camada de solvatação: (a)  $\text{Li}^+$ -água; (b)  $\text{Li}^+$ -metanol e (c)  $\text{Li}^+$ -etanol. Os números representam a distância (Å) da ligação entre o cátion e o átomo de oxigênio da molécula de solvente. Esta figura foi reproduzida do trabalho de Zeng *et al.* (2014).

A diferença de intensidade de solvatação de um dado íon em água, metanol e etanol está relacionada diretamente com a estrutura molecular de cada um deles e, por consequência, com as interações entre as moléculas de solvente. Comparados com solventes apolares, as moléculas fortemente polares, como as da água, favorecem a formação de ligações de hidrogênio. Enquanto a água representa uma molécula fortemente polar, metanol e etanol são classificados como intermediários entre moléculas fortemente polares e apolares. Assim, espera-se que os álcoois exibam um comportamento intermediário entre esses dois extremos. O metanol representa a menor molécula capaz de possuir tanto um grupo hidrofílico quanto um grupo hidrofóbico. É possível, que esta característica inerente a essa molécula justifique o fato da energia de interação entre um dado íon de metal alcalino ser maior com a molécula de metanol do que com a molécula de água (**Tabela 5-9**). A molécula de etanol possui um grupo hidrofóbico maior que o da molécula de metanol. Possivelmente, devido a esta característica, a intensidade da energia de solvatação de um dado cátion de metal alcalino é maior em metanol que em etanol (Zeng *et al.*, 2014).

**Tabela 5–8.** Energia de Gibbs de solvatação de cátions de metais alcalinos e ânions de halogênios em água, metanol e etanol a 298,15 K (Case e Parsons, 1967)

Íon	$\Delta G_i^0$ (kJ/mol)		
	Em Água	Em Metanol	Em Etanol
H <sup>+</sup>	-1091	-1115	-1113
Li <sup>+</sup>	-511	-958*	-532
Na <sup>+</sup>	-411	-436	-427
K <sup>+</sup>	-337	-360	-363
Rb <sup>+</sup>	-316	-338	-338
Cs <sup>+</sup>	-284	-320	-304
Cl <sup>-</sup>	-296	-249	-246
Br <sup>-</sup>	-272	-227	-222
I <sup>-</sup>	-239	-199	-196

\*De acordo com Padova (1972),  $\Delta G_i^0$  igual a -533 kJ/mol.

**Tabela 5–9.** Energia de interação de complexos catiônicos e aniônicos com quatro moléculas de água ou metanol (Krestov e Kemp, 1994)

Íon	$\Delta E$ (kJ/mol)	
	Em Água	Em Metanol
Li <sup>+</sup>	-466,5	-512,2
Na <sup>+</sup>	-345,2	-384,1
K <sup>+</sup>	-267,8	-318,4
Rb <sup>+</sup>	-237,2	-285,8
F <sup>-</sup>	-326,4	-270,3
Cl <sup>-</sup>	-173,2	-187,4
Br <sup>-</sup>	-159,0	-181,6
I <sup>-</sup>	-119,2	-154,0

De maneira geral, os parâmetros de diâmetro e energia de interação íon-solvente do modelo Q-electrolattice possuem tendências semelhantes às aquelas apresentadas na literatura. Quando um grupo parâmetros de íons é analisado, para um dado solvente, essas tendências se tornam mais evidentes. Por exemplo, os diâmetros dos cátions em soluções aquosas, obtidos com o modelo Q-electrolattice, são maiores que os diâmetros efetivos iônicos de Pauling. Além disso, a maioria dos valores de diâmetro iônico aumenta seguindo a mesma sequência dos íons da tabela periódica, para todos os solventes. Com base nisso, fica evidente que o diâmetro iônico obtido via modelo é sensível ao fenômeno de solvatação. Com relação à análise dos parâmetros energéticos de interação íon-solvente, em cada um dos solventes, nota-se que tendências são muito semelhantes às aquelas obtidas na literatura para energia de Gibbs de solvatação ou entalpia de solvatação. Desta maneira, pode-se deduzir que o modelo

também é sensível à intensidade do fenômeno de solvatação, uma vez que o valor dos parâmetros diminui com o aumento do diâmetro iônico. Entretanto, quando se analisa os valores dos parâmetros para um dado íon em relação aos três diferentes solventes, pode-se notar que as tendências obtidas com o modelo Q-electrolattice geralmente divergem em relação às tendências apresentadas na literatura. Por exemplo, esperava-se que o diâmetro estimado para um dado íon aumentasse com o aumento da massa molar do solvente, desta maneira, a sequência adequada seria:  $\sigma_{\text{água}}^{\text{ion}} < \sigma_{\text{metanol}}^{\text{ion}} < \sigma_{\text{etanol}}^{\text{ion}}$ . De maneira similar, esperava-se que o modelo fosse capaz de reproduzir a intensidade do parâmetro interação energética de um dado íon, em relação a diferentes solventes, conforme as energias de Gibbs de solvatação para diferentes solventes da **Tabela 5–8** ou conforme as energias de interação da **Tabela 5–9**.

#### 5.4. Correlação e Predição de Propriedades Termodinâmicas de Soluções Eletrolíticas Aquosas Contendo Apenas Um Sal

Nesta seção, são apresentados os resultados das correlações e predições de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas aquosas usando-se os parâmetros apresentados na **Tabela 5–1**, para água, e na **Tabela 5–3**, para os íons. Inicialmente, apresentam-se os resultados das propriedades termodinâmicas correlacionadas, ou seja, aquelas utilizadas durante o processo de estimação dos parâmetros dos íons, as quais correspondem ao coeficiente de atividade médio iônico e a densidade da solução líquida. A função objetivo utilizada na estimação dos parâmetros do modelo Q-electrolattice corresponde à Eq. (4.12). Em seguida, são apresentados os resultados dos cálculos de pressão de vapor, coeficiente osmótico, volume molar aparente de sal e energia de Gibbs de hidratação para soluções eletrolíticas aquosas contendo um único sal. Por fim, predições de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas aquosas contendo misturas de dois ou mais sais são apresentadas. É importante ressaltar que, a predição de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas contendo múltiplos sais é executada considerando-se exclusivamente os parâmetros da **Tabela 5–3**, ou seja, nenhum outro parâmetro adicional é necessário para efetuar os cálculos de misturas, senão àqueles determinados para soluções contendo apenas um sal em água. Da revisão bibliográfica apresentada no Capítulo 2, observa-se que esta tendência de não considerar parâmetros adicionais para descrever propriedades termodinâmicas de misturas está presente na maioria dos modelos destinados a descrever propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos.

### 5.4.1. Coeficiente de Atividade Médio Iônico

O coeficiente de atividade médio iônico é uma das propriedades mais importantes para a caracterização de soluções eletrolíticas. Por meio desta propriedade é possível verificar, com o aumento da concentração de sal, a variação da idealidade da solução real em relação ao comportamento da solução ideal. Para isso, utiliza-se como definição do estado padrão a lei de Henry, ou seja, à infinita diluição a solução possui características ideais. Assim, quando a molalidade de um determinado sal tende a zero ( $m_i \rightarrow 0$ ), o valor do coeficiente de atividade médio iônico deste sal tende a um ( $\gamma_{\pm,i} \rightarrow 1$ ). O coeficiente de atividade médio iônico também evidencia a influência das interações entre as diferentes espécies da solução. Em soluções mais diluídas há o predomínio das interações de longo-alcance, enquanto que em soluções mais concentradas, prevalecem as interações de curto-alcance e forças de repulsão. Devido a estas características, considerou-se de fundamental importância correlacionar esta propriedade a fim de se obter os parâmetros do modelo Q-electrolattice.

Na **Tabela 5–10** são apresentados os valores do desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da correlação do coeficiente de atividade médio iônico, utilizando-se o modelo Q-electrolattice, para 72 sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal. Ainda nesta tabela, são apresentados o número de pontos experimentais utilizados ( $N_p$ ), a molalidade máxima em que os cálculos foram executados ( $m_{max}$ ) e a referência (Ref.) na qual os dados experimentais foram obtidos. O valor do AARD (%) é calculado utilizando-se a seguinte equação:

$$AARD(\%) = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{val^{calc} - val^{exp}}{val^{exp}} \right| \quad (5.1)$$

em que,  $val^{calc}$  corresponde ao valor calculado da propriedade termodinâmica determinado usando-se o modelo Q-electrolattice;  $val^{exp}$  é o valor experimental para a mesma propriedade termodinâmica obtido da literatura.

O desvio médio geral do coeficiente de atividade médio iônico obtido utilizando-se o modelo Q-electrolattice é de 10,55%. Os maiores desvios são observados para os hidróxidos e sais de percloratos e sulfatos. O menor e o maior desvio do coeficiente de atividade médio iônico observados na **Tabela 5–10** correspondem a 0,65% para a solução aquosa de RbBr e 37,35% para a solução de KOH. Todas as correlações de coeficiente de atividade médio iônico foram executadas a 298,15 K. Com relação à faixa de molalidade, com exceção das

soluções aquosas de  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  e  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ , preferiu-se restringir os dados dessa propriedade até o valor máximo de 6,0 molal, quando disponível. No caso do sulfato de estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ ), a molalidade máxima utilizada corresponde à 0,0005 molal, uma vez que este sal é pouco solúvel em água.

Pode-se notar que, os desvios apresentados na **Tabela 5–10** para o coeficiente de atividade médio iônico tendem a ser menores para os sais que se encontram nos primeiro grupos de estimação de parâmetros<sup>XVI</sup>. Da mesma forma, as soluções eletrolíticas aquosas que se encontram nos últimos grupos tendem a apresentar desvios maiores. Por exemplo, o desvio médio da propriedade para o Grupo 1 de soluções eletrolíticas aquosas corresponde a 2,26%, enquanto que para o Grupo 8 o valor é de 13,20% e para o Grupo 13 é de 23,53%. Este aumento do desvio do coeficiente de atividade médio iônico, em relação ao número do grupo de soluções eletrolíticas aquosas, está associado com a propagação do erro no processo de estimação dos parâmetros do modelo. Isso ocorre, pois, apesar do desvio ser pequeno para o Grupo 1, os parâmetros dos íons determinados neste grupo levam consigo a carga das “imperfeições” do modelo. Quando estes parâmetros são utilizados para a determinação da propriedade de outros grupos de sais, além da carga remanescente, aplica-se aos novos parâmetros a ser determinados, a carga inerente àquele grupo, e assim, sucessivamente. Desta maneira, o desvio sempre tenderá a ser maior à medida que mais grupos forem constituídos. Este efeito de propagação do erro na determinação dos parâmetros da equação Q-electrolattice poderia ser reduzido, se todos os parâmetros iônicos de todos os grupos fossem determinados simultaneamente. Entretanto, como mencionado no Capítulo 4, isso é impraticável devido a limitações de tempo e restrições computacionais.

A **Figura 5.8** apresenta o coeficiente de atividade médio iônico de sais de brometo. As correlações para as soluções aquosas contendo um sal de  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{RbBr}$  ou  $\text{CsBr}$ , utilizando o modelo Q-electrolattice, apresentam tendências semelhantes às aquelas observadas nos dados experimentais. Pode-se notar que, para os sais  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NaBr}$  e  $\text{KBr}$ , o coeficiente de atividade médio iônico apresenta comportamento análogo, apesar de divergir em termos de intensidade para cada um dos sais. Assim, na condição de infinita diluição, o coeficiente de atividade médio iônico destes sais tende ao valor unitário. À medida que a solução se torna mais concentrada, o valor da propriedade tende a diminuir, até atingir um mínimo. A partir dessa concentração, o valor do coeficiente de atividade aumenta de acordo com a concentração salina. Em contrapartida, para as soluções aquosas de  $\text{RbBr}$  e  $\text{CsBr}$ , apesar o

<sup>XVI</sup> Os grupos de sais são apresentados na seção 4.4 do capítulo 4.

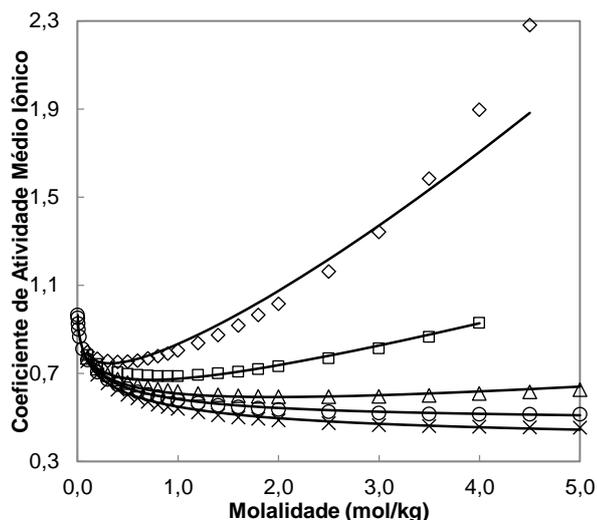
valor do coeficiente de atividade médio iônico tender ao valor unitário em condições de baixa concentração, à medida que a quantidade de sal aumenta na solução, o valor de propriedade tende a diminuir. Com relação à capacidade do modelo em descrever o comportamento da propriedade em amplas faixas de concentração, observa-se que, no caso da solução aquosa de LiBr, o modelo tende a subestimar essa propriedade para valores de concentração superiores a 3,5 molal. Entretanto, é importante ressaltar que o modelo é capaz de capturar a tendência correta para sais de brometo até concentrações próximas a 5,0 molal, sendo que nesta concentração a sequência do coeficiente de atividade médio iônico é:  $\gamma_{\pm}^{LiBr} > \gamma_{\pm}^{NaBr} > \gamma_{\pm}^{KBr} > \gamma_{\pm}^{RbBr} > \gamma_{\pm}^{CsBr}$ . Analisando-se os sais compostos pelo mesmo ânion, como o  $Br^{-}$ , observa-se que o coeficiente de atividade médio iônico destes sais em solução aquosa, a uma dada concentração, tendem a diminuir com o aumento do diâmetro iônico do cátion.

A **Figura 5.9** mostra o coeficiente de atividade médio iônico correlacionado com o modelo Q-electrolattice para sistemas salinos aquosos contendo em comum o cátion  $K^{+}$ . Nos sistemas aquosos formados pelos sais KF, KI, KBr ou KCl, o coeficiente de atividade médio iônico apresenta um mínimo em uma dada concentração. Diferentemente, para o sistema aquoso de  $KNO_3$ , o valor do coeficiente de atividade diminui progressivamente até a concentração de 4,0 molal. Com relação à acurácia do modelo na representação desta propriedade, apesar do valor de KF e  $KNO_3$  ser superestimado, mesmo para concentrações acima de 1,0 molal, e do valor de KCl ser ligeiramente subestimado mesmo para soluções diluídas, o modelo é capaz de capturar a tendência observada nos dados experimentais. É importante notar que, para sistemas aquosos contendo apenas um sal dissolvido, nos quais estão presente  $Cl^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $I^{-}$  e um cátion  $K^{+}$  em comum, o coeficiente de atividade médio iônico desses sais tem sua sequência invertida se contrastados com a **Figura 5.8**. Logo, pode-se identificar que a uma dada concentração, o coeficiente de atividade médio iônico para sais com  $K^{+}$  como cátion comum é:  $\gamma_{\pm}^{KF} > \gamma_{\pm}^{KI} > \gamma_{\pm}^{KBr} > \gamma_{\pm}^{KCl} > \gamma_{\pm}^{KNO_3}$ . Como mencionado por Robinson e Stokes (1959), este fenômeno ocorre para sais de halogênios contendo  $Li^{+}$ ,  $Na^{+}$  e  $K^{+}$ , porém, é inverso para sais de halogênios contendo  $Rb^{+}$  e  $Cs^{+}$ .

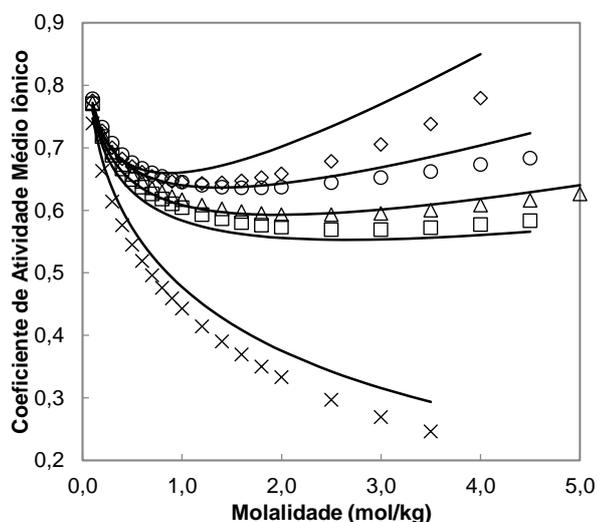
**Tabela 5–10.** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico ( $\gamma_{\pm,i}$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	m <sub>max</sub> (mol/kg)	AARD (%)	Ref.	Sais	Np	m <sub>max</sub> (mol/kg)	AARD (%)	Ref.
<b>Fluoretos</b>					<b>Hidróxidos</b>				
NaF	10	1,0	23,34	[1]	LiOH	19	4,0	31,04	[1]
KF	19	4,0	3,79	[1]	NaOH	23	6,0	22,54	[1]
RbF	24	3,5	8,58	[2]	KOH	22	6,0	37,35	[1]
CsF	24	3,5	17,11	[2]	CsOH	10	1,0	24,98	[1]
<b>Cloretos</b>					Ba(OH) <sub>2</sub>	36	0,23	1,76	[4]
HCl	23	6,0	5,56	[1]	<b>Nitratos</b>				
LiCl	19	4,5	2,73	[3]	HNO <sub>3</sub>	17	3,0	3,16	[1]
NaCl	35	6,0	2,25	[3]	LiNO <sub>3</sub>	33	10,0	19,28	[2]
KCl	20	4,5	2,92	[3]	NaNO <sub>3</sub>	29	6,0	1,83	[2]
RbCl	21	5,0	5,56	[3]	KNO <sub>3</sub>	18	3,5	8,64	[1]
CsCl	21	5,0	6,41	[3]	RbNO <sub>3</sub>	26	4,5	2,45	[2]
MgCl <sub>2</sub>	17	3,0	8,86	[3]	CsNO <sub>3</sub>	12	1,4	2,24	[1]
CaCl <sub>2</sub>	31	2,5	4,54	[3]	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21	5,0	15,12	[3]
SrCl <sub>2</sub>	14	1,3	5,76	[3]	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23	6,0	17,10	[3]
BaCl <sub>2</sub>	19	1,8	8,07	[3]	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19	4,0	35,38	[5]
<b>Brometos</b>					Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	0,4	16,15	[5]
HBr	10	1,0	1,32	[1]	<b>Cloratos</b>				
LiBr	20	4,5	4,16	[3]	LiClO <sub>3</sub>	16	10,0	6,93	[3]
NaBr	19	4,0	1,70	[3]	NaClO <sub>3</sub>	23	3,0	8,93	[2]
KBr	21	5,0	1,27	[3]	KClO <sub>3</sub>	13	0,7	5,22	[2]
RbBr	27	5,0	0,65	[3]	RbClO <sub>3</sub>	6	0,3	3,28	[3]
CsBr	21	5,0	1,37	[3]	CsClO <sub>3</sub>	6	0,3	2,72	[3]
MgBr <sub>2</sub>	21	5,0	18,59	[3]	<b>Percloratos</b>				
CaBr <sub>2</sub>	15	2,0	5,55	[3]	HClO <sub>4</sub>	23	6,0	11,56	[1]
SrBr <sub>2</sub>	15	2,0	4,74	[3]	LiClO <sub>4</sub>	26	4,5	3,25	[2]
BaBr <sub>2</sub>	15	2,0	5,05	[3]	NaClO <sub>4</sub>	23	6,0	29,96	[3]
<b>Iodetos</b>					KClO <sub>4</sub>	6	0,3	5,83	[3]
HI	17	3,0	1,76	[1]	RbClO <sub>4</sub>	6	0,3	7,40	[3]
LiI	17	3,0	2,53	[3]	CsClO <sub>4</sub>	6	0,3	7,69	[3]
NaI	26	4,5	1,19	[3]	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21	4,4	19,75	[5]
KI	20	4,5	1,60	[3]	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25	7,0	34,72	[6]
RbI	27	5,0	5,48	[3]	Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	8,0	30,16	[6]
CsI	17	3,0	9,63	[3]	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22	5,5	8,77	[6]
MgI <sub>2</sub>	21	5,0	25,27	[3]	<b>Sulfatos</b>				
CaI <sub>2</sub>	14	1,8	6,66	[3]	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17	3,0	15,45	[5]
SrI <sub>2</sub>	15	2,0	5,28	[3]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19	4,0	18,94	[5]
BaI <sub>2</sub>	15	2,0	14,09	[3]	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	0,7	10,34	[5]
					Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14	1,8	14,02	[5]
					Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31	1,6	19,40	[3]
					MgSO <sub>4</sub>	16	3,0	21,66	[1]
					CaSO <sub>4</sub>	14	0,01	8,80	[7]
					SrSO <sub>4</sub>	7	0,0005	2,41	[7]

[1] (Robinson e Stokes, 1949); [2] (Hamer e Wu, 1972); [3] (Lobo e Quaresma, 1989); [4] (Harned e Mason, 1932); [5] (Stokes, 1948); [6] (Robinson *et al.*, 1953); [7] (Malatesta e Zamboni, 1997).



**Figura 5.8:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Lobo e Quaresma, 1989) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal: LiBr (◇), NaBr (□), KBr (Δ), RbBr (○) ou CsBr (×).



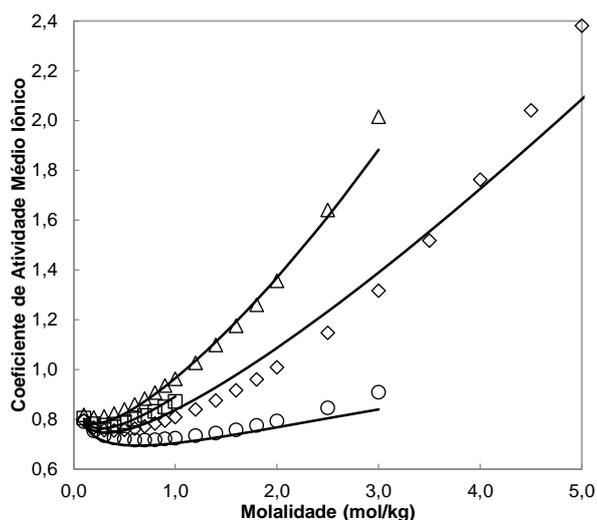
**Figura 5.9:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e 1 bar usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Robinson e Stokes, 1949; Lobo e Quaresma, 1989) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal: KF (◇), KI (○), KBr (Δ), KCl (□) ou KNO<sub>3</sub> (×).

A **Figura 5.10** ilustra o comportamento do coeficiente de atividade médio iônico de ácidos aquosos como HCl, HBr, HI e HNO<sub>3</sub>. O modelo Q-electrolattice é capaz de correlacionar satisfatoriamente a propriedade para todos os sistemas mencionados. De maneira semelhante aos sistemas contendo sais de mesmo cátion (**Figura 5.9**), o coeficiente

de atividade médio iônico exibe uma ordem inversa para ácidos contendo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , resultando na seguinte sequência:  $\gamma_{\pm}^{\text{HI}} > \gamma_{\pm}^{\text{HBr}} > \gamma_{\pm}^{\text{HCl}} > \gamma_{\pm}^{\text{HNO}_3}$ . Os resultados obtidos com o modelo para ácidos aquosos são melhores que os dos sistemas contendo hidróxidos.

O coeficiente de atividade médio iônico de um sal está diretamente relacionado com o fenômeno da solvatação (ou hidratação, no caso da água) dos íons. Quando uma pequena quantidade de sal é adicionada a uma grande quantidade de água, as moléculas do solvente irão se ligar aos íons por meio das camadas de hidratação. Com isso, as moléculas de água desta camada deixam de efetuar um movimento translacional independente e passam a mover-se com os íons dando origem a apenas uma entidade, que neste caso corresponde ao íon hidratado. Estas moléculas de água passam a estar indisponíveis para qualquer reação na solução. Com isso, a solvatação produz um efeito de reduzir a atividade da água, o que promove um aumento na concentração aparente, ou atividade, dos solutos (White, 2013). Além da solvatação, ou seja, da direta associação de algumas moléculas de água ao íon, a carga dos íons promove uma ruptura na estrutura das moléculas de água ao redor da camada de solvatação. Com isso, ocorre a redução da constante dielétrica do solvente.

É importante mencionar que devido ao aumento da quantidade de espécies iônicas na solução, há uma competição entre diferentes forças de interação entre elas. Isso pode ser facilmente interpretado observando-se a curva de coeficiente de atividade médio iônico de um sistema cujo valor apresenta um mínimo. Para a condição de solução tendendo à infinita diluição, há um predomínio das interações de longo-alcance entre as espécies iônicas, haja vista a formação da entidade íon + solvente. Com o aumento do número de cátions e ânions na solução e, por consequência, um número maior de íons hidratados, as interações de curto-alcance tendem a intensificar-se. Assim, quando o coeficiente de atividade médio iônico possui um valor mínimo, as interações de curto-alcance passam a ser consideradas. Para alguns sistemas eletrolíticos aquosos, como LiBr da **Figura 5.8**, há um valor de concentração, acima de zero, em que o coeficiente de atividade médio iônico possui valor unitário (para esta solução, isso ocorre na concentração próxima a 1,8 molal). Nesta condição, a solução eletrolítica possui características da solução ideal. Desta maneira, pode-se afirmar que as interações de longo-alcance equivalem às interações de curto-alcance, e com isso, a solução é teoricamente neutra e ideal. A partir desta molalidade, as interações de curto-alcance são predominantes. Nesta condição, devido à redução da quantidade de moléculas de água livres em soluções, a adição de cátions e ânions pode favorecer as interações de repulsão ou a formação de íons associados.



**Figura 5.10:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e 1 bar usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Robinson e Stokes, 1949) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um ácido: HI ( $\Delta$ ), HBr ( $\square$ ), HCl ( $\diamond$ ) ou HNO<sub>3</sub> ( $\circ$ ).

Robinson e Stokes (1959) mencionam que o coeficiente de atividade médio iônico de uma solução eletrolítica pode conter três diferentes comportamentos, os quais evidenciam diferentes fenômenos presentes na solução. Para sistemas eletrolíticos cujos valores do coeficiente tendem a aumentar até valores muito pronunciados, essa característica pode servir como evidência para a extensiva hidratação dos íons. Coeficientes médios iônicos com valores moderados podem indicar a formação de pares iônicos (do inglês, *ion-pair*). Por exemplo, sais de potássio de oxi-ácidos, como nitrato, clorato ou perclorato, possuem esta característica e tendem a formar pares iônicos. Por fim, coeficientes de atividade com valores muito reduzidos podem indicar a formação de íons complexos.

De acordo com White (2013), o efeito da associação de íons ou formação de pares iônicos acontece quando duas espécies de cargas opostas se aproximam em solução a uma distância inferior à crítica. Desta maneira, a força eletrostática tende a uní-los. Quando isso ocorre, os íons ficam ligados e seus movimentos são vinculados. Com isso, ocorre a formação de um par de íons. Uma vez que os íons são solvatados por moléculas de água, a camada de solvatação pode ou não ser perturbada quando há formação do par de íons. Se a camada não sofrer qualquer interferência, duas camadas de hidratação podem surgir, sendo uma mais externa e outra interna. Assim, a associação de íons afeta o coeficiente de atividade médio iônico de duas maneiras distintas: (a) íons em pares são menos susceptíveis de participar de reações, desta forma, reduz-se a atividade dos íons envolvidos; e (b) pares de íons reduzem a

força iônica da solução, com isso, reduz-se a extensão das interações eletrostáticas entre os íons. Diferentemente da EdE Q-electrolattice, algumas equações aplicadas a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas utilizam termos específicos para representação deste fenômeno (Held *et al.*, 2008; Rozmus *et al.*, 2013; Held *et al.*, 2014), uma vez que íons associados podem ser tratados como espécies distintas cuja carga é igual à soma algébrica dos íons envolvidos.

Como mencionado anteriormente, a presença de íons em uma solução aquosa promove uma variação do coeficiente de atividade do solvente. A **Figura 5.11** apresenta a predição do coeficiente de atividade da água para diferentes soluções eletrolíticas aquosas contendo apenas um sal a 303,15 K. Para isso, foram utilizados apenas os parâmetros presentes na **Tabela 5-1** e **Tabela 5-3**. A atividade da água é calculada mediante seguinte equação (Myers, 2005):

$$a_w(T, P, \mathbf{n}) = \frac{\bar{f}_w(T, P, \mathbf{n})}{f_w^{puro}(T, P)} = \frac{\bar{f}_w(T, P, \mathbf{n})}{\bar{f}_w(T, P, \mathbf{n} \rightarrow 0)} \quad (5.2)$$

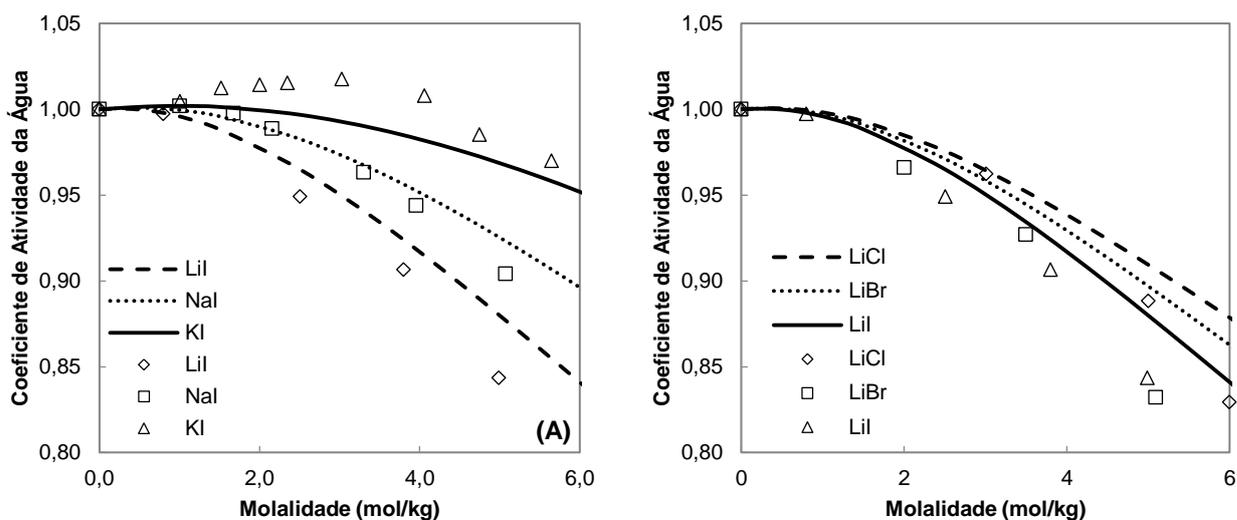
em que  $\bar{f}_w$  e  $f_w^{puro}$  correspondem à fugacidade da água na solução eletrolítica e fugacidade da água pura, respectivamente.

O coeficiente de atividade da água é dado por:

$$\gamma_w = \frac{a_w(T, P, \mathbf{n})}{x_w} \quad (5.3)$$

em que  $x_w$  é a fração molar da água.

Na **Figura 5.11**, observa-se que, em ambos os gráficos, a predição do coeficiente de atividade da água para as diferentes soluções eletrolíticas, utilizando-se o modelo Q-electrolattice, é relativamente acurada em toda a faixa de concentração apresentada, exibindo tendência semelhante àquela observada nos dados experimentais. Para os sistemas eletrolíticos que contém em comum o ânion  $\Gamma^-$ , observa-se que o coeficiente de atividade da água possui a seguinte tendência:  $\gamma_w^{LiI} < \gamma_w^{NaI} < \gamma_w^{KI}$ . Assim, quanto maior for o diâmetro iônico do cátion, maior é o valor do coeficiente de atividade da água, para uma dada concentração. No caso dos sistemas eletrolíticos que contém em comum o cátion  $Li^+$ , nota-se a seguinte tendência do coeficiente de atividade da água, para uma dada concentração:  $\gamma_w^{LiI} < \gamma_w^{LiBr} < \gamma_w^{LiCl}$ . Com isso, quanto maior for o diâmetro iônico do ânion, menor é o valor do coeficiente de atividade da água. Desta maneira, pode-se concluir que os menores valores para o coeficiente

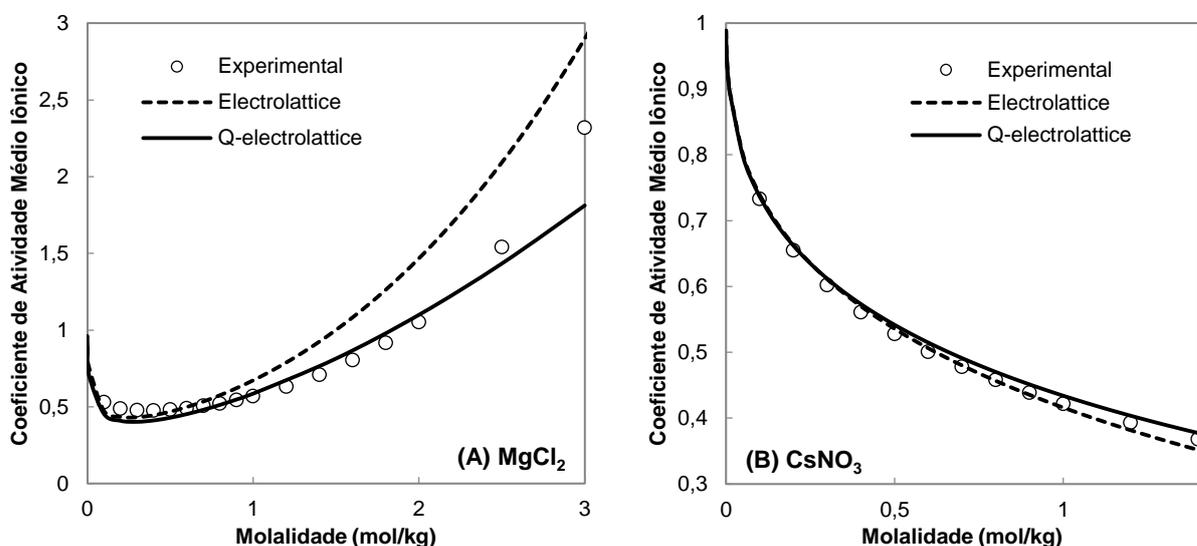


**Figura 5.11:** Predição do coeficiente de atividade da água em soluções eletrolíticas contendo um sal, a 303,15 K, utilizando o modelo Q-electrolattice (linhas): (A) Sais formados pelo ânion  $\Gamma^-$ , (B) Sais formados pelo mesmo cátion  $Li^+$ . Os dados experimentais (símbolos) foram obtidos em Patil *et al.* (1990, 1991).

de atividade da água são obtidos para os menores cátions e maiores ânions. De acordo com Held (2011), estes efeitos opostos sobre o coeficiente de atividade do solvente podem ser explicados por dois efeitos. O primeiro corresponde ao efeito estérico de orientação das moléculas de água na camada de solvatação, o qual permite que mais moléculas do solvente estejam presentes ao redor de íons maiores. Este efeito é mais pronunciado quando os ânions são analisados. Já o segundo efeito corresponde às forças eletrostáticas e está mais associado aos cátions. Para cátions de mesma carga, quando menor o diâmetro iônico, maior a densidade de carga na superfície do íon. Com isso, maior é a interação com as moléculas de água presentes na primeira camada de solvatação. Comparando-se tanto os dados experimentais, quanto as correlações obtidas com o modelo Q-electrolattice, em ambas as figuras (A e B), observa-se que os cátions de metais alcalinos são capazes de afetar mais fortemente o coeficiente da água do que os ânions de halogênios.

A **Figura 5.12** apresenta o cálculo do coeficiente de atividade médio iônico de duas soluções aquosas compostas por  $MgCl_2$  e  $CsNO_3$  utilizando dois modelos distintos Q-electrolattice (este trabalho) e *electrolattice* (Zuber, 2012). Em ambos os sistemas, o modelo Q-electrolattice apresenta uma acurácia maior na representação da devida propriedade termodinâmica. Para a solução aquosa de  $MgCl_2$ , o desvio absoluto médio relativo é reduzido de 17,23% com o modelo *electrolattice* para 8,86% com o modelo Q-electrolattice. No caso da solução, o desvio do coeficiente de atividade médio iônico com o modelo de (Zuber, 2012)

é de 4,51%, enquanto que com o modelo proposto neste trabalho o valor é reduzido para 2,24%. É importante ressaltar que em condições de baixa concentração, o desempenho de ambos os modelos é semelhante. Entretanto, para concentrações mais elevadas, o modelo Q-electrolattice se aproxima muito mais do comportamento dos dados experimentais. Este comportamento favorável ao modelo proposto neste trabalho pode estar associado à utilização do termo MSA, o qual é mais robusto em relação ao utilizado por Zuber (2012). Além disso, a utilização do diâmetro ajustável como parâmetro ajustável do modelo Q-electrolattice pode ter favorecido uma melhor descrição do comportamento do coeficiente de atividade em altas concentrações.



**Figura 5.12:** Cálculo do coeficiente de atividade médio iônico para soluções aquosas de (A)  $\text{MgCl}_2$  e (B)  $\text{CsNO}_3$  utilizando as EdEs Q-electrolattice (este trabalho) e electro lattice (Zuber, 2012) (linhas). Os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos em Robinson e Stokes (1949) e Lobo e Quaresma (1989).

#### 5.4.2. Densidade

Além do coeficiente de atividade médio iônico, a obtenção dos parâmetros do modelo Q-electrolattice para íons em sistemas aquosos depende da correlação da densidade da solução líquida. A escolha destas duas propriedades visa abranger duas das mais importantes características que um modelo aplicado a sistemas eletrolíticos deve possuir. No caso do coeficiente de atividade médio iônico, como visto anteriormente, esta propriedade termodinâmica está diretamente relacionada com as interações de longo e curto alcance presentes na solução. Assim, a inclusão desse coeficiente na função objetivo visa garantir aos parâmetros do modelo, e a ele propriamente dito, consistência com as interações existentes na

solução. Já a inclusão da densidade visa fornecer ao modelo informações para que ele seja capaz de calcular corretamente o valor de uma propriedade volumétrica. É importante ressaltar que, alguns modelos (Rozmus *et al.*, 2013; Zuber *et al.*, 2013), cujos parâmetros ajustáveis foram determinados usando-se exclusivamente o coeficiente de atividade médio iônico, falham no cálculo de uma propriedade volumétrica como a densidade da solução. De fato, durante a fase inicial do processo de estimação dos parâmetros do modelo Q-electrolattice, notou-se que para alguns sistemas pode haver competição entre uma acurada representação do coeficiente de atividade médio iônico e a densidade. De fato, alguns trabalhos (Behzadi *et al.*, 2005; Myers, 2005; Inchekel *et al.*, 2008) também arbitram pesos distintos a essas propriedades termodinâmicas na função objetivo durante a etapa de correlação. Apesar disso, como apresentado no Capítulo 4, para o modelo Q-electrolattice preferiu-se contabilizar os desvios na função objetivo de forma a não privilegiar determinada propriedade.

Na **Tabela 5–11** são apresentados os valores do desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) (Eq. (5.1)) da correlação da densidade da solução líquida a temperaturas entre 268,15 e 373,15 K (quando disponíveis), utilizando-se o modelo Q-electrolattice, para 75 sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal. Ainda nesta tabela, são apresentados o número de pontos experimentais utilizados ( $N_p$ ), a molalidade máxima em que os cálculos foram executados ( $m_{max}$ ), a faixa de temperatura ( $T$ ) em que os cálculos foram realizados e a referência (Ref.) na qual os dados experimentais foram obtidos.

O desvio médio geral da densidade obtido utilizando-se o modelo Q-electrolattice é de 2,59%. Em comparação com o desvio médio geral obtido para o coeficiente de atividade médio iônico, observa-se que o modelo consegue descrever mais acuradamente a densidade de soluções eletrolíticas aquosas. A EdE Q-electrolattice mostra-se acurada na correlação de densidade de soluções de cloretos, brometos e iodetos, uma vez que o maior desvio obtido para esses sais corresponde a 2,05%<sup>XVII</sup>. Os maiores desvio são observados para as soluções de CsF, KOH, HNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> e NaNO<sub>3</sub>, e possuem valores superiores a 12%. O menor e o maior desvio da densidade observados na **Tabela 5–11** correspondem a 0,07% para a solução aquosa de RbClO<sub>3</sub> e 15,22% para a solução de HNO<sub>3</sub>. Com relação à faixa de concentração na qual a densidade foi correlacionada, não houve limitação semelhante àquela imposta ao coeficiente de atividade médio iônico. O modelo é capaz de calcular acuradamente a densidade de soluções eletrolíticas aquosas para concentrações superiores a 10 molal. Para

---

<sup>XVII</sup> Desconsiderando-se o valor obtido para HI, o qual corresponde a 6,95%.

**Tabela 5–11.** Correlação da densidade da fase líquida ( $\rho$ ) de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{max}$ (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.	Sais	Np	$m_{max}$ (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
<b>Fluoretos</b>						<b>Nitratos</b>					
NaF	6	1,25	291,15	1,58	[1]	HNO <sub>3</sub>	432	8,55	273,15–373,15	15,22	[1]
KF	15	6,05	291,15	5,16	[1]	LiNO <sub>3</sub>	188	9,67	273,15–373,15	13,72	[1]
RbF	18	4,50	291,15	4,61	[1]	NaNO <sub>3</sub>	199	9,63	273,15–373,15	12,41	[1]
CsF	60	4,67	273,15–323,15	14,02	[2]	KNO <sub>3</sub>	128	3,12	273,15–373,15	6,09	[1]
<b>Cloretos</b>						<b>Cloratos</b>					
HCl	187	11,75	268,15–373,15	0,84	[1]	RbNO <sub>3</sub>	82	3,19	273,15–303,15	6,31	[1]
LiCl	170	10,11	273,15–373,15	0,21	[1]	CsNO <sub>3</sub>	32	0,84	273,15–298,15	1,37	[1]
NaCl	150	6,01	273,15–373,15	0,33	[1]	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	68	2,13	273,15–313,15	8,67	[1]
KCl	130	3,78	273,15–373,15	0,60	[1]	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	48	2,03	279,15–303,15	8,17	[1]
RbCl	139	8,27	273,15–323,15	2,05	[1]	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	108	1,57	273,15–353,15	6,46	[1]
CsCl	22	7,52	298,15–343,34	1,97	[2]	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8	0,35	298,15	2,99	[2]
MgCl <sub>2</sub>	63	5,00	288,15–328,15	0,88	[2]	<b>Perclorato</b>					
CaCl <sub>2</sub>	63	6,00	288,15–328,15	0,67	[2]	HClO <sub>3</sub>	20	3,74	291,15–298,15	1,43	[1]
SrCl <sub>2</sub>	56	2,50	288,15–328,15	0,49	[2]	LiClO <sub>3</sub>	23	31,63	298,15	5,05	[2]
BaCl <sub>2</sub>	56	1,50	288,15–328,15	0,24	[2]	NaClO <sub>3</sub>	19	4,84	291,15	2,37	[1]
<b>Brometos</b>						<b>Sulfatos</b>					
HBr	92	22,95	277,15–298,15	1,92	[1]	KClO <sub>3</sub>	40	0,34	273,15–373,15	0,18	[1]
LiBr	200	9,42	273,15–373,15	0,36	[1]	RbClO <sub>3</sub>	5	0,25	292,65	0,07	[1]
NaBr	190	6,48	273,15–373,15	0,25	[1]	CsClO <sub>3</sub>	6	0,24	292,65	0,29	[1]
KBr	182	5,60	273,15–373,15	0,28	[1]	Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16	2,24	291,15	2,70	[1]
RbBr	148	7,39	273,15–323,15	1,36	[1]	Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16	2,07	291,15	1,77	[1]
CsBr	21	4,19	298,15–343,34	0,91	[2]	Sr(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14	2,12	291,15	1,20	[1]
MgBr <sub>2</sub>	192	4,44	273,15–373,15	0,61	[1]	Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	39	1,04	279,15–303,15	1,06	[1]
CaBr <sub>2</sub>	204	5,0	273,15–373,15	0,30	[1]	<b>Perclorato</b>					
SrBr <sub>2</sub>	193	3,31	273,15–373,15	0,26	[1]	HClO <sub>4</sub>	63	23,23	288,15–323,15	2,55	[1]
BaBr <sub>2</sub>	180	2,24	273,15–373,15	0,43	[1]	LiClO <sub>4</sub>	162	3,23	273,15–373,15	0,39	[2]
<b>Iodetos</b>						<b>Sulfatos</b>					
HI	80	6,40	277,15–298,15	6,95	[1]	NaClO <sub>4</sub>	21	5,01	291,15	0,68	[1]
LiI	230	11,21	273,15–373,15	0,67	[1]	KClO <sub>4</sub>	11	0,13	288,15	0,01	[1]
NaI	230	10,01	273,15–373,15	0,42	[1]	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	20	3,77	298,15–353,15	1,29	[2]
KI	220	7,36	273,15–373,15	0,18	[1]	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	39	2,40	293,15–303,15	0,14	[2]
RbI	154	5,76	273,15–323,15	0,73	[1]	Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30	2,41	293,15–303,15	0,09	[2]
CsI	18	2,89	298,15–343,34	0,62	[2]	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30	2,42	293,15–303,15	0,15	[2]
MgI <sub>2</sub>	180	2,40	273,15–373,15	0,26	[1]	<b>Sulfatos</b>					
CaI <sub>2</sub>	180	2,27	273,15–373,15	0,25	[1]	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	113	2,00	273,15–373,15	0,64	[1]
SrI <sub>2</sub>	192	2,40	273,15–373,15	0,27	[1]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130	2,22	273,15–373,15	0,38	[1]
BaI <sub>2</sub>	226	3,83	273,15–373,15	0,58	[1]	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67	0,64	273,15–373,15	0,35	[1]
<b>Hidróxidos</b>						<b>Sulfatos</b>					
LiOH	63	4,64	273,15–353,15	3,32	[1]	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	111	1,06	273,15–323,15	6,00	[1]
NaOH	389	25,00	273,15–373,15	9,41	[1]	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90	0,97	283,15–323,15	1,04	[1]
KOH	50	17,12	288,15	12,39	[1]	MgSO <sub>4</sub>	116	1,35	273,15–353,15	1,92	[1]
RbOH	23	3,79	288,15–298,15	3,74	[1]	CaSO <sub>4</sub>	3	0,01	298,15	0,08	[1]
CsOH	13	1,32	298,15	0,28	[2]						
Ba(OH) <sub>2</sub>	41	0,23	298,15	0,34	[2]						

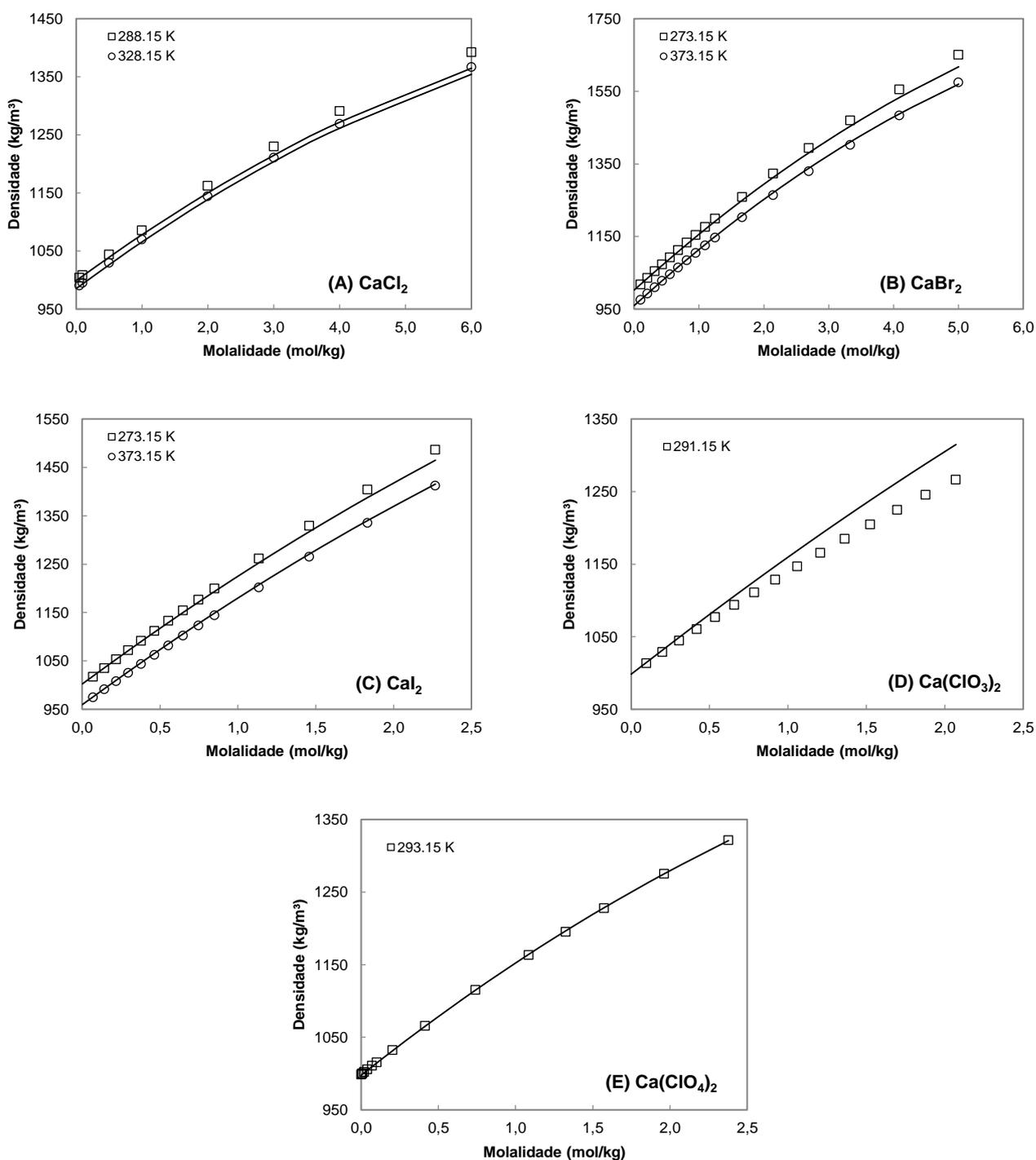
[1] (Washburn et al., 2003); [2] (Lobo e Quaresma, 1989).

soluções eletrolíticas aquosas cuja concentração de eletrólitos é superior a 20 molal, observa-se que o desvio obtido é inferior a 6,0%. Como exemplo, pode-se citar as soluções aquosas de HBr, HClO<sub>4</sub> e LiClO<sub>3</sub> cujos desvios são 1,92%, 2,55% e 5,05%, respectivamente.

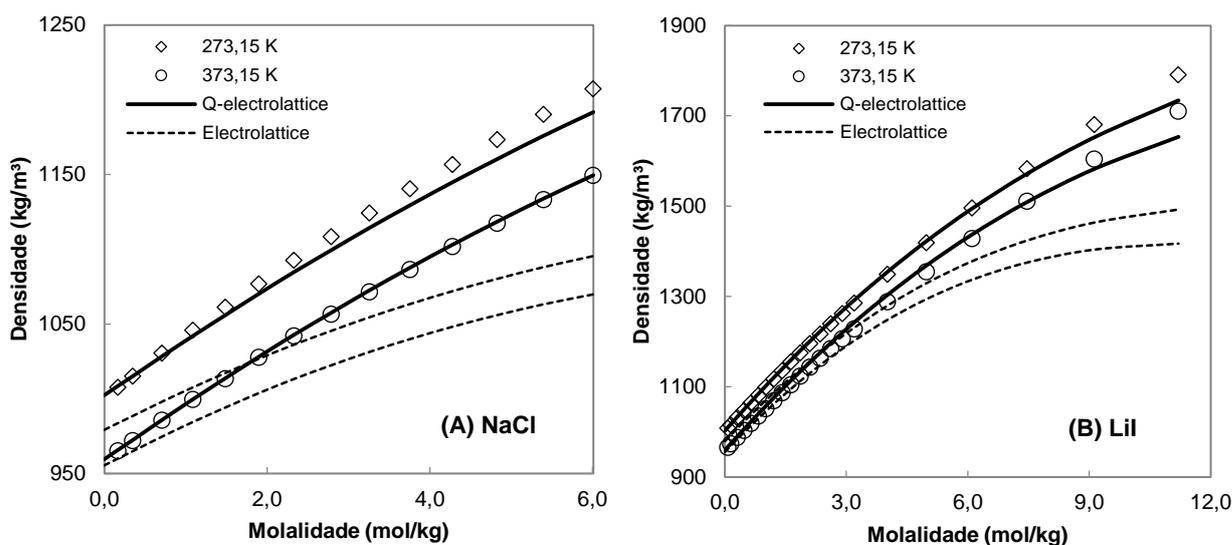
A **Figura 5.13** apresenta a correlação da densidade de cinco sistemas eletrolíticos aquosos compostos apenas por um sal, cujo cátion corresponde ao Ca<sup>2+</sup>, a temperaturas específicas (CaCl<sub>2</sub>, 288,15 e 328,15 K; CaBr<sub>2</sub> e CaI<sub>2</sub>, 273,15 e 373,15 K; Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 291,15 K; e Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 293,15 K). De acordo com os dados experimentais, a densidade da solução possui uma relação próxima à linear com a concentração de sal. Além disso, para uma mesma concentração, a densidade da solução diminui com o aumento da temperatura. Com relação aos resultados obtidos com o modelo Q-electrolattice, nota-se que todos os sistemas seguem a mesmas tendências dos dados experimentais. Além disso, é importante ressaltar que o modelo Q-electrolattice tende ao valor da densidade da água pura a concentrações diluídas. Com isso, fica demonstrado a importância na determinação de novos parâmetros para a água pura (**Tabela 5–1**), diferentes daqueles apresentados por Zuber *et al.* (2013). Por fim, apesar dos parâmetros iônicos serem considerados independentes da temperatura, observa-se que as densidades das soluções de CaBr<sub>2</sub> e CaI<sub>2</sub> são acuradamente modeladas em uma faixa de temperatura de 273,15 a 373,15 K.

Os desvios da densidade correlacionada de sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal estão relacionados à concentração do sal em solução e à temperatura. A **Figura 5.13 (D)** apresenta a correlação da densidade para soluções aquosas de Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Observa-se que a propriedade é superestimada acima de 0,5 molal, exemplificando assim, um desvio ocasionado pela concentração de sal. Por outro lado, A **Figura 5.13 (A)** para soluções de CaCl<sub>2</sub> demonstra a influência tanto da concentração quanto da temperatura, uma vez que o desvio a 6,0 molal é maior a 288,15 K que a 328,15 K.

A **Figura 5.14** apresenta o cálculo da densidade de duas soluções eletrolíticas aquosas formadas por NaCl e LiI, utilizando dois modelos distintos: Q-electrolattice (este trabalho) e electrolattice (Zuber *et al.*, 2013), a 273,15 K e 373,15 K. Qualitativamente, as duas EdEs conseguem capturar o efeito da temperatura sobre a densidade da solução salina, ou seja, ambos os modelos apresentam, a uma dada concentração, um valor maior de densidade da solução à menor temperatura. Entretanto, somente o modelo Q-electrolattice é capaz de representar quantitativamente essa propriedade para ambos os sistemas eletrolíticos. Na **Figura 5.14 (A)** pode-se notar que a densidade da solução de NaCl não converge para o valor da densidade da água pura à baixas concentrações, quando o modelo electrolattice é



**Figura 5.13:** Correlação da densidade líquida a várias temperaturas usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Lobo e Quaresma, 1989; Washburn *et al.*, 2003) para soluções eletrolíticas aquosas contendo um sal de: (A) CaCl<sub>2</sub>, (B) CaBr<sub>2</sub>, (C) CaI<sub>2</sub>, (D) Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e (E) Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.



**Figura 5.14:** Cálculo da densidade de soluções eletrolíticas contendo (A) NaCl e (B) LiI, a 273,15 K e 373,15 K, utilizando os modelos (linhas) Q-electrolattice (este trabalho) e electrolattice (Zuber *et al.*, 2013). Os dados experimentais (símbolos) foram obtidos em Washburn *et al.* (2003).

analisado. Já para a **Figura 5.14 (B)**, apesar das densidades das soluções de LiI calculadas pelos modelos se aproximarem em condições de baixa concentração, em concentrações acima de 3,0 molal, o modelo electrolattice subestima consideravelmente os valores da propriedade.

### 5.4.3. Pressão de Vapor

Dentre todas as propriedades termodinâmicas estudadas neste trabalho, a pressão de vapor corresponde àquela com maior aplicação nas indústrias que utilizam soluções eletrolíticas. Ela está principalmente relacionada com processos que envolvem evaporação, como por exemplo, a dessalinização de águas salinas por meio de evaporadores. Devido a esta característica, é de fundamental importância analisar a capacidade do modelo Q-electrolattice em calcular essa propriedade. Diferentemente do trabalho de Zuber *et al.* (2013), o qual considera uma função objetivo formada pela soma dos desvios de pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico, optou-se neste trabalho por substituir a pressão de vapor pela densidade. Como mostrado nas seções anteriores, a função objetivo proposta por Zuber *et al.* (2013) gera desvios relevantes para a densidade da solução. Contudo, mediante testes utilizando a função aqui proposta, notou-se que o cálculo da pressão de vapor sofre pouca influência em seu valor de desvio médio geral. Portanto, a pressão de vapor é calculada

a partir de parâmetros da Q-electrolattice estimados usando-se apenas coeficiente de atividade médio iônico e densidade da solução líquida.

