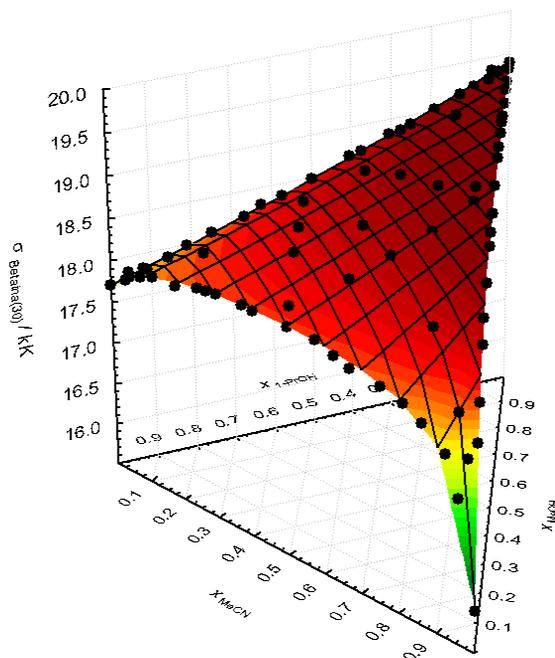


**UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA**



**CARACTERIZAÇÃO DAS INTERACÇÕES
SOLUTO (OU SUBSTRATO)-SOLVENTE-SOLVENTE
EM MISTURAS TERNÁRIAS**

Nelson Guerreiro Cortez Nunes



DOCTORAMENTO EM QUÍMICA

(Química-Física)

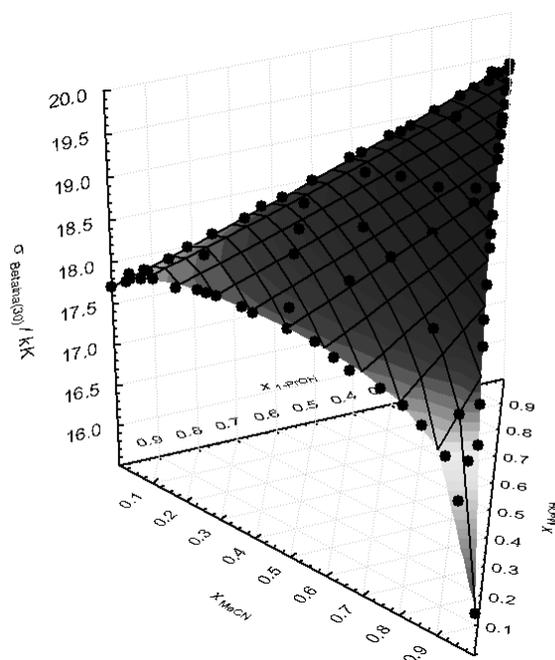
2010

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



CARACTERIZAÇÃO DAS INTERACÇÕES
SOLUTO (OU SUBSTRATO)-SOLVENTE-SOLVENTE
EM MISTURAS TERNÁRIAS

Nelson Guerreiro Cortez Nunes



DOUTORAMENTO EM QUÍMICA
(Química-Física)

Tese orientada pela Prof.^a Doutora Filomena Martins
e pelo Prof. Doutor Ruben Elvas Leitão

2010

Este trabalho foi realizado no Grupo de
Estrutura e Reactividade da Faculdade de Ciências da
Universidade de Lisboa, sob orientação dos Profs.
Doutores Filomena Martins e Ruben Elvas Leitão

Para o Tiago,
Para a Ângela,
Aos meus Pais e Irmã

*“The most exciting phrase to hear in science,
the one that heralds new discoveries,
is not 'Eureka!' but 'That's funny...!' ”.*

Isaac Asimov

Agradecimentos

A realização de um trabalho de doutoramento é um percurso sinuoso, com altos e baixos, com momentos de tristeza e euforia. Apesar de ser um trabalho unipessoal, contou também com a ajuda de outras pessoas que directa ou indirectamente o fizeram chegar ao seu termo. Por essa mesma razão queria expressar o meu agradecimento:

Aos Profs. Doutores Filomena Martins e Ruben Elvas Leitão, pelo desafio inicial e pela confiança em mim depositada. Nas maiores dificuldades era tranquilizante a certeza do seu apoio. Mas também por tudo o que aprendi sabendo que mais do que a ciência, a amizade perdurará.

Ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, e às várias pessoas a ele ligadas que me permitiram ao longo deste tempo realizar nesta instituição algum do trabalho aqui apresentado, para além do financiamento prestado em variadas ocasiões.

Ao Centro de Química e Bioquímica e ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

À Doutora Lídia Pinheiro pela inestimável ajuda na determinação das densidades das misturas.

À Doutora Cristina Ventura pela sua disponibilidade, visão crítica e “discussões” produtivas.

Ao Luís Moreira, companheiro de jornada, que mais do que um catalisador científico, é um amigo leal, sempre disponível a ajudar mesmo nos tempos mais difíceis.

À Marina Reis, muitas vezes o “anjo” do laboratório, sempre pronta a ajudar.

Aos vários alunos e membros do GER, que muitas vezes, ainda que com pormenores mínimos, me ajudaram no desenrolar deste trabalho.

À minha família e em particular aos meus pais e irmã porque foram eles muitas vezes a retaguarda de ajuda preciosa, ainda que penalizados na minha disponibilidade para com eles.

À Ângela, digo apenas obrigado. Ela saberá o quanto lhe devo e que palavras algumas o conseguem exprimir.

ÍNDICE

Resumo / Palavras Chave	vii
Abstract / Keywords	ix
Glossário de Símbolos e Abreviaturas	xi
Introdução	1
Capítulo I. Propriedades físicas de misturas e estruturação	
I.1. Solventes e misturas	7
I.2. Propriedades físicas de misturas	9
I.3. Estruturação	
I.3.1. Estruturação em solventes puros	14
I.3.1.1. <i>Metanol</i>	17
I.3.1.2. <i>1-Propanol</i>	18
I.3.1.3. <i>Formamida</i>	20
I.3.1.4. <i>Acetonitrilo</i>	21
I.3.2. Estruturação em misturas	24
I.3.2.1. <i>Acetonitrilo/Formamida</i>	24
I.3.2.2. <i>Metanol/Acetonitrilo</i>	24
I.3.2.3. <i>Acetonitrilo/1-Propanol</i>	25
I.3.3. Parâmetros macroscópicos de estruturação	26
I.3.3.1. <i>Parâmetros macroscópicos de estruturação em misturas</i>	31
Bibliografia	34
Capítulo II. Polaridade e escalas de polaridade	
II.1. Introdução	43
II.2. Efeito de solvente	47
II.3. Parâmetros solvatocrômicos	
II.3.1. E_T	52
II.3.2. A escala π^*	56
II.3.3. A escala β	59
II.3.4. A escala α	63
II.4. Intercorrelações entre escalas de polaridade	66
II.5. Escalas solvatocrômicas em misturas	69
Bibliografia	71
Capítulo III. Solvatação e solvatação preferencial	
III.1. Introdução	81

III.2. Solvatação em misturas e solvatação preferencial	86
III.2.1. Modelos de solvatação preferencial	87
III.2.2. Modelos empíricos	89
III.2.2.1. <i>Modelo de Langhals</i>	89
III.2.2.2. <i>Modelo de Dawber</i>	90
III.2.3. Modelos de natureza espectroscópica	92
III.2.3.1. <i>Modelo da solvatação preferencial competitiva de Nagy (COPS)</i>	92
III.2.3.2. <i>Modelo de Suppan de enriquecimento dieléctrico</i>	94
III.2.4. Modelos de natureza termodinâmica	
III.2.4.1. <i>Modelo de Marcus</i>	97
III.2.4.2. <i>Modelo de Ben-Naim</i>	99
III.2.4.3. <i>Modelo de Covington</i>	102
III.2.4.4. <i>Modelo de Bagchi</i>	104
III.2.4.4.1. <i>Modelo Ternário de Bagchi</i>	106
III.2.4.5. <i>Modelo de Skwierczynski e Connors</i>	108
III.2.4.6. <i>Modelo de Bosch e Rosés</i>	110
III.2.4.7. <i>Modelo de El Seoud</i>	115
Bibliografia	120
Capítulo IV. Solvólise de halogenetos de alquila terciários	
IV.1. Teoria do Estado de Transição	129
IV.2. Algumas considerações sobre a reactividade dos halogenetos de alquila terciários	136
IV.3. Parâmetros condicionantes da reactividade	
IV.3.1. Efeito de solvente	139
IV.3.2. Estabilidade catiónica	140
IV.3.3. Nucleofilicidade do solvente	141
IV.4. Estudos de reactividade em misturas	144
Bibliografia	146
Capítulo V. Análises de correlação	
V.1. Introdução	155
V.2. LSER / LFER	155
V.2.1. Relações de Grunwald–Winstein	161
V.3. Relação de Koppel e Palm	162
V.4. Relação de Taft, Abboud, Kamlet e Abraham (TAKA)	163
V.5. Relação de Gonçalves, Albuquerque e Simões (GAS)	164
V.6. Relações Lineares Teóricas de Energia de Solvatação (TLSER)	165
V.7. Críticas às LFER/LSER	166

V.8. LSER/LFER em misturas	167
Bibliografia	169
Capítulo VI. Procedimento experimental e resultados	
VI.1. Introdução	177
VI.2. Considerações gerais	
VI.2.1. Reagentes	178
VI.2.2. Limpeza do material	180
VI.2.3. Preparação e conservação das misturas	180
VI.3. Caracterização estrutural	
VI.3.1. Densimetria	182
VI.3.1.1. <i>Equipamento e expressões de cálculo da grandeza</i>	182
VI.3.1.2. <i>Descrição de uma experiência</i>	185
VI.3.1.3. <i>Resultados experimentais</i>	186
VI.3.2. Refractometria	190
VI.3.2.1. <i>Equipamento</i>	190
VI.3.2.2. <i>Descrição de uma experiência</i>	192
VI.3.2.3. <i>Resultados experimentais</i>	193
VI.3.3. Espectrofotometria	197
VI.3.3.1. <i>Equipamento</i>	197
VI.3.3.2. <i>Descrição de uma experiência</i>	201
VI.3.3.3. <i>Resultados experimentais</i>	201
VI.4. Caracterização cinética	215
VI.4.1. Condutimetria	215
VI.4.1.1. <i>1º Sistema Condutimétrico</i>	216
VI.4.1.1.1. <i>Componente de termostização</i>	217
VI.4.1.1.2. <i>Componente de leitura de resistência</i>	218
VI.4.1.1.3. <i>Componente de controlo e automatização de leituras</i>	220
VI.4.1.1.4. <i>Montagem experimental</i>	221
VI.4.1.1.5. <i>Descrição de uma experiência</i>	222
VI.4.1.2. <i>Novo Sistema Condutimétrico</i>	223
VI.4.1.2.1. <i>Componente de termostização</i>	224
VI.4.1.2.2. <i>Componente de leitura de resistência</i>	225
VI.4.1.2.3. <i>Componente de controlo e automatização de leituras</i>	226
VI.4.1.2.4. <i>Montagem experimental</i>	232
VI.4.1.2.5. <i>Descrição de uma experiência</i>	232
VI.4.1.3. <i>Resultados experimentais</i>	233
Bibliografia	241

Capítulo VII. Análise e Discussão de Resultados	245
VII.1. Caracterização das misturas estudadas	
VII.1.1. Parâmetros macroscópicos de solvente	
VII.1.1.1. <i>Índice de refração</i>	245
VII.1.1.2. <i>Volume molar</i>	258
VII.1.1.3. <i>Volumes molares parcial e aparente</i>	265
VII.1.1.4. <i>Refracção molar</i>	279
VII.1.1.5. <i>Pressão interna</i>	282
VII.1.1.6. <i>Densidade de energia coesiva</i>	286
VII.1.1.7. <i>Volume livre e intrínseco</i>	296
VII.1.2. Sondas solvatocrómicas e parâmetros microscópicos de solvente	
VII. 1.2.1. <i>Sondas solvatocrómicas</i>	298
VII.1.2.1.1. <i>Aplicação do modelo de solvatação às misturas binárias</i>	299
VII.1.2.1.1.1. <i>4-nitroanilina</i>	304
VII.1.2.1.1.2. <i>4-nitroanisole</i>	306
VII.1.2.1.1.3. <i>N,N-dimetil-4-nitroanilina</i>	308
VII.1.2.1.1.4. <i>4-nitrofenol</i>	310
VII.1.2.1.1.5. <i>Betaína (30) a 25.0 °C</i>	313
VII.1.2.1.1.6. <i>Betaína (30) a 50.0 °C</i>	316
VII.1.2.1.2. <i>Aplicação do modelo de solvatação às misturas ternárias</i>	318
VII.1.2.1.2.1. <i>Aspectos metodológicos da aplicação do modelo de solvatação às misturas ternárias</i>	324
VII.1.2.1.2.2. <i>4-nitroanilina</i>	326
VII.1.2.1.2.3. <i>4-nitroanisole</i>	329
VII.1.2.1.2.4. <i>N,N-dimetil-4-nitroanilina</i>	332
VII.1.2.1.2.5. <i>4-nitrofenol</i>	335
VII.1.2.1.2.6. <i>Betaína (30) a 25.0 °C</i>	338
VII.1.2.1.2.7. <i>Betaína (30) a 50.0 °C</i>	341
VII.1.2.2. <i>Parâmetros microscópicos de solvente</i>	344
VII.1.2.2.1. π^*	346
VII.1.2.2.2. β	351
VII.1.2.2.3. α	355
VII.1.2.2.4. <i>Resumo da análise dos parâmetros microscópicos de solvente</i>	358
VII.2. Efeito de solvente sobre as solvólises estudadas	
VII.2.1. Comportamento cinético de <i>t</i>-BuBr	360
VII.2.2. Análises de correlação aplicadas à solvólise de <i>t</i>-BuBr	364

VII.3. Efeito de substrato sobre as solvólises estudadas	374
VII.4. Análise das divergências espectroscópicas do 4-nitrofenol	378
VII.5. Conclusões e perspectivas futuras	381
VII.5.1. Parâmetros macroscópicos	381
VII.5.2. Sondas solvatocrômicas e parâmetros microscópicos	384
VII.5.3. Análises de correlação e comportamento cinético das misturas	387
VII.5.4. Considerações finais e perspectivas de trabalho futuro	388
Bibliografia	391
Anexo 1	401
Anexo 2	455
Anexo 3	483
Índice de Tabelas	503
Índice de Figuras	509

Resumo

Neste trabalho fez-se a caracterização de duas misturas ternárias, metanol/1-propanol/acetonitrilo (22 fracções molares) e metanol/formamida/acetonitrilo (22 fracções molares), bem como das respectivas misturas binárias subjacentes (72 fracções molares) tendo sido utilizadas para o efeito 120 fracções molares, incluindo os 4 solventes puros. Este estudo teve como principal objectivo a modelação das interacções soluto (ou substrato)-solvente-solvente e a determinação do grau de estruturação das várias misturas.

Com este propósito obtiveram-se experimentalmente um conjunto de parâmetros macroscópicos e microscópicos. Os parâmetros macroscópicos medidos incluíram o índice de refacção a 25.0 e 50.0 °C e o volume molar a 25.00 °C. Foram também calculadas propriedades derivadas das anteriores como a densidade de energia coesiva, a pressão interna, os volumes molares parciais e aparentes, a refacção molar e ainda propriedades de excesso relativas a algumas destas grandezas. As propriedades microscópicas foram obtidas com base na medida dos números de onda de cinco sondas solvatócrómicas, a 4-nitroanilina, o 4-nitronisole, a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, e o 4-nitrofenol, todos determinados a 25 °C, e ainda dos da betaína (30) de Reichardt obtidos a 25.0 e 50.0 °C. Estes valores permitiram por sua vez calcular os parâmetros de Kamlet e Taft π^* , α e β . Foram também feitas experiências condutimétricas para obter as constantes de velocidade relativas às solvólises de alguns substratos halogenados a 25.00°C, tendo-se determinando esta grandeza para 120 fracções molares no caso do 2-bromo-2-metilpropano e para 19 fracções molares nos casos do 2-iodo-2-metilpropano, 3-bromo-3-etilpentano e 3-iodo-3-etilpentano.

A aplicação do modelo de solvatação de Bosch e Rosés possibilitou o estabelecimento de uma ordem de solvatação preferencial em todas as misturas analisadas. O modelo original foi pela primeira vez estendido também a misturas ternárias. As análises de correlação foram efectuadas com base na equação multiparamétrica TAKA aplicada aos processos reactivos estudados, o que permitiu dissecar o efeito de solvente nas suas múltiplas componentes, identificar as interacções mais importantes e racionalizar a sua magnitude relativa.

Os resultados permitiram realizar uma efectiva caracterização das misturas, particularmente ao nível das interacções microscópicas e do grau de estruturação. Os estudos cinéticos com o 2-bromo-2-metilpropano, permitiram verificar uma grande similaridade de comportamento em misturas e em solventes puros.

Palavras-Chave: Misturas ternárias; Misturas binárias; Solvatação preferencial; Estruturação; Solvólise; Modelação.

Abstract

The characterization of two ternary mixtures, methanol/1-propanol/acetonitrile (22 mole fractions) and methanol/formamide/acetonitrile (22 mole fractions), along with their underlying binary mixtures (72 mole fractions), in a total of 120 mole fractions, including the four pure solvents, was achieved in this work. The main objective of this study was the modeling of the solute (or substrate)-solvent-solvent interactions, along with the analysis of the degree of structuring in these mixtures.

With this purpose, a set of macroscopic and microscopic parameters was experimentally obtained. The macroscopic parameters included the refractive index, measured at 25.0 and 50.0 °C and the molar volume, measured at 25.00 °C. Properties derived from these, such as the cohesive energy density, the internal pressure, the partial and apparent molar volumes, the molar refraction, and also the excess properties of some of these quantities, were also computed. The microscopic properties were obtained using the wavenumber of five solvatochromic probes, namely, 4-nitroaniline, 4-nitronisole, *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline, and 4-nitrophenol, all determined at 25.0 °C and of Reichardt's betaine (30) measured at both 25.0 and 50.0 °C. These values allowed in turn the determination of the Kamlet-Taft parameters π^* , α and β . Conductivity experiments were also performed to determine rate constants for the solvolysis of 4 halogenated substrates at 25.00 °C, in a total of 120 mole fractions in the case of 2-bromo-2-methyl-propane and of 19 mole fractions for 2-iodo-2-methylpropane, 3-bromo-3-ethylpentane and 3-iodo-3-ethylpentane.

Based on the solvation model of Bosch and Rosés, it was possible to establish a preferential solvation order for all mixtures. The original model was further extended for the first time to ternary mixtures. Correlation analysis was carried out using the multiparametric TAKA equation, which was applied to the studied reactive processes, thus permitting the splitting of the solvent effect in its various contributions, and the identification and quantification of the most important interactions.

The results allowed a full characterization of the studied mixtures, particularly in what regards microscopic interactions and structuring degree. The kinetic studies with 2-bromo-2-methylpropane, showed for this substrate a large similarity between its behavior in pure and in mixed solvents.

Keywords: Ternary Mixtures; Binary mixtures; Preferential Solvation; Structuring; Solvolysis; Modeling.

Glossário de símbolos e abreviaturas

Nota: Este glossário contém apenas os símbolos e abreviaturas mais importantes e que se repetem em mais do que uma ocasião. Os restantes estão identificados imediatamente a seguir à sua referência no texto. A simbologia associada à parte estatística deve ser consultada no Anexo 3.

1-PrOH	1-Propanol
3-Br-3-EtPe	3-Bromo-3-etilpentano
3-I-3-EtPe	3-Iodo-3-etilpentano
a	Actividade; coeficiente numa equação multiparamétrica
AN	Número aceitador de Gutmann
B	Segundo coeficiente de Virial; parâmetro de basicidade de Koppel e Palm
c	Velocidade da luz; concentração em mol dm ⁻³
C	Densidade de energia coesiva
C^E	Densidade de energia coesiva de excesso
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante
d	Diâmetro
DN	Número doador de Gutmann
E	Parâmetro electrofílico de Koppel e Palm
E_1	Eliminação unimolecular
E_T	Parâmetro de Dimroth e Reichardt: energia de transição da betaína (30)
E_T^N	Energia de transição normalizada da betaína (30)
EPA	Solvente aceitador de um par de electrões
EPD	Solvente doador de um par de electrões
$f_{j/i}$	Parâmetro de solvatação preferencial de Bosch e Rosés da espécie j em relação à espécie i
$f_{ij/i}$	Parâmetro de solvatação preferencial de Bosch e Rosés da espécie ij em relação à espécie i
$f_{123/1}$	Parâmetro de solvatação preferencial do modelo estendido de Bosch e Rosés
$f(\epsilon)$	Função da constante dieléctrica
g_k	Parâmetro de Kirkwood
$g(n_D)$	Função do índice de refração
GAS	Gonçalves, Albuquerque e Simões
h	Constante de Planck
HBA	Solvente aceitador de ligações de hidrogénio
HBD	Solvente doador de ligações de hidrogénio
H^E	Entalpia de excesso
i	Número de parâmetros ou variáveis (não inclui o termo independente)
$I(S_i)$	Indicador solvatado pelo solvente i
$I(S_{ij})$	Indicador solvatado pela entidade solvente ij
IV	Infra-vermelho
k	Constante de velocidade
k_B	Constante de Boltzmann
K	Constante de equilíbrio
K^\ddagger	Constante do pseudo-equilíbrio entre reagentes e complexo activado
K_{ij}	Constante de equilíbrio relativa à formação do complexo ij

K_{PS}	Constante de equilíbrio de troca de solventes
K_{TR}	Constante de Trouton
LFER	Relação Linear de Energia Livre
LSER	Relação Linear de Energia de Solvatação
m	Número de moléculas de solvente envolvidas no processo de troca na microesfera de solvatação da sonda e que afectam a sua energia de transição
M	Massa molar
MeCN	Acetonitrilo ou Cianometano
MeOH	Metanol
n	Número de componentes da mistura
n_D	Índice de refacção
n_D^E	Índice de refacção de excesso
N	Número de observações, de experiências, ou de átomos; parâmetro de nucleofilicidade de Grunwald e Winstein
N_A	Número de Avogadro
$N_{\text{ligações}}$	Número de ligações
ρ	Pressão; parâmetro de solvatação preferencial; número de termos (inclui termo independente)
ρ_i	Pressão interna
ρ_i^E	Pressão interna de excesso
P	Polarizabilidade molar; parâmetro de polarizabilidade de Koppel e Palm
Q	Função de partição
R	Constante dos gases perfeitos; refacção molar
R, R'	Cadeia alquílica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ROH	Álcool
s	Desvio padrão
s_{ajuste}	Desvio padrão do ajuste
S	Solvente
S_{12}	Complexo formado entre o solvente 1 e o solvente 2
SA	Escala de acidez de Catálan
SB	Escala de basicidade de Catálan
S_N1	Substituição nucleofílica unimolecular
S_N2	Substituição nucleofílica bimolecular
S_p	Parâmetro de estruturação de Othaki
SPP	Escala de polaridade/polarizabilidade de Catálan
t	Tempo
$t\text{-BuBr}$	2-Bromo-2-metilpropano
$t\text{-BuI}$	2-Iodo-2-metilpropano
T	Temperatura absoluta; período de oscilação
TAKA	Taft, Abboud, Kamlet e Abraham
T_b	Temperatura de ebulição
UV	Ultra-violeta
V	Volume molar
\bar{V}	Volume molar parcial
V°	Volume molar de um componente puro
V_0	Volume molar ocupado

V^∞	Volume molar a diluição infinita
V_ϕ	Volume aparente
V^E	Volume de excesso
\bar{V}^E	Volume molar parcial de excesso
$V_{\text{intrínseco}}$	Volume intrínseco
V_{livre}	Volume livre
V_{vdW}	Volume de van der Waals
V_x	Volume de McGowan
x	Fracção molar
x^0	Fracção molar no <i>bulk</i> da mistura
$x^{0,\text{efectivo}}$	Fracção molar no <i>bulk</i> da mistura contabilizando interacções solvente-solvente
x^L	Fracção molar local (região cibotática)
x^S	Fracção molar na esfera de solvatação
x_V	Fracção volúmica
γ	Propriedade genérica; poder ionizante do solvente de Grunwald e Winstein
γ^E	Função de excesso
Z	Parâmetro de Kosover: índice de solvatação preferencial de Suppan; número de coordenação
α	Parâmetro de acidez do solvente de Kamlet e Taft; polarizabilidade
α_p	Coefficiente térmico de expansão isobárica
α_{NMe_2}	Parâmetro de acidez do solvente com base no par <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina / betaína (30)
α_{OMe}	Parâmetro de acidez do solvente com base no par 4-nitroanisole / betaína (30)
β	Parâmetro de basicidade do solvente de Kamlet e Taft
β_{NH_2}	Parâmetro de basicidade do solvente com base no par <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina / 4-nitroanilina
β_{OH}	Parâmetro de basicidade do solvente com base no par 4-nitroanisole / 4-nitrofenol
γ	Coefficiente de actividade
γ^∞	Coefficiente de actividade a diluição infinita
δ	Parâmetro corrector de polarizabilidade; desvio químico
δ_H	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand
δ_x	Diferença de fracções molares
δX_i	Função de transferência para a espécie <i>i</i>
Δ	Variação
$\Delta\Delta\sigma$	Desvio do número de onda
$\Delta^\ddagger C_p$	Variação da capacidade calorífica de activação
$\Delta^\ddagger G$	Variação da energia de Gibbs de activação
ΔG^0	Variação da energia de Gibbs padrão
ΔG_t	Variação da energia de Gibbs de transferência
$\Delta_{\text{rc}} G$	Variação da energia de Gibbs de rede cristalina
$\Delta_{\text{solv}} G$	Variação da energia de Gibbs de solvatação
$\Delta_{\text{sol}} G$	Variação da energia de Gibbs de solução
$\Delta^\ddagger H$	Variação da entalpia de activação

$\Delta_{\text{vap}}H$	Varição da entalpia de vaporização
$\Delta^\ddagger S$	Varição da entropia de activação
$\Delta_{\text{vap}}S$	Varição da entropia de vaporização
ϵ_0	Permitividade eléctrica no vazio
ϵ_r	Permitividade eléctrica relativa ou constante dieléctrica
η	Viscosidade dinâmica
θ	Ângulo entre os dipolos das moléculas no solvente
κ	Coeficiente de transmissão
κ_T	Coeficiente de compressibilidade isotérmica
λ	Comprimento de onda
μ	Momento dipolar
ν	Frequência
π^*	Parâmetro misto de polaridade/polarizabilidade do solvente de Kamlet e
$\pi^*_{\text{NMe}_2}$	Parâmetro misto de polaridade/polarizabilidade do solvente com base na <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina
π^*_{OMe}	Parâmetro misto de polaridade/polarizabilidade do solvente com base no 4-nitroanisole
ρ	Densidade; constante de reacção na relação de Hammett
σ	Número de onda; constante de substituinte na relação de Hammett
Φ	Fluidez
∞	Diluição infinita
\ddagger	Activação; estado de transição; complexo activado
0	Condições padrão
A	Componente A
B	Componente B
calc	Calculado
exp	Experimental
i	Componente i
n	Componente n
1	Componente 1
2	Componente 2
3	Componente 3
12	“Complexo” 12
13	“Complexo” 13
23	“Complexo” 23
123	“Complexo” 123

É indiscutível a importância que os solventes têm na vida do dia-a-dia e talvez seja esta a principal razão para que o seu estudo seja uma das áreas da química que mais interesse tem despertado. A caracterização físico-química da vasta colecção de solventes hoje disponíveis (desde os mais clássicos, como a água ou o etanol, até aos sintéticos e, mais recentes, líquidos iónicos), tem vindo a ser conseguida de forma progressiva. Esta caracterização pretende, entre outros objectivos, contribuir para uma melhor compreensão do que se designa genericamente por efeito de solvente, ou por outras palavras, para uma melhor percepção sobre a natureza das interacções soluto (ou substrato)-solvente-solvente que se estabelecem a nível molecular .

Em contraponto com os solventes puros, as misturas, têm sido bastante menos estudadas, apesar das suas inúmeras aplicações práticas. Os estudos sistemáticos, focados na natureza e magnitude das interacções referidas, em misturas, bem como na sua modelação, surgem em número consideravelmente mais reduzido na literatura. Acresce que os estudos em misturas multicomponentes envolvendo mais de dois solventes são ainda mais raros, em particular os que se destinam à identificação e quantificação de fenómenos de solvatação preferencial.

É neste contexto que surge este trabalho, cujo principal objectivo é a caracterização de duas misturas ternárias, a saber as misturas metanol/1-propanol/acetoneitrilo e metanol/formamida/acetoneitrilo, bem como das respectivas (cinco) misturas binárias subjacentes.

Essa caracterização foi realizada por diferentes vias:

- Através da determinação de parâmetros macroscópicos (na ausência de sonda ou substrato), entre os quais se inclui o índice de refacção e o volume molar, que por sua vez permitiram determinar outros parâmetros importantes como os volumes molares parciais e aparentes, a refacção molar, a pressão interna, a densidade de energia coesiva e os volumes livres e intrínsecos. Adicionalmente as propriedades de excesso destas grandezas foram também calculadas e analisadas.
- Através da determinação de parâmetros microscópicos de solvente α , β e π^* por via da utilização dos números de onda relativos a um conjunto de cinco sondas solvatocrómicas, a 4-nitroanilina, o 4-nitroanisole, a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, o 4-nitrofenol e a betaína (30).

- Adicionalmente realizou-se também o estudo do efeito de solvente por via condutimétrica sobre as solvólises de quatro substratos halogenados: o 2-bromo-2-metilpropano, o 2-iodo-2-metilpropano, o 3-bromo-3-etilpentano e o 3-iodo-3-etilpentano.

O estudo das misturas não foi feito unicamente por via da análise directa dos resultados da caracterização estrutural, mas também por modelação matemática. No caso vertente e para cada uma das sondas estudadas, aplicou-se o modelo de Bosch e Rosés para descrever a solvatação preferencial em misturas binárias e apresentou-se, pela primeira vez, uma extensão desse modelo para misturas ternárias.

Os resultados cinéticos foram analisados através de uma equação de correlação multiparamétrica, a equação TAKA, que permitiu esclarecer as interacções substrato-solvente-solvente dominantes nos processos reactivos.

A presente dissertação encontra-se organizada em sete capítulos:

No capítulo I são descritas algumas das propriedades físicas estudadas em misturas, e discute-se o conceito de estruturação em alguns solventes puros e misturas. São ainda apresentados alguns dos parâmetros macroscópicos de estruturação mais comuns em solventes puros e em misturas.

No capítulo II, é abordada a temática da polaridade do solvente, entendida no seu sentido mais lato, e apresentadas algumas escalas de polaridade. É ainda descrita a determinação de parâmetros solvatocrómicos com particular referência aos parâmetros de Kamlet e Taft. São igualmente discutidas as intercorrelações entre as várias escalas e a sua determinação em misturas.

No capítulo III é analisado o fenómeno da solvatação mais concretamente da solvatação preferencial, descrevendo-se exaustivamente os vários modelos, empíricos, espectroscópicos e termodinâmicos, existentes na literatura.

No capítulo IV é abordada a temática da solvólise de halogenetos de alquilo terciários, em primeiro lugar sob um ponto de vista geral e, em seguida, em termos dos vários parâmetros condicionantes da reactividade destes compostos. É também analisada a utilização de misturas neste tipo de reacções.

No capítulo V é discutida a metodologia das análises de correlação, primeiro genericamente recorrendo aos conceitos de LFER/LSER, e depois através de algumas das equações mais importantes que têm vindo a ser propostas neste contexto, das quais algumas foram usadas no âmbito deste trabalho. É ainda chamada a atenção para algumas das críticas que têm surgido a esta abordagem e finalmente para a utilização das LSER em misturas.

No capítulo VI é descrita em pormenor a componente experimental do trabalho, nomeadamente no que diz respeito a reagentes, especificações de equipamento, procedimentos gerais e metodologias alternativas. São também apresentados neste capítulo os valores médios relativos às várias grandezas medidas experimentalmente.

No capítulo VII é feita a análise e discussão de todos os resultados obtidos, quer com base na análise dos valores experimentais directamente medidos quer das propriedades deles derivadas. Os parâmetros analisados incluem parâmetros macroscópicos e microscópicos. É ainda discutida a aplicação dos modelos de solvatação preferencial às sondas solvatocrómicas testadas nas misturas binárias e ternárias. O comportamento cinético da solvólise de vários substratos de alquilo terciários halogenados é igualmente examinado por via da aplicação de equações de correlação. Este capítulo aborda ainda as divergências espectroscópicas detectadas em algumas misturas na presença do 4-nitrofenol e termina com um resumo das conclusões mais importantes e com as perspectivas de trabalho futuro.

O trabalho inclui ainda três anexos: o Anexo 1 contém os valores “brutos” das várias grandezas, obtidos experimentalmente; o Anexo 2 apresenta os valores das propriedades derivadas com base nos resultados experimentais e, finalmente, o Anexo 3 tece algumas considerações acerca das ferramentas e metodologias estatísticas usadas na análise dos resultados.

Capítulo I

**Propriedades físicas de
misturas e estruturação**

I.1. Solventes e misturas

Os solventes são substâncias líquidas à temperatura ambiente nas quais outras substâncias podem ser dissolvidas ou misturadas. Parte do interesse que os solventes têm suscitado relaciona-se com a própria natureza do estado líquido, que tem características intermédias entre o estado sólido e o gasoso. Ou seja, apesar de não haver um arranjo tridimensional rígido das moléculas nos líquidos, pode de algum modo falar-se em arranjo tridimensional.

Os solventes apresentam um conjunto de características que permitem agrupá-los em famílias. Conforme o tipo de características assim se podem estabelecer diversos tipos de classes [1]. Uma das classificações mais comuns é a indicada na tabela I.1 [2], que faz uma primeira divisão em solventes de baixa e alta polaridade com base na constante dieléctrica, ou permitividade eléctrica relativa (ϵ_r), propriedade a que faremos referência mais adiante.

Tabela I.1: Classificação molecular de solventes [2].

Baixa polaridade ($\epsilon_r < 10$) Não electrolíticos	Alta polaridade ($\epsilon_r > 30$) Electrolíticos	
Doadores de pares de electrões (THF)		Protogénicos (H_2SO_4)
Polarizáveis (Benzeno)	Anfipróticos	Neutros - igualmente protogénicos e protofílicos (EtOH, H_2O)
Inertes (Ciclohexano)		Protofílicos (NH_3)
	Não Protogénicos	Protofílico (DMSO)
		Protofóbico (Acetonitrilo)
		Aprótico (BrF_3)

Nesta classificação os solventes ditos electrolíticos são capazes de dissolver compostos iónicos contrariamente aos não-electrolíticos. Os solventes não electrolíticos podem dividir-se em solventes que apresentam pares de electrões disponíveis para serem doados, solventes sem pares de electrões mas polarizáveis e finalmente os compostos tidos como inertes. Os solventes ditos electrolíticos podem dividir-se em anfipróticos e não protogénicos, conforme sejam capazes ou não de doar/aceitar protões. Os compostos não protogénicos são incapazes de doar ou

aceitar protões mas são capazes de doar/aceitar carga. Dentro deste grupo surgem os verdadeiros solventes apróticos que não contêm quaisquer átomos de hidrogénio, passíveis de ser doados.

Uma das áreas mais importantes quando se estudam solventes é o estudo das suas misturas, *i.e.*, de soluções que contêm uma quantidade significativa de mais do que um solvente, sendo aqui importante enfatizar o conceito de quantidade significativa pois uma quantidade diminuta de um solvente dissolvida num outro solvente não é denominada mistura [3]. Quantidade significativa pode ser definida como a menor quantidade de um solvente suficiente para originar uma solução com uma ou mais propriedades distintas das do componente que está em largo excesso. No contexto deste trabalho isso correspondeu a fracções molares a partir de 5% de um dos componentes.

Os estudos de misturas mais comuns são habitualmente feitos em misturas binárias (dois solventes) ou misturas ternárias (três solventes), embora existam estudos em misturas de multicomponentes (quatro ou mais componentes).

As misturas de solventes têm múltiplas aplicações quer a nível industrial quer a nível laboratorial, entre as quais podemos destacar as seguintes:

- aumento da solubilidade de solutos que de outra forma teriam baixa solubilidade em solventes puros, ou redução dessa mesma solubilidade em processos de recristalização. Um exemplo desta aplicação é a utilização de misturas no aumento da solubilidade de polímeros, ou na solubilização simultânea de compostos de diferentes naturezas (hidrofóbica e hidrofílica) [4-6];
- propriedades físicas melhoradas quando comparadas com as dos solventes puros, podendo isto significar alterações por exemplo na densidade, viscosidade, pressão de vapor e temperaturas de fusão/ebulição. Um exemplo desta aplicação são as misturas de água com álcoois ou diálcoois que fazem baixar o ponto de fusão da água pura;
- mimetismo do comportamento de solventes puros sem os eventuais problemas associados à utilização desses solventes. Exemplos deste tipo de aplicação são a substituição do 1-butanol por uma mistura 0.75 em fracção molar de 2-metil-1-propanol, 0.15 de 1-pentanol e 0.10 de 3-metil-2-butanol ou a substituição do benzeno por uma mistura de 0.70 em fracção molar de fluorobenzeno, 0.20 de ciclohexano, e 0.10 de 1,4-dioxano [7].
- aplicação em processos de separação, nomeadamente em cromatografia líquida, em que a variação da composição da mistura eluente pode ser feita rapidamente para a separação de vários solutos com afinidades distintas para os componentes da mistura, que podem assim distribuir-se diferentemente pela fase estacionária e pela fase móvel [8];

- aplicação em processos de distribuição de um soluto entre duas fases líquidas. Apesar dos líquidos envolvidos nestes processos serem por norma bastante imiscíveis, existem sistemas onde a miscibilidade não é desprezável, como é o caso do sistema octanol-água, utilizado frequentemente para mimetizar o comportamento das membranas biológicas e em que o octanol se encontra saturado com água numa percentagem em fracção molar de 7.5 % [9].

I.2. Propriedades físicas de misturas

A escolha de um solvente é muitas vezes determinada pelas suas propriedades físicas. É por isso fácil justificar a atenção que sempre suscitou a caracterização de um solvente e a determinação das suas propriedades físicas. Entre as propriedades mais estudadas podemos enumerar a densidade, as temperaturas de ebulição e fusão, a capacidade calorífica, a tensão superficial, a constante dielétrica, o momento dipolar, o índice de refração, etc. Existem inúmeros trabalhos que coligem listas extensas de informação ou dados sobre propriedades físicas de solventes dos quais se destaca a compilação de Riddick, Bunger e Sakano [10].

A importância das propriedades físicas dos solventes puros também se estende às propriedades físicas das misturas de solventes. Os estudos de propriedades físicas de misturas são desde há muito um tema de elevado interesse sendo neste âmbito de realçar o estudo de azeótropos (misturas com igual composição na fase líquida e de vapor que entram em ebulição a uma temperatura constante). Este interesse surge do facto de algumas misturas possuírem valores para algumas propriedades que são diferentes das obtidas a partir da simples adição dos produtos das fracções molares (x_i) pelo valor das propriedades dos componentes puros (Prop._i), ou seja da não verificação da equação I.1,

$$\text{Prop.}_{\text{Mistura}} = \sum_{i=1}^n x_i \times \text{Prop.}_{i, x=1} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Esta equação não é aplicável a misturas termodinamicamente não ideais que constituem a maioria das misturas, e os desvios a este comportamento devem-se à magnitude das interações que se estabelecem entre os constituintes das misturas.

São vários os trabalhos que se encontram na literatura envolvendo o estudo das propriedades físicas das misturas binárias analisadas nesta dissertação. A tabela I.2 tenta resumir o conjunto desses trabalhos, enumerando as propriedades e os sistemas estudados.

Tabela I.2: Resumo dos trabalhos publicados sobre as propriedades físicas das misturas estudadas no âmbito desta tese.

Autor / Ano	Propriedade (s)	Mistura (s)	Ref.
Cavell <i>et al.</i> / 1965	Permitividade relativa	Metanol / Acetonitrilo	[11]
Cunningham <i>et al.</i> / 1967	Permitividade relativa, viscosidade e densidade	Metanol / Acetonitrilo	[12]
Cibulka <i>et al.</i> / 1979	Densidade	Metanol / Acetonitrilo	[13]
Narayanaswamy <i>et al.</i> / 1981	Densidade e compressibilidade isentrópica	Acetonitrilo / 1-Propanol	[14]
Cibulka <i>et al.</i> / 1984	Densidade	Metanol / Acetonitrilo Acetonitrilo / 1-Propanol	[15]
Sandhu <i>et al.</i> / 1986	Densidade	Metanol / Acetonitrilo Acetonitrilo / 1-Propanol	[16]
Kolling / 1987	Permitividade relativa	Metanol / Acetonitrilo	[17]
Paez <i>et al.</i> / 1989	Densidade e viscosidade	Acetonitrilo / 1-Propanol	[18]
Kolker <i>et al.</i> / 1992	Densidade e capacidade calorífica	Acetonitrilo / Formamida	[19]
Saha <i>et al.</i> / 1995	Densidade e viscosidade	Metanol / Acetonitrilo	[20]
Iglesias <i>et al.</i> / 1996	Densidade e índice de refração	Metanol / 1-Propanol	[21]
Bakshi <i>et al.</i> / 1996	Índice de refração, Permitividade relativa, viscosidade, densidade, velocidade ultra sónica	Metanol / Acetonitrilo	[22]
García <i>et al.</i> / 1996	Densidade, viscosidade e energia de Gibbs de activação	Metanol / Formamida 1-Propanol / Formamida	[23]
Nikam <i>et al.</i> / 1998	Densidade e viscosidade	Metanol / Acetonitrilo Acetonitrilo / 1-Propanol	[24]
Aznarez <i>et al.</i> / 1998	Densidade	Metanol / Acetonitrilo Acetonitrilo / 1-Propanol	[25]
Saleh <i>et al.</i> / 2001	Densidade	1-Propanol / Formamida	[26]
Hickey <i>et al.</i> / 2001	Densidade e viscosidade	Metanol / Acetonitrilo	[27]
Marigliano <i>et al.</i> / 2002	Densidade e viscosidade	Metanol / Formamida 1-Propanol / Formamida	[28]

Tabela I.2: Resumo dos trabalhos publicados sobre as propriedades físicas das misturas estudadas no âmbito desta tese (-cont.)

Autor / Ano	Propriedade (s)	Mistura (s)	Ref.
Grguric <i>et al.</i> / 2002	Densidade	Metanol / Acetonitrilo	[29]
Tôrres <i>et al.</i> / 2003	Densidade	Metanol / Acetonitrilo Acetonitrilo / 1-Propanol	[30]
Tôrres <i>et al.</i> / 2004	Densidade	Acetonitrilo / 1-Propanol Metanol / Acetonitrilo	[31]
Ali <i>et al.</i> / 2004	Densidade e velocidade ultra sónica	Acetonitrilo / 1-Propanol	[32]
Tahery <i>et al.</i> / 2006	Densidade e tensão superficial	Acetonitrilo / 1-Propanol Metanol / Acetonitrilo	[33]
Nain / 2006	Densidade	Acetonitrilo / Formamida	[34]

Apesar da multiplicidade de estudos presentes na tabela I.2, propriedades como a velocidade ultra-sónica, a capacidade calorífica, a tensão superficial, a compressibilidade isentrópica e a energia de Gibbs de activação não são alvo de análise posterior, visto serem apenas de interesse lateral no contexto deste trabalho.

Da análise da tabela I.2 é patente que a **densidade** (ρ) (ou o volume molar) é a propriedade que maior atenção tem despertado. Uma das razões para a existência de tantos estudos sobre esta propriedade poderá ter a ver com o facto da densidade não poder ser estimada com rigor (especialmente em solventes muito diferentes) usando a média pesada das composições dos componentes da mistura. De facto, o processo de mistura envolve quase sempre uma contracção ou expansão de volume, variação que pode ser expressa através do chamado volume de excesso de mistura V^E [35] - equação I.2:

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i = \frac{\left(\sum_i x_i V_i \right)}{\rho} - \sum_i x_i (M_i / \rho_i) \quad (\text{Eq.I.2})$$

onde V corresponde ao volume molar da mistura, x_i à fracção molar do componente i , V_i ao volume molar do componente i , ρ à densidade da mistura, M_i à massa molar do componente i e ρ_i à densidade do componente i .

Em misturas binárias estes volumes de excesso podem ser descritos em termos de funções polinomiais empíricas, sendo uma das mais usadas a expressão de Redlich-Kister [36, 37], representada na equação I.3, em que x_A e x_B são as fracções molares dos componentes A e B e a_1 , a_2 e a_3 os coeficientes de ajuste da equação.

$$V^E = x_A x_B [a_0 + a_1(x_A - x_B) + a_2(x_A - x_B)^2 + a_3(x_A - x_B)^3 + \dots] \quad (\text{Eq.I.3})$$

A **viscosidade** (η) é uma propriedade de transporte também muito estudada. A viscosidade dinâmica de um solvente representa a resistência que o solvente oferece ao fluxo laminar. É uma propriedade que varia apreciavelmente com a temperatura e com a pressão. A variação da viscosidade com a pressão, tal como é discutido mais adiante, está relacionada com o volume livre, sendo a fluidez, Φ ($\Phi = 1/\eta$), proporcional à razão entre os volumes livre e ocupado. A viscosidade de misturas pode por vezes ser obtida por via indirecta, no caso de misturas binárias não aquosas, recorrendo à equação I.4.

$$\ln \eta = x_A \ln \eta_A + x_B \ln \eta_B + x_A x_B \eta_{AB} \quad (\text{Eq.I.4})$$

sendo η_{AB} uma constante independente da composição mas não da temperatura, que pode ser calculada através da teoria da contribuição de grupos [3].

A **permitividade eléctrica relativa** (ϵ_r), é uma propriedade que descreve como um campo eléctrico afecta e é afectado por um meio dieléctrico. O seu valor é portanto determinado pela capacidade do material para se polarizar em resposta ao campo. A permitividade está pois relacionada com a capacidade que um material tem para “permitir” (transmitir) um campo eléctrico. Esta propriedade é uma medida da polarização induzida e orientacional.