A **Tabela 5–12** apresenta os valores do desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) (Eq. (5.1)) do cálculo da pressão de vapor a diversas temperaturas, utilizando-se o modelo Q-electrolattice, para 59 sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal. Ainda nessa tabela, são apresentados o número de pontos experimentais utilizados ( $N_p$ ), a molalidade máxima em que os cálculos foram executados ( $m_{max}$ ), a faixa de temperatura ( $T$ ) em que os cálculos foram realizados e a referência (Ref.) na qual os dados experimentais foram obtidos.

O desvio médio geral da pressão de vapor obtido utilizando-se o modelo Q-electrolattice é de 10,32%. Os maiores desvios são observados para os hidróxidos e sais de nitratos. O menor e o maior desvio da pressão de vapor observados na **Tabela 5–12** correspondem a 0,14% para a solução aquosa de RbBr e 112,17% para a solução de NaOH. A faixa de temperatura usada nesses cálculos varia de 277,0 a 573,15 K.

A **Figura 5.15** apresenta exemplos de cálculo da pressão de vapor com modelo Q-electrolattice para soluções eletrolíticas contendo apenas um sal de KCl, KBr, RbCl, CsCl, CaI<sub>2</sub> ou SrI<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. Observa-se que a adição de uma substância eletrolítica promove uma redução da pressão de vapor do solvente puro. Pode-se afirmar que a redução da pressão de vapor possui uma relação próxima à linear com a quantidade de soluto na solução. Comparando-se os gráficos, percebe-se que os desvios em relação ao comportamento dos dados experimentais são mais expressivos nas condições de maior temperatura e concentração. Entretanto, de maneira geral, o modelo é capaz de calcular acuradamente o valor da pressão de vapor para essas soluções. Comparando-se com o trabalho de Zuber *et al.* (2013), no qual o modelo electrolattice é utilizado na correlação da pressão de vapor de soluções eletrolíticas de sais 1:1, os resultados obtidos com a equação Q-electrolattice são mais acurados para as soluções de NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI, CsCl, CsBr e CsI. É importante notar que os dados de pressão de vapor não são diretamente utilizados no processo de obtenção dos parâmetros do modelo Q-electrolattice.

A **Figura 5.16** apresenta o cálculo da pressão de vapor para as soluções aquosas de NaCl, NaBr e NaI, utilizando o modelo Q-electrolattice. Enquanto o cálculo para a solução de NaCl é executado a 313,72 K, a pressão de vapor das soluções de NaBr e NaI é determinada a 313,15 K<sup>XVIII</sup>. Esta pequena diferença na temperatura tem um impacto considerável no valor da pressão de vapor do solvente puro, e conseqüentemente, na pressão de vapor da solução.

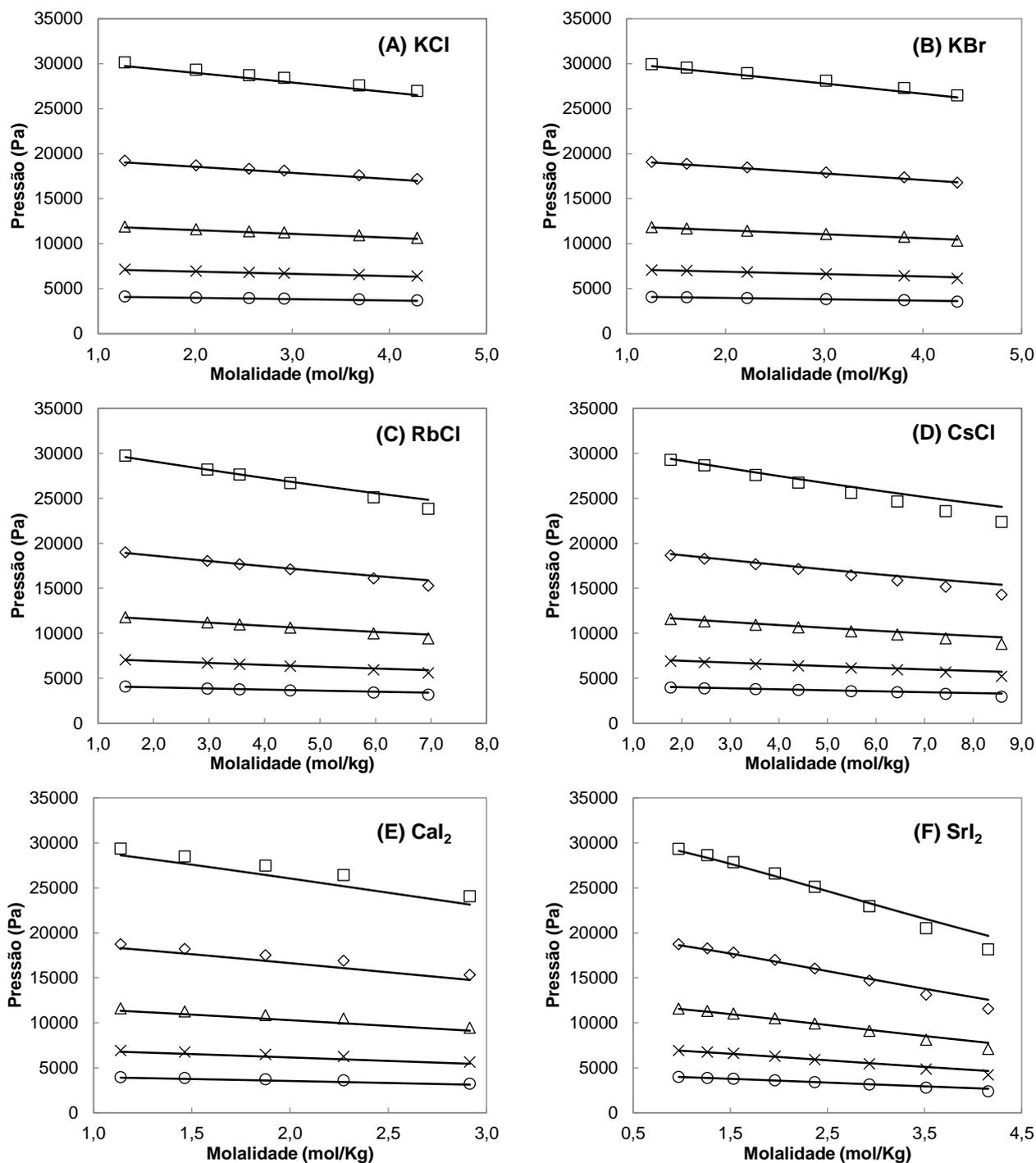
---

<sup>XVIII</sup> A utilização de temperaturas distintas está relacionada com o fato dos dados experimentais terem sido obtidos em dois trabalhos diferentes da literatura (Patil *et al.*, 1991; Hubert *et al.*, 1995).

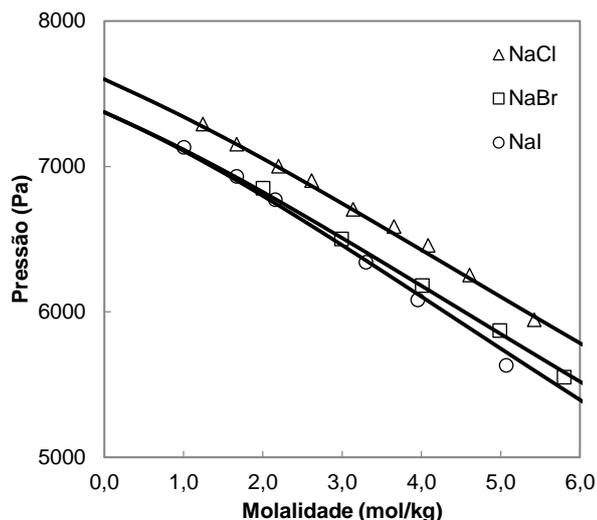
**Tabela 5–12.** Cálculo da pressão de vapor ( $P_{vap}$ ) de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{max}$ (mol/kg)	T (K)	ARD (%)	Ref.	Sais	Np	$m_{max}$ (mol/kg)	T (K)	ARD (%)	Ref.
<b>Fluoretos</b>						<b>Hidróxidos</b>					
NaF	20	0,74	373,15–473,15	0,29	[1]	LiOH	322	4,77	298,15–363,15	1,74	[10]
KF	19	10,95	291,15–373,15	5,04	[2,3]	NaOH	66	48,92	293,15–353,15	112,17	[11,12]
RbF	11	4,85	291,15	1,08	[3]	KOH	52	21,00	293,15–373,15	91,89	[2,12]
CsF	17	6,97	291,15	2,88	[3]	Ba(OH) <sub>2</sub>	5	2,00	373,15	0,45	[2]
<b>Cloretos</b>						<b>Nitratos</b>					
HCl	11	9,79	298,15	10,77	[4]	LiNO <sub>3</sub>	42	5,25	423,15–573,15	2,66	[13]
LiCl	20	7,86	303,15–343,15	5,24	[5]	NaNO <sub>3</sub>	30	11,81	298,10–333,10	1,36	[14]
NaCl	133	5,42	294,34–368,07	0,56	[6]	KNO <sub>3</sub>	20	10,00	298,15–373,15	0,71	[2,15]
KCl	30	4,29	303,15–343,15	0,99	[7]	RbNO <sub>3</sub>	7	5,00	373,15	1,99	[2]
RbCl	30	6,95	303,15–343,15	1,65	[7]	CsNO <sub>3</sub>	25	3,29	298,15–323,15	0,38	[16]
CsCl	40	8,59	303,15–343,15	3,15	[7]	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34	9,93	313,15–368,15	69,11	[17]
MgCl <sub>2</sub>	40	4,80	303,15–343,15	8,74	[7]	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	8,36	298,15–373,15	29,27	[2,18]
CaCl <sub>2</sub>	40	7,88	303,15–343,15	14,83	[7]	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	4,00	373,15	29,21	[2]
SrCl <sub>2</sub>	40	3,20	303,15–343,15	0,85	[7]	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	1,00	373,15	28,44	[2]
BaCl <sub>2</sub>	25	1,39	303,15–343,15	0,78	[7]	<b>Cloratos</b>					
<b>Brometos</b>						LiClO <sub>3</sub>	23	43,76	298,15	21,04	[19]
HBr	6	8,76	298,15	8,78	[8]	NaClO <sub>3</sub>	6	9,40	298,15	8,00	[19]
LiBr	20	7,03	303,15–343,15	5,21	[5]	KClO <sub>3</sub>	10	2,45	298,15–343,15	0,48	[20]
NaBr	30	7,98	303,15–343,15	1,18	[7]	Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	3,00	373,15	2,60	[2]
KBr	30	4,35	303,15–343,15	0,60	[7]	<b>Percloratos</b>					
RbBr	19	4,78	291,15	0,14	[3]	HClO <sub>4</sub>	11	14,84	298,15	55,82	[21]
CsBr	30	5,89	303,15–343,15	0,56	[7]	LiClO <sub>4</sub>	5	1,04	277,59–322,04	7,87	[22]
MgBr <sub>2</sub>	6	4,00	373,15	5,03	[7]	NaClO <sub>4</sub>	9	21,00	278,15–318,15	14,06	[20]
CaBr <sub>2</sub>	40	4,60	303,15–343,15	4,58	[7]	KClO <sub>4</sub>	10	0,38	278,15–323,15	0,47	[20]
SrBr <sub>2</sub>	40	3,34	303,15–343,15	1,30	[7]	<b>Sulfatos</b>					
BaBr <sub>2</sub>	40	3,40	303,15–343,15	1,16	[7]	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32	2,73	293,15–363,15	1,77	[12,23,24]
<b>Iodetos</b>						Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33	2,86	298,15–423,15	1,74	[24]
HI	6	8,85	298,15	11,43	[9]	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	0,71	298,15–423,15	0,50	[24]
LiI	25	7,49	303,15–343,15	4,21	[5]	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	3,00	373,15	0,70	[2]
NaI	40	8,40	303,15–343,15	1,83	[7]	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	5,39	278,15–323,15	11,50	[25]
KI	40	5,65	303,15–343,15	1,35	[7]	MgSO <sub>4</sub>	19	3,50	293,15–373,15	2,35	[26]
RbI	10	5,57	291,15	0,38	[3]						
CsI	25	2,60	303,15–343,15	0,43	[7]						
CaI <sub>2</sub>	25	2,91	303,15–343,15	3,16	[7]						
SrI <sub>2</sub>	40	4,16	303,15–343,15	2,48	[7]						

[1] (Ivett e De Vries, 1941); [2] (Tammann, 1888); [3] (Lannung, 1934); [4] (Lilich *et al.*, 1961a); [5] (Patil *et al.*, 1990); [6] (Hubert *et al.*, 1995); [7] (Patil *et al.*, 1991); [8] (Lilich e Anikieva, 1959); [9] (Lilich *et al.*, 1961b); [10] (Nasirzadeh *et al.*, 2005); [11] (Hayward e Perman, 1931); [12] (Kangro e Groeneveld, 1962); [13] (Abdulagatov e Azizov, 2004); [14] (Galleguillos *et al.*, 2010); [15] (Poczopko e Chmarzynski, 1975); [16] (Yakimov e Mishin, 1967); [17] (Mashovets *et al.*, 1966); [18] (Pearce e Blackman, 1935); [19] (Campbell e Oliver, 1969); [20] (Apelblat e Manzurola, 2007); [21] (Lilich *et al.*, 1962); [22] (Markowitz e Boryta, 1961); [23] (Pearce e Eckstrom, 1937); [24] (Puchkov *et al.*, 1977); [25] (Apelblat e Korin, 2006); [26] (Gmehling, 2012).



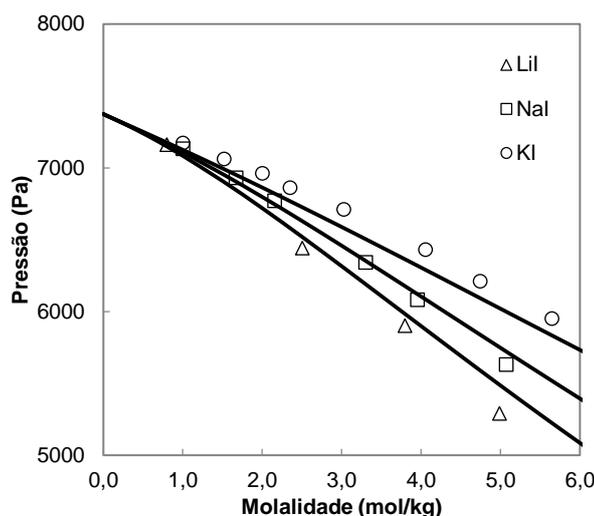
**Figura 5.15:** Pressão de vapor calculada utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Patil *et al.*, 1991) para soluções eletrolíticas aquosas contendo apenas um sal de: (A) KCl, (B) KBr, (C) RbCl, (D) CsCl, (E) CaI<sub>2</sub> e (F) SrI<sub>2</sub> a 303,15 K (○), 313,15 K (×), 323,15 K (Δ), 333,15 K (◇) e 343,15 K (□).



**Figura 5.16:** Pressão de vapor calculada utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Patil *et al.*, 1991; Hubert *et al.*, 1995) para soluções eletrolíticas aquosas contendo apenas um sal de: ( $\Delta$ ) NaCl a 313,72 K, ( $\square$ ) NaBr a 313,15 K e ( $\circ$ ) NaI a 313,15 K.

Assim, as curvas das soluções de NaBr e NaI, à molalidade igual a zero, possuem valor idêntico de pressão de vapor da água pura (7373,83 Pa), uma vez que a temperatura é a mesma (313,15 K). Já a curva da solução de NaCl, na ausência de sal na solução, apresenta um valor de pressão de vapor da água pura superior (7600,18 Pa), haja vista que a temperatura arbitrada é maior (313,72 K). Desta forma, fica evidente o efeito da temperatura na pressão de vapor das soluções eletrolíticas. Apesar de o modelo superestimar os valores da pressão de vapor para as soluções de NaBr e NaI, acima de 5,0 molal, pode-se notar que a equação Q-electrolattice captura corretamente o efeito do tamanho do ânion na pressão de vapor da solução. Assim, comparando-se soluções que possuem cátions semelhantes, a uma dada concentração, a pressão de vapor da solução contendo o íon  $\Gamma^-$  é menor que a da solução contendo  $\text{Br}^-$ . Portanto, a pressão de vapor para soluções eletrolíticas contendo um cátion em comum será menor para o sal que possuir o maior ânion.

A **Figura 5.17** apresenta o cálculo da pressão de vapor de soluções aquosas contendo sais de iodetos a 313,15 K. Observa-se que, apesar do modelo Q-electrolattice superestimar a pressão de vapor das soluções de LiI e subestimar para soluções de KI, a EdE é capaz de reproduzir o efeito do tamanho do cátion frente ao valor da pressão de vapor da solução. Com isso, a uma dada concentração, o valor da pressão de vapor é menor para a solução que possui o menor cátion. O comportamento observado para as soluções da **Figura 5.16** e da **Figura 5.17** é semelhante àquele apresentado na **Figura 5.11**, para o coeficiente de atividade da água.



**Figura 5.17:** Pressão de vapor calculada utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Patil *et al.*, 1991; Hubert *et al.*, 1995) para soluções eletrolíticas aquosas contendo apenas um sal de: ( $\Delta$ ) LiI, ( $\square$ ) NaI e ( $\circ$ ) KI a 313,15 K.

A explicação desse comportamento pode ser facilmente estendida à pressão de vapor, e está baseada no fenômeno da solvatação. No caso das soluções contendo um cátion comum, a uma mesma concentração, aquela que possuir o maior ânion apresentará o menor valor de pressão de vapor. Isso ocorre, pois, a hidratação de ânions maiores requer uma grande quantidade de moléculas de água. Desse modo, as moléculas que formam a camada de solvatação do íon ficam impedidas de passar a fase vapor, devido às interações eletrostáticas que as mantêm unidas a esta espécie. No caso de soluções contendo um mesmo ânion, aquela que possuir o menor cátion terá o menor valor de pressão de vapor. Assim, devido à alta densidade de carga na superfície do cátion de menor diâmetro, as moléculas de água são impedidas de sair da camada de solvatação, uma vez que a intensidade da ligação água-íon é grande. Assim, a pressão de vapor da solução diminui e, conseqüentemente, a temperatura de ebulição aumenta (efeito ebulioscópico).

Neste trabalho, alguns sistemas eletrolíticos aquosos não investigados por Held *et al.* (2008) têm seu cálculo de pressão de vapor analisado. Por exemplo, os resultados para soluções de sais de fluoreto estão de acordo com os dados experimentais, mesmo para temperaturas acima de 373,15 K, para NaF e KF. Soluções aquosas contendo apenas um ácido, como HCl, HBr ou HI, a 298,15 K e molalidade até 9,79 molal, exibem desvios da pressão de vapor entre 8,78% e 11,43%, os quais são aceitáveis para essas substâncias. Além disso, soluções aquosas de RbBr, RbI e Ba(OH)<sub>2</sub> apresentam desvio da pressão de vapor inferior a 0,5%.

A maioria das propriedades termodinâmicas é fortemente influenciada pela concentração de sal na solução. Dentre todas as propriedades termodinâmicas, esta característica também é evidente para os cálculos de pressão de vapor executados via modelo Q-electrolattice. À baixa concentração, o modelo é muito acurado. Entretanto, os desvios tendem a ser maiores a altas concentrações. Alguns trabalhos da literatura restringem a faixa de molalidade na qual seus modelos são aplicados, e com isso, apresentam desvios significativamente menores. Por exemplo, se a molalidade da solução de NaOH for restringida de 48,92 para 6,2 molal, o desvio da pressão de vapor reduz de 112,17% para 2,65%. Um procedimento semelhante à solução de KOH provoca uma redução do desvio de 91,89% para 5,07%, à molalidade máxima de 6,0 molal. Entretanto, neste trabalho, preferiu-se apresentar esses desvios, negligenciando esta técnica para os dados de pressão de vapor.

É importante ressaltar que o modelo Q-electrolattice utiliza, em sua formulação, algumas equações que são importantes para o cálculo de algumas variáveis do modelo. Essas equações trazem consigo limitações ou restrições inerentes, como por exemplo, faixas de aplicação específicas à temperatura ou concentração, e devem ser observadas durante a aplicação do modelo. No caso da equação da constante dielétrica, proveniente de Zuo e Furst (1997), os parâmetros desta equação são limitados a uma faixa de temperatura entre 288,15 e 403,15 K; esperava-se observar grandes desvios de pressão de vapor para soluções a temperaturas acima desse limite. No entanto, o cálculo da pressão do vapor de soluções aquosas contendo um único sal de NaF ou LiNO<sub>3</sub> mostra resultados acurados, mesmo a 573,15 K. Este resultado é digno de menção, devido: (1) à extrapolação da temperatura da constante dielétrica da água pura; (2) os parâmetros iônicos (**Tabela 5-3**) serem arbitrados como sendo independentes da temperatura. Embora uma instigação mais aprofundada seja necessária para outras soluções salinas, estes resultados mostram a capacidade da EdE Q-electrolattice na descrição de pressão de vapor à altas temperaturas.

#### 5.4.4. Coeficiente Osmótico

Outra propriedade termodinâmica amplamente utilizada pela indústria é o coeficiente osmótico. Esta propriedade é importante no projeto de membranas utilizadas no processo de dessalinização da água via osmose reversa. Com isso, é importante avaliar o desempenho do modelo Q-electrolattice frente ao cálculo deste coeficiente. Desenvolvido originalmente por N. Bjerrum em 1918 e aperfeiçoado mais tarde por Guggenheim (1935), passou a ser denominado de coeficiente osmótico prático. O desenvolvimento dessa propriedade está

diretamente relacionado com a atividade do solvente, a qual é unitária ( $a_{\text{solvente}} = 1$ ) para um solvente puro. Na condição de soluções muito diluídas, a atividade e o coeficiente de atividade do solvente diferem muito pouco da unidade. Com isso, é necessária uma grande quantidade de casas decimais para demonstrar essa variação em relação à concentração de sal. Em contrapartida, o emprego do coeficiente osmótico não apresenta essa deficiência.

A **Tabela 5–13** apresenta os valores do desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) (Eq. (5.1)) do cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K, utilizando-se o modelo Q-electrolattice, para 64 sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal. Ainda nessa tabela, são apresentados o número de pontos experimentais utilizados ( $N_p$ ), a molalidade máxima em que os cálculos foram executados ( $m_{\text{max}}$ ) e a referência (Ref.) na qual os dados experimentais foram obtidos.

O desvio médio geral do coeficiente osmótico obtido utilizando-se o modelo Q-electrolattice é de 6,37%. O menor e o maior desvio do coeficiente osmótico observados na **Tabela 5–13** correspondem a 0,39% para a solução aquosa de RbBr e 31,02% para a solução de MgSO<sub>4</sub>. De maneira geral, os sais de cloretos e cloratos apresentam os menores desvios dentre todos os grupos de sais investigados. Já os sais de percloratos e sulfatos apresentam os maiores desvios. Os resultados para os ácidos aquosos são melhores que os das soluções de hidróxidos. É importante mencionar que o cálculo do coeficiente osmótico é executado considerando-se apenas os parâmetros da água (**Tabela 5–1**) e dos íons (**Tabela 5–3**), ou seja, nenhum parâmetro adicional é considerado. A **Figura 5.18** apresenta o cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K, empregando-se o modelo Q-electrolattice, para cinco soluções eletrolíticas aquosas contendo em comum o ânion  $\Gamma^-$ . Pode-se notar que o modelo é capaz de reproduzir o mesmo comportamento do coeficiente osmótico obtido experimentalmente para todas as soluções. O comportamento dessa propriedade termodinâmica é semelhante àquele observado no coeficiente de atividade médio iônico. Assim, na condição de infinita diluição, o valor do coeficiente osmótico tende ao valor unitário, correspondendo ao valor do solvente puro. À medida que mais eletrólitos são adicionados à solução, o coeficiente reduz-se até atingir a um mínimo. A partir dessa concentração, o coeficiente osmótico tende a aumentar quase que linearmente com o aumento da quantidade de sal. Além disso, comparando-se os resultados para as distintas soluções é possível verificar que, a uma dada concentração, o valor do coeficiente osmótico diminui com o aumento dos diâmetros das espécies catiônicas, conforme a seguinte sequência:  $\Phi^{HI} > \Phi^{Li} > \Phi^{NaI} > \Phi^{KI} > \Phi^{RbI}$ . Por outro lado, o modelo Q-

**Tabela 5–13.** Cálculo do coeficiente osmótico ( $\Phi$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)	Ref.	Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)	Ref.
<b>Fuoretos</b>					<b>Hidróxidos</b>				
NaF	10	1,0	12,29	[1]	LiOH	19	4,0	15,26	[1]
KF	19	4,0	2,24	[1]	NaOH	23	6,0	9,71	[1]
RbF	24	3,5	3,47	[2]	KOH	22	6,0	18,33	[1]
CsF	24	3,5	7,83	[2]	CsOH	10	1,0	13,10	[1]
<b>Cloretos</b>					<b>Nitratos</b>				
HCl	23	6,0	3,53	[1]	HNO <sub>3</sub>	17	3,0	0,67	[1]
LiCl	19	4,5	2,05	[3]	LiNO <sub>3</sub>	33	10,0	9,19	[2]
NaCl	35	6,0	1,76	[3]	NaNO <sub>3</sub>	29	6,0	1,47	[2]
KCl	20	4,5	0,54	[3]	KNO <sub>3</sub>	18	3,5	4,98	[1]
RbCl	21	5,0	2,73	[3]	RbNO <sub>3</sub>	26	4,5	2,94	[2]
CsCl	21	5,0	3,42	[3]	CsNO <sub>3</sub>	12	1,4	1,06	[1]
MgCl <sub>2</sub>	17	3,0	6,75	[3]	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21	5,0	9,69	[3]
CaCl <sub>2</sub>	16	2,5	5,63	[3]	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23	6,0	9,06	[3]
SrCl <sub>2</sub>	14	1,3	5,86	[3]	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19	4,0	20,38	[4]
BaCl <sub>2</sub>	19	1,8	7,21	[3]	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	0,4	10,00	[4]
<b>Brometos</b>					<b>Cloratos</b>				
HBr	10	1,0	1,16	[1]	LiClO <sub>3</sub>	20	4,2	1,39	[5]
LiBr	20	4,5	2,77	[3]	NaClO <sub>3</sub>	23	3,0	5,76	[3]
NaBr	19	4,0	1,09	[3]	KClO <sub>3</sub>	13	0,7	3,18	[2]
KBr	21	5,0	0,81	[3]	<b>Percloratos</b>				
RbBr	27	5,0	0,39	[3]	HClO <sub>4</sub>	23	6,0	5,99	[1]
CsBr	21	5,0	1,14	[3]	LiClO <sub>4</sub>	26	4,5	1,45	[2]
MgBr <sub>2</sub>	21	5,0	10,01	[3]	NaClO <sub>4</sub>	23	6,0	12,48	[3]
CaBr <sub>2</sub>	15	2,0	3,95	[3]	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21	4,4	10,04	[4]
SrBr <sub>2</sub>	15	2,0	4,12	[3]	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25	7,0	13,63	[6]
BaBr <sub>2</sub>	15	2,0	4,05	[3]	Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	8,0	11,65	[6]
<b>Iodetos</b>					<b>Sulfatos</b>				
HI	17	3,0	1,20	[1]	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22	5,5	4,32	[6]
LiI	17	3,0	1,79	[3]	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17	3,0	13,16	[4]
NaI	26	4,5	0,78	[3]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19	4,0	18,92	[4]
KI	20	4,5	1,10	[3]	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	0,7	3,26	[4]
RbI	27	5,0	2,09	[3]	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14	1,8	5,99	[4]
CsI	17	3,0	4,95	[3]	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31	1,6	11,58	[3]
MgI <sub>2</sub>	21	5,0	11,99	[3]	MgSO <sub>4</sub>	17	3,0	31,02	[1]
CaI <sub>2</sub>	14	1,8	3,65	[3]					
SrI <sub>2</sub>	15	2,0	2,85	[3]					
BaI <sub>2</sub>	15	2,0	2,89	[3]					

[1] (Robinson e Stokes, 1949); [2] (Hamer e Wu, 1972); [3] (Lobo e Quaresma, 1989); [4] (Stokes, 1948); [5] (Bonner, 1979); [6] (Robinson *et al.*, 1953).

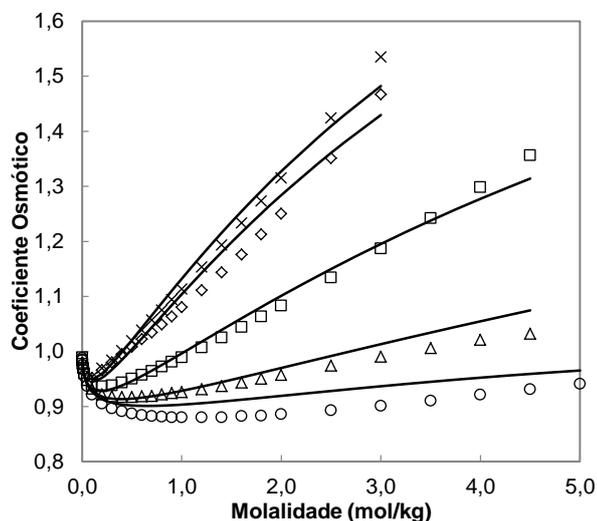
electrolattice superestima os coeficientes osmóticos das soluções de KI e RbI, mesmo para concentrações baixas. Para as soluções aquosas de HI, LiI e NaI, o modelo superestima ligeiramente a propriedade termodinâmica acima de dada molalidade; após esta concentração, o efeito é contrário.

A **Figura 5.19** apresenta o cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K, utilizando o modelo Q-electrolattice, para sistemas eletrolíticos aquosos contendo o mesmo cátion K<sup>+</sup>. Inicialmente, nota-se que o modelo é capaz de capturar a tendência de comportamento do

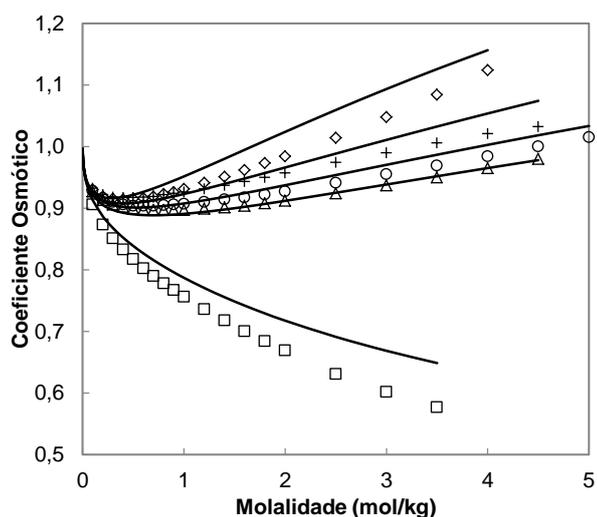
coeficiente osmótico para todas as soluções eletrolíticas investigadas. Para os sistemas formados por KF, KI, KBr e KNO<sub>3</sub>, observa-se que o modelo superestima o valor do coeficiente mesmo para concentrações muito baixas. Entretanto, o modelo é muito acurado na representação do coeficiente osmótico da solução aquosa de KCl, uma vez que o desvio apresentado na **Tabela 5–13** para este sistema é 0,54%. Curiosamente, comparando-se as curvas obtidas para os sistemas eletrolíticos que possuem em comum o íon K<sup>+</sup>, observa-se que o coeficiente osmótico diminui com o aumento do tamanho do ânion; entretanto, para os ânions Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup> o efeito é contrário. Desta maneira, a uma dada concentração de solução, o coeficiente osmótico para sais contendo um cátion equivalente exibe a seguinte sequência:  $\Phi^{KF} > \Phi^{KI} > \Phi^{KBr} > \Phi^{KCl} > \Phi^{KNO_3}$ . Este comportamento é semelhante àquele observado para o coeficiente de atividade médio iônico de sais contendo o mesmo cátion (**Figura 5.9**).

A **Figura 5.20** apresenta uma comparação entre o cálculo do coeficiente osmótico usando-se os modelos Q-electrolattice (este trabalho) e electrolattice de Zuber *et al.* (2013), a 298,15 K, para quatro soluções eletrolíticas aquosas de apenas um sal (LiCl, LiBr, CsCl ou CsBr). Inicialmente, pode-se observar que todos os resultados obtidos com o modelo apresentado neste trabalho são mais acurados que aqueles de Zuber *et al.* (2013). Para os sais de lítio, nota-se que ambos os modelos apresentam comportamento similar ao dos dados experimentais e tendem a superestimar ligeiramente o coeficiente osmótico até dada concentração. Acima deste valor, os valores calculados pelos modelos são subestimados, sendo aquele obtido pelo modelo electrolattice mais próximo ao comportamento experimental. Para o sistema aquoso de CsCl, observa-se que ambos os modelos conseguem descrever com grande acuraria o valor do coeficiente osmótico para concentração até 0,8 molal. A partir desta molalidade, os modelos desviam-se significativamente dos dados experimentais, não conseguindo predizer o aumento no valor do coeficiente osmótico acima de 1,4 molal. Mesmo assim, o desvio obtido pelo modelo Q-electrolattice é menor se comparado ao do modelo electrolattice. Para o sistema aquoso de CsBr, percebe-se que a equação Q-electrolattice é capaz de seguir a tendência de comportamento dos dados experimentais de coeficiente osmótico. Com isso, o modelo possibilita calcular adequadamente o coeficiente osmótico mínimo a uma concentração muito próxima ao valor experimental (1,2 molal). Os valores dos coeficientes osmóticos mínimos experimental e calculado diferem em 1,29%, o que é considerado um desvio baixo. O modelo electrolattice não é capaz de prever a ocorrência de um mínimo quando aplicado a esse sistema eletrolítico, para a mesma faixa de concentração apresentada na **Figura 5.20**. Por conseguinte, as modificações impostas à equação de Zuber *et al.* (2013), incluindo a substituição do termo

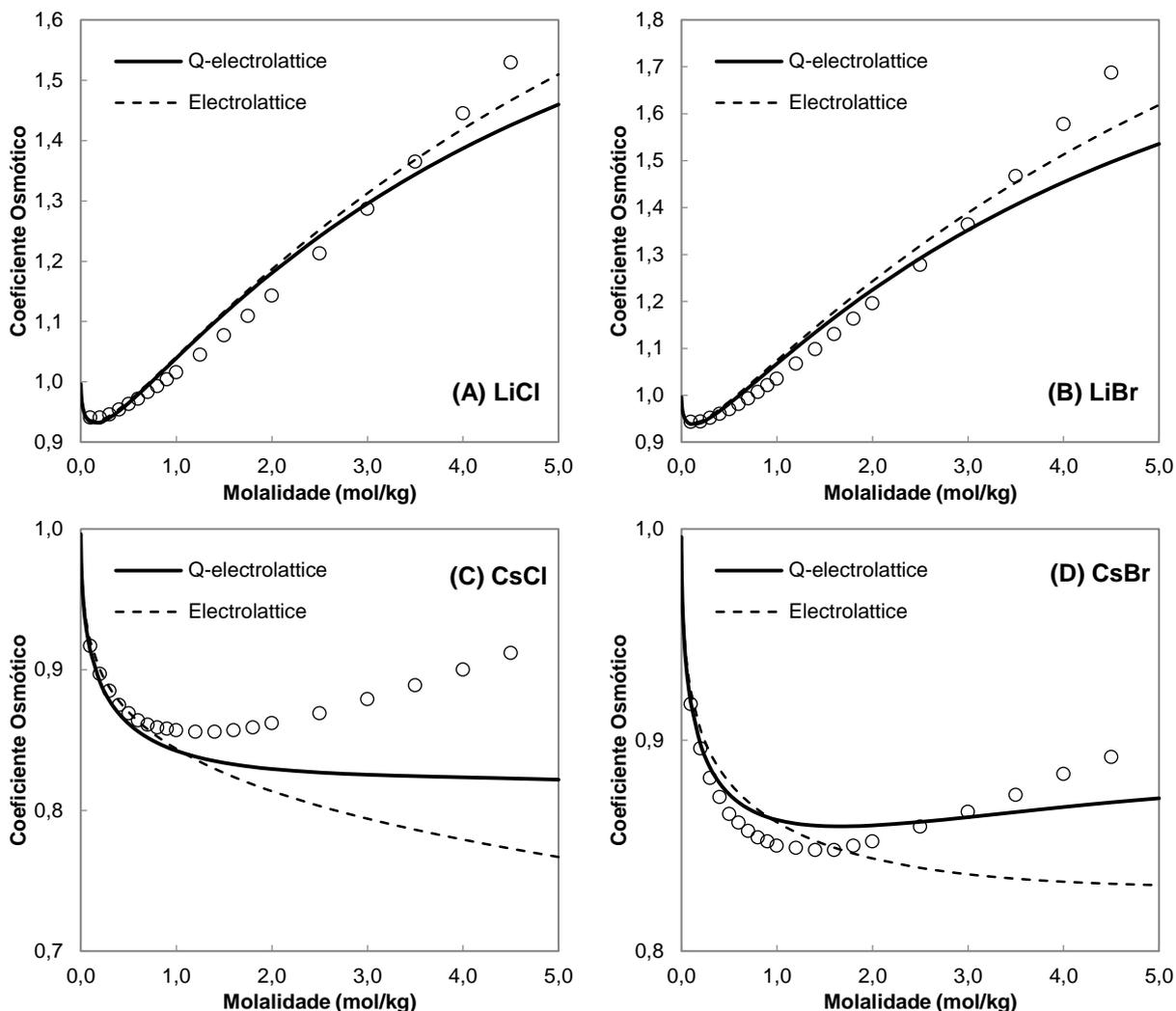
MSA por um mais completo e as alterações nas estratégias de estimação dos parâmetros, as quais resultaram no modelo Q-electrolattice, permitem uma descrição mais acurada do comportamento do coeficiente osmótico de soluções aquosas eletrolíticas contendo apenas um sal.



**Figura 5.18:** Coeficiente osmótico calculado a 298,15 K utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e os dados experimentais (símbolos) (Robinson e Stokes, 1949; Lobo e Quaresma, 1989) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas: HI (×), LiI (◇), NaI (□), KI (Δ) ou RbI (○).



**Figura 5.19:** Coeficiente osmótico calculado a 298,15 K utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linhas) e os dados experimentais (símbolos) (Robinson e Stokes, 1949; Lobo e Quaresma, 1989) para sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas: KF (◇), KI (+), KBr (○), KCl (Δ) ou KNO<sub>3</sub> (□).



**Figura 5.20:** Cálculo do coeficiente osmótico de soluções eletrolíticas contendo (A) LiCl, (B) LiBr, (C) CsCl e (D) CsBr a 298,15 K, utilizando os modelos (linhas) Q-electrolattice (este trabalho) e electrolattice (Zuber *et al.*, 2013). Os dados experimentais (símbolos) foram obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

#### 5.4.5. Volume Molar Aparente de Sal

O volume molar aparente de sal ( $v_s^\phi$ ) é uma propriedade precursora de dados de densidade de alta precisão. Desta maneira, uma de suas principais aplicações está fortemente atrelada à área experimental. A modelagem desta propriedade termodinâmica pode representar uma tarefa hercúlea e são poucos os trabalhos na literatura que a consideram (Lin *et al.*, 2007; Rozmus *et al.*, 2013). Por ser uma propriedade extremamente sensível à variação da concentração de sal na solução, geralmente, os cálculos obtidos via equações de estado contém desvios consideráveis frente ao valor dos dados experimentais. Entretanto, a

modelagem do volume molar aparente de sal em uma solução eletrolítica aquosa pode ser importante em dois aspectos. Caso esta propriedade volumétrica seja adequadamente correlacionada pela equação de estado, há uma grande probabilidade de que a predição da densidade da solução seja muito acurada. Além disso, o volume molar aparente de sal pode ser uma boa aproximação do volume parcial dos íons, o qual representa uma medida da alteração do volume quando sais são adicionados à solução.

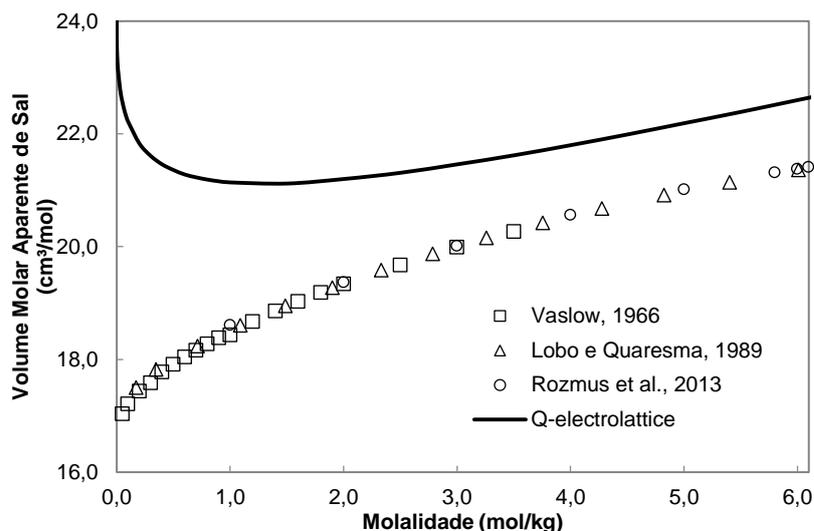
A **Tabela 5–14** compara os resultados do modelo Q-electrolattice a diferentes conjuntos de dados experimentais (Vaslow, 1966; Lobo e Quaresma, 1989; Washburn *et al.*, 2003) e com os resultados obtidos pelo modelo ePPC-SAFT de Rozmus *et al.* (2013). Vaslow (1966) reporta dados de volume molar aparente de sal; porém, os dados experimentais das referências (Lobo e Quaresma, 1989; Washburn *et al.*, 2003) foram convertidos à  $v_s^\phi$  como descrito por Nikam *et al.* (2003).

**Tabela 5–14.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para o volume molar aparente de sal em soluções aquosas a 298,15 K: EdEs Q-electrolattice e ePPC-SAFT (Rozmus *et al.*, 2013)

Sal	Dados de [1]			Dados de [2] e [3]			Dados como em [4]			
	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)	AARD [4] (%)
LiCl	19	3,5	4,9	16	10,1	2,9	16	12,2	3,4	46,3
NaCl	19	3,5	16,3	14	6,0	10,7	12	6,1	7,4	33,7
KCl	17	2,5	15,3	12	3,8	13,6	9	4,5	12,6	31,8
RbCl	16	2,5	27,2	20	8,3	27,8	6	6,0	27,3	31,1
CsCl	14	1,6	26,3	6	7,5	22,2	16	10,6	21,2	26,5

[1] (Vaslow, 1966); [2] (Lobo e Quaresma, 1989); [3] (Washburn *et al.*, 2003); [4] (Rozmus *et al.*, 2013).

Independentemente do conjunto de dados experimentais, os desvios obtidos da aplicação do modelo Q-electrolattice são similares para as soluções aquosas de KCl, RbCl ou CsCl. Para as soluções de LiCl e NaCl, os desvios divergem consideravelmente, variando deste 2,9% a 4,9% e 7,4% a 16,3%, respectivamente. A **Tabela 5–14** também mostra que os desvios obtidos com o modelo Q-electrolattice são inferiores àqueles calculados com o modelo de Rozmus *et al.* (2013), ambos comparados ao mesmo conjunto de dados. É importante mencionar que, neste trabalho, o valor do volume molar aparente de sal é predito, enquanto que ele é correlacionado em Rozmus *et al.* (2013). De maneira semelhante, pode-se notar que os desvios do volume molar aparente de sal para as cinco soluções são maiores que seus desvios correspondentes em densidade, apresentados na **Tabela 5–11**. Isso evidencia que a predição do volume molar aparente de sal é mais desafiadora que a predição da densidade,



**Figura 5.21:** Predição do volume molar aparente de NaCl em solução aquosa a 298,15 K, utilizando-se o modelo Q-electrolattice (linha). Os dados experimentais foram obtidos em (Vaslow, 1966; Lobo e Quaresma, 1989; Rozmus *et al.*, 2013).

como mencionado por Lin *et al.* (2007), apesar de haver uma relação entre ambas as propriedades.

A **Figura 5.21** apresenta a predição do volume molar aparente de NaCl a 298,15 K, utilizando-se o modelo Q-electrolattice. Inicialmente, é possível observar que, apesar dos dados experimentais terem sido obtidos de referências distintas, todos apresentam comportamento semelhante. Com relação à predição realizada com o modelo Q-electrolattice, nota-se que o modelo não é capaz de seguir a tendência dos dados experimentais à infinita diluição. De acordo com os dados experimentais, o volume molar aparente de NaCl à infinita diluição converge para  $17,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , o qual não difere consideravelmente de  $16,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , valor este determinado por Marcus (1985). Em contrapartida, o modelo Q-electrolattice converge para um valor acima de  $24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Entretanto, quando o volume molar aparente de sal é analisado em concentrações superiores a 2,5 molal, observa-se que o modelo se aproxima do comportamento dos dados experimentais, superestimando em apenas 6,0%<sup>XIX</sup> o valor da propriedade para NaCl em solução aquosa.

#### 5.4.6. Energia de Gibbs de Hidratação dos Íons

A predição da energia de Gibbs associada com o processo de solvatação iônica permite contabilizar a variação da energia associada com a transferência de um íon

<sup>XIX</sup> Valor médio na faixa de concentração de 2,5 a 6,0 molal.

eletricamente carregado, de uma fase gasosa a baixa pressão, até um determinado solvente, na ausência de interações íon-íon. Além disso, esta propriedade termodinâmica permite analisar a variação da intensidade das interações solvente-íon quando diferentes íons são colocados em solução.

A energia de Gibbs de solvatação está diretamente relacionada ao termo de Born da equação Q-electrolattice, uma vez que este é responsável por contabilizar a variação da energia de Helmholtz decorrente do fenômeno de hidratação dos íons. Como definido por Myers *et al.* (2002), o cálculo da energia de Gibbs de solvatação é muito simples e poder ser executado utilizando-se a seguinte equação:

$$\Delta G_{i,hydrat}(T, P) = RT \ln \phi_i(T, P, n_i \rightarrow 0) + RT \ln M_w m_0 \quad (5.4)$$

em que  $\phi_i$  corresponde ao coeficiente de fugacidade do íon  $i$  na condição de infinita diluição,  $M_w$  é a massa molar da água em  $\text{kg.mol}^{-1}$  e  $m_0$  é a molalidade correspondente a  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$ .

A **Tabela 5–15** apresenta a comparação dos valores da energia de Gibbs de hidratação para diversos íons, a 298,15 K e 1 bar, obtidos via modelo Q-electrolattice e dados experimentais da literatura disponíveis em diferentes trabalhos (Marcus, 1985; Bontha e Pintauro, 1992; Fawcett, 1999). Inicialmente, observa-se que as energias de Gibbs de solvatação calculadas e experimentais possuem valor negativo. Este sinal pode ser observado na Eq. (3.42) e resulta do fato da energia de Gibbs do íon no solvente ser menor que na condição de vácuo. Deste modo, como a energia depende do valor da constante dielétrica do meio (a permissividade do solvente é maior do que a do vácuo) e do sentido do processo de transferência do íon (do vácuo para o solvente), a variação da energia de Gibbs é negativa.

Com exceção do íon  $\text{H}^+$ , cujo valor predito é inferior ao experimental, todos os demais íons apresentam valores de energia de Gibbs de solvatação maiores (em módulo) que os valores experimentais. Desta maneira, pode-se afirmar que o modelo Q-electrolattice superestima a predição da energia de solvatação dos íons. O maior desvio observado na **Tabela 5–15** corresponde ao ânion  $\text{OH}^-$  (238,8%), enquanto que o cátion  $\text{K}^+$  apresenta o menor desvio (14,9%). Além disso, perceber-se que a energia de hidratação dos metais alcalinos terrosos, cuja carga iônica é 2+, é relativamente maior que a energia dos íons de carga 1+ ou 1-. O modelo Q-electrolattice consegue capturar este efeito, predizendo corretamente um aumento da energia de hidratação desses íons.

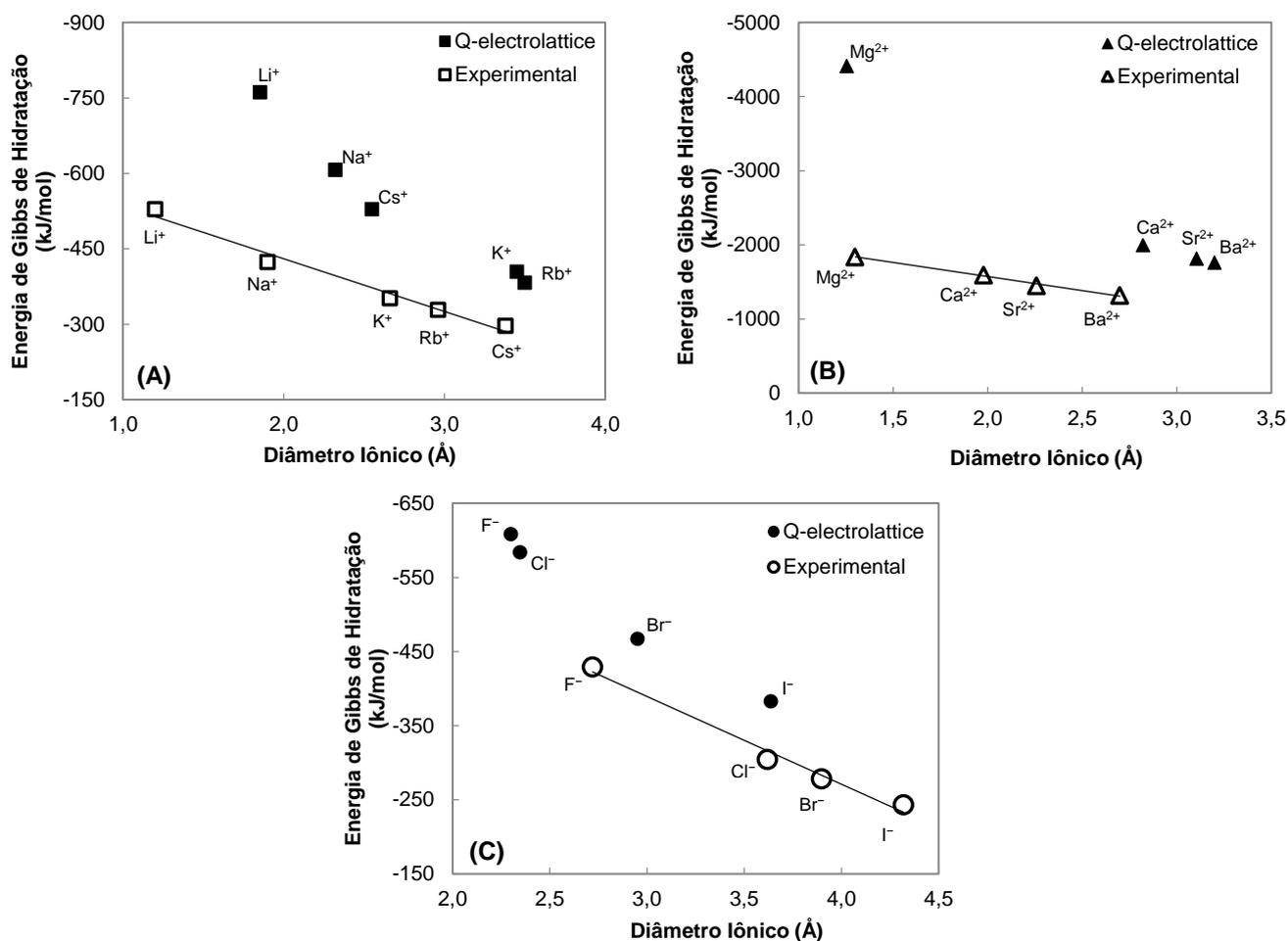
A **Figura 5.22** apresenta uma comparação entre os valores de energia de Gibbs de hidratação preditos com a equação de estado Q-electrolattice, em função do diâmetro iônico

**Tabela 5–15.** Comparação entre os valores da energia de Gibbs de solvatação (298,15 K e 1 bar) dos íons em água calculados usando-se a equação de estado Q-electrolattice e dados experimentais

Íon	$\Delta G_{i,calc}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{i,exp}$ (kJ/mol)	AARD (%)	Ref.
H <sup>+</sup>	-661,31	-1059	37,6	Marcus (1985)
Li <sup>+</sup>	-761,16	-529	43,9	Fawcett (1999)
Na <sup>+</sup>	-607,11	-424	43,2	Fawcett (1999)
K <sup>+</sup>	-404,61	-352	14,9	Fawcett (1999)
Rb <sup>+</sup>	-382,63	-329	16,3	Fawcett (1999)
Cs <sup>+</sup>	-529,01	-297	78,1	Bontha e Pintauro (1992)
Mg <sup>2+</sup>	-4411,78	-1838	140,0	Marcus (1985)
Ca <sup>2+</sup>	-1994,53	-1593	25,2	Bontha e Pintauro (1992)
Sr <sup>2+</sup>	-1815,25	-1447	25,4	Bontha e Pintauro (1992)
Ba <sup>2+</sup>	-1758,87	-1318	33,4	Bontha e Pintauro (1992)
F <sup>-</sup>	-608,22	-429	41,8	Fawcett (1999)
Cl <sup>-</sup>	-583,84	-304	92,1	Fawcett (1999)
Br <sup>-</sup>	-466,86	-278	67,9	Fawcett (1999)
I <sup>-</sup>	-382,69	-243	57,5	Fawcett (1999)
OH <sup>-</sup>	-1487,44	-439	238,8	Marcus (1985)

estimado pelo modelo (**Tabela 5–3**), e dados experimentais obtidos na literatura, plotados em função do diâmetro iônico cristalino de Pauling (Marcus, 1985). Para isso, três conjuntos de íons são analisados: (A) metais alcalinos, (B) metais alcalinos terrosos e (C) halogênios. Em todos os sistemas, os dados experimentais de energia de Gibbs de hidratação seguem uma tendência linear em função do diâmetro do íon. Para tornar mais evidente esta característica, uma linha auxiliar foi incluída em todos os gráficos. Da mesma maneira, todas as previsões efetuadas via modelo Q-electrolattice encontram-se acima dos valores experimentais, evidenciando a superestimação dessa propriedade termodinâmica pela equação. Apesar dos valores serem superestimados, para os sistemas formados por íons de metais alcalinos terrosos e halogênios, percebe-se que o modelo também consegue captar a tendência linear da energia de Gibbs de solvatação em função do diâmetro estimado, resultando nas seguintes sequências:  $\Delta G_{Mg^{2+}} > \Delta G_{Ca^{2+}} > \Delta G_{Sr^{2+}} > \Delta G_{Ba^{2+}}$  e  $\Delta G_{F^-} > \Delta G_{Cl^-} > \Delta G_{Br^-} > \Delta G_{I^-}$ . Já para o sistema formado por íons de metais alcalinos, o mesmo efeito não pode ser observado. Entretanto, se o íon Cs<sup>+</sup> for desconsiderado, a seguinte a tendência linear da energia de Gibbs de solvatação em função do diâmetro estimado é observada:  $\Delta G_{Li^+} > \Delta G_{Na^+} > \Delta G_{K^+} > \Delta G_{Rb^+}$ . Uma vez que a energia de solvatação do íon é fortemente dependente do diâmetro iônico e, conseqüentemente, como esta propriedade é estimada no modelo Q-electrolattice; pode-se inferir que o diâmetro do íon

$\text{Cs}^+$  (2,55 Å) deveria ser muito maior do que o valor estimado, para que a energia de solvatação tivesse um valor inferior ao predito ( $-529,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Por curiosidade, considerando-se a mesma energia de interação  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cs}^+$  estimada pelo modelo Q-electrolattice ( $-207,3927 \text{ K}$ ), para que a linearidade de energia de hidratação dos íons de metais alcalinos fosse obedecida pelo íon  $\text{Cs}^+$ , e o valor da energia de Gibbs de hidratação predito pelo modelo fosse semelhante ao valor experimental ( $-297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), o diâmetro desse íon deveria ser próximo a 3,84 Å.



**Figura 5.22:** Energia de Gibbs de hidratação a 298,15 K e 1 bar dos íons de (A) metais alcalinos, (B) metais alcalino terrosos e (C) halogênios predita com o modelo Q-electrolattice (símbolos preenchidos). Os dados experimentais foram obtidos em (Marcus, 1985; Bontha e Pintauro, 1992; Fawcett, 1999). Para os dados preditos pelo modelo Q-electrolattice, utilizaram-se os valores de diâmetro disponíveis na **Tabela 5-3**, enquanto que os dados experimentais seguem os diâmetros de Pauling (Marcus, 1985). Uma linha de tendência foi adicionada aos dados experimentais para facilitar a visualização de seu comportamento.

A superestimação dos valores da energia de Gibbs de hidratação iônica pode estar associada o termo de Born presente na composição do modelo Q-electrolattice. De acordo com Atkins e Macdermott (1982), o modelo de solvatação proposto por Born considera que as interações entre solvente-íon são mais intensas do que a realidade. Como consequência, o modelo de Born superestima a energia de solvatação dos íons. Os autores atribuem essa variação à simplicidade inerente do modelo e à utilização de diâmetros maiores que os dos íons em um retículo cristalino. Este segundo argumento corrobora o comportamento encontrado com as predições efetuadas via modelo Q-electrolattice. De fato, este aumento do valor da energia de Gibbs de solvatação é observado também em alguns trabalhos que desenvolveram equações de estado aplicadas a sistemas eletrolíticos, as quais incluem o termo de Born (Myers, 2005; Dufal, 2013).