A permitividade eléctrica relativa em misturas não é em norma a média pesada das contribuições dos seus componentes. No entanto, em misturas não aquosas existem de facto muitos casos em que se pode recorrer às médias pesadas, desde que se usem as respectivas fracções mássicas ou volúmicas (x_V), *vd.* equação I.5.

$$\epsilon_r \cong x_{VA} \epsilon_{rA} + x_{VB} \epsilon_{rB} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Caso se conheça a polarizabilidade molar da mistura (P), esta propriedade permite também retro-calcular, ainda que com um valor aproximado, a permitividade eléctrica relativa da mistura (equações I.6 e 7).

$$P = \left(\frac{M}{\rho} \right) \frac{(\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 2)} \cong x_{VA} P_A + x_{VB} P_B \quad (\text{Eq.I.6})$$

$$P = \left(\frac{M}{\rho} \right) \left[x_{VA} \frac{(\varepsilon_{rA} - 1)}{(\varepsilon_{rA} + 2)} + x_{VB} \frac{(\varepsilon_{rB} - 1)}{(\varepsilon_{rB} + 2)} \right] \quad (\text{Eq. I.7})$$

Nestas expressões M representa a massa molar, ρ a densidade da mistura, x_{VA} e x_{VB} as fracções volúmicas, P_A e P_B as polarizabilidades molares e ε_{rA} e ε_{rB} as permitividades eléctricas relativas dos componentes A e B.

O **índice de refracção** (n_D) é uma das propriedades ópticas mais estudadas em solventes e, na sua essência, é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e num meio transparente (solvente).

A **refracção molar** (R) de um líquido pode ser obtida aproximadamente através da relação I.8:

$$R \cong V \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} \quad (\text{Eq. I.8})$$

se se assumir que,

$$R = x_A R_A + x_B R_B = x_A V_A \frac{(n_{DA}^2 - 1)}{(n_{DA}^2 + 2)} + x_B V_B \frac{(n_{DB}^2 - 1)}{(n_{DB}^2 + 2)} \quad (\text{Eq. I.9})$$

Desta forma os valores de R de misturas podem ser retro-calculados a partir dos volumes molares (densidades) e dos índices de refracção dos solventes puros A e B. A equação I.9, utiliza os volumes molares dos componentes puros, o que constitui normalmente uma fonte de erro elevada que pode ser minimizada utilizando os volumes molares parciais na mistura, caso sejam conhecidos.

I.3. Estruturação

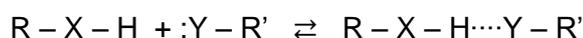
I.3.1. Estruturação em solventes puros

É hoje aceite que o estado líquido apesar de não possuir a estrutura ordenada de uma rede cristalina possui um certo grau de ordenação local. Este tipo de ordenação é assegurado por vários tipos de forças intermoleculares, a saber, forças de carácter electrostático, ligações de hidrogénio, interacções por transferência de carga ou doação/aceitação de electrões e para alguns autores também as interacções ditas solvofóbicas [1].

As **ligações de carácter electrostático** dividem-se em forças direccionais, de indução e dispersão (ou de interacção não específica), ou numa outra notação forças dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e dipolo instantâneo-dipolo induzido [1].

As forças dipolo-dipolo estabelecem-se entre moléculas com dipolos permanentes. As forças dipolo-dipolo induzido estabelecem-se entre moléculas com dipolos permanentes e moléculas com momentos dipolares induzidos pelas primeiras. Finalmente as forças dipolo instantâneo-dipolo induzido formam-se devido às flutuações normais de densidade electrónica nas moléculas, o que origina a formação de um pequeno momento dipolar que por sua vez polariza o sistema electrónico de moléculas vizinhas.

As **ligações de hidrogénio** são interacções dipolo-dipolo com um carácter especial que ocorrem quando um átomo de hidrogénio covalentemente ligado a X, se liga a um segundo átomo mais electronegativo que o hidrogénio Y (X, Y = N, O, F, contam-se entre os mais importantes). Este tipo de interacção pode ser representado pelo esquema seguinte:

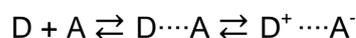


As ligações de hidrogénio são bastante fortes podendo o seu valor energético chegar a 10 % do das ligações covalentes. Este tipo de ligações possui também um conjunto de características que as destacam das demais:

- (a) as distâncias entre os átomos vizinhos da ligação é inferior à soma dos seus raios de van der Waals;
- (b) o comprimento da ligação X-H aumenta e a formação da ligação de hidrogénio leva a que o modo de estiramento no IV se desloque para frequências mais baixas;

- (c) a dipolaridade da ligação X–H aumenta conduzindo a um complexo com maior momento dipolar do que o que resultaria da simples adição vectorial dos componentes dipolares R–X–H e Y–R’;
- (d) os prótons envolvidos na ligação de hidrogénio, devido à redução da densidade electrónica nos átomos de H envolvidos na ligação de hidrogénio, apresentam sinais de ¹H-RMN deslocados para campos mais baixos;
- (e) quando existem ligações de hidrogénio heteronucleares, verifica-se que com o aumento da polaridade do solvente o equilíbrio ácido/base traduzido por:
- $$R - X - H \cdots Y - R' \rightleftharpoons R - X^- \cdots H - Y^+ - R' , \text{ se desloca no sentido directo.}$$

As **interacções por transferência de carga** (CT), também denominadas interacções entre doadores e aceptores de pares de electrões, são tal como o próprio nome indica interacções envolvendo a transferência electrónica entre uma molécula doadora e uma molécula aceptora. A presença de orbitais moleculares ocupadas com energia suficientemente elevada na molécula doadora de electrões e a presença de orbitais moleculares não ocupadas de baixa energia na molécula aceptora de electrões são condições necessárias para este tipo de ligações. Nestas interacções podem estar envolvidos vários tipos de orbitais n , σ e π .



Finalmente as **interacções solvofóbicas**, ocorrem em misturas de solventes polares com substâncias apolares. Nestas misturas a entropia do sistema decresce aquando da mistura, como consequência do ordenamento do solvente polar em torno do soluto apolar, aumentando a estruturação da mistura. O que ocorre é que as moléculas apolares (ou grupos apolares, em moléculas grandes) dissolvidas no solvente polar, tendem a agregar-se com a expulsão de moléculas do solvente polar da esfera de solvatação. Este fenómeno reflecte a desvantagem termodinâmica da interacção de grupos polares e apolares, e explica como os sistemas químicos escapam a esta condição formando agregados de grupos solvofóbicos.

Os estudos de estruturação de solventes são nos dias de hoje realizados recorrendo a um vasto número de técnicas instrumentais e ferramentas teóricas. De entre as diferentes técnicas podemos enumerar os estudos de espectroscopia de infravermelho, dispersão de raios X e de neutrões. As técnicas computacionais

incluem a simulação por dinâmica molecular, os métodos de Monte Carlo, métodos semi-empíricos e métodos quânticos *ab initio*.

De entre os estudos de estruturação de solventes feitos ao longo dos anos verificamos que é a água o solvente que há mais tempo e mais vezes foi estudado [38]. As razões deste interesse são obviamente a abundância deste solvente, a sua importância fundamental em todos os processos biológicos e finalmente as características únicas das moléculas de água que tornam possível toda uma série de arranjos tridimensionais, micro-heterogeneidades e cavidades. A figura I.1 pretende dar precisamente uma ideia da complexidade da estrutura interna da água.

Apesar de todo este interesse na estrutura da água, a sua verdadeira natureza interna continua a ser motivo de investigação e discussão que se estende também a cada um dos solventes estudados neste trabalho e sobre os quais centraremos a nossa atenção de seguida.

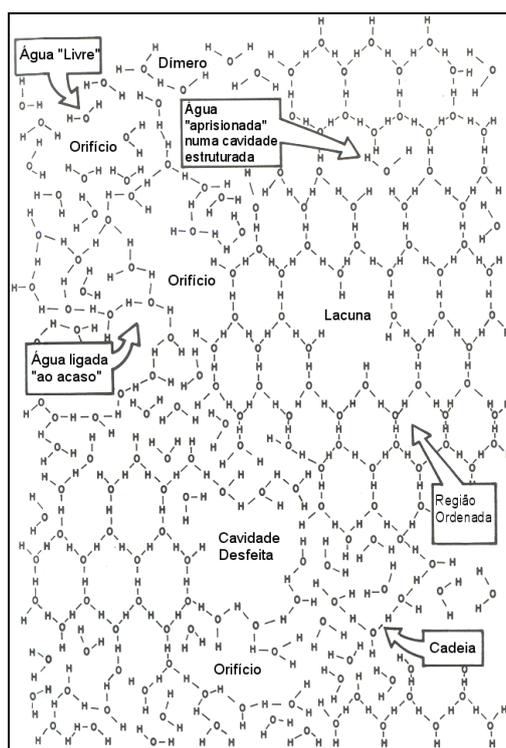


Figura I.1: Representação esquemática a 2D da estrutura tridimensional da água líquida [1].

1.3.1.1. *Metanol*

A estrutura do metanol foi amplamente discutida em variadíssimos trabalhos desde meados do século passado [39, 40], tendo Ventura [41] feito uma revisão exaustiva sobre este assunto. A seguir à água, o metanol é o solvente mais estudado na literatura, existindo inúmeras publicações que recorrem a diversas técnicas de caracterização [42-58].

Os estudos mais recentes sobre a estrutura do metanol líquido mostram que este solvente é inequivocamente um líquido associado, mas a controvérsia permanece sobre se essa associação é feita em estruturas lineares ou cíclicas.

Em 1993 estudos de difracção de raio X, levados a cabo por Sarkar [50] evidenciaram a predominância de hexâmeros cíclicos no metanol em relação a outras estruturas também representadas na figura 1.2. Mais tarde, Yamaguchi [54] fez novos estudos de difracção de neutrões e concluiu que se formariam cadeias curtas com 2.7 moléculas em média. Beson [52] através de valores de entalpias de vaporização de alcoóis sugere que as mesmas evidenciavam a formação de pequenos anéis de quatro membros. Outros autores põem, no entanto, em causa estas constatações face ao comportamento da constante dieléctrica deste solvente que decresce com o aumento da temperatura, baseando-se assim na assumção de que as cadeias abertas maiores são parcialmente substituídas por estruturas lineares de menor dimensão [44, 46, 49].

Estudos de simulação por dinâmica molecular também previram essencialmente cadeias abertas de 2-6 moléculas [43, 47, 48, 51]. Outros autores como Hagemester [53], usando a teoria do funcional da densidade (DFT) identificam 13 estruturas diferentes de natureza cíclica para o metanol. Cálculos *ab initio* que Sum *et al.* realizam em 2000 demonstram o efeito de cooperatividade¹ em agregados cíclicos de metanol (dos trímeros aos hêxmeros) [55]. Outros métodos mais robustos como simulações de dinâmica molecular *ab initio* Carr-Parrinello (CPMD) [56, 57] e, ainda mais recentemente, métodos que combinam a teoria do funcional da densidade com o modelo Quantum Cluster Equilibrium (QCE) [58], permitiram chegar à conclusão que a estrutura do metanol é dominada por estruturas cíclicas e em laço e que apenas considerando a existência de populações de agregados com esta tipificação se consegue um bom ajuste na simulação de propriedades termodinâmicas e espectroscópicas como o calor de vaporização, a capacidade calorífica e os desvios químicos dos espectros de RMN.

¹ Cooperatividade é o aumento da capacidade para formar ligações de hidrogénio adicionais por acção das ligações de hidrogénio já existentes.

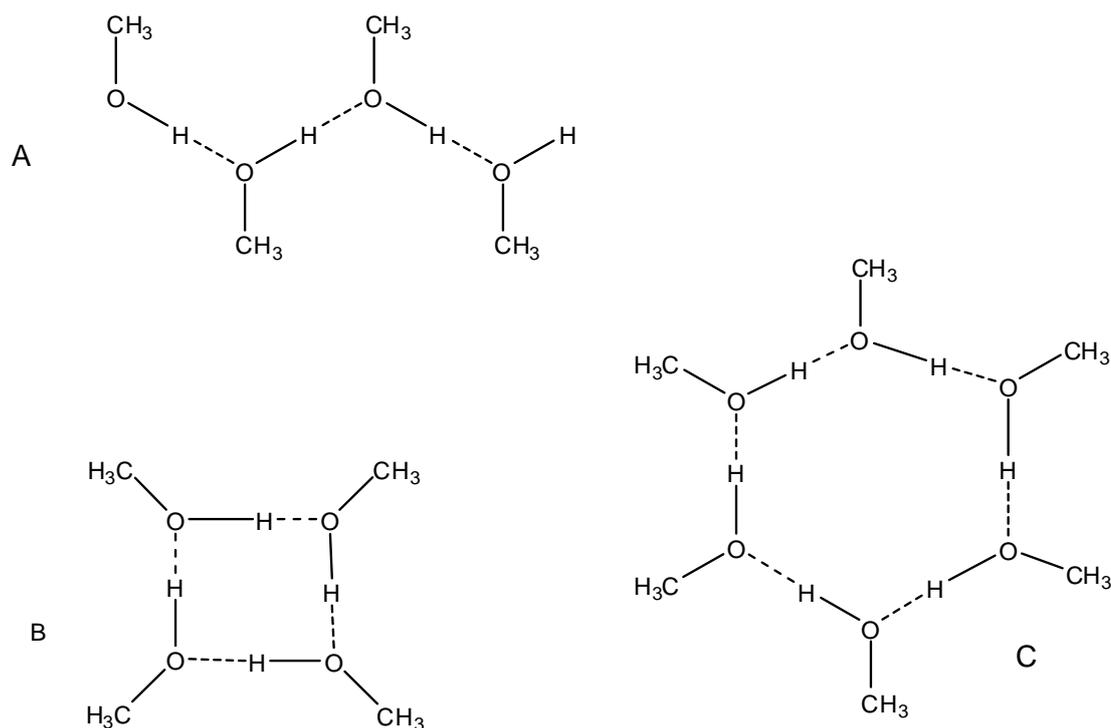


Figura I.2: Algumas das estruturas propostas para o metanol (A) Tetrâmero em cadeia, (B) tetrâmero em anel, (C) Hexâmero em anel [50].

I.3.1.2. 1-Propanol

O 1-propanol, tal como os restantes álcoois, tem a capacidade de formar ligações de hidrogénio, embora não possa formar ligações tetraédricas devido aos grupos hidrofóbicos da sua cadeia alquílica.

Estudos de difração de raio X foram feitos na década de 70 [59] tentando avaliar a distância ao átomo de oxigénio vizinho mais próximo, obtendo-se para a temperatura de 248 K uma distância O-O de 2.65 Å e um número de coordenação de aproximadamente 2.

Observações feitas noutros álcoois e já mencionadas atrás, levaram a crer que o 1-propanol, tal como o metanol, apresentava agregados ligados por pontes de hidrogénio, com uma estrutura do tipo cadeia, agregados esses que se orientavam paralelamente uns em relação aos outros. Este mesmo aspecto foi confirmado numa abordagem mais teórica realizada por Jorgensen [47] que aplicou o método de Monte Carlo usando o modelo OPLS (Optimized Potencial for Liquid Simulation), e por Gao *et al.* [51] usando o modelo OPLS-UA (Optimized Potencial for Liquid Simulation – United Atom), modelo que inclui os átomos de hidrogénio próximos dos carbonos nos

parâmetros do carbono, por forma a diminuir o tempo de simulação), a uma série de álcoois entre os quais o 1-propanol.

Num trabalho recente, Akiyama *et al.* [60] utilizaram para a caracterização deste solvente a difracção de raio X e técnicas de simulação de dinâmica molecular. As duas técnicas permitiram chegar a conclusões semelhantes, nomeadamente que a distância O-O seria neste caso de 2.74 Å e que o número médio de ligações por pontes de hidrogénio era aproximadamente 1.75. As funções de correlação angular de 4 moléculas sequencialmente ligadas por pontes de hidrogénio mostraram também que no 1-propanol líquido estão presentes agregados por pontes de hidrogénio e que eles formam preferencialmente estruturas planares em cadeia e zig-zag.

Um trabalho de outro grupo [61] utilizou a difracção de raio X de largo ângulo em misturas H₂O/1-propanol, sendo novamente referidos agregados em cadeia por ligações de hidrogénio no 1-propanol líquido, e que nestes agregados as moléculas de 1-propanol preferiam provavelmente as cadeias *cis*, às conformações *trans* mais alongadas.

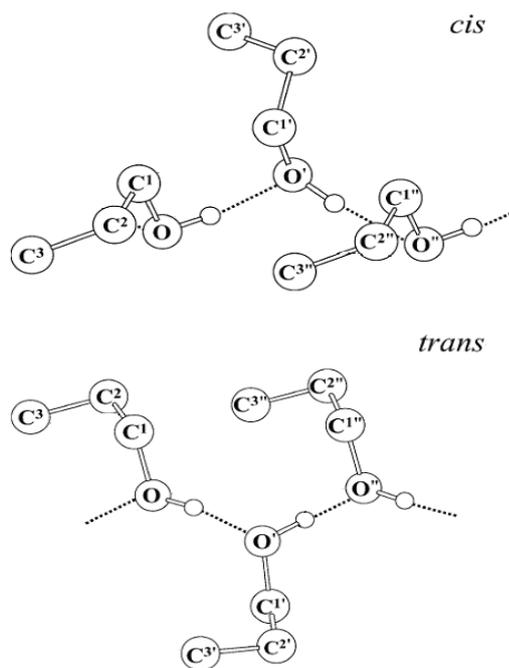


Figura I.3: Modelos de estrutura do 1-propanol líquido na forma *cis* e *trans*. As linhas ponteadas representam as ligações por pontes de hidrogénio [61].

Um trabalho recente que analisou a conformação molecular do 1-propanol líquido por difracção de neutrões [62], mostrou evidências de que a molécula estaria muito alongada, sendo as ligações entre moléculas feitas através de pontes de hidrogénio em cadeias lineares.

I.3.1.3. *Formamida*

A formamida tem sido muito investigada do ponto de vista estrutural, atendendo à sua viscosidade relativamente elevada e também à presença de ligações por pontes de hidrogénio de um tipo diferente, *i.e.*, ligações N-H.

Apesar da multiplicidade de trabalhos utilizando uma enorme variedade de técnicas [63-78], a estrutura da formamida continua a suscitar muita discussão, como se pode avaliar pela tabela I.3, onde se apresenta uma sùmula dos trabalhos mais importantes que surgiram na literatura sobre este solvente.

Tabela I.3: Estudos de estruturação na formamida.

Autor / Ano	Método	Conclusão	Ref.
DeSando, Brown / 1968	XD	Dímero em anel	[63]
Pullman <i>et al.</i> / 1978	<i>Ab initio</i> Calc.	Dímeros cíclicos por pontes de H e cadeias lineares	[64]
Nielsen <i>et al.</i> / 1982	Raman	Estrutura em cadeia	[65]
Kalman <i>et al.</i> / 1983	ED, ND, XD	4 pontes de H por mole, dímeros cíclicos	[66]
Ohtaki <i>et al.</i> / 1983	XD, <i>Ab initio</i> Calc.	Estrutura mista de anel e cadeias lineares	[67]
Miyake <i>et al.</i> / 1985	XD	Dímero anelar distorcido, similar a cristal	[68]
Jorgenson, Swenson / 1985	MC Simul.	Mistura de estruturas em anel e cadeia	[69]
Wiesmarm <i>et al.</i> / 1986	ND	Orientação antiparalela, estrutura em anel	[70]
Sagarik, Ahlrichs / 1987	<i>Ab initio</i> Calc., MC Simul.	Estrutura de cadeias lineares favorecida, estruturas cíclicas energeticamente mais estáveis	[71]
Puhovski <i>et al.</i> / 1995 e 2003	MD Simul.	Estrutura de rede por pontes de H com número reduzido de agregados lineares ou dímeros cíclicos	[72] [75]
Bellissent-Funel <i>et al.</i> / 1997	ND, XD	Estrutura mista de anel e cadeias abertas lineares	[73]
Ohtaki <i>et al.</i> / 2000	XD	Estrutura mista de anel e cadeias	[74]
Tsuchida / 2004	<i>Ab initio</i> Calc.	Estrutura de rede por pontes de H com dímeros cíclicos, e moléculas isoladas-em pouca extensão	[76]

Tabela I.3: Estudos de estruturação na formamida (-cont.).

Autor / Ano	Método	Conclusão	Ref.
Radnai <i>et al.</i> / 2004	MD Simul.	Estrutura mista de anel e cadeias abertas lineares	[77]
Mennucci, Silva / 2008	<i>Ab initio</i> Calc.	Estrutura aberta do solvente com pontes de H e moléculas polarizadas	[78]

XD: Difraccção de Raio X, ED: difracção de electrões, ND: difracção de neutrões,

MD: Dinâmica Molecular, MC: Monte Carlo, Calc: Cálculos, Simul: Simulação

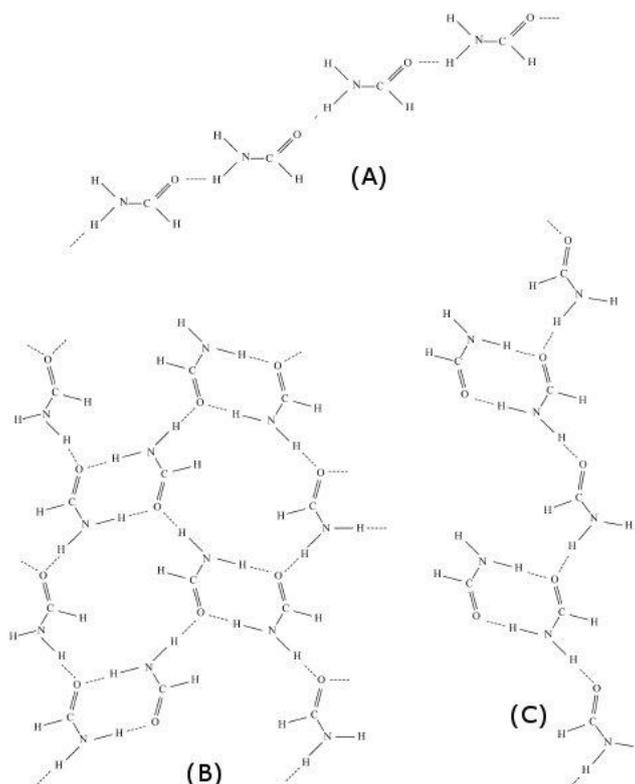


Figura I.4: Modelos de estrutura da formamida líquida: em cadeia (A), dímeros em anel (B) e uma mistura de cadeias e anéis (C) [77].

A análise do conjunto de trabalhos publicados permite verificar que, apesar da não concordância relativamente ao tipo de agregados presentes, há evidências para a sua existência e as moléculas “livres” devem apenas ter um papel residual.

I.3.1.4. Acetonitrilo

Os vários estudos sobre o acetonitrilo tendem a classificar este solvente como relativamente não estruturado dado que as ligações entre moléculas vizinhas são de comparativamente fracas e a ordenação local tende a desaparecer com o aumento das distâncias intermoleculares.

Estudos de modelos cristalográficos levados a cabo por Kratochwill *et al.* [79] apontam para uma ordenação mais elevada com agregados com 8 moléculas vizinhas, alinhados em direcções paralelas e antiparalelas em relação a uma molécula central. Radnai *et al.* [80] conseguiram uma boa relação entre a difracção de raio X e um modelo de 2 moléculas vizinhas alinhadas em posições antiparalelas, assumindo-se para além delas uma distribuição aleatória de moléculas.

Várias experiências utilizando quer a difracção de neutrões quer a de raios X mostraram que as moléculas de acetonitrilo apresentavam orientações específicas devido a interacções fortes dipolo-dipolo. No entanto, as experiências de difracção não conseguiram esclarecer em definitivo a estrutura do acetonitrilo, fornecendo apenas informações sobre o significado da orientação das moléculas e as interacções dipolo-dipolo e quadrupolo-quadrupolo [81-83].

A espectroscopia de infravermelho longínquo foi aplicada ao estudo de dímeros de acetonitrilo embebidos numa matriz gasosa de gás para demonstrar a estrutura antiparalela das moléculas [84, 85]. Também estudos de difracção de neutrões permitiram a observação da configuração antiparalela destes dímeros em matrizes líquidas [86].

Estudos sobre a geometria de agregados moleculares de $(\text{CH}_3\text{CN})_n$ livres foram também realizados usando fotodissociação por infravermelho [87-89]. Por fim, e mais recentemente, trabalhos com difracção de raio X apontam para uma estrutura em zig-zag [90].

De um ponto de vista mais teórico, nomeadamente numa abordagem de mecânica estatística, foram usadas equações integrais, como por exemplo a equação de Ornstein-Zernike (que envolve funções de correlação entre duas ou mais moléculas), aplicando ao acetonitrilo um modelo de seis esferas para as funções par-potencial mas sem explicitar as respectivas cargas. Estes métodos revelaram que a acção das interacções dipolo-dipolo na estruturação do acetonitrilo parecia ser menor do que as descritas anteriormente, aparentando ter maior efeito na ordenação a pequena distância e na dinâmica dos movimentos de reorientação [91].

Às mesmas conclusões chegou Jorgensen *et al.* [92] usando um método de Monte Carlo, mais concretamente o OLPS com um modelo de três sítios, que confirmou estruturas envolvendo a formação de dois tipos de dímeros anti-paralelos e lado a lado (*vd.* figura 1.5).

Já anteriormente haviam sido desenvolvidos potenciais de interacção semi-empíricos para o acetonitrilo, sendo o primeiro proposto por Evans [93] e o segundo, no mesmo ano, por Böhm *et al.* [94], em que interacções electrostáticas eram reproduzidas por cargas pontuais nos 6 átomos da molécula. Mais tarde surgiram

também trabalhos utilizando o método de Monte Carlo Reverso [95]. Paralelamente, foram realizados cálculos *ab initio* para agregados $(\text{CH}_3\text{CN})_n$ com n até 4 moléculas [96, 97], e cálculos de estrutura dos agregados pelo método Monte Carlo [98]. A dinâmica de isomerização e as propriedades termodinâmicas do acetonitrilo foram também calculadas analisando a simulação de agregados de moléculas de acetonitrilo por métodos de dinâmica molecular [99-101]. O trabalho mais recente usando a mecânica quântica afirma que os dímeros não apresentam qualquer interação específica adicional, ou seja, que o acetonitrilo está essencialmente "livre" em solução [78].

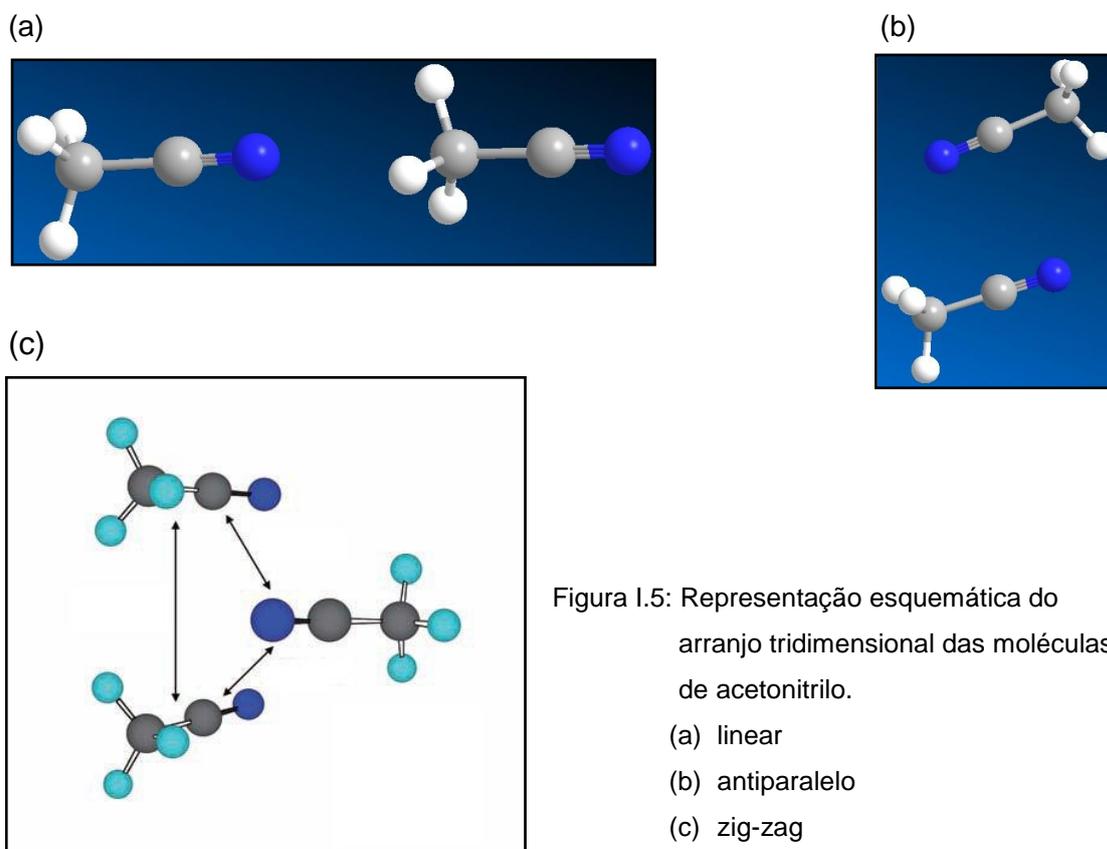


Figura 1.5: Representação esquemática do arranjo tridimensional das moléculas de acetonitrilo.
 (a) linear
 (b) antiparalelo
 (c) zig-zag

Em conclusão, fica patente pelo que se encontra exposto acima que a controvérsia sobre os possíveis agregados/estruturação do acetonitrilo líquido está ainda longe de terminar.

1.3.2. Estruturação em misturas

Os estudos de estruturação de misturas por comparação são bastante mais escassos que os relativos aos solventes puros e na sua grande maioria envolvem misturas aquosas. Grande parte desses estudos discute a questão da estruturação através de abordagens que utilizam parâmetros físico-químicos simples (volumes, capacidades caloríficas *etc.*), para inferir sobre a magnitude da estruturação mas não sobre a sua natureza (esta abordagem é discutida no ponto 1.3.3). Outras abordagens mais sofisticadas recorrem a métodos indirectos como o uso de sondas solvatocrómicas ou dados cinéticos e são discutidos em capítulos posteriores.

Existem no entanto alguns trabalhos na literatura referentes a estudos de estruturação em misturas, envolvendo os solventes utilizados nesta dissertação:

1.3.2.1. Acetonitrilo/Formamida

A mistura acetonitrilo/formamida foi estudada por espectroscopia OHD-OKE (Optical Heterodyne Detection of Optical Kerr Effect), tendo sido mostrada a ocorrência de pontes de hidrogénio entre os componentes e uma variação estrutural do líquido contínua ao longo da fracção molar de um dos componentes [102].

Um trabalho de Reimers e Hall [103] onde é descrita a realização de cálculos *ab initio* usando como base MP ou B3LYP, para avaliação das estruturas e desvios de frequência do CH₃CN complexado com várias moléculas, nomeadamente a formamida, refere a formação de um aducto acetonitrilo/formamida de geometria linear. A formação deste aducto foi confirmada mais recentemente por Alves *et al.* através de espectroscopia IV-Raman [104].

Um trabalho ainda mais recente, onde é estudada por mecânica quântica uma mistura equimolar acetonitrilo/formamida, mostra que a formamida permanece essencialmente auto-associada em pequenos agregados (2 ou 3 moléculas de formamida) cercados por algumas moléculas de acetonitrilo ligadas por pontes de hidrogénio [78].

1.3.2.2. Metanol/Acetonitrilo

Um dos primeiros trabalhos sobre a mistura metanol/acetonitrilo foi apresentado por Eaton *et al.* [105] que demonstraram, usando IV e RMN, que existia uma elevada percentagem de ligações por pontes de hidrogénio entre o metanol e o acetonitrilo.

Os trabalhos de Besnard *et al.* [106] e Farwaneh *et al.* [107], também baseados em estudos por IV, mostraram que em misturas metanol/acetonitrilo, em zonas muito pobres em MeOH, este solvente existe como tetrâmero ou em agregados grandes, enquanto em zonas pobres em MeCN pelo menos 20% deste não está complexado pelo MeOH.

Um trabalho recente de Rastrelli *et al.* [108] para a mesma mistura e utilizando espectrometria de massa, mostrou a formação de agregados de $(\text{MeOH})_m$ que se tornavam preponderantes para concentrações de MeOH > 10 % vol, em vez dos agregados de acetonitrilo estabelecidos por interações dipolo-dipolo e que esses agregados de MeOH eram similares aos do metanol puro. Desta forma, este grupo concluiu que a auto-associação do MeOH aumentava pela presença do acetonitrilo nesta gama de concentrações de MeOH e que a formação destes agregados era feita via pontes de hidrogénio. Por outro lado, a agregação do acetonitrilo era drasticamente diminuída pela adição de metanol. Ainda nesta mistura Venables *et al.* [109, 110], realizaram um estudo através de IV e IV longínquo e simulações de dinâmica molecular. Com base nos resultados obtidos concluíram que as moléculas de metanol tinham uma forte tendência para permanecer em cadeias apesar destas irem diminuindo à medida que a concentração de metanol diminuía. A forma das estruturas, em hélice, não era porém significativamente afectada pela concentração de MeOH.

O trabalho de Reimers e Hall [103], atrás referido, para além dos cálculos *ab initio*, faz também referência a trabalhos experimentais em misturas acetonitrilo/alcoóis nomeadamente metanol/acetonitrilo, referindo concretamente para esta mistura a existência de uma grande quantidade de acetonitrilo “livre” ou seja não associado a moléculas do álcool.

1.3.2.3. Acetonitrilo/1-Propanol

Kinart *et al.* [111] estudaram a mistura acetonitrilo/1-propanol através de numerosas técnicas entre as quais o RMN de protão tendo verificado um máximo no intervalo do desvio químico do protão $-\text{CH}_3$ do acetonitrilo e o H do grupo $-\text{OH}$ do 1-PrOH a 0.85 de fracção molar de 1-PrOH, o que sugere uma maior interacção por pontes de hidrogénio entre os dois componentes nesta fracção molar e a presença de estruturas do tipo “gaiola”. Concluem também pela formação de ligações $\text{CH}_3\text{CN}---\text{HOR}$ que competem com a auto-associação dos solventes puros, comportamento este que previne a formação de estruturas cíclicas.

I.3.3. Parâmetros macroscópicos de estruturação

É indiscutível que parâmetros macroscópicos como a viscosidade, o coeficiente de difusão e os tempos de relaxação estão ligados ao grau de associação dos solventes e logo à estruturação dos mesmos. Ainda assim esta contabilização da estruturação resultante de um único parâmetro macroscópico pareceu sempre condenada ao insucesso dada a própria natureza difusa do conceito de estruturação.

Alguns autores como Othaki [112] foram um pouco mais longe e tentaram parametrizar a estruturação dos solventes de um ponto de vista de interacções intermoleculares usando um novo parâmetro denominado S_p . Segundo esta abordagem, a entalpia padrão de vaporização do solvente ($\Delta_{\text{vap}}H^\circ$) é igual ao somatório das energias de interacção aceitador-doador $(DA)^2$, das energias não totalmente descritas em termos de interacções doador-aceitador, ou seja, as energias relacionadas com a distribuição electrónica, o volume e a forma da molécula, a polarizabilidade e os potenciais de ionização dos átomos da molécula, isto é, interacções do tipo van der Waals (VDW)³, e finalmente da energia de interacção intermolecular (STR), relacionada directamente com a estruturação devido ao arranjo tridimensional das moléculas no líquido (Eq. I.10). O termo STR é facilmente obtido por diferença e é equivalente ao parâmetro S_p (Eq. I.11).

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = DA + \text{VDW} + \text{STR} \quad (\text{Eq. I.10.})$$

$$S_p = \text{STR} = \Delta_{\text{vap}}H^\circ - (DA + \text{VDW}) \quad (\text{Eq. I.11})$$

Outra abordagem foi seguida por Marcus [113], que divide a estruturação em três componentes, caracterizadas por diferentes parâmetros macroscópicos:

i. A rigidez que está relacionada com a energia necessária para criar uma cavidade no solvente para acomodar um soluto com um dado tamanho, e que pode ser expressa por meio da pressão interna ou ainda, mais correctamente, pela densidade de energia coesiva – C (quadrado do parâmetro de solubilidade de Hildebrand, *vd.* equação I.12) ou ainda pela diferença entre estas duas grandezas.

² As interacções aceitador-doador podem ser estimadas através do número aceitador / doador de Gutmann.

³ A energia destas interacções pode ser estimada a partir da entalpia de vaporização de *n*-alcanos com tamanho similar.

$$C = \delta_H^2 = \frac{\Delta_{vap}H - RT}{V} \quad (\text{Eq.I.12})$$

onde C é a densidade de energia coesiva, $\Delta_{vap}H$ a entalpia de vaporização, R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta e V o volume molar.

Esta quantidade pode também ser expressa segundo o mesmo autor pelo produto da tensão superficial pela área superficial da cavidade formada para acomodar o soluto. Marcus sugere ainda que para solventes não associados, a pressão interna p_i , pode ser uma medida desta mesma rigidez dos solventes, podendo, ser calculada através da expressão I.13:

$$p_i = T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \quad (\text{Eq.I.13})$$

onde T é a temperatura absoluta, α_p o coeficiente térmico de expansão isobárica, κ_T o coeficiente de compressibilidade isotérmica e p a pressão. A pressão interna em solventes não associados é aproximadamente igual à densidade de energia coesiva.

ii. A abertura que está relacionada com os espaços livres do solvente que podem ser contabilizados pela diferença entre os volumes molar e intrínseco dos solventes:

$$V_{livre} = V - V_{intrínseco} \quad (\text{Eq. I.14})$$

O cálculo do volume intrínseco ($V_{intrínseco}$) pode ser feito recorrendo aos volumes de McGowan (V_x) [114-116], Eq.I.15, ou então aos volumes de van der Waals (V_{vdW}) [116, 117], Eq.I.16, mas consoante a escolha assim o valor de V_{livre} .

$$V_x / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = \sum_i N_i V_{xi} - 6.56 N_{ligações} \quad (\text{Eq. I.15})$$

$$V_{vdW} = 1.8 + 0.674 V_x \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq. I.16})$$

onde N_i é o número de átomos do tipo i que constituem o solvente, $N_{ligações}$ o número de ligações entre esses átomos e V_{xi} o volume característico de McGowan, tabelado para cada um dos átomos.

Uma outra propriedade que se pode também utilizar para medir a *abertura* dos solventes é a fluidez (Φ). Esta propriedade corresponde ao inverso da viscosidade (η), *vd.* Eq.I.17, e depende do volume livre, Eq.I.18.

$$\Phi = 1/\eta \quad (\text{Eq.I.17})$$

$$\Phi = B \left[\frac{V - V_0}{V_0} \right] \quad (\text{Eq.I.18})$$

onde B é uma constante independente da temperatura e V_0 o volume ocupado, determinado por via do volume intrínseco.

iii. A ordenação do solvente que é expressa pelo *deficit* de entropia do solvente líquido relativamente ao vapor desse mesmo solvente. A ordenação segundo o mesmo autor, pode ser descrita por mais do que um parâmetro, sendo um dos mais usados a constante de Trouton. A constante de Trouton resulta da chamada regra de Trouton formulada empiricamente em 1884. Em linguagem corrente [118] esta regra afirma que em condições de pressão atmosférica constante e à temperatura de ebulição, a variação da entropia molar de vaporização $\Delta_{vap}S_{(T_b)}$ de qualquer substância, ou seja, a razão entre a variação da entalpia molar de vaporização $\Delta_{vap}H$ e a temperatura de ebulição T_b , é aproximadamente constante para um conjunto alargado de moléculas:

$$\Delta_{vap}S_{(T_b)} = \frac{\Delta_{vap}H_{(T_b)}}{T_b} \approx 85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq.I.19})$$

Numa forma adimensional (reduzida) a constante de Trouton, K_{TR} pode então ser definida por:

$$K_{TR} = \frac{\Delta_{vap}S_{(T_b)}}{R} = \frac{\Delta_{vap}H_{(T_b)}}{RT_b} \approx 10 \quad (\text{Eq.I.20})$$

Existem, contudo, numerosas substâncias para as quais esta regra não é aplicável sendo as principais a água e os álcoois de baixo peso molecular (líquidos associados), ou seja, esta regra funciona bem apenas em moléculas quasi-esféricas e substâncias não polares (solventes não estruturados).

Relacionando as falhas da regra de Trouton com o grau de estruturação das substâncias, nomeadamente com a existência de ligações por pontes de hidrogénio, Marcus [119] preconizou que solventes com $K_{TR} \geq 12$ fossem considerados estruturados e com $K_{TR} \leq 11.6$ como não estruturados. Entre estes dois valores existiriam os casos de fronteira.

A constante de Trouton no entanto reporta-se à temperatura de ebulição da substância e por isso Marcus [120] sugeriu posteriormente o cálculo da variação da entropia de vaporização a outras temperaturas nomeadamente a 25 °C (vd. Eq.I.21).

$$\Delta_{vap} S_{(T,p^0)} = \frac{\Delta_{vap} H_{(T,p^0)}}{T} + R \ln \left[\frac{p_{(T)}}{p^0} \right] \quad (\text{Eq.I.21})$$

onde p^0 é a pressão padrão de 0.1 MPa e $p_{(T)}$ a pressão à temperatura de trabalho ($p \neq p^0$).

Conhecendo a entropia de um alcano com o mesmo esqueleto carbonado que o solvente (e tomado como referência de não estruturação) é possível definir uma nova grandeza $\frac{\Delta \Delta_{vap} S_{(T,p^0)}}{R}$, adimensional, para expressar a estruturação:

$$\frac{\Delta \Delta_{vap} S_{(T,p^0)}}{R} = \left[\frac{\Delta_{vap} S^0_{solvente(T,p^0)} - \Delta_{vap} S^0_{alcano(T,p^0)}}{R} \right] + \left(\frac{p^0}{R} \right) \frac{d[B_{solvente} - B_{alcano}]}{dT} \quad (\text{Eq. I.22})$$

em que B corresponde ao segundo coeficiente de Virial do solvente e do alcano correspondente, na fase gasosa.

Desta forma um solvente com $\frac{\Delta \Delta_{vap} S_{(T,p^0)}}{R} > 2$ é considerado estruturado ou ordenado, enquanto um solvente com este *deficit* de entropia inferior a 2 é considerado não estruturado.

Outra medida da ordenação dos solventes é o chamado parâmetro de Kirkwood de correlação de orientação dipolar, g_K , parâmetro que descreve a correlação angular entre dipolos:

$$g_K = 1 + Z |\cos \theta| \quad (\text{Eq.I.23})$$

Z é o número médio de moléculas vizinhas próximas (n° coordenação) e θ o ângulo entre os dipolos das moléculas no solvente. Na prática este parâmetro pode ser calculado através da expressão I.24 [121]:

$$g_K = \frac{9k_B \varepsilon_0 T V (\varepsilon_r - 1.1 n_D^2)(2\varepsilon_r + 1.1 n_D^2)}{4\pi N_A \mu^2 \varepsilon_r (1.1 n_D^2 + 2)^2} \quad (\text{Eq.I.24})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, ε_0 , a permissividade relativa no vácuo, ε_r , a permissividade relativa do solvente, N_A , o número de Avogadro, V o volume molar, T a temperatura absoluta, μ , o momento dipolar e n_D , o índice de refração do solvente. Dada a natureza deste parâmetro a aplicação desta medida de estruturação é apenas relevante para solventes polares. Utilizando este parâmetro, valores de $0.7 \leq g_K \leq 1.3$ corresponderão a solventes não estruturados e valores de $g_K > 1.7$ a solventes polares estruturados.

Marcus [122], nos seus trabalhos dedicados à problemática da estruturação utiliza também um outro critério de estruturação (ordenação) que o autor classifica como mais simples: o cálculo da densidade de capacidade calorífica, Eq. I.25.

$$\Delta C_p / V = [C_p(l) - C_p(g)] / V \quad (\text{Eq.I.25})$$

Esta determinação baseia-se no conceito de que numa substância ordenada no estado líquido, tem que ser introduzida uma maior quantidade de energia por unidade de volume do que aquela que é inerente aos graus de liberdade translacionais, vibracionais e rotacionais de substâncias no estado ideal gasoso, de forma a elevar a temperatura e destruir em parte a ordenação. Segundo Marcus valores superiores a 0.6 para este parâmetro correspondem a solventes estruturados.

Apesar da existência de um conjunto tão alargado de parâmetros que se propõem descrever o conceito de estruturação, mas porventura também devido a isso, é natural que quando se reúnem listas de propriedades de 210 solventes como fez Marcus [113], existam solventes que segundo alguns dos parâmetros são estruturados e segundo outros parâmetros são não estruturados. A auto-associação por ligações de hidrogénio leva a que normalmente a estruturação seja reconhecida por estes vários critérios, enquanto a auto-associação por interações dipolares é mais fraca e pode não ser manifestada de forma universal [113]. De qualquer modo esta sistematização

do conceito de estruturação permite uma mais fácil análise entre famílias e diferentes tipos de solventes.

Na tabela I.4 são mostrados para os solventes estudados no âmbito deste trabalho os valores dos parâmetros de estruturação publicados por Marcus [113].

Tabela I.4: Parâmetros de estruturação dos solventes utilizados.

Solvente	K_{TR}	$\Delta\Delta_{vap}S$	g_k	$\Delta C_p/V$
Metanol	12.5 (E)	6.26 (E)	2.82 (E)	0.9 (E)
1-Propanol	13.4 (E)	6.67 (E)	2.99 (E)	0.7 (E)
Acetonitrilo	10.3 (NE)	4.38 (E)	0.74 (NE)	0.7 (E)
Formamida	11.8 (\pm)	7.58 (E)	1.67 (\pm)	1.5 (E)

E : Estruturado, NE : Não estruturado, \pm : caso de fronteira

I.3.3.1. Parâmetros macroscópicos de estruturação em misturas

Os parâmetros de estruturação sugeridos por Marcus podem também ser aplicados a misturas binárias, ternárias, etc. Na referência [3] o mesmo autor concretiza essa aplicação no contexto das misturas binárias.

Assim, na determinação da componente da rigidez, a expressão da densidade de energia coesiva ganha uma nova forma:

$$C = \delta_H^2 = \frac{[x_A \Delta_{vap} H_A + x_B \Delta_{vap} H_B - RT - H^E]}{[x_A V_A + x_B V_B + V^E]} \quad (\text{Eq. I.26})$$

onde C é a densidade de energia coesiva, x_A e x_B , a fracção molar do solvente A ou B respectivamente, $\Delta_{vap} H_A$ e $\Delta_{vap} H_B$, a entalpia de vaporização do solvente A ou B respectivamente, R , a constante dos gases perfeitos, T , a temperatura absoluta, H^E , a entalpia de excesso da mistura A / B, V_A e V_B , o volume molar do solvente A ou B respectivamente e V^E , o volume de excesso da mistura. Segundo o autor, os valores de excesso são normalmente muito pequenos em relação aos valores quer das entalpias de vaporização quer dos volumes molares.

A pressão interna surge também definida através de uma nova expressão,

$$p_i = T \left[x_A \left(\frac{\alpha_{pA}}{\kappa_{TA}} \right) + x_B \left(\frac{\alpha_{pB}}{\kappa_{TB}} \right) \right] - p \quad (\text{Eq. I.27})$$

onde α_{pA} e α_{pB} é o coeficiente térmico de expansão isobárica do solvente A ou B respectivamente, κ_{TA} e κ_{TB} o coeficiente de compressibilidade isotérmica do solvente A ou B respectivamente, p a pressão de trabalho e as restantes grandezas têm o mesmo significado que anteriormente.