## 5.5. Predição de Propriedades Termodinâmicas de Soluções Eletrolíticas Aquosas Contendo Múltiplos Sais

Nesta seção, o desempenho do modelo Q-electrolattice em prever propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos aquosos contendo dois ou mais sais em solução é analisado. É importante ressaltar que nenhum parâmetro adicional é utilizado, senão somente aqueles obtidos para os sistemas contendo apenas um sal (**Tabela 5–3**) e os parâmetros do solvente (**Tabela 5–1**). As propriedades preditas são coeficiente de atividade médio iônico, densidade, coeficiente osmótico e pressão de vapor. Como será apresentado a seguir, a descrição acurada de uma propriedade termodinâmica de um sistema contendo mistura de sais depende diretamente da adequada representação dessa propriedade para sistemas contendo apenas um sal em solução.

### 5.5.1. Coeficiente de Atividade Médio Iônico

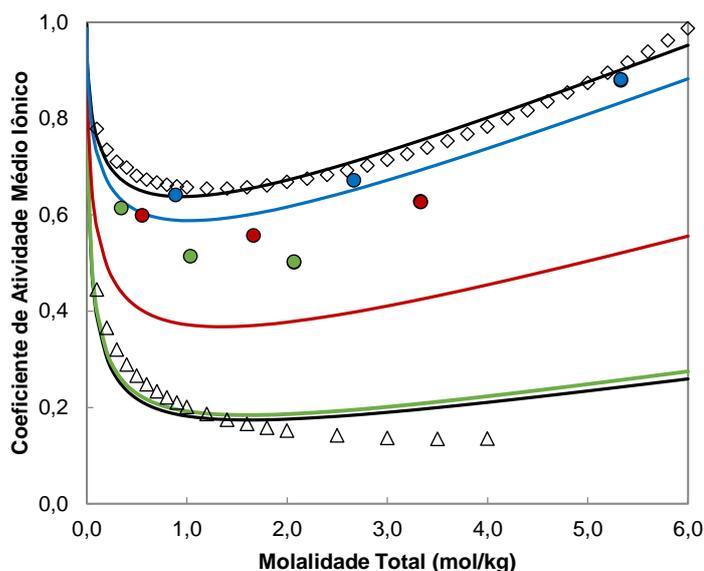
A **Tabela 5–16** apresenta a predição do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de soluções aquosas contendo dois sais em solução. Para todos os sistemas as misturas são compostas por NaCl e diferentes sais. Os desvios variam de 1,95%, para NaCl + LiCl, até 30,04%, para NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Com o intuito de se analisar o sistema cujo desvio é o maior dentro todos os apresentados, a **Figura 5.23** apresenta a correlação de coeficiente de atividade médio iônico de soluções contendo NaCl ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, assim como as soluções contendo misturas de sais, em três diferentes razões de molalidade (NaCl / (NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)): 0,05, 0,60 e 0,94. Em primeiro lugar, analisando-se as soluções contendo um único sal, é

possível observar que o modelo Q-electrolattice descreve o comportamento do coeficiente de atividade do NaCl mais acuradamente do que para o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As predições (linhas coloridas) para sistemas aquosos contendo misturas de sais estão localizadas entre as linhas das soluções contendo apenas um sal. Além disso, o coeficiente de atividade médio iônico de uma mistura de sais tende a aumentar com o aumento da razão de molalidade, respeitando a seguinte sequência:  $\gamma_{\pm}^{Na_2SO_4} < \gamma_{\pm}^{0.05} < \gamma_{\pm}^{0.60} < \gamma_{\pm}^{0.94} < \gamma_{\pm}^{NaCl}$ . No entanto, quando as predições são comparadas aos dados experimentais (Lanier, 1965), um contraste expressivo pode ser notado. Acredita-se que o desvio pode não ser uma consequência isolada do modelo Q-electrolattice, mas sim, uma imprecisão de dados experimentais NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em contraste com os dados experimentais para a solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro (Stokes, 1948) e os pontos verdes, que correspondem a uma razão de molalidade de 0,05, pode-se confirmar que ambos os dados divergem. Diferentes trabalhos na literatura (Akerlof, 1926; Platford, 1968) têm reproduzido o coeficiente de atividade médio iônico de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água. Nenhum trabalho similar que abordasse o estudo das soluções de NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi encontrado. Portanto, os desvios de outras soluções de sal misto-estudados no presente trabalho podem ser afetados pela falta de confiabilidade e pelo número limitado de dados experimentais disponíveis.

**Tabela 5–16.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para o coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de soluções aquosas contendo misturas de eletrólitos fortes

Sistema	Np	m* (mol/kg)	AARD (%)	Ref.
NaCl + BaCl <sub>2</sub>	30	0,35 – 4,33	16,98	(Lanier, 1965)
NaCl + CaCl <sub>2</sub>	24	0,30 – 1,10	6,88	(Glazkova <i>et al.</i> , 1997)
NaCl + LiCl	36	0,01 – 4,00	1,95	(Deyhimi <i>et al.</i> , 2007)
NaCl + MgCl <sub>2</sub>	24	0,34 – 5,35	8,87	(Lanier, 1965)
NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24	0,35 – 5,33	30,04	(Lanier, 1965)
NaCl + NaClO <sub>4</sub>	27	1,00 – 5,00	12,28	(Lanier, 1965)
NaCl + NaNO <sub>3</sub>	24	1,00 – 5,00	12,89	(Lanier, 1965)
NaCl + SrCl <sub>2</sub>	24	0,34 – 5,33	13,92	(Lanier, 1965)

\* Obtida a partir da soma das molalidades dos sais na solução.



**Figura 5.23:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K utilizando o modelo Q-electrolattice (linhas negras) de soluções aquosas contendo apenas NaCl (◇) (Lobo e Quaresma, 1989) ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Δ) (Stokes, 1948), e predição para sistemas contendo misturas de sais compostas por NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Lanier, 1965) à razões molares (NaCl / (NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) (○) de: 0,05 (verde), 0,60 (vermelho) e 0,94 (azul).

### 5.5.2. Densidade

A **Tabela 5–17** apresenta a predição da densidade de soluções aquosas contendo misturas de sais utilizando o modelo Q-electrolattice. De maneira geral, a equação de estado é capaz de prever acuradamente todos os resultados para soluções contendo dois sais, a 298,15 K, com desvios variando entre 0,36% e 0,86%. A **Figura 5.24** ilustra a representação de um sistema aquoso salino contendo misturas de KCl + CaCl<sub>2</sub>, a 298,15 K, cujo desvio é 0,63%. Nesta figura, é apresentada a correlação da densidade para soluções aquosas contendo KCl ou CaCl<sub>2</sub>, bem como as predições para soluções contendo misturas de KCl + CaCl<sub>2</sub>, em diferentes valores de força iônica, cuja representação da concentração de íons em solução é dada por:

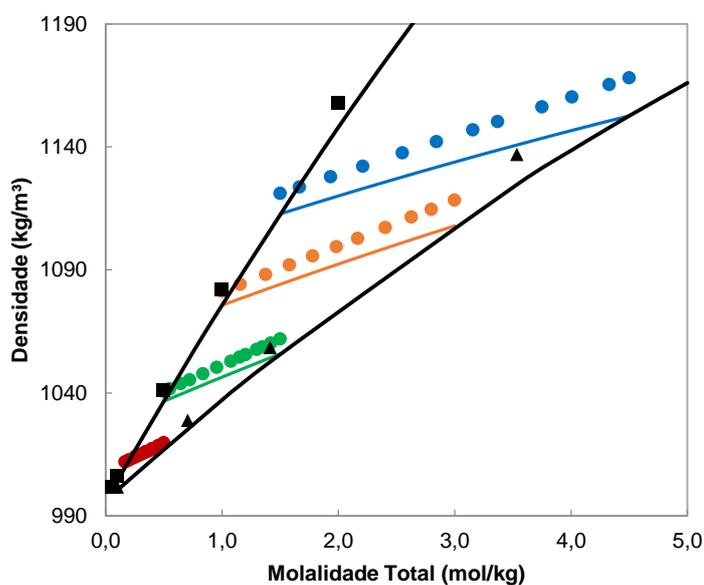
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1} m_i z_i^2 \quad (5.5)$$

em que  $I$  é a força iônica,  $m_i$  é a molalidade da espécie iônica  $i$ , cuja carga iônica é dada por  $z$ . Inicialmente, observando-se a correlação dos sistemas aquosos contendo KCl ou CaCl<sub>2</sub>, percebe-se que o modelo Q-electrolattice subestima o valor da densidade da solução, em

**Tabela 5–17.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para densidade de soluções aquosas contendo misturas de dois sais

Sistema	Np	m <sup>(a)</sup> (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11	0,50	298,15	0,44	(Millero e Sotolongo, 1986)
KBr + NaCl	6	1,00 – 4,00	298,15	0,48	(Goldsack e Franchetto, 1977)
KCl + CaCl <sub>2</sub>	44	0,17 – 4,50	298,15	0,63	(Kumar, 1986)
KCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11	0,50 – 1,50	298,15	0,57	(Millero e Sotolongo, 1986)
KCl + MgCl <sub>2</sub>	46	0,17 – 4,50	298,15	0,40	(Kumar, 1989b)
KCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11	0,50 – 1,50	298,15	0,46	(Millero e Sotolongo, 1986)
KCl + NaBr	7	0,50 – 4,00	298,15	0,44	(Kumar, 1989a)
KCl + NaCl	6	1,00 – 5,00	298,15	0,86	(Goldsack e Franchetto, 1977)
NaCl + CaCl <sub>2</sub>	78	0,05 – 5,16	298,15	0,56	(Oakes <i>et al.</i> , 1990)
NaCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11	0,50 – 1,50	298,15	0,45	(Millero e Sotolongo, 1986)
NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,50 – 1,50	298,15	0,36	(Millero e Sotolongo, 1986)
NaCl + BaCl <sub>2</sub>	44	0,17 – 4,50	298,15	0,38	(Manohar <i>et al.</i> , 1994)
	44	0,17 – 4,50	308,15	0,31	(Manohar <i>et al.</i> , 1994)
	44	0,17 – 4,50	318,15	0,20	(Manohar <i>et al.</i> , 1994)
	44	0,17 – 4,50	328,15	0,12	(Manohar <i>et al.</i> , 1994)

(a) Obtida a partir da soma das molalidades dos sais na solução.

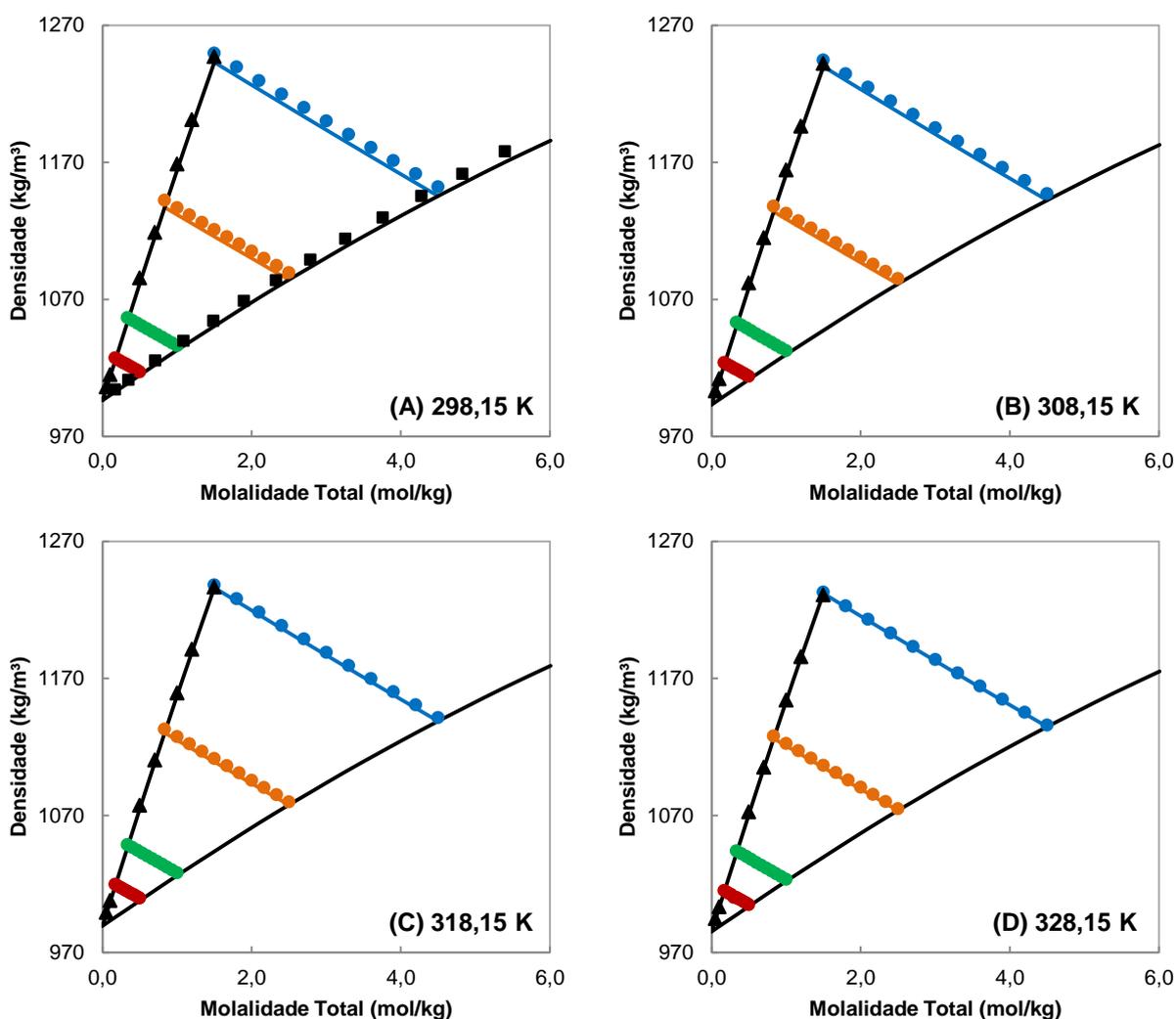


**Figura 5.24:** Correlação da densidade da fase líquida a 298,15 K, usando o modelo Q-electrolattice (linhas negras), de soluções aquosas contendo KCl (▲) (Washburn *et al.*, 2003) ou CaCl<sub>2</sub> (■) (Lobo e Quaresma, 1989), e predições de soluções aquosas contendo misturas de KCl + CaCl<sub>2</sub> (Kumar, 1986) nas seguintes forças iônicas (mol/kg) (○): 0,5 (vermelho), 1,0 (verde), 3,0 (laranja) e 4,5 (azul).

comparação com os dados experimentais, gerando desvios de 0,63% e 0,76% , respectivamente. Essa tendência afeta diretamente a predição da densidade da solução contendo misturas de sais. Uma vez que a correlação dos sistemas contendo apenas um sal apresenta maiores desvios a concentrações mais elevadas, o desvio da densidade da solução de  $\text{KCl} + \text{CaCl}_2$  também é maior quanto maior for a força iônica. Consequentemente, todas as predições da densidade da mistura salina são subestimadas, apresentando os seguintes desvios em relação à força iônica: 0,25% para 0,5 molal; 0,48% para 1,5 molal; 0,69% para 3,0 molal e 0,98% para 4,5 molal. Contudo, é importante ressaltar que, para todas as forças iônicas analisadas, o desvio de densidade da solução contendo misturas de sais é inferior a 1,0% a 298,15 K.

A **Tabela 5–17** também apresenta os desvios da predição da densidade de soluções aquosas de dois sais ( $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2$ ), a temperaturas entre 298,15 a 328,15 K. Com base nos resultados deste sistema, pode-se notar que o modelo apresenta desvios menores com o aumento da temperatura. Esse comportamento fica mais evidente na **Figura 5.25**, a qual ilustra a predição da densidade para este sistema, observando-se a linha azul referente à força iônica de 4,5 mol.kg<sup>-1</sup>. Também são apresentadas, para comparação, as correlações de densidade de soluções aquosas de  $\text{BaCl}_2$  até concentração máxima de 1,5 molal a 298,15 K (0,30%), 308,15 K (0,23%), 318,15 K (0,15%) e 328,15 K (0,09%); ou  $\text{NaCl}$  a 298,15 K (0,68%). Para as demais temperaturas, uma vez que os dados experimentais não estão disponíveis, a densidade da solução de  $\text{NaCl}$  é predita. Pode-se observar que os desvios da densidade da solução contendo misturas de sais são inferiores a 0,40%. Isso se deve, essencialmente, pela acurada representação do sistema aquoso de  $\text{BaCl}_2$  pelo modelo Q-electrolattice, cujos desvios são iguais ou inferiores a 0,30%. Este comportamento reforça o fato de que uma descrição adequada do comportamento de propriedade termodinâmicas, de sistemas contendo misturas de sais, advém da apropriada representação de sistemas eletrolíticos aquosos contendo apenas um sal.

Por fim, com o intuito de avaliar a qualidade da predição para sistemas aquosos contendo múltiplos sais, o modelo Q-electrolattice é empregado no cálculo de densidades de soluções artificiais cuja composição é similar àquela encontrada no Mar Morto e os resultados são apresentados na **Tabela 5–18**. Para isso, os dados experimentais do trabalho de Krumgalz e Millero (1982), a temperaturas entre 293,15 K e 313,15 K, foram utilizados como referência. A composição da água sintética do Mar Morto é feita por meio da adição de quatro diferentes sais à água pura:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$ . A molalidade de cada um dos sais constituintes da solução, em 25 diferentes sistemas que variam na proporção de 246,6634 a



**Figura 5.25:** Correlação e predição da densidade da fase líquida, usando o modelo Q-electrolattice (linhas negras), de soluções aquosas contendo  $\text{BaCl}_2$  ( $\blacktriangle$ ) (Lobo e Quaresma, 1989) ou  $\text{NaCl}$  ( $\blacksquare$ ) (Washburn *et al.*, 2003), e predições de soluções aquosas contendo misturas de  $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2$  (Manohar *et al.*, 1994) nas seguintes forças iônicas (mol/kg) ( $\circ$ ): 0,5 (vermelho), 1,0 (verde), 2,5 (laranja) e 4,5 (azul), a (A) 298,15 K, (B) 308,15 K, (C) 318,15 K e (D) 328,15 K.

**Tabela 5–18.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para densidade de soluções de águas sintéticas do Mar Morto contendo misturas de quatro sais

Sistema	Np	$m^{(a)}$ (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
$\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$	16	4,12 – 4,61	293,15	0,16	(Krumgalz e Millero, 1982)
	9	4,27 – 4,46	298,15	0,25	(Krumgalz e Millero, 1982)
	25	4,12 – 4,61	303,15	0,08	(Krumgalz e Millero, 1982)
	9	4,27 – 4,46	308,15	0,01	(Krumgalz e Millero, 1982)
	16	4,12 – 4,61	313,15	0,08	(Krumgalz e Millero, 1982)

271,3525 g de sal por 1000g de solução, pode ser conferida na íntegra no trabalho original de Krumgalz e Millero (1982). A escolha deste conjunto de dados experimentais não é por acaso. O Mar Morto (que na realidade é um lago) recebe este nome devido à grande quantidade de sal nele contida, a qual pode ser dez vezes superior à dos oceanos. Como consequência, a alta concentração de íons em solução impede o desenvolvimento de vida em suas águas. Além disso, a alta carga de sal presente neste lago faz com que suas águas sejam as mais densas dentre todas as águas de superfície do mundo. Os resultados revelam que o modelo é capaz de reproduzir acuradamente o comportamento da densidade de soluções, haja vista que os desvios são inferiores a 0,25%, para um sistema complexo contendo quatro diferentes sais. Logo, é importante ressaltar esta habilidade da equação de estado Q-electrolattice em prever corretamente a densidade de águas do mar com salinidade muito elevada e ratificar que o modelo pode ser utilizado para melhor compreender como as propriedades termodinâmicas estão relacionadas à composição de águas naturais.

### 5.5.3. Pressão de Vapor

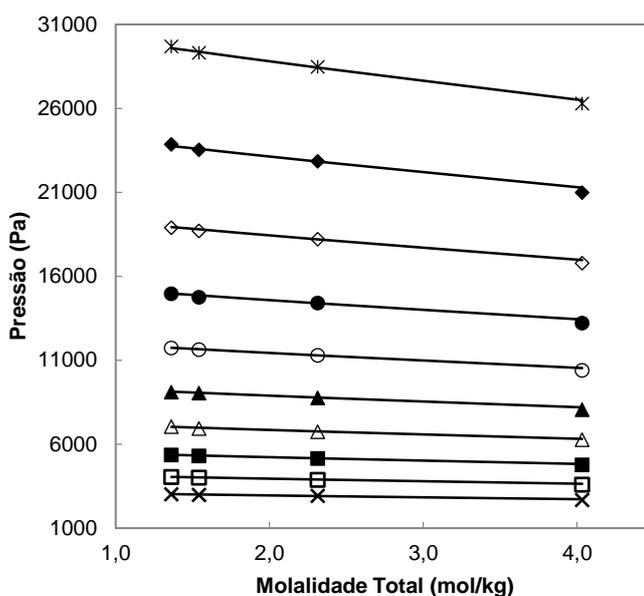
A **Tabela 5–19** apresenta a predição da pressão de vapor de 10 soluções aquosas contendo misturas de dois sais a temperaturas entre 278,15 a 343,15 K. Os desvios obtidos usando-se o modelo Q-electrolattice são menores que 4,61%, exceto para as soluções de NaCl + MgCl<sub>2</sub>, cujo desvio é 17,99%. A **Figura 5.26** ilustra a predição da pressão de vapor para uma solução aquosa formada por NaBr + KBr, cujos dados experimentais foram obtidos em Shiah e Tseng (1996). Observa-se que o modelo é capaz de prever corretamente o valor da pressão de vapor para essa solução até uma concentração máxima de 4,0 molal e temperaturas entre 298,15 e 343,15 K.

A **Tabela 5–19** também apresenta predições de pressão de vapor de soluções que se encontram na concentração de saturação. De maneira semelhante aos demais sistemas, o modelo Q-electrolattice é capaz de prever adequadamente o valor dessa propriedade, uma vez que o desvio obtido varia entre 1,82% e 4,61%. A **Figura 5.27** ilustra a predição da pressão de vapor de sistemas cuja concentração de sal encontra-se na condição de saturação. Observa-se que, em todas as soluções, o desvio da propriedade é maior a temperaturas mais elevadas. Esse desvio é resultante da subestimação da pressão de vapor em soluções contendo apenas um sal, pelo modelo Q-electrolattice, para condição semelhante de temperatura. Em comparação com o trabalho de Zuber *et al.* (2013), o modelo aqui proposto descreve de maneira mais acurada o comportamento da pressão de vapor de sistemas contendo dois sais.

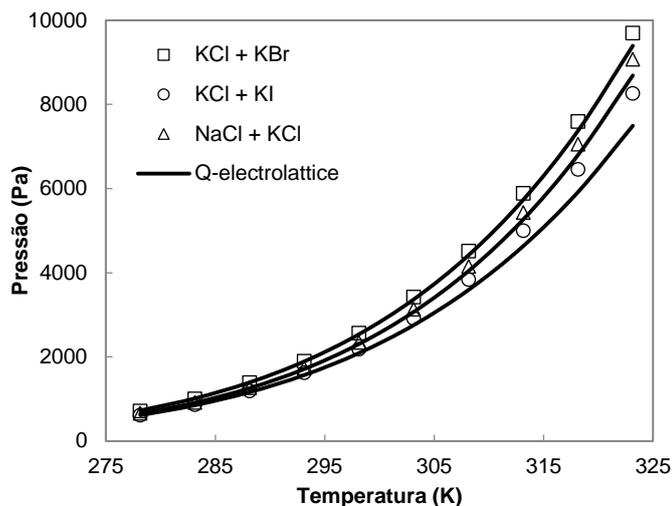
**Tabela 5–19.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para pressão de vapor de soluções aquosas contendo misturas de eletrólitos fortes

Sistema	Np	m* (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
KCl + KBr	10	saturada	278,15 – 323,15	1,87	(Apelblat e Korin, 2009)
KCl + KI	10	saturada	278,15 – 323,15	4,61	(Apelblat e Korin, 2009)
KCl + KNO <sub>3</sub>	10	saturada	278,15 – 323,15	4,01	(Apelblat e Korin, 2009)
NaBr + KBr	40	1,36 – 4,03	298,15 – 343,15	0,73	(Shiah e Tseng, 1996)
NaBr + KCl	25	1,00 – 4,00	303,15 – 333,15	0,31	(Hsu <i>et al.</i> , 2003)
NaCl + CaCl <sub>2</sub>	40	1,61 – 2,36	298,15 – 343,15	2,88	(Shiah e Tseng, 1996)
NaCl + KBr	25	1,00 – 4,00	303,15 – 333,15	0,35	(Hsu <i>et al.</i> , 2003)
NaCl + KCl	10	saturada	278,15 – 323,15	1,82	(Apelblat e Korin, 2009)
NaCl + MgCl <sub>2</sub>	15	4,09 – 5,90	298,15	17,99	(Rode, 1941)
NaCl + NaNO <sub>3</sub>	10	saturada	278,15 – 323,15	4,16	(Apelblat e Korin, 2009)

\* Obtida a partir da soma das molalidades dos sais na solução.



**Figura 5.26:** Predição da pressão de vapor usando o modelo Q-electrolattice (linhas) de sistemas aquosos contendo misturas de NaBr + KBr (Shiah e Tseng, 1996) nas seguintes temperaturas: 298,15 K (×), 303,15 K (□), 308,15 K (■), 313,15 K (Δ), 318,15 K (▲), 323,15 K (○), 328,15 K (●), 333,15 K (◇), 338,15 K (◆) e 343,15 K (\*).



**Figura 5.27:** Predição da pressão de vapor de soluções aquosas saturadas de KCl + KBr ( $\square$ ), KCl + KI ( $\circ$ ) e NaCl + KCl ( $\Delta$ ) obtidas com o modelo Q-eletrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) obtidos em (Apelblat e Korin, 2009) em função da temperatura.

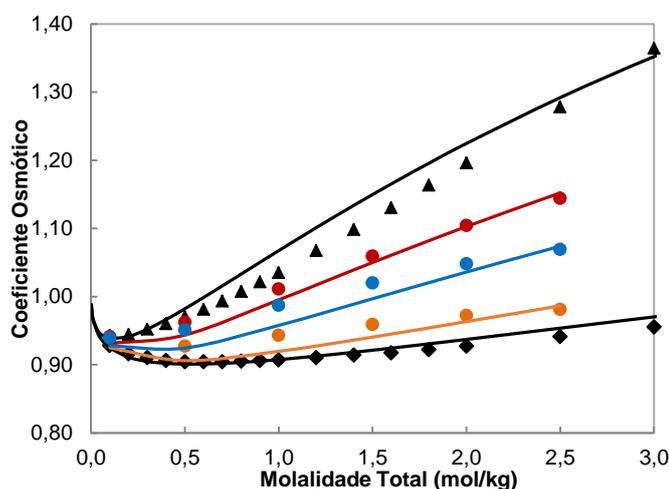
#### 5.5.4. Coeficiente Osmótico

Os resultados da predição do coeficiente osmótico de soluções aquosas contendo múltiplos sais, a 298,15 K, utilizando-se o modelo Q-electrolattice são apresentados na **Tabela 5–20**. Percebe-se que, para os sistemas salinos constituídos por dois sais, os desvios podem variar de 1,35%, para o sistema KBr + LiBr, a 29,89%, para o sistema  $\text{MgSO}_4$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Como mencionado anteriormente, o desvio obtido para essa propriedade termodinâmica em sistemas aquosos contendo apenas um sal interfere diretamente na qualidade da predição de sistemas contendo misturas de sais. Por exemplo, para sistemas aquosos de KBr ou LiBr, o desvio do coeficiente osmótico obtido via modelo Q-electrolattice corresponde a 0,81% e 2,77%, respectivamente, enquanto que para os sistemas de  $\text{MgSO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , os desvios são de 31,04% e 18,92%, respectivamente. Uma vez que os desvios são considerados baixos para os sais de brometo e elevados para os sais de sulfato, a predição da propriedade para soluções contendo misturas desses sais gera desvios que possuem valor intermediário ao dos desvios das soluções precedentes. Além disso, a **Tabela 5–20** evidencia que o modelo Q-electrolattice é capaz de reproduzir adequadamente o comportamento do coeficiente osmótico de uma solução aquosa composta por  $\text{MgCl}_2$  + KCl + NaCl, cujos dados experimentais foram obtidos em Padova *et al.* (1977), com um desvio de 4,15%.

**Tabela 5–20.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) para coeficiente osmótico a 298,15 K de soluções aquosas contendo misturas de eletrólitos fortes

Sistema	Np	m* (mol/kg)	AARD (%)	Ref.
CaCl <sub>2</sub> + LiCl	33	0,39 – 7,64	13,19	(Long <i>et al.</i> , 1999)
CaCl <sub>2</sub> + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	51	0,53 – 5,56	12,12	(Platford, 1971)
CaCl <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub>	71	1,18 – 5,67	14,05	(Christov, 2008)
KBr + LiBr	54	0,10 – 2,50	1,35	(Yan <i>et al.</i> , 2001)
KCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19	0,36 – 1,52	1,87	(Robinson <i>et al.</i> , 1972)
LiCl + NaCl	36	0,51 – 5,84	2,62	(Robinson <i>et al.</i> , 1971)
LiNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>	26	0,48 – 8,31	6,30	(Robinson <i>et al.</i> , 1971)
MgCl <sub>2</sub> + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37	0,51 – 5,07	13,38	(Platford, 1971)
MgCl <sub>2</sub> + NaCl	23	2,28 – 4,80	15,07	(An <i>et al.</i> , 1978)
MgSO <sub>4</sub> + MgCl <sub>2</sub>	28	0,35 – 3,80	11,18	(El Guendouzi e Errougui, 2007)
MgSO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44	0,55 – 3,38	29,89	(Filippov e Cheremnykh, 1983)
MgSO <sub>4</sub> + NaCl	18	0,57 – 3,41	18,59	(Wu <i>et al.</i> , 1969)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgCl <sub>2</sub>	17	0,31 – 2,74	7,74	(Wu <i>et al.</i> , 1969)
NaBr + KBr	6	3,57 – 4,25	2,69	(Covingto.Ak <i>et al.</i> , 1968)
NaCl + BaCl <sub>2</sub>	60	0,36 – 2,48	6,55	(Robinson e Bower, 1965)
NaCl + CaCl <sub>2</sub>	36	1,68 – 5,06	8,73	(An <i>et al.</i> , 1978)
NaCl + KCl	40	0,20 – 6,00	1,58	(Dinane <i>et al.</i> , 2002)
NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	119	0,12 – 3,80	11,31	(Rard <i>et al.</i> , 2003)
NaCl + NaBr	6	2,83 – 2,96	2,71	(Covingto.Ak <i>et al.</i> , 1968)
MgCl <sub>2</sub> + KCl + NaCl	68	0,44 – 3,92	4,15	(Padova <i>et al.</i> , 1977)

\* Obtida a partir da soma das molalidades dos sais na solução.



**Figura 5.28:** Cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K, utilizando o modelo Q-electrolattice (linhas negras), de soluções aquosas contendo KBr (♦) (Lobo e Quaresma, 1989) ou LiBr (▲) (Lobo e Quaresma, 1989), e predições para soluções aquosas contendo misturas de KBr + LiBr (Yan *et al.*, 2001), a razões molares (KBr / (KBr + LiBr)) (○) de: 0,30 (vermelho), 0,50 (azul) e 0,80 (laranja).

A **Figura 5.28** apresenta a predição do coeficiente osmótico via modelo Q-electrolattice para soluções aquosas contendo misturas de KBr + LiBr, a razões molares (KBr / (KBr + LiBr)) de: 0,30 (vermelho), 0,50 (azul) e 0,80 (laranja). Os dados experimentais foram obtidos em Yan *et al.* (2001). Além desses dados, o cálculo do coeficiente osmótico de soluções aquosas de KBr ou LiBr, a 298,15 K usando o modelo também é apresentado. Para os sistemas contendo apenas um sal, pode-se notar que o mesmo modelo superestima ligeiramente o valor da propriedade termodinâmica para a faixa de concentração apresentada no gráfico. Com relação às predições para as soluções contendo misturas, nota-se que o modelo apresenta curvas intermediárias a do coeficiente osmótico de soluções de KBr ou LiBr, quando diferentes razões molares de sais são consideradas. Desta maneira, o modelo é capaz de capturar a tendência de comportamento do coeficiente osmótico de soluções contendo dois sais, convencionando o valor desta propriedade entre a curva do sistema de LiBr (razão molar igual a zero) até a curva do KBr (razão molar igual a um). Além disso, verifica-se que as predições fornecidas pelo modelo Q-electrolattice são acuradas e corroboradas pelo valor e comportamento dos dados experimentais.

## 5.6. Correlação e Predição de Propriedades Termodinâmicas de Soluções Contendo Apenas Um Sal em Metanol

Como mencionado anteriormente, a correlação de propriedades termodinâmicas de soluções salinas em álcoois utiliza a mesma metodologia empregada para os sistemas eletrolíticos aquosos, isto quer dizer que, todas as considerações e simplificações impostas aos sistemas cujo solvente é a água são empregadas nos sistemas cujos solventes são metanol e etanol. A única exceção está relacionada com o fato da função objetivo (Eq. (4.13)) conter três propriedades termodinâmicas: coeficiente de atividade médio iônico, densidade e pressão de vapor. A correlação dessas propriedades é justificada pelo fato do número de dados experimentais de sistemas eletrolíticos alcoólicos ser muito limitado, se comparado à quantidade de dados experimentais disponíveis para sistemas eletrolíticos aquosos. Por exemplo, se a mesma função objetivo de sistemas aquosos (Eq. (4.12)) fosse utilizada nesta parte do trabalho, o sistemas contendo NaClO<sub>4</sub>, RbI, CsI ou CaCl<sub>2</sub> em metanol não poderiam ser estudados, uma vez que possuem somente dados experimentais de pressão de vapor.

As correlações e predições das propriedades termodinâmicas de sistemas contendo um sal em metanol são executadas considerando-se exclusivamente os parâmetros da equação

Q-electrolattice apresentados na **Tabela 5–1** (para o solvente puro) e na **Tabela 5–5** (para íons em metanol).

### 5.6.1. Coeficiente de Atividade Médio Iônico

A **Tabela 5–21** apresenta os valores do desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da correlação do coeficiente de atividade médio iônico, utilizando-se o modelo Q-electrolattice, para 6 sistemas contendo apenas um sal em metanol. O desvio médio geral do coeficiente de atividade médio iônico obtido utilizando-se o este modelo é de 7,09%. O maior desvio observado corresponde a da solução contendo LiCl (11,49%), enquanto que o menor desvio corresponde ao da solução contendo NaCl (5,47%). Todas as correlações de coeficiente de atividade médio iônico foram executadas a 298,15 K e os dados experimentais foram obtidos em Gmehling (2012) e Held *et al.* (2012). De maneira geral, nota-se que a correlação do coeficiente de atividade médio iônico de sais em metanol é executada em concentrações iguais ou inferiores a 1,0 molal. Isso ocorre, devido à baixa solubilidade destes compostos no solvente mencionado.

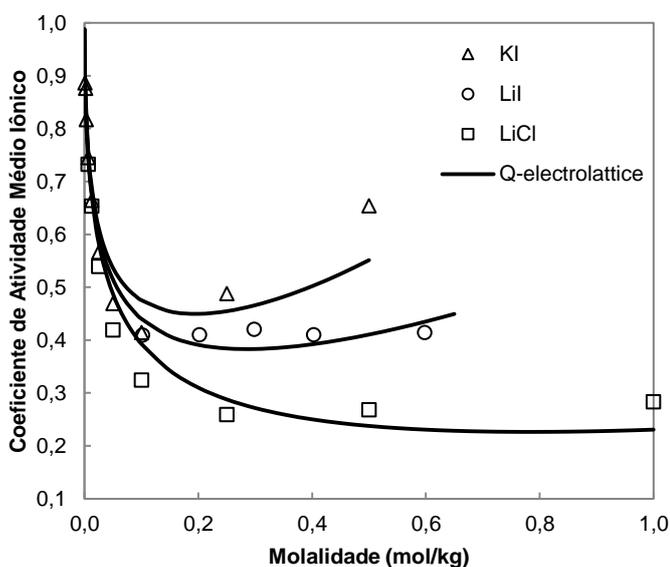
**Tabela 5–21.** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico ( $\gamma_{\pm,i}$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em metanol usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)
LiCl	8	1,00	11,49
LiI	5	0,60	5,99
NaCl	8	0,02	5,47
KCl	7	0,05	5,67
KI	10	0,50	6,84
RbCl	8	0,09	7,09

Refs. (Gmehling, 2012) e (Held *et al.*, 2012)

A **Figura 5.29** ilustra a correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções eletrolíticas formadas por KI, LiI ou LiCl em metanol. Nota-se que, para solução de LiI em metanol, os dados experimentais apresentam um comportamento anômalo em relação a dados dos outros sistemas. Observa-se que para concentração próxima a 0,30 molal, o coeficiente de atividade apresenta um máximo local. Não é provável que isso ocorra realmente com este sistema, e tal comportamento pode estar associado a um erro experimental. Mesmo assim, o modelo Q-electrolattice consegue capturar a tendência apresentada por esses dados. Para o sistema formado por KI em metanol, observa-se que o

modelo também é capaz de seguir a tendência dos dados. Entretanto, o valor mínimo do coeficiente de atividade médio iônico experimental (próximo a 0,1 molal) não é alcançado pelo modelo. Como consequência, uma subestimação do valor da propriedade a 0,5 molal é observada. Para o sistema LiCl, apesar do modelo seguir a tendência apresentada pelos dados experimentais, observa-se que para concentrações abaixo de 0,4 molal, a equação superestima o valor do coeficiente de atividade médio iônico. Acima dessa concentração, o modelo passa a subestimar a propriedade. Contudo, é importante ressaltar que o modelo Q-electrolattice é capaz de obedecer a certas tendências experimentais mediante seus resultados para o coeficiente de atividade médio iônico de sistemas eletrolíticos em metanol. Por exemplo, para soluções que contenham ânions semelhantes, o coeficiente é menor, a uma dada concentração, para a solução que possuir o maior cátion. Curiosamente, o fenômeno apresentado por sais em metanol é inverso àquele de sistemas eletrolíticos aquosos, como mostrado na **Figura 5.8**. Já para soluções que possuem o mesmo cátion, o valor do coeficiente será menor, a uma dada concentração, para aquela que possuir o menor ânion<sup>XX</sup>.



**Figura 5.29:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012; Held et al., 2012) para sistemas eletrolíticos em metanol contendo apenas um sal: KI (Δ), LiI (○) ou LiCl (□).

<sup>XX</sup> As comparações com diâmetro iônico mencionadas anteriormente referem-se ao diâmetro da tabela periódica ou o diâmetro cristalino de Pauling (Marcus, 1985), uma vez que os diâmetros estimados via modelo Q-electrolattice podem divergir da tendência dessas referências.

### 5.6.2. Densidade

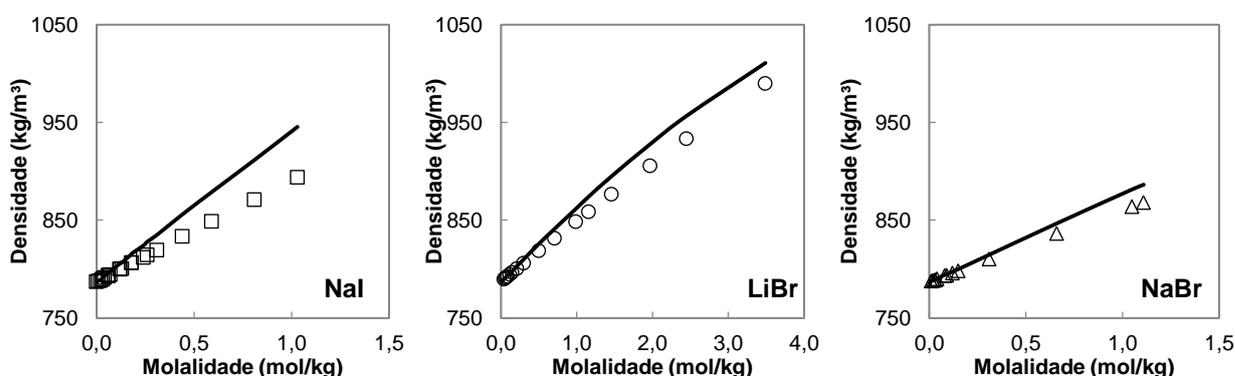
A **Tabela 5–22** apresenta os valores do desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da correlação da densidade líquida, utilizando-se o modelo Q-electrolattice, para 7 sistemas eletrolíticos contendo apenas um sal em metanol. O desvio médio geral da densidade obtida utilizando-se o este modelo é de 0,67%. O maior desvio observado corresponde à da solução contendo NaI (1,32%), enquanto que o menor desvio corresponde ao da solução contendo NaCl (0,09%). Todas as correlações de coeficiente de atividade médio iônico foram executadas a 298,15 K e os dados experimentais foram obtidos em Pasztor e Criss (1978) e Held *et al.* (2012).

A **Figura 5.30** ilustra a correlação da densidade líquida a 298,15 K de soluções eletrolíticas em metanol, usando-se o modelo Q-electrolattice, contendo NaI, LiBr ou NaBr.

**Tabela 5–22.** Correlação da densidade da fase líquida ( $\rho$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em metanol usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)
LiCl	9	0,32	0,15
LiBr	16	3,49	1,02
NaCl	14	0,13	0,09
NaBr	13	1,11	0,53
NaI	22	1,03	1,32
KBr	14	0,16	0,17
KI	25	0,88	1,44

Refs. Pasztor e Criss (1978) e Held *et al.* (2012).



**Figura 5.30:** Correlação da densidade líquida a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Pasztor e Criss, 1978; Held *et al.*, 2012) para soluções eletrolíticas em metanol contendo um sal de: NaI, LiBr ou NaBr.

Para os resultados dos três sistemas é possível observar que, apesar do modelo seguir a mesma tendência dos dados experimentais, há uma superestimação do valor da densidade da solução a concentrações mais elevadas. Apesar disso, o modelo converge corretamente para a densidade do metanol puro ( $786,53 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) em baixas molalidades. De modo geral, a equação de estado Q-electrolattice correlaciona satisfatoriamente esta propriedade para os sistemas salinos em metanol.

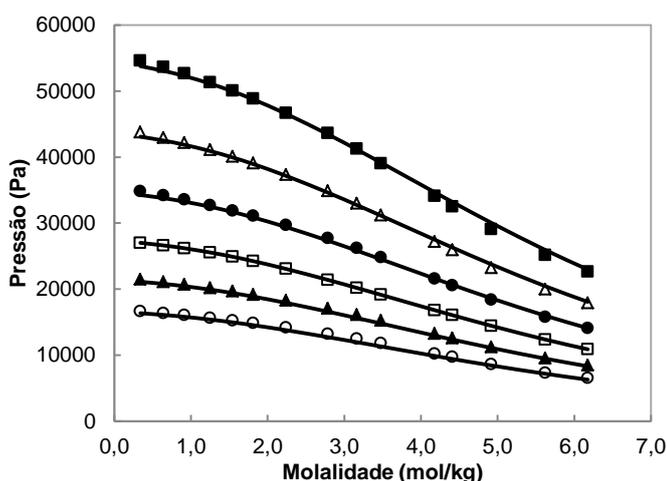
### 5.6.3. Pressão de Vapor

A **Tabela 5–23** apresenta a correlação da pressão de vapor de 13 soluções contendo apenas um sal em metanol, a temperaturas entre 298,15 a 323,15 K. O menor desvio é observado para o sistemas que contém  $\text{CaCl}_2$  (1,04%), enquanto que o maior desvio obtido com o modelo Q-electrolattice pertence ao sistema do NaI (4,84%). Apesar de muitos sistemas terem o valor da pressão de vapor correlacionado a faixas estreitas de molalidade, para sistemas como LiCl, LiBr e  $\text{LiNO}_3$  a correlação é executada até concentrações superiores a 5,0 molal. A **Figura 5.31** ilustra a pressão de vapor correlacionada pela equação de estado Q-electrolattice para o sistema composto por LiCl em metanol. É possível observar que os resultado obtidos são muito acurados. Uma leve superestimação dos dados de pressão de vapor pode ser observada para a temperatura de 323,15 K, em concentrações superiores a 4,0 molal.

**Tabela 5–23.** Correlação da pressão de vapor ( $P_{vap}$ ) de soluções eletrolíticas em metanol usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	T (K)	AARD (%)
LiCl	90	6,18	298,15 – 323,15	1,47
LiBr	232	6,87	298,15 – 333,15	3,61
$\text{LiNO}_3$	102	5,24	298,15 – 323,15	1,19
$\text{LiClO}_4$	26	3,75	298,15	1,48
NaCl	33	0,20	298,15	2,00
NaBr	26	0,60	298,15	1,74
NaI	30	4,34	298,15 – 313,15	4,84
$\text{NaClO}_4$	22	1,29	298,15	1,88
KBr	23	0,13	298,15	2,08
KI	46	0,73	298,15	2,47
RbI	46	0,44	298,15	2,24
CsI	41	0,13	298,15	2,14
$\text{CaCl}_2$	84	2,60	298,15 – 323,15	1,04

É importante ressaltar que, apesar do modelo correlacionar dados experimentais de pressão de vapor em uma faixa de temperatura de 298,15 a 323,15 K, os parâmetros do modelo Q-electrolattice referentes aos íons em metanol não possuem qualquer dependência direta com a temperatura, da mesma maneira como foi arbitrado para os parâmetros dos íons em água. Além disso, a adequada representação da pressão de vapor de soluções eletrolíticas em metanol depende necessariamente de uma acurada representação da pressão de vapor do metanol puro pela equação de estado MTC. Como mostrado anteriormente, o desvio obtido para o metanol puro é de 0,60% (258,54 – 513,15 K). Uma vez que o desvio da propriedade para o solvente puro é pequeno e o desvio médio geral para todas as soluções eletrolíticas analisadas corresponde a 2,17%, pode-se afirmar que o modelo Q-electrolattice é capaz de correlacionar dados de pressão de vapor de soluções formadas por um sal em metanol, sem a necessidade de parâmetros iônicos dependentes da temperatura.



**Figura 5.31:** Correlação da pressão de vapor de LiCl em metanol usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) a 298,15 K ( $\circ$ ), 303,15 K ( $\blacktriangle$ ), 308,15 K ( $\square$ ), 313,15 K ( $\bullet$ ), 318,15 K ( $\triangle$ ) e 323,15 K ( $\blacksquare$ ).

#### 5.6.4. Coeficiente Osmótico

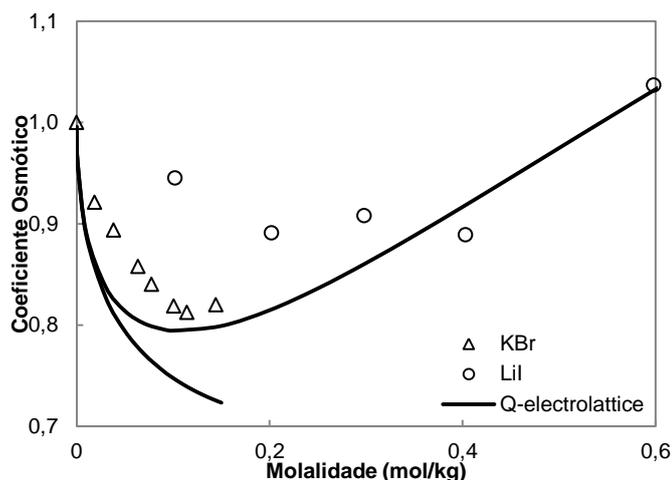
A **Tabela 5–24** apresenta os desvios para o cálculo do coeficiente osmótico de 8 soluções eletrolíticas em metanol a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice. Pode-se observar que os desvios variam entre 6,70% (para a solução de LiI) a 18,22% (para a solução de NaBr). O desvio médio geral para esta propriedade é de 11,40%, o qual é maior em comparação ao desvio médio obtido para as soluções eletrolíticas aquosas (6,37%). A **Figura 5.32** ilustra a representação do coeficiente osmótico para os sistemas contendo apenas LiI ou

KBr em metanol. Para o sistema eletrolítico contendo KBr, é possível observar que o modelo Q-electrolattice segue a tendência dos dados experimentais. Entretanto, o modelo subestima a propriedade mesmo para concentrações muito baixas. Já no caso do sistema formado por LiI em metanol, nota-se que os dados experimentais não apresentam uma tendência bem definida, como no caso do outro sistema, para o coeficiente osmótico. Enquanto o modelo calcula um valor de coeficiente osmótico mínimo, os dados experimentais não permitem corroborar tal comportamento. Desta maneira, a equação apresenta um valor para a propriedade bem inferior ao valor correspondente experimental, para concentrações inferiores a 0,3 molal.

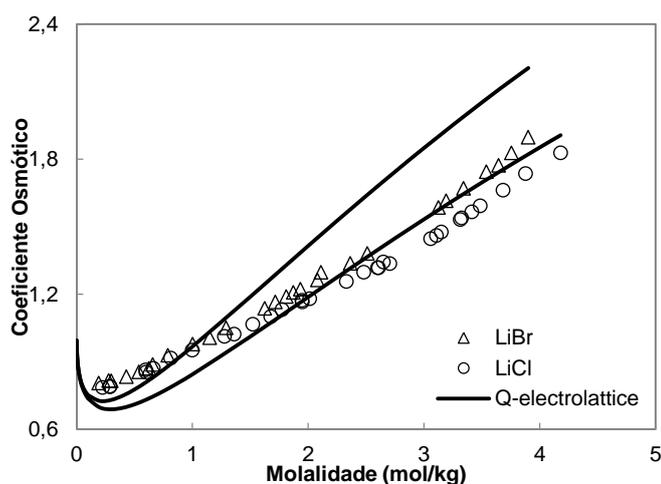
A **Figura 5.33** apresenta o cálculo do coeficiente osmótico para sistemas cuja concentração ultrapassa 3,0 molal. Para ambos os sistemas, é possível observar que o modelo converge corretamente para um valor de coeficiente osmótico unitário à infinita diluição. Para o sistema LiCl e metanol, nota-se que o modelo Q-electrolattice subestima o valor da propriedade até 2,0 molal. A partir desta concentração, o fenômeno é inverso. Já para a solução contendo LiBr, observa-se que os valores de coeficiente osmótico a 298,15 K são subestimados em concentrações inferiores a 1,0 molar, enquanto que acima deste valor, os valores são superestimados. É importante observar que o modelo calcula valores de coeficiente osmótico mínimo, a dadas concentrações, para ambos os sistemas. Além disso, uma vez que os sais possuem cátions equivalentes, observa-se que o coeficiente osmótico é menor, a uma dada concentração, para a solução que contém o menor ânion. Este comportamento pode ser tanto observado pelos dados experimentais, como pelo valor calculado via modelo.

**Tabela 5–24.** Cálculo do coeficiente osmótico ( $\Phi$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em metanol usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)
LiCl	32	4,18	7,08
LiBr	27	3,90	12,06
LiI	5	0,60	6,70
LiNO <sub>3</sub>	11	8,52	10,65
LiClO <sub>4</sub>	48	5,06	13,17
NaBr	19	1,57	18,22
KBr	8	0,82	8,40
CaCl <sub>2</sub>	25	3,73	14,88



**Figura 5.32:** Cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) para soluções eletrolíticas em metanol contendo: LiI (○) ou KBr (Δ).



**Figura 5.33:** Cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) para soluções eletrolíticas em metanol contendo: LiCl (○) ou LiBr (Δ).

### 5.6.5. Energia de Gibbs de Solvatação dos Íons em Metanol

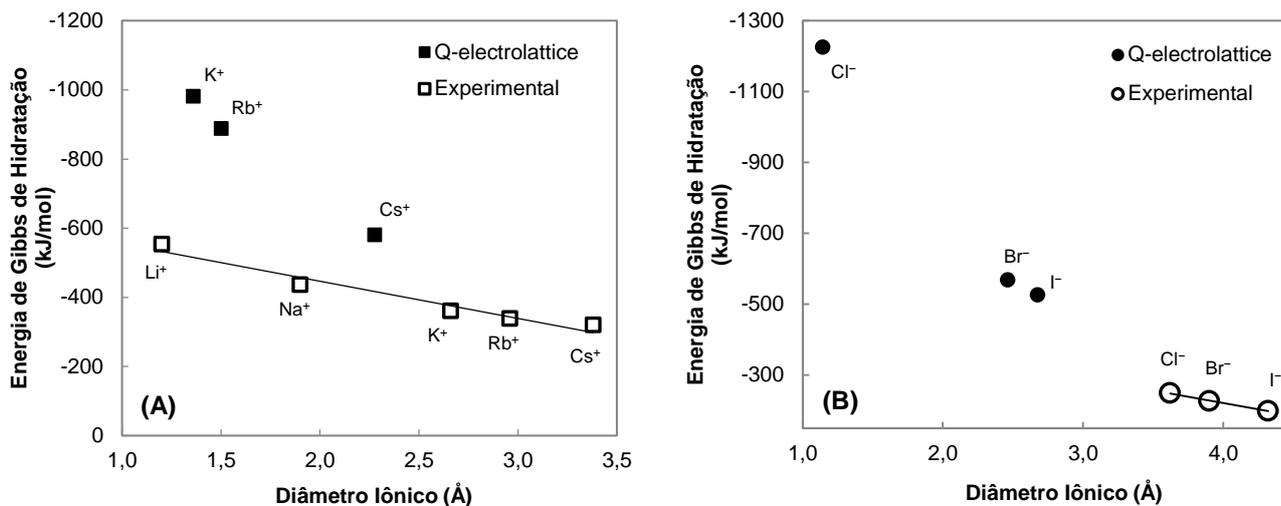
A Tabela 5–25 apresenta o desvio da energia de Gibbs de solvatação dos íons em metanol, a 298,15 K e 1 bar, utilizando o modelo Q-electrolattice. A fim de comparação, apresentam-se também os dados experimentais para cinco cátions e três ânions obtidos em Case e Parsons (1967). Pode-se notar que tanto os valores calculados quanto os experimentais

**Tabela 5–25.** Comparação entre os valores da energia de Gibbs de solvatação (298,15 K e 1 bar) dos íons em metanol calculados usando-se a equação de estado Q-electrolattice e dados experimentais

Íon	$\Delta G_{i,calc}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{i,exp}$ (kJ/mol)	AARD (%)
Li <sup>+</sup>	-9826,60	-958	925,7
Na <sup>+</sup>	-2317,02	-436	431,4
K <sup>+</sup>	-981,09	-360	172,5
Rb <sup>+</sup>	-887,65	-338	162,6
Cs <sup>+</sup>	-580,03	-320	81,3
Cl <sup>-</sup>	-568,30	-249	128,2
Br <sup>-</sup>	-525,73	-227	131,6
I <sup>-</sup>	-1224,94	-199	515,5

Ref. (Case e Parsons, 1967)

da energia de solvatação dos íons em metanol são negativos. Semelhante aos resultados obtidos para os íons em sistemas aquosos, a energia de Gibbs de solvatação é superestimada pelo modelo Q-electrolattice para íons em metanol. Este comportamento também pode estar associado à presença do termo de Born no modelo. Observa-se que os desvios da energia de solvatação calculados via modelo são maiores para o cátion Li<sup>+</sup> (925,7%) e o ânion I<sup>-</sup> (515,5%) em relação aos dados experimentais. Com base nestes desvios, pode-se afirmar que o modelo é incapaz de predizer acuradamente o valor da energia de Gibbs de solvatação para íons em metanol. Entretanto, como apresentado na **Figura 5.34**, a equação consegue predizer um comportamento semelhante a dos dados obtidos na literatura. Por exemplo, nota-se que os dados experimentais de cátions de metais alcalinos possuem um comportamento linear quando plotados em função dos diâmetros iônicos de Pauling (Marcus, 1985). Além disso, o valor da energia de solvatação tende a diminuir (em módulo) com o aumento do diâmetro iônico do cátion. Observando os dados obtidos via Q-electrolattice, em função do diâmetro iônico estimado pelo modelo, pode-se notar que os cátions K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> e Cs<sup>+</sup> obedecem ao comportamento experimental, ou seja, o valor da energia de Gibbs de solvatação diminui linearmente com o aumento do diâmetro catiônico estimado. Os íons Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> são excluídos do gráfico, pois não seguem comportamento análogo. Com relação aos ânions, apesar dos diâmetros aniônicos serem inferiores àqueles de Pauling, nota-se que os resultados obtidos via modelo seguem a mesma tendência dos dados experimentais.



**Figura 5.34:** Energia de Gibbs de solvatação a 298,15 K e 1 bar dos íons de (A) metais alcalinos, e (B) halogênios em metanol predita com o modelo Q-electrolattice (símbolos preenchidos). Os dados experimentais foram obtidos em (Case e Parsons, 1967). Para os dados preditos pelo modelo Q-electrolattice, utilizaram-se os valores de diâmetro disponíveis na **Tabela 5–5**, enquanto que os dados experimentais seguem os diâmetros de Pauling (Marcus, 1985). Uma linha de tendência foi adicionada aos dados experimentais para facilitar a visualização de seu comportamento.

### 5.6.6. Predição da Densidade a Diferentes Temperaturas

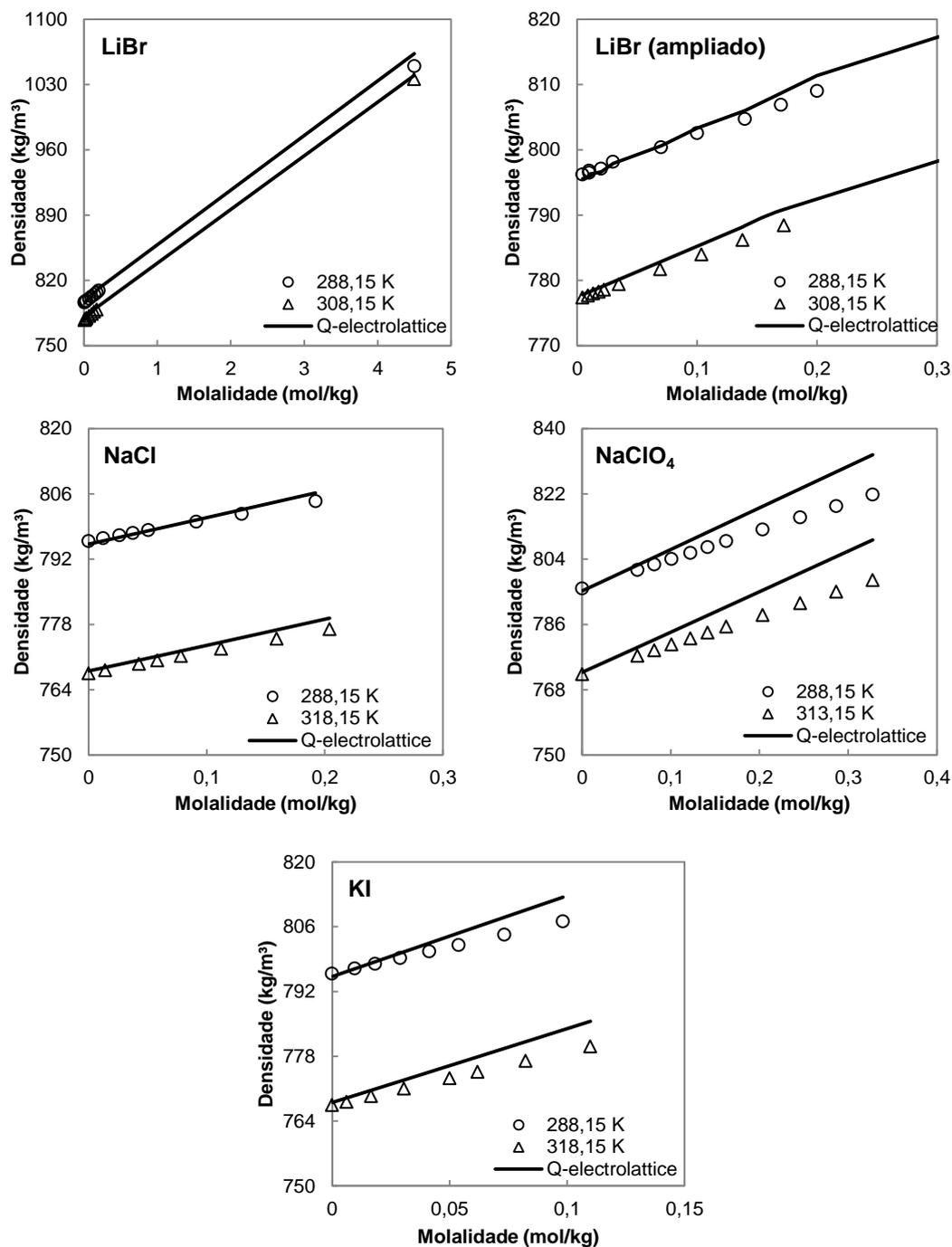
A **Tabela 5–26** apresenta a predição da densidade de soluções contendo apenas um sal em metanol, a diferentes temperaturas, utilizando o modelo Q-electrolattice. A densidade predita nesta seção é proveniente de trabalhos que apresentam dados experimentais de volume molar aparente do sal em soluções eletrolíticas cujo solvente é o metanol. Para isso, os dados experimentais foram convertidos à densidade da solução utilizando-se o procedimento apresentado por Nikam *et al.* (2003). É importante ressaltar que, apesar de alguns resultados da **Tabela 5–26** coincidirem com a temperatura de 298,15 K utilizada na correlação da densidade, conforme a **Tabela 5–22**, os valores de concentração empregados nestes cálculos são diferentes daqueles usados anteriormente. Com exceção do resultado obtido para a solução de LiClO<sub>4</sub> a 298,15 K, cujo desvio é 2,04%, todos os desvios da predição de densidade de soluções eletrolíticas em metanol são inferiores a 2,0%. De maneira geral, as predições são executadas em uma faixa de temperatura entre 283,15 K a 323,15 K, utilizando-se 403 dados experimentais com desvio médio geral de 0,44%. As predições foram realizadas considerando-se apenas os parâmetros apresentados na **Tabela 5–6**.

**Tabela 5–26.** Predição da densidade da fase líquida de soluções contendo um único sal em metanol usando o modelo Q-electrolattice a diferentes temperaturas

Sais	Np	m <sub>max</sub> (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.	Sais	Np	m <sub>max</sub> (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
LiCl	8	0,10	288,15	0,15	[1]	NaClO <sub>4</sub>	13	0,41	283,15	0,72	[5]
	8	0,18	298,15	0,21	[1]		13	0,41	288,15	0,76	[5]
	12	0,12	308,15	0,41	[1]		13	0,41	293,15	0,79	[5]
	8	0,11	318,15	0,29	[1]		13	0,41	298,15	0,81	[5]
LiBr	11	4,50	288,15	0,22	[2]	KCl	13	0,41	303,15	0,83	[5]
	10	4,28	298,15	0,21	[2]		13	0,41	308,15	0,84	[5]
	11	4,50	308,15	0,16	[2]		13	0,41	313,15	0,84	[5]
	11	2,78	323,15	0,26	[2]		8	0,04	288,15	0,05	[1]
LiI	12	2,51	298,15	1,16	[2]	8	0,06	298,15	0,05	[1]	
	7	1,97	308,15	1,58	[2]	8	0,05	308,15	0,09	[1]	
	14	2,51	323,15	1,01	[2]	8	0,06	318,15	0,10	[1]	
LiClO <sub>4</sub>	5	1,34	298,15	2,04	[3]	KBr	8	0,06	288,15	0,05	[4]
NaCl	8	0,19	288,15	0,08	[1]		8	0,06	298,15	0,06	[4]
	7	0,14	298,15	0,09	[1]		8	0,11	308,15	0,13	[4]
	9	0,17	308,15	0,13	[1]		8	0,09	318,15	0,13	[4]
	8	0,20	318,15	0,16	[1]	KI	8	0,10	288,15	0,24	[6]
NaBr	8	0,10	288,15	0,06	[4]		8	0,18	298,15	0,48	[6]
	8	0,22	298,15	0,16	[4]		8	0,12	308,15	0,39	[6]
	8	0,38	308,15	0,86	[4]		8	0,11	318,15	0,32	[6]
	8	0,10	318,15	0,12	[4]						
NaI	8	0,10	288,15	0,27	[4]						
	8	0,21	298,15	0,44	[4]						
	11	0,16	308,15	0,64	[4]						
	8	0,30	318,15	0,61	[4]						

[1] (Takenaka *et al.*, 1994c); [2] (Glugla *et al.*, 1982); [3] (Barthel *et al.*, 1998); [4] (Takenaka *et al.*, 1994a); [5] (Wawer *et al.*, 2008); [6] (Takenaka *et al.*, 1994b).

A **Figura 5.35** ilustra as predições via modelo Q-electrolattice de quatro sistemas eletrolíticos contendo apenas um sal em metanol: LiBr, NaCl, NaClO<sub>4</sub> ou KI. Pode-se notar, para todas as predições, que a densidade da solução aumenta linearmente com o aumento da quantidade de sal em solução. Além disso, a densidade da solução tende a diminuir com o aumento da temperatura. Observa-se também que as curvas de densidade a diferentes temperaturas correspondem a linhas paralelas, conforme evidenciado pelos dados experimentais. Com relação às predições obtidas, nota-se que a densidade da solução converge corretamente para o valor da densidade do solvente puro à infinita diluição, em todos os sistemas eletrolíticos, independentemente da temperatura. Por outro lado, os desvios tornam-se mais expressivos em condições de concentração mais elevada. Com isso, pode-se afirmar que o modelo tende a superestimar a densidade da solução a concentrações maiores.



**Figura 5.35:** Predição da densidade líquida, a várias temperaturas, usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Glugla *et al.*, 1982; Takenaka *et al.*, 1994c, b; Wawer *et al.*, 2008) de soluções eletrolíticas em metanol contendo apenas um sal de: LiBr, NaCl, NaClO<sub>4</sub> ou KI.

## 5.7. Correlação e Predição de Propriedades Termodinâmicas de Soluções Contendo Apenas Um Sal em Etanol

Nesta seção, são apresentados os resultados da correlação e predição de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas cujo solvente é o etanol. O cálculo das propriedades termodinâmicas de sistemas contendo um sal em etanol é executado considerando-se exclusivamente os parâmetros da equação Q-electrolattice apresentados na **Tabela 5–1** (para o solvente puro) e na **Tabela 5–6** (para íons em etanol). A metodologia é semelhante àquela empregada nos sistemas eletrolíticos em metanol. Comparativamente com os sistemas eletrolíticos aquosos ou em metanol, a quantidade de dados experimentais de propriedade de soluções salinas em etanol é imensamente menor que a de outros sistemas. Mesmo assim, são investigadas as seguintes propriedades mediante a aplicação do modelo Q-electrolattice: coeficiente de atividade médio iônico, densidade da solução líquida, pressão de vapor, coeficiente osmótico e energia de Gibbs de solvatação dos íons em etanol.

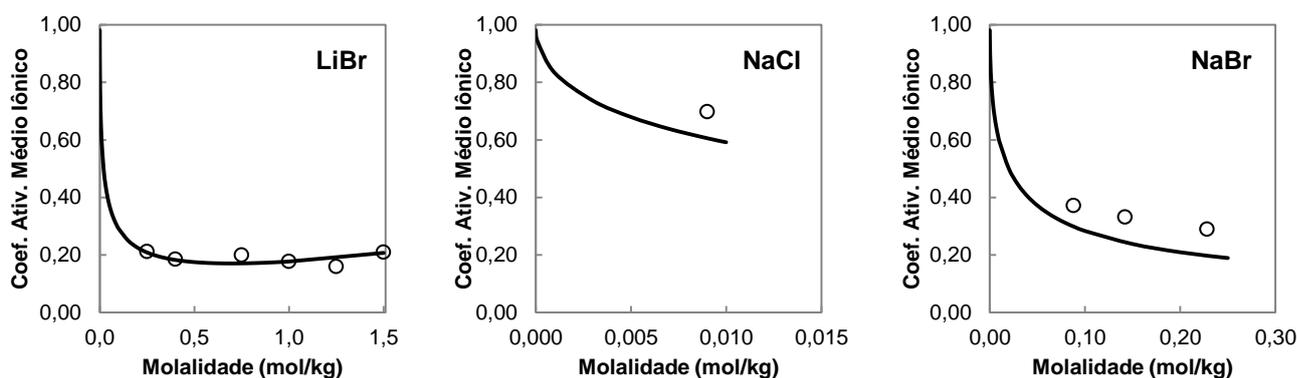
### 5.7.1. Coeficiente de Atividade Médio Iônico

A **Tabela 5–27** apresenta os desvios da correlação de dados experimentais de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de soluções em etanol, contendo apenas um sal de LiBr, NaCl ou NaBr, utilizando-se o modelo Q-electrolattice. O menor desvio obtido corresponde ao da solução contendo LiBr (6,33%), enquanto que a solução contendo NaBr apresenta o maior desvio (25,92%). O desvio médio geral para 10 pontos experimentais utilizados na correlação corresponde a 15,15%. A **Figura 5.36** apresenta os gráficos do coeficiente de atividade médio iônico para estes três sistemas e função da concentração de sal em solução. O sistema formado pelo sal LiBr em etanol, exibe a correlação mais acurada para esta propriedade para concentração até 1,5 molal. Percebe-se que o modelo é capaz de seguir a mesma tendência presente nos dados experimentais, ou seja, o coeficiente de atividade médio iônico tende a diminuir como aumento da concentração, podendo apresentar um mínimo a uma dada concentração, como a 0,75 molal para o sistema de LiBr. Para o sistema composto por NaBr, perceber-se que o modelo tende a subestimar o valor da propriedade em relação aos dados experimentais, em concentrações acima de 0,1 molal. Já para o sistema NaCl em etanol, apenas um ponto experimental foi encontrado na literatura (Held *et al.*, 2012). Portanto, não é possível afirmar se o comportamento descrito pelo modelo, em concentrações abaixo de 0,009 molal, corresponde à realidade experimental.

**Tabela 5–27.** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico ( $\gamma_{\pm,i}$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em etanol usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)	Ref.
LiBr	6	1,50	6,33	[1]
NaCl	1	0,01	13,20	[1]
NaBr	3	0,23	25,92	[1]

[1] (Held *et al.*, 2012).



**Figura 5.36:** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Held *et al.*, 2012) de soluções eletrolíticas em etanol contendo apenas um sal de: LiBr, NaCl ou NaBr.

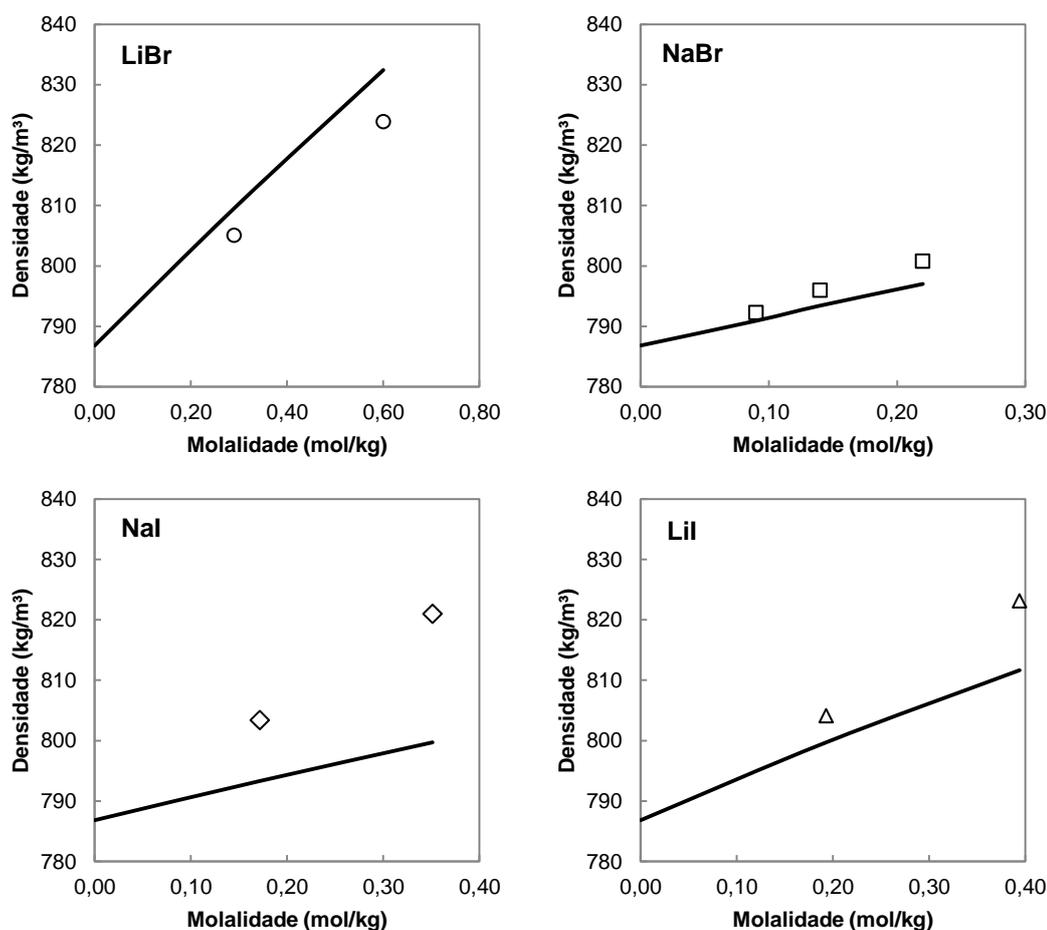
### 5.7.2. Densidade

A correlação da densidade de soluções eletrolíticas contendo apenas um sal em etanol foi realizada a 298,15 K utilizando-se o modelo Q-electrolattice, para quatro diferentes sistemas: LiBr, NaBr, NaI ou LiI e é apresentada na **Tabela 5–28**. Observa-se que o maior desvio corresponde à solução NaI (1,92%), enquanto que a solução de NaBr apresenta o menor desvio (0,32%). O desvio médio geral para a correlação de 9 pontos experimentais de densidade da solução líquida corresponde a 1,00%. A **Figura 5.37** ilustra a correlação dos sistemas mencionados anteriormente via modelo Q-electrolattice. Observa-se que, enquanto a equação de estado superestima a densidade da solução composta por LiBr em etanol, o mesmo modelo subestima a densidade das soluções de NaBr, NaI e LiI. Os maiores desvio são encontrados em contrações mais elevadas. Contudo, é importante ressaltar que o modelo é capaz de convergir corretamente ao valor experimental da densidade do etanol puro ( $786 \text{ kg.m}^{-3}$ ), à infinita diluição.

**Tabela 5–28.** Correlação da densidade da fase líquida ( $\rho$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em etanol usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)	Ref.
LiBr	2	0,60	0,80	[1]
LiI	2	0,39	0,97	[1]
NaBr	3	0,22	0,32	[1]
NaI	2	0,35	1,92	[1]

[1] (Held *et al.*, 2012).



**Figura 5.37:** Correlação da densidade líquida a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Held *et al.*, 2012) para soluções eletrolíticas em etanol contendo um sal de: LiBr, NaBr, NaI ou LiI.

### 5.7.3. Pressão de Vapor

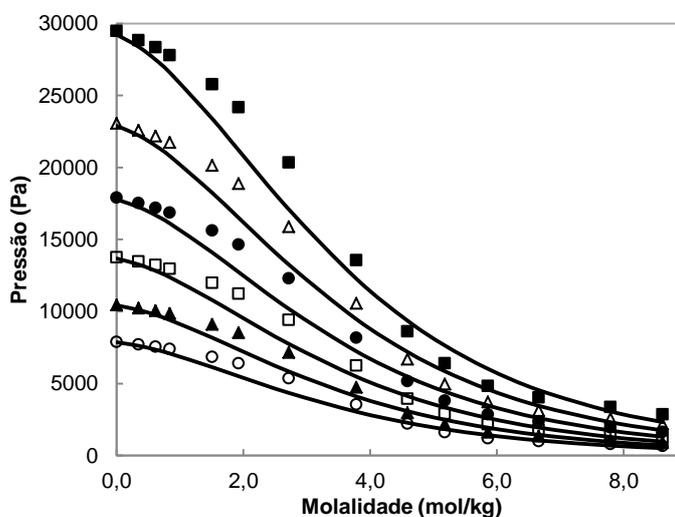
A capacidade do modelo em prever a pressão de vapor de soluções eletrolíticas cujo solvente é o etanol é analisada nesta seção. A **Tabela 5–29** apresenta o desvio obtido com a correlação de dados experimentais de pressão de vapor de seis sais em etanol, via modelo Q-

electrolattice, a temperaturas que variam de 298,15 K a 358,15 K. O menor desvio obtido corresponde à solução de NaI (0,25%), enquanto que o maior desvio pertence à solução contendo LiI (10,40%). Foram utilizados na correlação 272 pontos experimentais e o desvio médio geral obtido para a pressão de vapor calculada pela equação Q-electrolattice corresponde a 2,93%.

**Tabela 5–29.** Correlação da pressão de vapor ( $P_{vap}$ ) de soluções eletrolíticas em etanol usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{max}$ (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
LiI	84	8,62	298,15 – 323,15	10,40	[1]
LiNO <sub>3</sub>	66	2,22	298,15 – 323,15	2,57	[1]
NaI	24	1,91	298,15	0,25	[1]
KI	3	0,03	288,15	0,97	[1]
CaCl <sub>2</sub>	79	2,12	298,15 – 358,15	1,34	[1]
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16	2,43	298,15	2,07	[1]

[1] (Gmehling, 2012).



**Figura 5.38:** Correlação da pressão de vapor de LiI em etanol usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) a 298.15 K (○), 303.15 K (▲), 308.15 K (□), 313.15 K (●), 318.15 K (△) e 323.15 K (■).

A **Figura 5.38** ilustra o comportamento da pressão de vapor calculada via modelo Q-electrolattice para seis diferentes temperaturas que variam entre 298,15 K a 323,15 K. A baixas concentrações, o valor calculado via modelo está de acordo com os dados experimentais e converge corretamente ao valor da pressão de vapor do etanol puro para qualquer temperatura. Entretanto, o modelo subestima o valor da propriedade para

concentrações entre 1,0 e 4,0 molal, e superestima para concentrações entre 4,0 e 7,0 molal. Os desvios encontrados nas concentrações intermediárias podem atingir 18,0%, em média. Para a máxima concentração de sal disponível (8,62 molal), os desvios entre os valores calculados pelo modelo e os dados experimentais são da ordem de 20,0%, em média. Com relação à temperatura, os desvios a uma dada concentração tendem a ser menores para temperaturas mais elevadas. Por exemplo, a 2,7 molal, os desvios a 298,15 K e 323,15 K são 18,9% e 16,0%, respectivamente; a 8,6 molal, eles correspondem a 21,3% e 18,7%, respectivamente.

#### 5.7.4. Coeficiente Osmótico

A **Tabela 5–30** apresenta os desvios do cálculo do coeficiente osmótico, a 298,15 K, via modelo Q-electrolattice para seis soluções contendo um sal em etanol. O menor desvio é obtido para a solução de LiBr (4,22%), enquanto que o maior desvio é observado para a solução contendo CaCl<sub>2</sub> em etanol (36,61%). Para este cálculo foram utilizados para comparação 71 dados experimentais e o desvio médio geral obtido para a pressão de vapor corresponde a 22,45%.

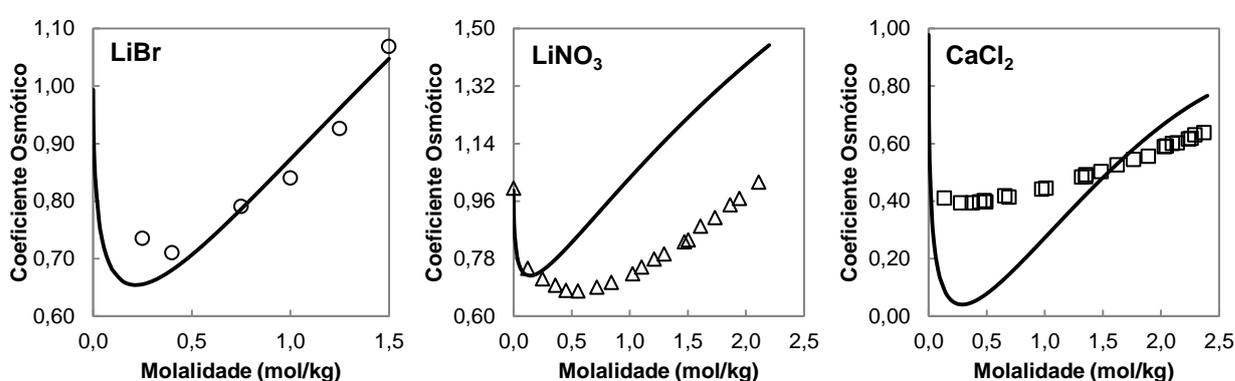
**Tabela 5–30.** Cálculo do coeficiente osmótico ( $\Phi$ ) a 298,15 K de soluções eletrolíticas em etanol usando a equação de estado Q-electrolattice

Sais	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	AARD (%)	Ref.
LiBr	6	1,50	4,22	[1]
LiNO <sub>3</sub>	19	2,11	31,93	[2]
NaCl	1	0,01	8,62	[1]
NaBr	3	0,23	17,02	[1]
CaCl <sub>2</sub>	25	2,37	36,61	[3]
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	17	3,19	36,27	[3]

[1] (Held et al., 2012); [2] (Zafarani-Moattar e Jahanbin-Sardroodi, 1999);  
[3] (Zafarani-Moattar e Jahanbin-Sardroodi, 2000).

A **Figura 5.39** ilustra o cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K para três diferentes soluções usando o modelo Q-electrolattice. Pode-se notar que o cálculo do coeficiente osmótico via modelo possibilita diferentes comportamentos para cada uma das soluções investigadas. Por exemplo, para a solução de etanol contendo LiBr, observa-se que o modelo calcula acuradamente o valor do coeficiente osmótico em relação aos dados experimentais. Já para a solução de LiNO<sub>3</sub>, o modelo Q-electrolattice apresenta um coeficiente osmótico mínimo em uma concentração de 0,15 molal, o que é muito inferior à

concentração do coeficiente osmótico mínimo experimental (0,5 molal). Como consequência, o modelo superestima o valor da propriedade mesmo para concentrações muito baixas de  $\text{LiNO}_3$ . Por fim, para a solução formada por  $\text{CaCl}_2$  em etanol, observa-se que o modelo calcula um valor de coeficiente osmótico mínimo muito inferior ao valor experimental, apesar de ambos ocorrerem em concentrações muito próximas. Assim, o desvio entre os valores calculado e experimental do coeficiente osmótico a 0,3 molal corresponde a aproximadamente 86,0%. Assim, para concentrações até 1,5 molal, o modelo subestima o valor da propriedade; a partir desta concentração, o inverso é observado.



**Figura 5.39:** Cálculo do coeficiente osmótico a 298,15 K usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (Gmehling, 2012) para soluções eletrolíticas em etanol contendo:  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiNO}_3$  ou  $\text{CaCl}_2$ .

### 5.7.5. Energia de Gibbs de Solvatação dos Íons em Etanol

Nesta seção, são apresentados os resultados da predição da energia de Gibbs de solvatação de íons em etanol, a 298,15 K, utilizando o modelo Q-electrolattice. A **Tabela 5–31** apresentada os valores da energia de Gibbs de solvatação predita pelo modelo, bem como os desvios obtidos. Também são incluídos, para fim de comparação, os valores experimentais dessa propriedade obtidos em Case e Parsons (1967). Observa-se que os desvios para os cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  possuem valor muito semelhante, variando entre 31,2% a 34,7%. Já os desvios obtidos para os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  são os maiores dentre aqueles obtidos para íons em etanol e correspondem a 736,0% e 249,1%, respectivamente. Curiosamente, o desvio obtido para o ânion  $\text{I}^-$  é o menor para íons em etanol (7,4%). Além disso, este resultado corresponde ao menor desvio para energia de Gibbs de solvatação obtido neste trabalho.

**Tabela 5–31.** Comparação entre os valores da energia de Gibbs de solvatação (298,15 K e 1 bar) dos íons em etanol calculados usando-se a equação de estado Q-electrolattice e dados experimentais

Íon	$\Delta G_{i,calc}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{i,exp}$ (kJ/mol)	AARD (%)
Li <sup>+</sup>	-366,20	-532	31,2
Na <sup>+</sup>	-283,76	-427	33,5
K <sup>+</sup>	-237,15	-363	34,7
Cl <sup>-</sup>	-2056,45	-246	736,0
Br <sup>-</sup>	-774,96	-222	249,1
I <sup>-</sup>	-210,52	-196	7,4

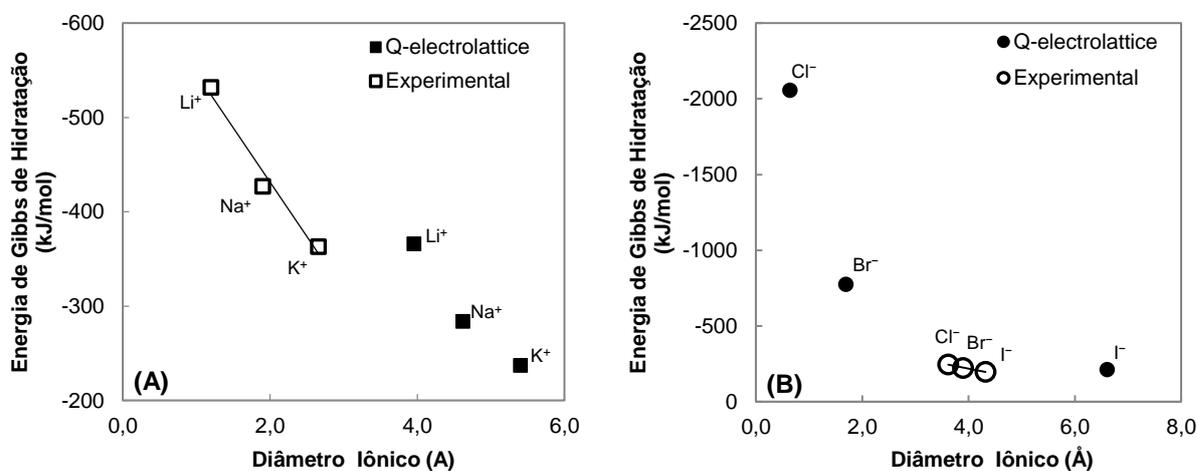
Ref. (Case e Parsons, 1967)

A **Figura 5.40** ilustra a predição da energia de Gibbs de solvatação de íons em etanol. Percebe-se que os valores preditos para Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> obedecem ao mesmo comportamento linear da propriedade em função dos diâmetros estimados pelo modelo. Contudo, a EdE Q-electrolattice subestima o valor da energia de solvatação em relação aos dados experimentais. Este resultado é contrário àqueles observados para os cátions em água ou metanol, nos quais a predição apresenta valores superestimados. Sabe-se que o modelo de Born, presente na equação de estado Q-electrolattice, é o principal responsável por superestimar os valores da energia de Gibbs de solvatação (Atkins e Macdermott, 1982). Uma vez que esta tendência pode ser comum aos resultados obtidos via equações que incluem o termo de Born, esperar-se-ia comportamento análogo para a energia de solvatação de íons em etanol utilizando o modelo Q-electrolattice. Desta maneira, a subestimação da propriedade para este tipo de sistema eletrolítico pode ter sido influenciada pelos valores do diâmetro ou da intensidade da interação entre etanol-cátion preditos pelo modelo.

Mediante a **Tabela 5–7**, pode-se comprovar que o diâmetro dos cátions em etanol é muito maior que os dos respectivos íons em água ou metanol. Além disso, de acordo com a **Figura 5.40** nota-se que os diâmetros dos cátions em etanol são superiores aos diâmetros propostos por Pauling. Em ambos os casos, a variação de tamanho dos cátions está de acordo com a literatura. Contudo, sabe-se que o diâmetro iônico possui grande efeito sobre o valor da energia de Gibbs de solvatação. Com isso, um maior valor de diâmetro estimado pelo modelo Q-electrolattice resulta em um menor valor da energia de solvatação. Desta maneira, avaliando-se apenas o efeito do diâmetro, poder-se-ia justificar a subestimação da energia de Gibbs de solvatação dos cátions via EdE Q-electrolattice em virtude de uma superestimação dos diâmetros catiônicos pelo modelo.

Deve-se ressaltar que o parâmetro de interação solvente-cátion também exerce influencia no valor da energia de solvatação. Observando-se a **Tabela 5-8**, percebe-se que a intensidade da energia de Gibbs de solvatação para cátions em diferentes solventes obedece a seguinte ordem (em módulo):  $\Delta G_{i, \text{água}}^0 < \Delta G_{i, \text{etanol}}^0 < \Delta G_{i, \text{metanol}}^0$ . Comparando-se esta sequência com os parâmetros de interação solvente-cátion estimados pelo modelo Q-electrolattice obtidos na **Tabela 5-3**, **Tabela 5-5** e **Tabela 5-6**, observa-se que os parâmetros para o  $\text{Li}^+$  e o  $\text{Na}^+$  em etanol são inferiores aos demais parâmetros em água ou metanol. Já para o  $\text{K}^+$ , o valor do parâmetro em etanol é superior ao do metanol. Entretanto, este número é inferior em várias ordens de grandeza ao parâmetro de interação do cátion em água. Desta forma, analisando-se apenas o efeito do parâmetro da energia de interação solvente cátions, pode-se inferir que a subestimação da energia de Gibbs de solvatação dos cátions pelo modelo Q-electrolattice é decorrente de um valor subestimado para a interação entre as espécies.

Analisando-se concomitantemente o efeito do diâmetro e da interação solvente-cátion, pode-se afirmar que os valores preditos de energia de Gibbs de solvatação seriam iguais ou superiores aos valores experimentais, caso o modelo Q-electrolattice estimasse diâmetros menores para os cátions e interações de maiores intensidades para etanol-cátion.



**Figura 5.40:** Energia de Gibbs de solvatação a 298,15 K e 1 bar dos íons de (A) metais alcalinos, e (B) halogênios em etanol predita com o modelo Q-electrolattice (símbolos preenchidos). Os dados experimentais foram obtidos em (Case e Parsons, 1967). Para os dados preditos pelo modelo Q-electrolattice, utilizaram-se os valores de diâmetro disponíveis na **Tabela 5-6**, enquanto que os dados experimentais seguem os diâmetros de Pauling (Marcus, 1985). Uma linha de tendência foi adicionada aos dados experimentais para facilitar a visualização de seu comportamento.

Uma vez que os diâmetros já possuem valores que seguem as tendências impostas pela literatura, esperar-se-ia uma modificação mais intensa nos parâmetros de interação propostos pelo modelo do que propriamente no valor do tamanho catiônico.

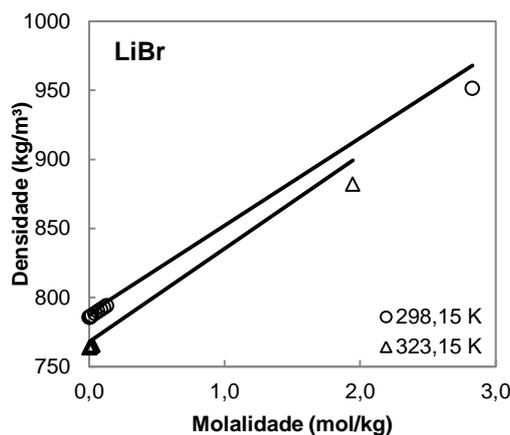
A **Figura 5.40 (B)** apresenta a predição da energia de Gibbs de solvatação de ânions em etanol. Pode-se perceber que a predição desta propriedade diverge do comportamento linear apresentado pelos dados experimentais. Além disso, a amplitude entre os valores da energia de Gibbs de solvatação do  $\text{Cl}^-$  e  $\text{I}^-$  é muito maior para os dados preditos pelo modelo Q-electrolattice que para os dados experimentais. Entretanto, diferentemente dos cátions, os resultados para os íons é superestimado pelo modelo, assim como os resultados obtidos para ânions em outros solventes.

### 5.7.6. Predição da Densidade a Diferentes Temperaturas

O modelo Q-electrolattice também foi utilizado para prever o comportamento da densidade de 5 soluções contendo apenas um sal em etanol, em temperaturas que variam entre 298,15 K e 323,15 K. Assim como foi apresentado para as soluções de sais em metanol, a densidade predita nesta seção é proveniente de trabalhos que apresentam dados experimentais de volume molar aparente do sal em soluções eletrolíticas cujo solvente é o etanol. Para isso, os dados experimentais foram convertidos à densidade da solução utilizando-se o procedimento apresentado por Nikam *et al.* (2003). A **Tabela 5–32** apresenta os desvios da predição desta propriedade para cada um dos sistemas analisados. Observa-se que todos os desvios apresentados são inferiores a 2,0%, o que demonstra a capacidade do modelo em descrever acuradamente esta propriedade. O maior desvio é observado para o sistema NaI (1,72%), enquanto que o menor desvio é obtido para a solução contendo  $\text{LiNO}_3$  (0,24%), ambas a 298,15 K.

**Tabela 5–32.** Predição da densidade da fase líquida de soluções contendo um único sal em etanol usando o modelo Q-electrolattice a diferentes temperaturas

Sais	Np	$m_{\text{max}}$ (kg/mol)	T (K)	AARD (%)	Ref.
LiCl	8	2,30	298,15	0,38	(Glugla <i>et al.</i> , 1982)
LiBr	11	2,83	298,15	0,39	(Glugla <i>et al.</i> , 1982)
LiBr	12	1,95	323,15	0,68	(Glugla <i>et al.</i> , 1982)
LiI	11	2,77	298,15	1,35	(Glugla <i>et al.</i> , 1982)
LiI	13	1,89	323,15	1,11	(Glugla <i>et al.</i> , 1982)
$\text{LiNO}_3$	8	2,41	298,15	0,24	(Glugla <i>et al.</i> , 1982)
NaI	6	1,39	298,15	1,72	(Glugla <i>et al.</i> , 1982)



**Figura 5.41:** Predição da densidade líquida, a 298,15 K e 323,15 K, usando o modelo Q-electrolattice (linhas) e dados experimentais (símbolos) (Glugla *et al.*, 1982) de soluções eletrolíticas em etanol contendo apenas LiBr.

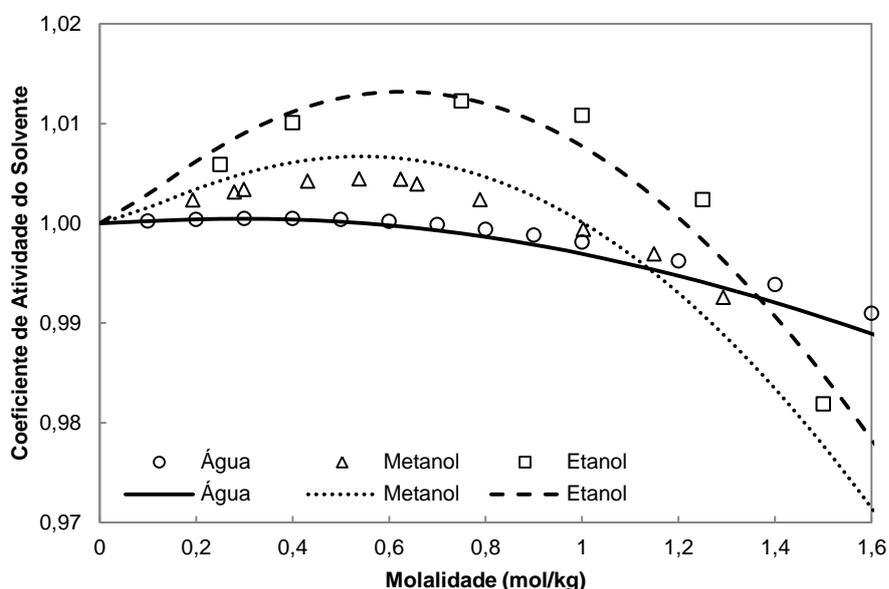
A **Figura 5.41** ilustra a representação da predição da densidade de uma solução formada por LiBr em etanol, a 298,15 K e 323,15 K. Observa-se que, em ambas as temperaturas, o modelo superestima o valor da densidade da solução em concentrações mais elevadas. Contudo, o desvio nestas condições é de no máximo 2,1% e o modelo Q-electrolattice é acurado para prever a densidade deste sistema.

## 5.8. Efeito da Presença de um Sal em Diferentes Solventes

Nas seções anteriores foram apresentadas as correlações e predições de diversos sistemas eletrolíticos em água, metanol ou etanol, utilizando-se o modelo Q-electrolattice. O foco principal da análise das seções anteriores restringia-se em comparar o efeito de diferentes cátions ou ânions em um mesmo solvente. Nesta seção, o enfoque é diferente e visa analisar o efeito de um dado sal em diferentes solventes.

A **Figura 5.42** apresenta a predição do coeficiente de atividade da água, metanol ou etanol, a 298,15 K, via modelo Q-electrolattice, na presença de LiBr. Os dados experimentais de coeficiente de atividade dos solventes foram obtidos a partir de dados de coeficiente osmótico, os quais foram convertidos a essa propriedade utilizando-se a Eq. (2.47). Observa-se que o modelo Q-electrolattice é capaz de reproduzir a tendência do comportamento do coeficiente de atividade do solvente em relação aos dados experimentais em todos os sistemas. Apesar de a tendência ser considerada adequada, alguns desvios podem ser observados como, por exemplo, para a água. Neste caso, o modelo subestima o valor da propriedade para concentrações acima de 0,6 molal. Para o metanol, coeficiente é

superestimado pelo modelo até 1,0 molal; a partir desta concentração, o efeito torna-se contrário. Já para o etanol, o efeito obtido é semelhante ao do metanol, com exceção da inversão ocorrer à concentração igual a 0,8 molal.



**Figura 5.42:** Predição do coeficiente de atividade de diferentes solventes a 298,15 K na presença de LiBr usando o modelo Q-electrolattice para água (—), metanol (···) ou etanol (- - -). Os dados experimentais (símbolos) (Lobo e Quaresma, 1989; Gmehling, 2012; Held *et al.*, 2012) foram obtidos a partir da conversão de dados de coeficiente osmótico obtidos em por meio da Eq. (2.47).

Analisando-se de maneira mais geral a **Figura 5.42**, nota-se que a presença LiBr em diferentes solventes promove a manifestação de distintos comportamentos do coeficiente de atividade dessas substâncias. Inicialmente nota-se que, para concentrações até 1,6 molal, o coeficiente de atividade do etanol é o que apresenta maior variação, em virtude da presença do sal, dentre todos os solventes. Além disso, observa-se que o comportamento do coeficiente de atividade dos álcoois é muito semelhante entre si, porém, diferem da tendência apresentada pelo coeficiente de atividade da água. Enquanto os coeficientes do etanol e metanol podem assumir valores muito maiores que um, para concentrações até 1,6 molal, o coeficiente da água possui apenas valores próximos ou inferiores a um. Desta maneira, dependendo da quantidade de sal presente nas soluções, a ordem dos coeficientes de atividade dos solventes pode variar. Para concentração até 1,2 molal, observa-se a seguinte sequência:  $\gamma_{etanol} > \gamma_{metanol} > \gamma_{água}$ . Para concentração entre 1,2 e 1,4 molal, a sequência é:

$\gamma_{etanol} > \gamma_{água} > \gamma_{metanol}$ . Acima de 1,4 molal, a ordem dos coeficientes de atividade é:

$$\gamma_{água} > \gamma_{etanol} > \gamma_{metanol}.$$

De acordo com Held (2011), dois efeitos são os responsáveis por promover esta característica peculiar do coeficiente do solvente em soluções contendo apenas um sal, que neste caso é o LiBr. Estes efeitos referem-se, respectivamente, às forças de longo e curto alcance presentes na solução. Enquanto o primeiro é responsável por aumentar o valor do coeficiente de atividade do solvente, o segundo promove um efeito contrário.

Para concentrações inferiores a 0,6 molal, as interações de longo-alcance são predominantes na solução, em virtude das forças de Coulomb possuírem intensidade maior que as demais forças. Com isso, a interação entre um cátion e um ânion pode ser relevante até essa dada concentração. A intensidade da interação entre esses íons depende necessariamente do solvente no qual essas espécies foram colocadas. Essa característica peculiar ao solvente, denominada de constante dielétrica, favorece ou não o isolamento destas cargas dispersas em solução, e com isso, permite uma maior ou menor interação entre esses íons. Para um solvente cujas moléculas são intensamente polares, como é caso da água, sua constante dielétrica possui necessariamente um valor elevado. No caso dos álcoois, como metanol e etanol, suas moléculas não apresentam momentos dipolares tão significativos quanto aqueles observados na molécula de água, resultando assim, em uma constante dielétrica muito menor. Comparando-se a constante dielétrica de solventes puros, observa-se a seguinte sequência:  $\epsilon_{água} > \epsilon_{metanol} > \epsilon_{etanol}$ . Na **Figura 5.42**, para concentrações até 0,6 molal, o coeficiente de atividade dos solventes apresenta uma ordem inversa se comparado à sequência da constante dielétrica mencionada anteriormente. Com isso, conclui-se que uma diminuição da constante dielétrica do solvente puro promove uma maior variação do coeficiente de atividade do solvente na presença de um sal. Isso se dá pelo fato do solvente de menor constante dielétrica não conseguir isolar facilmente a presença de espécies iônicas em solução, possibilitando certa interação entre elas. Como resultado, o coeficiente de atividade do solvente aumenta. Desta maneira, devido à presença do sal, mais moléculas de solvente são forçadas a passar para a fase vapor, em comparação ao solvente puro.

Com o aumento da presença de sal em solução, as interações de Coulomb são superadas em relevância pelas interações de curto-alcance. Com isso, o segundo efeito mencionado anteriormente passa a ser dominante, promovendo assim uma diminuição do coeficiente de atividade do solvente. Como resultado, mais moléculas de solvente são retidas na fase líquida em comparação ao solvente puro. A presença de um número maior de espécies

iônicas requer uma quantidade maior de moléculas de solvente a fim de se processar o fenômeno da solvatação dos íons. Para isso, as ligações de hidrogênio que mantêm as moléculas de solvente unidas devem ser rompidas, a fim de que as moléculas de solvente possam estar disponíveis para solvatar os íons. Uma vez que a força dessas ligações de hidrogênio diminui da água para o etanol, e conseqüentemente, do etanol para o metanol, o coeficiente de atividade do solvente seguirá esta seqüência para concentrações superiores a 1,6 molal.

Por fim, como ilustrado pela **Figura 5.42**, é importante ressaltar que o modelo Q-electrolattice é capaz de predizer este comportamento altamente complexo do coeficiente de atividade dos solventes, em virtude da presença de LiBr na solução.

## Capítulo 6.

# Avaliação da Constante Dielétrica em Misturas Contendo Eletrólitos

### 6.1. Introdução

O desenvolvimento de equações de estado aplicadas a sistemas eletrolíticos depende diretamente da avaliação de diversas propriedades dos constituintes da solução, dentre as quais, a constante dielétrica do solvente. A literatura apresenta uma grande variedade de modelos que podem ser adotados no cálculo dessa propriedade. Contudo, os modelos disponíveis apresentam diversas limitações que nem sempre são levadas em consideração quando inseridas a uma dada equação de estado. Com o intuito de superar essas limitações, neste capítulo, o desenvolvimento de um novo modelo de constante dielétrica é proposto a fim de calcular a constante dielétrica de solventes puros ou misturas, na presença ou ausência de eletrólitos. A seção 6.2 fornece uma breve revisão da literatura abordando a importância desses modelos na esfera do desenvolvimento de equações de estado. Além disso, são detalhados os principais modelos utilizados por essas equações. A seção 6.3 apresenta o comportamento da constante dielétrica predita utilizando-se o modelo de Pottel, acoplado à equação Q-electrolattice. Ademais, todas as etapas necessárias para a estruturação do novo modelo de constante dielétrica são apresentadas. A seção 6.4 mostra os detalhes do procedimento de estimação dos parâmetros do novo modelo e as considerações impostas nesta etapa. Na seção 6.5, são apresentados os resultados das correlações dos dados experimentais de 35 sais em água, 9 em metanol e 3 em etanol. Além disso, são apresentadas as previsões da constante dielétrica de 9 soluções contendo misturas binárias de solventes (como água, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol ou acetona). Também, previsões para um sistema composto por água, metanol e NaCl são apresentadas. Diferentemente dos modelos presentes na literatura, a nova equação utiliza apenas um parâmetro ajustável por íon. Além disso, parâmetros gerais para cátions e ânions, específicos a cada um dos solventes, são obtidos a fim de ser empregados no cálculo da constante dielétrica de soluções cujos dados experimentais estão indisponíveis na literatura.

## 6.2. A Constante Dielétrica

A constante dielétrica possui um importante papel em muitas equações de estado aplicadas a sistemas eletrolíticos. Esta propriedade pode ser interpretada como uma medida da capacidade de um solvente em isolar partículas carregadas, como íons, presentes em uma solução. Em outras palavras, a constante dielétrica caracteriza a polaridade de um solvente. Desta maneira, esta propriedade está diretamente associada ao fenômeno de solvatação, o qual ocorre na solução devido à presença de cátions e ânions. As moléculas polares do solvente tendem a se organizar ao redor dos íons, em estruturas denominadas camadas de solvatação, com o intuito de reduzir o número de partículas livres carregadas. As cargas elétricas dessas espécies promovem uma perturbação na estrutura de orientação das moléculas de solvente, resultando assim, em uma redução da constante dielétrica do solvente (Robinson e Stokes, 1959).

Geralmente, a constante dielétrica é encontrada em expressões baseadas no formalismo de McMillan-Mayer, o qual considera o solvente como um meio contínuo. Alguns exemplos de modelos que utilizam esse formalismo são as equações de Debye-Hückel (Debye e Huckel, 1923), MSA (*mean spherical approximation*) e Born (Born, 1920). A literatura contém diversas equações teóricas e empíricas para os cálculos da constante dielétrica de solventes puros ou misturas, na presença ou ausência de eletrólitos. Entretanto, de acordo com Maribo-Mogensen *et al.* (2013), ainda não há um consenso entre quais expressões usar na modelagem desses sistemas.

A literatura apresenta uma grande quantidade de dados experimentais referentes à constante dielétrica de solventes puros ou misturas. Entretanto, dados de constante dielétrica de solventes na presença de eletrólitos são muito escassos. Hasted *et al.* (1948) publicaram um dos primeiros trabalhos que apresenta dados experimentais de constante dielétrica da água na presença em soluções eletrolíticas. Os sistemas investigados pelos autores correspondem aos seguintes sais: LiCl, RbCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>, KI, NaF, LaCl<sub>3</sub>, KF, NaI, MgCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os autores observaram que a constante dielétrica da água tende a diminuir linearmente em soluções diluídas, geralmente abaixo de 1,5 molal. Acima deste limite, a constante dielétrica desvia-se consideravelmente da linearidade, tendendo a um valor constante para concentrações elevadas. Muitos trabalhos experimentais posteriores demonstraram comportamento similar para diversos sais em soluções aquosas, como aqueles reportados por Haggis *et al.* (1952), Hasted e Elsabeh (1953), Harris e Okonski (1957), Giese *et al.* (1970), Wei e Sridhar (1990), Nortemann *et al.* (1997), Chen *et al.* (2003) e Loginova *et al.* (2006).

Dados experimentais para solventes não aquosos de baixa constante dielétrica, como metanol ou etanol, na presença de sais são reportados na literatura por Hasted e Roderick (1958), Winsor e Cole (1982a) e Winsor e Cole (1982b). Barthel *et al.* (1995) e Akhadov (1981) também compilaram excelentes fontes de dados de constante dielétrica para ambos os sistemas eletrolíticos e não eletrolíticos.

Baseados nos resultados experimentais, muitas equações empíricas e semi-empíricas foram desenvolvidas com o objetivo de modelar dados de constante dielétrica. Giese *et al.* (1970) propuseram uma equação que atualmente é conhecida como “Modelo de Pottel”. Essa equação calcula a constante dielétrica de um solvente na presença de eletrólitos, considerando-se a quantidade de sal presente na solução. Sua principal vantagem está relacionada com a ausência de parâmetros ajustáveis, o que a torna aplicável a qualquer sistema. Com isso, muitas equações de estado destinadas a modelar sistemas eletrolíticos passaram a utilizá-la para o cálculo da constante dielétrica, favorecendo assim, a popularidade do modelo. Alguns exemplos de equações de estado que utilizam o modelo de Pottel são os de Ball *et al.* (1985), Fürst e Renon (1993), Inchekel *et al.* (2008), Zuber *et al.* (2013) e Rozmus *et al.* (2013).

Simonin *et al.* (1996) também desenvolveram um modelo aplicado a sistemas eletrolíticos, cuja equação calcula a constante dielétrica de um solvente em soluções eletrolíticas, usando apenas um parâmetro ajustável por sal presente na solução. Simonin *et al.* (1996) aplicaram o modelo à equação MSA com o intuito de modelar propriedades termodinâmicas de 18 soluções salinas aquosas. Muitos outros grupos de pesquisa incorporaram este modelo em suas equações de estado, como por exemplo, Mortazavi-Manesh *et al.* (2007), Inchekel *et al.* (2008), Torres-Arenas *et al.* (2010) e Memarnejad e Dehghani (2012).

Wang e Anderko (2001) desenvolveram uma equação que calcula a constante dielétrica de misturas de solventes na presença de eletrólitos. Nesse trabalho, a constante dielétrica da mistura de solventes – na ausência de eletrólitos – é obtida por meio do emprego de uma equação modificada de Kirkwood. A equação necessita como variáveis a polarizabilidade e o momento dipolar da molécula de solvente. Adicionalmente, o modelo leva em consideração a presença de espécies carregadas, bem como a dependência com a temperatura e a fração molar dos eletrólitos. Além disso, são necessários dois parâmetros ajustáveis por íon em solução. O modelo foi aplicado satisfatoriamente a diversos sistemas eletrolíticos, utilizando-se diferentes solventes em amplas faixas de temperatura e

composição. Porém, o número de sistemas eletrolíticos compostos por água ou álcoois empregados nesse trabalho é considerado limitado.

Maribo-Mogensen *et al.* (2013) desenvolveram uma equação baseada no modelo de Onsager, Kirkwood e Fröhlich para calcular a constante dielétrica de misturas de solventes em soluções eletrolíticas. Entretanto, esse trabalho investiga somente soluções eletrolíticas aquosas – 13 soluções a 298,15 K. Os autores também comparam o comportamento de seu modelo em relação a equações empíricas, quando incorporadas à equação de Debye-Hückel.

Como mencionado anteriormente, muitas equações empíricas presentes na literatura podem ser utilizadas para calcular a variação da constante dielétrica do solvente devido à presença de eletrólitos. Entretanto, alguns autores preferem negligenciar este efeito em seus modelos, considerando somente a constante dielétrica do solvente puro. Esta aproximação pode ser encontrada em alguns modelos desenvolvidos por Myers *et al.* (2002) e Held *et al.* (2008). Essa simplificação pode afetar consideravelmente o valor das propriedades termodinâmicas das soluções eletrolíticas a concentrações elevadas, como demonstrado por Maribo-Mogensen *et al.* (2013).

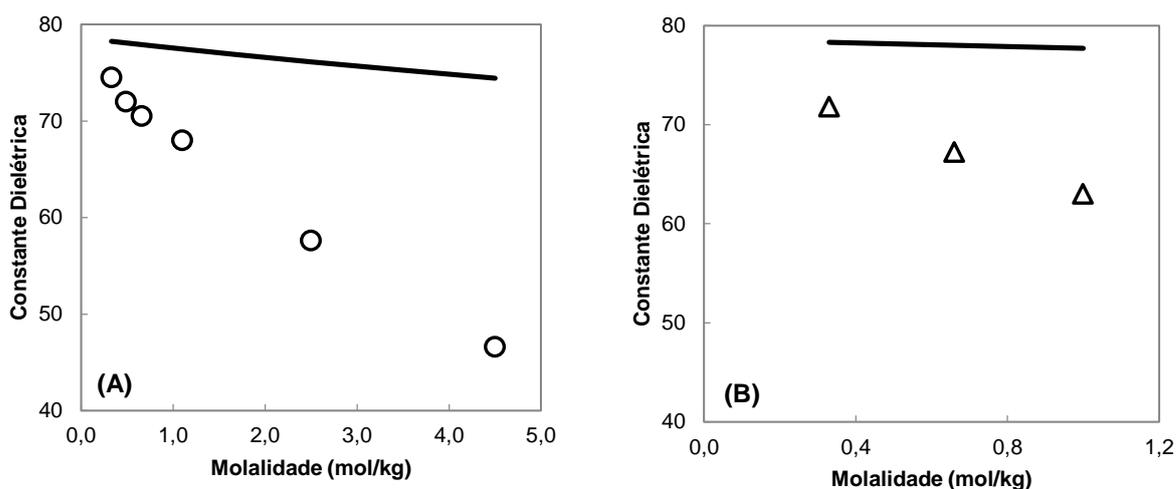
Com base nos trabalhos mencionados anteriormente, observa-se que existem poucos modelos capazes de calcular acuradamente a constante dielétrica de misturas de solventes na presença de eletrólitos, principalmente se os solventes envolvidos forem água + álcoois. A limitada quantidade de dados experimentais de constante dielétrica de solventes na presença de eletrólitos pode ser uma das razões pelas quais o desenvolvimento de novos modelos não seja priorizado. Por outro lado, certos autores preferem equações empíricas que não contenham parâmetros ajustáveis, como no caso do modelo de Pottel (Giese *et al.*, 1970), ou que contenham no máximo um parâmetro ajustável, como é o caso do modelo desenvolvido por Simonin *et al.* (1996). As principais consequências da utilização destes modelos estão relacionadas com a ausência de parâmetros para várias soluções eletrolíticas ou a falta de acurácia do valor calculado via modelo em relação àqueles obtidos experimentalmente. Portanto, o desenvolvimento de um modelo capaz de correlacionar e prever constante dielétrica de água, metanol e etanol, e suas misturas, na presença ou ausência de eletrólitos pode garantir uma adequada descrição desta propriedade frente a variações de concentração e temperatura. Além disso, o modelo pode ser empregado no desenvolvimento de novas equações de estado que necessitem do cálculo da constante dielétrica.