Relativamente à ordenação, a medida $\Delta C_p/V = [C_p(l) - C_p(g)]/V$ pode também ser aplicada a misturas, sendo as capacidades caloríficas e os volumes as médias pesadas dos correspondentes valores dos componentes puros.

Outra medida de ordenação, o *deficit* de entropia, é mais dificilmente aplicado a misturas visto ser necessário um alcano com um esqueleto carbonado que simulasse a média pesada dos dois solventes envolvidos.

O parâmetro de Kirkwood de correlação de orientação dipolar, g_K , pode ser aplicado facilmente a misturas. É, no entanto, necessário ressaltar que existem parâmetros dentro desta relação em que a estimativa deverá ser mais cuidadosa como é o caso do momento dipolar, especialmente se um dos componentes da mistura é não polar. Neste caso deverá ser possível recorrer a uma outra expressão para determinar o parâmetro g_K [121].

$$g_K = \frac{9k_B T \epsilon_0}{4\pi N_A x_1 \mu^2} \frac{(\epsilon_r - 1.1 n_D^2)(2\epsilon_r + 1.1 n_D^2)^2}{(2\epsilon_r + 1)(1.1 n_D^2 + 2)^2} \times \left[V \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r} - 3x_2 \frac{M_2}{d_2} \frac{(\epsilon_{r2} - 1)}{(2\epsilon_r + \epsilon_{r2})} - 3x_1 \frac{M_1}{d_1} \frac{(1.1 n_D^2 - 1)}{(2\epsilon_r + 1.1 n_D^2)} \right] \quad (\text{Eq. I.28})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, ϵ_0 a permissividade relativa no vazio, ϵ_r a permissividade relativa da mistura de solventes, N_A o número de Avogrado, V o volume molar da mistura, T a temperatura absoluta, μ o momento dipolar da mistura, n_D o índice de refração da mistura, M_2 , d_2 , x_2 , ϵ_{r2} respectivamente a massa molar, a densidade, a fracção molar e a permissividade relativa do solvente 2 e M_1 , d_1 , x_1 , ϵ_{r1} respectivamente a massa molar, a densidade, a fracção molar e a permissividade relativa do solvente 1. Dada a natureza deste parâmetro a aplicação desta medida de estruturação é apenas relevante para solventes polares.

Relativamente à abertura do solvente Marcus propõe a mesma abordagem que em relação aos solventes puros, i.e., o cálculo do volume livre por diferença entre o volume molar e o volume intrínseco das moléculas de solventes, sendo o cálculo do volume intrínseco feito recorrendo aos volumes de McGowan ou de van der Waals, tendo em conta neste caso a fracção molar de cada um dos componentes da mistura.

Bibliografia

1. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
2. Chipperfield, J. R., *Non-Aqueous Solvents*. Oxford University Press: Oxford ; New York, 1999.
3. Marcus, Y., *Solvent Mixtures : Properties and Selective Solvation*. Marcel Dekker: New York, 2002.
4. Chu, S. G.; Munk, P., Thermodynamic Properties of Polystyrene in Mixed-Solvents Studied by Sedimentation Equilibrium. *Macromolecules* **1978**, 11(5), 879-888.
5. Box, K. J.; Volgyi, G.; Ruiz, R.; Comer, J. E.; Takács-Novak, K.; Bosch, E.; Ráfols, C.; Rosés, M., Physicochemical Properties of a New Multicomponent Cosolvent System for the pK(a) Determination of Poorly Soluble Pharmaceutical Compounds. *Helvetica Chimica Acta* **2007**, 90(8), 1538-1553.
6. Völgyi, G.; Ruiz, R.; Box, K.; Comer, J.; Bosch, E.; Takács-Novak, K., Potentiometric and Spectrophotometric pK(a) Determination of Water-Insoluble Compounds: Validation Study in a New Cosolvent System. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 583(2), 418-428.
7. Li, M. R.; Harten, P. F.; Cabezas, H., Experiences in Designing Solvents for the Environment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, 41(23), 5867-5877.
8. Sadek, P. C., *The HPLC Solvent Guide*. 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 2002.
9. Sangster, J., *Octanol-Water Partition Coefficients : Fundamentals and Physical Chemistry*. Wiley: Chichester ; New York, 1997.
10. Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K., *Organic Solvents : Physical Properties and Methods of Purification* 4th ed.; Wiley: New York 1986.
11. Cavell, E. A. S.; Jerrard, H. G.; Simmonds, A. W.; Speed, J. A., Dielectric Constants of Acetonitrile-Methanol Mixtures. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69(10), 3657-3658.
12. Cunningham, G. P.; Vidulich, G. A.; Kay, R. L., Several Properties of Acetonitrile-Water Acetonitrile-Methanol and Ethylene Carbonate-Water Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1967**, 12(3), 336-337.
13. Cibulka, I.; Hynek, V.; Holub, R.; Pick, J., Measurements of the Excess Volume of Benzene-Methanol, Benzene-Acetonitrile and Methanol-Acetonitrile Mixtures by a Vibrating-Tube Densimeter. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1979**, 44(2), 295-306.
14. Narayanaswamy, G.; Dharmaraju, G.; Raman, G. K., Excess Volumes and Isentropic Compressibilities of Acetonitrile + n-Propanol, +1-Propanol, + n-Butanol, + 1-Butanol, and +Cyclohexanol at 303.15K. *Journal of Chemical Thermodynamics* **1981**, 13(4), 327-331.
15. Cibulka, I.; Nguyen, V. D.; Holub, R., Excess Molar Volumes of (an Alkanol + Acetonitrile) at 298.15 and 308.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* **1984**, 16(2), 159-164.
16. Sandhu, J. S.; Sharma, A. K.; Wadi, R. K., Excess Molar Volumes of 1-Alkanol (C-1-C-5) Binary-Mixtures with Acetonitrile. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1986**, 31(2), 152-154.
17. Kolling, O. W., Dielectric Characterization of Binary Solvents Containing Acetonitrile. *Analytical Chemistry* **1987**, 59(4), 674-677.
18. Paez, S.; Contreras, M., Densities and Viscosities of Binary-Mixtures of 1-Propanol and 2-Propanol with Acetonitrile. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1989**, 34(4), 455-459.

19. Kolker, A. M.; Kulikov, M. V.; Krestov, A. G., Volumes and Heat-Capacities of Binary Nonaqueous Mixtures .1. The Systems Acetonitrile Formamide and Acetonitrile N-Methylformamide. *Thermochimica Acta* **1992**, 211, 61-72.
20. Saha, N.; Das, B.; Hazra, D. K., Viscosities and Excess Molar Volumes for Acetonitrile Plus Methanol at 298.15, 308.15, and 318.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1995**, 40(6), 1264-1266.
21. Iglesias, M.; Orge, B.; Tojo, J., Densities and Refractive Indices for Acetone Plus Methanol Plus 1-Propanol at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1996**, 41(2), 218-221.
22. Bakshi, M. S.; Singh, J.; Kaur, H.; Ahmad, S. T.; Kaur, G., Thermodynamic Behavior of Mixtures .3. Mixtures of Acetonitrile with Dimethylacetamide, Dimethyl Sulfoxide, Nitrobenzene, and Methanol at 25°C. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1996**, 41(6), 1459-1461.
23. García, B.; Alcalde, R.; Leal, J. M.; Matos, J. S., Formamide-(C-1-C-5) Alkan-1-ols Solvent Systems. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1996**, 92(18), 3347-3352.
24. Nikam, P. S.; Shirsat, L. N.; Hasan, M., Density and Viscosity Studies of Binary Mixtures of Acetonitrile with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol, and 2-Methylpropan-2-ol at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1998**, 43(5), 732-737.
25. Aznarez, S. B.; Postigo, M. A., Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Acetonitrile with n-Alkanols at 25 Degrees C. *Journal of Solution Chemistry* **1998**, 27(11), 1045-1053.
26. Saleh, M. A.; Begum, S.; Uddin, M. H., Excess Molar Volumes of 1-Propanol Plus Formamide, Plus N-Methylformamide, Plus N,N-Dimethylformamide at 303.15 K. *Journal of Molecular Liquids* **2001**, 94(2), 155-161.
27. Hickey, K.; Waghorne, W. E., Viscosities and Volumes of Dilute Solutions of Formamide in Water Plus Acetonitrile and for Formamide and N,N-Dimethylformamide in Methanol Plus Acetonitrile Mixed Solvents: Viscosity B-Coefficients, Activation Free Energies for Viscous Flow, and Partial Molar Volumes. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2001**, 46(4), 851-857.
28. Marigliano, A. C. G.; Sólamo, H. N., Density, Viscosity, Excess Molar Volume, Viscosity Deviation, and Their Correlations for Formamide Plus Three Alkan-1-ols Binary Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2002**, 47(4), 796-800.
29. Grguric, I. R.; Tasic, A. Z.; Djordjevic, B. D.; Kijevcanin, M. L.; Serbanovic, S. P., Excess Molar Volume of the Acetonitrile Plus Alcohol Systems at 298.15 K. Part I: Density Measurements for Acetonitrile Plus Methanol, Plus Ethanol Systems. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2002**, 67(8-9), 581-586.
30. Tôrres, R. B.; Francesconi, A. Z.; Volpe, P. L. O., Experimental Study and Modelling Using the ERAS-Model of the Excess Molar Volume of Acetonitrile-Alkanol Mixtures at Different Temperatures and Atmospheric Pressure. *Fluid Phase Equilibria* **2003**, 210(2), 287-306.
31. Tôrres, R. B.; Francesconi, A. Z.; Volpe, P. L. O., Thermodynamics of Binary Liquid Mixtures: Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess Molar Volumes of Acetonitrile+1-Alkanol Systems. *Journal of Molecular Liquids* **2004**, 110(1-3), 81-85.
32. Ali, A.; Nain, A. K.; Sharma, V. K.; Ahmad, S., Study of Molecular Interaction in Ternary Mixtures through Ultrasonic Speed Measurements. *Physics and Chemistry of Liquids* **2004**, 42(4), 375-383.
33. Tahery, R.; Modarress, H.; Satherley, J., Density and Surface Tension of Binary Mixtures of Acetonitrile Plus 1-Alkanol at 293.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, 51(3), 1039-1042.

34. Nain, A. K., Densities and Volumetric Properties of (Acetonitrile Plus an Amide) Binary Mixtures at Temperatures between 293.15 K and 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, 38(11), 1362-1370.
35. Lepori, L.; Matteoli, E., Excess Volumes of the Ternary System Ethanol Plus Tetrahydrofuran Plus Cyclohexane at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 145(1), 69-87.
36. Redlich, O.; Kister, A. T., Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions - X-Y-T Relations in a Binary System. *Industrial and Engineering Chemistry* **1948**, 40(2), 341-345.
37. Redlich, O.; Kister, A. T., Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry* **1948**, 40(2), 345-348.
38. Head-Gordon, T.; Hura, G., Water Structure from Scattering Experiments and Simulation. *Chemical Reviews* **2002**, 102(8), 2651-2669.
39. Venkateswarlu, P.; Gordy, W., Methyl Alcohol .2. Molecular Structure. *Journal of Chemical Physics* **1955**, 23(7), 1200-1202.
40. Kimura, K.; Kubo, M., Structures of Dimethyl Ether and Methyl Alcohol. *Journal of Chemical Physics* **1959**, 30(1), 151-158.
41. Ventura, M. C. M. M. Caracterização Estática e Reaccional de Misturas Binárias Álcool/Álcool e Álcool/Alcoxiálcool. Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
42. Wertz, D. L.; Kruh, R. K., Reinvestigation of Structures of Ethanol and Methanol at Room Temperature. *Journal of Chemical Physics* **1967**, 47(2), 388-390.
43. Jorgensen, W. L., Quantum and Statistical Mechanical Studies of Liquids .7. Structure and Properties of Liquid Methanol. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102(2), 543-549.
44. Bertolini, D.; Cassettari, M.; Salvetti, G., The Dielectric-Properties of Alcohols Water Solutions .1. The Alcohol Rich Region. *Journal of Chemical Physics* **1983**, 78(1), 365-372.
45. Narten, A. H.; Habenschuss, A., Hydrogen-Bonding in Liquid Methanol and Ethanol Determined by X-Ray-Diffraction. *Journal of Chemical Physics* **1984**, 80(7), 3387-3391.
46. Barthel, J.; Buchner, R., Dielectric-Properties of Nonaqueous Electrolyte-Solutions. *Pure and Applied Chemistry* **1986**, 58(8), 1077-1090.
47. Jorgensen, W. L., Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohols. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90(7), 1276-1284.
48. Pálinkás, G.; Hawlicka, E.; Heinzinger, K., A Molecular-Dynamics Study of Liquid Methanol with a Flexible 3-Site Model. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91(16), 4334-4341.
49. Mashimo, S.; Kuwabara, S.; Higasi, K., The Dielectric-Relaxation of Mixtures of Water and Primary Alcohol. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 90(6), 3292-3294.
50. Sarkar, S.; Joarder, R. N., Molecular Clusters and Correlations in Liquid Methanol at Room-Temperature. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 99(3), 2032-2039.
51. Gao, J. L.; Habibollahzadeh, D.; Shao, L., A Polarizable Intermolecular Potential Function for Simulation of Liquid Alcohols. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99(44), 16460-16467.
52. Benson, S. W., Some Observations on the Structures of Liquid Alcohols and Their Heats of Vaporization. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118(43), 10645-10649.
53. Hagemester, F. C.; Gruenloh, C. J.; Zwier, T. S., Density Functional Theory Calculations of the Structures, Binding Energies, and Infrared Spectra of Methanol Clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102(1), 82-94.

54. Yamaguchi, T.; Hidaka, K.; Soper, A. K., The Structure of Liquid Methanol Revisited: A Neutron Diffraction Experiment at -80 Degrees C and +25 Degrees C. *Molecular Physics* **1999**, 96(8), 1159-1168.
55. Sum, A. K.; Sandler, S. I., Ab Initio Calculations of Cooperativity Effects on Clusters of Methanol, Ethanol, 1-Propanol and Methanethiol. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104(6), 1121-1129.
56. Handgraaf, J. W.; van Erp, T. S.; Meijer, E. J., Ab Nitio Molecular Dynamics Study of Liquid Methanol. *Chemical Physics Letters* **2003**, 367(5-6), 617-624.
57. Handgraaf, J. W.; Meijer, E. J.; Gaigeot, M. P., Density-Functional Theory-Based Molecular Simulation Study of Liquid Methanol. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 121(20), 10111-10119.
58. Ludwig, R., The Structure of Liquid Methanol. *ChemPhysChem* **2005**, 6(7), 1369-1375.
59. Mikusinska-Planner, A., X-Ray Diffraction Study of the Structure of 1-Propanol at -25°C. *Acta Crystallographica Section A* **1977**, 33, 433-437.
60. Akiyama, I.; Ogawa, M.; Takase, K.; Takamuku, T.; Yamaguchi, T.; Ohtori, N., Liquid Structure of 1-Propanol by Molecular Dynamics Simulations and X-Ray Scattering. *Journal of Solution Chemistry* **2004**, 33(6-7), 797-809.
61. Takamuku, T.; Maruyama, H.; Watanabe, K.; Yamaguchi, T., Structure of 1-Propanol-Water Mixtures Investigated by Large-Angle X-Ray Scattering Technique. *Journal of Solution Chemistry* **2004**, 33(6-7), 641-660.
62. Sahoo, A.; Sarkar, S.; Krishna, P. S. R.; Bhagat, V.; Joarder, R. N., Molecular Conformation and Structural Correlations of Liquid D-1-Propanol through Neutron Diffraction. *Pramana-Journal of Physics* **2008**, 71(1), 133-141.
63. Desando, R. J.; Brown, G. H., An X-Ray Study of Formamide and Solutions of Potassium Iodide in Formamide. *Journal of Physical Chemistry* **1968**, 72(4), 1088-1091.
64. Pullman, A.; Berthod, H.; Giessnerpretre, C.; Hinton, J. F.; Harpool, D., Hydrogen-Bonding in Pure and Aqueous Formamide. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100(13), 3991-3994.
65. Nielsen, O. F.; Lund, P. A.; Praestgaard, E., Hydrogen-Bonding in Liquid Formamide - a Low-Frequency Raman-Study. *Journal of Chemical Physics* **1982**, 77(8), 3878-3883.
66. Kalman, E.; Serke, I.; Pálincás, G.; Zeidler, M. D.; Wiesmann, F. J.; Bertagnolli, H.; Chieux, P., The Molecular-Structure and Hydrogen-Bond Geometry in Liquid Formamide - Electron, Neutron, and X-Ray-Diffraction Studies. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **1983**, 38(2), 231-236.
67. Ohtaki, H.; Funaki, A.; Rode, B. M.; Reibnegger, G. J., The Structure of Liquid Formamide Studied by Means of X-Ray-Diffraction and Abinitio LCGO-MO-SCG Calculations. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1983**, 56(7), 2116-2121.
68. Miyake, M.; Kaji, O.; Nakagawa, N.; Suzuki, T., Structural-Analysis of Liquid Formamide. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **1985**, 81, 277-281.
69. Jorgensen, W. L.; Swenson, C. J., Optimized Intermolecular Potential Functions for Amides and Peptides - Structure and Properties of Liquid Amides. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107(3), 569-578.
70. Wiesmann, F. J.; Zeidler, M. D.; Bertagnolli, H.; Chieux, P., A Neutron-Diffraction Study of Liquid Formamide. *Molecular Physics* **1986**, 57(2), 275-285.
71. Sagarik, K. P.; Ahlrichs, R., A Test Particle Model Potential for Formamide and Molecular-Dynamics Simulations of the Liquid. *Journal of Chemical Physics* **1987**, 86(9), 5117-5126.
72. Puhovski, Y. P.; Rode, B. M., Structure and Dynamics of Liquid Formamide. *Chemical Physics* **1995**, 190(1), 61-82.

73. Bellissent-Funel, M. C.; Nasr, S.; Bosio, L., X-Ray and Neutron Scattering Studies of the Temperature and Pressure Dependence of the Structure of Liquid Formamide. *Journal of Chemical Physics* **1997**, 106(19), 7913-7919.
74. Ohtaki, H.; Katayama, N.; Ozutsumi, K.; Radnai, T., The Structure of Liquid Formamide Studied by Means of X-Ray Diffraction and NMR at High Temperatures and High Pressures. *Journal of Molecular Liquids* **2000**, 88(2-3), 109-120.
75. Puhovski, Y. P.; Safonova, L. P.; Rode, B. M., Molecular Dynamic Simulations of a Liquid Formamide and N,N-Dimethylformamide with New Quantum Mechanical Potential. *Journal of Molecular Liquids* **2003**, 103, 15-31.
76. Tsuchida, E., Ab Initio Molecular-Dynamics Study of Liquid Formamide. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 121(10), 4740-4746.
77. Radnai, T.; Megyes, T.; Bakó, I.; Kosztolányi, T.; Pálinkás, G.; Ohtaki, H., Structure and Dynamics of Liquid Formamide at High Pressure and High Temperature: Comparison of X-Ray Diffraction and Molecular Dynamics Results. *Journal of Molecular Liquids* **2004**, 110(1-3), 123-132.
78. Mennucci, B.; da Silva, C. O., A Quantum Mechanical Strategy to Investigate the Structure of Liquids: The Cases of Acetonitrile, Formamide, and Their Mixture. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112(22), 6803-6813.
79. Kratochwill, V. A.; Weidner, J. U.; Zimmermann, H., Investigation of X-Ray Structure of Liquid Acetonitrile. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1973**, 77(6), 408-425.
80. Radnai, T.; Itoh, S.; Ohtaki, H., Liquid Structure of N,N-Dimethylformamide, Acetonitrile, and Their 1-1 Molar Mixture. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1988**, 61(11), 3845-3852.
81. Bertagnolli, H.; Chieux, P.; Zeidler, M. D., Neutron-Diffraction Study of Liquid Acetonitrile .2. Cd3c15n. *Molecular Physics* **1976**, 32(6), 1731-1736.
82. Bertagnolli, H.; Chieux, P.; Zeidler, M. D., Neutron-Diffraction Study of Liquid Acetonitrile .1. Cd3c14n. *Molecular Physics* **1976**, 32(3), 759-773.
83. Bertagnolli, H.; Zeidler, M. D., Molecular Pair-Correlation Function of Liquid Acetonitrile from X-Ray and Neutron-Diffraction Studies. *Molecular Physics* **1978**, 35(1), 177-192.
84. Knözinger, E.; Beichert, P.; Hermeling, J.; Schrems, O., Matrix-Isolation of Acetonitrile Clusters from a Pulsed Supersonic Beam. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97(7), 1324-1331.
85. Knözinger, E.; Leutloff, D., Far Infrared-Spectra of Strongly Polar-Molecules in Solid-Solution .1. Acetonitrile. *Journal of Chemical Physics* **1981**, 74(9), 4812-4818.
86. Langel, W.; Kollhoff, H.; Knözinger, E., Inelastic Neutron-Scattering and Far IR Spectroscopy of Acetonitrile in Solid Ar and CCl₄ Matrices. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1985**, 89(9), 927-935.
87. Behrens, M.; Fröchtenicht, R.; Hartmann, M.; Siebers, J. G.; Buck, U.; Hagemester, F. C., Vibrational Spectroscopy of Methanol and Acetonitrile Clusters in Cold Helium Droplets. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 111(6), 2436-2443.
88. Buck, U.; Gu, X. J.; Krohne, R.; Lauenstein, C., Infrared Photodissociation of Size-Selected Acetonitrile Clusters. *Chemical Physics Letters* **1990**, 174(3-4), 247-253.
89. Buck, U.; Meyer, H., Electron-Bombardment Fragmentation of Ar Van Der Waals Clusters by Scattering Analysis. *Journal of Chemical Physics* **1986**, 84(9), 4854-4861.
90. Katayama, M.; Ashiki, S.; Ozutsumi, K., Analysis of Liquid Structure without Construction of Any Structure Models by the X-Ray Scattering Method. *Analytical Sciences* **2007**, 23(8), 929-936.

91. Hsu, C. S.; Chandler, D., Rism Calculation of Structure of Liquid Acetonitrile. *Molecular Physics* **1978**, 36(1), 215-224.
92. Jorgensen, W. L.; Briggs, J. M., Monte-Carlo Simulations of Liquid Acetonitrile with a 3-Site Model. *Molecular Physics* **1988**, 63(4), 547-558.
93. Evans, M., Molecular-Dynamics and Structure of Liquid Acetonitrile - a Review and Computer-Simulation. *Journal of Molecular Liquids* **1983**, 25(3-4), 149-175.
94. Bohm, H. J.; Mcdonald, I. R.; Madden, P. A., An Effective Pair Potential for Liquid Acetonitrile. *Molecular Physics* **1983**, 49(2), 347-360.
95. Radnai, T.; Jedlovsky, P., Reverse Monte-Carlo Simulation of a Heteronuclear Molecular Liquid - Structural Study of Acetonitrile. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98(23), 5994-6002.
96. Defranceschi, M.; Peeters, D.; Mathieu, D.; Delhalle, J.; Lecayon, G., Study of Intermolecular Associations in Liquid Acetonitrile from Ab-Initio Calculations of IR Frequencies and Intensities. *Theochem-Journal of Molecular Structure* **1993**, 106, 153-159.
97. Mathieu, D.; Defranceschi, M.; Delhalle, J., Abinitio Study of the Influence of Aggregation on the Infrared-Spectrum of Acetonitrile. *International Journal of Quantum Chemistry* **1993**, 45(6), 735-746.
98. Bertolus, M.; Brenner, V.; Millié, P.; Maillet, J. B., Monte Carlo Growth Method: Application to Molecular Clusters. *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **1997**, 39(3), 239-250.
99. Delmistro, G.; Stace, A. J., A Molecular-Dynamics Study of Small Acetonitrile Clusters. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 99(6), 4656-4669.
100. Stace, A. J.; Delmistro, G., The Spectroscopy Bf Phase-Transitions in Clusters - a Molecular-Dynamics Study of Infrared Frequency-Shifts and Line-Shapes in Small Acetonitrile Clusters. *Journal of Chemical Physics* **1995**, 102(15), 5900-5909.
101. Wright, D.; Elshall, M. S., Monte-Carlo Simulation of Acetonitrile Clusters [CH₃CN]_(N), N=2-256 - Melting Transitions and Even/Odd Character of Small Clusters (N=2-9), Heat-Capacities, Density Profiles, Fractal Dimension, Intracluster Dimerization, and Dipole Orientation. *Journal of Chemical Physics* **1994**, 100(5), 3791-3802.
102. Chang, Y. J.; Castner, E. W., Femtosecond Dynamics of Hydrogen-Bonding Solvents - Formamide and N-Methylformamide in Acetonitrile, DMF, and Water. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 99(1), 113-125.
103. Reimers, J. R.; Hall, L. E., The Solvation of Acetonitrile. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121(15), 3730-3744.
104. Alves, W. A.; Antunes, O. A. C.; Hollauer, E., Raman Spectroscopic Study on the Formation of an Adduct of Acetonitrile with Formamide. *Vibrational Spectroscopy* **2006**, 40(2), 257-262.
105. Eaton, G.; Penanunez, A. S.; Symons, M. C. R., Solvation of Cyanoalkanes [CH₃CN and (CH₃)₃CCN] - an Infrared and Nuclear Magnetic-Resonance Study. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1988**, 84, 2181-2193.
106. Besnard, M.; Cabaco, M. I.; Strehle, F.; Yarwood, J., Raman-Spectroscopic Studies on the Dynamic and Equilibrium Processes in Binary-Mixtures Containing Methanol and Acetonitrile. *Chemical Physics* **1992**, 163(1), 103-114.
107. Farwaneh, S. S.; Yarwood, J.; Cabaco, I.; Besnard, M., Infrared Studies of Hydrogen-Bonding of Methanol in Binary-Mixtures with Acetonitrile. *Journal of Molecular Liquids* **1993**, 56, 317-332.
108. Rastrelli, F.; Saielli, G.; Bagno, A.; Wakisaka, A., Preferential Solvation and Self-Association in Alcohol-Acetonitrile Mixtures Observed through Mass Spectrometric Analysis of Clusters: Influence of Alkyl Chain Length. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108(11), 3479-3487.

109. Venables, D. S.; Chiu, A.; Schmuttenmaer, C. A., Structure and Dynamics of Nonaqueous Mixtures of Dipolar Liquids. I. Infrared and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **2000**, 113(8), 3243-3248.
110. Venables, D. S.; Schmuttenmaer, C. A., Structure and Dynamics of Nonaqueous Mixtures of Dipolar Liquids. II. Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Chemical Physics* **2000**, 113(8), 3249-3260.
111. Kinart, C. M.; Kinart, W. J.; Kolasiski, A.; Cwiklinska, A.; Dzikowski, T., Study on Intermolecular Interactions in Liquid Acetonitrile - Propan-1-ol Mixtures by Means of Measuring Their ¹H-NMR Spectra and Analysis of Their Physicochemical Properties. *Journal of Molecular Liquids* **2000**, 88(1), 1-13.
112. Ohtaki, H., An Attempt to Parameterize the Structuredness of Solvents. *Journal of Solution Chemistry* **1992**, 21(1), 39-47.
113. Marcus, Y., *The Properties of Solvents*. Wiley: Chichester ; New York, 1998.
114. McGowan, J. C., Estimates of Properties of Liquids. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* **1978**, 28(9), 599-607.
115. Abraham, M. H.; McGowan, J. C., The Use of Characteristic Volumes to Measure Cavity Terms in Reversed Phase Liquid-Chromatography. *Chromatographia* **1987**, 23(4), 243-246.
116. Marcus, Y., The Sizes of Molecules - Revisited. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2003**, 16(7), 398-408.
117. Meyer, A. Y., The Size of Molecules. *Chemical Society Reviews* **1986**, 15(4), 449-474.
118. Digilov, R. M.; Reiner, M., Trouton's Rule for the Law of Corresponding States. *European Journal of Physics* **2004**, 25(1), 15-22.
119. Marcus, Y., The Structuredness of Solvents. *Journal of Solution Chemistry* **1992**, 21(12), 1217-1230.
120. Marcus, Y., The Structuredness of Solvents .2. Data for Ambient Conditions. *Journal of Solution Chemistry* **1996**, 25(5), 455-469.
121. Weingärtner, H.; Nadolny, H.; Oleinikova, A.; Ludwig, R., Collective Contributions to the Dielectric Relaxation of Hydrogen-Bonded Liquids. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 120(24), 11692-11697.
122. Marcus, Y., The Structuredness of Water at Elevated Temperatures Along the Saturation Line. *Journal of Molecular Liquids* **1999**, 79(2), 151-165.

Capítulo II

Polaridade e escalas de polaridade

II.1. Introdução

Reichardt define polaridade de solvente como a sua capacidade global de solvatação (poder de solvatação) para reagentes e complexos activados assim como para moléculas no estado fundamental e excitado. Este poder de solvatação depende por sua vez da intervenção de todas as interacções intermoleculares específicas e não específicas entre moléculas de soluto e de solvente. Estas interacções intermoleculares incluem interacções de Coulomb entre iões, interacções direccionais entre dipolos, indução e dispersão, ligações por pontes de hidrogénio, interacções por transferência de carga e solvofóbicas, excluindo-se desta definição as interacções que levem a alterações químicas definitivas das moléculas de soluto [1].

Apesar do conceito de polaridade ser aparentemente fácil de compreender, a sua quantificação é bastante mais difícil, uma vez que medidas simples de propriedades físicas macroscópicas como a constante dieléctrica ou o índice de refração não são, por si só, capazes de descrever a complexidade das interacções traduzidas pelo termo “polaridade”. Surgiu assim a necessidade de estabelecer escalas empíricas de polaridade de solvente que se baseiam em processos de referência, ou processos modelo, sensíveis ao solvente. A escolha do processo modelo é evidentemente crítica. São conhecidos vários processos modelo sensíveis à mudança de solvente, mas que descrevem ou um tipo particular de interacção ou uma mistura de várias interacções, ainda que não a globalidade. Esta situação, em si, não constitui um problema desde que se conheçam os tipos de interacções intermoleculares envolvidas no processo modelo, o que nem sempre é o caso.

Historicamente as escalas empíricas de solvente surgiram com Grunwald e Winstein [2], mas avanços e contributos importantes têm surgido ao longo dos anos, dos quais se destacam os trabalhos de Kosower [3], Koppel e Palm [4], Gutmann [5], Dimroth e Reichardt [6], Kamlet e Taft [7] e ainda Abraham [8], entre muitos outros.

Existem numerosas escalas de polaridade de solvente, sendo uma das compilações mais recentes e completas sobre este assunto a publicada por Katritzky *et al.* [9] que refere mais de 180 escalas empíricas de solvente. De entre as mais usadas, podemos enumerar as indicadas na tabela II.1, juntamente com os autores que inicialmente as propuseram.

Tabela II.1: Escalas de polaridade de solvente mais usadas.

Escala	Grandeza medida	Processo de referência	Autor / Ano Referência
Medidas de equilíbrio			
DN - Número doador	Entalpia de reacção	Formação de um aducto 1:1 entre o $SbCl_5$ e moléculas de solvente, em 1,2-dicloroetano, a diluição infinita e a 25 °C	Gutmann / 1966, 1969 [5, 10]
K_{1-Oct/H_2O} - Coeficiente de partição octanol-água	$\frac{c_i(1-octanol)}{c_i(H_2O)}$	Distribuição do soluto i por duas fases imiscíveis, 1-octanol e água	Hansch e Leo / 1971 [11-12]
ΔH_{D-BF_3} - Basicidade de Lewis	Entalpia molar de reacção	Formação de um aducto 1:1 entre o BF_3 e moléculas de solvente, em 1,2-diclorometano, a diluição infinita e a 25 °C	Maria e Gal / 1985 [13]
μ_M	Entalpia molar de solução	Diferença entre a energia média de Gibbs de transferência dos iões sódio e potássio da água para um determinado solvente e a correspondente quantidade de iões prata dividida por 100	Marcus / 1987 [14]
S_p - Poder solvofóbico	Entalpia molar de solução	$\Delta G_t^0(X, H_2O \rightarrow S) = M.R.T + D$, Transferência de solutos não polares hidrofóbicos da H_2O para um solvente S	Abraham / 1988 [15]
$\Delta_{solv} H^p$	Entalpia molar de solução	Combinação linear de $\Delta_{solv} H^p$ para 4 sondas (pirrole, N -metilpirrole, benzeno e tolueno)	Catalán <i>et al.</i> / 1990 [16]
C_B, E_{BB}	Entalpia molar de solução	Susceptibilidade a interacções covalentes/electrostáticas em ΔH de diferentes bases e ácidos	Drago <i>et al.</i> / 1993 [17]
Medidas cinéticas			
Y - Poder ionizante (electrofilicidade do solvente)	Constante de velocidade relativa	Solvólise S_N1 do t -BuCl a 25 °C	Grunwald e Winstein / 1948 [2]
N - Nucleofilicidade do solvente	Constante de velocidade relativa	Solvólise S_N2 do brometo de metilo ou do tosilato de metilo a 25 °C	Winstein <i>et al.</i> / 1951, 1957 [18-19]
$\log k_2$	Constante de velocidade	Reacção de Menshutkin (S_N2) entre a tripropilamina e o iodometano a 20 °C	Lassau e Jungers / 1968 [20]
Medidas espectroscópicas (UV-Vis)			
Z	Energia de transição molar	Absorção relativa à transferência de carga do iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridínio a 25 °C	Kosower / 1958 [3]

Tabela II.1: Escalas de polaridade de solvente mais usadas.(-cont.)

Escala	Grandeza medida	Processo de referência	Autor / Ano Referência
Medidas espectroscópicas (UV-Vis)			
E_T	Energia de transição molar relativa	Absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ do 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio) a 25.0 °C e à pressão de 0.1 MPa	Dimroth e Reichardt / 1963,1969 [6, 21-22]
χ_R	Energia de transição molar	Absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ de uma merocianina corada com solvatocromismo positivo a 25 °C	Brooker <i>et al.</i> / 1965 [23]
χ_B	Energia de transição molar	Absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ de uma merocianina corada com solvatocromismo negativo a 25 °C	Brooker <i>et al.</i> / 1965 [23]
α - Acidez do solvente por lig.de H (HBD)	Diferença de nº de onda	Absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ da betaína (30) e outros homomorfos	Kamlet e Taft / 1976 [24]
β - Basicidade do solvente por lig. de H (HBA)	Diferença de nº de onda	Absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ da 4-nitroanilina vs. <i>N,N</i> -dietil-4-nitroanilina e do 4-nitrofenol vs. 4-nitroanisole	Kamlet e Taft / 1976 [7]
π^* - Parametro misto de dipolaridade /polarizabilidade	Nº de onda	Absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ e $p \rightarrow \pi^*$ para 7 indicadores primários	Kamlet e Taft / 1977 [25]
SPP – dipolaridade / polarizabilidade	Diferença de nº de onda	Absorção do 2-(dimetilamino)-7-nitrofluoreno e do seu homomorfo 2-fluor-7-nitrofluoreno	Catalán <i>et al.</i> / 1995 [26]
SB - Basicidade	Diferença de nº de onda	Absorção da 5-nitroindolina e do seu homomorfo 1-metil-5-nitroindolina	Catalán <i>et al.</i> / 1996 [27]
SA - Acidez	Diferença de nº de onda	Absorção de betaínas homomórficas	Catalán <i>et al.</i> / 1997 [28]
Medidas espectroscópicas (IV)			
G	Diferença relativa dos números de onda	Absorção de estiramento da vibração de osciladores X=O e X-H---B seleccionados	Allerhand e Schleyer / 1963 [29]
B - Basicidade de Lewis	Diferença do número de onda	Absorção de estiramento da vibração de O-D, no CH ₃ OD em fase gasosa e em solução	Koppel e Palm /1972 [4]
B' - Basicidade de Lewis	Diferença do número de onda	Absorção de estiramento da vibração O-H, no C ₆ H ₅ OH em fase gasosa e em solução	Koppel e Paju / 1974 [30]
$\Delta\nu_{C=O^-}$ Basicidade de Lewis	Diferença do número de onda	Absorção de estiramento da vibração C=O de dois homomorfos CCl ₃ CO ₂ H e CCl ₃ CO ₂ CH ₃ na fase gasosa e em solventes não HBA e não HBD	Nicolet, Laurence <i>et al.</i> / 1987 [31]

Tabela II.1: Escalas de polaridade de solvente mais usadas.(-cont.)

Escala	Grandeza medida	Processo de referência	Autor / Ano Referência
Medidas espectroscópicas (IV)			
D_s	Diferença do número de onda	Absorção de estiramento da vibração da posição simétrica de Hg-Br na passagem da fase gasosa para o solvente	Persson <i>et al.</i> / 1987 [32]
Medidas espectroscópicas (RMN)			
$\int H^{P-NO_2}$	Desvio químico relativo de ^{19}F -RMN	Absorção de ^{19}F do 1-fluor-4-nitrobenzeno	Taft <i>et al.</i> / 1965 [33]
AN – Número aceitador	Desvio químico relativo de ^{31}P -RMN	Absorção de ^{31}P do óxido de trietilfosfano	Mayer <i>et al.</i> / 1975 [34]
Outras medidas			
δ_H	Entalpia de vaporização e volume molar	Raiz quadrada da densidade de energia coesiva $\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta_{vap}H - RT}{V_m}}$	Hildebrand / 1949 [35]
P	Índice refração	Expressão da polarizabilidade $P = g(n_D) = (n_D - 1)/(n_D^2 + 1)$	Koppel e Palm /1972 [4]
Y	Constante dielétrica	Expressão da polaridade $Y = f(\epsilon_r) = (\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 1)$	Koppel e Palm /1972 [4]
E	Energia de transição molar e índice refração	Acidez derivada de E_T , P e Y .	Koppel e Palm /1972 [4]
$\log L$	Razão de concentrações	Logaritmo do coeficiente de partição gás-liquido em <i>n</i> -hexadecano	Abraham <i>et al.</i> / 1990 [8]
q^-, q^+	Cálculos de natureza teórica	HBAB (Hydrogen bond acceptor basicity) e HBDA (Hydrogen bond donor acidity) electrostática	Famini e Wilson / 1999 [36]
ϵ_A, ϵ_B	Cálculos de natureza teórica	HBAB (Hydrogen bond acceptor basicity) e HBDA (Hydrogen bond donor acidity) covalente	Famini e Wilson / 1999 [36]

Apesar da multiplicidade de escalas, a análise da tabela II.1 torna evidente que estas escalas podem ser agrupadas de acordo com a sua natureza, existindo escalas baseadas em medidas de equilíbrio, cinéticas, espectroscópicas (UV-Vis/IV/RMN) e outras (abordagem multiparamétrica/ parâmetros teóricos).

Esta divisão indicia claramente que as escalas de polaridade e a sua construção estão indubitavelmente ligadas ao que se designa por efeito de solvente sobre um determinado processo de referência e às várias formas de manifestação desse efeito. No ponto seguinte discute-se, de uma maneira muito sucinta, o efeito de solvente e a sua ligação às escalas de polaridade.

II.2. Efeito de solvente

O termo efeito de solvente designa um conjunto vasto de acções em que o solvente está directamente envolvido no processo físico e/ou químico em causa. Na prática qualquer processo que ocorra em solução está sujeito à influência do solvente, mas o termo está associado vulgarmente a processos em que ocorrem alterações significativas com a mudança do estado gasoso para um meio líquido ou, mais comumente, a diferenças que surgem quando se analisa o comportamento em dois solventes diferentes.

São inúmeros os autores que abordam a temática do efeito de solvente sobre as mais variadas formas, sendo porventura uma das obras mais conhecidas o trabalho de C. Reichardt "*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*" [1], onde o autor considera que a acção do solvente se pode fazer sentir a três níveis:

- na posição do equilíbrio químico homogéneo⁴
- na constante de velocidade de reacções químicas homogéneas
- nos espectros de absorção dos compostos orgânicos.

O papel do solvente na posição do equilíbrio químico está relacionado com o seu efeito sobre as energias de Gibbs de solvatação de reagentes e produtos da reacção. No entanto, devido à complexidade das interacções intermoleculares soluto/solvente, uma descrição quantitativa da influência do solvente sobre o equilíbrio químico está limitada a processos relativamente simples. Um esquema que ajuda a visualizar o efeito de dois solventes diferentes sobre dois solutos A e B em equilíbrio, é apresentado na figura II.1. Nesta figura o solvente II estabiliza quer o reagente, quer o

⁴ Embora um equilíbrio seja homogéneo quando todos os componentes estão exclusivamente ou na fase gasosa ou em solução, no âmbito deste trabalho quando se refere o termo homogéneo está-se apenas a considerar o segundo caso.

produto de reacção. Como neste caso a energia de Gibbs de transferência do soluto B do solvente I para o solvente II ($\Delta G_t^0(B, I \rightarrow II)$) é superior à energia de Gibbs de transferência do soluto A de I para II, o equilíbrio é deslocado na direcção de B quando se muda do solvente I para o solvente II.

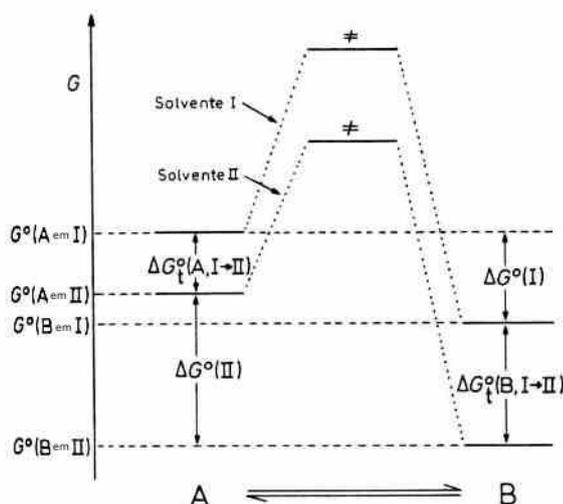


Figura II.1: Diagrama de energia de Gibbs para o equilíbrio $A \rightleftharpoons B$ [1].

O efeito de solvente nas constantes de velocidade de reacções homogéneas é baseado nos mesmos pressupostos que o seu efeito na posição do equilíbrio químico, embora neste caso se tenha em conta não a energia de Gibbs de solvatação do estado final (relativo aos produtos de reacção) mas a energia de solvatação do estado de transição (relativo ao complexo activado) por comparação com o estado inicial (relativo aos reagentes).

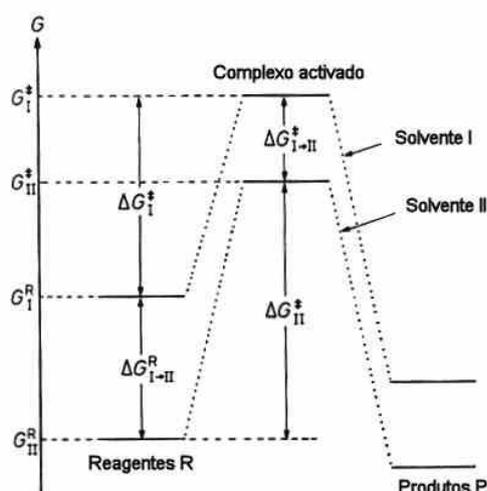


Figura II.2: Diagrama de energia de Gibbs para a reacção $R \rightarrow P$ [1].

O esquema apresentado na figura II.2 permite visualizar o efeito de dois solventes diferentes sobre reagentes e complexo activado. Nesta figura o solvente II estabiliza mais quer reagentes quer complexo activado. Como neste caso a energia de Gibbs de activação da reacção no solvente II é maior, logo a reacção será mais rápida no solvente I. Este assunto será discutido em maior detalhe no capítulo IV.

O efeito de solvente nos espectros de compostos orgânicos baseia-se no facto de compostos que absorvem radiação na região UV-Vis ou no IV, ou que apresentem desvios químicos de RMN, terem uma variação destes sinais espectroscópicos com a variação do solvente. Esta variação deve-se a diferenças de solvatação entre o estado fundamental e o estado excitado do soluto, e surge quando existem diferenças apreciáveis na distribuição de carga dos dois estados, por vezes acompanhadas por uma mudança elevada no momento dipolar.

É importante referir que o estado excitado não está em equilíbrio com as moléculas de solvente que o rodeiam, visto o processo de excitação ser muito mais rápido que o processo de re-orientação das moléculas de solvente em torno do soluto traduzindo-se isso numa diferença de energia entre os dois estados ainda maior (princípio de Franck-Condon). Este fenómeno, quando aplicado a espectros UV-Vis, é designado por solvatocromismo e é descrito por Reichardt como a mudança pronunciada na posição (e por vezes na intensidade) de uma banda de absorção no UV-Vis que acompanha uma mudança de polaridade do meio.

A mudança da posição de uma banda de absorção com o aumento da polaridade do solvente pode conduzir a um deslocamento hipsocrómico (desvio para o azul) também designado solvatocromismo negativo, ou a um deslocamento batocrómico (desvio para o vermelho) também denominado solvatocromismo positivo. O solvatocromismo negativo ocorre quando o estado fundamental é mais dipolar que o primeiro estado excitado e portanto mais estabilizado por solventes polares (estado de Franck-Condon), enquanto o solvatocromismo positivo ocorre na situação inversa (estado excitado mais dipolar que o estado fundamental) - *vd.* figura II.3.

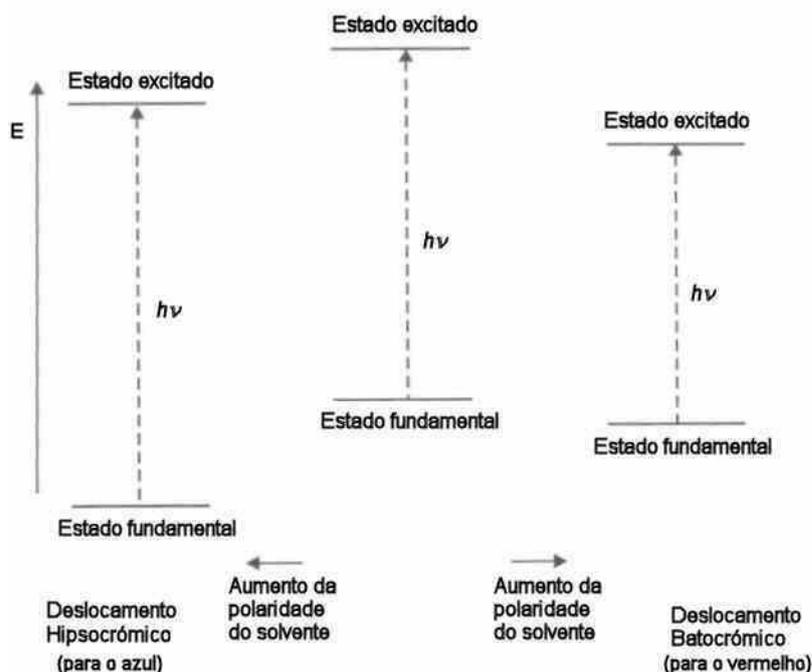


Figura II.3: Efeito da polaridade do solvente na energia de transição eletrônica entre o estado fundamental e o estado excitado de um soluto dipolar [37].