### 6.3. Desenvolvimento do Novo Modelo para Constante Dielétrica

A equação de estado Q-electrolattice (Zuber *et al.*, 2014), apresentada neste trabalho, emprega o modelo de Pottel para o cálculo da constante dielétrica de solventes na presença de eletrólitos. Assim como em muitas outras EdEs, a equação Q-electrolattice exibe um aumento dos desvios para algumas propriedades termodinâmicas a concentrações elevadas. Este comportamento pode ser resultado da estratégia de estimação dos parâmetros apresentada no capítulo 4, das simplificações impostas ao modelo ou da incapacidade do mesmo em descrever essas propriedades na devida condição, dentre muitas outras. Entretanto, Maribo-Mogensen *et al.* (2013) comprovou que o valor da constante dielétrica pode ter um grande impacto nas predições de propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos obtidas via EdEs. De posse dessa informação, uma verificação da influência do modelo de Pottel sobre o modelo Q-electrolattice foi executada.

Liszi *et al.* (1988) ressalta que o modelo de Pottel é precário para representar adequadamente o comportamento dos dados experimentais de constante dielétrica. Apesar de ser incapaz de representar a constante dielétrica em amplas faixas de concentração, esse modelo foi empregado por vários trabalhos, como mencionado anteriormente. Wang e Anderko (2001) ressaltam que muitas das equações desenvolvidas para o cálculo da constante dielétrica não foram confrontadas com os valores dos dados experimentais. De fato, alguns cálculos utilizando o modelo de Pottel mostram que a constante dielétrica desvia consideravelmente dos dados experimentais. A **Figura 6.1** apresenta a evidencia do desvio para soluções aquosas de CsCl ou NaCl a 298,15 K. Nesses cálculos, o volume da solução utilizado no modelo de Pottel refere-se àquele determinado via modelo Q-electrolattice. Na concentração de 4,5 mol.kg<sup>-1</sup> para a solução de CsCl, o desvio entre o volume molar calculado com o modelo Q-electrolattice e o valor experimental é aproximadamente igual a 2%, enquanto que o desvio referente à constante dielétrica corresponde à 60%. Na concentração de 1,0 mol.kg<sup>-1</sup> para a solução de NaCl, os desvios correspondem à 0,3% e 23%, respectivamente. O desempenho do modelo de Pottel confirma a observação feita por Liszi *et al.* (1988).

Inchekel *et al.* (2008) também analisou o comportamento do modelo de Pottel em relação a dados experimentais de constante dielétrica. Resultados melhores que os apresentados na **Figura 6.1** foram obtidos pelos autores, utilizando-se sua equação de estado, a qual considera como parâmetro ajustável o diâmetro dos íons. Entretanto, os mesmo autores recomendam a utilização do modelo de Simonin para computar o valor da constante dielétrica



**Figura 6.1:** Constante dielétrica da água em soluções de (A) CsCl e (B) NaCl calculadas utilizando-se o modelo de Pottel (—) a 298,15 K. Dados experimentais obtidos em (○) Wei *et al.* (1992) e (Δ) Haggis *et al.* (1952).

em soluções eletrolíticas para um melhor desempenho da EdE. O modelo proposto por Simonin *et al.* (1996) é apresentado a seguir:

$$D = \frac{D_s}{1 + \alpha C} \quad (6.1)$$

em que  $D_s$  é igual a 78,38 e corresponde à constante dielétrica da água a 298,15 K,  $\alpha$  é o parâmetro ajustável específico a um dado sal e  $C$  corresponde à concentração molar do sal.

De fato, devido à presença de um parâmetro ajustável, o modelo de Simonin pode ser mais acurado que o de Pottel. Entretanto, não foi encontrado na literatura outro trabalho que compare diretamente os resultados obtidos via modelo de Simonin com dados experimentais, senão àquele apresentado por Inchekel *et al.* (2008), para apenas duas soluções eletrolíticas. O desenvolvimento do modelo de Simonin foca apenas soluções eletrolíticas aquosas, considerando o parâmetro  $\alpha$  da Eq. (6.1) específico ao sal presente na solução. No entanto, a tendência atual na modelagem de soluções eletrolíticas é adotar parâmetros baseados nos íons, ao contrário de parâmetros baseados em sais.

O modelo desenvolvido por Wang e Anderko (2001) é restrito a poucos íons, havendo também pouca informação sobre como aplicar o modelo a outros sistemas. Maribo-Mogensen *et al.* (2013) realizaram uma investigação considerando 13 soluções eletrolíticas aquosas. Entretanto, a equação desenvolvida por esses autores é mais apropriada ao uso da SAFT (*statistical association fluid theory*). Além disso, os resultados para solventes puros diferentes da água e misturas de solventes não é apresentado.

A equação proposta neste trabalho corresponde a uma modificação da expressão de Simonin, capaz de ser aplicada tanto a solventes puros ou misturas, na presença ou ausência de eletrólitos. Seu desenvolvimento envolve uma série de etapas, as quais serão detalhadas a seguir. A primeira delas corresponde ao cálculo da constante dielétrica do solvente puro. Para isso, utiliza-se a Eq. (3.48), a qual foi desenvolvida por Zuo e Furst (1997) e apresentada no capítulo 3. A equação utiliza cinco parâmetros ajustáveis, cujos valores são reportados na **Tabela 5–2**. Nessa equação, a constante dielétrica é uma função apenas da temperatura do solvente.

Na segunda etapa, a constante dielétrica da mistura de solventes ( $D_{mix}$ ) é obtida por meio de uma ponderação entre os valores das constantes dielétricas dos solventes puros, realizada com auxílio do valor das frações volumétricas dos solventes. Esta forma de computar a constante dielétrica de misturas de solventes é sugerida por Michelsen e Mollerup (2007), conforme a seguinte equação:

$$D_{mix} = \sum_s D_s \phi_s \quad (6.2)$$

em que a fração volumétrica  $\phi_s$  do solvente  $s$  é dada por:

$$\phi_s = \frac{x_s v_s}{\sum_j x_j v_j} \quad (6.3)$$

em que  $x_s$  e  $v_s$  correspondem à fração molar e volume molar do solvente  $s$ , respectivamente. Nesta equação,  $v_s$  é calculado para cada um dos solventes usando a expressão de Rackett para o volume molar de líquidos saturados, como apresentado por Poling *et al.* (2001):

$$v_s = v_c (0.29056 - 0.08775\omega)^{(1-T/T_c)^{2/7}} \quad (6.4)$$

em que  $v_c$  é o volume crítico,  $\omega$  é o fator acêntrico,  $T$  é a temperatura e  $T_c$  é a temperatura crítica do solvente. Os cálculos da constante dielétrica da mistura de solventes, neste trabalho, são realizados a 101,32 kPa e temperaturas entre 288 e 353 K. Para essas condições, as soluções são líquidas e a diferença entre a pressão do sistema e a pressão de saturação de cada solvente possui efeito negligenciável sobre o volume molar. Desta maneira, a expressão de Rackett (Eq. (6.4)) é adequada para esses cálculos.

A terceira e última etapa corresponde ao cálculo do efeito de múltiplos solvente, na presença de eletrólitos, sobre a constante dielétrica. Para isso, a seguinte equação é utilizada:

$$D = \frac{D_{mix}}{1 + \sum_i^{ion} \left[ x_i \sum_j^{solvente} \alpha_{i,j} \phi_j \right]} \quad (6.5)$$

em que  $\alpha_{i,j}$  corresponde ao parâmetro ajustável do íon  $i$  no solvente  $j$  e  $\phi_j$  é calculado em base isenta de íons. A Eq. (6.5) é original e corresponde à expressão geral do modelo proposto aqui.

Em um caso particular, no qual soluções contendo apenas um solvente são consideradas, a Eq. (6.5) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$D = \frac{D_s}{1 + \sum_i^{ion} \alpha_i x_i} \quad (6.6)$$

A Eq. (6.6) é útil para correlacionar dados experimentais de constante dielétrica disponíveis na literatura para diversos sistemas.

Em comparação ao modelo de Simonin (Eq. (6.1)), a nova equação depende da temperatura, uma vez que  $D_s$  é calculado via equação de Zuo e Furst (1997), e o parâmetro ajustável é específico a cada íon. Com isso, este parâmetro pode ser aplicado a qualquer solução eletrolítica que contenha esse dado íon.

Outra diferença entre os modelos refere-se ao fato do uso da fração molar dos íons. É convencional usar essa variável em equações de estado, ainda mais naquelas empregadas a sistemas eletrolíticos. Como o modelo de constante dielétrica foi desenvolvido com uma proposta de ser posteriormente incorporado a uma dessas equações de estado, convencionou-se o uso da fração molar.

#### 6.4. Estimação dos Parâmetros

Proposta por Zuo e Furst (1997) para calcular a constante dielétrica de solventes puros, a Eq. (3.48) possui cinco parâmetros ajustáveis ( $d_1 - d_5$ ), os quais foram utilizados conforme publicados para água, etanol, 1-propanol e 2-propanol. Por outro lado, os parâmetros empregados para o metanol foram reajustados nesse trabalho e os resultados dessa nova correlação foram apresentados na **Tabela 5–2** do capítulo 5. De maneira semelhante, a

Eq. (3.48) também foi empregada para correlacionar dados de constante dielétrica da acetona pura. Para isso, dados experimentais obtidos em Akerlof (1932) foram utilizados a temperaturas entre 293,15 e 323,15 K. A **Tabela 6–1** apresenta os parâmetros para acetona.

**Tabela 6–1.** Coeficientes da constante dielétrica na Eq. (3.48) para acetona pura

Solvente	$d_1$	$d_2$ (K)	$d_3$ (K <sup>-1</sup> )	$d_4$ (K <sup>-2</sup> )	$d_5$ (K <sup>-3</sup> )	T (K)
Acetona	1,0922x10 <sup>1</sup>	5,2827x10 <sup>3</sup>	1,2961x10 <sup>-1</sup>	-1,0541x10 <sup>-3</sup>	1,7175x10 <sup>-6</sup>	293,15–323,15

A Eq. (6.6) é usada para correlacionar dados experimentais de constante dielétrica em soluções contendo apenas um sal, cujos solventes são água, metanol e etanol. Todos os dados para soluções contendo um único sal dissolvido em um dado solvente foram usados simultaneamente no ajuste dos parâmetros  $\alpha$  dos íons presentes nas soluções. A estimação dos parâmetros é realizada por meio da minimização da função objetivo definida como:

$$OF = \sum_{k=1}^{Np} \left( \frac{D_k^{calc} - D_k^{exp}}{D_k^{exp}} \right)^2 \tag{6.7}$$

em que  $Np$  corresponde ao número de pontos experimentais,  $D_k^{calc}$  e  $D_k^{exp}$  denotam os valores calculado e experimental da constante dielétrica, respectivamente. A função objetivo foi minimizada utilizando-se o algoritmo GRG (*generalized reduced gradient*) implementado no Excel<sup>®</sup>. Os parâmetros iônicos estimados para soluções contendo um único sal em água, metanol ou etanol são apresentados na **Tabela 6–2**, **Tabela 6–3** e **Tabela 6–4**.

A **Tabela 6–2** mostra que os parâmetros estimados para íons de metais alcalinos em água tendem a diminuir com o aumento do diâmetro iônico, exceto para o céscio. Os parâmetros dos íons de halogênios seguem tendência oposta. Além disso, observa-se que os parâmetros dos íons de metais alcalinos possuem uma variação maior que os dos halogênios. Entretanto, nenhuma tendência consistente é observada para cátions de carga superior a 1 ou ânions poliatômicos.

**Tabela 6–2.** Parâmetros iônicos estimados para eletrólitos em água

Íon	$\alpha_i$	Íon	$\alpha_i$	Íon	$\alpha_i$	Íon	$\alpha_i$
H <sup>+</sup>	9,55	Mg <sup>2+</sup>	6,69	F <sup>-</sup>	5,88	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,75
Li <sup>+</sup>	6,59	Ca <sup>2+</sup>	-0,53	Cl <sup>-</sup>	6,80	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8,48
Na <sup>+</sup>	3,62	Ba <sup>2+</sup>	0,75	Br <sup>-</sup>	7,31	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,66
K <sup>+</sup>	2,43	Al <sup>3+</sup>	2,87	I <sup>-</sup>	7,65	OH <sup>-</sup>	13,96
Rb <sup>+</sup>	2,08						
Cs <sup>+</sup>	2,23						

**Tabela 6–3.** Parâmetros iônicos estimados para eletrólitos em metanol

Íon	$\alpha_i$	Íon	$\alpha_i$	Íon	$\alpha_i$
Li <sup>+</sup>	13,48	Cl <sup>-</sup>	13,29	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,56
Na <sup>+</sup>	17,78	Br <sup>-</sup>	14,58	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,08
K <sup>+</sup>	8,02	I <sup>-</sup>	19,66		

**Tabela 6–4.** Parâmetros iônicos estimados para eletrólitos em etanol

Íon	$\alpha_i$	Íon	$\alpha_i$
Li <sup>+</sup>	2,06	Cl <sup>-</sup>	2,28
Na <sup>+</sup>	20,03	I <sup>-</sup>	31,20

As tendências apresentadas para alguns grupos de parâmetros, como os dos íons de metais alcalinos e halogênios, podem estar associadas aos diâmetros dessas espécies e, conseqüentemente, ao fenômeno da hidratação. Por exemplo, como mencionado por Wang e Anderko (2001), íons de metais alcalinos com diâmetros pequenos podem contribuir para uma maior redução da constante dielétrica do que aqueles com diâmetros maiores. Isso ocorre pois, um íon pequeno como o Li<sup>+</sup>, com uma alta densidade de carga, pode romper muitas interações do tipo água-água com o intuito de formar uma camada de hidratação. Portanto, a constante dielétrica da água reduz-se devido à presença deste íon. Pode-se relacionar este fenômeno físico aos parâmetros apresentados na **Tabela 6–2**, assumindo que Li<sup>+</sup>, cujo parâmetro corresponde a 6,59, possui uma capacidade maior de romper as interações entre as moléculas de água do que o íon K<sup>+</sup>, cujo parâmetro é de 2,43. Além disso, quando esses parâmetros são aplicados à Eq. (6.6), é possível observar que, a uma dada temperatura e fração molar, o parâmetro do lítio resulta em um denominador maior. Com isso, o resultado é um menor valor de constante dielétrica. Além do mais, sabe-se que íons de halogênios interagem mais fracamente com as moléculas de água e, conseqüentemente, possuem uma influência menor na constante dielétrica desse solvente. Este fenômeno físico pode estar relacionado com os valores dos parâmetros dos íons de halogênios, os quais são muito próximos uns dos outros e seguem uma tendência oposta a dos metais alcalinos.

A constante dielétrica diminui com o aumento a concentração de íons para a grande maioria de sistemas cujos dados experimentais foram utilizados na estimação de parâmetros. A Eq. (6.6) é capaz de capturar corretamente esta tendência se os parâmetros forem positivos. A constante dielétrica da água na presença de MgSO<sub>4</sub> corresponde a uma exceção notável. A propriedade tende a aumentar até dada concentração e diminuir em seguida. A Eq. (6.6) não é capaz de correlacionar ou predizer tal comportamento incomum, o qual pode ter influenciado

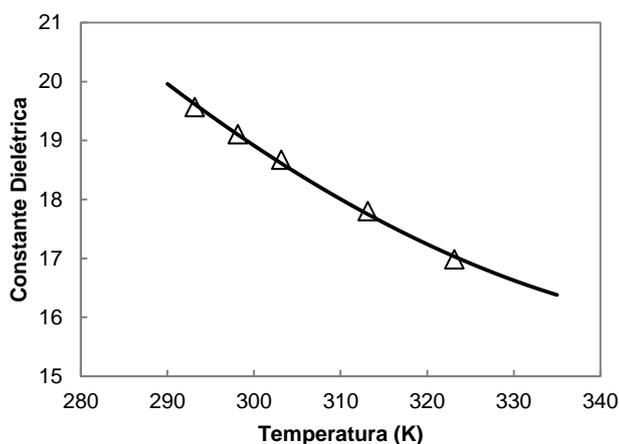
na estimação dos parâmetros em si, resultando em um parâmetro negativo para o íon  $\text{SO}_4^{2-}$ . Entretanto, o parâmetro alfa do íon  $\text{Mg}^{2+}$  é positivo, e o efeito líquido, usando a Eq. (6.6), consiste em um decaimento da constante dielétrica da água à medida que a concentração de  $\text{MgSO}_4$  aumenta. O número restrito de dados experimentais de soluções contendo sais de  $\text{Ca}^{2+}$  pode ter contribuído para a obtenção de um valor negativo para o parâmetro, uma vez que a constante dielétrica nessas soluções segue a tendência usual.

A **Tabela 6–3** apresenta os parâmetros para os íons em metanol. Semelhantemente aos parâmetros dos ânions em água, os valores para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  aumentam com o aumento do diâmetro iônico. Por outro lado, os parâmetros para os cátions não seguem uma tendência óbvia como àquela observada para os cátions em água. A **Tabela 6–4** apresenta os parâmetros dos íons em etanol, e é possível notar que tanto os parâmetros para os cátions quanto os dos ânions aumentam com o aumento do diâmetro iônico.

## 6.5. Resultados

A **Figura 6.2** apresenta a correlação da constante dielétrica experimental da acetona pura, utilizando os parâmetros apresentados na **Tabela 6–1** e a Eq. (3.48). O desvio relativo médio absoluto (AARD(%)) obtido no ajuste dos parâmetros corresponde a 0,24% para a acetona, usando a seguinte equação:

$$AARD(\%) = \frac{100}{Np} \sum_{k=1}^{Np} \left| \frac{D_k^{calc} - D_k^{exp}}{D_k^{calc}} \right| \quad (6.8)$$



**Figura 6.2:** Constante dielétrica da acetona pura usando a Eq. (3.48) e os parâmetros ajustáveis da **Tabela 6–1**. Dados experimentais ( $\Delta$ ) obtidos em Campbell e Kartzmark (1973).

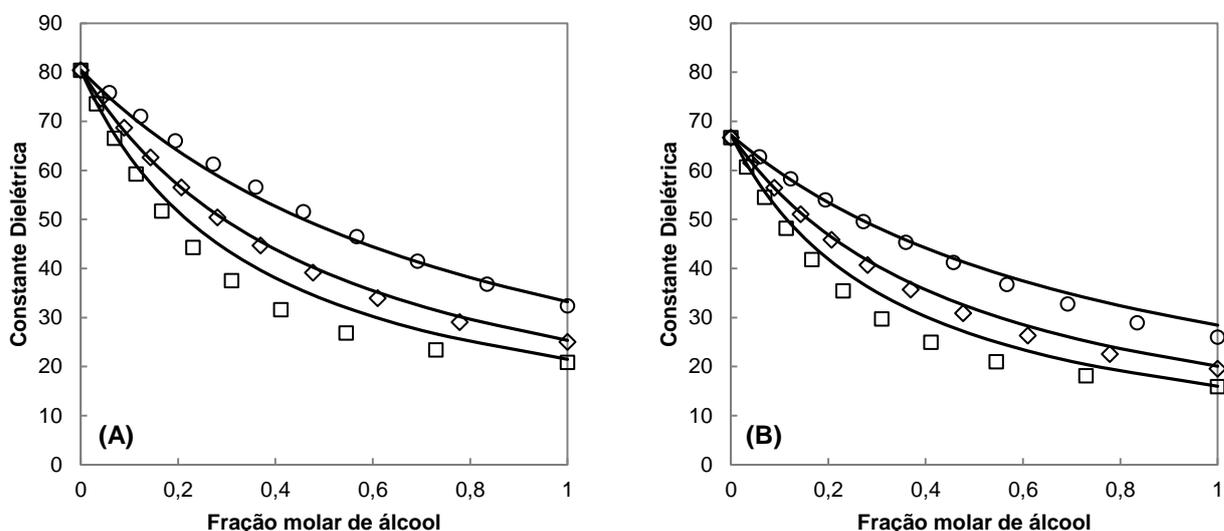
A constante dielétrica de mistura de solventes pode ser computada utilizando-se diferentes equações, como mencionado por Jouyban *et al.* (2004). Estes modelos tipicamente requerem um ou mais parâmetros ajustáveis. A Eq. (6.2) é empregada neste trabalho, pois é capaz de calcular satisfatoriamente a constante dielétrica da mistura de solventes, desconsiderando qualquer parâmetro ajustável. O desempenho desta equação é avaliado por meio da comparação com os dados experimentais obtidos em Akerlof (1932), Chmielewska *et al.* (2008) e Campbell e Kartzmark (1973). A **Tabela 6–5** apresenta os valores de AARD(%), a diferentes faixas de temperatura, para sistemas binários de solventes, dentre os quais metanol + etanol exibe o menor desvio em constante dielétrica (1,0%). Os desvios obtidos neste trabalho e àqueles de Wang e Anderko (2001) para água presente em metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol aumentam de acordo com essa sequência de misturas. Apesar dos maiores desvios serem observados para 1-propanol e 2-propanol em água, seus valores são inferiores a 2,0% quando adicionados ao metanol. Os desvios entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo para acetona + água (3,1%) e acetona + metanol (2,2%) são um pouco maiores do que os correlacionados por Wang e Anderko (2001) (1,2% e 0,4%, respectivamente), os quais utilizaram um parâmetro ajustável para cada mistura binária. Curiosamente, os quatro maiores valores de AARD(%) da **Tabela 6–5** são comparações realizadas com os dados experimentais de Akerlof (1932).

**Tabela 6–5.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da constante dielétrica de sistemas compostos por misturas de solventes usando a Eq. (6.2)

Sistema	Np	T (K)	AARD (%)	Ref.
Metanol + água	55	293,15 – 333,15	2,1	Akerlof (1932)
Metanol + etanol	105	288,15 – 308,15	1,0	Chmielewska <i>et al.</i> (2008)
Metanol + 1-Propanol	105	288,15 – 308,15	1,4	Chmielewska <i>et al.</i> (2008)
Metanol + 2-Propanol	105	288,15 – 308,15	1,9	Chmielewska <i>et al.</i> (2008)
Etanol + água	54	293,15 – 353,15	3,2	Akerlof (1932)
1-Propanol + água	55	293,15 – 353,15	9,7	Akerlof (1932)
2-Propanol + água	55	293,15 – 353,15	10,7	Akerlof (1932)
Acetona + água	55	298,15	3,1	Akerlof (1932)
Acetona + metanol	11	298,15	2,2	Campbell e Kartzmark (1973)

A **Figura 6.3** apresenta a constante dielétrica de metanol + água, etanol + água e 1-propanol + água a 293,15 K e 333,15 K. Observa-se que à medida que a fração molar de álcool nas soluções aumenta, a constante dielétrica tende a reduzir-se, até encontrar o valor limitante que corresponde à constante dielétrica do álcool puro. A Eq. (6.2) exibe maiores desvios para os sistemas que contêm 1-propanol, em ambas as temperaturas. Entretanto, a

expressão é capaz de representar adequadamente o decaimento da constante dielétrica para todos os sistemas com o aumento da temperatura.



**Figura 6.3:** Constante dielétrica de mistura de solventes a (A) 293,15 K e (B) 333,15 K usando a Eq. (6.2) (linhas) e dados experimentais obtidos em Akerlof (1932) para: metanol + água ( $\circ$ ), etanol + água ( $\diamond$ ) ou 1-propanol + água ( $\square$ ).

A **Tabela 6–6** apresenta os desvios de constante dielétrica da água na presença de um sal para 35 diferentes soluções, usando 346 pontos experimentais na estimação dos parâmetros. A maioria dos dados experimentais encontra-se a 298,15 K. Para NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KF, KI e CsI, a correlação inclui dados experimentais em diferentes faixas de temperatura. Todos os desvios obtidos para eletrólitos em água são inferiores a 10% e a média geral dos desvios corresponde a 3,62%. Os desvios mais relevantes são observados para as soluções que contêm LiBr, CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> e MgCl<sub>2</sub>.

A **Figura 6.4** apresenta a correlação da constante dielétrica da água na presença de três distintos sais: LiCl, KCl e RbCl, por meio da utilização da Eq. (6.6). Para essas soluções o modelo pode correlacionar adequadamente o comportamento dos dados experimentais. Além disso, observa-se que a constante dielétrica exibe uma incerteza experimental maior para as soluções aquosas de LiCl e KCl, a molalidades mais elevadas. Essas incertezas podem ter influenciado a estimação dos parâmetros, uma vez que todos os dados experimentais encontrados na literatura foram levados em consideração neste procedimento. Considerando-se soluções a 1,0 molal, a constante dielétrica da água para essas soluções de cloretos exibe a seguinte sequência:  $D_{LiCl} < D_{KCl} < D_{RbCl}$ . Sabe-se que o lítio apresenta o menor diâmetro iônico dentre todos os cátions analisados, desta maneira, sua densidade de carga é a maior. Portanto,

**Tabela 6–6.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da constante dielétrica da água em soluções contendo um sal

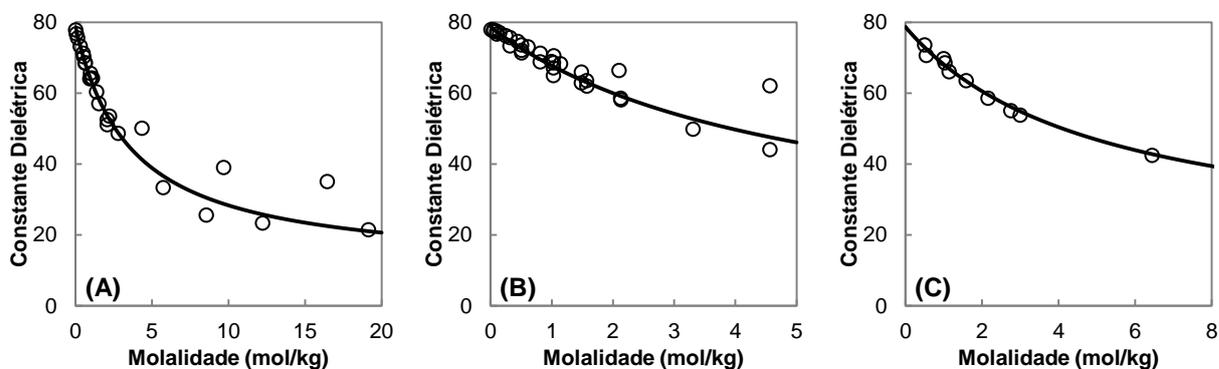
Sal	Np	m <sub>max</sub> (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
HCl	2	0,51	298,15	0,80	[1]
LiCl	25	19,15	298,15	5,81	[1, 2, 3, 4, 5]
LiBr	11	13,84	298,15	9,36	[2, 4, 5]
LiI	2	1,00	298,15	3,77	[4, 5]
LiNO <sub>3</sub>	7	7,32	298,11	2,83	[5]
LiClO <sub>4</sub>	6	3,48	298,15	1,44	[5]
NaF	6	1,00	298,15	2,23	[4, 5]
NaCl	34	5,62	276,15 – 338,15	3,45	[3, 4, 5, 6, 7]
NaBr	6	4,48	298,15	4,34	[2, 3, 4]
NaI	7	11,87	298,15	5,34	[2, 3, 4]
NaNO <sub>3</sub>	8	4,64	298,11 – 298,15	1,84	[3, 5]
NaClO <sub>4</sub>	9	6,50	298,15	2,98	[3, 5]
NaOH	2	0,50	298,15	0,10	[1]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	1,02	298,15	4,30	[3, 5]
KF	35	15,55	288,00 – 308,00	5,20	[3, 4, 5, 8]
KCl	32	4,57	298,15	2,84	[1, 2, 3, 4, 5, 9]
KBr	9	3,37	298,15	4,65	[3, 4, 5]
KI	35	4,96	288,00 – 323,00	5,94	[3, 4, 5, 10]
KNO <sub>3</sub>	4	2,19	298,15	2,69	[5]
RbF	1	1,00	298,15	2,47	[4]
RbCl	10	6,45	298,15	1,52	[1, 4, 5]
RbBr	1	1,00	298,15	2,77	[4]
RbI	1	1,00	298,15	1,84	[4]
RbNO <sub>3</sub>	3	1,61	298,11	2,11	[5]
CsF	28	6,00	288,00 – 308,00	2,16	[4, 5, 10]
CsCl	17	5,09	298,15	2,36	[4, 5, 9]
CsBr	5	2,23	298,15	1,15	[4, 5]
CsI	3	1,07	298,15	3,38	[4, 5]
CsNO <sub>3</sub>	2	1,06	298,11	3,18	[5]
CaCl <sub>2</sub>	4	5,49	298,15	8,85	[3]
CaBr <sub>2</sub>	2	0,96	298,15	6,98	[3]
BaCl <sub>2</sub>	5	2,14	298,15	1,84	[1, 3]
MgSO <sub>4</sub>	7	1,11	298,15	7,29	[5]
MgCl <sub>2</sub>	10	4,50	298,15	8,99	[3, 5]
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	1,06	298,15	0,00	[3]
Total	346	-	-	3,62	-

[1] (Hasted *et al.*, 1948); [2] (Haggis *et al.*, 1952); [3] (Harris e Okonski, 1957); [4] (Giese *et al.*, 1970); [5] (Barthel *et al.*, 1995); [6] (Nortemann *et al.*, 1997); [7] (Hasted e Roderick, 1958); [8] (Loginova *et al.*, 2006); [9] (Chen *et al.*, 2003); [10] (Kobelev *et al.*, 2011).

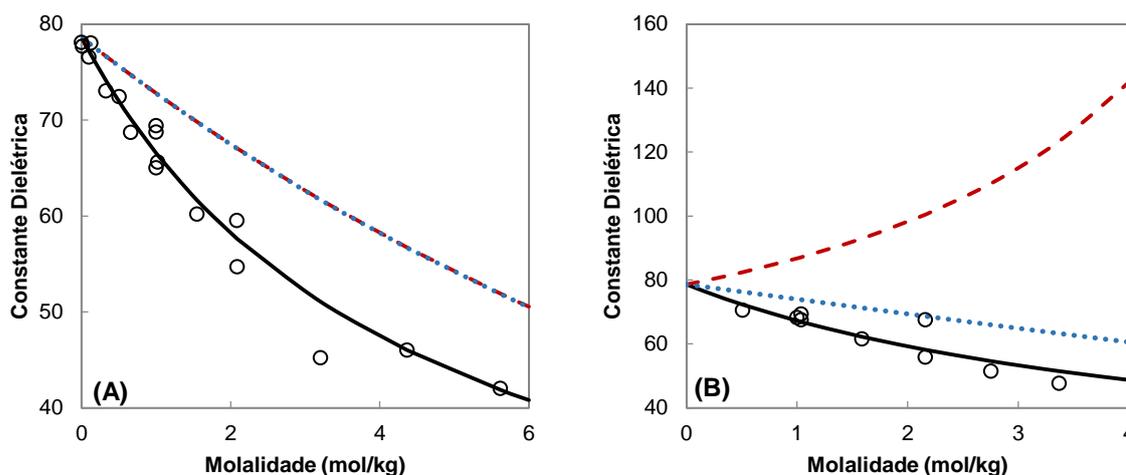
com o intuito de isolar a carga deste íon, a estrutura das moléculas de água é rompida (Hasted, 1973), criando-se uma camada de hidratação, a qual reduz a constante dielétrica da água a uma dada concentração.

A **Figura 6.5** apresenta: (a) dados experimentais da constante dielétrica de duas soluções contendo apenas um sal de NaCl ou KBr a 298,15 K, cujas referências são apresentadas na **Tabela 6-6**; (b) valores calculados com a expressão proposta aqui (Eq. (6.6)) e os parâmetros da **Tabela 6-2**; (c) predições do modelo de Simonin (Eq. (6.1)) com os parâmetros baseados nos valores dos diâmetros médios dos sais ( $\alpha_{NaCl} = 0.0816$  L/mol and  $\alpha_{KBr} = -0.0974$  L/mol) (Simonin *et al.*, 1996); (d) predições do modelo de Simonin com os parâmetros baseados nos valores dos diâmetros dos cátions ( $\alpha_{NaCl} = 0.0818$  L/mol and  $\alpha_{KBr} = 0.0651$  L/mol) (Simonin *et al.*, 1996). Os parâmetros de Simonin *et al.* (1996) foram ajustados a partir de dados de coeficiente de atividade médio iônico e coeficiente osmótico de 18 soluções eletrolíticas aquosas utilizando o modelo MSA. A equação de Simonin é capaz de captar a redução da constante dielétrica do solvente na solução de NaCl, com o aumento da molalidade, para qualquer grupo de parâmetros. Para a solução de KBr, os parâmetros baseados na média de diâmetro dos sais não consegue capturar a tendência demonstrada pelos dados experimentais. De maneira contrária, os resultados da constante dielétrica obtida via equação proposta neste trabalho estão de acordo com os dados experimentais para ambas as soluções.

A **Tabela 6-7** e **Tabela 6-8** apresentam os desvios para os valores de constante dielétrica em 9 e 3 soluções compostas por apenas um sal em metanol e etanol, respectivamente. O número de dados experimentais para sistemas eletrolíticos não aquosos é



**Figura 6.4:** Correlação da constante dielétrica da água para soluções contendo um sal dissolvido de (A) LiCl, (B) KCl e (C) RbCl a 298,15 K. Os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos das referências que se encontram disponíveis na **Tabela 6-6**.



**Figura 6.5:** Cálculo da constante dielétrica da água em soluções contendo um sal de (A) NaCl e (B) KBr, a 298,15 K, usando o modelo proposto neste trabalho (—); a equação de Simonin (---) com os parâmetros de diâmetros médios; e a equação de Simonin (····) com os parâmetros de diâmetros dos cátions. Os dados experimentais (○) foram obtidos das referências que se encontram disponíveis na **Tabela 6–6**.

muito menor em comparação ao das soluções aquosas. Isso pode ser consequência da baixa solubilidade desses sais nesses solventes. Os desvios obtidos para ambos os solventes na presença de eletrólitos são inferiores a 8,0%, e as médias dos desvios são iguais a 3,58% e 3,95% para metanol e etanol, respectivamente.

**Tabela 6–7.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da constante dielétrica de metanol em soluções contendo um sal

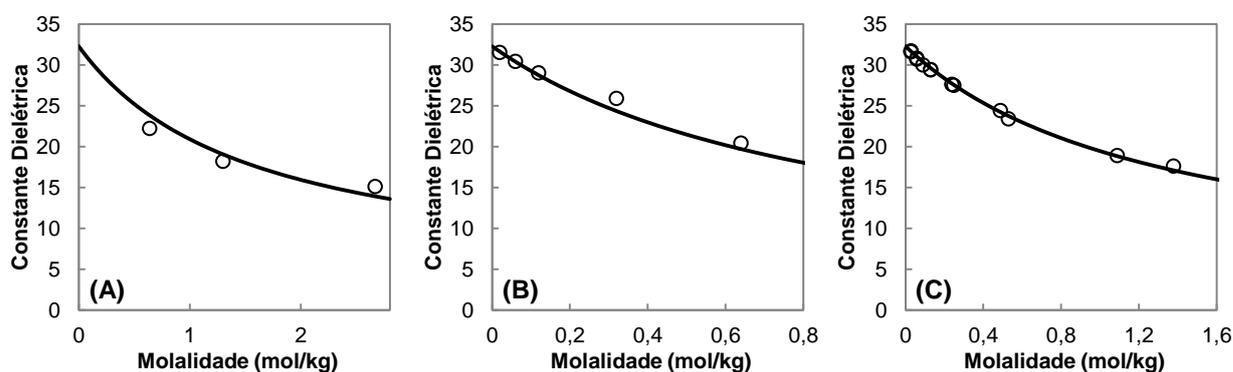
Sal	Np	m <sub>max</sub> (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
LiCl	16	2,55	293,15 – 298,15	2,66	[1, 2, 3]
LiI	3	0,41	298,15	3,67	[3]
LiNO <sub>3</sub>	3	2,67	298,15	6,67	[3]
LiClO <sub>4</sub>	4	0,13	298,15	2,78	[3]
NaCl	8	0,16	298,15	1,81	[1, 3]
NaBr	10	1,27	293,15 – 298,15	2,54	[2, 3]
NaI	13	1,28	293,15 – 298,15	6,79	[1, 2, 3, 4]
NaClO <sub>4</sub>	13	1,38	298,15	0,79	[3]
KI	12	0,51	293,15 – 298,15	4,50	[1, 2, 3]
Total	82	-	-	3,58	-

[1] (Winsor e Cole, 1982b); [2] (Hasted e Roderick, 1958); [3] (Barthel et al., 1995); [4] (Winsor e Cole, 1982a).

**Tabela 6–8.** Desvio absoluto médio relativo (AARD(%)) da constante dielétrica de etanol em soluções contendo um sal

Sal	Np	$m_{\max}$ (mol/kg)	T (K)	AARD (%)	Ref.
LiCl	1	2,18	293,15	0,00	Barthel <i>et al.</i> (1995)
LiI	4	1,03	293,15	7,05	Barthel <i>et al.</i> (1995)
NaI	2	0,34	293,15	4,78	Barthel <i>et al.</i> (1995)
Total	7	-	-	3,95	-

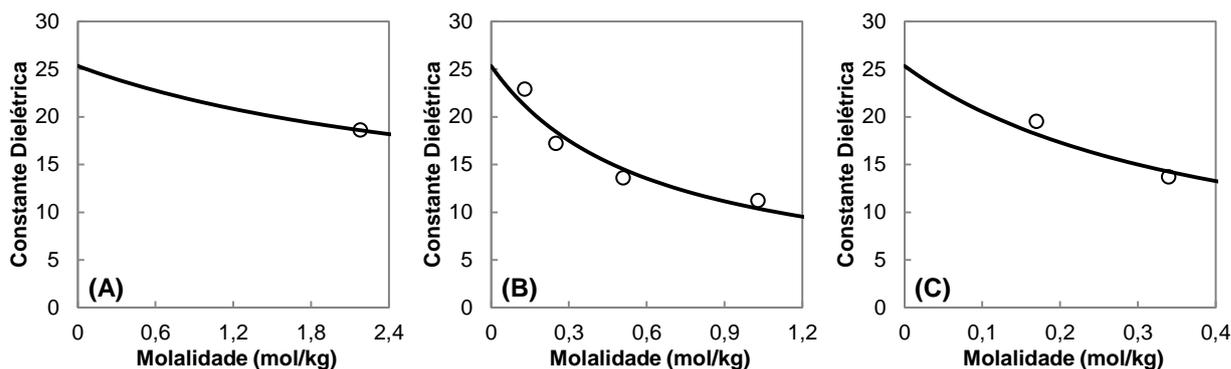
A **Figura 6.6** apresenta a correlação da constante dielétrica do metanol em soluções eletrolíticas contendo um sal de  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaBr}$  ou  $\text{NaClO}_4$  a 298,15 K, utilizando a Eq. (6.6) e os parâmetros correspondentes. De maneira geral, o modelo apresenta comportamento similar aos dados experimentais. A **Figura 6.7** apresenta a correlação para a constante dielétrica do etanol na presença de  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  ou  $\text{NaCl}$  a 293,15 K. Nota-se que o modelo também é capaz de capturar adequadamente o comportamento de decaimento da constante dielétrica do solvente à medida que a concentração de sal na solução aumenta.



**Figura 6.6:** Correlação da constante dielétrica do metanol para soluções contendo um sal dissolvido de (A)  $\text{LiNO}_3$ , (B)  $\text{NaBr}$  e (C)  $\text{NaClO}_4$  a 298,15 K. Os dados experimentais ( $\circ$ ) foram obtidos das referências que se encontram disponíveis na **Tabela 6–7**.

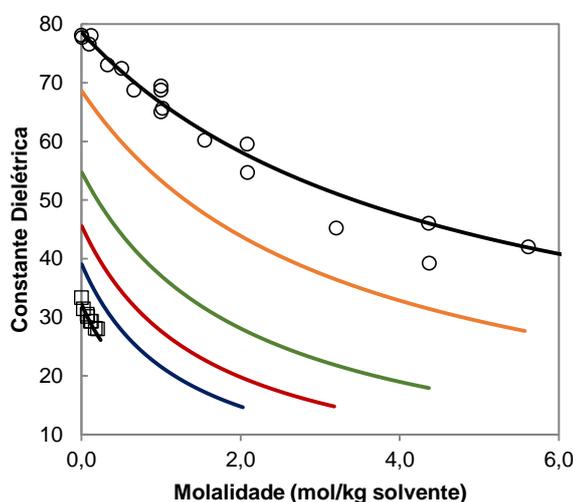
A **Figura 6.8** apresenta a correlação da constante dielétrica em soluções de  $\text{NaCl}$  em água pura ou metanol puro, usando os parâmetros estimados apresentados na **Tabela 6–2** e

**Tabela 6–3**, respectivamente. As correlações estão de acordo com dos dados experimentais. Para ambas as soluções, a constante dielétrica diminui com a adição de sal à solução. A **Figura 6.8** também inclui as previsões da constante dielétrica para mistura de solventes na presença de  $\text{NaCl}$ , para quatro distintas frações molares de metanol, sem a necessidade de parâmetros adicionais. O final de cada uma das curvas corresponde à solubilidade máxima do



**Figura 6.7:** Correlação da constante dielétrica do etanol para soluções contendo um sal dissolvido de (A) LiCl, (B) LiI e (C) NaCl a 293,15 K. Os dados experimentais (○) foram obtidos das referências que se encontram disponíveis na **Tabela 6–8**.

sal em solução, como apresentada por Pinho e Macedo (2004). Não foram encontrados dados experimentais de constante dielétrica para misturas formadas por água + álcool + sal. Apesar da falta de evidência experimental, o modelo prediz valores de constante dielétrica cujos valores são intermediários entre àqueles das soluções formadas por um único solvente + sal. Isso sugere que o modelo pode ser empregado, ao menos como uma primeira aproximação, na predição da constante dielétrica de mistura de solventes contendo eletrólitos.



**Figura 6.8:** Correlação da constante dielétrica usando a Eq. (6.6) em soluções contendo NaCl em água (○) ou metanol (□) a 298,15 K (refs. na **Tabela 6–6** e **Tabela 6–7**), e predições da constante dielétrica utilizando a Eq. (6.5) de misturas contendo água + metanol + NaCl a frações molares constantes de metanol: 0,10 (laranja), 0,30 (verde), 0,50 (vermelho) e 0,70 (azul).

É importante ressaltar que dados experimentais de constante dielétrica de sistemas contendo um ou múltiplos solventes, na presença de eletrólitos são escassos na literatura. Desta maneira, a aplicação dessa equação empírica em equações de estado se restringiria aos sistemas investigados neste trabalho. Com o intuito de aplicar a Eq. (6.5) ou a Eq. (6.6) a sistemas eletrolíticos que não abordados neste trabalho, parâmetros gerais para qualquer cátion ou ânion em cada um dos solventes são apresentados na **Tabela 6–9**. Esses parâmetros foram obtidos por meio da minimização da Eq. (6.7), como função objetivo para cada solvente. Os desvios médios para as soluções em água, metanol e etanol são 5,57%, 4,76% e 28,20%, respectivamente. Como esperado, esses desvios são maiores que aqueles apresentados anteriormente na **Tabela 6–6**, **Tabela 6–7** e **Tabela 6–8**. Por exemplo, usando-se os parâmetros da **Tabela 6–2** os valores mínimo e máximo dos desvios para as soluções eletrolíticas aquosas são 0% e 9,36%, para  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{LiBr}$ , respectivamente. Usando os parâmetros gerais (**Tabela 6–9**), os desvios dessas soluções tornam-se 3,86% e 14,35%. Desta maneira, esses parâmetros podem ser utilizados para íons cujos parâmetros permanecem indisponíveis devido à falta de dados experimentais. Entretanto, para os íons investigados neste trabalho, os parâmetros apresentados inicialmente para cada solvente são recomendados.

**Tabela 6–9.** Parâmetros gerais para eletrólitos em diferentes solventes

Solvente	$\alpha_{\text{cátion}}$	$\alpha_{\text{ânion}}$
Água	2,60	7,89
Metanol	12,41	15,91
Etanol	9,04	21,36

## 6.6. Considerações Finais

O novo modelo capaz de correlacionar e prever a constante dielétrica de solventes puros ou misturas, na presença de eletrólitos, utiliza somente um parâmetro ajustável por íon para cada solvente. Correlações da constante dielétrica em soluções contendo um único sal, na presença de água, metanol ou etanol estão de acordo com os dados experimentais utilizados. A média dos desvios em constante dielétrica para essas soluções eletrolíticas é de 3,62%, 3,58% e 3,95%, respectivamente. O modelo fornece resultados melhores para a constante dielétrica do que aqueles obtidos via modelo de Pottel ou Simonin.

Os cálculos da constante dielétrica de misturas contendo dois solventes foram executados para sete diferentes solventes, usando-se os parâmetros dos solventes puros e a relação baseada na fração volumétrica. Os resultados estão de acordo com os dados

experimentais para a maioria dos sistemas, exceto misturas de (1-propanol ou 2-propanol) + água.

As previsões da constante dielétrica de uma sistema formado por água + metanol + NaCl foram apresentadas. Devido à ausência de dados experimentais para sistemas eletrolíticos contendo misturas de solventes, apenas curvas de tendência são apresentadas para a mistura, cada qual a um valor constante de fração molar de metanol. As curvas apresentam tendências significativas e convergem adequadamente ao valor da constante dielétrica correlacionada de soluções compostas por NaCl em água ou metanol, como solventes unitários.

Parâmetros gerais para cátions e ânions em água, metanol ou etanol foram obtidos como uma tentativa de aplicar este novo modelo a sistemas eletrolíticos cujos dados de constante dielétrica permanecem indisponíveis na literatura.

## Capítulo 7.

### Conclusões Finais e Sugestões

#### 7.1. Conclusões Finais

Neste trabalho, uma nova equação de estado denominada Q-electrolattice foi desenvolvida com o intuito de calcular propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos. O novo modelo corresponde a uma modificação da equação electrolattice proposta anteriormente, e utiliza uma versão explícita do termo MSA. Além do termo responsável por contabilizar as interações de longo-alcance mencionado previamente, a equação de estado Q-electrolattice contém o termo MTC (equação de estado Mattedi-Tavares-Castier), responsável pelas interações de curto-alcance e o termo de Born, utilizado para contabilizar os efeitos da solvatação dos íons.

Com relação à caracterização das substâncias investigadas neste trabalho, constatou-se que os solventes puros são mais bem representados empregando-se sete parâmetros ajustáveis ao modelo MTC. Diferentemente de Santos (2010), a nova abordagem aplicada aos solventes considerou o ajuste do parâmetro  $r_i$ , e conseqüentemente, a variação do fator de linearidade ( $\ell_i$ ), além dos outros seis mencionados pelo autor. A correlação desses parâmetros utilizou dados experimentais de pressão de vapor e densidade da fase líquida.

Com relação às soluções eletrolíticas, o modelo Q-electrolattice utiliza somente dois parâmetros ajustáveis por íon, sendo eles, o diâmetro iônico e a energia de interação entre solvente-íon. Os parâmetros foram estimados utilizando-se dados de coeficiente de atividade médio iônico e densidade líquida da solução. Observou-se que a maioria dos parâmetros iônicos do modelo Q-electrolattice apresentam tendências físicas coerentes. Desta maneira, os parâmetros referentes aos diâmetros tendem a aumentar para íons pertencentes a um mesmo grupo, semelhantemente à sequência da tabela periódica. Já os parâmetros de energia tendem a apresentar um valor de energia menor (em valor absoluto) à medida que o diâmetro dos íons aumenta. Essa tendência parece ser muito razoável, e está diretamente relacionada ao fenômeno da solvatação, como mostrado na predição da energia de Gibbs de solvatação.

O modelo Q-electrolattice foi utilizado para correlacionar e prever propriedades termodinâmicas de 78 soluções eletrolíticas aquosas, contendo apenas um sal. O modelo mostrou-se capaz de correlacionar dados de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e densidade da solução líquida a temperaturas entre 268,15 e 373,15 K. O desvio médio geral

do para essas propriedades empregando-se o modelo Q-electrolattice é de 10,55% e 2,59%, respectivamente. É importante ressaltar que a correlação da densidade apresentou resultados mais acurados em comparação aos do modelo electrolattice (Zuber *et al.*, 2013) devido às considerações impostas à caracterização da água pura. Além disso, mostrou-se que o modelo Q-electrolattice pode descrever mais acuradamente o comportamento do coeficiente de atividade médio iônico, a contrações mais elevadas, que o modelo electrolattice, em virtude da consideração do termo MSA e da inclusão do diâmetro iônico como parâmetro ajustável. Ademais, o modelo foi utilizado para calcular pressão de vapor (desvio médio geral de 10,32%), coeficiente osmótico (11,40%), volume molar aparente de sal e energia de Gibbs de hidratação. Desconsiderando qualquer parâmetro adicional, o modelo também foi avaliado quanto ao seu potencial preditivo, levando em conta soluções contendo misturas de dois ou mais sais. Os resultados mostraram-se muito acurados para coeficiente de atividade médio iônico, densidade, pressão de vapor e coeficiente osmótico. É importante ressaltar a habilidade do modelo em prever a densidade de soluções de águas sintéticas do Mar Morto contendo misturas de quatro sais.

O modelo Q-electrolattice também foi aplicado na correlação e predição de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas em metanol ou etanol. Para isso, foram investigadas 16 diferentes soluções contendo um sal em metanol e 10 em etanol. As propriedades investigadas para essas soluções correspondem às mesmas citadas para as soluções eletrolíticas aquosas. Apesar quantidade de dados experimentais para sistemas não aquosos ser inferior a dos sistemas aquosos, o modelo mostrou-se acurado na correlação e predição das propriedades termodinâmicas. Os desvios médios gerais obtidos para as soluções em metanol e etanol foram, respectivamente: 7,09% e 15,15% para coeficiente de atividade médio iônico, 0,67% e 1,00% para densidade, 2,17% e 2,93% para a pressão de vapor e 11,40% e 22,45% para o coeficiente osmótico.

Com relação às predições da energia de Gibbs de solvatação realizadas empregando-se o modelo Q-electrolattice às soluções eletrolíticas aquosas e não aquosas, observou-se que os desvios obtidos podem variar consideravelmente em diferentes ordens de grandezas. Para a maioria dos resultados, constatou-se que o modelo Q-electrolattice superestima essa propriedade. Esta tendência está associada ao termo de Born e também foi observada por outros autores. Isso porque, o modelo de solvatação proposto por Born superestima as interações entre solvente-íon. Apesar de sua simplicidade matemática, a inclusão do termo de Born ao modelo Q-electrolattice permite a geração de resultados com

tendências muito semelhantes àqueles observadas nos dados experimentais de energia de Gibbs de solvatação dos íons.

De maneira geral, os resultados obtidos com o modelo Q-electrolattice mostram-se muito satisfatórios, e muitas vezes, superiores se comparados a outros modelos. Baseado nisso, pode-se afirmar que as considerações e restrições impostas ao modelo, assim como as estratégias empregadas para a estimação de seus parâmetros são adequadas. A equação de estado Q-electrolattice pode ser aplicada a diferentes soluções eletrolíticas aquosas e não aquosas, desde que respeitados os limites de temperatura e concentração sugeridos neste trabalho.

Além do desenvolvimento e investigação referente ao modelo Q-electrolattice, este trabalho também apresentou duas estratégias de estimação de parâmetros que utilizam computação paralela, a fim de reduzir o tempo despendido nessa operação, sendo estas: a estratégia simplex paralelo com função objetivo sequencial (PSSO) e a estratégia simplex sequencial com função objetivo em paralelo (SSPO). As estratégias mostraram-se muito eficientes quando acopladas aos modelos electrolattice e Q-electrolattice. Acredita-se que essas ferramentas podem também ser muito úteis a outros grupos de pesquisa que desenvolvam equações de estado e necessitem estimar parâmetros com certa agilidade. Desta maneira, o código computacional aqui desenvolvido está disponível mediante solicitação.

Ademais, este trabalho também apresentou uma investigação referente aos diversos modelos utilizados por equações de estado para o cálculo da constante dielétrica em soluções eletrolíticas. Baseando-se nas limitações do modelo de Pottel, propôs-se uma equação empírica inédita capaz de calcular a constante dielétrica de misturas de solventes na presença de eletrólitos. O novo modelo mostrou-se capaz de correlacionar acuradamente a constante dielétrica da água, metanol ou etanol na presença de diversos sais. Além disso, o modelo é capaz de prever adequadamente a constante dielétrica de 9 soluções binárias de solvente e estimar o comportamento da constante dielétrica de uma solução de água + metanol + NaCl.

Por fim, é importante mencionar que este trabalho pode servir como banco de dados de propriedades físicas e termodinâmicas de diversas soluções eletrolíticas, uma vez que foram utilizadas as seguintes quantidades de dados experimentais: 12.143 pontos para sistemas aquosos contendo um único sal, 1.692 pontos para sistemas aquosos contendo múltiplos sais, 1.546 pontos para sistemas eletrolíticos em metanol, 437 pontos para sistemas eletrolíticos em etanol e 1035 pontos de constante dielétrica, totalizando 16.853 pontos experimentais utilizados neste trabalho.

## 7.2. Sugestões de Trabalhos Futuros

As três principais contribuições deste trabalho foram: (a) definir as potencialidades de aplicação da equação de estado Q-electrolattice, em relação a sistemas eletrolíticos aquosos e não aquosos, (b) apresentar um novo modelo para calcular constante dielétrica de misturas de solventes na presença de eletrólitos e (c) desenvolver estratégias de estimação de parâmetros empregando computação paralela. Contudo, ainda há muito que se investigar, principalmente no que se refere ao emprego do modelo a sistemas eletrolíticos mais complexos. A seguir, são apresentadas algumas propostas de trabalhos importantes para ampliação da abordagem do modelo.

- Aplicação do modelo Q-electrolattice a soluções eletrolíticas constituídas de sais fracos, ou seja, não totalmente dissociados;
- Modelagem de propriedades calorimétricas, como entalpia de vaporização e capacidade calorífica, de soluções eletrolíticas aquosas;
- Inclusão de um termo capaz de representar as associações de íons (*ion pairs*) ao modelo;
- Aplicação da nova equação empírica de constante dielétrica à equação Q-electrolattice a fim de se desenvolver um novo modelo (vide Anexo C);
- Modelagem de propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos contendo misturas de solventes;
- Estudo da contribuição de cada um dos termos da equação Q-electrolattice a diferentes propriedades termodinâmicas;
- Estudo de um caso real de dessalinização de água do mar, aplicando-se a equação Q-electrolattice;
- Modelagem de propriedades de soluções eletrolíticas a alta pressão e baixa temperatura, focando-se especialmente a inibição da formação de hidratos de gases;
- Utilização do modelo Q-electrolattice na determinação de equilíbrios de fases de soluções compostas por misturas de água + álcoois, cuja aplicação prática esteja voltada a quebra de azeótropos, empregando-se sais inorgânicos, via destilação extrativa.

## REFERÊNCIAS

- ABDULAGATOV, I. M.; AZIZOV, N. D. Experimental vapor pressures and derived thermodynamic properties of aqueous solutions of lithium nitrate from 423 to 623 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 33, n. 12, p. 1517-1537, 2004.
- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid-Mixtures - New Expression for Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975.
- ACHARD, C.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. Representation of Vapor-Liquid-Equilibria in Water-Alcohol Electrolyte Mixtures with a Modified Unifac Group-Contribution Method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 98, p. 71-89, 1994.
- AKERLOF, G. Investigations of sulfate solutions. Experimental methods and results on cells without liquid junction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 48, p. 1160-1176, 1926.
- AKERLOF, G. Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 4125-4139, 1932.
- AKHADOV, Y. Y. **Dielectric properties of binary solutions**. Pergamon Press, Oxford, England ; New York, 1981.
- AN, D. T.; TENG, T. T.; SANGSTER, J. M. Vapor-Pressures of CaCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O and MgCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O at 25-Degrees - Prediction of Water Activity of Super-Saturated NaCl Solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 1853-1855, 1978.
- ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern physical organic chemistry**. University Science, Sausalito, Calif., 2006.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. The molar enthalpies of solution and vapour pressures of saturated aqueous solutions of some cesium salts. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, n. 2, p. 152-157, 2006.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. Temperature Dependence of Vapor Pressures over Saturated Aqueous Solutions at Invariant Points of the NaCl + KCl + H<sub>2</sub>O, NaCl + NaNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, KCl + KBr + H<sub>2</sub>O, KCl + KI + H<sub>2</sub>O, KCl + KNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, and KCl + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 5, p. 1619-1624, 2009.
- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E. The vapour pressures over saturated aqueous solutions of sodium and potassium acetates, chlorates, and perchlorates. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 8, p. 1176-1181, 2007.
- ARRHENIUS, G.; CALDWELL, K. D.; WOLD, S. **A Tribute to the Memory of Svante Arrhenius (1859-1927): Presented at the 2008 Annual Meeting of the Royal**

- Swedish Academy of Engineering Sciences. Royal Swedish Academy of Engineering Sciences (IVA), 2008.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. W. H. Freeman, 2006.
- ATKINS, P. W.; MACDERMOTT, A. J. The Born Equation and Ionic Solvation. **Journal of Chemical Education**, v. 59, n. 5, p. 359-360, 1982.
- BALL, F. X.; PLANCHE, H.; FURST, W.; RENON, H. Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous-Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular-Model. **Aiche Journal**, v. 31, n. 8, p. 1233-1240, 1985.
- BARRETT, J. **Inorganic Chemistry in Aqueous Solution**. Royal Society of Chemistry, 2003.
- BARTHEL, J.; BUCHNER, R.; MÜNSTERER, M. **Dechema Chemistry Data Series**. Deutsche Gesellschaft für Chemisches Aparatewesen., 1995.
- BARTHEL, J.; NEUEDER, R.; POEPKE, H.; WITTMANN, H. Osmotic and activity coefficients of nonaqueous electrolyte solutions. 1. Lithium perchlorate in the protic solvents methanol, ethanol, and 2-propanol. **Journal of Solution Chemistry**, v. 27, n. 12, p. 1055-1066, 1998.
- BASERI, H.; LOTFOLLAHI, M. N. Modification of Peng Robinson EOS for modelling (vapour plus liquid) equilibria with electrolyte solutions. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 10, p. 1535-1540, 2011.
- BEHZADI, B.; PATEL, B. H.; GALINDO, A.; GHOTBI, C. Modeling electrolyte solutions with the SAFT-VR equation using Yukawa potentials and the mean-spherical approximation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 236, n. 1-2, p. 241-255, 2005.
- BLUM, L. Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes .1. Method of Solution. **Molecular Physics**, v. 30, n. 5, p. 1529-1535, 1975.
- BLUM, L. Simple Method for the Computation of Thermodynamic Properties of Electrolytes in the Mean Spherical Approximation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 10, p. 2969-2970, 1988.
- BLUM, L.; HOYE, J. S. Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes .2. Thermodynamic Properties and Pair Correlation-Function. **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 13, p. 1311-1317, 1977.
- BONNER, O. D. Osmotic and activity coefficients of lithium chlorate and lithium bromate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 24, n. 3, p. 210-211, 1979.
- BONTHA, J. R.; PINTAURO, P. N. Prediction of Ion Solvation Free-Energies in a Polarizable Dielectric Continuum. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 19, p. 7778-7782, 1992.