As bandas espectrais envolvidas nestas transições são predominantemente do tipo $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ e transições eletrônicas de transferência de carga e ocorrem por norma em moléculas com grupos doadores e grupos aceptadores, em extremos opostos de cadeias de ligações duplas conjugadas. Outra possibilidade é a ocorrência de transferência de carga entre um par iónico e o seu estado excitado ou ainda alterações na geometria e distâncias de ligandos relativamente ao átomo metálico central do complexo, que são acompanhadas por transições eletrônicas entre orbitais localizadas no átomo metálico.

Bayliss e McRae [38] explicam o fenómeno solvatocrômico considerando quatro componentes: o momento dipolar transitório momentâneo durante a absorção óptica, a diferença de momento dipolar permanente entre o estado excitado e o estado fundamental, a mudança do momento dipolar do estado fundamental do soluto induzido pelo solvente e o princípio de Franck-Condon, e apresentam os quatro casos limite do fenómeno solvatocrômico:

- (a) Solute não polar e solvente não polar, em que apenas as forças de dispersão contribuem para a solvatação do soluto, forças essas que causam um pequeno desvio batocrômico cuja magnitude é função do índice de refração, da intensidade da transição e do tamanho da molécula de soluto;

- (b) Solute não polar e solvente polar, com ausência de orientação significativa das moléculas de solvente, situação em que ocorrem novamente desvios para o vermelho, em função da polarizabilidade;
- (c) Solute dipolar e solvente não polar, em que as forças que contribuem para a solvatação são do tipo dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão. Neste caso quer desvios positivos quer desvios negativos podem ocorrer dependendo dos momentos dipolares dos estados fundamental e excitado;
- (d) Solute dipolar em solvente polar, é a situação mais complexa dado que as moléculas de solvente se orientam em torno do soluto quer no estado fundamental quer no estado excitado, e assim sendo a polarizabilidade, a polarização induzida e a polaridade têm um papel importante. Mais uma vez a direcção do desvio depende da polaridade relativa do estado fundamental e do estado excitado, sendo que nesta situação o estado fundamental não é mais o de uma molécula isolada mas o de uma molécula com uma solvatação extensa por interacções dipolo-dipolo e polarização induzida pelo solvente.

Reichardt num trabalho de 1994 [39] publica uma lista com as sondas mais importantes utilizadas na construção de escalas de polaridade, assim como com as transições e tipo de deslocamentos associadas a cada uma delas.

Por fim, e apesar de já sair fora do âmbito desta dissertação, refira-se que existem vários trabalhos que explicam a variação espectral com a variação do solvente utilizando o modelo dieléctrico de Onsager [40], ou uma forma posterior deste modelo, como nos trabalhos de McRae e Bayliss que aplicam a mecânica quântica para relacionar a mudança das bandas com as interacções por dipolos eléctricos [38, 41-42].

Do conjunto de parâmetros solvatocromicos de polaridade anteriormente referidos, far-se-á agora uma análise mais aprofundada, ainda que não exaustiva, sobre quatro deles: E_T , π^* , β e α . A escolha destes parâmetros está intimamente associada com a sua utilização no decurso deste trabalho, como se mostrará no capítulo VII (Discussão de Resultados). Um estudo mais detalhado, exaustivo e cronologicamente ordenado, sobre estes mesmos parâmetros foi levado a cabo por Ventura [43].

II.3. Parâmetros solvatocrômicos

II.3.1. E_T

O uso de corantes como indicadores solvatocrômicos foi introduzido por Brooker em 1951 [44], mas foi de facto Kosower o primeiro que sugeriu em 1958 [3] o estabelecimento de uma escala de polaridade de solvente baseada na energia de transição molar do iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridínio, a denominada escala Z.

Em 1963 Dimroth, Reichardt e colaboradores propuseram uma nova escala de polaridade, utilizando as betaínas de *n*-fenóxido de piridínio [6]. Das várias betaínas inicialmente sintetizadas por Reichardt *et al.* a mais utilizada desde então é a 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) também designada betaína(30) ou betaína de Reichardt.

As propriedades particulares deste indicador zwitteriónico⁵ fazem dele a sonda ideal para medir, simultaneamente, uma variedade de interacções soluto/solvente [45], a saber, possuir:

- (a) um grande momento dipolar permanente ($\Delta\mu = 9D$), adequado para o registo de interacções não-específicas, dipolo/dipolo e dipolo/dipolo induzido entre soluto e solvente,
- (b) um sistema π aromático muito polarizável contendo no total 44 electrões π , apropriado para a identificação de interacções não-específicas de dispersão,
- (c) um oxigénio fenolato, como um forte centro doador de electrões (EPD) ou aceitador de ligações de hidrogénio (HBA), adequado para o registo de interacções específicas com solventes HBD (solventes próticos). Por outro lado a carga positiva do anel piridínico está deslocalizada e de certa forma protegida pelos grupos fenilo, o que faz com que o anel piridínico não funcione como aceitador de electrões e torna esta betaína insensível à basicidade de Lewis dos solventes (*vd.* figura II.4).

⁵ Composto que apesar de ser electricamente neutro, possui cargas formais positivas e negativas em diferentes átomos.

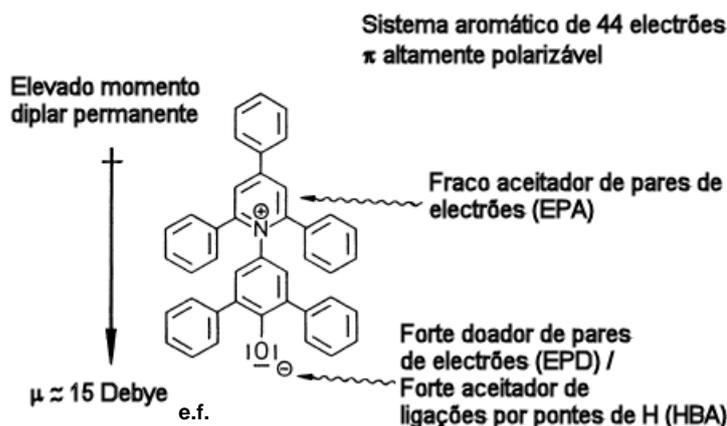


Figura II.4: Estrutura molecular e características particulares da betaína (30) [45]

Realce-se, no entanto, que apesar do sistema aromático possuir um número elevado de electrões, revela-se insensível à polarizabilidade do solvente. Nicolet, Laurence, Maroncelli e Reichardt explicam tal facto com a compensação dos efeitos de dispersão e de indução [1, 46-47].

A betaína (30) é uma molécula cujas bandas solvatocrómicas surgem na região do visível sendo por isso facilmente perceptível a variação da posição da banda com a polaridade do meio, mesmo a olho nu. Esta betaína caracteriza-se por um elevado solvatocromismo negativo, em consequência de possuir um estado electrónico fundamental altamente polar e um primeiro estado excitado menos dipolar. Assim, com o aumento da polaridade do solvente, o estado fundamental é mais estabilizado por solvatação do que o estado excitado. Este é inclusivamente destabilizado devido à esfera de solvatação ser ainda igual à do estado fundamental de acordo com o princípio de Franck-Condon. Daqui resulta que o comprimento de onda da banda de transferência de carga pode variar hipsocromicamente desde 810 nm em éter difenílico até 453 nm em água, correspondendo a uma variação total de 357 nm, a que se pode associar uma energia de 127 kJ mol^{-1} (vd. figura II.5).

Têm sido publicados vários trabalhos onde o solvatocromismo extremo da betaína é explicado através de cálculos quânticos. Estes versam ainda sobre aspectos relacionados com a transferência de carga intramolecular, a estrutura geométrica do estado excitado e a dinâmica do processo [47-57].

A escala de polaridade E_T (30) é em si definida como a energia de transição molar $\pi \rightarrow \pi^*$ da banda de absorção solvatocrómica de maior comprimento de onda, associada à transferência de carga intramolecular do 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-

trifenil-1-piridínio) em solução diluída no solvente e a energia correspondente é expressa em kcal mol⁻¹:

$$E_T(30) = h\sigma c N_A = 2.859 \times 10^{-3} (\sigma/\text{cm}^{-1}) = 28590/(\lambda/\text{nm}) \quad (\text{Eq.II.1})$$

onde h , c , e N_A são a constante de Planck, a velocidade da luz e a constante de Avogadro, respectivamente, σ o número de onda característico da banda e λ o comprimento de onda.

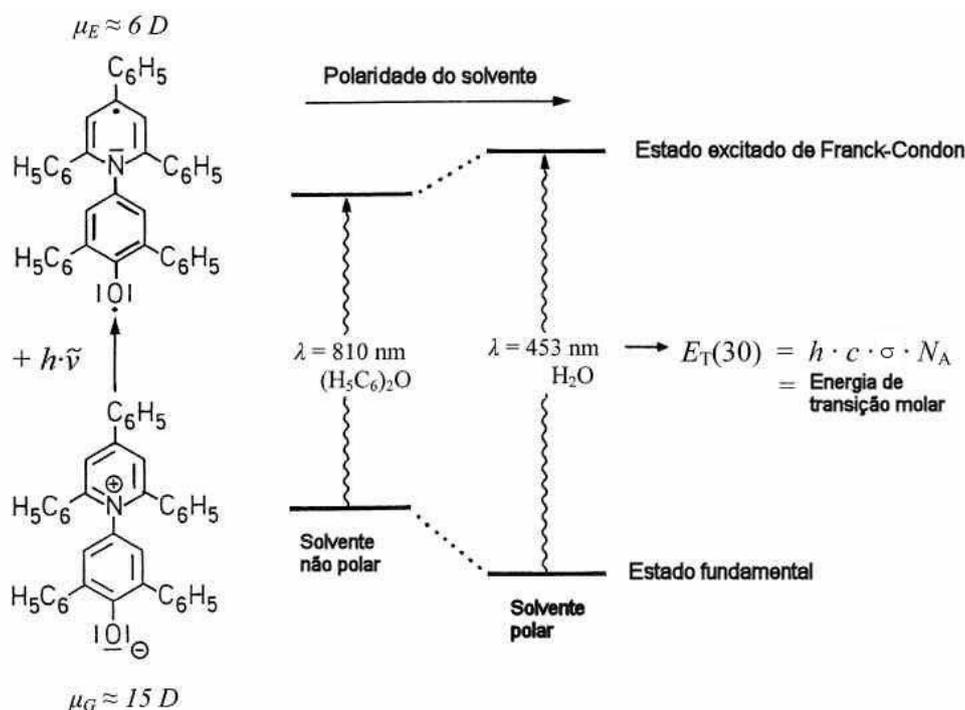


Figura II.5: Influência do solvente na banda de transferência de carga intramolecular da betaína (30) [45].

Uma versão adimensional desta escala foi introduzida posteriormente, usando a água ($E_T^N = 1.00$) e o tetrametilsilano, TMS ($E_T^N = 0.00$) como solventes de referência, de acordo com a equação seguinte, válida para 25 °C:

$$E_T^N = [E_T(\text{solvente}) - E_T(\text{TMS})]/[E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})] = [E_T(\text{solvente}) - 30.7]/32.4 \quad (\text{Eq.II.2})$$

Na figura II.6 pode observar-se a escala adimensional e a posição de alguns solventes seleccionados.

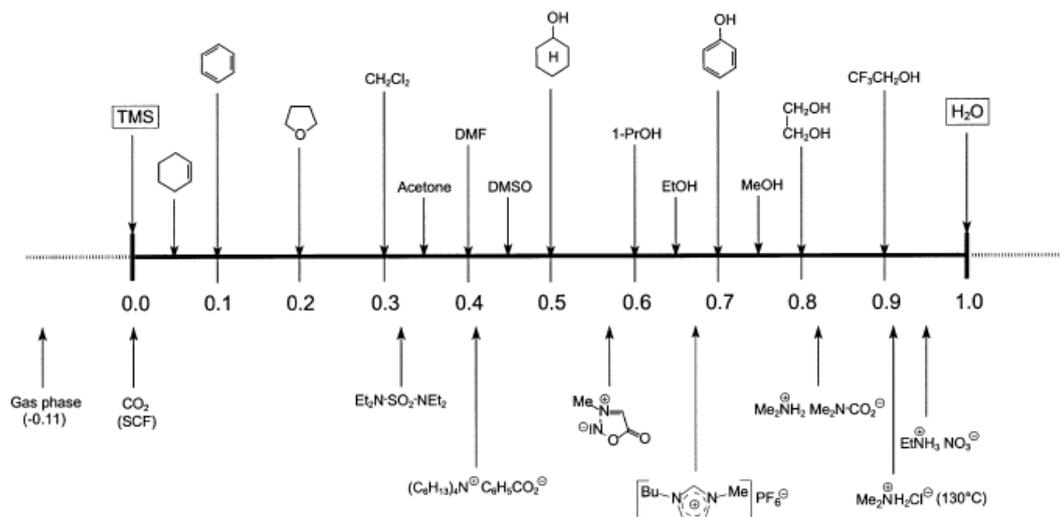


Figura II.6: Escala E_T^N e posição de alguns solventes nesta escala adimensional [45].

A escala E_T apresenta no entanto algumas limitações, sendo a principal a baixa solubilidade da betaína (30) em solventes não polares, problema que foi contornado por Reichardt através da utilização de novas betaínas como, por exemplo, a da figura II.7 em que a presença dos grupos tert-butilo confere maior solubilidade à sonda em solventes apolares. Correlacionando os resultados obtidos para esta betaína com os valores da betaína (30), é possível estimar valores para E_T (30).

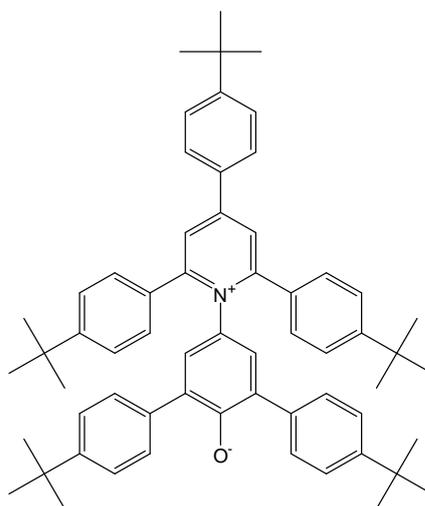


Figura II.7: Representação da betaína penta-*t*-butil substituída

Outra limitação, esta não tão fácil de obviar, é a impossibilidade de efectuar determinações de E_T em solvente acídicos devido à protonação do oxigénio fenolato e ao desaparecimento (reversível) da banda da transferência de carga. No entanto, como existe uma excelente correlação linear entre E_T (30) para solventes não acídicos

e a escala Z de Kosower, disponível para solventes ácidos, é possível calcular E_T (30) para estes solventes [45]. A betaína (30) tem ainda associados dois outros problemas, a insolubilidade em água e a baixa volatilidade que não permite a determinação de E_T na fase gasosa.

É importante ainda referir que as betaínas para além de serem sensíveis ao efeito de solvente mostram também sensibilidade (ainda que em menor grau) à temperatura (termocromismo), à pressão (piezocromismo), ao efeito salino (halocromismo) e à quiralidade (quirocromismo) [58].

II.3.2. A escala π^*

A escala π^* foi desenvolvida por Kamlet, Abboud e Taft [25], representando este parâmetro uma medida mista de dipolaridade/polarizabilidade. De início esta escala baseava-se nas mudanças das energias de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das bandas de maior comprimento de onda de sete indicadores aromáticos nitro – substituídos⁶. As sondas utilizadas eram todas do tipo A-C₆H₄-D, (vd. figura II.8), em que A correspondia a grupos aceitadores de electrões (por exemplo, CN e NO₂) e D correspondia a grupos doadores de electrões (por exemplo, OMe e NEt₂).



Figura II.8: Molécula sonda tipo para indicadores de dipolaridade/polarizabilidade (a) estado fundamental, (b) estado excitado [59].

Este parâmetro visa a medida da componente não-específica das interacções intermoleculares entre solutos e solvente (interacções dispersivas, indutivas) e daí a necessidade das sondas escolhidas serem insensíveis a interacções específicas. De facto, este parâmetro mede a capacidade do solvente para estabilizar uma carga ou dipolo em virtude do seu efeito dieléctrico. Outra característica importante, das sondas escolhidas é a proporcionalidade da resposta entre sondas aos vários solventes.

A escala π^* foi normalizada, usando o ciclohexano ($\pi^* = 0$) e o dimetilsulfóxido ($\pi^* = 1$), como solventes de referência, através da equação II.3, em que $\sigma(\text{Sonda})$

⁶ Os nomes comuns dos indicadores utilizados são os seguintes: 4-nitroanisole, *N,N*-dietil-3-nitroanilina, 4-metoxi- β -nitroestireno, 1-etil-4-nitrobenzeno, *N*-metil-2-nitro-*p*-toluidino, *N,N*-dietil-4-nitroanilina e 4-dimetilaminobenzofenona.

corresponde ao número de onda do máximo da banda de absorção de maior comprimento de onda, dos indicadores nos solventes indicados.

$$\pi^*(S) = \frac{\left[\sigma(\text{Sonda})_{\text{Solvente}} - \sigma(\text{Sonda})_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \right]}{\left[\sigma(\text{Sonda})_{\text{DMSO}} - \sigma(\text{Sonda})_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \right]} \quad (\text{Eq.II.3})$$

Esta escala tem sido progressivamente estendida e refinada com a inclusão de novos dados [60-61], mas também tem sofrido importantes correcções, uma delas a introdução de um parâmetro corrector de polarizabilidade, δ . Esta correcção foi introduzida dado que o parâmetro π^* mede um misto de dipolaridade e polarizabilidade e a mistura destas duas propriedades físico-químicas varia com os solventes estudados [25, 62]. Assim, para solvente policlorados alifáticos $\delta = 0.5$, para solventes aromáticos $\delta = 1.0$ e para todos os outros solventes $\delta = 0.0$, sendo o valor corrigido dado pela equação II.4.

$$XYZ = (XYZ)_0 + s(\pi^* + d\delta) \quad (\text{Eq.II.4})$$

Laurence e Nicolet publicam porém, em 1986, um trabalho onde põem em causa alguns dos fundamentos desta escala [63]: (1) o indicador *N,N*-dietil-4-nitroanilina é contestado enquanto sonda dado que a banda utilizada possui uma estrutura vibracional e uma forma dependente do solvente; (2) é mostrado que a escala π^* tem tendência a ser dependente do soluto; e (3) é ainda referido que os valores de π^* revelaram ser dependentes da temperatura.

Apesar de inicialmente serem utilizadas uma multiplicidade de sondas de forma a eliminar a influência de interações específicas, Laurence *et al.* [64] publicam em 1994 uma revisão da escala π^* , aplicada a um conjunto de solventes não hidroxílicos. Neste estudo propõem a utilização de um único indicador, o 4-nitroanisol (sonda que mantém uma banda de aspecto gaussiano em todo o tipo de solventes) e uma sonda secundária, a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina (para casos de interferências espectrais com a sonda primária). Esta opção teve por objectivo anular um certo alisamento associado à escala π^* . Da análise deste trabalho também se concluiu que apesar de muito correlacionados, os resultados das duas sondas (primária e secundária), são por vezes ligeiramente diferentes, com base nas interações particulares que cada uma das sondas estabelece.

Em 1999, Abboud *et al.* [59] publicam uma compilação de valores de π^* para solventes puros não-HBD (*Hydrogen Bond Donor* / ou solvente doador de ligações de hidrogénio), usando π^*_{OMe} e $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ para identificar os valores de π^* com origem, respectivamente, no 4-nitroanisol e na *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, para além dos valores de π^* de Kamlet e Taft. É interessante notar que os mesmos autores não advogam a opção radical por qualquer uma das escalas (π^* , π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ ou a média das duas últimas), deixando ao investigador o critério de escolha. Estes autores referem apenas que a escala π^* está mais “alisada”, em virtude de resultar da média de vários processos, mas que esse alisamento pode mascarar algumas das características do modelo de similaridade.

As relações utilizadas na determinação de π^*_{OMe} e $\pi^*_{\text{NMe}_2}$, são as indicadas nas equações II.5 e 6, com os valores do número de onda (σ) em kK^7 :

$$\pi^*_{\text{OMe}} = \frac{[\sigma(4\text{-nitroanisol})_{\text{Solvente}} - \sigma(4\text{-nitroanisol})_{\text{C}_6\text{H}_{12}}]}{[\sigma(4\text{-nitroanisol})_{\text{DMSO}} - \sigma(4\text{-nitroanisol})_{\text{C}_6\text{H}_{12}}]} \quad (\text{Eq.II.5A})$$

$$\pi^*_{\text{OMe}} = \frac{[\sigma(4\text{-nitroanisol})_{\text{Solvente}} - 34.12]}{[31.72 - 34.12]} \quad (\text{Eq.II.5B})$$

$$\pi^*_{\text{NMe}_2} = \frac{[\sigma(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{Solvente}} - \sigma(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{C}_6\text{H}_{12}}]}{[\sigma(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{DMSO}} - \sigma(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{C}_6\text{H}_{12}}]} \quad (\text{Eq.II.6A})$$

$$\pi^*_{\text{NMe}_2} = \frac{[\sigma(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{Solvente}} - 28.18]}{[24.66 - 28.18]} \quad (\text{Eq.II.6B})$$

Para finalizar, é importante também mencionar que a escala π^* tem sido várias vezes correlacionada com a constante dielétrica e o índice de refração ou, melhor dizendo, com funções destas propriedades, $f(\epsilon_r) = (\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 1)$ e $g(n_D) = (n_D - 1)/(n_D^2 + 1)$.

$$\pi^* = a f(\epsilon_r) g(n_D) + b \quad (\text{Eq.II.7})$$

em que a e b são parâmetros de ajuste da regressão linear. De referir neste campo os trabalhos de Bekarek [65], Kamlet *et al.* [61] e a atrás referida compilação de Abboud

⁷ 1 $\text{kK} = 1$ kilo Kayser = 10^3 cm^{-1}

et al. [59] que advogam o uso prático destas relações desde que sejam evitados solventes com demasiadas interações específicas (pontes de hidrogénio ou efeitos doadores/aceitadores). Kamlet e Taft [25] alertam, no entanto, para o facto de ser preferível a determinação experimental dos valores de π^* por via solvatocrómica, ao invés das referidas relações, visto que aquelas funções se referem a propriedades do estado fundamental do *bulk* do solvente e não a transições electrónicas que ocorrem a nível microscópico na região cibotática, *i.e.*, na esfera de solvatação, do soluto.

II.3.3. A escala β

O parâmetro β é um parâmetro que visa a medida da basicidade de solventes aceitadores de ligações de hidrogénio (HBA) / doadores de pares de electrões (EPD). Esta escala, igualmente desenvolvida por Kamlet e Taft [7], sofreu várias modificações ao longo dos anos. Inicialmente utilizava dois pares de sondas, 4-nitrofenol/4-nitroanisole e 4-nitroanilina/*N,N*-dietil-4-nitroanilina, e o método de comparação solvatocrómico (apresentado mais adiante). A escala β foi dimensionada usando como referenciais o ciclohexano ($\beta=0$) e a hexametilfosforamida ($\beta=1$). Como os autores constataram que a escala se correlacionava muito bem quer com o logaritmo da constante de equilíbrio das associações 1:1 do 4-fluorofenol / fenol e um determinado número de bases, quer com os desvios químicos limite do RMN ^{19}F do 4-fluorofenol destes complexos, a escala passou a ser construída utilizando um total de cinco processos diferentes, conforme indicado na tabela II.2.

Posteriormente, mais três pares homomórficos⁸ foram incluídos pelos mesmos autores numa nova revisão [66]: 2-nitroanilina / *N,N*-dimetil-2-nitroanilina; 2-nitro-*p*-toluidino / *N,N*-dimetil-2-nitro-*p*-toluidino; 2-nitro-*p*-anisidina⁹ / *N,N*-dimetil-2-nitro-*p*-anisidina.

Para alguns solventes, os mesmos autores [61], determinaram β com base em relações lineares envolvendo valores de π^* conhecidos (no solvente em que se pretendia determinar β) e valores de número de onda de indicadores - *vd.* Eq. II.8.

$$\sigma_{(S)} = \sigma_{(\text{ciclohexano})} + a\pi^* + b\beta \quad (\text{Eq. II.8})$$

em que σ corresponde ao número de onda no solvente, $\sigma_{(S)}$, e em ciclohexano,

$\sigma_{\text{ciclohexano}}$.

⁸ Homomorfos – compostos com estrutura química muito próxima.

⁹ Anisidina = Metoxianilina

Tabela II.2: Propriedades e equações usadas para a determinação de β .

Nº	Propriedade	Equação para β
1	Aumento do desvio solvatocrómico da 4-nitroanilina (1) relativamente ao da <i>N,N</i> -dietil-4-nitroanilina (2)	$\beta_1 = \frac{\Delta\Delta\sigma(1-2)}{2.80}$
2	Aumento do desvio solvatocrómico do 4-nitrofenol (3) relativamente ao do 4-nitroanisole (4)	$\beta_2 = \frac{-\Delta\Delta\sigma(3-4)}{(2.80)(0.825)}$
3	Logaritmo da constante de formação do complexo por ligações de hidrogénio com o 4-fluorofenol	$\beta_3 = \frac{\rho K_{HB} + 1.00}{(2.80)(1.751)}$
4	Variação do desvio químico limite do RMN de ^{19}F do complexo por ligações de hidrogénio com o 4-fluorofenol	$\beta_4 = \frac{\Delta^{19}\text{F RMN}}{(2.80)(1.365)}$
5	Logaritmo da constante de formação do complexo por ligações de hidrogénio com o fenol	$\beta_5 = \frac{\log K + 1.05}{(2.80)(1.54)}$

Nota: as relações nº 1 e 2 utilizam os números de onda em kilo Kayser.

O método de comparação solvatocrómica, atrás mencionado pode ser descrito da seguinte forma: consideremos uma sonda que pode actuar como doadora por ligações de hidrogénio e um solvente aceitador de ligações por pontes de hidrogénio. O efeito do meio sobre a frequência da sonda vai reflectir não só as interacções não específicas mas também as interacções soluto-solvente por ligações de hidrogénio. A separação das duas componentes é feita recorrendo a uma outra sonda, estruturalmente muito próxima da primeira (homomorfo), mas incapaz de actuar como doadora por ligações de hidrogénio (não-HBD).

Sabendo que o desvio solvatocrómico das duas sondas (par homomórfico) está altamente correlacionado desde o vácuo até solventes não-HBA (solventes não aceitadores de ligações por pontes de hidrogénio) ou apenas ligeiramente HBA, é possível estabelecer uma relação linear entre as duas sondas. Esta relação pode ser representada por meio da Eq. II.9 em que *i* é o indicador e *j* o seu homomorfo e σ representa o número de onda da banda característica nos diferentes solventes.

$$\sigma(i) = a \sigma(j) + b \quad (\text{Eq. II.9})$$

Nesta relação linear estão implícitas duas condições, primeiro que a relação linear se estende às interacções não-específicas e, segundo, que esta contribuição é proporcional ao valor de π^* do solvente.

No caso da escala β , em solventes onde ocorrem ligações de hidrogénio existe um deslocamento das bandas de um dos indicadores (aquele que interacciona por ligações de hidrogénio), implicando evidentemente um afastamento (que tem de ser

significativo) da linha de regressão. Este desvio, $-\Delta\Delta\sigma(i-j)$, é uma medida do carácter de aceitador de ligações de hidrogénio por parte do solvente e pode ser representado segundo as Eq.II.10 e 11 ou visualizado na figura II.9.

$$-\Delta\Delta\sigma(i-j) = \sigma(i) \text{ calc.} - \sigma(i) \text{ obs.} \quad (\text{Eq.II.10})$$

$$-\Delta\Delta\sigma(i-j) = [a \sigma(j) + b] \text{ calc.} - \sigma(i) \text{ obs.} \quad (\text{Eq.II.11})$$

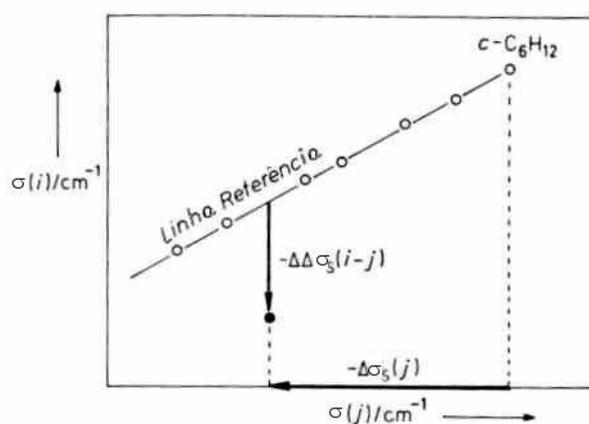


Figura II.9: Representação do método de comparação solvatocrômica, \circ - solventes sem interações específicas, \bullet - solvente com interações específicas [1].

A razão do afastamento das frequências entre os dois homomorfos é explicada quimicamente pela diferença de estabilização do estado excitado das sondas nos solventes com forte capacidade aceitadora de carga. Nas sondas com capacidade doadora de carga, há uma diminuição da energia de transição e logo um deslocamento batocrômico que é tanto maior quanto maior a “basicidade” do solvente.

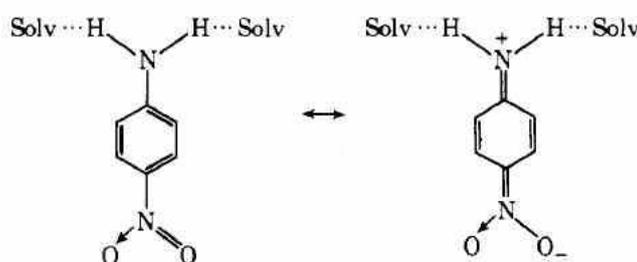


Figura II.10: Transição eletrônica da 4-nitroanilina [7].

As relações numéricas e até as sondas/processos para a determinação do parâmetro β , tiveram várias sugestões de alteração com contribuições de Krygowski

et al. [67] e Bekarek [65], entre outros, mas talvez a mais importante revisão desta escala tenha sido a feita por Nicolet e Laurence [63, 68]. Estes autores verificaram que existiam diferenças significativas e sistemáticas entre valores de β determinados com sondas com oxigênio ou com azoto como átomos doadores, especialmente em solventes como aminas e piridinas. Os autores preconizaram a utilização de um único par indicador, o 4-nitrofenol/4-nitroanisole, ou então o par 4-nitroanilina/ *N,N*-dimetil-4-nitroanilina (em detrimento da sonda *N,N*-dietil-4-nitroanilina de Kamlet-Taft pelas razões referidas em II.3.2.). Os mesmos autores determinaram ainda com maior precisão as linhas de referência dos dois pares de homomorfos, representadas nas equações Eq.II.12 e 13, e que foram utilizadas no decurso deste trabalho. Os números de onda das sondas nestas relações têm como unidade o kilo Kayser.

$$\sigma(4\text{-nitrofenol})=1.0434 \sigma(4\text{-nitroanisole}) - 0.57 \quad (\text{Eq.II.12})$$

$$n=74; r=0.9980$$

$$\sigma(4\text{-nitroanilina})=0.9841 \sigma(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}) + 3.49 \quad (\text{Eq.II.13})$$

$$n=99; r=0.9969$$

Com base nestas duas linhas de referência, os autores criaram duas escalas derivadas da escala β , aqui representadas por β_{OH} e β_{NH_2} , consoante o tipo de sondas utilizadas na sua determinação, *i.e.*, respectivamente o par 4-nitrofenol/4-nitroanisole ou o par 4-nitroanilina / *N,N*-dimetil-4-nitroanilina. Estas escalas são também normalizadas utilizando o ciclohexano e a hexametilfosforamida (uma base forte à qual, como se viu, é atribuído o valor de β de 1.00) - *vd.* Eqs. II.14 e 15.

$$\beta_{\text{OH}} = \frac{-\Delta\Delta\sigma(4\text{-nitroanisole} - 4\text{-nitrofenol})_{\text{Solvente}}}{-\Delta\Delta\sigma(4\text{-nitroanisole} - 4\text{-nitrofenol})_{\text{HMPA}}} \quad (\text{Eq.II.14A})$$

$$\beta_{\text{OH}} = \frac{[1.0434 \sigma(4\text{-nitroanisole})_{\text{Solvente}} - 0.57] - \sigma(4\text{-nitrofenol})_{\text{Solvente}}}{20.00} \quad (\text{Eq.II.14B})$$

$$\beta_{\text{NH}_2} = \frac{-\Delta\Delta\sigma(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina} - 4\text{-nitroanilina})_{\text{Solvente}}}{-\Delta\Delta\sigma(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina} - 4\text{-nitroanilina})_{\text{HMPA}}} \quad (\text{Eq.II.15A})$$

$$\beta_{\text{NH}_2} = \frac{[0.9841 \sigma(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{Solvente}} + 3.49] - \sigma(4\text{-nitroanilina})_{\text{Solvente}}}{27.59} \quad (\text{Eq.II.15B})$$

Os valores de β de um solvente são proporcionais à distância até à linha de referência. A magnitude do deslocamento até à linha de referência é a diferença entre a transição electrónica observada e a linha de referência.

Abboud *et al.* [59] na compilação de escalas de solventes puros não-HBD, mostram uma série de escalas de basicidade entre as quais as escalas β (Kamlet-Taft), β_{NH_2} e β_{OH} , recomendando a utilização da escala β_{OH} em vez da média de várias sondas, incluindo a 4-nitroanilina devido à sua relativa “fraqueza” como doadora de ligações de hidrogénio para além da existência nesta sonda de dois átomos de hidrogénio disponíveis.

II.3.4 A escala α

A escala α foi também desenvolvida por Kamlet e Taft [24], e representa uma medida da acidez de solventes doadores de ligações de hidrogénio (HBD), ou seja, de solventes com capacidade de doação de carga por ligações de hidrogénio.

Numa primeira fase esta escala foi construída com base em seis processos de referência diferentes (*vd.* tabela II.3), a partir dos quais se determinava um valor de α médio num dado solvente.

Tabela II.3: Propriedades e equações usadas para a determinação de α .

Nº	Propriedade	Equação para α
1	Aumento do desvio solvatocrómico da betaína-30 (2) relativamente ao do 4-nitroanisole (1)	$\alpha_1 = \frac{\Delta\Delta\sigma(2-1)}{6.24}$
2	Aumento do desvio solvatocrómico da merocianina de Brooker (3) relativamente ao do 4-nitroanisole (1)	$\alpha_2 = \frac{-\Delta\Delta\sigma(3-1) - 0.08}{(0.1584)(6.24)}$
3	Aumento do parâmetro de polaridade S de Brownstein relativamente ao desvio solvatocrómico do 4-nitroanisole	$\alpha_3 = \frac{\Delta\Delta S - 0.002}{(0.0403)(6.24)}$
4	Aumento do desvio solvatocrómico do $\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2$ (5) relativamente ao da N,N -dietil-4-nitroanilina (6)	$\alpha_4 = \frac{\Delta\Delta\sigma(5-6) - 0.14}{(0.210)(6.24)}$
5	Redução de energia livre de transferência do $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$ (7) relativamente ao desvio solvatocrómico do 4-nitroanisole (1)	$\alpha_5 = \frac{-\Delta\Delta G_t(7-1) - 0.6}{(0.812)(6.24)}$
6	Aumento do valor de Y' da sólvólise do $t\text{-BuCl}$ (8) relativamente ao desvio solvatocrómico do 4-nitroanisole (1)	$\alpha_6 = \frac{\Delta\Delta Y'(8-1) + 0.49}{(1.308)(6.24)}$

Nota: as relações nº 1, 2 e 4 utilizam os números de onda em kilo Kayser.

De salientar que três destes processos (1, 2 e 4) recorrem novamente ao método de comparação solvatocrômica de pares de homomorfos de sondas (vd. II.3.3). Neste caso as sondas sensíveis à acidez do solvente são a betaína (30), já analisada, uma merocianina utilizada por Brooker e um conjunto de complexos metálicos de ferro.

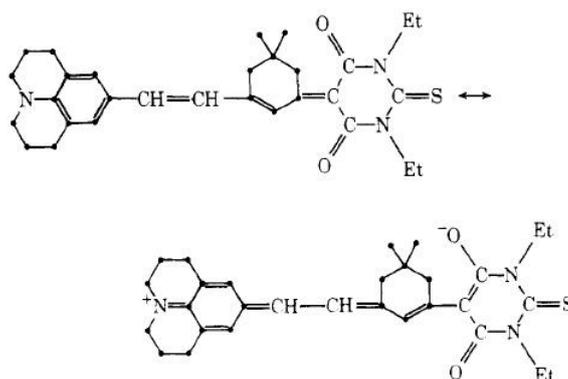


Figura II.11: Transição electrónica da merocianina de Brooker.

Tal como na escala β , também na escala α , o método de comparação solvatocrômica tem de respeitar um conjunto de critérios: a) correlação linear numa série de solventes onde não existe formação de ligações de hidrogénio b) desvio em relação à relação linear da frequência da sonda HBA em solventes com capacidade de doar carga por ligações de hidrogénio e c) deslocamento deve traduzir a força das ligações de hidrogénio.

A escala α foi revista por Kamlet e Taft [62] em 1979, como consequência de duas situações detectadas pelos autores. A primeira dizia respeito à correcção da polarizabilidade de algumas famílias de solventes não considerada na construção da escala original, e a segunda estava relacionada com a utilização de sondas não indicadas para obstem a eventuais fenómenos de auto-associação em alguns solventes ácidos. Na re-estruturação da escala, Kamlet e Taft recorrem a novas séries de propriedades num total de 14 processos diferentes, acabando por retirar o processo envolvendo o indicador merocianina e substituindo o parâmetro de polaridade S de Brownstein pelo Z de Kosower.

Também relativamente a esta escala outros autores sugeriram a utilização de outras sondas/processos para a sua determinação: Schneider *et al.* [69] sugerem a utilização do desvio químico ^{13}C RMN do 2º ou 3º carbono relativamente ao 4º carbono do n-óxido de piridina, usando a relação da equação II.16.

$$\alpha = 2.43 - 0.162[\delta(\text{C2}) - \delta(\text{C4})]/\text{ppm} = 0.40 - 0.174[\delta(\text{C3}) - \delta(\text{C4})]/\text{ppm} \quad (\text{Eq.II.16})$$

O mesmo n-óxido de piridina também pode ser usado como sonda solvatocrômica, processo sugerido por Vorkanova e Levin [37] e expresso pela equação Eq.II.17, que relaciona o número de onda e α .

$$\alpha = \frac{\left[\left(\sigma / 1000\text{cm}^{-1} \right) - 35.42 - 0.61\pi^* \right]}{2.49} \quad (\text{Eq.II.17})$$

Para Marcus [70], também o desvio químico ^{13}C RMN da *N,N*-dimetil-(ou dietil)-benzamida (entre um dos carbonos do anel em relação ao grupo C=O), pode ser utilizado como processo de referência :

$$\alpha = 0.541 - [\delta(\text{C3}) - \delta(\text{C=O})]/\text{ppm} - 0.21\pi^* \quad (\text{Eq. II.18})$$

A determinação de novos valores de α , pode ainda fazer-se de uma forma mais expedita, através de correlações previamente conhecidas com o parâmetro α . Este assunto será discutido no ponto II.4.

No contexto deste trabalho, a determinação do parâmetro α foi feita recorrendo a uma metodologia já apresentada por outros autores [71], *i.e.*, utilizando dois pares homomórficos mas em que a sonda sensível ao parâmetro da acidez se repete, neste caso a betaina (30) de Reichardt. As outras duas sondas são o 4-nitroanisole e a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, ou seja, as mesmas propostas por Laurence e Nicolet na determinação do parâmetro π^* . As relações lineares para o cálculo do deslocamento solvatocrômico são as expressas nas equações II.19 e 20.

$$\begin{aligned} -\Delta\Delta\sigma (\text{betaína(30)} - 4\text{-nitroanisole}) &= \sigma(\text{betaína(30)})^{\text{calc}} - \sigma(\text{betaína(30)})^{\text{obs}} \\ &= 1.873 \sigma(4\text{-nitroanisole})^{\text{obs}} - 74.58 + \sigma(\text{betaína(30)})^{\text{obs}} \end{aligned} \quad (\text{E.II.19})$$

$$\begin{aligned} -\Delta\Delta\sigma (\text{betaína(30)} - N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}) &= \sigma(\text{betaína(30)})^{\text{calc}} - \sigma(\text{betaína(30)})^{\text{obs}} \\ &= 1.318 \sigma(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})^{\text{obs}} - 47.7 + \sigma(\text{betaína(30)})^{\text{obs}} \end{aligned} \quad (\text{E.II.20})$$

Os dois pares homomórficos permitem criar duas escalas diferentes, diferenciadas no contexto deste trabalho e designadas por α_{OMe} e α_{NMe_2} , que são posteriormente normalizadas em função do metanol (para o qual $\alpha = 1.00$).

$$\alpha_{\text{OMe}} = \frac{-\Delta\Delta\sigma (\text{betaína(30)} - 4\text{-nitroanisole})_{\text{Solvente}}}{-\Delta\Delta\sigma (\text{betaína(30)} - 4\text{-nitroanisole})_{\text{Metanol}}} = \frac{-\Delta\Delta\sigma (\text{betaína(30)} - 4\text{-nitroanisole})_{\text{Solvente}}}{6.24} \quad (\text{E.II.21})$$

$$\alpha_{\text{NMe}_2} = \frac{-\Delta\Delta\sigma (\text{betaína(30)} - N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{Solvente}}}{-\Delta\Delta\sigma (\text{betaína(30)} - N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{Metanol}}} = \frac{-\Delta\Delta\sigma (\text{betaína(30)} - N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{Solvente}}}{5.47} \quad (\text{E.VII.22})$$

II.4. Intercorrelações entre escalas de polaridade

As correlações entre as várias escalas de polaridade são desde há muito um facto conhecido e estudado. O estabelecimento destas correlações deveu-se em parte à não existência de sondas/processos universais. Com efeito, certas sondas só podem ser usadas em determinados solventes (devido a problemas de insolubilidade, instabilidade ou reacções indesejáveis), e por essa razão muitos autores acabaram por recorrer a combinações de sondas/processos e a extrapolações para aumentar o universo de solventes para aplicação das escalas desenvolvidas. Outra razão para o estudo das intercorrelações entre escalas de polaridade prende-se com o facto de muitos autores procurarem estabelecer uma comparação com escalas pré-existentes quando introduzem uma nova escala.

Apesar de uma boa correlação entre duas escalas de polaridade significar que a globalidade das várias forças de interacção entre soluto e solvente é similar, a análise e aplicação das intercorrelações entre escalas deve ser feita de forma judiciosa. É frequente, por exemplo, em trabalhos em que se correlacionam escalas, uma delas estar normalizada e a outra não, ou então aparecerem correlações em que o número de solventes é muito pequeno ou corresponde a um número reduzido de famílias químicas.

São vários os autores que abordaram a temática da intercorrelação entre escalas, e dos vários trabalhos que foram sendo produzidos podem destacar-se os seguintes:

- Griffiths e Pugh mencionado em [9], correlacionaram o parâmetro E_T e a escala Z , chegando a uma boa inter-conversão entre as duas escalas, com os valores

calculados para 10 dos 16 solventes testados a uma distância de 2% dos valores experimentais e os restantes razoavelmente próximos.

- Reichardt [1] apresentou um conjunto vasto de boas correlações entre E_T e vários outros processos.

- Redondo *et al.* referido em [9], estudaram a escala G correlacionando os seus valores com os parâmetros E_T , os parâmetros de Koppel e Palm (Y , P e E) e os parâmetros de Kamlet e Taft (π^* e α) e concluíram que aquele parâmetro era uma combinação de dipolaridade-polarizabilidade (π^* e $P+Y$) e acidez (E e α).

- Marcus [70], relacionando 9 parâmetros de solvente (α , β , π^* , $E_T(30)$, DN , AN , Z , *Acidez* e *Basicidade de Swain*) conseguiu demonstrar que muitos destes parâmetros estão altamente intercorrelacionados e concluiu que existem essencialmente 4 parâmetros de solvente independentes: a capacidade de doação de carga por ligações por pontes hidrogénio (melhor descrita por α), a capacidade de aceitação de carga por ligações por pontes hidrogénio (melhor descrita por β), a dipolaridade/polarizabilidade (descrita por π^*), e a rigidez/estruturação do solvente (descrita pela densidade de energia coesiva, δ_H^2).

Com base nas correlações obtidas, Marcus determinou um conjunto de equações para calcular α , β e π^* , com base noutras sondas/escalas. O resultado desse trabalho é mostrado na tabela II.4 onde se destacam algumas dessas relações.

Tabela II.4: Relações entre escalas solvatocrómicas determinadas por Marcus.

Nº	Equação
1	$\pi^* = 0.314 \times (27.52 - \sigma_{N,N\text{-detyl-4-Nitroanilina}})$
2	$\pi^* = 0.427 \times (34.12 - \sigma_{4\text{-Nitroanisole}})$
3	$\beta = 0.358 \times (31.10 - \sigma_{4\text{-Nitroanilina}}) - 1.125\pi^*$
4	$\beta = 0.346 \times (35.045 - \sigma_{4\text{-Nitrofenol}}) - 0.57\pi^* - 0.12\delta$
5	$\beta = 0.26 DN - 0.00037E_T(30) - 0.019\pi^*$
6	$\alpha = 0.0649E_T(30) - 2.03 - 0.72\pi^*$ ou $\alpha = 2.13E_T^N - 0.03 - 0.76\pi^*$
7	$\alpha = 0.0485Z - 2.75 - 0.46\pi^*$
8	$\alpha = 0.0337 AN - 0.10 - 0.47\pi^*$

Nota: as relações nº 1-4 utilizam os números de onda expressos em kK .

- Catalán [72] comparou a sua escala SPP, com π^* e encontrou uma forte correlação entre ambas. Posteriormente, o mesmo autor também comparou a escala E_{pNA} (energia de transição do 4-nitroanisole, em kcalmol⁻¹) com outras escalas (π^* , $E_{\text{T}}(30)$, S' , SPP, etc.) [73].

- Malavolta *et al.* [74] tentaram correlacionar o soma dos termos dos números doadores e aceitadores de Gutmann (AN + DN) com vários parâmetros, tendo obtido correlações moderadas com E_{T} , mas, como seria expectável, boas correlações com os parâmetros ($\alpha+\beta$).

- Mancini [75] que trabalha essencialmente com misturas de solventes, analisou a relação entre várias escalas de π^* (π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ vs. π^*_2 ¹⁰ e E_{T}^{N}) para concluir que existia uma grande correlação entre as mesmas.