- BORN, M. Volumes and hydration warmth of ions. **Zeitschrift Für Physik**, v. 1, p. 45-48, 1920.
- BROMLEY, L. A. Approximate Individual Ion Values of Beta (or B) in Extended Debye-Huckel Theory for Uni-Univalent Aqueous-Solutions at 298.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 4, n. 5, p. 669-673, 1972.
- BROMLEY, L. A. Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous-Solutions. **Aiche Journal**, v. 19, n. 2, p. 313-320, 1973.
- CAMERETTI, L. F.; SADOWSKI, G.; MOLLERUP, J. M. Modeling of aqueous electrolyte solutions with perturbed-chain statistical associated fluid theory. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 3355-3362, 2005.
- CAMPBELL, A. N.; KARTZMARK, E. M. Thermodynamic and other properties of methanol + acetone, carbon disulphide + acetone, carbon disulphide + methanol, and carbon disulphide + methanol + acetone. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 5, n. 2, p. 163-172, 1973.
- CAMPBELL, A. N.; OLIVER, B. G. Activities from Vapor Pressure Measurements of Lithium and of Sodium Chlorates in Water and Water-Dioxane Solvents. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 47, n. 14, p. 2671-2680, 1969.
- CASE, B.; PARSONS, R. The real free energies of solvation of ions in some non-aqueous and mixed solvents. **Transactions of the Faraday Society**, v. 63, n. 0, p. 1224-1239, 1967.
- CASTELLAN, G. W. **Físico-Química**. Livros Técnicos e Científicos, 1981.
- CASTIER, M. XSEOS: An open software for chemical engineering thermodynamics. **Chemical Engineering Education**, v. 42, n. 2, p. 74-81, 2008.
- CASTIER, M.; AMER, M. M. XSEOS: An evolving tool for teaching chemical engineering thermodynamics. **Chemical Engineering Education**, v. 6, p. e62-e70, 2011.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. Saft - Equation of state solution model for associating fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, p. 31-38, 1989.
- CHEN, C. C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F.; EVANS, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems .1. Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. **Aiche Journal**, v. 28, n. 4, p. 588-596, 1982.
- CHEN, T.; HEFTER, G.; BUCHNER, R. Dielectric spectroscopy of aqueous solutions of KCl and CsCl. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 20, p. 4025-4031, 2003.
- CHMIELEWSKA, A.; ŻURADA, M.; KLIMASZEWSKI, K.; BALD, A. Dielectric Properties of Methanol Mixtures with Ethanol, Isomers of Propanol, and Butanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 3, p. 801-806, 2008.

- CHRISTOV, C. Isopiestic Determination of the Osmotic Coefficients of an Aqueous  $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$  Mixed Solution at (25 and 50) °C. Chemical Equilibrium Model of Solution Behavior and Solubility in the  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  Systems to High Concentration at (25 and 50) °C†. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 2, p. 627-635, 2008.
- CLARKE, M. A.; BISHNOI, P. R. Development of a new equation of state for mixed salt and mixed solvent systems, and application to vapour-liquid and solid (hydrate)-vapour-liquid equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 220, n. 1, p. 21-35, 2004.
- CLEGG, S. L.; WEXLER, A. S. Densities and Apparent Molar Volumes of Atmospherically Important Electrolyte Solutions. 1. The Solutes  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  from 0 to 50 degrees C, Including Extrapolations to Very Low Temperature and to the Pure Liquid State, and  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ , and  $\text{NH}_3$  at 25 degrees C. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 15, p. 3393-3460, 2011.
- COVINGTON, A. K.; LILLEY, T. H.; ROBINSON, R. A. Excess Free Energies of Aqueous Mixtures of Some Alkali Metal Halide Salt Pairs. **Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 8, p. 2759-2763, 1968.
- DAVIDSON, D. W. The Dielectric Properties of Methanol and Methanol-D. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 35, n. 5, p. 458-473, 1957.
- DEBYE, P.; HUCKEL, E. The theory of electrolytes I. The lowering of the freezing point and related occurrences. **Physikalische Zeitschrift**, v. 24, p. 185-206, 1923.
- DEYHIMI, F.; SABZEHZARI, M.; KARIMZADEH, Z. Ternary  $\text{NaCl}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$  mixed electrolyte system: Determination of activity coefficients based on potentiometric method. **Chemical Engineering Communications**, v. 194, n. 10-12, p. 1654-1665, 2007.
- DINANE, A.; EL GUENDOUI, M.; MOUNIR, A. Hygrometric determination of water activities, osmotic and activity coefficients of  $(\text{NaCl} + \text{KCl})(\text{aq})$  at  $T=298.15$  K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 34, n. 4, p. 423-441, 2002.
- DIOGO, H. P.; SANTOS, R. C.; NUNES, P. M.; DAPIEDA, M. E. M. Ebulliometric Apparatus for the Measurement of Enthalpies of Vaporization. **Thermochimica Acta**, v. 249, p. 113-120, 1995.
- DUFAL, S. **Development and application of advanced thermodynamic molecular description for complex reservoir fluids containing carbon dioxide and brines**. 2013. 246 (Ph.D.). Department of Chemical Engineering, Imperial College London, London.
- ECONOMOU, I. G. Statistical associating fluid theory: A successful model for the calculation of thermodynamic and phase equilibrium properties of complex fluid mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 953-962, 2002.

- ECONOMOU, I. G.; TSONOPOULOS, C. Associating models and mixing rules in equations of state for water/hydrocarbon mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 4, p. 511-525, 1997.
- EHLKER, G. H.; PFENNIG, A. Development of GEQUAC as a new group contribution method for strongly non-ideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 203, n. 1-2, p. 53-69, 2002.
- EL GUENDOUI, M.; ERROUGUI, A. Thermodynamic Properties of Ternary Aqueous Solutions with the Common Magnesium Cation {Mg/Cl/NO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>}(aq) at T = 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 6, p. 2188-2194, 2007.
- FAWCETT, W. R. Thermodynamic parameters for the solvation of monatomic ions in water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 50, p. 11181-11185, 1999.
- FILIPPOV, V. K.; CHEREMNYKH, L. M. Application of Pitzer Equations to the Solubility Calculation in Systems Na, Mg Cl-H<sub>2</sub>O and Na, Mg SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25-Degrees-C. **Vestnik Leningradskogo Universiteta Seriya Fizika Khimiya**, n. 3, p. 32-37, 1983.
- FLORY, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 8, p. 660-660, 1941.
- FÜRST, W.; RENON, H. Representation of Excess Properties of Electrolyte-Solutions Using a New Equation of State. **Aiche Journal**, v. 39, n. 2, p. 335-343, 1993.
- GALINDO, A.; GIL-VILLEGAS, A.; JACKSON, G.; BURGESS, A. N. SAFT-VRE: Phase behavior of electrolyte solutions with the statistical associating fluid theory for potentials of variable range. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 46, p. 10272-10281, 1999.
- GALLEGUILLOS, H.; SALAVERA, D.; VARGAS, P.; CORONAS, A. Experimental determination and prediction of the vapor pressure of some binary and quaternary aqueous solutions of alkaline nitrites and nitrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 291, n. 2, p. 208-211, 2010.
- GIESE, K.; KAATZE, U.; POTTEL, R. Permittivity and Dielectric and Proton Magnetic Relaxation of Aqueous Solutions of Alkali Halides. **Journal of Physical Chemistry**, v. 74, n. 21, p. 3718-3725, 1970.
- GIL-VILLEGAS, A.; GALINDO, A.; JACKSON, G. A statistical associating fluid theory for electrolyte solutions (SAFT-VRE). **Molecular Physics**, v. 99, n. 6, p. 531-546, 2001.
- GLAZKOVA, Y. N.; IZMAILOVA, G. A.; LEBED, V. I.; RUBTSOV, V. I. Activity coefficients of sodium chloride in the systems NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in the temperature range 278.15-393.15 K. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 42, n. 9, p. 1580-1583, 1997.
- GLUGLA, P. G.; BYON, J. H.; ECKERT, C. A. Partial Molar Volume of Some Mono-Valent Salts and Polar-Molecules in Organic-Solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 27, n. 4, p. 393-398, 1982.

- GMEHLING, J. **Dortmund Data Bank Software Package**. 2012.
- GOLDSACK, D. E.; FRANCHETTO, A. A. Viscosity of Concentrated Electrolyte-Solutions .3. Mixture Law. **Electrochimica Acta**, v. 22, n. 11, p. 1287-1294, 1977.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. **Fluid Phase Equilibria**, v. 168, n. 2, p. 183-199, 2000.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 4, p. 1244-1260, 2001.
- GUGGENHEIM, E. A. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. **Philosophical Magazine**, v. 19, n. 127, p. 588-643, 1935.
- GUGGENHEIM, E. A.; TURGEON, J. C. Specific Interaction of Ions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, n. 6, p. 747-761, 1955.
- GÜNTELBERG, E. Untersuchungen uber Ioneninteraktion. **Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)**, v. 123, p. 199-247, 1926.
- HAGGIS, G. H.; HASTED, J. B.; BUCHANAN, T. J. The Dielectric Properties of Water in Solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 9, p. 1452-1465, 1952.
- HAGHTALAB, A.; MAZLOUMI, S. H. A square-well equation of state for aqueous strong electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 285, n. 1-2, p. 96-104, 2009.
- HAGHTALAB, A.; VERA, J. H. A Nonrandom Factor Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte-Solutions. **Aiche Journal**, v. 34, n. 5, p. 803-813, 1988.
- HAGHTALAB, A.; VERA, J. H. Nonrandom Factor Model for Electrolyte-Solutions. **AIChE Journal**, v. 37, n. 1, p. 147-149, 1991.
- HAMER, W. J.; WU, Y.-C. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-valent Electrolytes in Water at 25[degree]C. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 1, n. 4, p. 1047-1100, 1972.
- HARNED, H. S.; MASON, C. M. The ionic activity coefficient product and dissociation of water in barium chloride solutions at 25 degrees. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 3112-3120, 1932.
- HARRIS, F. E.; OKONSKI, C. T. Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions at Microwave Frequencies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 61, n. 3, p. 310-319, 1957.
- HARVEY, A. H.; COPEMAN, T. W.; PRAUSNITZ, J. M. Explicit Approximations to the Mean Spherical Approximation for Electrolyte Systems with Unequal Ion Sizes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 22, p. 6432-6436, 1988.

- HASTED, J. B. **Aqueous dielectrics**. Chapman and Hall Distributed in the U.S.A. by Halsted Press, a division of J. Wiley & Sons, New York, London, 1973.
- HASTED, J. B.; ELSABEH, S. H. M. The Dielectric Properties of Water in Solutions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 49, n. 9, p. 1003-1011, 1953.
- HASTED, J. B.; RITSON, D. M.; COLLIE, C. H. Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions .1.2. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 1, p. 1-21, 1948.
- HASTED, J. B.; RODERICK, G. W. Dielectric Properties of Aqueous and Alcoholic Electrolytic Solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 29, n. 1, p. 17-26, 1958.
- HAYWARD, A. M.; PERMAN, E. P. Vapour pressure and heat of dilution.-Part VII. Vapour pressures of aqueous solutions of sodium hydroxide and of alcoholic solutions of calcium chloride. **Transactions of the Faraday Society**, v. 27, n. 0, p. 59-69, 1931.
- HELD, C. **Measuring and Modeling Thermodynamic Properties of Biological Solutions**. 2011. 175 (Ph.D.). Department of Biological and Chemical Engineering, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- HELD, C.; CAMERETTI, L. F.; SADOWSKI, G. Modeling aqueous electrolyte solutions - Part 1. Fully dissociated electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 270, n. 1-2, p. 87-96, 2008.
- HELD, C.; PRINZ, A.; WALLMEYER, V.; SADOWSKI, G. Measuring and modeling alcohol/salt systems. **Chemical Engineering Science**, v. 68, n. 1, p. 328-339, 2012.
- HELD, C.; RESCHKE, T.; MOHAMMAD, S.; LUZA, A.; SADOWSKI, G. ePC-SAFT revised. **Chemical Engineering Research and Design**, v. Aceito para publicação, 2014.
- HENDERSON, D. Perturbation-Theory, Ionic Fluids, and the Electric Double-Layer. **Advances in Chemistry Series**, n. 204, p. 47-71, 1983.
- HENDRIKS, E.; KONTOGEORGIS, G. M.; DOHRN, R.; DE HEMPTINNE, J. C.; ECONOMOU, I. G.; ZILNIK, L. F.; VESOVIC, V. Industrial Requirements for Thermodynamics and Transport Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 22, p. 11131-11141, 2010.
- HSU, H.-L.; WU, Y.-C.; LEE, L.-S. Vapor Pressures of Aqueous Solutions with Mixed Salts of NaCl + KBr and NaBr + KCl. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 3, p. 514-518, 2003.
- HUANG, J. Q.; LI, J. D.; GMEHLING, J. Prediction of solubilities of salts, osmotic coefficients and vapor-liquid equilibria for single and mixed solvent electrolyte systems using the LIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 275, n. 1, p. 8-20, 2009.

- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 11, p. 2284-2294, 1990.
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules - Extension to Fluid Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 8, p. 1994-2005, 1991.
- HUBERT, N.; GABES, Y.; BOURDET, J. B.; SCHUFFENECKER, L. Vapor-Pressure Measurements with a Nonisothermal Static Method between 293.15 and 363.15 K for Electrolyte-Solutions - Application to the H<sub>2</sub>O+NaCl System. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 40, n. 4, p. 891-894, 1995.
- HUGGINS, M. L. Solutions of Long Chain Compounds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 5, p. 440-440, 1941.
- HUTT, M. F. Program FROSEN. 2012. Disponível em: < <http://www.mikehutt.com/frosen.f> >. Acesso em: 30 de maio de 2012.
- INCHEKEL, R.; DE HEMPTINNE, J. C.; FURST, W. The simultaneous representation of dielectric constant, volume and activity coefficients using an electrolyte equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 271, n. 1-2, p. 19-27, 2008.
- IVETT, R. W.; DE VRIES, T. The lead amalgam-lead fluoride electrode and thermodynamic properties of aqueous sodium fluoride solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, p. 2821-2825, 1941.
- JI, X. Y.; ADIDHARMA, H. Ion-based SAFT2 to represent aqueous single- and multiple-salt solutions at 298.15 K. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 22, p. 7719-7728, 2006.
- JIN, G.; DONOHUE, M. D. An Equation of State for Electrolyte-Solutions .1. Aqueous Systems Containing Strong Electrolytes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 6, p. 1073-1084, 1988.
- JIN, G.; DONOHUE, M. D. An Equation of State for Electrolyte-Solutions .3. Aqueous-Solutions Containing Multiple Salts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 1, p. 240-248, 1991.
- JOUYBAN, A.; SOLTANPOUR, S.; CHAN, H. K. A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 269, n. 2, p. 353-360, 2004.
- KALAFATI, D. D.; RASSKAZOV, D. S.; PETROV, E. K. Experimental study of p,v,t – dependence of ethanol. **Teplotenergetika**, v. 638, p. 77–81 1967.
- KANGRO, W.; GROENEVELD, A. Konzentrierte wässrige Lösungen, I. **Zeitschrift für Physikalische Chemie (München)**, v. 32, n. 1-2, p. 110-126, 1962.

- KHOIROH, I.; LEE, M. J. Isothermal (vapour plus liquid) equilibrium for binary mixtures of polyethylene glycol mono-4-nonylphenyl ether (PEGNPE) with methanol, ethanol, or 2-propanol. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 10, p. 1417-1423, 2011.
- KIKIC, I.; FERMEGLIA, M.; RASMUSSEN, P. Unifac Prediction of Vapor-Liquid-Equilibria in Mixed-Solvent Salt Systems. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 11, p. 2775-2780, 1991.
- KIM, Y. S.; LEE, C. S. An electrolyte equation of state based on a hydrogen-bonding nonrandom lattice fluid model for concentrated electrolyte solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 15, p. 5102-5111, 2008.
- KOBELEV, A. V.; LILEEV, A. S.; LYASHCHENKO, A. K. Microwave dielectric properties of aqueous potassium iodide solutions as a function of temperature. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 652-659, 2011.
- KRESTOV, G. A.; KEMP, T. K. **Ionic solvation**. E. Horwood, 1994.
- KRUMGALZ, B. S.; MILLERO, F. J. Physicochemical Study of Dead-Sea Waters .2. Density-Measurements and Equation of State of Dead-Sea Waters at 1 Atm. **Marine Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 477-492, 1982.
- KUMAR, A. Densities and apparent molal volumes of aqueous potassium chloride-calcium chloride mixtures at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 31, n. 1, p. 21-23, 1986.
- KUMAR, A. Densities and excess volumes of aqueous potassium chloride-sodium bromide up to ionic strength of 4 mol kg<sup>-1</sup>. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 34, n. 4, p. 446-447, 1989a.
- KUMAR, A. The mixture densities and volumes of aqueous potassium chloride-magnesium chloride up to ionic strength of 4.5 mol kg<sup>-1</sup> and at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 34, n. 1, p. 87-89, 1989b.
- LANIER, R. D. Activity Coefficients of Sodium Chloride in Aqueous 3-Component Solutions by Cation-Sensitive Glass Electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 11, p. 3992-3998, 1965.
- LANNUNG, A. Steam pressure measurement in soluble solutions of alkali halogenides. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung a-Chemische Thermodynamik Kinetik Elektrochemie Eigenschaftslehre**, v. 170, n. 1/2, p. 134-144, 1934.
- LEE, B.-S.; KIM, K.-C. Modeling of aqueous electrolyte solutions based on perturbed-chain statistical associating fluid theory incorporated with primitive mean spherical approximation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 6, p. 1733-1747, 2009.
- LEE, D.; WISWALL, M. A Parallel Implementation of the Simplex Function Minimization Routine. **Computational Economics**, v. 30, n. 2, p. 171-187, 2007.

- LEE, L. L. **Molecular Thermodynamics of Electrolyte Solutions**. 1 ed., World Scientific, Singapore, 2008.
- LEI, Z.; WANG, H.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Influence of salt added to solvent on extractive distillation. **Chemical Engineering Journal**, v. 87, n. 2, p. 149-156, 2002.
- LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics**. 2 ed., McGraw-Hill, New York, 1961.
- LI, J. D.; POLKA, H. M.; GMEHLING, J. A G(E) Model for Single and Mixed-Solvent Electrolyte Systems .1. Model and Results for Strong Electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 89-114, 1994.
- LILICH, L. S.; ANIKIEVA, M. D. Davlenie Para V Sistemakh  $\text{CaX}_2\text{-Hx-H}_2\text{O}$ . **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 4, n. 11, p. 2630-2634, 1959.
- LILICH, L. S.; ANIKIEVA, M. D.; LOGINOV, A. A. Davlenie Parov Nad Rastvorami -  $\text{ZnCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  -  $\text{ZnBr}_2\text{-HBr-H}_2\text{O}$  -  $\text{ZnI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ . **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 6, n. 2, p. 447-452, 1961a.
- LILICH, L. S.; ANIKIEVA, M. D.; LOGINOV, A. A. Vapour Pressures over  $\text{ZnCl}_2$  -  $\text{HCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnBr}_2$  -  $\text{HBr}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZnI}_2$  -  $\text{HI}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  Solutions. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 225-228, 1961b.
- LILICH, L. S.; SMIRNOVA, R. S.; OKATOVA, A. I. Vapour Pressure of Water in the  $\text{HClO}_4$  -  $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  System. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 191-192, 1962.
- LIN, Y.; THOMSEN, K.; DE HEMPTINNE, J. C. Multicomponent equations of state for electrolytes. **Aiche Journal**, v. 53, n. 4, p. 989-1005, 2007.
- LISZI, J.; FELINGER, A.; KRISTOF, E. H. Static Relative Permittivity of Electrolyte-Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 9, p. 1191-1194, 1988.
- LOBO, V. M. M.; QUARESMA, J. L. **Handbook of electrolyte solutions**. Elsevier, Amsterdam ; New York, 1989.
- LOEHE, J. R.; DONOHUE, M. D. Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolyte systems. **Aiche Journal**, v. 43, n. 1, p. 180-195, 1997.
- LOGINOVA, D. V.; LILEEV, A. S.; LYASHCHENKO, A. K. Microwave dielectric properties of aqueous solutions of potassium and cesium fluorides. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 10, p. 1626-1633, 2006.
- LONG, G. M.; YAO, Y.; WANG, F. Q.; WANG, R. L. Isopiestic determination of activity coefficients of  $\text{LiCl}$  and  $\text{CaCl}_2$  in  $\text{LiCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system at 298.15K. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 15, n. 10, p. 956-960, 1999.
- MACÍAS-SALINAS, R.; AVENDAÑO-GÓMEZ, J. R.; GARCÍA-SÁNCHEZ, F.; DÍAZ-CRUZ, M. Thermodynamic Model for Aqueous Electrolyte Solutions with Partial

- Ionization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 25, p. 8589-8601, 2013.
- MALATESTA, F.; ZAMBONI, R. Activity and osmotic coefficients from the EMF of liquid membrane cells. VI-ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, and SrSO<sub>4</sub> in water at 25 degrees C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 791-815, 1997.
- MANOHAR, S.; PUCHALSKA, D.; ATKINSON, G. Pressure-volume-temperature properties of aqueous mixed electrolyte solutions: sodium chloride + barium chloride from 25 to 140.degree.C. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 39, n. 1, p. 150-154, 1994.
- MARCUS, Y. **Ion solvation**. Wiley, 1985.
- MARCUS, Y. Ionic-Radii in Aqueous-Solutions. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 8, p. 1475-1498, 1988.
- MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions .5. Gibbs Free-Energy of Hydration at 298.15-K. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 87, n. 18, p. 2995-2999, 1991.
- MARIBO-MOGENSEN, B.; KONTOTHEORGIS, G. M.; THOMSEN, K. Modeling of Dielectric Properties of Aqueous Salt Solutions with an Equation of State. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 36, p. 10523-10533, 2013.
- MARKOWITZ, M. M.; BORYTA, D. A. A Thermodynamic Approach to the Measurement of Hygroscopicity. Aqueous Vapor Pressure of Univariant, Binary Systems, and Hygroscopicity Potential. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 6, n. 1, p. 16-18, 1961.
- MASHOVETS, V. P.; BARON, N. M.; ZAVODNAYA, G. E. Vapor Pressure Over Congruently Melting Crystal Hydrates and Their Solutions. I. LiNO<sub>3</sub> - 3H<sub>2</sub>O and Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 6H<sub>2</sub>O. **Journal of Structural Chemistry USSR**, v. 7, n. 6, p. 770-773, 1966.
- MATTEDI, S.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Group contribution equation of state based on the lattice fluid theory: Alkane-alkanol systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 142, n. 1-2, p. 33-54, 1998.
- MCMILLAN, W. G.; MAYER, J. E. The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 13, n. 7, p. 276-305, 1945.
- MEISSNER, H. P. Prediction of Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Systems. In: (Ed.). **Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications**: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, v.133, 1980. cap. 25, p.495-511. (ACS Symposium Series). ISBN 0-8412-0569-8.
- MEISSNER, H. P.; KUSIK, C. L. Aqueous-Solutions of 2 or More Strong Electrolytes - Vapor-Pressures and Solubilities. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 12, n. 2, p. 205-208, 1973.

- MEISSNER, H. P.; KUSIK, C. L. Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. **AIChE Symposium Series**, v. 173, n. 74, p. 14-20, 1978.
- MEISSNER, H. P.; PEPPAS, N. A. Activity-Coefficients - Aqueous-Solutions of Polybasic Acids and Their Salts. **Aiche Journal**, v. 19, n. 4, p. 806-809, 1973.
- MEISSNER, H. P.; TESTER, J. W. Activity-Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous-Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 11, n. 1, p. 128-133, 1972.
- MEMARNEJAD, M.; DEHGHANI, M. R. A modified mean spherical approximation model for prediction of mean ionic activity coefficient in mixed electrolyte solution at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 322, p. 97-104, 2012.
- MICHELSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects**. Tie-Line Publications, 2007.
- MILLERO, F. J.; SOTOLONGO, S. PVT properties of concentrated aqueous electrolytes. 7. The volumes of mixing of the reciprocal salt pairs potassium chloride, potassium sulfate, sodium chloride, and sodium sulfate at 25.degree.C and I = 1.5 M. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 31, n. 4, p. 470-472, 1986.
- MONICA, M. D.; SENATORE, L. Solvated radius of ions in nonaqueous solvents. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 74, n. 1, p. 205-207, 1970.
- MORTAZAVI-MANESH, S.; TAGHIKHANI, V.; GHOTBI, C. A new model in correlating the activity coefficients of aqueous electrolyte solutions with ion pair formation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1-2, p. 313-319, 2007.
- MOSS, L. J. Subroutine SORTRX. 2013. Disponível em: <  
[http://www.nco.ncep.noaa.gov/pmb/codes/nwprod/sorc/cfs\\_atmos\\_fcst.fd/sortrx.f](http://www.nco.ncep.noaa.gov/pmb/codes/nwprod/sorc/cfs_atmos_fcst.fd/sortrx.f)>  
Acesso em: 1 de abril de 2013.
- MOUSA, A. H. N. Critical Properties, Heat of Vaporization and Vapor-Pressure of Ethanol from 20kPa to the Critical-Point. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 20, n. 6, p. 635-637, 1987.
- MYERS, J. A. **Thermodynamics of Electrolyte Solutions with a Helmholtz Energy Equation of State**. 2005. 395 (Ph.D.). Chemical Engineering, University of Delaware, Delaware.
- MYERS, J. A.; SANDLER, S. I.; WOOD, R. H. An equation of state for electrolyte solutions covering wide ranges of temperature, pressure, and composition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 13, p. 3282-3297, 2002.
- NASIRZADEH, K.; NEUEDER, R.; KUNZ, W. Vapor pressures and osmotic coefficients of aqueous LiOH solutions at temperatures ranging from 298.15 to 363.15 K. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 10, p. 3807-3814, 2005.

- NIKAM, P. S.; HASAN, M.; SHEWALE, R. P.; SAWANT, A. B. Limiting ionic partial molar volumes of Cs<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> in aqueous acetone at 298.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 32, n. 11, p. 987-995, 2003.
- NORTEMANN, K.; HILLAND, J.; KAATZE, U. Dielectric properties of aqueous NaCl solutions at microwave frequencies. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 37, p. 6864-6869, 1997.
- O'CONNELL, J. P.; HAILE, J. M. **Thermodynamics: Fundamentals for applications**. Cambridge University Press, New York, 2005.
- OAKES, C. S.; SIMONSON, J. M.; BODNAR, R. J. The system sodium chloride-calcium chloride-water. 2. Densities for ionic strengths 0.1-19.2 mol.cntdot.kg-1 at 298.15 and 308.15 and at 0.1 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 35, n. 3, p. 304-309, 1990.
- OHTAKI, H. Ionic solvation in aqueous and nonaqueous solutions. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 132, n. 11, p. 1237-1268, 2001.
- PADOVA, J.; SAAD, D.; ROSENZWEIG, D. Thermodynamics of Mixed Electrolyte-Solutions .10. Isopiestic Study of Quaternary System NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 25degreesc. **Journal of Solution Chemistry**, v. 6, n. 5, p. 309-325, 1977.
- PADOVA, J. I. Ionic Solvation in Nonaqueous and Mixed Solvents. In: CONWAY, B. E. e BOCKRIS, J. O. M. (Ed.). **Modern Aspects of Electrochemistry No. 7**: Springer US, 1972. cap. 1, p.1-82. ISBN 978-1-4684-3005-9.
- PAPAICONOMOU, N.; SIMONIN, J. P.; BERNARD, O.; KUNZ, W. MSA-NRTL model for the description of the thermodynamic properties of electrolyte solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 18, p. 4435-4443, 2002.
- PASZTOR, A. J.; CRISS, C. M. Apparent Molal Volumes and Heat-Capacities of Some 1-1 Electrolytes in Anhydrous Methanol at 25-Degrees-C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 27-44, 1978.
- PATIL, K. R.; TRIPATHI, A. D.; PATHAK, G.; KATTI, S. S. Thermodynamic Properties of Aqueous-Electrolyte Solutions .1. Vapor-Pressure of Aqueous-Solutions of LiCl, LiBr, and LiI. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 35, n. 2, p. 166-168, 1990.
- PATIL, K. R.; TRIPATHI, A. D.; PATHAK, G.; KATTI, S. S. Thermodynamic Properties of Aqueous-Electrolyte Solutions .2. Vapor-Pressure of Aqueous-Solutions of NaBr, NaI, KI, KBr, KI, RbCl, CsCl, CsBr, CsI, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub>, SrI<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, and BaBr<sub>2</sub>. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 36, n. 2, p. 225-230, 1991.
- PAULING, L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 49, p. 765-790, 1927.

- PEARCE, J. N.; BLACKMAN, L. E. The vapor pressures and activity coefficients of aqueous solutions of calcium and aluminum nitrates at 25(0). **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, n. 1, p. 24-27, 1935.
- PEARCE, J. N.; ECKSTROM, H. C. Vapor pressures and partial molal volumes of aqueous solutions of the alkali sulfates at 25 degrees. **Journal of the American Chemical Society**, v. 59, p. 2689-2691, 1937.
- PENG, D.; ROBINSON, D. B. New 2-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.
- PILLA, L. **Físico-Química**. 1 ed., LTC, Rio de Janeiro, 1980.
- PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 1, p. 29-32, 2004.
- PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes .1. Theoretical Basis and General Equations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 268-277, 1973.
- PITZER, K. S. Electrolytes - from Dilute-Solutions to Fused-Salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 9, p. 2902-2906, 1980.
- PLANCHE, H.; RENON, H. Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Non-Primitive Model of Interaction for Electrolyte-Solutions and Polar Substances. **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 25, p. 3924-3929, 1981.
- PLATFORD, R. F. Isopiestic measurements on the system water-sodium chloride-sulfuric acid disodium salt at 25.degree. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 13, n. 1, p. 46-48, 1968.
- PLATFORD, R. F. Thermodynamics of Mixed Salt Solutions - Excess Gibbs Energies of Mixing for 6 Ternary Systems Formed from Aqueous MgCl<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> at 25 Degrees C. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 3, n. 3, p. 319-324, 1971.
- POCZOPKO, S.; CHMARZYNSKI, A. Investigations on Vapor-Pressure of KNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Solutions at 25 Degreec. **Roczniki Chemii**, v. 49, n. 6, p. 1127-1133, 1975.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5th, McGraw-Hill, New York, 2001.
- PRAUSNITZ, J. M. Recent Modifications and Uses of Solubility Parameter Equation. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 61, n. 3, p. 1153-&, 1968.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. D. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3rd, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, N.J., 1999.

- PUCHKOV, L. V.; KUROCHKINA, V. V.; MATVEEVA, R. P. Vapor Pressure of Aqueous Solutions of Lithium, Sodium, and Potassium Sulfates at Temperatures up to 315 C. **Journal of Applied Chemistry of the USSR**, v. 50, n. 4, p. 911-911, 1977.
- RAMSAY, W.; YOUNG, S. Studien über verdampfung und dissociation. **Z.Phys.Chem.(Leipzig)** v. 1, p. 237-258 1887.
- RARD, J. A.; CLEGG, S. L.; PLATFORD, R. F. Thermodynamics of  $\{z\text{NaCl}+(1-z)\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ (aq) from  $T = 278.15$  K to  $T = 318.15$  K, and representation with an extended ion-interaction (Pitzer) model. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, n. 6, p. 967-1008, 2003.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **Aiche Journal**, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968.
- RICHARDSON, A. Determinations of vapour-pressures of alcohols and organic acids, and the relations existing between the vapour-pressures of the alcohols and organic acids. **J. Chem. Soc. London** v. 19, n. 761-776 1886.
- ROBINSON, R. A.; BOWER, V. E. Thermodynamics of Ternary System - Water-Sodium Chloride-Barium Chloride at 25 Degrees C. **Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry**, v. A 69, n. 1, p. 19-27, 1965.
- ROBINSON, R. A.; LIM, C. K.; ANG, K. P. The Osmotic and Activity Coefficients of Calcium, Strontium and Barium Perchlorate at 25-Degrees. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 20, p. 5130-5130, 1953.
- ROBINSON, R. A.; PLATFORD, R. F.; CHILDS, C. W. Thermodynamics of Aqueous Mixtures of Sodium Chloride, Potassium Chloride, Sodium Sulfate, and Potassium Sulfate at 25 degrees C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 167-172, 1972.
- ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. Tables of osmotic and activity coefficients of electrolytes in aqueous solution at 25[degree] C. **Transactions of the Faraday Society**, v. 45, n. 0, p. 612-624, 1949.
- ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. **Electrolyte solutions; The measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes**. 2 ed., Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
- ROBINSON, R. A.; WOOD, R. H.; REILLY, P. J. Calculation of Excess Gibbs Energies and Activity Coefficients from Isopiestic Measurements on Mixtures of Lithium and Sodium Salts. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 3, n. 4, p. 461-471, 1971.
- RODE, T. Vapor Pressure and Solubility at 25 [degree] C in Ternary Water Systems Formed by Chlorides and Sulfates of Sodium and Magnesium. **Izv. Sect. Fiz. Khim. Anal. Akad. Nauk SSSR**, v. 14, p. 395-409, 1941.
- RODIL, E.; ARCE, A.; WILCZEK-VERA, G.; VERA, J. H. Measurement of Ion Activity Coefficients in Aqueous Solutions of Mixed Electrolyte with a Common Ion:

- NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>, NaCl + KCl and NaBr + NaCl. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 6, p. 1958-1960, 2009.
- ROZMUS, J.; DE HEMPTINNE, J.-C.; GALINDO, A.; DUFAL, S.; MOUGIN, P. Modeling of Strong Electrolytes with ePPC-SAFT up to High Temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 29, p. 9979-9994, 2013.
- SALIMI, H. R.; TAGHIKHANI, V.; GHOTBI, C. Application of the GV-MSA model to the electrolyte solutions containing mixed salts and mixed solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 231, n. 1, p. 67-76, 2005.
- SANDER, B.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Calculation of Solid Liquid Equilibria in Aqueous-Solutions of Nitrate Salts Using an Extended UNIQUAC Equation. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 5, p. 1197-1202, 1986.
- SANTOS, J. P. L. **Equilíbrio de fases de misturas polares e iônicas via equação de estado baseada em modelo de rede**. 2010. 162 (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SANTOS, J. P. L.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Vapor-liquid equilibrium calculations for refrigerant mixtures with the Mattedi-Tavares-Castier EOS. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 2, p. 133-139, 2010.
- SANTOS, J. P. L.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Vapor-Liquid Equilibrium Calculations of Aqueous and Nonaqueous Binary Systems Using the Mattedi-Tavares-Castier Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 1, p. 102-110, 2011.
- SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H. Extension of Unifac to High-Pressures and Temperatures by the Use of a Cubic Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 7, p. 1049-1055, 1989.
- SHIAH, I. M.; TSENG, H. C. Experimental and theoretical determination of vapor pressures of NaCl-KCl, NaBr-KBr and NaCl-CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions at 298 to 343 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 124, n. 1-2, p. 235-249, 1996.
- SHIRKE, R. M.; CHAUDHARI, A.; MORE, N. M.; PATIL, P. B. Dielectric measurements on methyl acetate plus alcohol mixtures at (288, 298, 308, and 318) K using the time domain technique. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, n. 5, p. 917-919, 2000.
- SIMONIN, J. P.; BLUM, L.; TURQ, P. Real ionic solutions in the mean spherical approximation .1. Simple salts in the primitive model. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 18, p. 7704-7709, 1996.
- SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-&, 1972.

- STOKES, R. H. A Thermodynamic Study of Bivalent Metal Halides in Aqueous Solution .17. Revision of Data for All 2-1 and 1-2 Electrolytes at 25-Degrees, and Discussion of Results. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, n. 5, p. 295-307, 1948.
- TAKENAKA, N.; TAKEMURA, T.; SAKURAI, M. Partial Molal Volumes of Uni-Univalent Electrolytes in Methanol Plus Water .2. Sodium-Bromide and Potassium-Bromide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 39, n. 4, p. 796-801, 1994a.
- TAKENAKA, N.; TAKEMURA, T.; SAKURAI, M. Partial Molal Volumes of Uni-Univalent Electrolytes in Methanol Plus Water .3. Sodium-Iodide and Potassium-Iodide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 39, n. 4, p. 802-807, 1994b.
- TAKENAKA, N.; TAKEMURA, T.; SAKURAI, M. Partial Molar Volumes of Uni-Univalent Electrolytes in Methanol Plus Water .1. Lithium-Chloride, Sodium-Chloride, and Potassium-Chloride. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 39, n. 2, p. 207-213, 1994c.
- TAMMANN, G. Die Dampftensionen der Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)**, v. 2, p. 42-47, 1888.
- TAN, S. P.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Statistical associating fluid theory coupled with restricted primitive model to represent aqueous strong electrolytes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4442-4452, 2005.
- TAN, S. P.; JI, X. Y.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Statistical associating fluid theory coupled with restrictive primitive model extended to bivalent ions. SAFT2: 1. Single salt plus water solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16694-16699, 2006.
- TAVARES, F. W. **Modelo Termodinâmico Semi-Empírico Aplicado a equilíbrio Líquido-Vapor e Adsorção de Misturas Gasosas**. 1992. Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- TORRES-ARENAS, J.; SIMONIN, J.-P.; BERNARD, O.; RUAS, A.; MOISY, P. Thermodynamics of Binary and Ternary Solutions of Multivalent Electrolytes with Formation of 1:1 and 1:2 Complexes, within the Mean Spherical Approximation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 4, p. 1937-1946, 2010.
- VASLOW, F. Apparent Molal Volumes of Alkali Metal Chlorides in Aqueous Solution and Evidence for Salt-Induced Structure Transitions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 70, n. 7, p. 2286-2294, 1966.
- VIMALCHAND, P. **Thermodynamics of Multi-Polar Molecules: The Perturbated-Anisotropic-Chain Theory**. 1986. (Ph.D.). The Johns Hopkins University, Baltimore.
- VIMALCHAND, P.; DONOHUE, M. D. Thermodynamics of Quadrupolar Molecules - the Perturbed-Anisotropic-Chain Theory. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 24, n. 2, p. 246-257, 1985.

- WAGNER, W.; PRUSS, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 31, n. 2, p. 387-535, 2002.
- WANG, P. M.; ANDERKO, A. Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 186, n. 1-2, p. 103-122, 2001.
- WASHBURN, E. W.; WEST, C. J.; DORSEY, N. E.; NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.); INTERNATIONAL RESEARCH COUNCIL.; NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES (U.S.); KNOVEL (FIRM). **International critical tables of numerical data, physics, chemistry, and technology**. Knovel scientific and engineering databases. Norwich, N.Y.: Knovel,; 7 v. p. 2003.
- WAWER, J.; KRAKOWIAK, J.; GRZYBKOWSKI, W. Apparent molar volumes, expansibilities, and isentropic compressibilities of selected electrolytes in methanol. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 8, p. 1193-1199, 2008.
- WEI, Y. Z.; CHIANG, P.; SRIDHAR, S. Ion Size Effects on the Dynamic and Static Dielectric-Properties of Aqueous Alkali Solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 6, p. 4569-4573, 1992.
- WEI, Y. Z.; SRIDHAR, S. Dielectric-Spectroscopy up to 20 Ghz of LiCl/H<sub>2</sub>O Solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 2, p. 923-928, 1990.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces .1. Statistical Thermodynamics. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, n. 1-2, p. 19-34, 1984.
- WHITE, W. M. **Geochemistry**. Wiley, 2013.
- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium .11. New Expression for Excess Free Energy of Mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127-&, 1964.
- WINSOR, P.; COLE, R. H. Dielectric-Properties of Electrolyte-Solutions .1. Sodium-Iodide in 7 Solvents at Various Temperatures. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 13, p. 2486-2490, 1982a.
- WINSOR, P.; COLE, R. H. Dielectric-Properties of Electrolyte-Solutions .2. Alkali-Halides in Methanol. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 13, p. 2491-2494, 1982b.
- WOLYNES, P. G. Dynamics of Electrolyte-Solutions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 31, p. 345-376, 1980.
- WRIGHT, M. R. **An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions**. 1 ed., Wiley, 2007.
- WU, J. Z.; PRAUSNITZ, J. M. Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water, and salt: An extended Peng-Robinson equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 5, p. 1634-1643, 1998.
- WU, Y. C.; RUSH, R. M.; SCATCHAR, G. Osmotic and Activity Coefficients for Binary Mixtures of Sodium Chloride, Sodium Sulfate, Magnesium Sulfate, and Magnesium

- Chloride in Water at 25 Degrees .2. Isopiestic and Electromotive Force Measurements on 2 Systems without Common Ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n. 6, p. 2047-2053, 1969.
- YAKIMOV, M. A.; MISHIN, V. Y. Heterogeneous Equilibria in Ternary Systems of the Type Univalent Metal Nitrate - Nitric Acid - Water. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 555-559, 1967.
- YAN, W. D.; ZHANG, R.; HAN, S. J. Thermodynamic properties of the ternary system potassium bromide plus lithium bromide plus water at 25 degrees C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 30, n. 2, p. 193-200, 2001.
- YE, S.; XANS, P.; LAGOURETTE, B. Modification of the Pitzer Model to Calculate the Mean Activity-Coefficients of Electrolytes in a Water-Alcohol Mixed-Solvent Solution. **Journal of Solution Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1301-1315, 1994.
- YOUNG, S. The vapour-pressures, specific volumes, heats of vaporization, and critical constants of thirty pure substances. **Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.**, v. 522, p. 374-443, 1909.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; JAHANBIN-SARDROODI, J. Isopiestic determination of osmotic coefficients and evaluation of vapor pressures for electrolyte solutions of some lithium salts in ethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 166, n. 2, p. 207-223, 1999.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; JAHANBIN-SARDROODI, J. Measurement and correlation of osmotic coefficients and evaluation of vapor pressures for solutions of CaCl<sub>2</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in ethanol at 298 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 172, n. 2, p. 221-235, 2000.
- ZEMAITIS, J. F. **Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics : theory & application**. Design Institute for Physical Property Data sponsored by the American Institute of Chemical Engineers, New York, N.Y., 1986.
- ZENG, Y. P.; WANG, C. F.; ZHANG, X. B.; JU, S. G. Solvation structure and dynamics of Li<sup>+</sup> ion in liquid water, methanol and ethanol: A comparison study. **Chemical Physics**, v. 433, p. 89-97, 2014.
- ZERRES, H.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Phase-Equilibria in Aqueous-Organic Systems with Salt. **Aiche Journal**, v. 40, n. 4, p. 676-691, 1994.
- ZIPP, A. P. Solvation Numbers in Non-Aqueous Solvents. **Journal of Physical Chemistry**, v. 78, n. 5, p. 556-557, 1974.
- ZUBER, A. **Modelagem de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas aquosas pela equação de estado electrolattice**. 2012. 177 Dissertação de Mestrado (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

- ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; CASTIER, M. Thermodynamic properties of aqueous solutions of single and multiple salts using the Q-electrolattice equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 268-280, 2014.
- ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; MATHEW, R.; SANTOS, J. P. L.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Thermodynamic Properties of 1:1 Salt Aqueous Solutions with the Electrolattice Equation of State. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 255-270, 2013.
- ZUO, J. Y. X.; ZHANG, D.; FURST, W. Predicting LLE in mixed-solvent electrolyte systems by an electrolyte EOS. **Aiche Journal**, v. 46, n. 11, p. 2318-2329, 2000.
- ZUO, Y. X.; FURST, W. Prediction of vapor pressure for nonaqueous electrolyte solutions using an electrolyte equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 138, n. 1-2, p. 87-104, 1997.

## ANEXO A

### Dedução da Equação de Born

O modelo de Born contabiliza a energia da solvatação de um íon em um meio dielétrico. Para isso, deve-se levar em consideração a variação da energia resultante da transferência de um íon esférico rígido do vácuo a um meio dielétrico contínuo, como permissividade  $\varepsilon$ . O modelo de Born pode ser calculado utilizando-se um caminho termodinâmico, semelhante àquele apresentado na Figura 3.1. Inicialmente os íons carregados, possuem comportamento hipotético de gás ideal, cuja interação entre as espécies é nula (Estado 1). Posteriormente, os íons são descarregados, obtendo-se esferas rígidas no vácuo (Estado 2). Na sequência, as esferas rígidas neutras são transferidas a um meio dielétrico contínuo (Estado 3). Na passagem entre os estados 2-3, o trabalho requerido é nulo, uma vez que a utilização de um meio dielétrico não tem efeito em sistemas apolares descarregados. A etapa final do caminho termodinâmico considera a recarga das esferas no meio dielétrico (Estado 4).

Considerando-se que a força existente entre duas cargas,  $q_i$  e  $q_j$ , separadas por uma distância  $r$  é dada pela seguinte equação:

$$F(r) = \frac{q_i q_j}{(4\pi\varepsilon_0)Dr^2} \quad (\text{A.1})$$

O trabalho necessário para uma carga  $j$  do infinito a uma distância  $a$  da carga  $i$  é dado por:

$$w = -\int_{\infty}^a F(x)dx = -\int_{\infty}^a \frac{q_i q_j}{(4\pi\varepsilon_0)Dx^2} dx = \frac{q_i q_j}{(4\pi\varepsilon_0)D} \frac{1}{a} \quad (\text{A.2})$$

Assumindo-se  $q_j$  como sendo uma carga infinitesimal  $dq$ ,  $a$  como sendo  $\sigma_i/2$ , em que  $\sigma_i$  corresponde ao diâmetro da carga esférica  $i$ , e  $q_i = q$ , pode-se obter que o trabalho infinitesimal  $dw$  do aumento da carga  $q$  em  $dq$  é:

$$dw = \frac{q dq}{(4\pi\varepsilon_0)D} \frac{2}{\sigma_i} \quad (\text{A.3})$$

Desta maneira, o trabalho necessário para se carregar a esfera  $i$  é:

$$w = \int dw = \int_0^{q_i} \frac{q dq}{(4\pi\epsilon_0)D \sigma_i} \frac{2}{\sigma_i(4\pi\epsilon_0)D} = \frac{2}{\sigma_i(4\pi\epsilon_0)D} \int_0^{q_i} q dq = \frac{2}{\sigma_i(4\pi\epsilon_0)D} \frac{q_i^2}{2} = \frac{q_i^2}{\sigma_i(4\pi\epsilon_0)D} \quad (\text{A.4})$$

A Eq. (A.4) representa o trabalho necessário para se carregar uma única esfera. Para se contabilizar o trabalho de carga de todos os íons, faz-se:

$$W^{\text{carga}} = \sum_i^{\text{ions}} n_i w_i = \sum_i^{\text{ions}} n_i \frac{q_i^2}{\sigma_i(4\pi\epsilon_0)D} = \sum_i^{\text{ions}} n_i \frac{Z_i^2 e^2}{\sigma_i(4\pi\epsilon_0)D} \quad (\text{A.5})$$

Para o caso de  $D = 1$ , correspondente ao vácuo, pode-se obter que o trabalho de carga dos íons no vácuo, cujo valor é negativo ao trabalho de descarga dos íons no vácuo. Desta forma:

$$W^{\text{descarga}} = - \sum_i^{\text{ions}} \frac{n_i Z_i^2 e^2}{\sigma_i(4\pi\epsilon_0)} \quad (\text{A.6})$$

O trabalho total correspondente ao caminho termodinâmico de Born é dado por:

$$W^{\text{total}} = W^{\text{carga}} + W^{\text{descarga}} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (\text{A.7})$$

Com base na primeira lei da termodinâmica, e como não há transferência de calor, pode-se afirmar que o trabalho total obtido neste ciclo é equivalente à variação da energia interna, *i.e.*,  $W^{\text{total}} = \Delta U_{1-4}$ . Como o trabalho é independente da temperatura, pressão e volume, a variação da energia interna é a mesma que a variação da energia de Helmholtz. Generalizando-se para um mol de íons, obtém-se:

$$\Delta A^{\text{Born}} = - \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (\text{A.8})$$

## ANEXO B

### Código Computacional do Modelo Q-electrolattice

O código computacional do modelo Q-electrolattice foi elaborado utilizando-se o programa *Mathematica*<sup>®</sup> e a ferramenta *Thermath*, a qual permite a geração automática e completa de diferentes rotinas, sejam elas em sintaxe aplicada ao Visual Basic, Fortran ou Matlab. Em grande parte deste trabalho, a computação paralela foi necessária. Devido a esta característica, os códigos apresentados a seguir exibem exclusivamente as rotinas em Fortran. Entretanto, tanto os códigos em outras linguagens, quanto o pacote de equações *XSEOS*, são livres e estão disponíveis mediante solicitação<sup>XXI</sup>.

---

<sup>XXI</sup> Para solicitar uma cópia dos arquivos, entrar em contato via e-mail com Prof. Marcelo Castier (marcelo.castier@qatar.tamu.edu) ou André Zuber (andrezuber23@gmail.com).