- Palm e Palm [9], utilizando 359 processos dependentes de solvente, correlacionaram-nos, com muito bons resultados, com 8 parâmetros que os autores haviam determinado anteriormente como sendo capazes de explicar toda a dimensionalidade de processos dependentes de solvente, *i.e.*, os parâmetros Y , P , δ_{H}^2 , B , $E_{\text{T}}(30)$, π^* , β e α .

- Outra abordagem aplicada por alguns grupos de investigação é a denominada PCA (análise de componentes principais). Uma aplicação desta técnica a escalas de polaridade foi feita por Katritzky *et al.* [9, 76-77], com a construção de uma matriz de 40 solventes e 40 escalas de polaridade. Estes autores concluíram que a maior parte da variação da polaridade dos solventes (> 74%) se devia a três componentes principais (escalas) e que 6 componentes seriam responsáveis por 90% da variância associada à polaridade. Com esta abordagem este grupo dividiu as escalas de polaridade em 7 grupos sendo as principais: as escalas fortemente dependentes da constante dielétrica, as que reflectem propriedades acídicas e electrofílicas dos solventes, as escalas que reflectem efeitos não específicos por dipolos e as escalas basicidade do solvente. No mesmo trabalho, os autores agrupam os solventes em 5 grupos distintos: apolares, baixa polaridade, dipolar apróticos, hidroxílicos e polares.

Em resumo, podemos afirmar que as intercorrelações entre escalas servem um propósito prático, nomeadamente a possibilidade de extrapolar valores em situações em que uma sonda ou processo não é passível de ser determinado num dado solvente, mas, por outro lado, provam que apesar da multiplicidade de escalas muitas delas são quase equivalentes.

¹⁰ π^*_2 escala de dipolaridade/polarizabilidade criada utilizando como sonda o β -caroteno.

II.5. Escalas solvatocrômicas em misturas

A aplicação das escalas solvatocrômicas a misturas é mais reduzida do que a solventes puros. Um dos problemas da aplicação destas escalas a misturas deve-se ao fenómeno da solvatação preferencial. Saber se a molécula sonda poderá representar de facto a globalidade das interações presentes na mistura de solventes e não só as suas interações particulares com um dos componentes da mistura e/ou com espécies complexas presentes no meio, continua a gerar alguma controvérsia.

Esta questão tem sido estudada e discutida por vários autores [78-82] sem que tenham obtido uma resposta satisfatória. Uma das formas para testar a validade da utilização das sondas solvatocrômicas em misturas é a utilização de mais do que uma sonda (com estruturas diferentes) para determinar a mesma propriedade. A proximidade dos valores obtidos por diferentes sondas pode indiciar que (independentemente da solvatação preferencial) se determinou uma propriedade característica da mistura estudada [79].

A solvatação preferencial será discutida em detalhe no próximo capítulo.

Apesar da incerteza sobre a aplicação das escalas solvatocrômicas a misturas, as mesmas têm sido cada vez mais utilizadas devido à sua extrema utilidade, por exemplo nas análises de correlação de variadas propriedades físico-químicas (solubilidade, reactividade, *etc.*) de solutos numa variedade de solventes e misturas de solventes.

Uma grande parte dos estudos tem incidido sobre misturas aquosas, e de entre as sondas, a mais utilizada é sem dúvida a betaína (30), e a sua correspondente escala solvatocrômica, E_T .

Vários grupos de investigação têm-se dedicado ao longo dos anos ao estudo de misturas, entre os quais se destacam os grupos de Bosch, Rosés e colaboradores [83-91], Herodes e colaboradores [92-94] e também Mancini, Vottero e colaboradores [75, 95-102], estes últimos ligados mais a aspectos de reactividade. Também têm sido publicadas compilações de resultados de estudos em misturas, de entre os quais se destacam o artigo de revisão de Reichardt de 1994, relativamente à escala solvatocrômica E_T (30) [39], e também as compilações realizadas por Marcus [78-79, 103], mais extensas e versando mais escalas.

Existem já alguns trabalhos publicados sobre algumas das misturas estudadas nesta dissertação, informação que é apresentada na tabela II.5.

Tabela II.5: Estudos solvatocrômicos já realizados nas misturas analisadas neste trabalho.

Mistura	Escala solvatocrômica / sonda (s)	Autores / Ano / Referência
Metanol / Acetonitrilo	E_T / Betaína (30)	Elias <i>et al.</i> / 1981 / [104]
	E_T / Betaína (30)	Koppel e Koppel / 1983 / [105]
	E_T / Betaína (30)	Bosch <i>et al.</i> / 1996 / [86]
	E_T / Merocianina de Brooker	Silva <i>et al.</i> / 2002 / [106]
	I / III ¹¹ / Pireno	Silva <i>et al.</i> / 2002 / [107]
	α, β e π^* / <i>N,N</i> -dietil-4-nitroanilina 4-nitroanisole e 4-nitroanilina <i>SPP</i> , <i>SA</i> e <i>SB</i> / 2-(dimetil-amino)-7-nitrofluoreno, 2-fluoro-7-nitrofluoreno, 5-nitroindolina, 1-metil-5-nitroindolina, betaína <i>o-tert</i> -butilestilazólio, betaína <i>o,o'</i> -di- <i>tert</i> -butilestilazólio	Mancini <i>et al.</i> / 2003 / [108] Mancini <i>et al.</i> / 2006 / [80]
Metanol / Formamida	E_T / Betaína (30)	Herodes <i>et al.</i> / 1999 / [92]
	E_T / Merocianina de Brooker	Bevilaqua <i>et al.</i> / 2004 / [109]
Acetonitrilo / 1-Propanol	E_T (1) / Betaína (1)	Mehranpou e Hashemnia / 2006 / [110]

É importante referir que a utilização de valores numéricos de escalas solvatocrômicas provenientes de múltiplas fontes constitui sempre um risco, quer em solventes puros quer em misturas. Este processo tem de ser feito de forma cuidadosa e tanto quanto possível evitado, dado que a maior parte dos estudos envolve normalmente diferente(s) indicador(es) para a mesma escala, utilizam-se relações matemáticas distintas para a obtenção do mesmo parâmetro e inclusivamente usam-se condições experimentais diversas. Neste sentido, embora existam alguns trabalhos com algumas das sondas e misturas estudadas nesta dissertação, a opção recaiu na repetição destas determinações de forma a garantir um conjunto homogêneo e coerente de resultados experimentais.

¹¹ I/III – razão de intensidade da primeira e terceira bandas de fluorescência do pireno

Bibliografia

1. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
2. Grunwald, E.; Winstein, S., The Correlation of Solvolysis Rates. *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70(2), 846-859.
3. Kosower, E.M., The Effect of Solvent on Spectra .1. A New Empirical Measure of Solvent Polarity - Z-Values. *Journal of the American Chemical Society*, **1958**, 80(13), 3253-3260.
4. Chapman, N.B.; Shorter, J., *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press: London, New York, 1972.
5. Gutmann, V.; Wychera, E., Coordination Reactions in Non Aqueous Solutions - the Role of the Donor Strength. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1966**, 2(9), 257-260.
6. Dimroth, K.; Bohlmann, F.; Reichardt, C.; Siepmann, T., Uber Pyridinium-N-Phenol-Betaine Und Ihre Verwendung Zur Charakterisierung Der Polaritat Von Losungsmitteln. *Annalen Der Chemie-Justus Liebig*, **1963**, 661, 1-37.
7. Kamlet, M.J.; Taft, R.W., Solvatochromic Comparison Method .1. Beta-Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98(2), 377-383.
8. Abraham, M.H.; Whiting, G.S.; Doherty, R.M.; Shuely, W.J., Hydrogen-Bonding .13. A New Method for the Characterization of GLC Stationary Phases - the Laffort Data Set. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1990**(8), 1451-1460.
9. Katritzky, A.R.; Fara, D.C.; Yang, H.F.; Tämm, K.; Tamm, T.; Karelson, M., Quantitative Measures of Solvent Polarity. *Chemical Reviews*, **2004**, 104(1), 175-198.
10. Gutmann, V., Effect of Sovent Donor Number on Chemical and Electrochemical Behavior. *Chimia*, **1969**, 23(8), 285.
11. Leo, A.; Hansch, C., Linear Free-Energy Relationships between Partitioning Solvent Systems. *Journal of Organic Chemistry*, **1971**, 36(11), 1539-1544.
12. Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D., Partition Coefficients and Their Uses. *Chemical Reviews*, **1971**, 71(6), 525-616.
13. Maria, P.C.; Gal, J.F., A Lewis Basicity Scale for Nonprotogenic Solvents - Enthalpies of Complex-Formation with Boron-Trifluoride in Dichloromethane. *Journal of Physical Chemistry*, **1985**, 89(7), 1296-1304.
14. Marcus, Y., Linear Solvation Energy Relationships - a Scale Describing the Softness of Solvents. *Journal of Physical Chemistry*, **1987**, 91(16), 4422-4428.
15. Abraham, M.H.; Grellier, P.L.; McGill, R.A., A Quantitative Measure of Solvent Solvophobic Effect. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1988**(3), 339-345.
16. Catalán, J.; Gómez, J.; Couto, A.; Laynez, J., Toward a Solvent Basicity Scale - the Calorimetry of the Pyrrole Probe. *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, 112(5), 1678-1681.
17. Drago, R.S.; Dadmun, A.P.; Vogel, G.C., Addition of New Donors to the E and C Model. *Inorganic Chemistry*, **1993**, 32(11), 2473-2479.
18. Winstein, S.; Grunwald, E.; Jones, H.W., The Correlation of Solvolysis Rates and the Classification of Solvolysis Reactions into Mechanistic Categories. *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, 73(6), 2700-2707.
19. Winstein, S.; Fainberg, A.H.; Grunwald, E., Correlation of Solvolysis Rates .8. Benzhydryl Chloride and Bromide - Comparison of My and Swains Correlations. *Journal of the American Chemical Society*, **1957**, 79(15), 4146-4155.
20. Lassau, C.; Jungers, J.C., Influence of Solvent on Chemical Reaction . Quaternisation of Tertiary Amines by Methyl Iodide. *Bulletin De La Societe Chimique De France*, **1968**(7), 2678-2685.

21. Dimroth, K.; Reichard, C., Die Colorimetrische Analyse Binärer Organischer Lösungsmittelgemische Mit Hilfe Der Solvatochromie Von Pyridinium-n-Phenolbetainen. *Zeitschrift Fur Analytische Chemie Fresenius*, **1966**, 215(5), 344-350.
22. Dimroth, K.; Reichard, C., Pyridinium-n-Phenol Betaines and Their Application for Characterization of Solvent Polarities .V. Extension of Solvent Polarity Scale by Application of Alkyl-Substituted Pyridinium-n-Phenol Betaines. *Annalen Der Chemie-Justus Liebig*, **1969**, 727(1), 93-105.
23. Brooker, L.G.S.; Craig, A.C.; Heseltin, D.W. ; Jenkins, P.W.; Lincoln, L.L., Color and Constitution .13. Merocyanines as Solvent Property Indicators. *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, 87(11), 2443-2450.
24. Taft, R.W.; Kamlet, M.J., Solvatochromic Comparison Method .2. Alpha-Scale of Solvent Hydrogen-Bond Donor (HBD) Acidities. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98(10), 2886-2894.
25. Kamlet, M.J.; Abboud, J.L.; Taft, R.W., Solvatochromic Comparison Method .6. Pi-Star Scale of Solvent Polarities. *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, 99(18), 6027-6038.
26. Catalán, J.; Lopez, V.; Pérez, P., Solvent Dipolarity Polarizability (SPP) of Alcoholic Solvents. *Liebigs Annalen*, **1995**(5), 793-795.
27. Catalán, J.; Diaz, C.; Lopez, V.; Pérez, P.; de Paz, J.L.G.; Rodriguez, J.G., A Generalized Solvent Basicity Scale: The Solvatochromism of 5-Nitroindoline and Its Homomorph 1-Methyl-5-Nitroindoline. *Liebigs Annalen*, **1996**(11), 1785-1794.
28. Catalán, J.; Diaz, C., A Generalized Solvent Acidity Scale: The Solvatochromism of o-tert-Butylstilbazolium Betaine Dye and Its Homomorph o,o'-Di-tert-Butylstilbazolium Betaine Dye. *Liebigs Annalen-Recueil*, **1997**(9), 1941-1949.
29. Allerhand, A.; Schleyer, P.V., Nitriles and Isonitriles as Proton Acceptors in Hydrogen Bonding - Correlation of $\Delta_{\text{V}_{\text{OH}}}$ with Acceptor Structure. *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85(7), 866-870.
30. Koppel, I.A.; Paju, A.I., *Reakts. Sposobnost. Org. Soedin*, **1974**, 11, 121-136.
31. Nicolet, P.; Laurence, C.; Lucon, M., Polarity and Basicity of Solvents .3. A New Infrared Spectroscopic Indicator of Hydrogen-Bonding Basicity. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1987**(4), 483-485.
32. Persson, I.; Sandstrom, M.; Goggin, P.L., On the Coordinating Properties of Some Solvents - a Vibrational Spectroscopic Study of Mercury(II) Halides and Antimony(V) Chloride in Solution - New Concepts for Lewis Basicity Scales of Solvents. *Inorganica Chimica Acta*, **1987**, 129(2), 183-197.
33. Taft, R.W.; Lewis, I.C.; Davis, G.T.; Fox, I.R.; Andersen, K.K.; Price, E., Fluorine Nuclear Magnetic Resonance Shielding in p-Substituted Fluorobenzenes - Influence of Structure and Solvent on Resonance Effects. *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85(20), 3146-3156.
34. Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W., Acceptor Number - Quantitative Empirical Parameter for Electrophilic Properties of Solvents. *Monatshefte Fur Chemie*, **1975**, 106(6), 1235-1257.
35. Hildebrand, J.H., A Critique of the Theory of Solubility of Non-Electrolytes. *Chemical Reviews*, **1949**, 44(1), 37-45.
36. Famini, G.R.; Wilson, L.Y., Using Theoretical Descriptors in Linear Free Energy Relationships: Characterizing Several Polarity, Acid and Basicity Scales. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(8), 645-653.
37. Marcus, Y., *The Properties of Solvents*, Wiley, Chichester ; New York, 1998.
38. Bayliss, N.S.; McRae, E.G., Solvent Effects in Organic Spectra - Dipole Forces and the Franck-Condon Principle. *Journal of Physical Chemistry*, **1954**, 58(11), 1002-1006.

39. Reichardt, C., Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews*, **1994**, 94(8), 2319-2358.
40. Onsager, L., Electric Moments of Molecules in Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, **1936**, 58(8), 1486-1493.
41. Bayliss, N.S.; McRae, E.G., Solvent Effects in the Spectra of Acetone, Crotonaldehyde, Nitromethane and Nitrobenzene. *Journal of Physical Chemistry*, **1954**, 58(11), 1006-1011.
42. McRae, E.G., Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra - Frequency Shifts. *Journal of Physical Chemistry*, **1957**, 61(5), 562-572.
43. Ventura, M.C.M.M., *Caracterização Estática e Reaccional de Misturas Binárias Álcool/Álcool e Álcool/Alcoxiálcool*, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
44. Brooker, L.G.S.; Keyes, G.H.; Heseltine, D.W., Color and Constitution .11. Anhydronium Bases of Para-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, 73(11), 5350-5356.
45. Reichardt, C., Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes as Empirical Indicators of Solvent Polarity: Some New Findings. *Pure and Applied Chemistry*, **2004**, 76(10), 1903-1919.
46. Laurence, C.; Nicolet, P.; Lucon, M.; Reichardt, C., Polarity and Acidity of Solvents .2. Polarity of Aromatic Solvents. *Bulletin De La Societe Chimique De France*, **1987**(6), 1001-1005.
47. Mente, S.R.; Maroncelli, M., Computer Simulations of the Solvatochromism of Betaine-30. *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103(36), 7704-7719.
48. Lobaugh, J.; Rossky, P.J., Computer Simulation of the Excited State Dynamics of Betaine-30 in Acetonitrile. *Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, 103(47), 9432-9447.
49. Lobaugh, J.; Rossky, P.J., Solvent and Intramolecular Effects on the Absorption Spectrum of Betaine-30. *Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, 104(5), 899-907.
50. Perng, B.C.; Newton, M.D.; Raineri, F.O.; Friedman, H.L., Energetics of Charge Transfer Reactions in Solvents of Dipolar and Higher Order Multipolar Character .2. Results. *Journal of Chemical Physics*, **1996**, 104(18), 7177-7204.
51. Rauhut, G.; Clark, T.; Steinke, T., A Numerical Self-Consistent Reaction Field (SCRF) Model for Ground and Excited-States in Nddo-Based Methods. *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, 115(20), 9174-9181.
52. Ishida, T.; Rossky, P.J., Solvent Effects on Solute Electronic Structure and Properties: Theoretical Study of a Betaine Dye Molecule in Polar Solvents. *Journal of Physical Chemistry A*, **2001**, 105(3), 558-565.
53. Fabian, J.; Rosquete, G.A.; Montero-Cabrera, L.A., Single Configuration Interaction Study on Conjugated Betainic Chromophores Based on DFT Optimized Geometries. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, **1999**, 469, 163-176.
54. Zalesny, R.; Bartkowiak, W.; Styrz, S.; Leszczynski, J., Solvent Effects on Conformationally Induced Enhancement of the Two-Photon Absorption Cross Section of a Pyridinium-n-Phenolate Betaine Dye. A Quantum Chemical Study. *Journal of Physical Chemistry A*, **2002**, 106(16), 4032-4037.
55. Hogiu, S.; Dreyer, J.; Pfeiffer, M.; Brzezinka, K.W.; Werncke, W., Vibrational Analysis and Excited-State Geometric Changes of Betaine-30 Derived from Raman and Infrared Spectra Combined with Ab Initio Calculations. *Journal of Raman Spectroscopy*, **2000**, 31(8-9), 797-803.
56. Jasien, P.G.; Weber, L.L., A Cis Study of Solvent Effects on the Electronic Absorption Spectrum of Reichardt's Dye. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, **2001**, 572, 203-212.

57. Morley, J.O.; Padfield, J., Experimental and Computational Studies on the Solvatochromism and Thermochromism of 4-Pyridiniophenolates. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **2002**(10), 1698-1707.
58. Reichardt, C., Solvatochromism, Thermochromism, Piezochromism, Halochromism, and Chiro-Solvatochromism of Pyridinium N-Phenoxide Betaine Dyes. *Chemical Society Reviews*, **1992**, 21(3), 147-153.
59. Abboud, J.L.M.; Notario, R., Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters. Part I. Pure, Non-Hydrogen Bond Donor Solvents - Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, **1999**, 71(4), 645-718.
60. Brady, J.E.; Carr, P.W., Perfluorinated Solvents as Non-Polar Test Systems for Generalized Models of Solvatochromic Measures of Solvent Strength. *Analytical Chemistry*, **1982**, 54(11), 1751-1757.
61. Kamlet, M.J.; Abboud, J.L.M.; Abraham, M.H.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, Pi-Star, Alpha and Beta, and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *Journal of Organic Chemistry*, **1983**, 48(17), 2877-2887.
62. Taft, R.W.; Kamlet, M.J., Linear Solvation Energy Relationships. Part 4. Correlations with and Limitations of the a Scale of Solvent Hydrogen Bond Donor Acidities. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1979**, 1723-1729.
63. Nicolet, P.; Laurence, C., Polarity and Basicity of Solvents .1. A Thermosolvatochromic Comparison Method. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1986**(7), 1071-1079.
64. Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M.T.; Abboud, J.L.M.; Notario, R., The Empirical-Treatment of Solvent Solute Interactions - 15 Years of π^* . *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98(23), 5807-5816.
65. Bekarek, V., Contribution to the Interpretation of a General Scale of Solvent Polarities. *Journal of Physical Chemistry*, **1981**, 85(6), 722-723.
66. Yokoyama, T.; Taft, R.W.; Kamlet, M.J., Solvatochromic Comparison Method .3. Hydrogen-Bonding by Some 2-Nitroaniline Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98(11), 3233-3237.
67. Krygowski, T.M.; Milczarek, E.; Wrona, P.K., An Extension of the Kamlet-Taft Basicity Scale of Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1980**(11), 1563-1568.
68. Laurence, C.; Nicolet, P.; Helbert, M., Polarity and Basicity of Solvents .2. Solvatochromic Hydrogen-Bonding Shifts as Basicity Parameters. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1986**(7), 1081-1090.
69. Schneider, H.; Badrieh, Y.; Migron, Y.; Marcus, Y., Hydrogen-Bond Donation Properties of Organic-Solvents and Their Aqueous Mixtures from C-13 NMR Data of Pyridine-n-Oxide. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, **1992**, 177, 143-156.
70. Marcus, Y., The Properties of Organic Liquids That Are Relevant to Their Use as Solvating Solvents. *Chemical Society Reviews*, **1993**, 22(6), 409-416.
71. Wyatt, V.T.; Bush, D.; Lu, J.; Hallett, J.P.; Liotta, C.L.; Eckert, C.A., Determination of Solvatochromic Solvent Parameters for the Characterization of Gas-Expanded Liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, **2005**, 36(1), 16-22.
72. Catalán, J., On the π^* Solvent Scale. *Journal of Organic Chemistry*, **1995**, 60, 8315-8317.
73. Catalán, J., On the E_T (30), π^* , P-Y, S', and SPP Empirical Scales as Descriptors of Nonspecific Solvent Effects. *Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62(23), 8231-8234.

74. Malavolta, L.; Oliveira, E.; Cilli, E.M.; Nakaie, C.R., Solvation of Polymers as Model for Solvent Effect Investigation: Proposition of a Novel Polarity Scale. *Tetrahedron*, **2002**, 58(22), 4383-4394.
75. Mancini, P.M.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Nonspecific Solute-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures Containing an Aprotic Hydrogen-Bond Acceptor and a Hydrogen-Bond Donor: Dipolarity/Polarizability and Refractive Index. *Journal of Solution Chemistry*, **2001**, 30(8), 695-707.
76. Katritzky, A.R.; Tamm, T.; Wang, Y.L.; Karelson, M., A Unified Treatment of Solvent Properties. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **1999**, 39(4), 692-698.
77. Katritzky, A.R.; Tamm, T.; Wang, Y.L.; Sild, S.; Karelson, M., QSPR Treatment of Solvent Scales. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **1999**, 39(4), 684-691.
78. Marcus, Y., The Use of Chemical Probes for the Characterization of Solvent Mixtures .2. Aqueous Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1994**(8), 1751-1758.
79. Marcus, Y., Use of Chemical Probes for the Characterization of Solvent Mixtures .1. Completely Nonaqueous Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1994**(5), 1015-1021.
80. Mancini, P.M.; Vottero, L.R., Molecular-Microscopic Characterization of 10 Binary Solvent Mixtures Based on Solvatochromic Reference Solutes: A Comparison of Multiparametric Empirical Solvent Scales. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2006**, 19(1), 34-42.
81. Reta, M.; Cattana, R.; Silber, J.J., Kamlet-Taft's Solvatochromic Parameters for Nonaqueous Binary Mixtures between n-Hexane and 2-Propanol, Tetrahydrofuran, and Ethyl Acetate. *Journal of Solution Chemistry*, **2001**, 30(3), 237-252.
82. Mancini, P.M.; Bock, A.; Adam, C.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Binary Solvent Mixtures: Characterization of Molecular Environments through Multiparametric Empirical Scales. Concerns About Relationships between Kinetic Data and Microscopic Solvent Properties. *Arkivoc*, **2003**, 373-381.
83. Bosch, E.; Rosés, M., Relationships between E_T Polarity and Composition in Binary Solvent Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1992**, 88(24), 3541-3546.
84. Rosés, M.; Ortega, J.; Bosch, E., Variation of E_T (30) Polarity and the Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters with Composition in Alcohol-Alcohol Mixtures. *Journal of Solution Chemistry*, **1995**, 24(1), 51-63.
85. Bosch, E.; Rived, F.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .4. Preferential Solvation of Solvatochromic Indicators in Mixtures of 2-Methylpropan-2-ol with Hexane, Benzene, Propan-2-ol, Ethanol and Methanol. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1996**(10), 2177-2184.
86. Bosch, E.; Rosés, M.; Herodes, K.; Koppel, I.; Leito, I.; Koppel, I.; Taal, V., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .2. Effect of Temperature on the E_T (30) Polarity Parameter of Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Hydrogen Bond Donor Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1996**, 9(6), 403-410.
87. Ortega, J.; Ràfols, C.; Bosch, E.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .3. The E_T (30) Polarity of Binary Mixtures of Hydroxylic Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1996**(7), 1497-1503.
88. Ràfols, C.; Rosés, M.; Bosch, E., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .5. Preferential Solvation of Solvatochromic Indicators in Mixtures of Propan-2-ol with Hexane, Benzene,

- Ethanol and Methanol. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1997**(2), 243-248.
89. Rosés, M.; Buhvestov, U.; Ràfols, C.; Rived, F.; Bosch, E., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .6. A Quantitative Measurement of the Enhancement of the Water Structure in 2-Methylpropan-2-ol-Water and Propan-2-ol-Water Mixtures by Solvatochromic Indicators. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1997**(7), 1341-1348.
90. Buhvestov, U.; Rived, F.; Rafóls, C.; Bosch, E.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 7. Comparison of the Enhancement of the Water Structure in Alcohol-Water Mixtures Measured by Solvatochromic Indicators. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1998**, 11(3), 185-192.
91. Rosés, M.; Ràfols, C.; Ortega, J.; Bosch, E., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .1. A Comparison of Several Preferential Solvation Models for Describing $E_T(30)$ Polarity of Dipolar Hydrogen-Bond Acceptor-Cosolvent Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1995**(8), 1607-1615.
92. Herodes, K.; Leito, I.; Koppel, I.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 8. The $E_T(30)$ Polarity of Binary Mixtures of Formamides with Hydroxylic Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(2), 109-115.
93. Herodes, K.; Koppel, J.; Reichardt, C.; Koppel, I.A., UV-Visible Spectroscopic Study of the Hydrophilic and Solvatochromic-4-[2,6-Diphenyl-4-(Pyridin-4-yl)Pyridinium-1-yl]-2,6-Bis(Pyridin-3-yl)Phenolate Betaine Dye in Eight Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2003**, 16(9), 626-632.
94. Herodes, K.; Leito, I.; Koppel, J.; Reichardt, C.; Koppel, I.A., UV-Vis Spectroscopic Study of the Hydrophilic and Solvatochromic 4-[2,6-Diphenyl-4-(Pyridin-4-yl)-pyridinium-1-yl]-2,6-Bis(Pyridin-3-yl)Phenolate Betaine Dye in Aqueous Tetra-n-Butylammonium Bromide. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2005**, 18(10), 1013-1017.
95. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Gasparri, M.G.; Vottero, L.R., Determination of the Empirical Polarity Parameter $E_T(30)$ for Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1995**, 8(9), 617-625.
96. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Vottero, L.R., Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions .7. Determination of the Empirical Polarity Parameter $E_T(30)$ for Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Co-Solvent (Chloroform or Dichloromethane) Mixtures. Kinetics of the Reactions of Halonitrobenzenes with Aliphatic Amines. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1997**, 10(11), 849-860.
97. Mancini, P.M.; Terenzani, A.; Adam, C.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Characterization of Solvent Mixtures: Preferential Solvation of Chemical Probes in Binary Solvent Mixtures of Polar Hydrogen-Bond Acceptor Solvents with Polychlorinated Co-Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(9), 713-724.
98. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Pérez, A.; Vottero, L.R., Characterization of Solvent Mixtures. Part 8 - Preferential Solvation of Chemical Probes in Binary Solvent Systems of a Polar Aprotic Hydrogen-Bond Acceptor Solvent with Acetonitrile or Nitromethane. Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(3), 207-220.
99. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Vottero, L.R., Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. Part 9. Special Kinetic Synergistic Behavior in Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(6), 430-440.

100. Mancini, P.M.; Adam, C.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Solvatochromism in Binary Solvent Mixtures. Response Models to the Chemical Properties of Reference Probes. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2000**, 13(4), 221-231.
101. Mancini, P.M.; Fortunato, G.; Adam, C.; Vottero, L.R.; Terenzani, A.J., Specific and Non-Specific Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution. Kinetics of the Reaction of 1-Fluoro-2,6-Dinitrobenzene and Homopiperidine in Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15(5), 258-269.
102. Mancini, P.M.; Fortunato, G.G.; Vottero, L.R., Molecular Solvent/Ionic Liquid Binary Mixtures: Designing Solvents Based on the Determination of Their Microscopic Properties. *Physics and Chemistry of Liquids*, **2004**, 42(6), 625-632.
103. Marcus, Y., *Solvent Mixtures : Properties and Selective Solvation*, Marcel Dekker: New York, 2002.
104. Elias, H.; Gumbel, G.; Neitzel, S.; Volz, H., Polarity of Binary Solvent Mixtures - Determination of $E_T(30)$ -Values and Correlation with Kinetic Solvent Effects. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **1981**, 306(4), 240-244.
105. Koppel, I.A.; Koppel, J.B., E_T Parameters of Some Binary-Mixtures of Hydroxylic and Aprotic-Solvents. *Organic Reactivity*, **1983**, 20(4), 547-560.
106. da Silva, D.C.; Ricken, I.; Silva, M.A.D.; Machado, V.G., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in the Preferential Solvation of Brooker's Merocyanine in Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15(7), 420-427.
107. Silva, M.A.D.; da Silva, D.C.; Machado, V.G.; Longhinotti, E.; Frescura, V.L.A., Preferential Solvation of a Hydrophobic Probe in Binary Mixtures Comprised of a Nonprotic and a Hydroxylic Solvent: A View of Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions. *Journal of Physical Chemistry A*, **2002**, 106(37), 8820-8826.
108. Mancini, P.M.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Grouping of Hydrogen-Bond Ability of Pure Solvents and Their Binary Mixtures Based on the Similarity of Their Microscopic Properties. *Physics and Chemistry of Liquids*, **2003**, 41(1), 45-54.
109. Bevilaqua, T.; da Silva, D.C.; Machado, V.G., Preferential Solvation of Brooker's Merocyanine in Binary Solvent Mixtures Composed of Formamides and Hydroxylic Solvents. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2004**, 60(4), 951-958.
110. Mehranpour, A.M.; Hashemnia, S., Solvatochromism in Binary Solvent Mixtures by Means of a Penta-tert-Butyl Pyridinium n-Phenolate Betaine Dye. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2006**, 53(4), 759-765.

Capítulo III

Solvatação e solvatação preferencial

III.1. Introdução

A solvatação pode ser entendida em termos muito gerais como o envolvimento de uma molécula (ou ião), por uma camada de moléculas de solvente. Essa camada, também designada por esfera de solvatação, resulta das forças intermoleculares que se estabelecem entre soluto e solvente [1].

Alguns autores como Ben-Naim e Marcus [2] descrevem a solvatação como o processo em que uma partícula de soluto é transferida, a uma determinada temperatura e pressão, de uma posição fixa na fase ideal gasosa para uma posição fixa na fase líquida, na qual está solvatada. Os mesmos autores, baseando-se nesta definição, exprimem a energia de Gibbs de solvatação do solvente (vapor) em si próprio, usando a expressão seguinte:

$$\Delta_{\text{solv}} G^0 = RT \ln(\rho M / RT \rho) \quad (\text{Eq.III.1})$$

onde p é a pressão de vapor de saturação, M a massa molar, ρ a densidade, T a temperatura e R a constante dos gases ideais.

Reichardt [1], por sua vez, considera que a energia de Gibbs de solvatação, $\Delta_{\text{solv}} G^0$, que é uma medida da capacidade de solvatação de um dado solvente, resulta da contribuição de quatro componentes de natureza diferente, a saber:

- (a) – a energia de cavitação, ligada à cavidade que a molécula dissolvida ou ião cria no solvente;
- (b) – a energia de orientação, correspondente à orientação parcial das moléculas de solvente dipolar, como consequência da presença de moléculas solvatadas ou iões;
- (c) – a energia de interação isotrópica, correspondente às forças intermoleculares não específicas com um raio de acção alargado (*i.e.*, forças electrostáticas, de polarização e de dispersão);
- (d) – a energia de interação anisotrópica, resultante de ligações específicas ou seja, ligações por pontes de hidrogénio ou interacções doadoras/aceitadoras de pares de electrões em pontos bem localizados nas moléculas dissolvidas.

É importante referir que no processo de dissolução, para além da quebra das ligações entre moléculas de solvente, é necessário também quebrar as ligações entre

as moléculas de soluto, sendo esta energia particularmente importante se o soluto for sólido, por ser necessário neste caso quebrar a rede cristalina.

A relação entre as energias de solvatação, solução e de rede cristalina pode ser compreendida com base no seguinte ciclo de Born-Haber:

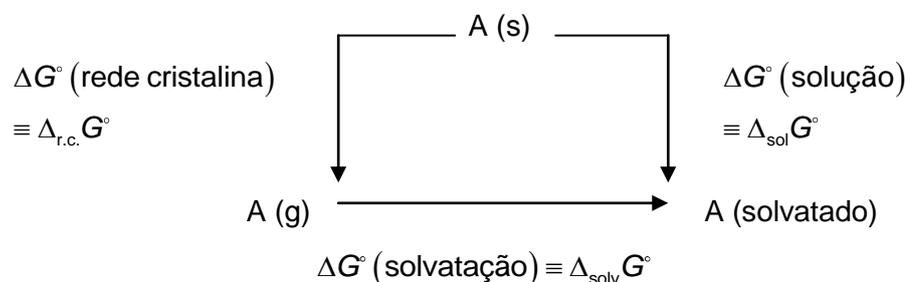


Figura III.1: Diagrama relacionando as energias de solvatação, solução e rede cristalina, adaptado de [1]: $\Delta_{\text{solv}} G^\circ = \Delta_{\text{sol}} G^\circ - \Delta_{\text{r.c.}} G^\circ$

A energia de Gibbs de solvatação não é, porém, geralmente conhecida, visto reportar-se à transferência da fase gasosa para o solvente. É por isso comum recorrer-se à determinação da energia de Gibbs de transferência entre dois solventes, ou seja, à diferença entre as energias de Gibbs de solução de um soluto em dois solventes, em que um deles é tomado como solvente de referência (S_{ref}). Desta forma para o cálculo da energia de Gibbs de transferência temos:

$$\Delta_t G^\circ = \Delta_{\text{sol}} G^\circ (S) - \Delta_{\text{sol}} G^\circ (S_{\text{ref}}) \quad (\text{Eq.III.2})$$

O cálculo das funções de transferência tem suscitado grande interesse, particularmente funções de transferência de electrólitos e iões de água para misturas água - solventes orgânicos [3-4]. Este interesse advém do facto da aplicação conjunta das funções termodinâmicas de transferência e das análises de correlação permitir dissecar o efeito global de solvente nos mais variados processos físico-químicos, nomeadamente nos processos reaccionais, nas suas contribuições relativas ao estado inicial, ao estado de transição e ao processo de activação.

No que concerne ao processo físico de solvatação, autores como Marcus dividem-no em cinco passos virtuais [5]:

1. formação de uma cavidade no solvente capaz de acomodar o soluto, acompanhada da correspondente quebra de ligações solvente-solvente;
2. inserção do soluto na cavidade sem interactivar com o solvente;

3. reconfiguração da molécula de soluto relaxando para o seu estado de equilíbrio em solução;
4. interacção da molécula de soluto com o solvente por interacções de dispersão, dipolo-dipolo induzido e dipolo-dipolo (carácter electrostático), ligações de hidrogénio ou mesmo interacções por transferência de carga;
5. reajustamento espacial das moléculas de solvente na presença do soluto no seu seio, acompanhada do restabelecimento de algumas ligações solvente-solvente.

Estes passos ocorrem de uma forma praticamente simultânea e o balanço energético reporta-se ao conjunto dos mesmos. De qualquer forma, é fácil perceber a implicação que esta divisão tem em termos energéticos: por exemplo uma molécula volumosa necessita de uma cavidade maior e o sistema terá de despende mais energia para criar essa cavidade.

Quando se aborda a temática da solvatação é também frequente a utilização de conceitos como o número de coordenação e o número de solvatação. O número de coordenação é descrito como o número de moléculas de solvente na primeira esfera de coordenação de uma molécula (ou ião) em solução e pode ser determinado por medidas dieléctricas. Esta primeira esfera diz apenas respeito a moléculas de solvente em contacto ou à distância de ligação da molécula solvatada e é também denominada solvatação química ou primária.

O número de solvatação é definido como o número de moléculas de solvente na vizinhança de uma molécula de soluto e que se mantêm ligadas a ele o tempo suficiente para sofrerem a sua influência, nomeadamente, a resultante dos seus movimentos translacionais, e pode ser determinado recorrendo a medidas de mobilidade¹². Esta solvatação é denominada solvatação física ou secundária.

Outro importante conceito associado à solvatação é o de **região cibotática** que pode ser descrita como o volume em torno da molécula de soluto em que a ordenação das moléculas de solvente é influenciada pelo soluto, incluindo quer a primeira esfera de solvatação quer a região de transição [1].

Frank e Wen [6] contam-se entre os primeiros autores a fazerem esta divisão em três zonas de influência do soluto, conforme representado na figura III.2: i) uma primeira zona de forte ligação do soluto às moléculas de solvente (zona A), que aparecem assim com menor mobilidade que as restantes moléculas de solvente; ii)

¹² A mobilidade é determinada pelo método da célula de diafragma ou métodos ópticos (técnica interferométrica) para moléculas neutras e por métodos condutimétricos para iões, por exemplo.

uma zona em que o solvente se apresenta com a sua estrutura normal (zona C) característica do *bulk*¹³ e finalmente iii) uma zona intermédia mais ou menos desordenada (zona de transição) com moléculas de solvente altamente móveis (zona B). Esta zona intermédia praticamente desaparece em solventes com baixo grau de ordenação.

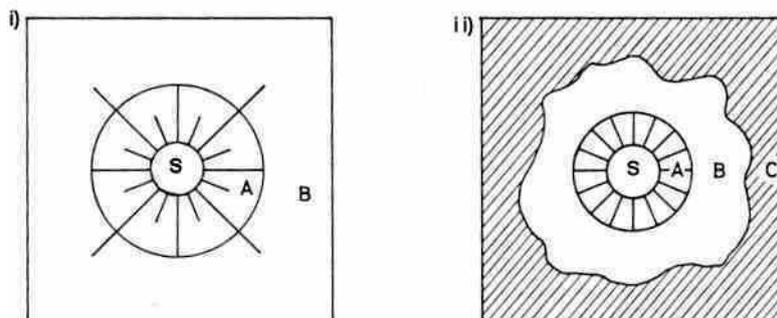


Figura III.2: Modelos esquemáticos multizona para a solvatação: i) solvente pouco ordenado ii) solvente altamente ordenado [1].

É ainda conveniente enfatizar que a solvatação de uma molécula individual deve ser encarada como algo extremamente efémero pois existe uma permanente circulação e substituição das moléculas de solvente em torno do soluto e só em alguns casos é possível por RMN visualizar graficamente este movimento [7].

Apesar de não estar no âmbito deste trabalho, é importante igualmente referir, ainda que de forma muito resumida, os inúmeros métodos teóricos que têm sido desenvolvidos para a descrição do processo de solvatação. A classificação clássica, assim referida por Tomasi e Persico [8], permite organizar estes métodos em quatro grandes grupos: i) métodos baseados na construção de funções físicas, ii) em simulações computacionais de líquidos, iii) em modelos de meio electrostático contínuo e iv) na descrição supramolecular de soluções.

Entre os métodos baseados na construção de funções físicas podem incluir-se a expansão de Virial das equações de estado e das correspondentes funções de distribuição das moléculas na fase líquida e ainda os métodos baseados nas descrições da equação integral das funções de correlação, na teoria da perturbação, na SPT (Scaled Particle Theory) [9-10], e no modelo de referência interação-sítio (RISM e XRISM) [11-12]. No segundo tipo de métodos podemos incluir as simulações de Monte Carlo e de dinâmica molecular em que o sistema é representado por um conjunto de partículas interactuantes [8]. Os métodos com base no modelo de meio

¹³ Porção do solvente ou da mistura de solventes em que não se manifesta a acção do(s) soluto(s) que nele(s) está(ão) dissolvido(s).

contínuo são os de mais simples concepção, e baseiam-se na descrição da energia de interacção de um soluto com um solvente representado por um meio dieléctrico contínuo. Os primeiros trabalhos com base neste modelo remontam a Born e Bell [13] mas trabalhos posteriores de Kirkwood [14], Onsager [15] e Debye–Hückel trouxeram avanços importantes no entendimento das soluções iónicas. Finalmente, os métodos baseados na aproximação supramolecular, são modelos que consideram a interacção de duas ou mais moléculas na fase líquida, sendo a estratégia utilizada, a obtenção de informação, que embora mais limitada, é mais detalhada sobre os efeitos de solvatação e as características dos sítios de solvatação [16].

Esta classificação clássica é no entanto posta em causa pelos próprios Tomasi e Persico [8] atendendo à clara aproximação e mesmo à complementaridade entre as várias metodologias. Esta complementaridade é patente, por exemplo, na utilização conjunta de métodos baseados no modelo contínuo, que não consideram as moléculas de solvente individualizadas (o que aumentaria significativamente o nº de graus de liberdade a considerar) mas que modelam adequadamente a polarização eléctrica do solvente, e métodos de mecânica quântica (*ab initio* ou semi-empíricos) que, ao introduzirem o conceito de correlação electrónica, aumentam significativamente o rigor quantitativo dos cálculos feitos para pequenas moléculas com base nos métodos contínuos [17].

O desenvolvimento de métodos teóricos para descrição do processo de solvatação continua extremamente activo, com métodos teóricos a incluírem fenómenos de equilíbrio, comportamentos espectrais, estrutura e dinâmica do processo de solvatação [18], aplicação a sistemas biomoleculares [19], novos métodos de mecânica quântica/solvente contínuo e previsão de coeficientes de partição, valores de pK_a e potenciais de oxidação e redução [20].

Como já foi referido, mais do que a que descrição teórica do fenómeno da solvatação, o enfoque deste trabalho é na interpretação da natureza do fenómeno de solvatação, enquanto capacidade do solvente para interagir com um determinado soluto, processo que embora complexo envolve, como se viu no Capítulo II, uma série de interacções soluto-solvente: interacções electrostáticas, iónicas, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, forças de dispersão, transferência de carga e interacções por ligações de hidrogénio. O fenómeno envolve igualmente interacções entre as diferentes moléculas de solvente (interacções solvente-solvente), quer seja no processo de acomodação do soluto (quebra de ligações solvente-solvente) quer seja no ajuste espacial das moléculas de solvente após essa acomodação (reestabelecimento de ligações solvente-solvente).

III.2. Solvatação em misturas e solvatação preferencial

Se a descrição quantitativa do processo de solvatação num solvente puro continua a apresentar lacunas e limitações, estas aumentam consideravelmente quando se trata de misturas. A principal razão para o acréscimo de complexidade advém daquilo que se designa actualmente por solvatação preferencial ou selectiva. Este fenómeno ocorre quando a composição do solvente na região cibotática, *i.e.*, na primeira esfera de solvatação, é diferente da do *bulk* do solvente. Isto deve-se ao facto de um soluto poder interagir em grau e natureza diferente com os vários componentes da mistura e, logo, ser rodeado preferencialmente pelo componente da mistura que conduzir a um menor valor de energia de Gibbs de solvatação.

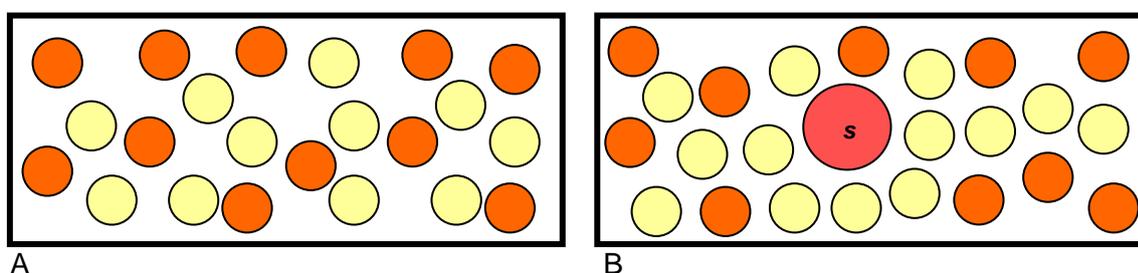


Figura III.3: Modelo esquemático para a solvatação preferencial. A: solvente binário sem solvatação preferencial, B: solvatação preferencial por parte de um dos componentes da mistura binária ao soluto s.

Digno de nota é o debate sobre se o efeito da solvatação preferencial é relativo unicamente à primeira esfera de solvatação ou se se deveriam considerar efeitos em esferas de solvatação superiores. Por norma, os trabalhos quer espectroscópicos quer de difracção tendem a confinar-se à primeira esfera de solvatação, e se a influência da solvatação preferencial se estender a regiões mais afastadas dever-se-á considerá-la como uma micro – heterogeneidade [5]. A perspectiva deste trabalho segue esta orientação, ou seja, considera que as interacções, nomeadamente as responsáveis pela solvatação preferencial, estão maioritariamente relacionadas com o comportamento na primeira esfera de solvatação.

Os estudos sobre a solvatação preferencial versam normalmente dois tipos de objectivos: primeiro medir a extensão do fenómeno e segundo entender a nível molecular porque é que um dado soluto tem preferência por um dado componente da mistura. Esses estudos têm sido realizados para vários solutos e em várias misturas, particularmente binárias [21-23], e recorrem quer a métodos experimentais (termodinâmicos [24], medidas de IV [25-26], RMN [27-28] e UV-Vis [23, 29-33]) quer a

abordagens teóricas como métodos de dinâmica molecular [34-36], de Monte Carlo [37] e teoria de solvatação molecular [38].

Apesar da diversidade de metodologias usadas no estudo da solvatação preferencial, este trabalho focar-se-á essencialmente nos métodos termodinâmicos e espectroscópicos não directos (estudos realizados com substratos com sinais espectroscópicos/termodinâmicos dependentes do meio solvente).

A abordagem teórica (métodos computacionais) está fora do contexto deste trabalho e os estudos estruturais e espectroscópicos directos (realizados unicamente com o solvente) já foram alvo de atenção no capítulo I.