## B.1. Código referente à equação de estado Q-electrolattice

```
(* Lattice fluid EOS *)

(* Load Thermath before running this file *)

lissub={Log[a_!]->(a*Log[a]-a),
  n[i_]->x[i]*nt,
  M->nt*rr*vred,vred->v/vcmp};

(* art0 is the athermal molar Helmholtz free energy divided by RT.
  It will be manipulated in a series of steps in order to be
  simplified. *)

art0=Simplify[
-Sum[x[i]*Log[ff[i,t]],{i,1,nc}]
Log[M]*Sum[xlcomp[i]*x[i],{i,1,nc}]
(1/nt)*
(Sum[Log[(n[i]!)],{i,1,nc}] +
Log[(M-rr*nt)!]+(zc/2-1)*Log[M]-
zc/2*Log[(M+nt*(-rr+qq)!)]
//.lissub] //.rule1 //.rule2;
art1=art0 //. (nt*a_+nt*b_->(nt*(a+b))) //
rule1 //.rule2
Unprotect[Plus];
Unprotect[Log];
Log[b_]+Log[c_]=.
Protect[Plus];
Protect[Log];
art2=art1 //.Log[nt*a_]->(Log[nt]+Log[a]) //
rule1 //.rule2
art3=art2 //.rule1 //.rule2;
art3a=art3 //.Log[nt]□lognt;
art4=Collect[Collect[art3a,vcmp],lognt] //.rule1 //.rule2;
(*
  Use the definition of rr, qq and xlcomp[i]
  to eliminate the following term which
  is identically equal to zero.
*)
art5=art4 //. (1-rr+(-qq+rr)*zc/2-
Sum[x[i]*xlcomp[i],{i,1,nc}])>0 //rule1 //.rule2;
art6=art5 //
Log[a_*b_^c_]->Log[a]+c*Log[b] //rule1 //.rule2;
art7=art6 //.ff[i_,t_]->1 //
Sum[x[i]*xlcomp[i],{i,1,nc}]->xl //rule1 //.rule2;
artathermal=Simplify[Collect[art7,v] //
rule1 //.rule2 //.rule4] //.rule4;
Clear[art1,art2,art3,art3a,art4,art5,art6,art7]

(=====
=====
artp1 is the first residual part of the molar
Helmholtz free energy divided by RT.

It will be manipulated in a series of steps
in order to be simplified. *)

art0p1=psi*(Log[vred-1+(qq/rr)]*Sum[x[i]*
Sum[xni[i,ia]*qgru[ia],{ia,1,na}],{i,1,nc}]) //vred->v/vcmp
//.lissub //.rule1 //.rule2;

art1p1=art0p1 //. (nt*a_+nt*b_->(nt*(a+b)));

art2p1=art1p1 //.Log[nt*a_]->(Log[nt]+Log[a]);

artp1=art2p1 //.rule1 //.rule2;

(*
=====
=====
artp2 is the second part residual part of the molar
Helmholtz free energy divided by RT.

It will be manipulated in a series of steps
in order to be simplified. *)

art0p2=-psi*(Sum[x[i]*Sum[xni[i,ia]*qgru[ia]*
Log[vred-1+qq/rr*gamma[ia]],{ia,1,na}],
{i,1,nc}]) //vred->v/vcmp //.lissub //.rule1 //.rule2
art1p2=art0p2 //. (nt*a_+nt*b_->(nt*(a+b))) //
rule1 //.rule2;

art2p2=art1p2 //.Log[nt*a_]->(Log[nt]+Log[a]) //rule1 //.rule2 ;

artp2=art2p2 //.rule1 //.rule2;

asemsart=Simplify[-
alfaeos^2/(4*Pi)*bigl*Sum[x[jmsa]*(zchg[jmsa])^2/(1+bigl*sigch[
jmsa]),{jmsa,1,nc}]+bigl^3*v/(3*Pi*rnv)] //.rule1//.rule2 //.rule3
//.rule4;

(* The sum of the change in Helmholtz energy (divided by RT) to
discharge an ion in vacuum and charge it in a dielectric solvent,as
given by the Born model,is *)

deltaabornt=-1/(r*t)*rnv*elecch^2/(4*Pi*eps0)*(1-
1/dielec)*Sum[x[i]*(zchg[i])^2/sigch[i],{i,1,nc}];
timeinterval$=600;
bridgman[t,v,2];
deplis2={rr,{x}},
{qq,{x}},
{xl,{x}},{sigmix,{x}},
{vcmp,{x}},
{gamma,{x}},{dielec,{t,v,x}},{alfaeos,{t,v,x}},{bigl,{t,v,x}},{bigl
0,{t,v,x}},{kappa,{t,v,x}}};
{deplis,deplis2}=updatedeplis[deplis,deplis2];
art=Simplify[artathermal+artp1+artp2+asemsart+deltaabornt]//.r
ule1 //.rule2 //.rule3 //.rule4;
p=-r*t*D[art,v,NonConstants□deplis] //.rule1 //.rule2//.rule3
//.rule4;

(* Derivadas da Pressão de Espalhamento com relação a
área molar *)
dpdv=D[p,v,NonConstants□deplis] //.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;

(* Derivada da Pressão de Espalhamento com relação a
densidade *)
dpdrho=-v^2*(dpdv) //.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;

(* Derivada segunda da Pressão de Espalhamento com
relação a área molar *)
d2pdv2=D[dpdv,v,NonConstants□deplis]
//.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;

(* Derivada segunda da Pressão de Espalhamento com
relação a densidade *)
d2pdrho2=(v^3*(2*dpdv+v*d2pdv2)
//.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;
d3pdrho3=(-
v^2*(D[d2pdrho2,v,NonConstants□deplis]))//.rule1//.rule2//.rule4;
chempotrt=(art+Dmult[art,1,V,v])//.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;
chempotrtk0=chempotrt/.k$1□k$0;

(* For a demonstration of the formula below, see Mattedi et al.,
D.Sc. thesis,
University of Rio de Janeiro, Appendix A, equation (A .40). *)
Infik0=(chempotrtk0-Log[x[k$0]]-Log[p]+Log[(r*t)/vcell])
//.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;
Infii=Infik0;
Infmix=Sum[x[k$0]*Infik0,{k$0,1,nc}]/.rule1//.rule2//.rule3//.rul
e4;
hrrt=(-t*Dchain[Infimix,t,p,v])//.rule1//.rule2 //.rule3//.rule4;
srr=(hrrt-Infimix)//.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;
Infug=chempotrtk0;

(* derivative of In fii with respect to mole numbers
at constant temperature and pressure *)

dlnfidnjatp=Dmult[Infii,1,p,v] //.rule1 //rule2 //rule3 //rule4;
dlnfidpattn=(D[Infii,v,NonConstants□deplis]/dpdv)
//.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;
ndvdniatp=-(nD[p,1]/dpdv)//.rule1//.rule2//.rule3 //rule4;
dvdtatp=-(D[p,t,NonConstants□deplis]/dpdv) //.rule4;
dlnfidnt=Dchain[Infii,t,p,v]//.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;
dpdt=D[p,t,NonConstants□deplis]//.rule1//.rule2//.rule3//.rule4;

(* cpr is possibly too complicated: after two or three days of
computations, Mathematica could not finish analyzing this
expression *)

cpr=0;
expressions={p,dpdrho,d2pdrho2,d3pdrho3,
Infimix,Infii,dlnfidpattn,dlnfidnjatp,ndvdniatp,dlnfidnt,dvdtatp,hrrt,sr
r,cpr,dpdt};
analyzedexpressions=ordeq[expressions,{},deplis2];

Starting...

Flag values
$whichpattern 2
$checks 1

You may wish to keep the following
information for later use

Variable: alfaeos
```

Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: bigl  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: dielec  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$1alfaeos  
Affected outputs: {5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13}

Variable: d\$1bigl  
Affected outputs: {5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13}

Variable: d\$1dielec  
Affected outputs: {5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13}

Variable: d\$1d\$alfaeos\$v  
Affected outputs: {8, 9}

Variable: d\$1d\$bigl\$v  
Affected outputs: {8, 9}

Variable: d\$1d\$dielec\$v  
Affected outputs: {8, 9}

Variable: d\$1gama  
Affected outputs: {5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13}

Variable: d\$1qq  
Affected outputs: {5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13}

Variable: d\$1rr  
Affected outputs: {5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13}

Variable: d\$1vcmp  
Affected outputs: {5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13}

Variable: d\$1xl  
Affected outputs: {5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13}

Variable: d\$2alfaeos  
Affected outputs: {8}

Variable: d\$2bigl  
Affected outputs: {8}

Variable: d\$2dielec  
Affected outputs: {8}

Variable: d\$2gama  
Affected outputs: {8}

Variable: d\$2qq  
Affected outputs: {8}

Variable: d\$2rr  
Affected outputs: {8}

Variable: d\$2vcmp  
Affected outputs: {8}

Variable: d\$2xl  
Affected outputs: {8}

Variable: d\$alfaeos\$t  
Affected outputs: {10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$alfaeos\$v  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$bigl\$t  
Affected outputs: {10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$bigl\$v  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$dielec\$t  
Affected outputs: {10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$dielec\$v  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$d\$1alfaeos\$t  
Affected outputs: {10, 12, 13}

Variable: d\$d\$1alfaeos\$v  
Affected outputs: {7, 8, 10, 12, 13}

Variable: d\$d\$1bigl\$t  
Affected outputs: {10, 12, 13}

Variable: d\$d\$1bigl\$v  
Affected outputs: {7, 8, 10, 12, 13}

Variable: d\$d\$1dielec\$t

Affected outputs: {10, 12, 13}

Variable: d\$d\$1dielec\$v  
Affected outputs: {7, 8, 10, 12, 13}

Variable: d\$d\$1gama\$t  
Affected outputs: {10, 12, 13}

Variable: d\$d\$alfaeos\$v\$t  
Affected outputs: {10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$d\$alfaeos\$v\$v  
Affected outputs: {2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13}

Variable: d\$d\$bigl\$v\$t  
Affected outputs: {10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$d\$bigl\$v\$v  
Affected outputs: {2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13}

Variable: d\$d\$dielec\$v\$t  
Affected outputs: {10, 11, 12, 13, 15}

Variable: d\$d\$dielec\$v\$v  
Affected outputs: {2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13}

Variable: d\$d\$d\$alfaeos\$v\$v\$v  
Affected outputs: {3, 4}

Variable: d\$d\$d\$bigl\$v\$v\$v  
Affected outputs: {3, 4}

Variable: d\$d\$d\$dielec\$v\$v\$v  
Affected outputs: {3, 4}

Variable: d\$d\$d\$d\$alfaeos\$v\$v\$v\$v  
Affected outputs: {4}

Variable: d\$d\$d\$d\$bigl\$v\$v\$v\$v  
Affected outputs: {4}

Variable: d\$d\$d\$d\$dielec\$v\$v\$v\$v  
Affected outputs: {4}

Variable: d\$gama\$t  
Affected outputs: {10, 11, 12, 13, 15}

Variable: gama  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: qq  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: rr  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: vcmp  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Variable: xl  
Affected outputs: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15}

Expanding the expressions: Start  
No. of expressions to be analyzed: 15  
No. of expressions to be analyzed: 14  
No. of expressions to be analyzed: 13  
No. of expressions to be analyzed: 12  
No. of expressions to be analyzed: 11  
No. of expressions to be analyzed: 10  
No. of expressions to be analyzed: 9  
No. of expressions to be analyzed: 8  
No. of expressions to be analyzed: 7  
No. of expressions to be analyzed: 6  
No. of expressions to be analyzed: 5  
No. of expressions to be analyzed: 4  
No. of expressions to be analyzed: 3  
No. of expressions to be analyzed: 2  
No. of expressions to be analyzed: 1  
Expanding the expressions: Ready

Identification of subexpressions: Start  
Countdown may have jumps; no need to worry  
No. of terms to be analyzed: 3744  
Identification of subexpressions: Ready

Recursive collection of subexpressions: Start  
Countdown may have jumps; no need to worry  
No. of terms to be analyzed: 4095  
No. of terms to be analyzed: 4017  
No. of terms to be analyzed: 3987  
No. of terms to be analyzed: 3962  
No. of terms to be analyzed: 3938  
No. of terms to be analyzed: 3914  
No. of terms to be analyzed: 3890  
No. of terms to be analyzed: 3854

No. of terms to be analyzed: 3834  
 No. of terms to be analyzed: 3800  
 No. of terms to be analyzed: 3775  
 No. of terms to be analyzed: 3716  
 No. of terms to be analyzed: 3683  
 No. of terms to be analyzed: 3659  
 No. of terms to be analyzed: 3634  
 No. of terms to be analyzed: 3616  
 No. of terms to be analyzed: 3599  
 No. of terms to be analyzed: 3566  
 No. of terms to be analyzed: 3538  
 No. of terms to be analyzed: 3509  
 No. of terms to be analyzed: 3471  
 No. of terms to be analyzed: 3432  
 No. of terms to be analyzed: 3380  
 No. of terms to be analyzed: 3352  
 No. of terms to be analyzed: 3328  
 No. of terms to be analyzed: 3301  
 No. of terms to be analyzed: 3273  
 No. of terms to be analyzed: 3230  
 No. of terms to be analyzed: 3184  
 No. of terms to be analyzed: 3150  
 No. of terms to be analyzed: 3122  
 No. of terms to be analyzed: 3097  
 No. of terms to be analyzed: 3065  
 No. of terms to be analyzed: 3028  
 No. of terms to be analyzed: 2978  
 No. of terms to be analyzed: 2932  
 No. of terms to be analyzed: 2899  
 No. of terms to be analyzed: 2853  
 No. of terms to be analyzed: 2823  
 No. of terms to be analyzed: 2793  
 No. of terms to be analyzed: 2727  
 No. of terms to be analyzed: 2544  
 No. of terms to be analyzed: 2337  
 No. of terms to be analyzed: 2164  
 No. of terms to be analyzed: 1527  
 Recursive collection of subexpressions: Ready

Lexical analysis of indexed expressions: Start  
 Lexical analysis of indexed expressions: Ready

Finding dependencies of output variables: Start  
 Finding dependencies of output variables: Ready

Creating left hand side of expressions: Start  
 Creating left hand side of expressions: Ready

You may wish to keep the following  
 information for later use

Variables that affect output number: 1  
 {alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq,

r, mnav, rr, sigch, t, v, vcmp, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 2  
 {alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$, d\$d\$dielec\$,

elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r, mnav, rr, sigch, t, v, vcmp, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 3  
 {alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$, d\$d\$dielec\$,

d\$d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq,

r, mnav, rr, sigch, t, v, vcmp, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 4  
 {alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$, d\$d\$dielec\$,

d\$d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$d\$dielec\$,

d\$d\$d\$d\$dielec\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r, mnav, rr, sigch, t, v, vcmp, x,

xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 5  
 {alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$gama\$, d\$1q, d\$1rr, d\$1vcmp, d\$1xl, d\$alfaeos\$,

d\$bigl\$, d\$dielec\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r, mnav, rr, sigch, t, v, vcml,

vcmp, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 6

{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$gama\$, d\$1q, d\$1rr, d\$1vcmp, d\$1xl, d\$alfaeos\$,

d\$bigl\$, d\$dielec\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r, mnav, rr, sigch, t, v, vcml,

vcmp, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 7

{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$gama\$, d\$1q, d\$1rr, d\$1vcmp, d\$1xl, d\$alfaeos\$,

d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$d\$bigl\$,

d\$d\$d\$dielec\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r, mnav, rr, sigch, t, v, vcml, x, xl,

xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 8

{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$1d\$alfaeos\$, d\$1d\$bigl\$, d\$1d\$dielec\$,

d\$1gama, d\$1q, d\$1rr, d\$1vcmp, d\$1xl, d\$2alfaeos, d\$2bigl, d\$2dielec, d\$2gama, d\$2q, d\$2rr, d\$2vcml,

d\$2xl, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$alfaeos\$,

d\$d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$alfaeos\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r, mnav, rr, sigch, t, v,

vcml, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 9

{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$1d\$alfaeos\$, d\$1d\$bigl\$, d\$1d\$dielec\$,

d\$1gama, d\$1q, d\$1rr, d\$1vcml, d\$1xl, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$,

d\$d\$d\$dielec\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r, mnav, rr, sigch, t, v, vcml, x, xl,

xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 10

{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$1gama\$, d\$1q, d\$1rr, d\$1vcml, d\$1xl, d\$alfaeos\$,

d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$,

d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$gama\$, d\$d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$d\$bigl\$,

d\$d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$gama\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r,

mnav, rr, sigch, t, v, vcml, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 11

{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$dielec\$,

d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$, d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$gama\$,

elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r, mnav, rr, sigch, t, v, vcml, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 12

{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$1q, d\$1rr, d\$1vcml, d\$1xl, d\$alfaeos\$,

d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$,

d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$gama\$, d\$d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$d\$bigl\$,

d\$d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$gama\$, elecch, eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r,

mnav, rr, sigch, t, v, vcml, x, xl, xni, zc, zchg}

Variables that affect output number: 13

{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$1q, d\$1rr, d\$1vcml, d\$1xl, d\$alfaeos\$,

d\$alfaeos\$, d\$bigl\$, d\$bigl\$, d\$dielec\$, d\$dielec\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$bigl\$,

d\$d\$bigl\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$dielec\$, d\$d\$d\$gama\$, d\$d\$d\$alfaeos\$, d\$d\$d\$bigl\$,

```
d$d$bigl$v$v, d$d$dielec$v$v, d$d$dielec$v$v, d$gama$t, elecch,
eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq, r,
```

```
rnav, rr, sigch, t, v, vcell, vcmp, x, xl, xni, zc, zchg}
```

Variables that affect output number: 14  
{}

Variables that affect output number: 15  
{alfaeos, bigl, dielec, d\$alfaeos\$t, d\$alfaeos\$v, d\$bigl\$t, d\$bigl\$v, d\$dielec\$t, d\$dielec\$v,

```
d$d$alfaeos$v$t, d$d$bigl$v$t, d$d$dielec$v$t, d$gama$t, elecch,
eps0, gama, na, nc, Pi, psi, qgru, qq,
```

```
r, rnav, rr, sigch, t, v, vcmp, x, xl, xni, zc, zchg}
```

Checking hierarchy: Start  
Checking hierarchy: Ready

Checks on intermediate variables: Start  
Checks on intermediate variables: Ready

Build list for symmetry analysis: Start  
Build list for symmetry analysis: Ready

End of procedure ordeq

```
createroutine[electrolattice,analyzedexpressions]
```

```
C
C This subroutine (or set of subroutines)
C was created using Thermath.
```

```
C
C Version date: May 7, 2007
```

```
C
C Thermath is a Mathematica package for the
C automatic implementation of thermodynamic
C models.
```

```
C
C Thermath was written by:
```

```
C
C Marcelo Castier
C Escola de Quimica
C Universidade Federal do Rio de Janeiro
C Caixa Postal 68542
C Rio de Janeiro - RJ - 21949-900 - Brazil
C
C e-mail: castier@eq.ufrj.br
```

```
C
C DISCLAIMER
C =====
```

```
C
C Neither the author(s), nor the
C Brazil government nor any agency
C thereof, nor the Federal University
C of Rio de Janeiro, including any of
C their employees or officers, makes any
C warranty, express or implied, or
C assumes any legal liability or
C responsibility for the accuracy,
C completeness or usefulness of any
C information, software or process
C disclosed, or represents that its use
C will not infringe privately owned
C rights.
```

```
C
C Important warning only if you used
C indirectly indexed variables: you should
C edit the subroutine manually to include
C these variables in the list of arguments.
C It should also include their dimension
C statements.
```

```
C
C subroutine electrolattice
```

```
C
subroutine electrolattice(
& green, ia$b, ia$e,
& i$b, i$e, jmsa$b,
& jmsa$e, k$0$b, k$0$e,
& k$1$b, k$1$e, alfaeos,
& bigl, dielec, d$1alfaeos,
& d$1bigl, d$1dielec, d$1d$alfaeos$v,
& d$1d$bigl$v, d$1d$dielec$v, d$1gama,
& d$1qq, d$1rr, d$1vcmp,
& d$1xl, d$2alfaeos, d$2bigl,
& d$2dielec, d$2gama, d$2qq,
& d$2rr, d$2vcmp, d$2xl,
& d$alfaeos$t, d$alfaeos$v, d$bigl$t,
& d$bigl$v, d$dielec$t, d$dielec$v,
& d$d$1alfaeos$t, d$d$1alfaeos$v, d$d$1bigl$t,
& d$d$1bigl$v, d$d$1dielec$t, d$d$1dielec$v,
& d$d$1gama$t, d$d$alfaeos$v$t, d$d$alfaeos$v$v,
```

```
& d$d$bigl$v$t, d$d$bigl$v$v, d$d$dielec$v$t,
& d$d$dielec$v$v, d$d$d$alfaeos$v$v$v,
d$d$d$bigl$v$v$v,
& d$d$d$dielec$v$v$v, d$d$d$d$alfaeos$v$v$v$v,
d$d$d$d$bigl$v$v$v,
& d$d$d$d$dielec$v$v$v, d$gama$t, elecch,
& eps0, gama, na,
& nc, Pi, psi,
& qgru, qq, r,
& rnav, rr, sigch,
& t, v, vcell,
& vcmp, x, xl,
& xni, zc, zchg,
& o$1489, o$1490, o$1491,
& o$1492, o$1493, o$1494,
& o$1495, o$1496, o$1497,
& o$1498, o$1499, o$1500,
& o$1501, o$1502, o$1503
& )
```

```
C
C Parameter statements used to
C dimension internal variables
C
C
C Please check if these values are
C adequate for your application; if
C they are not, change them manually.
C
```

```
parameter (i_1=1)
parameter (i_2=20)
parameter (ia_1=1)
parameter (ia_2=20)
parameter (jmsa_1=1)
parameter (jmsa_2=20)
parameter (k$0_1=1)
parameter (k$0_2=20)
parameter (k$1_1=1)
parameter (k$1_2=20)
```

```
C
C Type declarations and dimension statements
```

```
C
C implicit Double precision (a-h,o-z)
```

```
C
C logical green
C dimension green (1:15)
C dimension zchg(k$1$b:k$1$e)
C dimension x(k$0$b:k$0$e)
C dimension sigch(k$1$b:k$1$e)
C dimension qgru(ia$b:ia$e)
C dimension gama(ia$b:ia$e)
C dimension d$gama$t(ia$b:ia$e)
C dimension d$d$1dielec$v(k$0$b:k$0$e)
C dimension d$d$1dielec$t(k$0$b:k$0$e)
C dimension d$d$1bigl$v(k$0$b:k$0$e)
C dimension d$d$1bigl$t(k$0$b:k$0$e)
C dimension d$d$1alfaeos$v(k$0$b:k$0$e)
C dimension d$d$1alfaeos$t(k$0$b:k$0$e)
C dimension d$1xl(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1vcmp(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1rr(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1qq(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1d$dielec$v(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1d$bigl$v(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1d$alfaeos$v(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1dielec(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1bigl(k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1alfaeos(k$1$b:k$1$e)
C dimension xni(k$1$b:k$1$e,ia$b:ia$e)
C dimension d$d$1gama$t(ia$b:ia$e,k$0$b:k$0$e
& )
C dimension d$2vcmp(k$0$b:k$0$e,k$1$b:k$1$e)
C dimension d$2rr(k$0$b:k$0$e,k$1$b:k$1$e)
C dimension d$2qq(k$0$b:k$0$e,k$1$b:k$1$e)
C dimension d$2dielec(k$0$b:k$0$e,k$1$b:k$1$e
& )
C dimension d$2bigl(k$0$b:k$0$e,k$1$b:k$1$e)
C dimension d$1gama(ia$b:ia$e,k$1$b:k$1$e)
C dimension d$2xl(k$0$b:k$0$e,k$1$b:k$1$e)
C dimension d$2alfaeos(k$0$b:k$0$e,k$1$b:k$1$e
& e)
C dimension d$2gama(ia$b:ia$e,k$0$b:k$0$e,k$1$
& b:k$1$e)
C dimension w$69(i_1:i_2)
C dimension w$72(ia_1:ia_2,k$1_1:k$1_2)
C dimension w$73(ia_1:ia_2,k$0_1:k$0_2)
C dimension w$93(ia_1:ia_2)
C dimension w$100(k$0_1:k$0_2,k$1_1:k$1_2)
C dimension w$102(k$0_1:k$0_2,k$1_1:k$1_2)
C dimension w$104(k$0_1:k$0_2,k$1_1:k$1_2)
C dimension w$105(k$0_1:k$0_2,k$1_1:k$1_2)
C dimension w$116(k$0_1:k$0_2)
C dimension w$121(k$0_1:k$0_2)
C dimension w$129(k$0_1:k$0_2)
C dimension w$133(k$0_1:k$0_2)
C dimension w$157(k$0_1:k$0_2,k$1_1:k$1_2)
C dimension w$160(k$0_1:k$0_2)
C dimension w$171(k$0_1:k$0_2)
```

```

dimension w$172(k$0_1:k$0_2)
dimension w$188(k$0_1:k$0_2)
dimension w$190(k$1_1:k$1_2)
dimension w$194(k$0_1:k$0_2)
dimension w$203(i_1:i_2)
dimension w$204(i_1:i_2)
dimension w$205(k$0_1:k$0_2)
dimension w$219(jmsa_1:jmsa_2)
dimension w$221(ia_1:ia_2,k$1_1:k$1_2)
dimension w$227(k$0_1:k$0_2)
dimension w$228(k$0_1:k$0_2)
dimension w$230(k$0_1:k$0_2)
dimension w$231(k$0_1:k$0_2)
dimension w$235(k$0_1:k$0_2)
dimension w$242(k$0_1:k$0_2)
dimension w$261(k$1_1:k$1_2)
dimension w$262(k$0_1:k$0_2)
dimension w$263(k$1_1:k$1_2)
dimension w$264(k$1_1:k$1_2)
dimension w$265(k$0_1:k$0_2)
dimension w$266(k$0_1:k$0_2)
dimension w$269(ia_1:ia_2)
dimension w$270(k$0_1:k$0_2,k$1_1:k$1_2)
dimension w$277(ia_1:ia_2)
dimension w$306(ia_1:ia_2)
dimension w$307(ia_1:ia_2)
dimension w$308(ia_1:ia_2)
dimension w$338(k$1_1:k$1_2,k$0_1:k$0_2)
dimension w$358(k$0_1:k$0_2)
dimension w$359(k$0_1:k$0_2)
dimension w$374(jmsa_1:jmsa_2)
dimension w$395(k$0_1:k$0_2)
dimension w$398(k$0_1:k$0_2)
dimension w$399(k$0_1:k$0_2)
dimension w$407(k$0_1:k$0_2)
dimension w$408(k$0_1:k$0_2,k$1_1:k$1_2)
dimension w$409(k$0_1:k$0_2)
dimension w$410(jmsa_1:jmsa_2)
dimension w$414(ia_1:ia_2,k$1_1:k$1_2)
dimension w$419(ia_1:ia_2,k$0_1:k$0_2)
dimension w$423(i_1:i_2,ia_1:ia_2)
dimension w$429(k$0_1:k$0_2)
dimension w$433(k$0_1:k$0_2)
dimension w$435(jmsa_1:jmsa_2)
dimension w$436(jmsa_1:jmsa_2)
dimension w$448(i_1:i_2,ia_1:ia_2)
dimension w$449(i_1:i_2,ia_1:ia_2)
dimension w$450(i_1:i_2,ia_1:ia_2,k$0_1:k$0_2)
&
dimension w$457(jmsa_1:jmsa_2)
dimension w$467(k$0_1:k$0_2)
dimension w$474(i_1:i_2)
dimension w$475(i_1:i_2)
dimension w$476(k$0_1:k$0_2)
dimension w$477(k$0_1:k$0_2)
dimension w$478(k$0_1:k$0_2)
dimension w$479(k$0_1:k$0_2)
dimension w$484(i_1:i_2,k$0_1:k$0_2)
dimension w$504(k$0_1:k$0_2)
dimension w$522(k$0_1:k$0_2)
dimension w$586(k$0_1:k$0_2)
dimension w$598(k$0_1:k$0_2)
dimension w$599(k$0_1:k$0_2)
dimension w$601(k$0_1:k$0_2)
dimension w$602(k$0_1:k$0_2)
dimension w$621(k$1_1:k$1_2)
dimension w$622(k$0_1:k$0_2)
dimension w$625(k$1_1:k$1_2)
dimension w$626(k$1_1:k$1_2)
dimension w$627(k$0_1:k$0_2)
dimension w$731(k$0_1:k$0_2)
dimension w$732(k$0_1:k$0_2)
dimension w$735(k$0_1:k$0_2)
dimension w$737(k$0_1:k$0_2)
dimension w$739(k$0_1:k$0_2)
dimension w$744(k$0_1:k$0_2)
dimension w$778(k$0_1:k$0_2)
dimension w$779(k$1_1:k$1_2)
dimension w$780(k$0_1:k$0_2)
dimension w$784(k$0_1:k$0_2)
dimension w$837(k$1_1:k$1_2)
dimension w$860(k$0_1:k$0_2)
dimension w$911(k$0_1:k$0_2)
dimension w$939(k$1_1:k$1_2,k$0_1:k$0_2)
dimension w$984(k$0_1:k$0_2,k$1_1:k$1_2)
dimension w$987(k$0_1:k$0_2)
dimension w$989(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1034(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1060(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1144(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1168(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1191(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1221(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1244(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1293(k$1_1:k$1_2)
dimension w$1298(k$1_1:k$1_2)

dimension w$1300(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1408(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1410(k$0_1:k$0_2)
dimension w$1464(k$1_1:k$1_2)
dimension w$1484(k$0_1:k$0_2)
dimension o$1494(k$0$b:k$0$e)
dimension o$1495(k$0$b:k$0$e)
dimension o$1496(k$0$b:k$0$e,k$1$b:k$1$e)
dimension o$1497(k$1$b:k$1$e)
dimension o$1498(k$0$b:k$0$e)

C
C Internal function definition
C
C Poneg$(a$dummy,b$dummy)=a$dummy**b$dummy
C
C Start executable commands
C
C
C
if (
& green(1) .or.
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
w$1=1/Pi
w$2=alfaeos*rnav
w$4=alfaeos*d$bigl$w
w$7=1/vcmp
w$8=1/rr
w$9=8*v
w$13=zc*dble(0.5)
w$14=zc*dble(-0.5)
w$27=1/v
w$30=1/t
w$32=1/rnav
w$33=1/r
w$49=1/dielec
w$50=-1 + dielec
w$51=bigl**2
w$68=w$32*dble(0.08333333333333333)
do 12255 i=i$b,i$e
w$69(i)=zchg(i)**2
12255 continue
do 12257 ia=ia$b,ia$e
do 12258 k$1=k$1$b,k$1$e
w$72(ia,k$1)=qgru(ia)*xni(k$1,ia)
12258 continue
12257 continue
w$94=qq*w$8
w$97=w$49*w$50
w$109=v*w$7
w$110=v - vcmp
w$114=-qq + rr
w$126=4*bigl + d$bigl$w*w$9
w$134=-1 + w$13
w$200=(elecch**2*rnav*w$30*w$33*w$49)/eps0
w$202=dble(-0.25) + w$97*dble(0.25)
do 12269 i=i$b,i$e
w$203(i)=w$69(i)/sigch(i)
12269 continue
do 12271 i=i$b,i$e
s$2272=dble(0.)
do 12272 ia=1,na
s$2272=s$2272 + w$72(ia,i)
12272 continue
w$204(i)=s$2272
12271 continue
do 12274 jmsa=jmsa$b,jmsa$e
w$219(jmsa)=1 + bigl*sigch(jmsa)
12274 continue
w$220=-1 + w$109
w$226=1/w$110
w$243=w$110*w$27
w$244=rr*w$110
do 12280 ia=ia$b,ia$e
w$269(ia)=w$220 + w$94*gama(ia)
12280 continue
w$275=w$220 + w$94
s$2283=dble(0.)
do 12283 i=1,nc
s$2283=s$2283 + w$203(i)*x(i)
12283 continue
w$281=s$2283
w$322=qq*vcmp + w$244
w$330=1 - w$110*w$27

```

```

do 12287 jmsa=jmsa$b,jmsa$e
w$374(jmsa)=w$69(jmsa)/w$219(jmsa)
12287 continue
s$2289=dbl(0.)
do 12289 i=1,nc
s$2289=s$2289 + w$204(i)*x(i)
12289 continue
w$393=s$2289
w$401=1/w$322
w$402=qq + rr*w$220
do 12293 jmsa=jmsa$b,jmsa$e
w$410(jmsa)=(sigch(jmsa)*w$69(jmsa))/w$219
& (jmsa)**2
12293 continue
do 12295 jmsa=jmsa$b,jmsa$e
w$435(jmsa)=w$410(jmsa)*x(jmsa)
12295 continue
s$2297=dbl(0.)
do 12297 jmsa=1,nc
s$2297=s$2297 + w$435(jmsa)
12297 continue
w$468=s$2297
s$2299=dbl(0.)
do 12299 jmsa=1,nc
s$2299=s$2299 + w$374(jmsa)*x(jmsa)
12299 continue
w$469=s$2299
w$503=rr*w$401
w$526=-(rr*w$401)
w$529=v*w$503
w$547=v*w$526
w$549=w$244*w$401
w$579=-6*w$469
w$594=w$529**w$14
w$595=w$529**w$134
w$596=1 + w$547
w$613=w$529**w$13
w$652=3*w$468
w$678=alfaeos**2*rnv
w$711=4*v*w$51 - 3*w$469*w$678
w$713=d$alfaeos*v*w$579 + w$4*w$652
w$828=w$13*w$595
w$842=w$549*w$828
w$917=w$330*w$613 + w$596*w$842
w$992=bigl*w$126 + w$2*w$713
C
end if
C
C
if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$20=vcmp**(-2)
C
end if
C
C
if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(5) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
w$554=w$200*w$281
C
end if
C
C
if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(5) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.

```

```

& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$12=rr*dbl(-0.5)
w$371=w$114*w$12
w$812=-v*w$594)
C
end if
C
C
if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
do 12324 ia=ia$b,ia$e
w$307(ia)=w$269(ia)**(-2)
12324 continue
do 12326 i=i$b,i$e
do 12327 ia=ia$b,ia$e
w$423(i,ia)=w$307(ia)*w$72(ia,i)
12327 continue
12326 continue
do 12329 jmsa=jmsa$b,jmsa$e
w$436(jmsa)=w$69(jmsa)*x(jmsa)
12329 continue
do 12331 jmsa=jmsa$b,jmsa$e
w$457(jmsa)=(sigch(jmsa)**2*w$436(jmsa))/w
& $219(jmsa)**3
12331 continue
s$2333=dbl(0.)
do 12333 jmsa=1,nc
s$2333=s$2333 + w$457(jmsa)
12333 continue
w$471=s$2333
w$687=-6*w$4
w$693=w$471*w$687
C
end if
C
C
if (
& green(1) .or.
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
w$88=psi*w$7
w$282=1/w$275
do 12339 ia=ia$b,ia$e
w$306(ia)=1/w$269(ia)
12339 continue
do 12341 ia=ia$b,ia$e
do 12342 k$1=k$1$b,k$1$e
w$414(ia,k$1)=w$306(ia)*w$72(ia,k$1)
12342 continue
12341 continue
do 12344 i=i$b,i$e
s$2345=dbl(0.)
do 12345 ia=1,na
s$2345=s$2345 + w$414(ia,i)
12345 continue
w$475(i)=s$2345
12344 continue
w$505=1/w$402
w$668=w$114*w$505
s$2349=dbl(0.)
do 12349 i=1,nc
s$2349=s$2349 + w$475(i)*x(i)
12349 continue
w$719=s$2349
w$785=w$109*w$594
w$858=Log(w$243*w$613)
w$1012=w$13*w$668 + w$858
w$1195=w$226*(-1 + w$785*w$917)

```

```

w$1243=w$1195 + w$1012*w$7
C
end if
C
C
if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$41=d$dielec$v**2
w$135=-2 + w$13
w$137=-1 + w$14
w$140=x/v**2
w$146=12*d$bigl$v + d$d$bigl$v*v*w$9
w$260=w$97*dblc(-0.5) + dble(0.5)
w$324=w$275*(-2)
w$329=-1 + w$243
w$334=d$d$dielec$v*v*w$202
w$339=d$bigl$v*w$126 + bigl*w$146
w$362=w$41*w$49
w$502=w$401*zc
w$507=w$402*(-2)
w$525=w$12*w$401
w$527=v*w$502
w$544=w$110*w$525
w$606=w$544 + dble(0.5)
w$609=-1 + w$529
w$614=w$529**w$135
w$616=w$529**w$137
w$656=9*w$468
w$683=alfaeos*d$d$bigl$v*v
w$716=d$alfaeos*v*w$656 + w$693
s$2379=dble(0.)
do 12379 i=1,nc
s$2380=dble(0.)
do 12380 ia=1,na
s$2380=s$2380 + w$423(i,ia)
12380 continue
s$2379=s$2379 + s$2380*x(i)
12379 continue
w$740=s$2379
w$746=w$226*w$594
w$749=w$27*w$613
w$757=w$596*w$606
w$765=w$596**2
w$766=w$330*w$596
w$791=w$134*w$614
w$815=w$7*w$812
w$816=w$549*w$609
w$831=w$596*w$616
w$875=d$d$bigl$v*v*w$711
w$886=d$bigl$v*w$716
w$920=w$594 + w$12*w$527*w$831
w$930=w$766 + w$816
w$980=w$765*w$791
w$1051=w$746*w$917
w$1198=(w$595*w$930 + w$549*w$980)*dble(0.
& 5)
w$1216=rr*w$502
w$1283=w$339 + rnav*(d$alfaeos*v*w$713 + a
& lfaeos*(d$d$alfaeos*v*w$579 + w$652*
& w$683 + w$886))
w$1311=bigl*w$1283
w$1322=w$329*w$749 + w$1216*(w$1198 + w$59
& 5*w$757)
w$1351=v*w$594
w$1463=w$140 + psi*w$20*(-(w$324*w$393) +
& w$740) + w$1*((w$334 + w$260*w$362)*w$
& 554 + w$68*(w$1311 + w$875 + 2*d$bigl$
& v*w$992)) + rr*(w$226*(w$226*(1 + w$81
& 5*w$917) + w$7*(w$1322*w$1351 + w$917*
& w$920)) + w$7*(w$1051 + w$371*w$507*w$
& 7*zc))
C
end if
C
C
if (
& green(1) .or.
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& ) then
& green(15)
& ) then
C
w$463=w$200*w$202
w$500=w$282*w$393
w$877=d$bigl$v*w$711
w$1007=w$500 - w$719
w$1096=bigl*w$992
w$1308=w$1*(d$dielec*v*w$281*w$463 + w$68*
& (w$1096 + w$877))
C
end if
C
C
if (
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
w$59=bigl*w$9
C
end if
C
C
if (
& green(1) .or.
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$1357=rr*w$1243 + w$1308 + w$1007*w$88 -
& w$27*xl
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$515=w$401*dble(0.5)
C
end if
C
C
if (
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$112=qq - rr
w$155=v*w$20
w$169=-v*w$20)
C
end if
C
C
if (
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
do 12416 ia=ia$b,ia$e
do 12417 k$0=k$0$b,k$0$e
w$73(ia,k$0)=qgru(ia)*xni(k$0,ia)
12417 continue

```

```

12416 continue
w$107=rr*w$7
w$125=w$49*dble(0.25)
w$1367=1/w$1357
C
end if
C
C
if (
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$1467=1/w$1463
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10)
& ) then
C
w$790=w$134*w$596
C
end if
C
C
if (
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$181=v*w$107
do 12425 k$0=k$0$b,k$0$e
w$242(k$0)=w$181**(-d$1xl(k$0))
12425 continue
C
end if
C
C
if (
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(11)
& ) then
C
w$3=-3*alfaeos
C
end if
C
C
if (
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
do 12428 i=i$b,i$e
do 12429 ia=ia$b,ia$e
w$448(i,ia)=gama(ia)*w$423(i,ia)
12429 continue
12428 continue
do 12431 i=i$b,i$e
do 12432 ia=ia$b,ia$e
do 12433 k$0=k$0$b,k$0$e
w$450(i,ia,k$0)=d$1gama(ia,k$0)*w$423(i,ia
& )
12433 continue
12432 continue
12431 continue
s$2435=dble(0.)
do 12435 i=1,nc
s$2436=dble(0.)
do 12436 ia=1,na
s$2436=s$2436 + w$448(i,ia)
12436 continue
s$2435=s$2435 + s$2436*x(i)
12435 continue
w$736=s$2435
do 12438 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2439=dble(0.)
do 12439 i=1,nc
s$2440=dble(0.)
do 12440 ia=1,na
s$2440=s$2440 + w$450(i,ia,k$0)
12440 continue
s$2439=s$2439 + s$2440*x(i)
12439 continue
w$739(k$0)=s$2439
12438 continue
C
end if
C
C
if (
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
w$10=6*d$alfaeos$v
C
end if
C
C
if (
& green(5) .or.
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
w$139=w$27*xl
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10)
& ) then
C
w$788=w$596*dble(-0.5)
C
end if
C
C
if (
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10)
& ) then
C
do 12445 k$0=k$0$b,k$0$e
w$116(k$0)=w$7*d$1vcmp(k$0)
12445 continue
do 12447 k$0=k$0$b,k$0$e
w$160(k$0)=w$8*d$1rr(k$0)
12447 continue
do 12449 k$0=k$0$b,k$0$e
w$172(k$0)=- (rr*d$1vcmp(k$0))
12449 continue
do 12451 k$0=k$0$b,k$0$e
w$194(k$0)=w$169*d$1vcmp(k$0)
12451 continue
do 12453 k$0=k$0$b,k$0$e
w$230(k$0)=d$1qq(k$0) - qq*w$160(k$0)
12453 continue
do 12455 k$0=k$0$b,k$0$e
w$231(k$0)=-d$1qq(k$0) + d$1rr(k$0)
12455 continue
do 12457 k$0=k$0$b,k$0$e
w$358(k$0)=vcmp*d$1qq(k$0) + w$110*d$1rr(k
& $0) + w$112*d$1vcmp(k$0)
12457 continue
do 12459 k$0=k$0$b,k$0$e
w$398(k$0)=w$194(k$0) + w$8*w$230(k$0)
12459 continue
do 12461 k$0=k$0$b,k$0$e
w$429(k$0)=d$1qq(k$0) + w$220*d$1rr(k$0) +
& w$155*w$172(k$0)
12461 continue

```

```

do 12463 k$0=k$0$b,k$0$e
w$467(k$0)=-w$281 + w$203(k$0)
12463 continue
do 12465 k$0=k$0$b,k$0$e
w$601(k$0)=d$1rr(k$0) + w$526*w$358(k$0)
12465 continue
do 12467 k$0=k$0$b,k$0$e
w$602(k$0)=w$505*w$429(k$0)
12467 continue
do 12469 k$0=k$0$b,k$0$e
w$778(k$0)=-w$469 - w$468*d$1bigl(k$0) + w
& $374(k$0)
12469 continue
do 12471 k$0=k$0$b,k$0$e
w$784(k$0)=- (w$613*d$1vcmp(k$0))
12471 continue
w$829=v*w$110*w$401*w$828
do 12474 k$0=k$0$b,k$0$e
w$911(k$0)=w$829*w$601(k$0) + w$784(k$0)
12474 continue
do 12476 k$0=k$0$b,k$0$e
w$987(k$0)=w$579*d$1alfaeos(k$0) + w$3*w$7
& 78(k$0)
12476 continue
do 12478 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1168(k$0)=w$59*d$1bigl(k$0) + w$2*w$987(
& k$0)
12478 continue
C
end if
C
C
if (
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$162=w$49*dble(-0.25)
w$175=d$dielec$v*w$162
do 12482 ia=ia$b,ia$e
do 12483 k$0=k$0$b,k$0$e
w$419(ia,k$0)=w$306(ia)*w$73(ia,k$0)
12483 continue
12482 continue
C
end if
C
C
if (
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
w$40=alfaeos*d$d$bigl$v$t
w$152=d$dielec$t*w$49
w$183=- (d$dielec$t*w$49)
w$256=w$183 - w$30
w$259=w$97*dble(-0.25) + dble(0.25)
w$335=d$d$dielec$v$t*w$202
do 12491 i=$b,i$e
do 12492 ia=ia$b,ia$e
w$449(i,ia)=d$gama$t(ia)*w$423(i,ia)
12492 continue
12491 continue
w$674=d$alfaeos$t*w$579
w$857=(d$dielec$v*(w$202*w$256 + w$152*w$2
& 59) + w$335)*w$554
w$876=d$d$bigl$v$t*w$711
w$881=d$alfaeos$t*w$713
w$1284=d$bigl$t*w$126 + bigl*(4*d$bigl$t +
& d$d$bigl$v$t*w$9)
w$1359=w$876 + d$bigl$t*w$992
w$1457=- (rr*w$1243) - w$1308 + w$139 - w$1
& 007*w$88
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(8) .or.
& green(9)
& ) then
C
w$453=d$dielec$v*w$49
w$793=w$614*w$790
C
end if
C

```

```

C
if (
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10)
& ) then
C
w$830=w$12*w$502*w$596
w$833=w$616*w$830
C
end if
C
C
if (
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10)
& ) then
C
do 12505 k$0=k$0$b,k$0$e
w$121(k$0)=rr + d$1rr(k$0)
12505 continue
do 12507 k$0=k$0$b,k$0$e
w$129(k$0)=bigl + d$1bigl(k$0)
12507 continue
do 12509 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2510=dble(0.)
do 12510 ia=1,na
s$2510=s$2510 + w$73(ia,k$0)
12510 continue
w$205(k$0)=s$2510
12509 continue
do 12512 k$0=k$0$b,k$0$e
w$227(k$0)=d$1rr(k$0) - rr*w$116(k$0)
12512 continue
do 12514 k$0=k$0$b,k$0$e
w$235(k$0)=dble(-0.25) + w$125*d$1dielec(k
& $0)
12514 continue
do 12516 k$0=k$0$b,k$0$e
w$359(k$0)=- (w$8*w$227(k$0))
12516 continue
w$380=w$281*w$50
do 12519 k$0=k$0$b,k$0$e
w$399(k$0)=w$172(k$0) + w$110*w$227(k$0)
12519 continue
do 12521 k$0=k$0$b,k$0$e
w$622(k$0)=w$50*w$467(k$0)
12521 continue
do 12523 k$0=k$0$b,k$0$e
w$989(k$0)=w$380*w$235(k$0) + dble(0.25)*(
& -(w$281*d$1dielec(k$0)) - w$622(k$0))
12523 continue
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$23=2*v
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$258=dble(-0.5) + w$97*dble(0.5)
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$328=-2 + 2*w$243
C
end if
C
C
if (

```

```

& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(8) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$466=Log(w$402)
do 12529 i=i$b,i$e
s$2530=dbl(0.)
do 12530 ia=1,na
s$2530=s$2530 + gama(ia)*w$414(ia,i)
12530 continue
w$474(i)=s$2530
12529 continue
do 12532 i=i$b,i$e
do 12533 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2534=dbl(0.)
do 12534 ia=1,na
s$2534=s$2534 + d$1gama(ia,k$0)*w$414(ia,i)
& )
12534 continue
w$484(i,k$0)=s$2534
12533 continue
12532 continue
s$2536=dbl(0.)
do 12536 i=1,nc
s$2536=s$2536 + w$474(i)*x(i)
12536 continue
w$728=s$2536
do 12538 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2539=dbl(0.)
do 12539 i=1,nc
s$2539=s$2539 + w$484(i,k$0)*x(i)
12539 continue
w$732(k$0)=s$2539
12538 continue
w$1162=1 - Log(w$107*w$110)
w$1163=w$1162 + w$14 + w$109*w$858
C
end if
C
C
if (
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10)
& ) then
C
do 12543 k$0=k$0$b,k$0$e
w$171(k$0)=-(w$7*d$1vcmp(k$0))
12543 continue
do 12545 k$0=k$0$b,k$0$e
w$188(k$0)=-(w$8*d$1rr(k$0))
12545 continue
do 12547 k$0=k$0$b,k$0$e
w$522(k$0)=-(w$282*w$398(k$0))
12547 continue
w$541=v*w$515
do 12550 k$0=k$0$b,k$0$e
w$598(k$0)=-1 + w$522(k$0)
12550 continue
do 12552 k$0=k$0$b,k$0$e
w$599(k$0)=-d$1rr(k$0) + w$503*w$358(k$0)
12552 continue
do 12554 k$0=k$0$b,k$0$e
w$860(k$0)=d$alfaeos$v*w$778(k$0)
12554 continue
w$1006=w$719 - v*w$7*w$740
do 12557 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1221(k$0)=d$bigl$v*w$1168(k$0)
12557 continue
do 12559 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1300(k$0)=w$719 + w$8*(w$736*d$1qq(k$0)
& + qq*(w$736*w$188(k$0) + w$739(k$0)))
12559 continue
C
end if
C
C
if (
& green(5) .or.
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$519=-(w$282*w$393)
C
end if
C
C
if (
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10) .or.
& green(12)
& ) then
C
do 12562 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2563=dbl(0.)
do 12563 ia=1,na
s$2563=s$2563 + w$419(ia,k$0)
12563 continue
w$479(k$0)=s$2563
12562 continue
C
end if
C
C
if (
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$666=w$114*dbl(-0.5)
C
end if
C
C
if (
& green(10) .or.
& green(11) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$173=-((qq*w$8)
w$1476=w$1467*w$30
C
end if
C
C
if (
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13) .or.
& green(15)
& ) then
C
s$2568=dbl(0.)
do 12568 i=1,nc
s$2569=dbl(0.)
do 12569 ia=1,na
s$2569=s$2569 + w$449(i,ia)
12569 continue
s$2568=s$2568 + s$2569*x(i)
12568 continue
w$738=s$2568
w$978=w$738*w$88
w$993=w$2*w$674 + d$bigl$(w$59 + w$652*w
& $678)
w$1099=d$bigl$v*w$993
w$1313=bigl$(w$1284 + rnav*(alfaeos*(d$d$a
& lfaeos$v*t*w$579 + (d$alfaeos*t*d$bigl
& $v + w$40)*w$652 + d$bigl$(w$10*w$46
& 8 + w$693)) + w$881))
w$1428=w$1*((w$1099 + w$1313 + w$1359)*w$6
& 8 + w$857) + w$94*w$978
w$1458=-(t*w$1428) + w$1457
C
end if
C
C
if (
& green(4) .or.
& green(8) .or.
& green(9)
& ) then
C
w$823=v*w$616
C
end if
C
C
if (
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(13)
& ) then
C
do 12578 ia=ia$b,ia$e
w$277(ia)=Log(w$269(ia))
12578 continue
w$279=Log(w$275)
do 12581 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2582=dbl(0.)
do 12582 ia=1,na
s$2582=s$2582 + w$277(ia)*w$73(ia,k$0)
12582 continue

```

```

w$476(k$0)=s$2582
12581 continue
w$1402=- (w$1367/vcell)
do 12585 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1408(k$0)=w$1402*w$242(k$0)
12585 continue
C
end if
C
C
if (
& green(7) .or.
& green(8) .or.
& green(10)
& ) then
C
w$128=-4*bigl - 8*d$bigl$v*v
do 12588 k$0=k$0$b,k$0$e
w$133(k$0)=6*d$1alfaeos(k$0)
12588 continue
do 12590 k$0=k$0$b,k$0$e
w$262(k$0)=1 + w$171(k$0)
12590 continue
w$411=- (w$202*w$281)
do 12593 k$0=k$0$b,k$0$e
w$504(k$0)=w$8*w$399(k$0)
12593 continue
w$542=w$110*w$541
w$581=d$bigl$v*w$468
w$583=2*w$471
w$669=w$13*w$505
w$696=w$14*w$668
w$751=v*w$606
do 12601 k$0=k$0$b,k$0$e
w$780(k$0)=w$468 + w$583*d$1bigl(k$0) - w$
& 410(k$0)
12601 continue
w$914=- (w$330*w$613) + w$110*w$595*w$830
w$1017=w$110*(w$595 + w$529*(1 + w$135)*w
& $790*dble(0.5))
do 12605 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1144(k$0)=- (w$49*w$989(k$0))
12605 continue
w$1245=w$1195 + w$7*w$858
w$1465=w$1367*w$1463
w$1470=- (v*w$1463)
do 12610 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1484(k$0)=w$1470 + w$1245*w$121(k$0) - w
& $181*d$1xl(k$0)*(w$107*w$181*(-1 - d
& $1xl(k$0))*d$1xl(k$0) + w$1465*w$242(k
& $0)) + w$7*(psi*(w$1006*w$116(k$0) + w
& $1300(k$0) - w$479(k$0) + w$282*(w$205
& (k$0) + w$393*(w$171(k$0) + w$598(k$0)
& ))) + w$669*(rr*w$231(k$0) + w$114*(d$
& 1rr(k$0) + rr*(w$262(k$0) - w$602(k$0)
& ))) + rr*(w$7*(w$696 - w$858*(1 + w$1
& 16(k$0))) + w$226*(1 + w$359(k$0) + w$
& 226*(w$504(k$0) + w$815*w$911(k$0)) +
& w$7*(w$594*(w$527*(w$1017*w$601(k$0) +
& w$595*(rr*(w$788*d$1vcmp(k$0) + w$542
& *w$599(k$0)) + w$751*w$601(k$0))) + w$
& 784(k$0)) + v*(w$594*(w$914 + w$917*w$
& 171(k$0)) + w$833*w$911(k$0)))) + w$1
& *(w$200*(d$dielec$v*(w$411 + w$144(k$
& 0)) + w$281*(w$97*(w$175*d$1dielec(k$0
& ) + dble(0.25)*d$d$1dielec$v(k$0)) + d
& $dielec$v*w$235(k$0)) + dble(0.25)*(-
& w$281*d$d$1dielec$v(k$0)) - d$dielec$v
& *w$467(k$0))) + w$68*(w$711*d$d$1bigl$
& v(k$0) + w$1221(k$0) + w$992*w$129(k$0
& ) + bigl*(bigl*(w$128 + 8*d$1bigl(k$0)
& ) + w$9*(d$bigl$v*d$1bigl(k$0) + bigl*
& d$d$1bigl$v(k$0)) + rnav*(alfaeos*(w$4
& 69*(w$10 - 6*d$d$1alfaeos$v(k$0)) + w$
& 581*(w$3 + w$133(k$0)) - 3*(alfaeos*(-
& (w$468*d$d$1bigl$v(k$0)) + d$bigl$v*w$
& 780(k$0) + w$860(k$0))) + d$alfaeos$v
& *w$987(k$0))))))
12610 continue
C
end if
C
C
if (
& green(8) .or.
& green(9) .or.
& green(10)
& ) then
C
do 12612 k$0=k$0$b,k$0$e
w$407(k$0)=w$281*d$1dielec(k$0)
12612 continue
C
end if
C
C

```

```

if (
& green(4) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$545=w$23*w$503
w$608=-2 + w$545
w$1082=w$503*w$917
w$1352=w$1322*w$594
C
end if
C
C
if (
& green(5) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
s$2618=dble(0.)
do 12618 k$0=1,nc
s$2618=s$2618 + d$1vcmp(k$0)*x(k$0)
12618 continue
w$213=s$2618
s$2620=dble(0.)
do 12620 k$0=1,nc
s$2620=s$2620 + d$1rr(k$0)*x(k$0)
12620 continue
w$214=s$2620
s$2622=dble(0.)
do 12622 k$0=1,nc
s$2622=s$2622 + d$1qq(k$0)*x(k$0)
12622 continue
w$215=s$2622
s$2624=dble(0.)
do 12624 k$0=1,nc
s$2624=s$2624 + d$1dielec(k$0)*x(k$0)
12624 continue
w$216=s$2624
s$2626=dble(0.)
do 12626 k$0=1,nc
s$2626=s$2626 + d$1bigl(k$0)*x(k$0)
12626 continue
w$217=s$2626
s$2628=dble(0.)
do 12628 k$0=1,nc
s$2628=s$2628 + d$1alfaeos(k$0)*x(k$0)
12628 continue
w$218=s$2628
w$290=w$213*w$7
w$298=bigl + w$217
w$355=w$217*w$51*dble(0.6666666666666666)
w$387=1 + w$290
w$388=w$169*w$213 + w$215*w$8
w$389=- (w$112*w$213) - w$110*w$214
w$392=w$125*w$216 + dble(-0.25)
w$499=w$392*w$50
w$517=w$389*w$401
w$537=w$215*w$401
w$592=w$499 + w$216*dble(-0.25)
w$630=w$469*dble(-0.5)
w$643=w$468*dble(0.25)
w$663=w$220*w$505
w$680=alfaeos*w$217
w$702=w$155*w$213
w$710=w$218*w$630 + w$643*w$680
w$895=w$387*w$719
w$943=alfaeos*bigl
w$969=psi/rr**2
w$1070=- (rr*w$213*w$7*w$858)
w$1113=-w$213 + w$812*w$917
w$1237=1 + w$1113*w$7
C
end if
C
C
if (
& green(10) .or.
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$156=psi*w$8
w$191=w$152*dble(-0.25)
do 12655 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2656=dble(0.)
do 12656 ia=1,na
s$2656=s$2656 + d$gama$(ia)*w$419(ia,k$0)
12656 continue
w$478(k$0)=s$2656
12655 continue
do 12658 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2659=dble(0.)
do 12659 i=1,nc
s$2660=dble(0.)