III.2.1. Modelos de solvatação preferencial

Vários modelos foram propostos para a descrição da solvatação preferencial em misturas binárias, visando normalmente a determinação da fracção molar de cada um dos componentes na região cibotática do soluto de forma a obter uma informação qualitativa e quantitativa sobre as interacções presentes em solução. Independentemente do modelo, um dos pressupostos da solvatação preferencial é o de que a soma de todas as fracções molares dos vários componentes da mistura na região cibotática do soluto ($x_1^S, x_2^S, x_{12}^S \dots$), assim como das fracções molares dos vários componentes da mistura no *bulk* ($x_1^0, x_2^0 \dots$) é igual à unidade.

$$x_1^S + x_2^S + \dots + x_n^S = x_1^0 + x_2^0 + \dots + x_n^0 = 1 \quad (\text{Eq.III.3})$$

Duas das formas mais comuns de representar a ordem e a magnitude da solvatação preferencial são: i) a diferença entre as fracções molares (δx) de um dos componentes da mistura na região cibotática (x_n^S) e no *bulk* ou seio da solução (x_n^0),

$$\delta x = x_n^S - x_n^0 \quad (\text{Eq.III.4})$$

ii) e o quociente de distribuição, em termos de fracção molar ($f_{2/1}$ ou p) de dois componentes (1 e 2) entre a região cibotática e o *bulk*.

$$f_{2/1} = p = \frac{\frac{x_2^S}{x_2^0}}{\frac{x_1^S}{x_1^0}} = \frac{x_2^S x_1^0}{x_1^S x_2^0} = \frac{x_2^S / x_1^S}{x_2^0 / x_1^0} \quad (\text{Eq.III.5})$$

em que x_1^s e x_2^s são as frações molares dos componentes 1 e 2 na região cibatática, e x_1^0 e x_2^0 as suas frações molares no *bulk*.

A tabela III.1 apresenta alguns dos modelos que têm sido propostos na literatura para descrever a solvatação preferencial em misturas binárias.

Tabela III.1: Tabela resumo de alguns modelos de solvatação preferencial para misturas binárias.

Modelo (Nome)	Autor(es)	Referência / Ano
Modelo termodinâmico	Frankel <i>et al.</i>	[39] / 1970
Mecânica Estatística de <i>Clusters</i> Coordenados (CCT)	Blander <i>et al.</i>	[40] / 1977
Solvatação preferencial competitiva (COPS)	Nagy <i>et al.</i>	[41] / 1978
Troca de solvente passo-a-passo	Covington <i>et al.</i>	[42] / 1979
Modelo Empírico P_G	Langhals	[43] / 1982
Quasi Lattice - Quasi Chemical (QLQC)	Marcus	[44] / 1983
Enriquecimento dieléctrico	Suppan	[45] / 1987
Modelo Empírico p	Dawber <i>et al.</i>	[46] / 1988
Inversão do integral de Kirkwood-Buff (IKBI)	Ben-Naim	[47-48] / 1989,1990
Solvatação preferencial - PS	Bagchi <i>et al.</i>	[49] / 1991
Solvatação preferencial - modelo m	Bosch e Rosés	[50] / 1992
Equilíbrio de troca competitivo	Skwierzynski e Connors	[51] / 1994
SA-SAB-SB	Soroka <i>et al.</i>	[52] / 1997
Solvatação preferencial - modelo m modificado	El Seoud <i>et al.</i>	[53] / 2003

Neste trabalho ir-se-ão analisar apenas alguns dos modelos apresentados na tabela III.1. A selecção e o grau de detalhe da análise tem em conta a sua importância histórica e/ou científica e a sua relevância para o estudo de misturas como as contempladas nesta dissertação. De referir que alguns destes modelos foram já descritos exhaustivamente por Ventura [54].

Todos os modelos apresentados, exceptuando o modelo de Bagchi (que foi expandido para misturas ternárias), reportam-se unicamente a misturas binárias.

É importante mencionar também que os vários modelos enunciados foram divididos em três grupos diferentes, de acordo com a sua natureza: modelos empíricos, modelos de raiz espectroscópica e modelos de raiz termodinâmica.

III.2.2. Modelos empíricos

O processo de solvatação preferencial pode ser descrito através do uso de sondas solvatocrômicas. Algumas das primeiras tentativas de descrição deste processo por esta via recorreram à utilização de aproximações quantitativas simples aqui designadas por modelos empíricos. Destacam-se, neste contexto, os trabalhos de Langhals e Dawber [43, 46].

As sondas pressupõem uma medida espectroscópica na mistura, e o consequente estudo da sua variação com a composição da mistura. Embora possam existir casos em que a variação da propriedade é linear com a composição da mistura, na maior parte dos casos existe um desvio à idealidade que corresponde à ocorrência de solvatação preferencial e que pode ser medido recorrendo ao conceito de função de excesso:

$$Y = x_A Y_A + x_B Y_B + \Delta Y \quad (\text{Eq.III.6})$$

onde x_A , x_B correspondem às fracções molares dos componentes A e B; Y , Y_A , Y_B são a propriedade Y , respectivamente, da mistura e dos componentes A e B puros e ΔY é a medida do afastamento a um comportamento ideal que existiria na ausência de solvatação preferencial. $\Delta Y > 0$ corresponde a desvios positivos ao comportamento ideal e $\Delta Y < 0$ a desvios negativos.

III.2.2.1. Modelo de Langhals

Langhals no decorrer de trabalhos com a betaína (30) em misturas binárias, propôs uma equação empírica com dois parâmetros ajustáveis [43]. Esta equação lineariza os valores da propriedade medida em função da concentração de acordo com a equação III.7.

$$P_G = E_D \ln \left(\frac{C_p}{C^*} + 1 \right) + P_G^0 \quad (\text{Eq.III.7})$$

onde P_G é o valor da propriedade medida, c_p é a concentração do componente mais polar da mistura, expressa em percentagem volúmica ou concentração molar, P_G^0 o valor da propriedade do componente puro menos polar, e E_D e c^* são parâmetros ajustáveis. Esta equação foi também aplicada com sucesso a outras propriedades que não ao parâmetro E_T (30), como, por exemplo, à constante de velocidade da solvólise de *t*-BuCl [43].

De notar que no modelo de Langhals, o desvio à idealidade, (ΔY na equação III.6) não está formalmente expresso na equação utilizada (Eq.III.7). A relação utilizada tem como intento, a linearização do comportamento espectroscópico das sondas solvatocrómicas.

É também necessário referir que na abordagem de Langhals muitas das misturas são descritas por mais do que uma recta com valores distintos de coeficientes, que o autor classifica como indicadores de mudança de estrutura do solvente. Do mesmo modo é importante enfatizar que a linearização nem sempre é conseguida, nomeadamente em fracções molares com valores numéricos da propriedade acima das dos componentes puros.

III.2.1.2. Modelo de Dawber

Dawber, através de medidas do parâmetro E_T (30) e partindo do conceito de desvio à idealidade, introduz uma estimativa alternativa a ΔY , para o fenómeno de solvatação preferencial [46].

De acordo com este autor, uma quantificação da solvatação preferencial para uma determinada fracção molar pode ser feita a partir de gráficos da propriedade medida (por exemplo, o parâmetro E_T) em função da fracção molar, interpolando, na linha de mistura ideal, o valor da fracção molar y_1 correspondente ao valor da propriedade medida. Na prática este procedimento é semelhante ao cálculo de composições de vapor e líquido em gráficos de temperatura em função da fracção molar. O afastamento da linearidade é uma medida da solvatação preferencial da sonda e esse desvio pode ser calculado recorrendo à equação III.6.

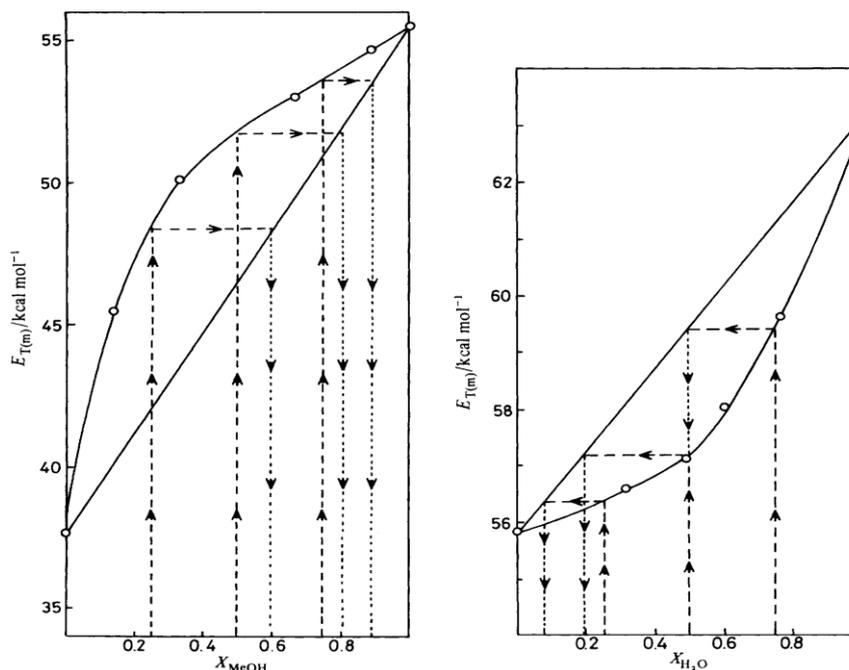


Figura III.4: E_T vs. fração molar (1) MeOH/THF e (2) H₂O/MeOH. Pormenor da determinação gráfica dos valores de y_1 [46].

A solvatação preferencial pode ser assim avaliada pela equação III.8,

$$p = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \quad (\text{Eq.III.8})$$

em que p é uma medida de solvatação preferencial, y_1 e x_1 são as frações molares dos dois componentes da mistura para as quais se determinou o valor de E_T e y_2 e x_2 os valores das frações molares desses componentes interpolados da relação linear que se obteria se o valor experimental observado correspondesse a um comportamento ideal.

Um valor de $p = 1$ indica a não existência de solvatação preferencial; por outro lado, $p > 1$ corresponde a uma solvatação preferencial por parte do componente mais polar e o inverso acontece quando $p < 1$.

É importante referir que quer Langhals quer Dawber aplicaram os seus modelos a numerosos sistemas binários, e tentaram também estabelecer uma correlação entre os seus parâmetros e dados de reactividade química [43, 46].

Uma explicação mais pormenorizada sobre as particularidades de cada um destes modelos pode ser consultada no trabalho de Ventura [54]. A opção de não os descrever mais exhaustivamente no contexto deste trabalho, prende-se com a fraca

interpretação do fenómeno de solvatação sob o ponto de vista químico por parte dos modelos empíricos, particularmente patente em misturas que apresentam comportamentos químicos acima ou abaixo dos valores de referência dos compostos puros. Apesar das fragilidades associadas aos modelos empíricos é indubitável que apresentam uma grande vantagem que é a sua simplicidade de aplicação.

III.2.3. Modelos de natureza espectroscópica

Uma abordagem seguida por alguns autores [55-58] é o cálculo de fracções molares locais (x_{AS}^L) utilizando parâmetros espectroscópicos da mistura ($v_{(AB)S}$) e dos componentes puros (v_{AS}, v_{BS}):

$$x_{AS}^L = \frac{(v_{(AB)S} - v_{BS})}{(v_{AS} - v_{BS})} \quad (\text{Eq.III.9})$$

assumindo desta forma que

$$v_{(AB)S} = x_{AS}^L v_{AS} + x_{BS}^L v_{BS} \quad (\text{Eq.III.10})$$

em que x_{AS}^L e x_{BS}^L são respectivamente as fracções molares locais do componente A e B solvatados, e $v_{(AB)S}, v_{AS}, v_{BS}$ o valor da propriedade espectroscópica da mistura, do componente A e do componente B, respectivamente. Esta abordagem, dada a sua simplicidade, ignora outros fenómenos de mistura, nomeadamente as interacções solvente-solvente.

III.2.3.1. Modelo da solvatação preferencial competitiva de Nagy (COPS)

Este modelo assenta em 5 postulados, a saber [41]:

1. Num solvente misto os constituintes (j, k, \dots) competem pela solvatação de um soluto (i) de acordo com a sua afinidade electrónica/geométrica, $k_{i(j)}$, que é constante com a temperatura e a pressão.

2. As moléculas de solvente na esfera de solvatação estão continuamente em relaxação entre estados de solvatação e complexação¹⁴.
3. A composição da esfera de solvatação é determinada por $k_{i(j)}$ e pela concentração de cada um dos componentes (c_j, c_k, \dots). Quanto maior for o factor $k_{i(j)}c_j$, melhor o componente j solvata o soluto.
4. O soluto é considerado como se estivesse particionado entre os componentes da mistura

$$C_i = X_{i(j)} + X_{i(k)} + \dots \quad (\text{Eq.III.11})$$

sendo

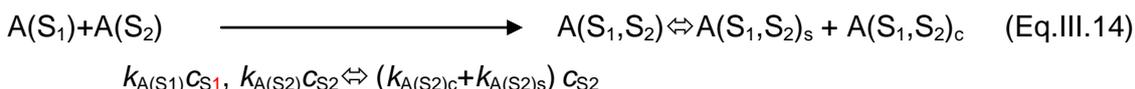
$$X_{i(j)} = C_i \frac{K_{i(j)} C_j}{\sum_{k=1}^n K_{i(k)} C_k} = C_i P_{i(j)} \quad (\text{Eq.III.12})$$

n é o número de constituintes e $P_{i(j)}$ o factor de partição generalizado.

5. Os efeitos de solvente sobre qualquer propriedade físico-química (W), são aditivos na esfera de solvatação:

$$W = P_{i(j)} W_{i(j)} + P_{i(k)} W_{i(k)} + \dots \quad (\text{Eq.III.13})$$

O processo de interacção pode ser resumido no modelo traduzido pela eq. III.14 em que um soluto A interaccua com dois solventes S_1 e S_2 .



A equação anterior mostra a molécula de soluto rodeada por uma esfera de solvatação mista $[A(S_1,S_2)]$ que pode ser complexada $[A(S_1,S_2)_c]$ e solvatada $[A(S_1,S_2)_s]$. Este conceito é importante para Nagy, pois o mesmo argumenta que algumas técnicas detectam a forma complexa (por ex., espectroscopia UV) enquanto outros métodos realizam medidas médias das propriedades das soluções (por ex., espectroscopia RMN).

Conceptualmente, a determinação de propriedades espectroscópicas e termodinâmicas das interacções moleculares é feita com base num perfil de substituição: numa solução inicial de A em S_1 $[A(S_1)]$ o solvente S_1 é substituído

¹⁴ Complexação, segundo o autor, ocorre quando soluto e solvente se encontram numa orientação mais ou menos definida, permitindo uma sobreposição de orbitais; qualquer outra situação conduz à solvatação.

gradualmente por S_2 [$A(S_1, S_2)$], para no extremo se chegar a uma solução de A em S_2 [$A(S_2)$]. Esse perfil de uma determinada propriedade físico-química de A é no final linearizado.

As funções lineares da teoria COPS podem então ser derivadas com base em técnicas espectroscópicas, por aplicação combinada dos postulados 1 a 5.

No caso da espectroscopia de RMN, uma das expressões linearizadas é dada por:

$$\frac{\delta_{A(S_1)} - \delta}{C_{S_2}} = \frac{\kappa_{A(S_2)} \bar{V}_{S_1}}{\kappa_{A(S_1)}} (\delta_{A(S_1)} - \delta_{A(S_2)}) - \left[\frac{\kappa_{A(S_2)} \bar{V}_{S_1} - \bar{V}_{S_2}}{\kappa_{A(S_1)}} \right] \delta_{A(S_1)} - \delta \quad (\text{Eq.III.15})$$

em que δ , $\delta_{A(S_1)}$, e $\delta_{A(S_2)}$, correspondem, respectivamente, aos desvios químicos das espécies parcialmente e totalmente complexadas no solvente 1 e no solvente 2, C_{S_2} é a concentração da espécie no solvente S_2 , \bar{V}_{S_1} , \bar{V}_{S_2} os volumes molares parciais das espécies nos solventes 1 e 2 e $\kappa_{A(S_1)}$, $\kappa_{A(S_2)}$ a afinidade electrónica/geométrica entre o soluto A e os solventes 1 e 2.

No caso da espectroscopia de UV-Vis tem-se:

$$\frac{A}{C_{S_2}} = \frac{\kappa_{A(S_2)c} \bar{V}_{S_1}}{\kappa_{A(S_1)}} \varepsilon_{A(S_2)c} C_{S_1} - \left[\frac{\kappa_{A(S_2)} \bar{V}_{S_1} - \bar{V}_{S_2}}{\kappa_{A(S_1)}} \right] A \quad (\text{Eq.III.16})$$

em que A corresponde à absorvância da mistura, $\kappa_{A(S_2)c}$ a afinidade electrónica/geométrica do complexo A/solvente 2, $\varepsilon_{A(S_2)c}$ a constante dieléctrica do complexo A/solvente 2, e os restantes símbolos têm o mesmo significado que anteriormente.

Acree *et al.* [59] mostraram, posteriormente, que as expressões do modelo COPS são muito similares às derivadas na sua abordagem denominada NIBS (Nearly Ideal Binary Solvent) [60-61] que assume que apenas interacções não específicas estão presentes na mistura.

III.2.3.2. Modelo de Suppan de enriquecimento dieléctrico

O modelo de Suppan [45] é inovador na definição do conceito de solvatação preferencial. O autor considera que a polaridade de um meio é uma propriedade que advém da acção de um soluto que induz uma polaridade local e a condiciona, e que portanto não deve ser entendida como uma propriedade intrínseca desse meio. Essa

acção resulta quer do enriquecimento dieléctrico na vizinhança do soluto quer de associações específicas soluto-solvente.

Suppan tem este entendimento face ao comportamento de descritores macroscópicos como a função de Onsager, $f(\epsilon_r) = [(2\epsilon_r - 1) / (2\epsilon_r + 1)]$, que revelam muitas vezes uma variação linear (comportamento ideal) com a variação da composição da mistura, enquanto os desvios solvatocrómicos de solutos nessa mesma mistura não apresentam uma variação do mesmo tipo.

Num primeiro trabalho, Suppan [45] define o modelo de enriquecimento dieléctrico de um soluto polar numa mistura de dois solventes de polaridades diferentes (A e B), tendo B a maior polaridade, ou seja, $f(\epsilon_r)_A < f(\epsilon_r)_B$, mas em que entre soluto e solventes não existe qualquer tipo de associação específica. Este tipo de relação é a mais simples pois o enriquecimento dieléctrico não implica uma geometria específica ou uma estequiometria fixa entre as espécies em presença.

Assim, num ponto da região cibotática, a fracção molar dos componentes A e B da mistura no *bulk*, x_A e x_B , modifica-se para os valores y_A e y_B em função da estabilização do soluto. A relação entre as fracções molares locais e do *bulk* será então dada por:

$$y = xe^{(z)} \quad (\text{Eq.III.17})$$

onde $y = \frac{y_A}{y_B}$, $x = \frac{x_A}{x_B}$ e Z é o chamado índice de solvatação, descritor do efeito de enriquecimento dieléctrico na esfera de solvatação do soluto e definido pela expressão:

$$Z = \frac{C \Delta f(\epsilon_r) \mu^2 a^{-3}}{RT} \quad (\text{Eq.III.18})$$

em que C é uma constante numérica empírica característica do sistema, $\Delta f(\epsilon_r) = f(\epsilon_r)_B - f(\epsilon_r)_A$, é a diferença das funções de Onsager dos solventes (A e B) e a e μ são, respectivamente, o raio e o momento dipolar do soluto.

Posteriormente, Suppan [62] expandiu o seu modelo para incluir para além do efeito do enriquecimento dieléctrico, também efeitos de associação específica soluto-solvente, considerando nesse caso dois efeitos sequenciais:

- o enriquecimento dieléctrico descrito por $y = xe^{(z)}$
- e o estabelecimento de ligações de hidrogénio entre o soluto e o solvente

Na consideração das ligações de hidrogénio, uma vez determinada a fracção molar do solvente B, capaz de estabelecer ligações de H, através da relação:

$$y_B = \left[e^{-Z_1} \left(\frac{1-x_B}{x_B} \right) + 1 \right]^{-1} \quad (\text{Eq.III.19})$$

a fracção molar “livre” do mesmo solvente, para poder estabelecer ligações de hidrogénio é obtida por uma equação similar usando desta feita o índice Z_2

$$y'_B = \left[e^{-Z_2} \left(\frac{1-x_B}{x_B} \right) + 1 \right]^{-1} \quad (\text{Eq.III.20})$$

sendo Z_2 negativo, o que indica que o processo de estabelecimento de ligações de hidrogénio é endorgónico e y'_B é normalmente inferior a y_B .

A figura III.5 mostra os tipos de curvas obtidos para vários tipos de misturas, consoante o predomínio dos diferentes tipos de interacção.

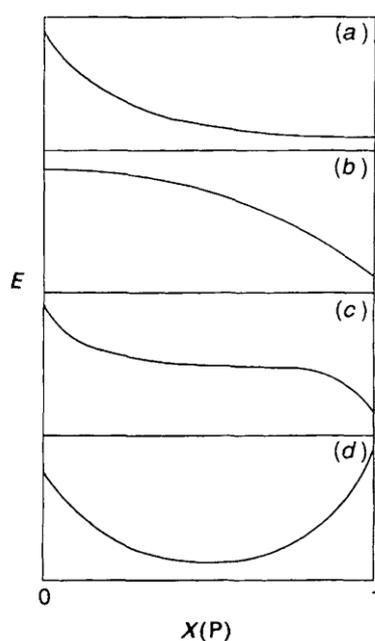


Figura III.5: Diferentes tipos de interacção entre as sondas solvatocrómicas e os solventes, traduzidas em perfis de energia de transição vs. fracção molar do componente mais polar: (a) – sem ligações de hidrogénio; (b) – essencialmente por ligações de hidrogénio; (c) e (d) – mistura de enriquecimento dieléctrico e ligações de hidrogénio [62].

Ambos os modelos de natureza espectroscópica aqui apresentados representam um esforço por parte dos seus autores para descrever o fenómeno químico da solvatação preferencial por via de uma formulação matemática.

Estes modelos apresentam no entanto algumas debilidades associadas às suas próprias formulações. No caso do modelo COPS não é perfeitamente clara a

diferença entre “complexado” e “solvatado” e não são contabilizadas as possíveis interacções entre os solventes.

O modelo de Suppan ignora de igual modo as interacções entre solventes e reduz o conceito de polaridade à resposta à presença de uma sonda. Para além disso, apenas o parâmetro Z_1 pode ser calculado directamente a partir das propriedades moleculares do soluto e do solvente.

III.2.4. Modelos de natureza termodinâmica

III.2.4.1. Modelo de Marcus

Marcus [21, 63] preconizou para o estudo da solvatação preferencial a utilização em misturas da teoria QLQC, Quase Rede – Quase Químico (Quasi Lattice – Quasi Chemical) que assume que as partículas de soluto e os solventes A e B estão distribuídos por locais da solução numa quase rede caracterizada por um parâmetro Z . Este parâmetro de rede especifica o número de vizinhos de cada partícula e é independente da natureza de cada partícula. A energia configuracional é apenas determinada pela soma das energias de interacção par a par entre vizinhos próximos, $e_{A,s}$, $e_{B,s}$, $e_{s,s}$, $e_{A,A}$, $e_{B,B}$ e $e_{A,B}$ pesadas de acordo com o número de vizinhos em solução.

No caso de um soluto s solvatado por uma mistura de A e B , a fracção molar local do componente A isto é, a sua fracção molar na região de solvatação, x_A^L , corresponde a:

$$x_A^L = \frac{1}{1 + \left(\frac{N_{B,B}}{N_{A,A}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(\frac{\Delta e_{A,B,s}}{2k_B T}\right)}} \quad (\text{Eq.III.21})$$

onde $\Delta e_{A,B,s} = \Delta e_{B,s} - \Delta e_{A,s}$ é a diferença de energia de interacção, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e $(N_{B,B}/N_{A,A})$ o quociente entre o número de interacções intermoleculares entre as moléculas dos solventes A e B , que pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$\left(\frac{N_{B,B}}{N_{A,A}} \right) = \left(\frac{x_B - \frac{N_{A,B}}{2L}}{x_A - \frac{N_{A,B}}{2L}} \right), \text{ com } L = N_{A,A} + N_{B,B} + N_{A,B} = (Z/2)(N_A + N_B)$$

(Eq.III.22)

Por sua vez,

$$\frac{N_{A,B}}{2L} = \frac{\left[1 - \left\{ 1 - x_A x_B \left(1 - e^{\frac{-\Delta e_{A,B}}{k_B T}} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \right]}{\left[2 \left(1 - e^{\frac{-\Delta e_{A,B}}{k_B T}} \right) \right]} \quad (\text{Eq.III.23})$$

Usando o valor experimental de $G_{(x=0.5)}^E$ ou seja o valor de energia de Gibbs de excesso¹⁵ da mistura com igual fracção molar dos dois componentes, é possível determinar o valor de $\Delta e_{A,B}$:

$$e^{\left(\frac{\Delta e_{A,B}}{k_B T} \right)} = \left\{ 2e^{\left(\frac{-2G_{(x=0.5)}^E}{ZRT} \right)} - 1 \right\}^2 \quad (\text{Eq.III.24})$$

Finalmente, para o cálculo da diferença de energia de interacção, Δe_{ABs} , tem-se que:

$$\Delta e_{A,B,s} = \frac{\left[\Delta_{solv} G^0(s, A) - \Delta_{solv} G^0(s, B) \right]}{ZN_A} \quad (\text{Eq.III.25})$$

em que N_A é o número de Avogrado e $\Delta_{solv} G^0(S, A)$ e $\Delta_{solv} G^0(S, B)$ são as variações das energias de Gibbs de solvatação do soluto s respectivamente nos solventes A e B.

Uma vez definida a composição local (x_A^l) é possível por diferença em relação à composição no *bulk* (x_A^0) determinar o parâmetro de solvatação preferencial, δx_A :

$$\delta x_A = x_A^l - x_A^0 \quad (\text{Eq.III.26})$$

¹⁵ Função de excesso – é uma função que descreve o desvio relativamente ao comportamento ideal.

Na prática, para a utilização do modelo de Marcus são necessários três valores experimentais: a energia de Gibbs de excesso da mistura de um componente neutro, as energias de Gibbs de solvatação do soluto nos dois solventes e um parâmetro estimado, o parâmetro Z , que é um parâmetro ajustável.

III.2.4.2. Modelo de Ben-Naim

Este modelo, também denominado de inversão da teoria de solução de Kirkwood-Buff (IKBI), é como o próprio nome sugere baseado na teoria de solução de Kirkwood e Buff¹⁶ [2, 47, 64] e da relação entre o integral espacial da função de correlação de par, $g_{A,s}(r)$, e dados termodinâmicos. Esta função descreve a probabilidade de determinada molécula de um componente A numa dada posição na mistura, se encontrar a uma distância r de elemento de volume infinitesimal de uma molécula de soluto s .

$$G_{A,S} = \int_0^{\infty} [g_{A,s}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad (\text{Eq.III.27})$$

A função $G_{A,s}$ exprime a afinidade do solvente A pelo soluto S e difere de zero numa região a poucos diâmetros moleculares do centro da molécula S , de forma que a maior contribuição para esta função advém da região de correlação, dado que a uma distância superior ao raio de correlação, R_{corr} , a função $g_{A,s}(r)$ tende para a unidade e logo $G_{A,s} \rightarrow 0$. O volume correspondente a esta influência do soluto é igual a $V_{\text{corr}} = 4\pi/3 R_{\text{corr}}^3$, e o número médio de moléculas de A na região de correlação em torno de S , $N_{A,s}$, é dado pelo produto da densidade numérica de A (ρ_A) e do integral da função $G_{A,s}$ no volume de correlação:

$$N_{A,s} = \rho_A \int_0^{R_{\text{corr}}} [g_{A,s}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \cong \rho_A G_{A,s} + \rho_A V_{\text{corr}} \quad (\text{Eq.III.28})$$

O uso dos integrais de Kirkwood-Buff permite determinar as fracções molares na região de correlação que, por exemplo, para o componente A em torno de uma molécula de soluto S , têm a forma das equações III.29 A e B,

¹⁶ A teoria de solução de Kirkwood-Buff foi originalmente formulada de forma a obter quantidades termodinâmicas a partir de funções de distribuição molecular. A inversão da teoria permite a avaliação dos integrais para as funções de correlação de par a partir das quantidades termodinâmicas.

$$x_{A,s}^L = \frac{N_{A,s}}{N_{A,s} + N_{B,s}} = \frac{[\rho_A G_{A,s} + \rho_A V_{corr}]}{[\rho_A G_{A,s} + \rho_B G_{B,s} + (\rho_A + \rho_B) V_{corr}]} \quad (\text{Eq.III.29A})$$

$$x_{A,s}^L = \frac{[x_A G_{A,s} + x_A V_{corr}]}{[x_A G_{A,s} + x_B G_{B,s} + V_{corr}]} \quad (\text{Eq.III.29B})$$

e a partir da eq. III.29B calcular o parâmetro de solvatação preferencial, $\delta x_{A,s}$, dado pela diferença entre as fracções molares local e no *bulk* do componente A:

$$\delta x_{A,s} = x_{A,s}^L - x_A = \frac{x_A x_B (G_{A,s} - G_{B,s})}{x_A G_{A,s} + x_B G_{B,s} + V_{corr}} \quad (\text{Eq.III.30})$$

Os integrais de Kirkwood-Buff são obtidos por via experimental, por exemplo, a partir da determinação da variação da energia de Gibbs molar de solvatação a diluição infinita do soluto *s* na mistura ($\Delta_{\text{solv}} G_s^0$), cuja derivada em relação à concentração (ou fracção molar) fornece a desejada diferença $G_{A,s} - G_{B,s}$:

$$\lim_{(x_s \rightarrow 0)} \left[\frac{\partial \Delta_{\text{solv}} G_s^0}{\partial x_B} \right] = \left(\frac{RTQ}{V} \right) (G_{A,s} - G_{B,s}) \quad (\text{Eq.III.31})$$

em que V é o volume e Q uma função que, segundo Mateoli e Lepori [65] é dada por:

$$\begin{aligned} Q &= x_B \left[\partial (\mu_A / RT) / \partial x_A \right]_{T,P} = x_B \left[\partial \ln a_A / \partial x_A \right]_{T,P} = 1 + x_B \left[\partial \ln f_A / \partial x_A \right]_{T,P} = \\ &= 1 + x_A x_B \left[\partial^2 (G^E) / \partial x_A^2 \right]_{T,P} \end{aligned} \quad (\text{Eq.III.32})$$

em que x_A e x_B correspondem às fracções molares dos componentes A e B, μ é o potencial químico de A, a_A é a actividade do componente A, f_A a fugacidade do componente A e G^E a energia de Gibbs de excesso da mistura nas fracções consideradas.

Em solutos não voláteis pode ainda utilizar-se a energia de Gibbs molar de transferência do soluto *s* de um solvente de referência A para a mistura ($\Delta_t G_s^0$).

$$(G_{A,s} - G_{B,s}) = \frac{\left[\frac{\partial \lim_{(x_s \rightarrow 0)} \Delta_t G_s^0 [s, A \rightarrow A + B]}{\partial x_B} \right]}{\left(\frac{RTQ}{V} \right)} \quad (\text{Eq.III.33})$$

Os integrais de Kirkwood-Buff individuais podem ser obtidos a partir do volume molar parcial do soluto a diluição infinita (\bar{V}_s^∞) e dos volumes molares parciais dos solventes na mistura (\bar{V}_A e \bar{V}_B), segundo as relações:

$$G_{A,s} = RT\kappa_T - \bar{V}_s^\infty + \frac{x_B \bar{V}_B \left[\frac{\partial \Delta_t G_s^0}{\partial x_B} \right]}{Q} \quad (\text{Eq.III.34A})$$

$$G_{B,s} = RT\kappa_T - \bar{V}_s^\infty + \frac{x_A \bar{V}_A \left[\frac{\partial \Delta_t G_s^0}{\partial x_B} \right]}{Q} \quad (\text{Eq.III.34B})$$

em que κ_T representa o coeficiente de compressibilidade isotérmica e as restantes grandezas têm o mesmo significado que anteriormente.

Os modelos de Ben-Naim e de Marcus, embora difiram na conceptualização e metodologia utilizadas, usam ambos informação termodinâmica [69]. Comparando os dois modelos verifica-se que os parâmetros obtidos pelo modelo de Ben-Naim, desde que os dados experimentais envolvam incertezas baixas, podem descrever melhor a solvatação preferencial em regiões espaciais mais afastadas da molécula estudada (isto é para lá da primeira esfera de solvatação), pois consideram um volume maior (V_{corr}). O modelo de Marcus é no entanto de aplicação mais simples pois requer menor quantidade de dados experimentais.

Se quisermos comparar estes dois modelos com outro tipo de abordagens verifica-se que, efectivamente, quer um quer outro possuem uma sólida argumentação físico-química e os resultados obtidos permitem de facto avaliar o fenómeno da solvatação preferencial. No entanto ambos os modelos apresentam fragilidades: os efeitos cooperativos das moléculas vizinhas não são contabilizados, a quantidade de dados necessária é significativa e os cálculos associados à aplicação dos modelos são muito extensos, particularmente no modelo de Ben-Naim. O modelo de Marcus, embora mais simples, apresenta ainda assim duas limitações adicionais: não admite uma variação de volume na mistura de modo que as energias de Gibbs e Helmholtz

sejam iguais e, talvez mais importante, não permite conhecer o verdadeiro valor do parâmetro Z .

É importante notar que os modelos de Marcus e Ben-Naim perspectivam que o fenómeno da solvatação preferencial pode ocorrer sem existência de qualquer soluto em solução, simplesmente pela existência de diferenças na esfera de solvatação de cada um dos componentes em relação ao *bulk* da mistura [5]. Esse não é, no entanto, o entendimento seguido ao longo deste trabalho. No contexto desta dissertação, o fenómeno de solvatação preferencial é entendido como implicando sempre a presença de um ou mais solutos interagindo em diferentes graus com os componentes da mistura, seja ela de 2 ou mais componentes [1]. As expressões apresentadas para os dois modelos mencionados, foram deduzidas, porém, para os casos em que existe um soluto na presença de dois solventes.

De referir ainda que quer o modelo de Marcus quer o modelo de Ben-Naim têm sido utilizados no estudo da solvatação preferencial de solutos em misturas, particularmente misturas binárias aquosas, e na solvatação de iões [66-68], mas a maioria dos trabalhos destes autores centra-se no estudo de misturas na ausência de solutos.

III.2.4.3. Modelo de Covington

O modelo de Covington teve vários desenvolvimentos e conta ele próprio com *inputs* de outras teorias, assentando também numa base termodinâmica [70-75]. Na sua forma mais genérica considera que na solvatação preferencial estão envolvidos uma série de equilíbrios nos quais existe uma troca de moléculas de solvente passo a passo. Os moldes em que tal troca se processa podem ser visualizados na figura III.6.

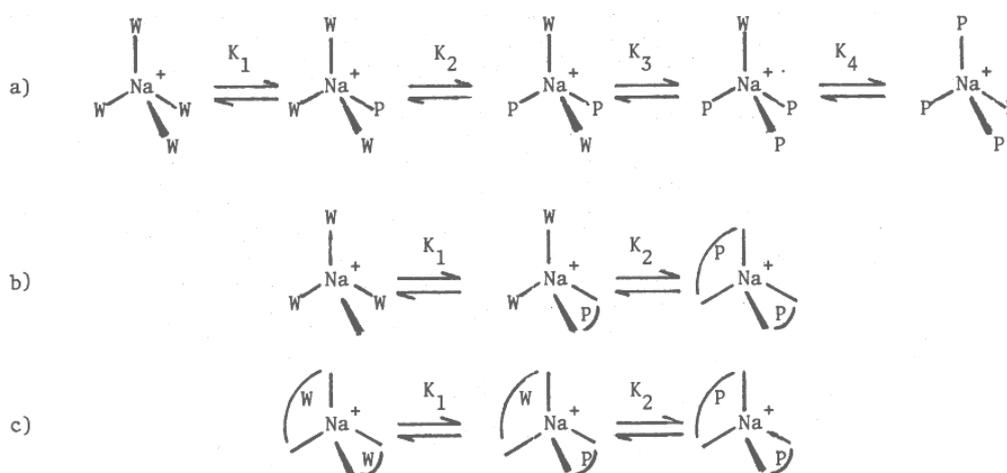
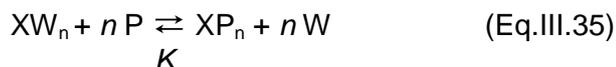
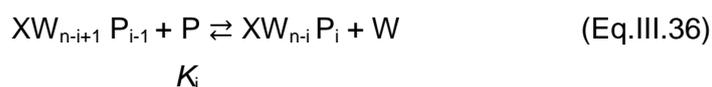


Figura III.6: Modelos para a solvatação do Na^+ com $n=4$ (a) monodentada-monodentada (b) monodentada-bidentada (c) bidentada-bidentada [42].

Este tipo de equilíbrios sucessivos com troca de solvente pode ser representado pelo equilíbrio da equação III.35.



Ou, se se considerar a sucessão de equilíbrios:



onde X é o soluto, P e W os solventes da mistura, n o número de moléculas na esfera de solvatação do soluto e i o número de ordem do equilíbrio considerado.

A constante de equilíbrio do processo global relaciona-se por sua vez com as constantes de equilíbrio de cada um dos equilíbrios sucessivos, através de:

$$K = \prod K_i \quad (\text{Eq.III.37})$$

Quando se incorporam as interações solvente-solvente, considerando assim a não idealidade da mistura, as constantes de equilíbrio tomam a forma:

$$K_i = \frac{(n-i+1)}{i} K^{1/n} e^{\{-\Delta g_i^E/RT\}} \quad (\text{Eq.III.38})$$

onde $\Delta g_i^E = g_i^E - g_{i-1}^E$, é a variação da energia de Gibbs de excesso de mistura de W com P para formar o solvente misto $XW_{n-i}P_i$ e g_i^E o excesso em relação ao valor ideal da energia de Gibbs da mistura solvente no interior da espécie $XW_{n-i}P_i$ sendo que o seu valor pode, por seu turno, ser expresso no caso de uma solução de P e W , pela relação :

$$g_i^E = i(n-i)h/2 \quad (\text{Eq.III.39})$$

onde h é o parâmetro entálpico de interação, descrevendo a interação de P com W na esfera de solvatação de X , e determinado por via da variação de entalpia de valores de i (equilíbrios) consecutivos. E desta forma:

$$\Delta g_i^E = (n-2i+1)h/2 \quad (\text{Eq.III.40})$$

Dado que o objectivo dos trabalhos de Covington foi o estudo da solvatação preferencial por RMN, este autor relaciona depois os desvios químicos no equilíbrio com os parâmetros atrás discriminados, através da expressão III.41.

$$\frac{\delta}{\delta_P} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{i}{n}\right) Y^i \prod_{i=1}^i K_i}{1 + \sum_{i=1}^n Y^i \prod_{i=1}^i K_i} \quad \text{com } Y = \frac{x_P}{x_W} \quad (\text{Eq.III.41})$$

onde δ é a diferença de desvio químico entre a mistura P-W e W puro, δ_P é a diferença de desvio químico entre P puro e W puro, K_i é a constante de equilíbrio intrínseca e Y é a razão de fracções molares de P e W.

O modelo de Covington não consegue identificar contribuições para lá da primeira esfera de solvatação.

III.2.4.4. Modelo de Bagchi

Bagchi começou por utilizar parâmetros espectroscópicos na determinação de fracções molares locais e na contabilização numérica da solvatação preferencial. No entanto, em trabalhos posteriores [38, 49], faz o desenvolvimento de um modelo mais teórico em estreita ligação com modelos de natureza termodinâmica como os modelos de Marcus e de Covington

Numa mistura binária este modelo contabiliza o número de moléculas que existem na região cibotática (N_1+N_2) e o número total de moléculas de um determinado componente correspondente à soma do número de moléculas da região cibotática N_1 , e do *bulk* N_1^0 , ($N_1+N_1^0$).

Os termos energéticos da interacção entre os solventes i e j na esfera de solvatação e no *bulk* são respectivamente representados pelos parâmetros ε_{ij} e ε_{ij}^0 e desta forma a energia de Gibbs do sistema pode ser escrita como:

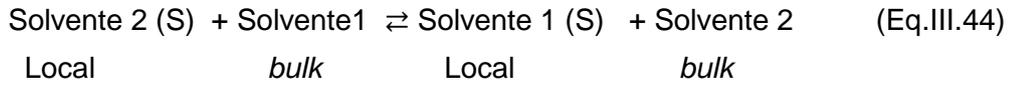
$$\begin{aligned} G = & N_1 \varepsilon_{s1} + N_2 \varepsilon_{s2} + \frac{N_1(N_1-1)\varepsilon_{11}}{2} + \frac{N_2(N_2-1)\varepsilon_{22}}{2} + N_1 N_2 \varepsilon_{12} + \frac{N_1^0(N_1^0-1)\varepsilon_{11}^0}{2} \\ & + \frac{N_2^0(N_2^0-1)\varepsilon_{22}^0}{2} + N_1^0 N_2^0 \varepsilon_{12}^0 - kT \ln \left[\frac{(N_1+N_2)!}{(N_1!N_2!)} \right] - kT \ln \left[\frac{(N_1^0+N_2^0)!}{(N_1^0!N_2^0!)} \right] \end{aligned} \quad (\text{Eq.III.42})$$

A expressão anterior, considera quer as interações solvente-solvente, quer as soluto-solvente, e pode ser simplificada pela condição de equilíbrio $\delta G/\delta N_1 = 0$ e, simultaneamente, pela introdução do conceito de constante de equilíbrio de solvatação preferencial, K_{PS} . A expressão resultante será então:

$$\begin{aligned} \hbar T \ln K_{PS} = \hbar T \ln \left(\frac{x_1^S x_2^0}{x_1^0 x_2^S} \right) = \varepsilon_{s2} - \varepsilon_{s1} + (N_1 - N_2) \varepsilon_{12} - (N_1^0 - N_2^0) \varepsilon_{12}^0 \\ - N_1 \varepsilon_{11} + N_1^0 \varepsilon_{11}^0 + N_2 \varepsilon_{22} - N_2^0 \varepsilon_{22}^0 + \frac{1}{2} (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}) - \frac{1}{2} (\varepsilon_{11}^0 - \varepsilon_{22}^0) \end{aligned} \quad (\text{Eq.III.43})$$

em que \hbar é a constante de Boltzmann a dividir por 2π , x_1^S e x_2^S as fracções molares na esfera de solvatação dos componentes 1 e 2 e x_1^0 e x_2^0 as respectivas fracções molares no *bulk*.

K_{PS} é também designado por índice de solvatação preferencial: um valor superior a 1 indica solvatação preferencial pelo primeiro componente, valores inferiores à unidade a situação inversa e $K_{PS}=1$, a inexistência de solvatação preferencial, de acordo com o equilíbrio de solvatação expresso pela equação III.44.



A ponte com modelos anteriores, nomeadamente com os modelos de Covington e de Marcus [38] é feita através do parâmetro K_{PS} , que pode relacionar-se com os termos do modelo de Covington através da expressão:

$$K_{PS} = K^{1/n} \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(n-1)!}{(i-1)!(n-i)!} \left(K^{1/n} Y \right)^{i-1} e^{\left(-\Delta g_i^E / RT \right)} \right]}{\left[1 + \sum_{i=1}^n \frac{(n-1)!}{(i-1)!(n-i)!} \frac{(n-i)}{i} \left(K^{1/n} Y \right)^i e^{\left(-\Delta g_i^E / RT \right)} \right]} \quad (\text{Eq.III.45})$$

com $Y = x_1/x_2$.

No caso do modelo de Marcus, as expressões que correlacionam os parâmetros dos dois modelos são:

$$K_{PS} = 1 + \frac{\delta_{S,A}}{\left[x_1^0 (1 - x_1^0 - \delta_{S,A}) \right]} \quad (\text{Eq.III.46})$$

sendo $\delta_{S,A}$ dado por:

$$\delta_{S,A} = \frac{x_1^0 (1 - x_1^0) (K_{PS} - 1)}{1 + x_1^0 (K_{PS} - 1)} \quad (\text{Eq.III.47})$$

É importante referir que os modelos de Marcus, Covington e também o modelo de Bagchi assentam no pressuposto de que o número total de moléculas na zona de solvatação se mantém constante ao longo do intervalo de composições. Esta situação não é crível se os componentes da mistura tiverem dimensões muito diferentes. Confrontado com este problema, Bagchi tenta numa das últimas revisões [38] incorporar o tamanho molecular dos componentes no seu modelo.

III.2.4.4.1. Modelo Ternário de Bagchi

A expansão do modelo de Bagchi, para misturas ternárias [76-81] baseia-se nos mesmos pressupostos do modelo binário, entrando em linha de conta com mais um componente e as respectivas energias de interacção daí resultantes.

$$\begin{aligned} G = & [N_1 \varepsilon_{s1} + N_2 \varepsilon_{s2} + N_3 \varepsilon_{s3}] + \left[\frac{N_1(N_1 - 1) \varepsilon_{11}}{2} + \frac{N_2(N_2 - 1) \varepsilon_{22}}{2} + \frac{N_3(N_3 - 1) \varepsilon_{33}}{2} \right. \\ & + N_1 N_2 \varepsilon_{12} + N_1 N_3 \varepsilon_{31} + N_3 N_2 \varepsilon_{23} \left. \right] + \left[\frac{N_1^0(N_1^0 - 1) \varepsilon_{11}^0}{2} + \frac{N_2^0(N_2^0 - 1) \varepsilon_{22}^0}{2} + \frac{N_3^0(N_3^0 - 1) \varepsilon_{33}^0}{2} \right] \\ & + N_1^0 N_2^0 \varepsilon_{12}^0 + N_2^0 N_3^0 \varepsilon_{23}^0 + N_3^0 N_1^0 \varepsilon_{13}^0 - \left\{ kT \ln \left[\frac{(N_1 + N_2 + N_3)!}{(N_1! N_2! N_3!)} \right] + kT \ln \left[\frac{(N_1^0 + N_2^0 + N_3^0)!}{(N_1^0! N_2^0! N_3^0!)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{Eq.III.48})$$

Usando as mesmas simplificações do modelo binário, é possível obter duas expressões, uma do índice de solvatação preferencial do solvente 1 em relação ao solvente 3 e outra do do solvente 2 em relação ao solvente 3.

$$\begin{aligned} kT \ln K_{13} = kT \ln \left[\frac{N_1 N_3^0}{N_1^0 N_3} \right] = & [\varepsilon_{s3} - \varepsilon_{s1}] + [N_1^0 \varepsilon_{11}^0 - N_1 \varepsilon_{11} - N_3^0 \varepsilon_{33}^0 + N_3 \varepsilon_{33} + (N_1 - N_3) \varepsilon_{31} \\ & - (N_1^0 - N_3^0) \varepsilon_{31}^0 + N_2^0 \varepsilon_{12}^0 - N_2 \varepsilon_{12} - N_2^0 \varepsilon_{13}^0 + N_2 \varepsilon_{23} + \frac{1}{2} (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33}) - \frac{1}{2} (\varepsilon_{11}^0 - \varepsilon_{33}^0)] \end{aligned} \quad (\text{Eq.III.49A})$$

e

$$kT \ln K_{23} = kT \ln \left[\frac{N_2 N_3^0}{N_2^0 N_3} \right] = [\varepsilon_{s3} - \varepsilon_{s2}] + [N_2^0 \varepsilon_{11}^0 - N_2 \varepsilon_{22} - N_3^0 \varepsilon_{23}^0 + N_3 \varepsilon_{23} + (N_2 - N_3) \varepsilon_{32} - (N_2^0 - N_3^0) \varepsilon_{32}^0 + N_1^0 \varepsilon_{12}^0 - N_2 \varepsilon_{12} - N_1^0 \varepsilon_{31}^0 + N_1 \varepsilon_{31} + \frac{1}{2}(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{33}) - \frac{1}{2}(\varepsilon_{22}^0 - \varepsilon_{33}^0)] \quad (\text{Eq.III.49B})$$

Segundo os autores, o modelo permite avaliar o *deficit* ou excesso de um componente i na região cibotática por comparação com o que se passa no *bulk*, à semelhança do que os autores haviam já mostrado para o caso de misturas binárias. Assim, para estudar o desvio à idealidade introduzem uma grandeza Δ traduzida por:

$$\Delta = Y_{123} - Y_{123(\text{ideal})} = \sum (x_i^l - x_i) Y_i \quad (\text{Eq.III.50})$$

e definem a quantidade $\delta_i = (x_i^l - x_i)$ como a tal medida do *deficit* ou excesso do componente i na região cibotática. Como $\sum \delta_i = 0$, no caso das misturas ternárias Δ virá:

$$\Delta = \delta_1 (Y_1 - Y_3) + \delta_2 (Y_2 - Y_3) \quad (\text{Eq.III.51})$$

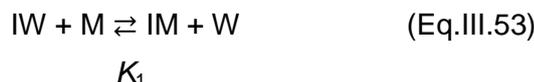
No entanto, para calcular δ_1 e δ_2 é necessário uma outra relação e para isso os autores recorrem à constante de equilíbrio K_{12} :

$$K_{12} = \frac{(x_1^0 + \delta_1) x_2^0}{x_1^0 (x_2^0 + \delta_2)} \quad (\text{Eq.III.52})$$

Porém, este valor de K_{12} , não pode ser obtido com base nos estudos de solvatação em sistemas ternários e Bagchi *et al.* assumem por essa razão que o valor de K_{12} obtido em misturas binárias é transferível para a solvatação ternária do mesmo soluto [79]. Isto significa que o modelo ternário de Bagchi, depende, necessariamente, do índice de solvatação preferencial (K_{12}) calculado para as misturas binárias e não considera a possível contribuição de um complexo ternário autónomo para explicar os desvios à idealidade.

III.2.4.5. Modelo de Skwierczynski e Connors

O modelo de Skwierczynski e Connors, proposto em 1994 [51] é, na sua forma mais elaborada, um modelo de equilíbrio de solventes em dois passos. Foi, porém, primeiramente desenvolvido segundo um modelo de troca de solvente em um passo:



onde K_1 é a constante de troca da competição entre o soluto I totalmente hidratado (IW) e totalmente co-solvatado (IM). Definindo as fracções molares destes dois estados na vizinhança do soluto como F_W e F_M , e as respectivas fracções molares do *bulk* como x_1^0 e x_2^0 , e sabendo que $F_W + F_M = x_1^0 + x_2^0 = 1$, é possível utilizar K_1 para relacionar as várias grandezas:

$$F_W = \frac{x_1^0}{x_1^0 + K_1 x_2^0} \quad (\text{Eq.III.54}) \quad \text{e} \quad F_M = \frac{K_1 x_2^0}{x_1^0 + K_1 x_2^0} \quad (\text{Eq.III.55})$$

A propriedade estudada (no caso dos trabalhos destes autores o parâmetro E_T) para qualquer fracção molar x_2 é então dada pela média pesada pelas respectivas fracções molares F_W e F_M , de E_T para W e E_T para M *i.e.*, de E_T para os componentes puros:

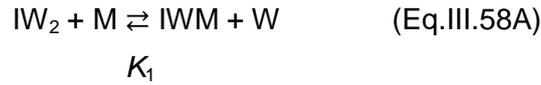
$$E_T(x_2) = F_W E_T(W) + F_M E_T(M) \quad (\text{Eq.III.56})$$

em que $E_T(W)$ e $E_T(M)$ são os valores experimentalmente acessíveis de E_T quando $x_2=0$ e 1, respectivamente.

A combinação e rearranjo das expressões anteriores, permite chegar à equação III.57, em que K_1 é obtido ajustando a equação aos dados experimentais, e Γ representa o quociente entre os valores de E_T e é igual à fracção molar local de x, F_M .

$$\Gamma = \frac{E_T(x_2) - E_T(W)}{E_T(M) - E_T(W)} = \frac{K_1 x_2^0}{x_1^0 + K_1 x_2^0} \quad (\text{Eq.III.57})$$

Nos sistemas com interações solvente-solvente, a solvatação não pode ser descrita por um modelo de troca de um passo e terá de ser descrita por um modelo em dois passos:



sendo neste caso também possível estabelecer constantes de troca para cada um dos equilíbrios:

$$F_{WM} = \frac{K_1 x_1^0 x_2^0}{(x_1^0)^2 + K_1 x_1^0 x_2^0 + K_1 K_2 (x_2^0)^2} \quad (Eq.III.59)$$

$$F_{MM} = \frac{K_1 K_2 (x_2^0)^2}{(x_1^0)^2 + K_1 x_1^0 x_2^0 + K_1 K_2 (x_2^0)^2} \quad (Eq.III.60)$$

com $F_{WM} + F_{WW} + F_{MM} = 1$.

A propriedade estudada E_T vem de novo dada pela média pesada, por analogia com a eq. III.56, através da expressão:

$$E_T(x_2) = F_{WW} E_T(WW) + F_{WM} E_T(WM) + F_{MM} E_T(MM) \quad (Eq.III.61)$$

Visto considerarem não ser possível calcular directamente ou estimar o valor da propriedade do complexo formado, Skwierczynski e Connors postulam que o mesmo é uma média dos valores dos componentes puros.

$$E_T(WM) = \frac{E_T(WW) + E_T(MM)}{2} \quad (Eq.III.62)$$

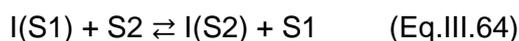
A combinação e rearranjo das expressões anteriores permite chegar à equação III.63 em que K_1 e K_2 são obtidos ajustando a equação aos dados experimentais e Γ coincide com $F_{WM}/2 + F_{MM}$.

$$\Gamma = \frac{E_T(x_2) - E_T(WW)}{E_T(MM) - E_T(WW)} = \frac{(K_1 x_1^0 x_2^0 / 2) + K_1 K_2 (x_2^0)^2}{(x_1^0)^2 + K_1 x_1^0 x_2^0 + K_1 K_2 (x_2^0)^2} \quad (Eq.III.63)$$

A Cree *et al.* [82], num trabalho posterior, põem em causa a aditividade do produto das fracções molares locais com o parâmetro E_T , através da equação III.61, por inconsistência com a lei de Lambert-Beer e propõem uma nova metodologia usando o modelo *Nearly Ideal Binary Solvent* (NIBS), onde apesar de se manter o postulado da média pesada das frequências, se remove a limitação da aditividade espectral imposta pela lei de Lambert-Beer sempre que a solução contém múltiplos cromóforos.

III.2.4.6. Modelo de Bosch e Rosés

O modelo de Bosch e Rosés [50] foi dos primeiros modelos a ser desenvolvido recorrendo a sondas solvatocrómicas, nomeadamente à betaína (30) de Reichardt. Este modelo baseia-se no estudo da composição da microesfera de solvatação como via de caracterização dos solventes mistos. É um modelo de equilíbrio que evoluiu ao longo do tempo, mas o modelo original baseava-se num simples equilíbrio de troca de solvente:



em que $I(S1)$ e $I(S2)$ representam o indicador, ou sonda solvatocrómica, I , solvatado pelo solvente 1 ($S1$) ou pelo solvente 2 ($S2$). A constante deste equilíbrio é dada pela grandeza $f_{2/1}$, e é expressa em termos das fracções molares dos componentes 1 e 2, correspondendo x_1^0 e x_2^0 , tal como anteriormente, à fracção molar dos componentes da mistura no *bulk* e x_1^s , x_2^s à respectiva fracção molar na esfera de solvatação do indicador.

$$f_{2/1} = \frac{x_2^s/x_1^s}{x_2^0/x_1^0} \quad (\text{Eq.III.65})$$

Este parâmetro $f_{2/1}$ mede a tendência do indicador para ser preferencialmente solvatado pelo solvente 2 em relação ao solvente 1.

O modelo original considerava duas situações distintas:

i- a situação ideal, ou seja aquela em que não ocorre solvatação preferencial e como tal a composição na esfera de solvatação é igual à do *bulk* da solução. Neste caso a propriedade observada (Y) é dada pela média pesada das fracções molares de Y_1 e Y_2 que correspondem ao valor da propriedade Y dos componentes 1 e 2, puros.

$$Y = Y_1 x_1^0 + Y_2 x_2^0 \quad (\text{Eq.III.66})$$

ii- a situação em que ocorre solvatação preferencial, ou seja em que a composição na esfera de solvatação não é igual à do *bulk* mas é-lhe proporcional. Neste caso o valor da propriedade da mistura é dado por:

$$Y = \frac{f_1 x_1^0 Y_1 + f_2 x_2^0 Y_2}{f_1 x_1^0 + f_2 x_2^0} \quad (\text{Eq.III.67})$$

sendo f_1 e f_2 os coeficientes de proporcionalidade atrás referidos, que traduzem a tendência do indicador para ser solvatado pelo componente 1 ou pelo componente 2. Estes coeficientes podem por sua vez ser combinados para obter os parâmetros de solvatação preferencial que não são mais do que as constantes de equilíbrio atrás referidas - *vd.* eq. III.65.

$$f_{2/1} = \frac{f_2}{f_1} \quad (\text{Eq.III.68})$$

Combinando as relações III.67 e III.68, é possível obter a expressão da variação da propriedade da mistura (Y) com a sua composição:

$$Y = Y_1 + \frac{f_{2/1} (Y_2 - Y_1) x_2^0}{(1 - x_2^0) + f_{2/1} x_2^0} \quad (\text{Eq.III.69})$$

expressão que tem três coeficientes computacionalmente ajustáveis, Y_2 , Y_1 e $f_{2/1}$, através de regressão não linear.

O modelo de Bosch e Rosés na sua forma mais simples foi aplicado com sucesso a numerosas misturas binárias, para as quais foi capaz de reproduzir o comportamento da propriedade medida, em regra E_T , em toda a gama de composições. No entanto, nesta forma o modelo revelou uma limitação importante já que não permitia a descrição dos comportamentos sinérgicos¹⁷ que ocorriam para algumas misturas.

¹⁷ Misturas sinérgicas são misturas onde ocorre a formação de uma terceira entidade resultante da interacção entre os componentes da mistura e que é descrita por uma propriedade que é superior (ou inferior) às propriedades dos componentes puros.

Assim, o modelo original evoluiu para poder contemplar os comportamentos sinérgicos observados, e passou a admitir a formação de um complexo a partir dos dois solventes numa razão de 1:1, que é traduzida por um novo equilíbrio descrito por K_{12} :



$$K_{12} = \frac{(x_{12}^s)^2}{x_2^0 x_1^0} \quad (\text{Eq.III.71})$$

em que as fracções molares das espécies em equilíbrio se relacionam através das seguintes expressões:

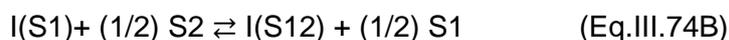
$$x_1^0 = x_1^s + \frac{x_{12}^s}{2} \quad (\text{Eq.III.72A}) \quad x_2^0 = x_2^s + \frac{x_{12}^s}{2} \quad (\text{Eq.III.72B})$$

$$x_1^0 + x_2^0 = x_1^s + x_2^s + x_{12}^s = 1 \quad (\text{Eq.III.73A})$$

e a fracção molar da entidade S12 se relaciona com K_{12} através da equação III.73B:

$$x_{12}^s = \frac{K_{12}}{K_{12} - 4} - \sqrt{\left(\frac{K_{12}}{K_{12} - 4}\right)^2 + 4\left(\frac{K_{12}}{K_{12} - 4}\right)x_2^0 x_1^0} \quad (\text{Eq.III.73B})$$

Esta evolução do modelo original, contém no entanto ainda um óbice, que é o desconhecimento do valor de K_{12} . Para contornar este problema, os autores passaram a considerar a formação do complexo apenas na região cibatática do indicador e desta forma os equilíbrios considerados são os seguintes:



onde I(S12) representa o complexo formado pelo solvente 1 e 2 em interacção com o indicador. O primeiro equilíbrio é traduzido pela seguinte constante de equilíbrio:

$$f_{2/1} = \frac{x_2^s/x_1^s}{x_2^0/x_1^0} \quad (\text{Eq.III.75})$$

e, analogamente, o segundo por uma constante $f_{12/1}$ que mede a tendência do indicador para ser solvatado pelo complexo (S12) em relação ao solvente 1,

$$f_{12/1} = \frac{x_{12}^s/x_1^s}{\sqrt{(x_2^0/x_1^0)}} \quad (\text{Eq.III.76})$$

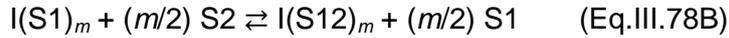
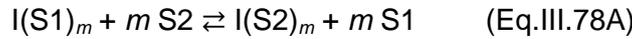
sendo x_{12}^s a fracção molar do complexo S12, na vizinhança do indicador.

Obtém-se então para Y a seguinte expressão:

$$Y = Y_1 + \frac{f_{2/1}(Y_2 - Y_1)x_2^0 + f_{12/1}(Y_{12} - Y_1)\sqrt{(1-x_2^0)}x_2^0}{(1-x_2^0) + f_{2/1}x_2^0 + f_{12/1}\sqrt{(1-x_2^0)}x_2^0} \quad (\text{Eq.III.77})$$

com cinco coeficientes computacionalmente ajustáveis, $Y_2, Y_1, Y_{12}, f_{2/1}$ e $f_{12/1}$, e sem K_{12} .

A última versão do modelo de Bosh e Rosés é o modelo m [83] que considera a possibilidade de formação de complexos 12 capazes de solvatar o indicador I de forma frequentemente diversa da solvatação pelos componentes 1 e 2. Os equilíbrios envolvidos podem neste caso ser representados por:



em que m é o número de moléculas de solvente envolvidas no processo de troca na microesfera de solvatação do indicador e que afectam a sua energia de transição e não deve ser entendido como o número total de moléculas que solvatom o indicador I. As constantes de equilíbrio são nesta situação traduzidas pelas seguintes expressões:

$$f_{2/1} = \frac{x_2^s/x_1^s}{(x_2^0/x_1^0)^m} \quad (\text{Eq.III.79}) \quad f_{12/1} = \frac{x_{12}^s/x_1^s}{\sqrt{(x_2^0/x_1^0)^m}} \quad (\text{Eq.III.80})$$

A relação entre a propriedade da mistura (Y) e a sua composição virá então dada por:

$$Y = Y_1 + \frac{f_{2/1}(Y_2 - Y_1)(x_2^0)^m + f_{12/1}(Y_{12} - Y_1)\sqrt{[(1-x_2^0)x_2^0]^m}}{(1-x_2^0)^m + f_{2/1}(x_2^0)^m + f_{12/1}\sqrt{[(1-x_2^0)x_2^0]^m}} \quad (\text{Eq.III.81})$$

Obtém-se assim de novo uma função com cinco coeficientes computacionalmente ajustáveis ($Y_2, Y_1, Y_{12}, f_{2/1}, f_{12/1}$), e ainda com a possibilidade de variar também o valor de m .

Várias misturas estudadas por Bosch e Rosés revelaram valores de $m = 2$ e nestes casos a equação III.81 assume a forma da equação III.82.

$$Y = Y_1 + \frac{f_{2/1}(Y_2 - Y_1)(x_2^0)^2 + f_{12/1}(Y_{12} - Y_1)(1-x_2^0)x_2^0}{(1-x_2^0)^2 + f_{2/1}(x_2^0)^2 + f_{12/1}(1-x_2^0)x_2^0} \quad (\text{Eq.III.82})$$

A equação III.81 simplifica-se tomando a forma da equação III.69 sempre que $m = 1$ ou seja quando $f_{12/1} \rightarrow 0$, de modo que o modelo inicial é um caso particular do modelo geral, quando não existe formação de complexo S12.

Do mesmo modo, quando não existe solvatação preferencial, $f_{2/1} = 1$, e o valor de Y é dado pela fracção pesada dos componentes no *bulk*

$$Y = Y_1x_1^0 + Y_2x_2^0 \quad (\text{Eq.III.83})$$

A interpretação dos parâmetros de solvatação pode ser feita da seguinte forma: um valor de $f_{2/1} > 1$ corresponde a uma esfera de solvatação mais rica no componente 2 do que no componente 1, enquanto um valor de $f_{2/1} < 1$ corresponde à situação em que o indicador é preferencialmente solvatado pela espécie 2. Valores de $f_{2/1} \cong 1$, representam uma situação ideal. Quanto maior for o valor dos parâmetros de solvatação maior é a extensão do fenómeno de solvatação preferencial associado.

O modelo de Bosch e Rosés tem sido extensamente utilizado por diversos autores no estudo da solvatação preferencial de várias sondas solvatocrómicas em diferentes misturas binárias, com e sem sinergismo [22, 83-91].

É interessante notar a proximidade entre os modelos de Bosch e Rosés e o modelo de Skwierczynski e Connors, não só no caso mais simples (troca de solventes num só passo) como também quando se consideram misturas para as quais $m = 2$,

situação em que as constantes de equilíbrio de troca e os parâmetros de solvatação preferencial estão relacionados de acordo com as seguintes expressões:

$$K_1 = f_{2/1} = \frac{x_2^s (x_1^0)^2}{x_1^s (x_2^0)^2} \quad (\text{Eq.III.84}) \quad \text{e} \quad K_2 = f_{12/1} = \frac{x_{12}^s x_1^0}{x_1^s x_2^0} \quad (\text{Eq.III.85})$$

O modelo de Skwierczynski e Connors é, no entanto, muito menos versátil, pois é incapaz de explicar misturas com comportamentos sinérgicos, postulando sempre que os valores das propriedades dos complexos que se formam, são a média dos valores das propriedades dos componentes puros.

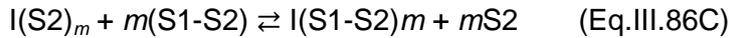
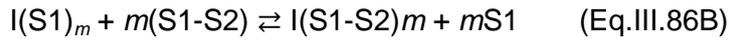
III.2.4.7. Modelo de El Seoud

O modelo de El Seoud *et al.* [53, 90, 92] parte do modelo de Bosch e Rosés, mas levanta uma série de questões relacionadas com formalismo termodinâmico. De acordo com estes autores, se os desvios à idealidade de propriedades macroscópicas são explicados com base em “complexos” solvente-solvente no *bulk* da solução, então no equilíbrio a esfera de solvatação deverá estar em equilíbrio com as mesmas espécies no *bulk* do solvente e como tal a concentração do “complexo” deverá estar incorporada no modelo. Por outro lado, se o constrangimento da existência de complexos apenas na esfera de solvatação se mantiver, então o modelo original não conseguirá, segundo estes autores, descrever o caso ideal, *i.e.*, a situação em que a composição da esfera de solvatação é igual à do *bulk*, uma vez que este contém espécies adicionais, os “complexos” solvente-solvente. Finalmente, apesar da inclusão do coeficiente $m = 2$ nas Eq.III.78A e B do modelo de Bosch e Rosés levar a equações matematicamente consistentes, não é óbvio o seu significado físico-químico.

Este conjunto de questões podem resumir-se à crítica à assumpção do modelo de Bosch e Rosés considerar que o complexo é formado apenas na esfera de solvatação do indicador. El Seoud e colaboradores afirmam que tais complexos devem ocorrer também no *bulk* da mistura.

El Seoud, propõe assim, para além da consideração dos equilíbrios do modelo de Bosch e Rosés (Eq.III.78A e B), a inclusão de novos equilíbrios envolvendo a formação do complexo dos dois solventes no *bulk*:





Paralelamente, o autor define também vários parâmetros de solvatação preferencial, que designa por factores de fraccionamento do solvente, e que incluem o “complexo” solvente-solvente no *bulk*.

$$f_{S2/S1} = \frac{x_{S2}^s / x_{S1}^s}{(x_{S2}^{0,\text{Efectivo}} / x_{S1}^{0,\text{Efectivo}})^m} \quad (\text{Eq.III.87A})$$

$$f_{S1-S2/S1} = \frac{x_{S1-S2}^s / x_{S1}^s}{(x_{S1-S2}^{0,\text{Efectivo}} / x_{S1}^{0,\text{Efectivo}})^m} \quad (\text{Eq.III.87B})$$

$$f_{S1-S2/S2} = \frac{x_{S1-S2}^s / x_{S2}^s}{(x_{S1-S2}^{0,\text{Efectivo}} / x_{S2}^{0,\text{Efectivo}})^m} \quad (\text{Eq. III.87C})$$

onde $x_i^{0,\text{Efectivo}}$, corresponde às fracções molares do componente *i* no *bulk* mas já contabilizando o efeito da formação de “complexos” entre os dois solventes.

À semelhança do modelo de Bosch e Rosés, um valor de $f_{S2/S1} > 1$, implica que a micro-esfera de solvatação é mais rica no solvente 2 do que no solvente 1, enquanto um valor de $f_{S2/S1} < 1$ corresponde a ter o indicador preferencialmente solvatado pela espécie 1. Um valor unitário implica que a esfera de solvatação e o *bulk* têm a mesma composição. O mesmo raciocínio aplica-se aos restantes factores de fraccionamento do solvente.

O modelo parte de duas conjecturas principais:

- i. o uso de uma estequiometria 1:1 para o complexo, que o autor afirma ser uma suposição prática e conveniente porque torna os cálculos posteriores “tratáveis” e nessa medida os solventes mistos com uma estequiometria diferente de 1:1, deverão ser encarados como estruturas 1:1 com um excesso de solvente puro;
- ii. a dependência da densidade e da viscosidade de misturas binárias pode ser usada para sondar a formação de espécies S1-S2.

O cálculo da concentração efectiva das espécies não é, porém, linear, sendo primeiro necessário definir uma constante de dissociação $K_{\text{dissoc.}}$, a partir da expressão:

$$K_{\text{dissoc}} = \frac{[\text{S1}][\text{S2}]}{[\text{S1-S2}]} \quad (\text{Eq.III.88})$$

sendo K_{assoc} o recíproco desta grandeza.

Considerando depois a mistura de S1, S2 e S1-S2, a densidade da solução (ρ) relaciona-se com as concentrações destas espécies de acordo com a equação III.89.

$$\rho = \frac{[\text{S2}]M_{\text{S2}} + [\text{S1}]M_{\text{S1}} + [\text{S1-S2}]M_{\text{S1-S2}}}{[\text{S2}]V_{\text{S2}} + [\text{S1}]V_{\text{S1}} + [\text{S1-S2}]V_{\text{S1-S2}}} \quad (\text{Eq.III.89})$$

onde [S2], [S1] e [S1-S2], M e V se referem à concentração, massa molecular e volume molar respectivamente de S2, S1 e S1-S2.

As concentrações [S2], [S1] e [S1-S2] estão também relacionadas com K_{dissoc} através das equações III.90, 91 e 92.

$$[\text{S2}] = \frac{-\left(K_{\text{dissoc.}} + \frac{\alpha}{V_{\text{S1}}} + \frac{\alpha}{V_{\text{S2}}} - \frac{1}{V_{\text{S2}}}\right) + \sqrt{\left(K_{\text{dissoc.}} + \frac{\alpha}{V_{\text{S1}}} + \frac{\alpha}{V_{\text{S2}}} - \frac{1}{V_{\text{S2}}}\right)^2 + 4\left[K_{\text{dissoc.}}\left(\frac{1}{V_{\text{S2}}} - \frac{\alpha}{V_{\text{S2}}}\right)\right]}}{2} \quad (\text{Eq.III.90})$$

$$[\text{S1}] = \frac{\alpha}{V_{\text{S1}}} - [\text{S1-S2}] \quad (\text{Eq.III.91}) \quad \text{e} \quad [\text{S1-S2}] = \frac{1-\alpha}{V_{\text{S2}}} - [\text{S2}] \quad (\text{Eq.III.92})$$

onde α é a fracção volúmica analítica de S1.

Os dados para a determinação da concentração efectiva dos componentes no *bulk* implicam a resolução destas equações por via iterativa e incluem o conhecimento de M_{S1} , M_{S2} , $M_{\text{S1-S2}}$, V_{S1} , V_{S2} e ρ (ou volume molar) da mistura para além da estimativa inicial para os valores de K_{dissoc} e $V_{\text{S1-S2}}$.

Neste modelo, tal como no de Bosch e Rosés, a propriedade medida é o produto das fracções molares dos componentes na esfera de solvatação pelo valor da propriedade considerando o componente como único:

$$Y = Y_{\text{S1}}x_{\text{S1}}^s + Y_{\text{S2}}x_{\text{S2}}^s + Y_{\text{S1-S2}}x_{\text{S1-S2}}^s \quad (\text{Eq.III.93})$$

Quando ocorre solvatação preferencial, ou seja, quando $m \neq 1$, a relação tem de incluir os parâmetros de solvatação preferencial e a expressão para o cálculo da propriedade é a equação III.94. A resolução desta equação tem de ser feita igualmente de forma iterativa.

$$Y = \frac{(x_{S_1}^{0,\text{Efectivo}})^m Y_{S_1} + f_{S_2/S_1} (x_{S_2}^{0,\text{Efectivo}})^m Y_{S_2} + f_{S_1-S_2/S_1} (x_{S_1-S_2}^{0,\text{Efectivo}})^m Y_{S_1-S_2}}{(x_{S_1}^{0,\text{Efectivo}})^m + f_{S_2/S_1} (x_{S_2}^{0,\text{Efectivo}})^m + f_{S_1-S_2/S_1} (x_{S_1-S_2}^{0,\text{Efectivo}})^m} \quad (\text{Eq.III.94})$$

É importante notar que este modelo desenvolvido por El Seoud foi apenas aplicado até ao momento a misturas de solvente orgânicos com água e utilizando sempre como propriedade medida a grandeza E_T .

Em resumo, pode dizer-se que os modelos de Bosch e Rosés, Skwierczynski e Connors, e El Seoud utilizam todas sondas solvatocrómicas para analisar o fenómeno da solvatação preferencial e têm pressupostos de partida semelhantes, a saber:

- a assumpção da ocorrência de formação de agregados ou “complexos” solvente-solvente na região cibotática e, nalguns casos, também no *bulk*;
- quando se considera a sua existência, os agregados do *bulk* são semelhantes ao que se formam na região cibotática;
- as interações sonda-solventes são de natureza mais fraca que as interações solvente-solvente;
- a presença das sondas não perturba as interações solvente-solvente.

Estes pressupostos são a pedra basilar mas também contêm em si a maior debilidade associada à aplicação das sondas solvatocrómicas ao fenómeno da solvatação preferencial, como adiante se discutirá.

Em termos históricos, o modelo original de Bosch e Rosés é o mais antigo, o de El Seoud o mais recente e o modelo com mais limitações é o de Skwierczynski e Connors dado que não consegue, como já foi referido, descrever os comportamentos sinérgicos observados em algumas misturas.

O modelo m de Bosch e Rosés diferencia-se do modelo de El Seoud pela não consideração nos cálculos dos agregados solvente-solvente que, segundo este autor, se podem formar também no *bulk*. Esta assumpção foi, no entanto, testada recentemente no seio do GER e ficou demonstrado que os resultados obtidos pelas duas abordagens, em termos dos padrões de interacção observados na região cibotática do soluto, são essencialmente os mesmos [93], pelo menos em misturas não aquosas.

Por seu turno, o modelo de El Seoud tem também alguns problemas associados. Com efeito, é necessário ter em conta que o modelo contabiliza as interações solvente-solvente a partir da densidade e embora a variação de volume possa ter origem na interação entre os constituintes da mistura, tal nem sempre é obrigatoriamente verdade, bastando para isso pensar, por exemplo, na ocupação de espaços vazios na estrutura dos solventes. Adicionalmente o modelo utiliza dois ajustes não lineares, o que de um ponto de vista matemático implica inevitavelmente um aumento na incerteza dos parâmetros derivados.

Como se referiu atrás, a questão da validade da utilização das sondas solvatocrómicas em estudos de solvatação preferencial é crítica, porque mais do que estudar o fenómeno para uma molécula-sonda, o que se procura é extrapolar o comportamento dessa sonda para outros solutos, que vejam assim as suas interações mimetizadas por essa sonda (ou, de preferência, por várias sondas). Refira-se neste campo os trabalhos continuados de Mancini *et al.* que correlacionaram os resultados obtidos para um conjunto de sondas com valores de $\log k$ para algumas reacções, e que utilizaram diferentes moléculas-sonda para garantir uma convergência de resultados e, portanto, uma maior credibilidade na interpretação desses mesmos resultados [29, 94-97]. Este aspecto é de facto fundamental, tal como foi aliás referido também por Marcus, que afirma que uma propriedade microscópica só deve ser considerada validada quando o seu comportamento puder ser descrito simultaneamente por diversas sondas-padrão [98-99]. Para que tal aconteça, é também essencial que a interação entre sonda e solvente ou agregados de solventes seja mais fraca que a interação solvente-solvente.

Em conclusão, ficou claramente evidenciada a multiplicidade de abordagens possíveis ao fenómeno da solvatação preferencial, algumas demasiado simplistas, outras muito complexas e de difícil aplicação.

Todos os modelos apresentados têm naturalmente pontos fortes e fracos e a avaliação de uns e outros realizada no decurso deste trabalho, levou-nos a optar pela aplicação do modelo de Bosch e Rosés aos nossos resultados experimentais. Esta escolha, resulta evidentemente da natureza dos dados disponíveis mas também da versatilidade, da facilidade de aplicação e, talvez mais importante, da eficaz avaliação da natureza físico-química e da possibilidade de quantificação do fenómeno de solvatação preferencial por parte deste modelo, o que pesou na sua eleição para o estudo do fenómeno de solvatação preferencial nas misturas alvo deste trabalho.

Bibliografia

1. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd ed.: Wiley-VCH, Weinheim 2003.
2. Ben-Naim, A.; Marcus, Y., Solvation Thermodynamics of Nonionic Solutes. *Journal of Chemical Physics*, **1984**, 81(4), 2016-2027.
3. Kalidas, C.; Hefter, G.; Marcus, Y., Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. *Chemical Reviews*, **2000**, 100(3), 819-852.
4. Hefter, G.; Marcus, Y.; Wagborne, W.E., Enthalpies and Entropies of Transfer of Electrolytes and Ions from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. *Chemical Reviews*, **2002**, 102(8), 2773-2835.
5. Marcus, Y., *Solvent Mixtures : Properties and Selective Solvation*, Marcel Dekker: New York, 2002.
6. Frank, H.S.; Wen, W.Y., Structural Aspects of Ion-Solvent Interaction in Aqueous Solutions - a Suggested Picture of Water Structure. *Discussions of the Faraday Society*, **1957**(24), 133-140.
7. Bagno, A.; Rastrelli, F.; Saielli, G., NMR Techniques for the Investigation of Solvation Phenomena and Non-Covalent Interactions. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **2005**, 47(1-2), 41-93.
8. Tomasi, J.; Persico, M., Molecular-Interactions in Solution - an Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. *Chemical Reviews*, **1994**, 94(7), 2027-2094.
9. Reiss, H.; Frisch, H.L.; Lebowitz, J.L., Statistical Mechanics of Rigid Spheres. *Journal of Chemical Physics*, **1959**, 31(2), 369-380.
10. Reiss, H.; Frisch, H.L.; Helfand, E.; Lebowitz, J.L., Aspects of the Statistical Thermodynamics of Real Fluids. *Journal of Chemical Physics*, **1960**, 32(1), 119-124.
11. Chandler, D.; Andersen, H.C., Optimized Cluster Expansions for Classical Fluids .2. Theory of Molecular Liquids. *Journal of Chemical Physics*, **1972**, 57(5), 1930-1937.
12. Hirata, F.; Pettitt, B.M.; Rossky, P.J., Application of an Extended Rism Equation to Dipolar and Quadrupolar Fluids. *Journal of Chemical Physics*, **1982**, 77(1), 509-520.
13. Bell, R.P., The Electrostatic Energy of Dipole Molecules in Different Media. *Transactions of the Faraday Society*, **1931**(27), 797-802.
14. Kirkwood, J.G., Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions. *The Journal of Chemical Physics*, **1934**, 2(7), 351-361.
15. Onsager, L., Electric Moments of Molecules in Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, **1936**, 58, 1486-1493.
16. Newton, M.D.; Ehrenson, S., Ab-Initio Studies on Structures and Energetics of Inner-Shell and Outer-Shell Hydrates of Proton and Hydroxide Ion. *Journal of the American Chemical Society*, **1971**, 93(20), 4971-4990.
17. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews*, **2005**, 105(8), 2999-3093.
18. Cramer, C.J.; Truhlar, D.G., Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics. *Chemical Reviews*, **1999**, 99(8), 2161-2200.
19. Orozco, M.; Luque, F.J., Theoretical Methods for the Description of the Solvent Effect in Biomolecular Systems. *Chemical Reviews*, **2000**, 100(11), 4187-4225.
20. Cramer, C.J.; Truhlar, D.G., A Universal Approach to Solvation Modeling. *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 41(6), 760-768.
21. Marcus, Y., Preferential Solvation .3. Binary Solvent Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1989**, 85, 381-388.

22. Bosch, E.; Rived, F.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .4. Preferential Solvation of Solvatochromic Indicators in Mixtures of 2-Methylpropan-2-ol with Hexane, Benzene, Propan-2-ol, Ethanol and Methanol. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1996**(10), 2177-2184.
23. Wu, Y.G.; Tabata, M.; Takamuku, T., Preferential Solvation in Aqueous-Organic Mixed Solvents Using Solvatochromic Indicators. *Journal of Solution Chemistry*, **2002**, 31(5), 381-395.
24. Costigan, A.; Feakins, D.; Mcstravick, I.; Oduinn, C.; Ryan, J.; Waghorne, W.E., Enthalpies of Transfer of Some Nonelectrolytes from Acetonitrile to Acetonitrile Methanol Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1991**, 87(15), 2443-2446.
25. Jamroz, D.; Stangret, J.; Lindgren, J., An Infrared Spectroscopic Study of the Preferential Solvation in Water Acetonitrile Mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, 115(14), 6165-6168.
26. Meade, M.; Hickey, K.; McCarthy, Y.; Waghorne, W.E.; Symons, M.R.; Rastogi, P.P., Solvation of Solutes with S=O or C=O Groups in the Methanol-Acetonitrile Solvent System: A Combined Calorimetric and Spectroscopic Study. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1997**, 93(4), 563-568.
27. Bagno, A.; Campulla, M.; Pirana, M.; Scorrano, G.; Stiz, S., Preferential Solvation of Organic Species in Binary Solvent Mixtures Probed by Intermolecular H-1 NOESY NMR Spectroscopy. *Chemistry-A European Journal*, **1999**, 5(4), 1291-1300.
28. Bagno, A., Probing the Solvation Shell of Organic Molecules by Intermolecular 1h Noesy. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15, 790-795.
29. Mancini, P.M.; Adam, C.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Solvatochromism in Binary Solvent Mixtures. Response Models to the Chemical Properties of Reference Probes. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2000**, 13(4), 221-231.
30. Ghoneim, N., Study of the Preferential Solvation of Some Betaine Dyes in Binary Solvent Mixtures. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2001**, 57(9), 1877-1884.
31. Laha, A.K.; Das, P.K.; Bagchi, S., Study of Preferential Solvation in Mixed Binary Solvent as a Function of Solvent Composition and Temperature by UV-Vis Spectroscopic Method. *Journal of Physical Chemistry A*, **2002**, 106(13), 3230-3234.
32. Herodes, K.; Koppel, J.; Reichardt, C.; Koppel, I.A., UV-Visible Spectroscopic Study of the Hydrophilic and Solvatochromic-4-[2,6-Diphenyl-4-(Pyridin-4-yl) Pyridinium-1-yl]-2,6-Bis(Pyridin-3-yl)Phenolate Betaine Dye in Eight Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2003**, 16(9), 626-632.
33. Bevilaqua, T.; da Silva, D.C.; Machado, V.G., Preferential Solvation of Brooker's Merocyanine in Binary Solvent Mixtures Composed of Formamides and Hydroxylic Solvents. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2004**, 60(4), 951-958.
34. Kovacs, H.; Laaksonen, A., Molecular-Dynamics Simulation and NMR-Study of Water Acetonitrile Mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, 113(15), 5596-5605.
35. Hawlicka, E.; Swiatlawojcik, D., Molecular-Dynamics Studies on the Structure of Methanol-Water Solutions of NaCl. *Chemical Physics*, **1995**, 195(1-3), 221-233.
36. Dahlberg, M.; Laaksonen, A., Preferential Solvation of Phenol in Binary Solvent Mixtures. A Molecular Dynamics Study. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, 110(6), 2253-2258.
37. Galera, S.; Lluch, J.M.; Oliva, A.; Bertrán, J., Preferential Solvation of Cl⁻ in Binary Equimolecular Water-Methanol Mixtures - a Monte-Carlo Simulation. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1992**, 88(24), 3537-3540.

38. Banerjee, D.; Laha, A.K.; Bagchi, S., Preferential Solvation in Mixed Binary Solvent. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1995**, 91(4), 631-636.
39. Frankel, L.S.; Langford, C.H., Nuclear Magnetic Resonance Techniques for Study of Preferential Solvation and Thermodynamics of Preferential Solvation. *Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74(6), 1376-1381.
40. Saboungi, M.L.; Blander, M., Activity-Coefficients of Dilute-Solutions of Lithium in Liquid Aluminum-Tin Alloys - Electromotive-Force Measurements and Interpretation. *Journal of the Electrochemical Society*, **1977**, 124(1), 6-13.
41. Nagy, O.B.; Muanda, M.W.; Nagy, J.B., Competitive Preferential Solvation Theory of Weak Molecular-Interactions. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1978**, 74, 2210-2228.
42. Covington, A.K.; Newman, K.E., Approaches to the Problems of Solvation in Pure Solvents and Preferential Solvation in Mixed-Solvents. *Pure and Applied Chemistry*, **1979**, 51(10), 2041-2058.
43. Langhals, H., Polarity of Binary-Liquid Mixtures. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **1982**, 21(10), 724-733.
44. Marcus, Y., A Quasi-Lattice Quasi-Chemical Theory of Preferential Solvation of Ions in Mixed-Solvents. *Australian Journal of Chemistry*, **1983**, 36(9), 1719-1731.
45. Suppan, P., Local Polarity of Solvent Mixtures in the Field of Electronically Excited Molecules and Exciplexes. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1987**, 83, 495-509.
46. Dawber, J.G.; Ward, J.; Williams, R.A., A Study in Preferential Solvation Using a Solvatochromic Pyridinium Betaine and Its Relationship with Reaction-Rates in Mixed-Solvents. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1988**, 84, 713-727.
47. Ben-Naim, A., Preferential Solvation in 2-Component Systems. *Journal of Physical Chemistry*, **1989**, 93(9), 3809-3813.
48. Ben-Naim, A., Preferential Solvation in 2-Component and in 3-Component Systems. *Pure and Applied Chemistry*, **1990**, 62(1), 25-34.
49. Chatterjee, P.; Bagchi, S., Preferential Solvation of a Dipolar Solute in Mixed Binary Solvent - a Study by UV-Visible Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95(8), 3311-3314.
50. Bosch, E.; Rosés, M., Relationships between E_T Polarity and Composition in Binary Solvent Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1992**, 88(24), 3541-3546.
51. Skwierczynski, R.D.; Connors, K.A., Solvent Effects on Chemical Processes. Part 7. Quantitative Description of the Composition Dependence of the Solvent Polarity Measure $E_T(30)$ in Binary Aqueous-Organic Solvent Mixtures. *Journal Chemical Society Perkin Trans. 2*, **1994**, 467-472.
52. Soroka, J.A.; Soroka, K.B., Solvatochromism of Dyes .3. Solvatochromism of Merocyanines in Some Binary Mixtures of Solvents. SA-SAB-SB, a New Model of Solvatochromism. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1997**, 10(9), 647-661.
53. Tada, E.B.; Silva, P.L.; El Seoud, O.A., Thermo-Solvatochromism of Betaine Dyes in Aqueous Alcohols: Explicit Consideration of the Water-Alcohol Complex. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2003**, 16(10), 691-699.
54. Ventura, M.C.M.M., *Caracterização Estática e Reaccional de Misturas Binárias Álcool/Álcool e Álcool/Alcoxiálcool*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
55. Chatterjee, P.; Bagchi, S., Study of Preferential Solvation in Mixed Binary Solvents by Ultraviolet Visible Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1990**, 86(10), 1785-1789.

56. Chatterjee, P.; Bagchi, S., Preferential Solvation in Mixed Binary Solvents by Ultraviolet-Visible Spectroscopy - N-Ethyl-4-Cyanopyridinium Iodide in Alcohol Acetone Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1991**, 87(4), 587-589.
57. Acree, W.E.; Tucker, S.A.; Wilkins, D.C., Spectrochemical Investigations of Preferential Solvation - Fluorescence Emission Behavior of Select Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Solute Probes Dissolved in Mixed-Solvents. *Journal of Physical Chemistry*, **1993**, 97(43), 11199-11203.
58. Laha, A.K.; Das, P.K.; Banerjee, D.; Bagchi, S., UV-Vis Spectroscopic Study of Preferential Solvation in Mixed Binary Solvents at Various Temperatures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1996**, 92(9), 1499-1502.
59. Acree, W.E.; Zvaigzne, A.I.; Tucker, S.A., Comments on the Competitive Preferential Solvation Theory. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1990**, 86(2), 307-309.
60. Acree, W.E.; Bertrand, G.L., Thermochemical Investigations of Nearly Ideal Binary Solvents .3. Solubility in Systems of Nonspecific Interactions. *Journal of Physical Chemistry*, **1977**, 81(12), 1170-1173.
61. Acree, W.E.; Bertrand, G.L., Thermochemical Investigations of Nearly Ideal Binary Solvents .4. Gas-Liquid Partition-Coefficients in Complexing and Noncomplexing Systems. *Journal of Physical Chemistry*, **1979**, 83(18), 2355-2358.
62. Lurf, C.; Suppan, P., Hydrogen-Bonding and Dielectric Effects in Solvatochromic Shifts. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1992**, 88(7), 963-969.
63. Marcus, Y., Preferential Solvation of Ions in Mixed-Solvents .2. The Solvent Composition near the Ion. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1988**, 84, 1465-1473.
64. Shulgin, I.L.; Ruckenstein, E., The Kirkwood-Buff Theory of Solutions and the Local Composition of Liquid Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110(25), 12707-12713.
65. Matteoli, E.; Lepori, L., Solute Solute Interactions in Water .2. An Analysis through the Kirkwood-Buff Integrals for 14 Organic Solutes. *Journal of Chemical Physics*, **1984**, 80(6), 2856-2863.
66. Blandamer, M.J.; Blundell, N.J.; Burgess, J.; Cowles, H.J.; Horn, I.M., An Inverse Kirkwood-Buff Treatment of the Thermodynamic Properties of DmsO Water Mixtures and Cyanomethane Water Binary-Liquid Mixtures at 298.2 K. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1990**, 86(2), 277-281.
67. Marcus, Y., Preferential Solvation in Mixed Solvents X. Completely Miscible Aqueous Co-Solvent Binary Mixtures at 298.15 K. *Monatshefte Fur Chemie*, **2001**, 132(11), 1387-1411.
68. Marcus, Y., Preferential Solvation in Mixed Solvents. 12. Aqueous Glycols. *Journal of Molecular Liquids*, **2003**, 107(1-3), 109-126.
69. Marcus, Y., Preferential Solvation of Ions in Mixed-Solvents .4. Comparison of the Kirkwood Buff and Quasi-Lattice Quasi-Chemical Approaches. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1989**, 85, 3019-3032.
70. Covington, A.K.; Lilley, T.H.; Newman, K.E.; Porthouse, G.A., Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Preferential Solvation .1. Hydrogen-Peroxide + Water. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1973**, 69(5), 963-972.
71. Covington, A.K.; Newman, K.E.; Lilley, T.H., Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Preferential Solvation .2. Thermodynamic Treatment and Application to Methanol + Water Solvents. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1973**, 69(5), 973-983.
72. Covington, A.K.; Lantzke, I.R.; Thain, J.M., Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Preferential Solvation .3. Thermodynamic Treatment Involving

- Change of Solvation Number, and Application to Dimethyl Sulfoxide-Containing Solvents. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1974**, 70, 1869-1878.
73. Covington, A.K.; Thain, J.M., Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Preferential Solvation .4. Thermodynamic Treatment Involving Non-Statistical Distribution of Solvated Species. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1974**, 70, 1879-1887.
74. Covington, A.K.; Dunn, M., Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Preferential Solvation .6. Application of Blander Coordinated Cluster Theory to the Methanol Water Solvent System. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1989**, 85, 2827-2834.
75. Covington, A.K.; Dunn, M., Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Preferential Solvation .7. Sodium-Iodide in Ethylene-Glycol Acetonitrile and in Propylene-Glycol Acetonitrile Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1989**, 85, 2835-2846.
76. Ray, N.; Pramanik, R.; Das, P.K.; Bagchi, S., UV Visible Spectroscopic Study of Solvation of 2,6-Diphenyl-4(2,4,6-Triphenyl-1-Pyridino)Phenolate in Ternary Solvent Mixtures. *Chemical Physics Letters*, **2001**, 341(3-4), 255-262.
77. Ray, N.; Bagchi, S., UV-Vis Spectroscopic Study of Solvation in the Ternary Mixture Methanol Plus Ethanol Plus Acetone. *Chemical Physics Letters*, **2002**, 364(5-6), 621-627.
78. Ray, N.; Bagchi, S., Fluorimetric Study of Solvation in Ternary Solvent Mixtures. Ketocyanine Dye in Ethanol Plus Benzene Plus Water and Ethanol Plus Benzene Plus Acetone. *Journal of Molecular Liquids*, **2004**, 111(1-3), 19-24.
79. Ray, N.; Bagchi, S., Use of a Solvatochromic Probe for Study of Solvation in Ternary Solvent Mixture. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, 109(1), 142-147.
80. Maitra, A.; Bagchi, S., Electronic Spectroscopic Study of Solvation of a Ketocyanine Dye in Ternary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112(32), 9847-9852.
81. Maitra, A.; Bagchi, S., UV-Visible Spectroscopic Study of Solvation in Ternary Solvent Mixtures: Ketocyanine Dye in Methanol Plus Acetone Plus Water and Methanol Plus Acetone Plus Benzene. *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112(7), 2056-2062.
82. Acree, W.E.; Powell, J.R.; Tucker, S.A., Comments Concerning Solvent Effects on Chemical Processes .7. Quantitative Description of the Composition Dependence of the Solvent Polarity Measure $E_T(30)$ in Binary Aqueous-Organic Solvent Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1995**(3), 529-531.
83. Rosés, M.; Buhvestov, U.; Ràfols, C.; Rived, F.; Bosch, E., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .6. A Quantitative Measurement of the Enhancement of the Water Structure in 2-Methylpropan-2-ol-Water and Propan-2-ol-Water Mixtures by Solvatochromic Indicators. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1997**(7), 1341-1348.
84. Rosés, M.; Ortega, J.; Bosch, E., Variation of $E_T(30)$ Polarity and the Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters with Composition in Alcohol-Alcohol Mixtures. *Journal of Solution Chemistry*, **1995**, 24(1), 51-63.
85. Bosch, E.; Rosés, M.; Herodes, K.; Koppel, I.; Leito, I.; Koppel, I.; Taal, V., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .2. Effect of Temperature on the $E_T(30)$ Polarity Parameter of Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Hydrogen Bond Donor Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1996**, 9(6), 403-410.
86. Ortega, J.; Ràfols, C.; Bosch, E.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .3. The $E_T(30)$ Polarity of Binary

- Mixtures of Hydroxylic Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1996**(7), 1497-1503.
87. Buhvestov, U.; Rived, F.; Ràfols, C.; Bosch, E.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 7. Comparison of the Enhancement of the Water Structure in Alcohol-Water Mixtures Measured by Solvatochromic Indicators. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1998**, 11(3), 185-192.
 88. Herodes, K.; Leito, I.; Koppel, I.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 8. The $E_T(30)$ Polarity of Binary Mixtures of Formamides with Hydroxylic Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(2), 109-115.
 89. Leitão, R.E.; Martins, F.; Ventura, M.C.; Nunes, N., Structural Characterization of the Ternary Solvent Mixture Methanol-Acetonitrile-1-Propanol. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15(9), 623-630.
 90. Tada, E.B.; Silva, P.L.; El Seoud, O.A., Thermo-Solvatochromism of Zwitterionic Probes in Aqueous Alcohols: Effects of the Properties of the Probe and the Alcohol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5(24), 5378-5385.
 91. Bevilaqua, T.; Goncalves, T.F.; Venturini, C.D.G.; Machado, V.G., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in the Preferential Solvation of 4-[4-(Dimethylamino)Styryl]-1-Methylpyridinium Iodide in 24 Binary Solvent Mixtures. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2006**, 65(3-4), 535-542.
 92. El Seoud, O.A., Solvation in Pure and Mixed Solvents: Some Recent Developments. *Pure and Applied Chemistry*, **2007**, 79(6), 1135-1151.
 93. Nunes, N.; Ventura, C.; Martins, F.; Leitão, R.E., Modeling Preferential Solvation in Ternary Solvent Systems. *Journal of Physical Chemistry B*, **2009**, 113(10), 3071-3079.
 94. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Vottero, L.R., Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions .7. Determination of the Empirical Polarity Parameter $E-T(30)$ for Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Co-Solvent (Chloroform or Dichloromethane) Mixtures. Kinetics of the Reactions of Halonitrobenzenes with Aliphatic Amines. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1997**, 10(11), 849-860.
 95. Mancini, P.M.; Terenzani, A.; Adam, C.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Characterization of Solvent Mixtures: Preferential Solvation of Chemical Probes in Binary Solvent Mixtures of Polar Hydrogen-Bond Acceptor Solvents with Polychlorinated Co-Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(9), 713-724.
 96. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Vottero, L.R., Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. Part 9. Special Kinetic Synergistic Behavior in Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(6), 430-440.
 97. Mancini, P.M.; Fortunato, G.; Adam, C.; Vottero, L.R.; Terenzani, A.J., Specific and Non-Specific Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution. Kinetics of the Reaction of 1-Fluoro-2,6-Dinitrobenzene and Homopiperidine in Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15(5), 258-269.
 98. Migron, Y.; Marcus, Y., Polarity and Hydrogen-Bonding Ability of Some Binary Aqueous Organic Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1991**, 87(9), 1339-1343.
 99. Marcus, Y., Use of Chemical Probes for the Characterization of Solvent Mixtures .1. Completely Nonaqueous Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1994**(5), 1015-1021.