```

```

do 12660 ia=1,na
s$2660=s$2660 + d$d$1gama$(ia,k$0)*w$414(
& ia,i)
12660 continue
s$2659=s$2659 + s$2660*x(i)
12659 continue
w$731(k$0)=s$2659
12658 continue
do 12662 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2663=dbl(0.)
do 12663 i=1,nc
s$2664=dbl(0.)
do 12664 ia=1,na
s$2664=s$2664 + d$1gama(ia,k$0)*w$449(i,ia
& )
12664 continue
s$2663=s$2663 + s$2664*x(i)
12663 continue
w$737(k$0)=s$2663
12662 continue
s$2666=dbl(0.)
do 12666 i=1,nc
s$2667=dbl(0.)
do 12667 ia=1,na
s$2667=s$2667 + d$gama$(ia)*w$414(ia,i)
12667 continue
s$2666=s$2666 + s$2667*x(i)
12666 continue
s$2668=dbl(0.)
do 12668 i=1,nc
s$2669=dbl(0.)
do 12669 ia=1,na
s$2669=s$2669 + d$gama$(ia)*w$448(i,ia)
12669 continue
s$2668=s$2668 + s$2669*x(i)
12668 continue
w$1005=s$2666 + s$2668*w$173
w$1477=w$1458*w$1476
C
end if
C
C
if (
& green(1) .or.
& green(4)
& ) then
C
w$1387=-(r*t)
C
end if
C
C
if (
& green(2) .or.
& green(3)
& ) then
C
w$1388=r*t
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(4)
& ) then
C
w$21=vcmp**(-3)
w$25=-2*v
w$29=v**(-3)
w$136=-3 + w$13
w$138=-2 + w$14
w$145=20*d$d$bigl$v$v + d$d$d$bigl$v$v*v*w
& $9
w$150=d$alfaeos$v*d$d$bigl$v$v + alfaeos*d
& $d$d$bigl$v$v$v
w$239=(2*vcmp + w$25)*w$27
w$267=d$bigl$v*w$146
do 12683 ia=ia$b,ia$e
w$308(ia)=w$269(ia)**(-3)
12683 continue
w$320=2 + w$239
w$337=-2*w$260
w$366=d$d$bigl$v*v*w$126 + bigl*w$145
w$430=w$258 + w$337
s$2689=dbl(0.)
do 12689 jmsa=1,nc
s$2689=s$2689 + (sigch(jmsa)**3*w$436(jmsa
& ))/w$219(jmsa)**4
12689 continue
w$472=s$2689
w$543=w$244*w$515
w$551=v*w$525
w$605=w$543 + dbl(-0.5)
w$610=dbl(-0.5) + w$529*dbl(0.5)
w$611=2 + w$547

```

```

w$612=2 + w$25*w$503
w$615=w$529**w$136
w$617=w$529**w$138
w$620=3*d$d$dielec$v$v*w$260 + w$362*w$430
w$624=w$150*w$468
w$637=-12*w$469
w$654=d$d$alfaeos$v*v*w$468
w$661=-24*w$471
w$699=rr*w$114
w$718=18*w$4*w$472 + d$alfaeos$v*w$661
w$754=w$596*w$605
w$758=w$595*w$606
w$760=w$110*w$609
w$761=w$330*w$609
w$764=w$610*w$616
w$767=w$110*w$612
w$776=w$609*w$614
w$799=w$27*w$596
w$803=w$320*w$749
w$819=w$135*w$615
w$826=w$329*w$595
w$834=w$527*w$831
w$840=w$137*w$596*w$617
w$844=w$503*w$596
w$852=w$544*w$793
w$879=d$d$alfaeos$v*v*w$713
w$885=d$d$bigl$v*v*w$716
w$888=d$bigl$v*w$718
w$919=-2*w$594 + rr*w$834
w$922=w$758 + w$543*w$793
w$923=-w$758 + w$852
w$925=-w$595 + w$793
w$926=w$764 + w$551*w$840
w$928=w$606*w$609 + w$754
w$931=w$526*w$760 - w$766
w$934=-1 + w$529*w$611
w$935=1 + w$766
w$961=w$765*w$819
w$1029=w$930*dbl(0.5)
w$1031=3*w$776
w$1035=w$226*w$917
w$1040=d$d$alfaeos$v*v*w$637 + 6*w$468*w$6
& 83 + 2*w$886
w$1073=w$594*w$7*w$917
w$1137=w$596*w$926 + w$616*w$934*dbl(0.5)
w$1139=w$1029 + w$757
s$2741=dbl(0.)
do 12741 i=1,nc
s$2742=dbl(0.)
do 12742 ia=1,na
s$2742=s$2742 + w$308(ia)*w$72(ia,i)
12742 continue
s$2741=s$2741 + s$2742*x(i)
12741 continue
w$1156=psi*w$21*(-2*s$2741 + (2*w$393)/w$2
& 75**3)
w$1199=(-(w$595*w$930) + w$110*w$526*w$980
& )*dbl(0.5)
w$1209=rr*zc
w$1253=w$503*(-1 + w$761 + w$503*(v + w$76
& 7)) + w$329*w$799
w$1260=w$1199 + w$757*w$925 + w$595*w$928
w$1299=w$503*(w$614*(w$503*(-v + w$760) +
& w$935) + w$549*(w$1031 + w$961))
w$1314=rmav*(d$alfaeos$v*w$1040 + w$879 +
& alfaeos*(d$d$alfaeos$v*v*w$579 + 3
& *w$624 + w$885 + d$bigl$v*(15*w$654 -
& 12*w$471*w$683 + w$888)))
w$1323=w$803 + w$1216*(w$1199 + w$596*w$92
& 3 + w$595*(w$754 + w$931*dbl(0.5)))
w$1332=-w$1035 + w$1322
w$1343=w$920*(w$328*w$749 + w$1216*(w$1198
& + w$1139*w$595 + w$596*w$922))
w$1344=(w$1253*w$595 + w$1299*w$790)*dbl(
& 0.5)
w$1380=w$1323*w$1351 + w$917*w$919
w$1420=w$1216*(w$1344 + w$1260*w$503) + w$
& 27*(w$803 + w$13*w$826*w$844)
w$1439=w$1*(w$554*(d$d$dielec$v*v*w$20
& 2 + w$453*w$620) + w$68*(3*d$bigl$v*w$
& 1283 + bigl*(w$1314 + 2*w$267 + w$366)
& + d$d$bigl$v*v*w$711 + 3*d$d$bigl
& $v*v*w$992))
w$1474=w$7*(w$1332*w$746 + w$1209*((w$20*w
& $699)/w$402**3 + w$1035*w$401*w$616*w$
& 788)) + w$226*(w$226*(w$226*(-2 + w$10
& 73*w$23) + w$1380*w$7) + w$7*(w$1343 +
& w$1351*w$1420 + w$1137*w$1216*w$917))
w$1483=w$1156 + w$1439 + rr*w$1474 - 2*w$2
& 9*xl
w$1487=-2*w$1463 - v*w$1483
C
end if
C
C
if (

```

```

& green(4) .or.
& green(8)
& ) then
C
w$774=w$595*dble(0.5)
C
end if
C
if (
& green(6) .or.
& green(8)
& ) then
C
do 12761 k$0=k$0$b,k$0$e
w$395(k$0)=-Log(w$181) + w$359(k$0)
12761 continue
do 12763 k$0=k$0$b,k$0$e
w$586(k$0)=-w$393 + w$205(k$0)
12763 continue
do 12765 k$0=k$0$b,k$0$e
w$744(k$0)=w$466 + w$602(k$0)
12765 continue
do 12767 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1034(k$0)=w$728*w$160(k$0) - w$732(k$0)
12767 continue
do 12769 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1191(k$0)=w$226*(-(w$8*w$399(k$0)) + w$7
& 85*w$911(k$0))
12769 continue
do 12771 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1244(k$0)=w$1191(k$0) + w$858*w$194(k$0)
12771 continue
C
end if
C
if (
& green(8) .or.
& green(9)
& ) then
C
w$454=w$260*w$453
w$553=w$244*w$541
w$582=-2*w$471
w$597=w$505*zc
do 12777 k$1=k$1$b,k$1$e
w$779(k$1)=-w$468 + w$582*d$1bigl(k$1) + w
& $410(k$1)
12777 continue
w$818=w$169*w$594
w$825=w$14*w$401*w$823
do 12781 k$1=k$1$b,k$1$e
w$837(k$1)=w$825*w$601(k$1)
12781 continue
w$1044=w$1006 + w$519
w$1048=v*(w$330*w$595 + w$549*w$793)*dble(
& 0.5)
w$1247=w$1195 + w$818*w$917
do 12786 k$1=k$1$b,k$1$e
w$1464(k$1)=w$1243*d$1rr(k$1) - w$27*d$1xl
& (k$1) + w$88*(w$1044*w$116(k$1) + w$13
& 00(k$1) - w$475(k$1) + w$282*(w$204(k$
& 1) + w$393*w$598(k$1))) + w$1*(w$200*(
& w$454*w$407(k$1) + w$202*(w$281*d$d$1d$d
& ielec$v(k$1) + d$dielec$v*w$467(k$1)))
& + w$68*(w$992*d$1bigl(k$1) + w$711*d$d
& 1d$bigl$v(k$1) + w$1221(k$1) + bigl*(w
& $126*d$1bigl(k$1) + bigl*(4*d$1bigl(k$
& 1) + w$9*d$1d$bigl$v(k$1)) + rnav*(w$7
& 13*d$1alfaeos(k$1) + alfaeos*(3*(w$468
& *(d$bigl$v*d$1alfaeos(k$1) + alfaeos*d
& $1d$bigl$v(k$1)) + w$4*w$779(k$1)) - 6
& *(w$469*d$1d$alfaeos$v(k$1) + w$860(k$
& 1)))))) + rr*(w$226*(w$1247*d$1vcmp(k
& $1) + w$109*(w$594*(w$749*d$1vcmp(k$1)
& + w$502*(w$595*(w$596*(w$12*d$1vcmp(k
& $1) + w$110*(dble(0.5)*d$1rr(k$1) + w$
& 525*w$358(k$1))) + w$553*w$599(k$1)) +
& w$1048*w$601(k$1))) + w$917*w$837(k$1
& )))) + w$7*(w$1012*w$171(k$1) + w$597*(
& dble(0.5)*w$231(k$1) + w$666*w$602(k$1
& )) + w$746*w$911(k$1)))
12786 continue
C
end if
C
if (
& green(5) .or.
& green(13)
& ) then
C
w$350=- (w$214*w$8)
w$512=x*(w$290 + w$350 - Log(w$181))
w$1142=w$1*(w$554*w$592 + w$298*w$68*w$711

```

```

& + w$710*w$943)
w$1165=w$1163 + qq*w$728*w$969
w$1217=w$1162 + w$13*(-1 - v*w$537) + w$21
& 3*(w$226 + w$7) + w$109*(w$13*w$517 +
& w$858)
w$1254=zc*(w$371*w$505*w$702 + (qq + w$215
& + w$214*w$466 + w$114*(w$466 + w$214*
& w$663))*dble(0.5) + w$215*(w$466*dble(
& -0.5) + w$668*dble(0.5)))
s$2794=dble(0.)
do 12794 k$0=1,nc
s$2794=s$2794 + w$476(k$0)*x(k$0)
12794 continue
s$2795=dble(0.)
do 12795 k$0=1,nc
s$2795=s$2795 + w$732(k$0)*x(k$0)
12795 continue
w$1383=psi*(-s$2794 + (w$279 + w$282*w$388
& )*w$393 + (qq*(-s$2795 + w$350*w$500)
& - w$215*w$728)*w$8)
w$1406=w$139 + rr*(w$1237*w$226 - w$1012*w
& $7) + w$7*(w$1070 + w$13*w$214 + psi*(
& w$519 + w$895)) + w$1*(-(d$dielec$v*w$
& 281*w$463) + w$32*(w$355 + (-w$1096 -
& w$877)*dble(0.08333333333333333)))
do 12798 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1410(k$0)=Log(w$1408(k$0))
12798 continue
C
end if
C
if (
& green(8) .or.
& green(10)
& ) then
C
w$1421=-v - w$1367
C
end if
C
if (
& green(12) .or.
& green(13)
& ) then
C
s$2801=dble(0.)
do 12801 k$0=1,nc
s$2801=s$2801 + d$d$1dielec$v(k$0)*x(k$0)
12801 continue
w$206=s$2801
s$2803=dble(0.)
do 12803 k$0=1,nc
s$2803=s$2803 + d$d$1dielec$t(k$0)*x(k$0)
12803 continue
w$207=s$2803
s$2805=dble(0.)
do 12805 k$0=1,nc
s$2805=s$2805 + d$d$1bigl$v(k$0)*x(k$0)
12805 continue
w$208=s$2805
s$2807=dble(0.)
do 12807 k$0=1,nc
s$2807=s$2807 + d$d$1bigl$t(k$0)*x(k$0)
12807 continue
w$209=s$2807
w$245=w$110*(-2)
w$340=bigl*dble(0.6666666666666666)
w$352=w$217*dble(1.3333333333333333)
w$501=w$324*w$393
w$714=w$471*w$680*dble(-0.5) + w$218*w$468
& *dble(0.5)
s$2814=dble(0.)
do 12814 k$0=1,nc
s$2814=s$2814 + w$739(k$0)*x(k$0)
12814 continue
w$1333=w$500*(-(w$282*w$388) - w$213*w$7)
& + w$8*(w$215*w$736 + qq*(s$2814 + w$21
& 4*w$501*w$8))
w$1404=w$1070 + zc*(w$214*dble(0.5) + w$50
& 5*(w$290*w$371 + (w$114*(w$214 + rr*(1
& - w$214*w$663)) + rr*(w$214 + w$215*(
& -1 - w$114*w$505) + rr*w$668*w$702))*d
& ble(0.5)))
s$2817=dble(0.)
do 12817 k$0=1,nc
s$2817=s$2817 + d$1xl(k$0)*x(k$0)
12817 continue
s$2818=dble(0.)
do 12818 k$0=1,nc
s$2818=s$2818 + d$d$1alfaeos$v(k$0)*x(k$0)
12818 continue
w$1485=- (w$1367*w$1463) - s$2817*w$27 + w$
& 214*(w$1195 + w$7*(w$858 - qq*w$736*w$
& 969)) + rr*(-(w$213*w$245) + w$13*w$53

```



```

& )) + w$27*(w$1019 + w$1216*(w$809*w$82
& 6 + w$596*(w$27*w$321*w$595 + w$329*w$
& 503*w$793)*dble(0.5)))) + w$1216*(w$1
& 363*w$1420 + w$1137*(-3 + 3*w$243)*w$
& 749 + w$1216*(w$596*(w$758 + w$550*w$7
& 93) + w$595*(w$1029 + w$596*(w$330 + 2
& *w$606) + w$816))) + w$1082*(w$608*w$9
& 26 + w$616*w$934*dble(-0.5) + ((2 + w$
& 529*(-4 + w$545))*w$616 + w$840*w$934)
& *dble(0.5) + w$596*(w$616*(w$551 + dbl
& e(0.5)) + w$137*(w$529*w$596*(w$617 +
& w$138*w$529*(-3 + w$14)*w$788) + w$61
& 7*(w$596*w$610 + w$609*dble(0.5))))))
& + w$920*(w$27*((4 - 4*w$243)*w$749 + w
& $328*w$845) + w$1216*(w$1344 + w$595*(
& w$503*w$928 + w$1253*dble(0.5)) + w$50
& 3*(w$1199 + w$608*w$922 + w$1139*w$925
& + w$596*(w$755 + w$134*((1 + w$544)*w
& $596*w$614 + w$549*(w$776 + w$961*dble
& (0.5)))))) + w$226*(w$226*(w$226*(2
& - 2*(-2 + w$1073*w$58)) + w$7*(-2*w$13
& 80 + w$1352*w$23 + (2*w$594 - rr*w$834
& )*w$917)) + w$7*(-w$1343 + w$1322*w$91
& 9 + w$1216*(w$1323*w$1363 + w$917*(w$6
& 16*(1 + (-2 + w$529)*w$529 + (1 + w$54
& 7*w$611)*dble(0.5)) + w$596*(-w$764 +
& w$596*(w$616 + w$137*w$529*(1 + w$138
& )*dble(1.5)))) + w$594*(w$1323 + v*(w
& $1019 + w$1216*(w$1399 + w$595*(w$503*
& w$927 + (w$503*(1 + w$503*(-v + 2*w$76
& 0) - w$761) + w$329*w$810)*dble(0.5))
& + w$503*(w$609*w$923 + w$595*(w$1029 +
& w$596*(w$330 - 2*w$605) + w$609*(w$55
& 0 + dble(-0.5))) + w$596*(-w$755 + w$6
& 06*(w$777 - w$793) + w$134*(w$549*w$59
& 6*(w$614 + w$788*w$819) + w$614*((-1 +
& w$503*(v - w$110*w$609) - w$766)*dble
& (0.5) + w$596*(-1 + w$549*dble(2.5))))
& ))))))))
C
end if
C
C
if (
& green(5)
& ) then
C
s$2851=dble(0.)
do 12851 k$0=1,nc
s$2851=s$2851 + (-d$1rr(k$0) + w$1410(k$0)
& )*(k$0)
12851 continue
o$1493=-1 + s$2851 + w$1142 + rr*w$1217 +
& w$1254 + w$1383 + v*w$1406 + w$1165*w$
& 214 + w$512
C
end if
C
C
if (
& green(6)
& ) then
C
w$964=w$155*w$719
w$1400=-1 - v*w$1357
do 12855 k$0=k$0$b,k$0$e
o$1494(k$0)=w$1400 + Log(w$1408(k$0)/x(k$0
& )) + Log(x(k$0)) + w$1163*w$121(k$0) +
& rr*w$1244(k$0) + xl*w$395(k$0) + psi*
& (w$964*d$1vcmp(k$0) + w$8*(-(w$728*d$1
& qq(k$0)) + qq*w$1034(k$0)) + w$393*(w$
& 279 + w$282*w$398(k$0)) - w$476(k$0) +
& w$279*w$586(k$0)) + w$13*(qq + d$1qq(
& k$0) + w$466*w$231(k$0) + w$114*w$744(
& k$0)) + w$1*(w$68*(bigl*w$1168(k$0) +
& w$711*w$129(k$0)) + w$200*w$989(k$0))
12855 continue
C
end if
C
C
if (
& green(7)
& ) then
C
w$1479=- (w$1467*w$30*w$33)
do 12858 k$0=k$0$b,k$0$e
o$1495(k$0)=w$1479*w$1484(k$0)
12858 continue
C
end if
C
C
if (
& green(8)
& ) then

```

```

C
do 12860 ia=ia$b,ia$e
w$93(ia)=gama(ia)**2
12860 continue
do 12862 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12863 k$1=k$1$b,k$1$e
w$100(k$0,k$1)=d$1vcmp(k$0) + d$2vcmp(k$0,
& k$1)
12863 continue
12862 continue
do 12865 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12866 k$1=k$1$b,k$1$e
w$102(k$0,k$1)=d$1rr(k$0) + d$2rr(k$0,k$1)
12866 continue
12865 continue
do 12868 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12869 k$1=k$1$b,k$1$e
w$104(k$0,k$1)=d$1qq(k$0) + d$2qq(k$0,k$1)
12869 continue
12868 continue
do 12871 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12872 k$1=k$1$b,k$1$e
w$105(k$0,k$1)=d$1dielec(k$0) + d$2dielec(
& k$0,k$1)
12872 continue
12871 continue
w$111=2*w$7
do 12875 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12876 k$1=k$1$b,k$1$e
w$157(k$0,k$1)=d$1bigl(k$0) + d$2bigl(k$0,
& k$1)
12876 continue
12875 continue
do 12878 k$1=k$1$b,k$1$e
w$190(k$1)=w$162*d$1dielec(k$1)
12878 continue
do 12880 ia=ia$b,ia$e
do 12881 k$1=k$1$b,k$1$e
w$221(ia,k$1)=d$1gama(ia,k$1) - gama(ia)
12881 continue
12880 continue
do 12883 k$0=k$0$b,k$0$e
w$228(k$0)=-1 + w$111*d$1vcmp(k$0)
12883 continue
do 12885 k$1=k$1$b,k$1$e
w$261(k$1)=-d$1rr(k$1) + w$107*d$1vcmp(k$1
& )
12885 continue
do 12887 k$1=k$1$b,k$1$e
w$263(k$1)=1 - 2*w$116(k$1)
12887 continue
do 12889 k$1=k$1$b,k$1$e
w$264(k$1)=-1 + w$160(k$1)
12889 continue
do 12891 k$0=k$0$b,k$0$e
w$265(k$0)=1 + w$188(k$0)
12891 continue
do 12893 k$0=k$0$b,k$0$e
w$266(k$0)=d$1qq(k$0) - d$1rr(k$0)
12893 continue
do 12895 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12896 k$1=k$1$b,k$1$e
w$270(k$0,k$1)=- (rr*w$100(k$0,k$1))
12896 continue
12895 continue
do 12898 k$1=k$1$b,k$1$e
do 12899 k$0=k$0$b,k$0$e
w$338(k$1,k$0)=d$1vcmp(k$1)*w$266(k$0)
12899 continue
12898 continue
do 12901 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12902 k$1=k$1$b,k$1$e
w$408(k$0,k$1)=-d$2vcmp(k$0,k$1) + d$1vcmp
& (k$0)*w$228(k$1)
12902 continue
12901 continue
do 12904 k$0=k$0$b,k$0$e
w$409(k$0)=-1 + w$109*w$262(k$0)
12904 continue
do 12906 k$0=k$0$b,k$0$e
w$433(k$0)=-1 + w$116(k$0) + w$8*w$227(k$0
& )
12906 continue
do 12908 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2909=dble(0.)
do 12909 ia=1,na
s$2909=s$2909 + gama(ia)*w$419(ia,k$0)
12909 continue
w$477(k$0)=s$2909
12908 continue
w$532=- (w$110*w$401)
do 12912 k$1=k$1$b,k$1$e
w$621(k$1)=w$469 - w$374(k$1)
12912 continue
do 12914 k$1=k$1$b,k$1$e
w$625(k$1)=-w$393 + w$204(k$1)

```

```

12914 continue
do 12916 k$1=k$1$b,k$1$e
w$626(k$1)=-d$1vcmp(k$1) + w$532*w$358(k$1
& )
12916 continue
do 12918 k$0=k$0$b,k$0$e
w$627(k$0)=d$1vcmp(k$0) + w$504(k$0)
12918 continue
s$2920=dbl(0.)
do 12920 i=1,nc
s$2921=dbl(0.)
do 12921 ia=1,na
s$2921=s$2921 + w$423(ia,i)*w$93(ia)
12921 continue
s$2920=s$2920 + s$2921*x(i)
12920 continue
w$733=s$2920
do 12923 k$0=k$0$b,k$0$e
s$2924=dbl(0.)
do 12924 i=1,nc
s$2925=dbl(0.)
do 12925 ia=1,na
s$2925=s$2925 + d$1gama(ia,k$0)*w$448(ia,ia
& )
12925 continue
s$2924=s$2924 + s$2925*x(i)
12924 continue
w$735(k$0)=s$2924
12923 continue
w$775=w$595*w$dbl(-0.5)
w$839=w$542*w$791
do 12929 k$1=k$1$b,k$1$e
do 12930 k$0=k$0$b,k$0$e
w$939(k$1,k$0)=d$1alfaos(k$0)*w$778(k$1)
12930 continue
12929 continue
w$958=w$155*w$736
w$965=w$155*w$740
do 12934 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12935 k$1=k$1$b,k$1$e
w$984(k$0,k$1)=d$1qq(k$1) + w$104(k$0,k$1)
12935 continue
12934 continue
do 12937 k$0=k$0$b,k$0$e
w$1060(k$0)=w$1034(k$0) - w$477(k$0)
12937 continue
w$1061=w$155*w$858
do 12940 k$1=k$1$b,k$1$e
s$2941=dbl(0.)
do 12941 i=1,nc
s$2942=dbl(0.)
do 12942 ia=1,na
s$2942=s$2942 + w$221(ia,k$1)*w$414(ia,i)
12942 continue
s$2941=s$2941 + s$2942*x(i)
12941 continue
w$1293(k$1)=s$2941 + w$958*d$1vcmp(k$1) +
& w$474(k$1) + w$8*(-(w$733*d$1qq(k$1))
& + qq*(w$733*w$160(k$1) - w$735(k$1)))
12940 continue
do 12944 k$1=k$1$b,k$1$e
w$1298(k$1)=-w$719 + w$965*d$1vcmp(k$1) +
& w$475(k$1) + w$8*(-(w$736*d$1qq(k$1))
& + qq*(w$736*w$160(k$1) - w$739(k$1)))
12944 continue
do 12946 k$0=k$0$b,k$0$e
do 12947 k$1=k$1$b,k$1$e
s$2948=dbl(0.)
do 12948 ia=1,na
s$2948=s$2948 + d$1gama(ia,k$1)*w$419(ia,k
& $0)
12948 continue
s$2949=dbl(0.)
do 12949 i=1,nc
s$2950=dbl(0.)
do 12950 ia=1,na
s$2950=s$2950 + d$2gama(ia,k$0,k$1)*w$414(
& ia,i)
12950 continue
s$2949=s$2949 + s$2950*x(i)
12949 continue
s$2951=dbl(0.)
do 12951 i=1,nc
s$2952=dbl(0.)
do 12952 ia=1,na
s$2952=s$2952 + d$1gama(ia,k$1)*w$450(ia,ia
& ,k$0)
12952 continue
s$2951=s$2951 + s$2952*x(i)
12951 continue
o$1496(k$0,k$1)=-((d$1xl(k$0) + d$2xl(k$0,
& k$1))*Log(w$181)) + w$1163*(d$1rr(k$1)
& + w$102(k$0,k$1)) + d$1rr(k$1)*w$1244
& (k$0) + w$121(k$0)*w$1244(k$1) + w$146
& 4(k$1)*(w$1421 - w$1467*w$1484(k$0)) +
& d$1xl(k$1)*w$395(k$0) + w$8*(-(d$1xl(

```

```

& k$0)*w$227(k$1) + xl*(-(d$1rr(k$0) - d
& $2rr(k$0,k$1) + w$107*(d$1vcmp(k$1) +
& d$2vcmp(k$0,k$1) + d$1vcmp(k$0)*w$262(
& k$1)) + d$1rr(k$1)*w$433(k$0))) + psi*
& (w$155*(d$1vcmp(k$0)*w$1298(k$1) + w$7
& 19*(d$2vcmp(k$0,k$1) + d$1vcmp(k$0)*w$
& 263(k$1)) + d$1vcmp(k$1)*w$479(k$0)) +
& w$282*(w$393*(w$8*(w$104(k$0,k$1) + w
& $8*(-(d$1rr(k$1)*w$230(k$0)) + qq*(-d$
& 1rr(k$1) - d$2rr(k$0,k$1) + d$1rr(k$0)
& *w$264(k$1))) + d$1qq(k$1)*w$265(k$0))
& + w$155*(-(d$1vcmp(k$1) + w$408(k$0,k$
& 1)) + w$398(k$1)*w$522(k$0)) + w$398(k
& $1)*w$586(k$0) + w$398(k$0)*w$625(k$1)
& ) + w$8*(-(w$728*w$104(k$0,k$1)) + d$1
& qq(k$1)*w$1060(k$0) - d$1qq(k$0)*w$129
& 3(k$1) + w$160(k$1)*(w$728*d$1qq(k$0)
& + qq*(w$728*w$188(k$0) + w$477(k$0) +
& w$732(k$0))) + qq*(-(s$2948 - s$2949 -
& w$484(k$1,k$0) + w$8*(d$1rr(k$0)*w$129
& 3(k$1) + w$728*(d$2rr(k$0,k$1) + d$1rr
& (k$0)*w$265(k$1)) + d$1qq(k$1)*w$735(k
& $0) + qq*(s$2951 + w$188(k$1)*w$735(k$
& 0))) + w$194(k$1)*w$739(k$0))) + rr*(
& w$1061*w$408(k$0,k$1) + w$226*(w$8*(rr
& *w$100(k$0,k$1) + d$1vcmp(k$1)*w$227(k
& $0) - w$110*(w$102(k$0,k$1) + w$7*(d$1
& vcmp(k$0)*w$261(k$1) + w$270(k$0,k$1)
& ) + d$1rr(k$1)*w$627(k$0)) + d$1vcmp(k
& $1)*(w$1191(k$0) + w$818*w$911(k$0)) +
& w$109*(w$837(k$1)*w$911(k$0) + w$594*
& (-w$613*w$100(k$0,k$1)) + w$527*(w$7
& 75*d$1vcmp(k$0) + w$839*w$601(k$0))*w$
& 601(k$1) + w$774*(w$110*(w$102(k$0,k$1
& ) + w$401*(-(rr*(w$112*w$100(k$0,k$1)
& + w$110*w$102(k$0,k$1) + vcmp*w$104(k$
& 0,k$1) + w$338(k$0,k$1) + w$338(k$1,k$
& 0))) + w$358(k$0)*w$599(k$1))) + w$601
& (k$0)*w$626(k$1))) + w$171(k$0)*w$911(
& k$1)))) + w$13*(w$466*(-(d$1qq(k$0) -
& d$2qq(k$0,k$1) + w$102(k$0,k$1)) + w$2
& 31(k$1)*w$744(k$0) + w$984(k$0,k$1) +
& w$505*(w$231(k$0)*w$429(k$1) + w$114*(
& w$220*w$102(k$0,k$1) + w$155*(d$1vcmp(
& k$1)*(-d$1rr(k$0) + rr*w$228(k$0)) + w
& $270(k$0,k$1)) + d$1rr(k$1)*w$409(k$0)
& - w$429(k$1)*w$602(k$0) + w$984(k$0,k
& $1))) + w$1*(w$200*(d$1dielec(k$1)*w$
& 1144(k$0) + w$281*(w$97*(dbl(0.25)*w$
& 105(k$0,k$1) + d$1dielec(k$0)*w$190(k$
& 1)) + d$1dielec(k$1)*w$235(k$0)) + dbl
& e(0.25)*(-(w$281*w$105(k$0,k$1)) - d$1
& dielec(k$1)*w$467(k$0) + (w$50 - d$1di
& elec(k$0))*w$467(k$1)) + w$235(k$0)*w$
& 622(k$1)) + w$68*(d$1bigl(k$1)*w$1168(
& k$0) + w$1168(k$1)*w$129(k$0) + w$711*
& (d$1bigl(k$1) + w$157(k$0,k$1)) + bigl
& *(w$9*(d$1bigl(k$0)*d$1bigl(k$1) + big
& l*w$157(k$0,k$1)) + mav*(alfaos*(-3*
& (alfaos*(w$468*(-(d$1bigl(k$0) + d$1bigl
& (k$1) - d$2bigl(k$0,k$1)) - d$1bigl(
& k$1)*w$410(k$0) + w$621(k$1) - d$1bigl
& (k$0)*w$779(k$1)) + w$939(k$0,k$1) -
& 6*(w$469*(d$1alfaos(k$0) + d$2alfaos
& (k$0,k$1)) + w$939(k$1,k$0))) + d$1alf
& aos(k$1)*w$987(k$0))))))
12947 continue
12946 continue
C
end if
C
C
if (
& green(9)
& ) then
C
do 12954 k$1=k$1$b,k$1$e
o$1497(k$1)=-w$1467*w$1464(k$1)
12954 continue
C
end if
C
C
if (
& green(10)
& ) then
C
w$432=-w$281*w$50
w$676=d$1bigl*t*w$468
w$1445=w$1421*w$1428
do 12959 k$0=k$0$b,k$0$e
o$1498(k$0)=w$1445 + w$1477*w$1484(k$0) +
& w$156*(-(w$1005*d$1qq(k$0)) + qq*(w$73
& 8*w$194(k$0) - w$478(k$0) - w$731(k$0)
& + w$8*(w$1005*d$1rr(k$0) + qq*w$737(k
& $0)))) + w$1*(w$68*(w$711*(d$bigl*t +

```

```

& d$d$1bigl$t(k$0) + d$bigl$t*w$1168(k$
& 0) + w$993*w$129(k$0) + bigl*(w$9*(d$b
& igl*t*d$1bigl(k$0) + bigl*d$d$1bigl$t(
& k$0)) + rnav*(alfaeos*(w$579*d$d$1alfa
& eos$t(k$0) + w$676*w$133(k$0) - 3*(d$a
& lfaeos*t*w$778(k$0) + alfaeos*(-(w$468
& *d$d$1bigl$t(k$0) + d$bigl*t*w$780(k$
& 0)))) + d$alfaeos*t*w$987(k$0)))) + w$
& 200*(w$281*(w$97*(w$191*d$1dielec(k$0)
& + dble(0.25)*d$d$1dielec$t(k$0)) + d$
& dielec*t*w$235(k$0) + dble(0.25)*(-(w
& $281*d$d$1dielec$t(k$0) - d$dielec*t*
& w$467(k$0)) + w$30*(w$432*w$235(k$0) +
& dble(0.25)*(w$407(k$0) + w$622(k$0)))
& + w$183*w$989(k$0)))
12959 continue
C
  end if
C
C
  if (
&   green(11)
&   ) then
C
  s$2961=dble(0.)
  do 12961 jmsa=1,nc
  s$2961=s$2961 - d$bigl*t*w$435(jmsa)
12961 continue
  w$470=s$2961
  s$2963=dble(0.)
  do 12963 jmsa=1,nc
  s$2963=s$2963 - 2*d$bigl*t*w$457(jmsa)
12963 continue
  s$2964=dble(0.)
  do 12964 i=1,nc
  s$2965=dble(0.)
  do 12965 ia=1,na
  s$2965=s$2965 + w$173*w$449(i,ia)
12965 continue
  s$2964=s$2964 + s$2965*x(i)
12964 continue
  o$1499=w$1476*(w$1457 - t*(-(s$2964*w$88)
& + w$1*(w$857 + w$68*(w$1359 + d$bigl$v
& *(d$bigl*t*w$59 + w$2*(w$3*w$470 + w$6
& 74)) + bigl*(w$1284 + rnav*(alfaeos*(3
& *(w$40*w$468 + d$bigl$v*(alfaeos*s$296
& 3 + d$alfaeos*t*w$468)) - 6*(d$d$alfae
& os$v*t*w$469 + d$alfaeos*v*w$470)) + w
& $881))))))
C
  end if
C
C
  if (
&   green(12)
&   ) then
C
  s$2967=dble(0.)
  do 12967 k$0=1,nc
  s$2967=s$2967 + w$479(k$0)*x(k$0)
12967 continue
  o$1500=-(t*(w$1488 + w$1477*(w$1485 + w$7*
& (w$1404 + psi*(-s$2967 + w$1333 + w$89
& 5))))))
C
  end if
C
C
  if (
&   green(13)
&   ) then
C
  s$2969=dble(0.)
  do 12969 k$0=1,nc
  s$2969=s$2969 + (d$1rr(k$0) - w$1410(k$0))
& *x(k$0)
12969 continue
  o$1501=1 + s$2969 - w$1142 - rr*w$1217 - w
& $1254 - w$1383 - v*w$1406 - w$1165*w$2
& 14 - w$512 - t*(w$1488 + w$1477*(w$148
& 5 + w$7*(w$1404 + psi*(w$1333 + w$290*
& w$719))))
C
  end if
C
C
  if (
&   green(14)
&   ) then
C
  o$1502=0
C
  end if
C
C
  if (
&   green(15)
&   ) then
C
  o$1503=r*w$1458
C
  end if
C
  return
  end
C
C The subroutine was successfully created
C
C
C NotebookSave[]

```

## B.2. Código referente à regra de mistura

```
(*
Reload Mathematica before running this file
*)
(*
Derivatives of the dielectric constant in the original Electrolattice
EOS - mixing rules
*)
timeinterval$=120;
bridgman[t,v,2];
dielectsolv[i_]=dielectsolv1[i]+dielectsolv2[i]/t+dielectsolv3[i]*t+dielectsolv4[i]*t^2+dielectsolv5[i]*t^3;
(*
y[i] is the mole fraction of solvent i in a ion-free basis
ision[j]=0, if solvent and ision[j]=1, if ion
*)
y[i_]=(1-ision[i])*x[i]/(1-Sum[ision[j]*x[j],{j,1,nc}]);
ds=Sum[y[i]*dielectsolv[i],{i,1,nc}];
epsdp=rnav*Pi/(6*v)*Sum[ision[i]*x[i]*(sigch[i])^3,{i,1,nc}];
dielec=1+(ds-1)*((1-epsdp)/(1+epsdp/2))
d$1dielec=nD[dielec,1] /.rule1 /.rule2 /.rule4 /.rule4;
d$d$1dielec$v=D[d$1dielec,v,NonConstants[]deplis] /.rule1 /.rule2 /.rule4;
d$d$1dielec$t=D[d$1dielec,t,NonConstants[]deplis] /.rule1 /.rule2 /.rule4;
d$d$d$1dielec$v$v=D[d$d$1dielec$v,v,NonConstants[]deplis] /.rule1 /.rule2 /.rule4;
d$d$d$1dielec$t=D[d$d$1dielec,t,NonConstants[]deplis] /.rule1 /.rule2 /.rule4;
d$d$d$d$1dielec$v$t=D[d$d$d$1dielec$v,t,NonConstants[]deplis] /.rule1 /.rule2 /.rule4;
props={dielec,d$1dielec,d$d$1dielec$v,d$d$d$1dielec$v$v,d$d$d$1dielec$t,d$d$d$d$1dielec$v$t,d$d$d$d$1dielec$v,t,d$d$d$d$1dielec$t};
teste1=ordecq[props,{}];
Starting...

Flag values
$whichpattern 2
$checks 1

Expanding the expressions: Start
No. of expressions to be analyzed: 8
No. of expressions to be analyzed: 7
No. of expressions to be analyzed: 6
No. of expressions to be analyzed: 5
No. of expressions to be analyzed: 4
No. of expressions to be analyzed: 3
No. of expressions to be analyzed: 2
No. of expressions to be analyzed: 1
Expanding the expressions: Ready

Identification of subexpressions: Start
Countdown may have jumps; no need to worry
No. of terms to be analyzed: 369
Identification of subexpressions: Ready

Recursive collection of subexpressions: Start
Countdown may have jumps; no need to worry
No. of terms to be analyzed: 342
No. of terms to be analyzed: 302
No. of terms to be analyzed: 226
Recursive collection of subexpressions: Ready

Lexical analysis of indexed expressions: Start
Lexical analysis of indexed expressions: Ready

Finding dependencies of output variables: Start
Finding dependencies of output variables: Ready

Creating left hand side of expressions: Start
Creating left hand side of expressions: Ready

You may wish to keep the following
information for later use

Variables that affect output number: 1
{dielectsolv1, dielectsolv2, dielectsolv3, dielectsolv4, dielectsolv5, ision,
nc, Pi, rnav, sigch, t, v, x}

Variables that affect output number: 2
{dielectsolv1, dielectsolv2, dielectsolv3, dielectsolv4, dielectsolv5, ision,
nc, Pi, rnav, sigch, t, v, x}

Variables that affect output number: 3
{dielectsolv1, dielectsolv2, dielectsolv3, dielectsolv4, dielectsolv5, ision,
nc, Pi, rnav, sigch, t, v, x}

Variables that affect output number: 4
{dielectsolv1, dielectsolv2, dielectsolv3, dielectsolv4, dielectsolv5, ision,
nc, Pi, rnav, sigch, t, v, x}

Variables that affect output number: 5
{dielectsolv2, dielectsolv3, dielectsolv4, dielectsolv5, ision, nc, Pi, rnav,
sigch, t, v, x}

Variables that affect output number: 6
{dielectsolv4, dielectsolv5, ision, nc, Pi, rnav,
sigch, t, v, x}

Variables that affect output number: 7
{dielectsolv1, dielectsolv2, dielectsolv3, dielectsolv4, dielectsolv5, ision,
nc, Pi, rnav, sigch, t, v, x}

Variables that affect output number: 8
{dielectsolv2, dielectsolv3, dielectsolv4, dielectsolv5, ision, nc, Pi, rnav,
sigch, t, v, x}

Checking hierarchy: Start
Checking hierarchy: Ready

Checks on intermediate variables: Start
Checks on intermediate variables: Ready

Build list for symmetry analysis: Start
Build list for symmetry analysis: Ready

End of procedure ordecq
createroutine[electrolatticemix,teste1]
C
C This subroutine (or set of subroutines)
C was created using Thermath.
C
C Version date: May 7, 2007
C
C Thermath is a Mathematica package for the
C automatic implementation of thermodynamic
C models.
C
C Thermath was written by:
C
C Marcelo Castier
C Escola de Quimica
C Universidade Federal do Rio de Janeiro
C Caixa Postal 68542
C Rio de Janeiro - RJ - 21949-900 - Brazil
C
C e-mail: castier@eq.ufrj.br
C
C DISCLAIMER
C =====
C
C Neither the author(s), nor the
C Brazil government nor any agency
C thereof, nor the Federal University
C of Rio de Janeiro, including any of
C their employees or officers, makes any
C warranty, express or implied, or
C assumes any legal liability or
C responsibility for the accuracy,
C completeness or usefulness of any
C information, software or process
C disclosed, or represents that its use
C will not infringe privately owned
C rights.
C
C
C Important warning only if you used
C indirectly indexed variables: you should
C edit the subroutine manually to include
C these variables in the list of arguments.
C It should also include their dimension
C statements.
C
C
C subroutine electrolatticemix
C
C subroutine electrolatticemix(
C & green, i$b, i$e,
C & j$b, j$e, k$1$j$b,
C & k$1$e, dielectsolv1, dielectsolv2,
C & dielectsolv3, dielectsolv4, dielectsolv5,
C & ision, nc, Pi,
C & rnav, sigch, t,
C & v, x, o$143,
C & o$144, o$145, o$146,
C & o$147, o$148, o$149,
C & o$150
C & )
C
C Parameter statements used to
C dimension internal variables
C
```

```

C Please check if these values are
C adequate for your application; if
C they are not, change them manually.
C
parameter (i_1=1)
parameter (i_2=20)
parameter (k$1_1=1)
parameter (k$1_2=20)
C
C Type declarations and dimension statements
C
implicit Double precision (a-h,o-z)
C
logical green
dimension green (1:8)
dimension x(j$b:j$e)
dimension sigch(k$1$b:k$1$e)
dimension ision(k$1$b:k$1$e)
dimension dielectsol5(k$1$b:k$1$e)
dimension dielectsol4(k$1$b:k$1$e)
dimension dielectsol3(k$1$b:k$1$e)
dimension dielectsol2(k$1$b:k$1$e)
dimension dielectsol1(k$1$b:k$1$e)
dimension w$10(i_1:i_2)
dimension w$11(i_1:i_2)
dimension w$12(i_1:i_2)
dimension w$14(i_1:i_2)
dimension w$18(i_1:i_2)
dimension w$27(i_1:i_2)
dimension w$32(i_1:i_2)
dimension w$33(i_1:i_2)
dimension w$47(i_1:i_2)
dimension w$52(i_1:i_2)
dimension w$55(k$1_1:k$1_2)
dimension w$75(k$1_1:k$1_2)
dimension w$106(k$1_1:k$1_2)
dimension w$107(k$1_1:k$1_2)
dimension w$109(k$1_1:k$1_2)
dimension w$129(k$1_1:k$1_2)
dimension w$136(k$1_1:k$1_2)
dimension w$141(k$1_1:k$1_2)
dimension o$144(k$1$b:k$1$e)
dimension o$149(k$1$b:k$1$e)
dimension o$150(k$1$b:k$1$e)
C
C Internal function definition
C
Poneg$(a$dummy,b$dummy)=a$dummy**b$dummy
C
C Start executable commands
C
if (
& green(1) .or.
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
C
do 10266 i=$b,i$e
w$10(i)=ision(i)*x(i)
10266 continue
do 10268 i=$b,i$e
w$12(i)=sigch(i)**3
10268 continue
do 10270 i=$b,i$e
w$27(i)=1 - ision(i)
10270 continue
s$272=dble(0.)
do 10272 i=1,nc
s$272=s$272 + w$10(i)*w$12(i)
10272 continue
w$43=s$272
w$66=Pi*rav
w$67=w$66/v
w$70=w$43*w$67
s$277=dble(0.)
do 10277 j=1,nc
s$277=s$277 + w$10(j)
10277 continue
w$72=1/(1 - s$277)
w$74=1 + w$70*dble(-0.1666666666666666)
w$88=1/(1 + w$43*w$67*dble(0.0833333333333333)
& 3333))
C
end if
C
if (
& green(1) .or.
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
& green(4) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
C
do 10281 i=$b,i$e
w$52(i)=w$27(i)*x(i)
10281 continue
C
end if
C
if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
C
do 10283 i=$b,i$e
w$11(i)=dielectsol4(i)*x(i)
10283 continue
do 10285 i=$b,i$e
w$18(i)=dielectsol5(i)*x(i)
10285 continue
do 10287 i=$b,i$e
w$32(i)=dielectsol3(i)*x(i)
10287 continue
s$289=dble(0.)
do 10289 i=1,nc
s$289=s$289 + w$27(i)*w$32(i)
10289 continue
w$62=s$289
C
end if
C
if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(6) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
C
s$291=dble(0.)
do 10291 i=1,nc
s$291=s$291 + w$18(i)*w$27(i)
10291 continue
w$60=s$291
s$293=dble(0.)
do 10293 i=1,nc
s$293=s$293 + dielectsol2(i)*w$52(i)
10293 continue
w$63=s$293
C
end if
C
if (
& green(1) .or.
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
C
w$1=1/t
C
end if
C
if (
& green(1) .or.
& green(2) .or.
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
C
w$110=w$74*w$88
C
end if
C
if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then

```

```

& ) then
C
  s$297=dbl(0.)
  do 10297 i=1,nc
  s$297=s$297 + w$11(i)*w$27(i)
10297 continue
  w$61=s$297
C
  end if
C
C
  if (
& green(2) .or.
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(7)
& ) then
C
  do 10299 i=#b,i#e
  w$47(i)=diecsolv1(i)*w$27(i)
10299 continue
  s$301=dbl(0.)
  do 10301 i=1,nc
  s$301=s$301 + w$47(i)*x(i)
10301 continue
  w$64=s$301
  w$127=(t*(t*(w$60 + w$61) + w$62) + w$1*
& w$63 + w$64)*w$72
  w$134=-1 + w$127
C
  end if
C
C
  if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(6) .or.
& green(7)
& ) then
C
  w$105=w$88*dbl(0.083333333333333333)
C
  end if
C
C
  if (
& green(2) .or.
& green(5) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
C
  do 10306 i=#b,i#e
  w$14(i)=-1 + ision(i)
10306 continue
  do 10308 i=#b,i#e
  w$33(i)=w$14(i)*x(i)
10308 continue
  s$310=dbl(0.)
  do 10310 i=1,nc
  s$310=s$310 + diecsolv2(i)*w$33(i)
10310 continue
  w$41=s$310
C
  end if
C
C
  if (
& green(3) .or.
& green(4) .or.
& green(6)
& ) then
C
  w$68=w$43*w$66
  w$115=w$105*w$74 + dbl(0.16666666666666666666
& 6)
C
  end if
C
C
  if (
& green(2) .or.
& green(5) .or.
& green(7)
& ) then
C
  w$87=w$72*w$74
C
  end if
C
C
  if (
& green(3) .or.
& green(6) .or.
& green(7)
& ) then
C
  w$4=v**(-2)
C
  end if
C
C
  if (
& green(2) .or.
& green(7) .or.
& green(8)
& ) then
C
  s$316=dbl(0.)
  do 10316 i=1,nc
  s$316=s$316 + w$14(i)*w$18(i)
10316 continue
  w$38=s$316
  s$318=dbl(0.)
  do 10318 i=1,nc
  s$318=s$318 + w$14(i)*w$32(i)
10318 continue
  w$40=s$318
  do 10320 k$1=k$1$b,k$1#e
  s$321=dbl(0.)
  do 10321 j=1,nc
  s$321=s$321 + w$10(j)
10321 continue
  w$55(k$1)=-s$321 + ision(k$1)
10320 continue
  do 10323 k$1=k$1$b,k$1#e
  w$75(k$1)=-w$43 + ision(k$1)*w$12(k$1)
10323 continue
  w$82=w$60*w$72
  w$83=w$61*w$72
  w$84=w$62*w$72
  w$85=w$63*w$72
  do 10329 k$1=k$1$b,k$1#e
  w$106(k$1)=w$38 + diecsolv5(k$1) + w$82*
& w$55(k$1)
10329 continue
  do 10331 k$1=k$1$b,k$1#e
  w$107(k$1)=w$41 + diecsolv2(k$1) + w$85*
& w$55(k$1)
10331 continue
  do 10333 k$1=k$1$b,k$1#e
  w$109(k$1)=diecsolv4(k$1) + w$83*w$55(k$
& 1)
10333 continue
  w$122=w$110*dbl(-0.083333333333333333)
  do 10336 k$1=k$1$b,k$1#e
  w$129(k$1)=w$40 + diecsolv3(k$1) + w$84*
& w$55(k$1)
10336 continue
C
  end if
C
C
  if (
& green(5) .or.
& green(6) .or.
& green(8)
& ) then
C
  w$5=t**(-2)
  s$339=dbl(0.)
  do 10339 i=1,nc
  s$339=s$339 + diecsolv4(i)*w$10(i)
10339 continue
  w$24=s$339
  s$341=dbl(0.)
  do 10341 i=1,nc
  s$341=s$341 + w$11(i)
10341 continue
  w$25=s$341
  w$98=-2*w$24 + 2*w$25
C
  end if
C
C
  if (
& green(2) .or.
& green(7)
& ) then
C
  s$344=dbl(0.)
  do 10344 i=1,nc
  s$344=s$344 + w$11(i)*w$14(i)
10344 continue
  w$39=s$344
  s$346=dbl(0.)
  do 10346 i=1,nc
  s$346=s$346 + diecsolv1(i)*w$33(i)
10346 continue
  w$42=s$346
  w$86=w$64*w$72
C

```

```

end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(6)
& ) then
C
w$123=w$115*w$68
C
end if
C
C
if (
& green(2) .or.
& green(7)
& ) then
C
w$124=(t*(t*w$38 + w$39) + w$40) + w$1*
& w$41 + w$42)*w$72
do 10351 k$1=k$1$b,k$1$e
w$136(k$1)=w$42 + (-w$1*dielectsol2(k$1))
& + t*(-dielectsol3(k$1) + t*(-dielectso
& lv4(k$1) - t*dielectsol5(k$1)))*)ision
& (k$1) + w$1*w$107(k$1) + t*(t*(w$39 +
& t*w$106(k$1) + w$109(k$1)) + w$129(k$1
& )) + w$47(k$1) + w$86*w$55(k$1)
10351 continue
w$139=w$67*(w$122*w$134 + (1 + w$124)*dble
& (0.16666666666666666))
do 10354 k$1=k$1$b,k$1$e
w$141(k$1)=w$87*w$136(k$1) + w$139*w$75(k$
& 1)
10354 continue
C
end if
C
C
if (
& green(3) .or.
& green(7)
& ) then
C
w$111=w$4*w$88
C
end if
C
C
if (
& green(6) .or.
& green(8)
& ) then
C
w$6=3*t
w$104=w$72*w$88
w$118=w$62 - w$5*w$63 + t*(w$6*w$60 + w$98
& )
C
end if
C
C
if (
& green(1)
& ) then
C
s$360=dble(0.)
do 10360 i=1,nc
s$360=s$360 + w$72*(dielectsol1(i) + w$1*d
& ielectsol2(i) + t*dielectsol3(i) + t**
& 2*dielectsol4(i) + t**3*dielectsol5(i)
& )*w$52(i)
10360 continue
o$143=1 + (-1 + s$360)*w$110
C
end if
C
C
if (
& green(2)
& ) then
C
do 10362 k$1=k$1$b,k$1$e
o$144(k$1)=w$88*w$141(k$1)
10362 continue
C
end if
C
C
if (
& green(3)
& ) then
C
o$145=w$111*w$123*w$134
C
end if
C
C
if (
& green(4)
& ) then
C
o$146=(w$134*w$68*w$88*(-2*w$115 + w$70*w$
& 88*(w$110*dble(0.00694444444444444444) +
& dble(0.01388888888888888888) + w$115*db
& le(0.08333333333333333333)))/v**3
C
end if
C
C
if (
& green(5)
& ) then
C
s$366=dble(0.)
do 10366 i=1,nc
s$366=s$366 + dielectsol5(i)*w$10(i)
10366 continue
s$367=dble(0.)
do 10367 i=1,nc
s$367=s$367 + w$18(i)
10367 continue
o$147=w$87*w$88*(w$41*w$5 + w$62 + t*((-3*
& s$366 + 3*s$367)*t + w$98))
C
end if
C
C
if (
& green(6)
& ) then
C
o$148=w$104*w$118*w$123*w$4
C
end if
C
C
if (
& green(7)
& ) then
C
w$92=w$72*dble(0.16666666666666666)
w$112=w$111*w$66
w$142=w$88*(w$70*(w$110*w$134*dble(-0.0069
& 4444444444444444) + (1 - w$127)*dble(0.0
& 13888888888888888888)) + w$134*w$74*dble(
& 0.08333333333333333333) + (-1 - w$124)*d
& ble(0.16666666666666666666))
do 10373 k$1=k$1$b,k$1$e
o$149(k$1)=w$112*(w$43*(w$92*w$136(k$1) +
& w$105*w$141(k$1)) + w$142*w$75(k$1))
10373 continue
C
end if
C
C
if (
& green(8)
& ) then
C
w$7=-3*t
w$46=-2*w$25
w$131=w$67*(w$118*w$122 + (w$40 - w$41*w$5
& + t*(2*w$24 + w$46 + w$38*w$6))*dble(
& 0.16666666666666666666))
do 10378 k$1=k$1$b,k$1$e
o$150(k$1)=w$104*(w$74*((w$5*dielectsol2(k
& $1) - dielectsol3(k$1) + t*(-2*dielects
& olv4(k$1) + w$7*dielectsol5(k$1)))*)isi
& on(k$1) - w$5*w$107(k$1) + t*(w$46 + w
& $6*w$106(k$1) + 2*(w$24 + w$109(k$1)))
& + w$129(k$1)) + w$131*w$75(k$1))
10378 continue
C
end if
C
return
end
C
The subroutine was successfully created

```

## ANEXO C

### Análise Preliminar do Modelo QDC-electrolattice

A substituição da equação da constante dielétrica de Pottel pela equação empírica desenvolvida no capítulo 6 deste trabalho resulta em um novo modelo, intitulado QDC-electrolattice. Para diferenciá-lo do modelo Q-electrolattice, convencionou-se incluir em sua nomenclatura as letras “DC” referentes à constante dielétrica (do inglês, *dielectric constant*). O desenvolvimento desse modelo é semelhante ao proposto anteriormente, no que se refere à utilização dos termos MTC, de Born e MSA, bem como as considerações e restrições impostas ao modelo Q-electrolattice.

O modelo já se encontra plenamente desenvolvido e disponível no pacote de equações de estado *XSEOS*. Desta maneira, analisaram-se preliminarmente os resultados deste novo modelo, mediante sua aplicação na correlação dos dados experimentais de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e densidade da solução líquida a diferentes temperaturas, do Grupo 1 de sais em água. Este conjunto de sais corresponde àquele apresentado no capítulo 4. O processo de estimação dos parâmetros também é semelhante ao apresentado neste trabalho, com exceção de que os parâmetros determinados para o modelo Q-electrolattice serviram de estimativas iniciais para o modelo QDC-electrolattice.

Favorecendo-se da estratégia SSPO, os parâmetros do modelo também foram determinados via supercomputador da Texas A&M University at Qatar, mediante sucessivas inicializações. Com isso, efetuou-se uma varredura dos valores dos parâmetros, com o intuito de certificar que aquele conjunto de parâmetros estimados resultaria no menor valor de função objetivo possível, e conseqüentemente, no mínimo global do problema.

A **Tabela C-1** apresenta o conjunto de parâmetros do modelo QDC-electrolattice. Os resultados são totalmente distintos daqueles empregados pelo modelo Q-electrolattice. Além disso, analisando-se os parâmetros de interação energética entre água-íon, observa-se que estes tendem a aumentar com o aumento do diâmetro iônico. Desta maneira, esta tendência é inversa àquela observada para o modelo Q-electrolattice.

A **Tabela C-2** apresenta os desvios obtidos para coeficiente de atividade médio iônico e densidade líquida da solução, utilizando-se o conjunto de parâmetros apresentados na **Tabela C-1** para o modelo QDC-electrolattice. Observa-se que os desvios obtidos com esse modelo são muito superiores àqueles obtidos com o modelo Q-electrolattice, apresentados no Capítulo 05. De fato, o aumento dos desvios das propriedades já era esperado, uma vez que o

**Tabela C-1:** Parâmetros ajustáveis da EdE QDC-electrolattice para os íons em água

Íon	$\sigma_i$ (Å)	$u_0^{\text{solvente-íon}} / R$ (K)
Li <sup>+</sup>	3,9288	-773,02
Na <sup>+</sup>	5,4918	-1012,12
K <sup>+</sup>	5,7941	-1040,47
Cl <sup>-</sup>	3,7441	-887,66
Br <sup>-</sup>	3,5227	-976,00
I <sup>-</sup>	3,1320	-1064,89

**Tabela C-2.** Correlação do coeficiente de atividade médio iônico ( $\gamma_{\pm,i}$ ) a 298,15 K e densidade líquida de soluções eletrolíticas aquosas usando a equação de estado QDC-electrolattice e os parâmetros da Tabela C-1

Saís	Coef. Ativ. Médio Iônico			Densidade			
	Np	m <sub>max</sub> (mol/kg)	AARD (%)	Np	m <sub>max</sub> (mol/kg)	T (K)	AARD (%)
LiCl	19	4,5	27,95	170	10,11	273,15 – 373,15	11,32
NaCl	35	6,0	9,07	150	6,01	273,15 – 373,15	13,90
KCl	20	4,5	1,14	130	3,78	273,15 – 373,15	9,91
LiBr	20	4,5	25,17	200	9,42	273,15 – 373,15	6,06
NaBr	19	4,0	7,19	190	6,48	273,15 – 373,15	10,47
KBr	21	5,0	5,23	182	5,60	273,15 – 373,15	8,72
LiI	17	3,0	16,65	230	11,21	273,15 – 373,15	1,94
NaI	26	4,5	4,03	230	10,01	273,15 – 373,15	7,97
KI	20	4,5	6,65	220	7,36	273,15 – 373,15	6,55

valor da função objetivo para a estimação dos parâmetros do modelo QDC-electrolattice resultou em 21,2136; enquanto que o valor obtido na estimação dos parâmetros da Q-electrolattice foi igual a 0,2113, para o mesmo conjunto de dados experimentais.

Acredita-se que o desempenho inferior do modelo QDC-electrolattice, para este grupo de soluções eletrolíticas aquosas, frente ao modelo Q-electrolattice, está relacionado com a inclusão da nova equação para constante dielétrica. Mais especificamente, à equação de Rackett usada para calcular o volume molar do solvente. Durante o desenvolvimento do modelo empírico para a constante dielétrica, observou-se que o cálculo do volume molar do solvente poderia ser efetuado considerando-se duas alternativas distintas. A primeira delas, considerada mais laboriosa, corresponde ao emprego da própria equação de estado para determinação dessa propriedade. Contudo, a principal desvantagem dessa alternativa está na formação de um processo recorrente, uma vez que a constante dielétrica faz parte da equação de estado. Desta maneira, preferiu-se empregar a segunda alternativa, a qual corresponde ao uso da equação de Rackett, a fim de evitar processos iterativos.

Assim, a nova equação para a constante dielétrica passou a não depender do volume calculado pela equação de estado diretamente, com isso, suas variáveis dependentes correspondem exclusivamente à temperatura e à composição. A dependência volumétrica provém indiretamente do efeito da temperatura sobre o volume molar na saturação, o qual é computado via equação de Rackett. Desta maneira, o emprego da alternativa mais simples pode ter afetado as derivadas da equação de estado em relação ao volume, tornando-as nulas. E como consequência, o desempenho do modelo QDC-electrolattice tornou-se inferior ao do modelo Q-electrolattice devido a esta consideração.

Portanto, recomenda-se que trabalhos futuros incluam a dependência do volume da equação de estado na constante dielétrica a fim de avaliar o desempenho do novo modelo.

## ANEXO D

### Publicações e Divulgação da Pesquisa

#### D.1. Artigos

ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; CASTIER, M. Thermodynamic properties of aqueous solutions of single and multiple salts using the Q-electrolattice equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, p. 268-280, 2014.

CASTIER, M.; CHECONI, R. F.; ZUBER, A. Fitting equation of state parameters in parallel computers. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, p. 993-1002, 2014.

ZUBER, A.; CARDOZO-FILHO, L.; CABRAL, V. F.; CHECONI, R. F.; CASTIER, M. An empirical equation for the dielectric constant in aqueous and nonaqueous electrolyte mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 376, p. 116-123, 2014.

ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; MATHEW, R.; SANTOS, J. P. L.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Thermodynamic properties of 1:1 salt aqueous solutions with the electrolattice equation of state. *Oil & Gas Science and Technology*, v. 62, p. 255-270, 2013.

#### D.2. Trabalhos Aceitos para Publicação

ZUBER, A. ; CHECONI, R. F. ; CASTIER, M. Thermodynamic properties of nonaqueous single salt solutions using the Q-electrolattice equation of state. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2014.

#### D.3. Publicações em Anais de Congressos

ZUBER, A. ; CHECONI, R. F. ; CASTIER, M. Thermodynamic properties of aqueous solutions of single and multiple salts using the Q-electrolattice equation of state. In: 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design - PPEPPD, 2013, Iguazu Falls. 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design - PPEPPD, 2013.

ZUBER, A. ; CHECONI, R. F. ; CASTIER, M. Thermodynamic properties of nonaqueous single salt solutions using the Q-electrolattice equation of state. In: Congresso

Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - CBTermo, 2013, Uberlândia. Anais do Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2013.

ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; CABRAL, V. F.; CARDOZO FILHO, L.; CASTIER, M. Electrolattice Equation of State: Application to Thermophysical Property Calculations of 2:1 Salt Aqueous Solution. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012. p. 10948-10957.

#### **D.4. Resumos Publicados em Congressos**

EL-SHORAFI, R.; AL-QAHTANI, F.; ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; CASTIER, M. Properties of aqueous electrolyte solutions using the Q-electrolattice equation of state. In: Thermodynamics, 2013, Manchester. Book of Abstracts, 2013. v. 1. p. 185.

ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; MATHEW, R.; SANTOS, J. P. L.; CASTIER, M. Phase Equilibrium of 1:1 Salt Aqueous Solutions with the Electrolattice Equation of State. In: Industrial Use of Molecular Thermodynamics, 2012, Lyon. InMoTher 2012, 2012.

#### **D.5. Apresentações em Congressos**

EL-SHORAFI, R.; AL-QAHTANI, F.; ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; CASTIER, M. Properties of aqueous electrolyte solutions using the Q-electrolattice equation of state. 2013.

ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; CASTIER, M. Thermodynamic properties of nonaqueous single salt solutions using the Q-electrolattice equation of state. 2013.

ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; MATHEW, R.; SANTOS, J. P. L.; CASTIER, M. . Phase Equilibrium of 1:1 Salt Aqueous Solutions with the Electrolattice Equation of State. 2012.

ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; CABRAL, V. F.; CARDOZO FILHO, L.; CASTIER, M. Electrolattice Equation of State: Application to Thermophysical Property Calculations of 2:1 Salt Aqueous Solution. 2012.

CHECONI, R. F. ; ZUBER, A.; MATHEW, R.; CASTIER, M. . Thermophysical Properties of Aqueous Solutions Strong 1:1 Electrolytes Using the Revised Q-Electrolattice Equation of State. 2012.

CHECONI, R. F.; ZUBER, A.; CASTIER, M. . Properties of 2:1 aqueous strong electrolytes using the Q-Electrolattice Equation of State. 2012.

CASTIER, M.; CHECONI, R. F.; ZUBER, A. Probing equation of state parameter fitting in parallel computers. 2012.