Capítulo IV

**Solvólise de halogenetos
de alquilo terciários**

IV.1. Teoria do Estado de Transição

O denominado efeito de solvente tem sido apresentando ao longo deste trabalho nas suas variadas manifestações. Este capítulo focar-se-á no efeito do solvente sobre as constantes de velocidade de reacções, em particular de reacções de solvólise de halogenetos de alquilo terciários. O efeito do solvente sobre as constantes de velocidade foi o que, em termos históricos, mais atenção despertou para o papel fundamental que o solvente desempenha nos sistemas químicos em solução, bastando notar que as primeiras referências históricas a este assunto remontam aos trabalhos de Berthelot e Saint Giles em 1862 e de Menschutkin em 1890 [1].

A teoria mais difundida para o estudo do comportamento cinético-mecanístico de sistemas químicos em solução é a Teoria do Estado de Transição ou Teoria do Complexo Activado [2-4]. Esta teoria, idealizada em 1935 de modo independente por Eyring nos EUA [5], e Polanyi e Evans no Reino Unido [6], permitiu relacionar parâmetros cinéticos com grandezas termodinâmicas, e conseqüentemente também com o efeito de solvente.

Para o cálculo da energia de activação estes autores desenvolveram o conceito de superfície de energia potencial. Conceptualmente, a forma simplificada de visualizar o modelo subjacente a esta teoria é através de um perfil de energia potencial cujo andamento em função da coordenada reaccional (que traduz uma variação estrutural) apresenta um máximo energético, correspondente à estrutura do complexo activado (*vd.* figura IV.1).

A descrição pormenorizada desta teoria pode ser encontrada noutros trabalhos [7-10] não se justificando no contexto desta dissertação mais do que uma abordagem sumária da mesma.

Esta teoria baseia-se nos seguintes pressupostos:

- o complexo activado está num equilíbrio termodinâmico (ou quasi-equilíbrio) com as moléculas reagentes;
- existe uma distribuição de Maxwell-Boltzmann para as espécies no estado inicial e de transição;
- ocorre uma probabilidade elevada das espécies que atingem a configuração do do complexo activado poderem converter-se em produtos;
- há possibilidade de calcular a velocidade desta conversão em função da concentração de espécies no estado de transição;

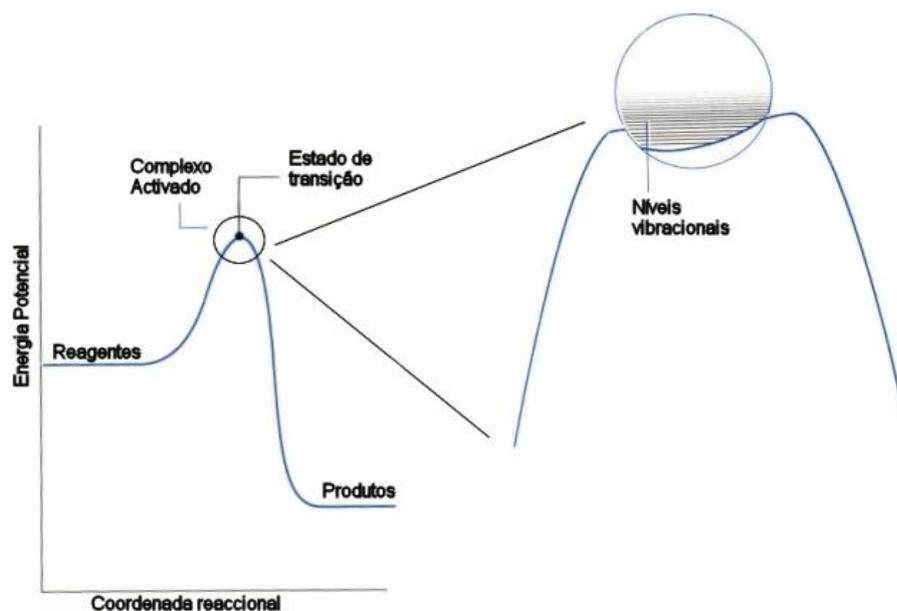
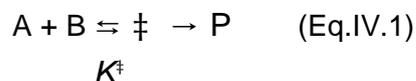


Figura IV.1: Perfil reaccional, com o pormenor do estado energético relativo ao complexo activado (estado de transição) e respectivos níveis vibracionais, adaptado de [2].

O estado de transição corresponde a um máximo de energia potencial, num percurso de energia mínimo, ao qual está associado uma determinada estrutura ou arranjo molecular (complexo activado) de natureza intrinsecamente instável.

As regras da mecânica quântica impossibilitam que este complexo possa ser “observado” directamente porque a “população” neste estado é zero, no entanto técnicas espectroscópicas que utilizam laser pulsados da ordem dos 10 femto-segundos permitem chegar próximo da escala de tempo destes processos, permitindo “ver” até os movimentos vibracionais da quebra de uma ligação química. Esta nova área da Química denominada femtoquímica foi desenvolvida, entre outros, por Zewail [11], o que lhe valeu o prémio Nobel da Química em 1999, por ter permitido sondar a estrutura molecular até próximo do estado de transição. Nesta técnica, as substâncias são injectadas numa câmara em vácuo e um laser injecta dois pulsos: um primeiro (*pump pulse*), que excita as moléculas a um estado energético mais elevado e um pulso mais fraco (*probe pulse*) com um comprimento de onda escolhido para detectar as moléculas originais ou formas alteradas destas. A absorção pode ser usada para medir a abundância de cada espécie, e a variação do intervalo tempo entre os dois pulsos (via espelhos) permite verificar qual a velocidade da transformação.

Partindo da hipótese da formação de um pseudo-equilíbrio entre os reagentes (A e B) e o e o complexo activado (\ddagger), ao qual está associada a respectiva pseudo-constante, expressa em termos de concentração, do pseudo-equilíbrio (K^\ddagger), é possível escrever a reacção para a formação de um produto P, traduzida pela expressão IV.1:



A pseudo-constante do pseudo-equilíbrio pode ser então definida através da relação:

$$K^\ddagger = \frac{Q_\ddagger}{Q_A Q_B} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}} = \frac{a_\ddagger}{a_A a_B} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \quad (\text{Eq.IV.2})$$

onde a_i , γ_i e Q_i representam, respectivamente, as actividades, coeficientes de actividade e funções de partição do complexo activado (\ddagger) e dos reagentes A e B, e ΔE_0 é a energia de activação do processo no zero absoluto ($\Delta E_0 = E_0(\ddagger) - E_0(A) - E_0(B)$).

A equação de Eyring ou equação de Eyring-Polanyi é a equação fundamental desta teoria derivada com base nos pressupostos enunciados, e pode ser expressa por:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (\text{Eq. IV.3})$$

onde k é a constante de velocidade, κ é o coeficiente de transmissão, medida da probabilidade do sistema atravessar a barreira de energia potencial, $k_B T/h$ o factor de frequência universal (k_B - constante de Boltzmann, h - constante de Planck e T - temperatura absoluta) e K^\ddagger tem o mesmo significado que anteriormente.

O cálculo teórico de k é porém muito difícil porque implica o conhecimento das funções de partição de reagentes e complexos activados, o que só é possível em alguns casos mais simples e desde que se admita um modelo para o processo de activação. Para ultrapassar esta impossibilidade, é necessário obter k por via experimental e, admitindo a validade dos pressupostos atrás referidos, é possível, através da Teoria do Estado de Transição, e tomando K^\ddagger da equação IV.2 como uma verdadeira constante de equilíbrio, estabelecer uma relação entre os dados cinéticos e termodinâmicos, através das seguintes expressões:

$$\Delta^\ddagger G = -RT \ln K^\ddagger \quad (\text{Eq.IV.4A})$$

$$K^\ddagger = e^{\frac{-\Delta^\ddagger G}{RT}} \quad (\text{Eq.IV.5A})$$

$$\Delta^\ddagger G = -RT \ln \left(\frac{hk}{\kappa k_B T} \right)_P \quad (\text{Eq.IV.4B})$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta^\ddagger G}{RT}} \quad (\text{Eq.IV.5B})$$

onde $\Delta^\ddagger G$ é a variação da energia de Gibbs relativa ao processo de activação, isto é, relativa ao processo de formação do complexo activado. Estabelecida esta relação, é também possível derivar as restantes grandezas termodinâmicas de activação, nomeadamente a variação da entalpia de activação ($\Delta^\ddagger H$) e a variação da entropia de activação ($\Delta^\ddagger S$), sabendo que:

$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S \quad (\text{Eq.IV.6})$$

e re-escrever a equação IV.5B na forma:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S}{R}} e^{\frac{-\Delta^\ddagger H}{RT}} \quad (\text{Eq.IV.7})$$

As funções termodinâmicas de activação referidas, bem como a capacidade calorífica de activação ($\Delta^\ddagger C_p$) podem ser assim calculadas a partir das seguintes expressões:

$$\Delta^\ddagger S = - \left(\frac{\delta \Delta^\ddagger G}{\delta T} \right)_P = R \ln \left(\frac{h}{k_B} \right) + R \left[\frac{\delta [T \ln(k/T)]}{\delta T} \right] \quad (\text{Eq. IV.8})$$

$$\Delta^\ddagger H = - \left[\frac{\delta (\Delta^\ddagger G/T)}{\delta (1/T)} \right]_P = -R \ln \left[\frac{\delta \ln(k/T)}{\delta (1/T)} \right]_P = RT^2 \ln \left[\frac{\delta \ln(k/T)}{\delta T} \right]_P \quad (\text{Eq. IV.9})$$

$$\Delta^\ddagger C_p = \left(\frac{\delta \Delta^\ddagger H}{\delta T} \right)_P \quad (\text{Eq. IV.10})$$

É importante mencionar que os parâmetros de activação não são todos igualmente informativos e nem todos são obtidos com a mesma exactidão. Por norma quanto maior o rigor associado ao parâmetro, menor informação se retira do mesmo. Por exemplo, a energia de Gibbs de activação, obtida com um grau de exactidão elevado por ser directamente obtida a partir de k , não permite em geral, de *per si*, obter informações muito discriminativas dos estados inicial e de transição, uma vez que as correspondentes variações entálpicas e entrópicas tendem a compensar-se. Os outros parâmetros de activação como a entalpia de activação que é uma medida dos efeitos energéticos envolvidos na quebra e formação de ligações soluto-soluto, soluto-solvente ou solvente-solvente, e no estiramento e contracção de ligações no próprio soluto e a entropia de activação que contabiliza as contribuições relativas aos vários movimentos inter- e intramoleculares são mais ou menos discriminativas/informativas consoante o sistema em estudo. A capacidade calorífica de activação reflecte o efeito da temperatura sobre os tipos de interacções contemplados pela função entálpica, sendo uma função complexa, a que se obtém com maior incerteza, e deve ser analisada de forma judiciosa [9]. Uma análise profunda de cada um destes parâmetros não é aqui realizada por estar evidentemente fora do âmbito deste trabalho.

O efeito de solvente sobre a reactividade química é facilmente inteligível através da Teoria do Estado de Transição. Se considerarmos o perfil energético de uma reacção, podemos observar a influência do solvente na variação da energia de Gibbs da reacção, e em particular da energia de Gibbs de activação, já que uma maior ou menor estabilização do estado de transição por acção do solvente faz diminuir ou aumentar esta barreira (*vd.* figura IV.2). Esta influência pode ser de tal ordem que a mudança de solvente pode inclusivamente fazer variar os produtos ou o rácio de produtos, que também são mais ou menos estabilizados consoante o solvente. Também a estabilização dos reagentes por parte do solvente pode afectar as energias de Gibbs de activação e de reacção.

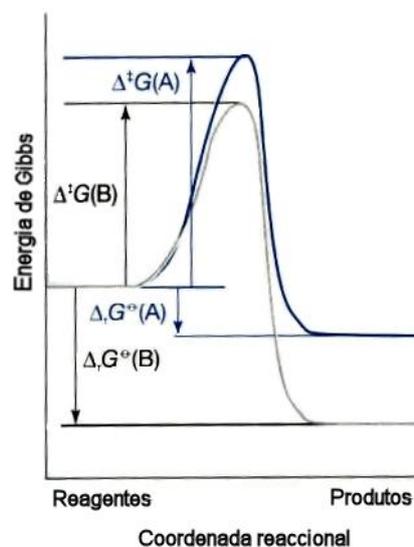


Figura IV.2: Perfil energético de uma reação em dois solventes diferentes A e B, adaptado de [2].

É importante referir que apesar da versatilidade da Teoria do Estado de Transição, estudos mecanísticos nela baseados apresentam algumas limitações. Um dos problemas é a extrema exactidão e precisão com que os dados cinéticos devem ser obtidos, uma vez que pequenos erros associados a estes dados se podem repercutir em erros muito maiores nas funções termodinâmicas de activação deles derivadas. O outro problema na análise das funções termodinâmicas de activação, é que as mesmas por se reportarem à variação entre o estado inicial e o estado de transição, não conseguem, por si, identificar se as razões da variação se devem à influência do solvente sobre o estado inicial, sobre o estado de transição ou sobre ambos.

Uma das formas de obviar a esta limitação é a utilização de funções termodinâmicas de transferência, funções já anteriormente referidas no terceiro capítulo deste trabalho, e que permitem precisamente dissecar o efeito de solvente sobre o processo de activação nas suas contribuições relativas ao estado inicial e ao estado de transição.

Pode definir-se função de transferência como a diferença entre o valor da função termodinâmica que caracteriza um processo físico-químico (de reacção, de activação, *etc.*) ou uma espécie molecular (reagentes, complexo activado, *etc.*) em duas situações distintas que diferem apenas de uma característica interna do sistema cujo efeito se pretende estudar, por exemplo solvente, substituinte *etc.*. Na figura IV.3 apresenta-se um esquema ilustrativo das funções de transferência entre dois “estados” diferentes:

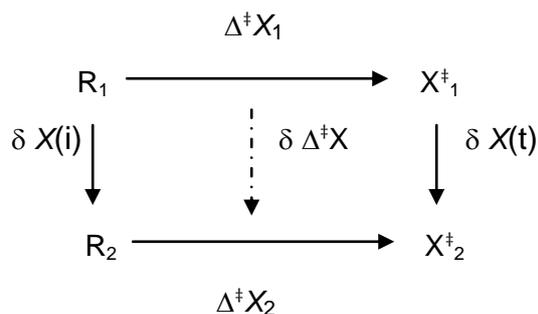


Figura IV.3: Esquema representando as funções de transferência entre dois “estados” diferentes.

onde R e X representam, respectivamente, os reagentes e complexos ativado, $\Delta^\ddagger X$ o valor das funções termodinâmicas de ativação, os índices 1 e 2 duas condições de variável interna (dois solventes diferentes, por exemplo) e $\delta X(i)$, $\delta X(t)$ e $\delta \Delta^\ddagger X$ são as funções termodinâmicas de transferência respectivamente relativas ao estado inicial, ao estado de transição e ao processo de ativação. As funções de transferência podem relacionar-se por via do ciclo representado, através da equação IV.11.

$$\delta X(t) = \delta X(i) + \Delta^\ddagger X_2 - \Delta^\ddagger X_1 = \delta X(i) + \delta \Delta^\ddagger X \quad (\text{Eq.IV.11})$$

e portanto $\delta X(t)$ depende do conhecimento de $\delta X(i)$, uma vez que $\delta \Delta^\ddagger X$ é passível de ser determinado experimentalmente a partir de dados cinéticos. No caso concreto da energia de Gibbs de transferência, δG_i , esta pode ser calculada por via da relação IV.12:

$$\delta G_i = RT \ln \left(\frac{\gamma_j^\infty}{\gamma_s^\infty} \right) \quad (\text{Eq.IV.12})$$

onde o subscrito j se refere ao solvente escolhido, S ao solvente de referência e γ^∞ é o coeficiente de actividade do soluto a diluição infinita. Estes coeficientes de actividade podem ser calculados experimentalmente, por exemplo, através de medidas de pressão de vapor ou por via teórica recorrendo a métodos de contribuição de grupos, como por exemplo o método UNIFAC [12-13].

Outra estratégia possível para a dissecação dos efeitos de solvente é a aplicação de equações multiparamétricas de correlação, usando por exemplo parâmetros empíricos de solvente, metodologia que será desenvolvida em detalhe no capítulo seguinte.

Embora esteja fora do âmbito deste trabalho a caracterização do complexo activado, é importante ainda mencionar o método unificador de Abraham [14], um dos mais eficazes na avaliação do efeito de solvente, aliás já aplicado às reacções de solvólise de halogenetos de alquilo [15-17] e outras [18-19].

Como o seu próprio nome sugere, este método surge da aplicação conjunta das duas metodologias referidas: o método das funções termodinâmicas de transferência e as análises de correlação. O nível de interpretação que se atinge é potencialmente muito mais elevado porque combina dois tipos de informação diferentes:

- a decomposição do efeito de solvente sobre uma função termodinâmica de activação (geralmente $\Delta^\ddagger G$) nas suas contribuições relativas ao estado inicial e ao estado de transição, e a sua comparação com funções para solutos-modelo, obtida por via do método das funções termodinâmicas de transferência;

- a informação sobre a natureza dos mecanismos de interacção soluto-solvente-solvente dominantes sobre o processo de activação, estando os efeitos (específicos, não específicos) discriminados nos coeficientes de cada um dos parâmetros da equação multiparamétrica.

Da aplicação das equações multiparamétricas de correlação às funções de transferência resulta que é possível dissecar o efeito total do solvente nas suas contribuições parcelares quer para reagentes quer para complexos activados, inferir sobre o tipo de interacções preferenciais em cada um dos casos e comparar a informação obtida para o complexo activado com a relativa a um soluto modelo.

IV.2. Algumas considerações sobre a reactividade dos halogenetos de alquilo terciários

Os estudos de reactividade dos halogenetos de alquilo terciários revestem-se desde há muito tempo de elevado interesse para a comunidade dos Químicos-Físicos Orgânicos tendo-se iniciado nos anos 30 do século passado com os importantes trabalhos de Ingold [20] e estendido até aos dias de hoje. A razão deste interesse deve-se em grande medida ao facto da reactividade destes compostos apresentar uma enorme sensibilidade ao efeito de solvente, bastando para isso recordar que a heterólise do *t*-BuCl varia 14 ordens de grandeza quando se muda de hexano para água. Não é assim difícil entender que, por exemplo, os dados do *t*-BuCl tenham sido utilizados por Grunwald e Winstein para estabelecer uma nova escala de medida do poder ionizante de solvente, o parâmetro *Y* (vd. capítulo II).

Embora a reacção dos halogenetos de alquilo terciários em solventes orgânicos seja caracterizada por vários passos reaccionais [9, 21-22], do ponto de vista do estudo do efeito de solvente, vamos centrar a nossa atenção apenas na etapa solvolítica que ocorre em dois passos. Num primeiro dá-se a heterólise do substrato e num segundo podem ocorrer dois mecanismos distintos:

i - eliminação (E1) em solventes apróticos; ii - substituição (S_N1) (com alguma percentagem de eliminação) em solventes hidroxílicos [23] (vd. Figura IV.4)

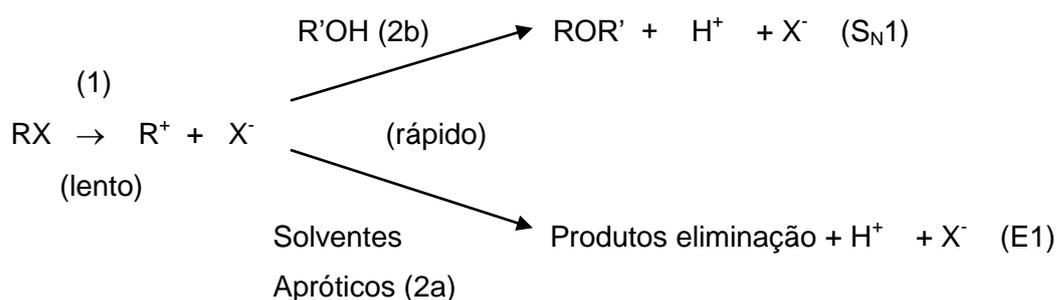


Figura IV.4: Esquema mecanístico da etapa solvolítica em reacções de halogeneto de alquilo terciários [23].

Independentemente do tipo de mecanismo do passo 2, é normalmente aceite pela comunidade científica que as reacções dos halogenetos de alquilo terciários em solução prosseguem através de um passo comum de ionização unimolecular, determinante da velocidade da reacção [23-25].

Foram vários os autores que se debruçaram sobre a solvólise destas reacções, tendo Hughes e Ingold [24] postulado a formação de um carbocatião como intermediário na primeira etapa. O modelo proposto originalmente por Winstein *et al.* [26] e ainda hoje genericamente aceite, preconiza a formação de vários pares iónicos, nomeadamente o par iónico de contacto (CIP) e o par iónico separado por solvente (SSIP) (vd. figura IV.5).

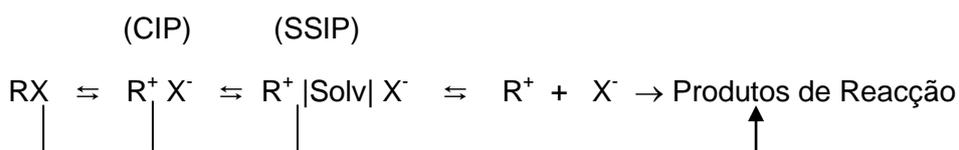


Figura IV.5: Mecanismo de par iónico

Este modelo permite olhar para o processo de ionização de uma forma nova, podendo o produto final da reacção provir de diferentes “intermediários reaccionais”.

Quando se forma um par iónico de contacto (CIP), o mesmo encontra-se numa única esfera de solvatação (estrutura que se forma logo após a ionização), e dependendo da sua estabilidade, o catião envolvido, pode evoluir para uma estrutura de par iónico separado por solvente (maior estabilidade catiónica), ou originar produtos que apresentam, quando ocorre substituição, inversão total de configuração, devido ao impedimento estereoquímico do halogeneto ao ataque frontal do nucleófilo [27].

No caso da estrutura do par iónico separado por solvente ou já completamente separado, caso ocorra uma substituição, o rácio de produtos com e sem inversão de configuração será equi-proporcional porque a aproximação do nucleófilo ocorre com igual probabilidade por ambos os lados do carbocatião.

A eliminação que ocorre principalmente nos solventes apróticos, a partir das estruturas de par iónico de contacto e de par iónico separado por solvente, é devida à menor capacidade dos solventes apróticos em estabilizar o desenvolvimento de carga [28].

É importante referir que apesar de ser mais comum o perfil energético que envolve uma ionização lenta do substrato seguida de uma captura rápida do carbocatião pelo solvente, existem substratos secundários (por exemplo, derivados do benzihidrido) em que a solvólise segue via um passo de ionização rápida, seguido de uma captura mais lenta do carbocatião pelo solvente [29].

Assim, sobre as reacções dos halogenetos de alquilo terciários pode afirmar-se que:

- são caracterizadas exclusivamente por reacções de substituição nucleofílica (ou, em menor escala, eliminação) unimolecular (conforme o solvente e as condições reaccionais);
- o passo determinante é a heterólise do substrato seguida da formação de um ou mais pares iónicos.

Uma proposta mecanística geral para todos os substratos e tipos de solventes não é passível de ser estabelecida, tendo no entanto sido propostos mecanismos específicos para determinados substratos e grupo de solventes, como é o caso dos referidos nos trabalhos de Gonçalves, Martins e Simões [9].

IV.3. Parâmetros condicionantes da reactividade

IV.3.1. Efeito de solvente

São várias as propriedades do solvente que condicionam a reactividade dos halogenetos de alquilo. A sua polaridade e electrofilicidade são as que mais afectam o seu poder ionizante, e o seu papel é facilmente entendido.

O aumento da polaridade do solvente, como atrás se enunciou, aumenta a estabilidade da estrutura de transição (próxima em estrutura do intermediário catiónico – postulado de Hammond¹⁸) e consequentemente a velocidade reaccional; a solvatação electrofílica do grupo abandonante que transporta carga electrónica está directamente ligada à heterólise, e logo o seu aumento aumenta também a velocidade da reacção[1, 30].

A hipótese mecanística de Winstein *et al.* permite analisar o efeito de solvente para as primeiras etapas do mecanismo de par iónico (vd. figura IV.6).

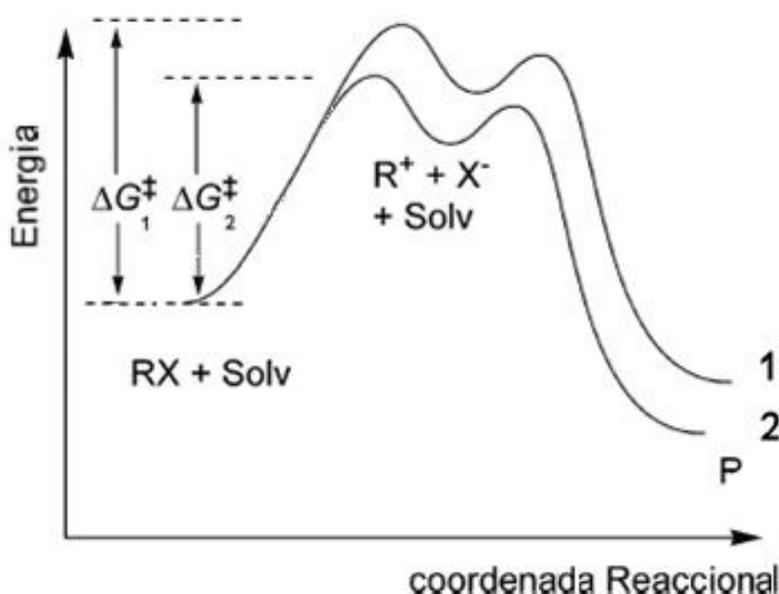


Figura IV.6: Perfil energético para a ionização de RX em solventes menos (1) e mais (2) polares, adaptado de [31].

Da análise dos perfis energéticos da figura IV.6, é facilmente perceptível a influência que um factor como a polaridade tem na reactividade dos halogenetos de alquilo terciários. Assim, na curva 2, que corresponde à intervenção de um solvente

¹⁸ Este postulado afirma que a estrutura do estado de transição se assemelha à espécie mais próxima em termos de energia de Gibbs.

mais polar, o complexo activado é caracterizado por uma barreira energética mais baixa, em consequência da estabilização por parte do solvente das cargas parciais que se desenvolvem no substrato durante o processo de activação. Da mesma forma, o “intermediário” formado que é o par iónico separado por solvente é também mais estabilizado neste meio mais polar.

O efeito de solvente pode manifestar-se também através da variação do tamanho e forma dos substratos, podendo este perturbar o solvente de diferentes formas. Desde substratos que passam por estados de transição planares, diminuindo o seu volume e sofrendo efeito de electrostrição (reorganização do solvente em torno do intermediário), até à maior quebra de ligações solvente-solvente na etapa de solvatação com formação de novos vazios na estrutura do solvente com possível influência na etapa reaccional [28, 32] .

IV.3.2. Estabilidade catiónica

Não é só o solvente que afecta a velocidade das reacções de solvólise, mas também a estrutura do halogeneto de alquilo terciário. Para além do tipo de halogeneto presente no substrato (que quanto melhor se comportar como base fraca, melhor grupo de saída se torna), existe ainda a questão do carbocatião formado. De facto, a facilidade da formação do carbocatião é tanto maior quanto maior for a estabilidade da espécie formada, e esta está ligada com a capacidade do esqueleto carbonado dispersar a carga do centro catiónico para a restante molécula.

Alguns trabalhos de Abboud *et al.* [33-35] abordam precisamente a questão da estabilidade do carbocatião (determinada por vários métodos) e estabelecem relações lineares efectivas com as constantes de velocidade dos halogenetos de alquilo que lhes deram origem.

Outro aspecto relacionado com a estabilidade catiónica é o alívio de algumas tensões configuracionais presentes em alguns substratos e que se anulam quando se forma o carbocatião. Estes aspectos foram explorados por Takeuchi [36] e Liu [37], que estudando as constantes de velocidade de solvólise de alguns cloretos de alquilo terciários as compararam com as do *t*-BuCl, e verificaram um aumento das constantes de velocidade nas estruturas com grupos alquilo mais volumosos.

IV.3.3. Nucleofilicidade do solvente

Uma das questões ainda muito polémicas no estudo destas reacções é a questão da assistência nucleofílica por parte do solvente, muito discutida, particularmente para o *t*-BuCl. Vários trabalhos têm sido publicados, muitas vezes resultando em afirmações contraditórias entre si, inclusivamente emitidas a tempos diferentes pelos mesmos autores.

Trabalhos de diferentes investigadores como Grunwald e Winstein [38-39], Koppel e Palm [40], Abraham *et al.* [41] e Gonçalves *et al.* [42-43], utilizando análises de correlação, conduziram a diversas relações lineares que apontam para a insensibilidade do processo reactivo ao carácter nucleofílico do solvente.

Gajewsky [44] por seu turno, também analisando as solvólises de *t*-BuCl e de 1-AdCl, rejeita liminarmente a acção nucleofílica do solvente nos estados de transição destas solvólises, defendendo que o aumento de *k* em água e outros solventes altamente associados se deve à destabilização significativa do estado inicial nestes solventes. É importante, no entanto, referir o escasso número de solventes utilizados neste trabalho assim como a deficiente validação estatística dos resultados que comprometem, a nosso ver, as conclusões deste autor. Já anteriormente Farcasiu *et al.* [45] rejeitaram esta mesma ideia de assistência nucleofílica nas solvólises dos derivados do *tert*-butilo, atribuindo todo o papel à assistência electrofílica do solvente.

Dvorko *et al.* [46] num trabalho relativamente recente reúnem um conjunto muito alargado de experiências realizado por este grupo [47-56], em que defendem que a acção nucleofílica do solvente não afecta a velocidade das heterólises unimoleculares. Também aqui é importante mencionar as reservas que se levantam no método de obtenção das constantes de velocidade (*i.e.*, o método do Verdazyl) conjugado com o reduzido tempo de análise de algumas experiências cinéticas.

Paralelamente, e em oposição a estes trabalhos, outros autores vieram afirmar a importância do carácter nucleofílico do solvente nestes processos reactivos. Schleyer e colaboradores [57] em 1970 utilizando a mesma metodologia verificaram que o *t*-BuCl estaria sujeito a participação nucleofílica do solvente (NSP)¹⁹.

Outros autores como Bentley *et al.* [58-59] refinaram este conceito, propondo inclusivamente a utilização de substratos halogenados de adamantilo como substratos de referência numa nova escala de poder ionizante do solvente, por considerarem que

¹⁹ Entende-se por NSP a estabilização do estado de transição para a solvólise concertada através da formação de uma ligação covalente parcial ao solvente nucleófilo (*i.e.*, sem intermediação de um carbocatião).

nestes não haveria possibilidade de ocorrer o que designaram por assistência nucleofílica. Kevill e colaboradores [60] defenderam também este ponto de vista aplicando as novas escalas propostas por Bentley.

Face a estes trabalhos, Abraham *et al.* [61-62] publicaram novos dados para as solvólises de *t*-BuCl e, em geral de *t*-BuX, usando desta vez um conjunto mais alargado de solventes, neste caso 21 solventes dos quais 11 álcoois, para as quais contabilizaram os efeitos de polaridade/polarizabilidade, assistência nucleofílica e electrofílica e estruturação do solvente. Através da utilização de relações lineares de energia de solvatação concluíram que a influência da assistência nucleofílica do solvente na constante de velocidade das solvólises de *t*-BuCl não era desprezável.

Takeuchi *et al.* [63-65], usando uma série de halogenetos de alquilo terciários muito ramificados, conseguiram excluir a contribuição nucleofílica do solvente nestes substratos, sugerindo que o aumento de velocidade nos mesmos substratos dever-se-ia a tensões e impedimentos estereoquímicos no estado de transição. Por outro lado para o *t*-BuCl, este grupo admitiu a assistência nucleofílica embora não segundo um mecanismo clássico do tipo S_N2 tal como sugerido por Bentley [36]. Os trabalhos de Liu *et al.* [37], por seu turno, reforçam o papel da tensão *B-strain* (impedimentos estereoquímicos na parte posterior do carbocatião) e a participação nucleofílica do solvente.

Abboud e colaboradores [33, 35, 66] mostraram que as constantes de velocidade das solvólises de compostos cíclicos halogenados em misturas 80 % etanol – 20 % H₂O se correlacionavam com a estabilidade relativa dos respectivos carbocatiões na fase gasosa. As constantes de velocidade das solvólises de compostos alquílicos terciários desviavam-se desta linearidade, sendo os desvios explicados pela assistência nucleofílica do solvente. Quanto menor o impedimento estereoquímico na zona anterior do ataque nucleofílico, maiores os desvios observados em relação a compostos bicíclicos. Em trabalho posterior [34] estes autores referem-se não só à participação nucleofílica do solvente (NSP), mas também ao conceito de solvatação nucleofílica (NS)²⁰.

Também Catalán *et al.* [67] utilizando análises de correlação aplicadas aos parâmetros SPP, SA e SB concluíram da leve aceleração do processo solvolítico no caso do *t*-BuCl pelo parâmetro SB. A mesma abordagem foi seguida por Albuquerque *et al.* [68] utilizando os parâmetros π^* , α , β e δ_H^2 e relações lineares de energia de solvatação para descrever as solvólises de vários halogenetos de alquilo terciários em

²⁰ Entende-se por NS a estabilização do estado de transição para a solvólise por etapas através da formação de carbocatiões ou pares iónicos intermediários por interacções carga-dipolo com solventes nucleofílicos.

diversos solventes hidroxílicos, tendo estes autores verificado também a importância da basicidade do solvente no caso particular das solvólises do *t*-BuCl.

Richard e colaboradores [69] tentaram terminar a controvérsia acerca dos mecanismos de solvólise em compostos com carbonos terciários sugerindo uma clara distinção entre *participação nucleofílica do solvente* (NSP) e *solvatação nucleofílica* (NS). Apresentando uma série de argumentos experimentais, entre outros [70], estes autores concluíram que as solvólises dos halogenetos de alquila terciários ocorriam segundo um mecanismo por etapas ou passo-a-passo, sendo a ionização, com formação do carbocátion intermediário, o passo determinante do processo e o estado de transição estabilizado por solvatação nucleofílica, tanto menor quanto maiores forem os grupos substituintes (vd. figura IV.7)

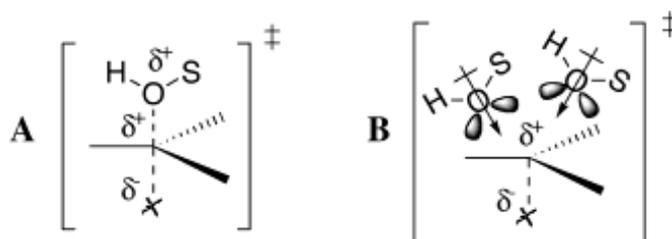


Figura IV.7: Esquema dos estados de transição no caso de (A)-participação nucleofílica do solvente e (B)-solvatação nucleofílica [69].

Martins *et al.*, analisando o efeito de solvente num conjunto de 3-X-3-metilpentanos (X = Cl, Br, I) verificaram também a susceptibilidade do substrato clorado à basicidade do solvente e atribuíram tal facto à solvatação nucleofílica.

Num trabalho recente, apesar de não focado sobre a temática da assistência nucleofílica, Bentley *et al.* [71], sugerem alguma cautela nas críticas à denominada assistência nucleofílica do solvente, defendendo que a insensibilidade ao carácter nucleofílico do solvente nos trabalhos de outros autores decorre, muitas vezes, da metodologia utilizada (equações multiparamétricas vs. modelos de similaridade), especialmente se, no caso das equações multiparamétricas, a resposta a um parâmetro é pequena quando comparada com as inexactidões resultantes da eventual não adequabilidade do modelo de solvatação e/ou se existirem erros não desprezáveis nos outros parâmetros, para além de que parâmetros solvatocrómicos, muito usados nestas abordagens, não modelam bem a nucleofilicidade do solvente.

Com base no que foi exposto, pode afirmar-se que a discussão sobre alguns destes aspectos continua longe de estar concluída, com vários grupos de investigação a defenderem posições bastante diferentes, desde aqueles que sugerem o carácter quase bimolecular destas reacções de solvólise, até aos que advogam a sua insensibilidade à nucleofilicidade do meio, e aos que atestam o decréscimo da velocidade destas reacções com o carácter nucleofílico do solvente. Posições mais intermédias incluem a consideração, nalguns casos, da estabilização do estado de transição por doação de carga por parte do solvente.

Assim, em jeito de conclusão, e atendendo a uma série de trabalhos já realizados no contexto do grupo de investigação em que este mesmo trabalho se desenvolveu [23, 72], pode-se afirmar que, conquanto a natureza da sua influência seja ainda controversa, a nucleofilicidade do solvente parece ter um papel não negligenciável na solvólise de certos halogenetos de alquilo terciários, em particular do *t*-BuCl.

IV.4. Estudos de reactividade em misturas

As misturas binárias de solventes têm sido profusamente e desde há muito tempo utilizadas em estudos de reactividade e por essa razão não existe propriamente uma divisão clara entre trabalhos em solventes puros e misturas. No entanto, pode dizer-se que existem essencialmente duas formas de utilização das misturas em estudos de reactividade:

i. - ou são elas próprias o objecto de estudo e a reactividade de substratos tipo é utilizada como método de caracterização dinâmico da mistura, e é neste tipo de análise que este trabalho se insere, bem como o de vários grupos de investigação [73-79].

ii. - ou o objecto de estudo é o substrato e nesse caso o que se procura obter é uma informação cinético-mecanística usando as misturas de forma a conseguir um “controlo” do processo por variação do(s) parâmetro(s) caracterizador(es) do meio solvente, conseguido através da variação da percentagem de cada um dos componentes. Um exemplo evidente desta aplicação são as relações de Grunwald-Winstein [38] discutidas no próximo capítulo, e que utilizam como solvente de referência a mistura 80% v/v etanol/água.

Paralelamente, e igualmente importante, tal como se referiu no capítulo I, é a utilização das misturas por razões de ordem prática, nomeadamente em estudos em que um substrato em determinado solvente tem baixa velocidade (e

consequentemente o tempo de reacção é excessivamente longo) ou apresenta problemas experimentais (solubilidade, reactividade secundária, *etc.*). A metodologia neste caso envolve a utilização de várias misturas com outro solvente em que o problema experimental não ocorre, e deste modo e com um número suficiente de fracções molares é possível construir uma função de ajuste matemático e extrapolar o valor “experimental” pretendido. A desvantagem deste tipo de abordagem é o facto de implicar a realização de um maior número de ensaios e, se a extrapolação ocorrer a partir de fracções molares demasiado distantes do valor a determinar, o erro associado ser potencialmente maior.

Bibliografia

1. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
2. Atkins, P.W.; De Paula, J., *Atkins' Physical Chemistry*. 7th ed., Oxford University Press: Oxford ; New York, 2002.
3. Laidler, K.J.; King, M.C., The Development of Transition-State Theory. *Journal of Physical Chemistry*, **1983**, 87(15), 2657-2664.
4. Truhlar, D.G.; Hase, W.L.; Hynes, J.T., Current Status of Transition-State Theory. *Journal of Physical Chemistry*, **1983**, 87(15), 2664-2682.
5. Eyring, H., The Activated Complex in Chemical Reactions. *Journal of Chemical Physics*, **1935**, 3(2), 107-115.
6. Evans, M.G.; Polanyi, M., Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution. *Transactions of the Faraday Society*, **1935**, 31(1), 0875-0893.
7. Albuquerque, L.M.P.C., *Efeitos da Temperatura e da Pressão na Cinética de Reacções de Solvólise em Etilenoglicol e Glicerol*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1979.
8. Gonçalves, R.M.C., *Análise Termodinâmica de Reacções de Solvólise em iso-Propanol e Butanol Terciário*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1978.
9. Leitão, F.E.L.M.E., *Estudo Mecanístico da Reacção do 2-Iodo-2-Metil-Propano Com Metanol*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1993.
10. Simões, A.M.N., *Estudo Cinético e Mecanístico de Reacções de Alcoólise de 2-Cloro e 2-Bromo-2-Metilpropano*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa Lisboa, 1986.
11. Baskin, J.S.; Zewail, A.H., Freezing Atoms in Motion: Principles of Femtochemistry and Demonstration by Laser Stroboscopy. *Journal of Chemical Education*, **2001**, 78(6), 737-751.
12. Albuquerque, L.C.; Moita, L.C.; Simões, A.N.; Gonçalves, R.C.; Macedo, E.A., Kinetic and Thermodynamic Study of 2-Bromo-2-Methylbutane, 2-Chloro-2-Methylbutane and 3-Chloro-3-Methylpentane in Diols. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1998**, 11(1), 36-40.
13. Albuquerque, L.C.; Simões, A.N.; Ventura, C.M.; Gonçalves, R.C.; Macedo, E.A., Infinite Dilution Activity Coefficients Predicted from UNIFAC Model. New Experimental Data for the Solvolytic Reactions of 2-Chloro-2-Methylpropane in Methanol/Ethanol, Methanol/2-Methoxyethanol, and Ethanol/2-Methoxyethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1996**, 35(10), 3759-3762.
14. Abraham, M.H., Solvent Effects on Reaction-Rates. *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57(8), 1055-1064.
15. Abraham, M.H.; Grellier, P.L.; Nasehzadeh, A.; Walker, R.A.C., Substitution at Saturated Carbon .26. A Complete Analysis of Solvent Effects on Initial States and Transition-States for the Solvolysis of the tert-Butyl Halides in Terms of G, H, and S Using the Unified Method. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1988**(9), 1717-1724.
16. Macedo, E.A.; Gonçalves, R.C.; Simões, A.N.; Ventura, C.M.; Albuquerque, L.C., Infinite Dilution Activity-Coefficients from Unifac Model for 2-Chloro-2-Methylpropane in Binary-Mixtures of Alcohols - Application to the Mechanistic Study of Solvolytic Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, 34(5), 1910-1913.
17. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N.; Albuquerque, L.M.P.C.; Macedo, E.A., Study of Initial-State and Transition-State Solvation in the Solvolysis of tert-Butyl Halides in Alcohols from Infinite Dilution Activity-Coefficients. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1993**, 6(3), 133-138.

18. Gonçalves, R.M.C.; Calado, A.R.T.; Pinheiro, L.M.V.; Albuquerque, L.M.P.C.; Macedo, E.A., Study of Initial-State and Transition-State Solvation in the Menschutkin Reaction of Triethylamine with Ethyl Iodide in Alcohols from Infinite Dilution Activity-Coefficients. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1993**, 6(10), 595-599.
19. Huh, C.; Lee, H.W.; Lee, I., The Measurement of Transfer Enthalpy in Mixed-Solvent .2. Solvent Effects on Nucleophilic-Substitution Reactions of Ethyl and 2-Phenylethyl Benzenesulfonates. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **1995**, 16(1), 53-58.
20. Ingold, C.K., Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions. *Chemical Reviews*, **1934**, 15(2), 225-274.
21. Gonçalves, R.M.C.; Martins, F.E.L., A Further View on the Methanolysis of tert-Butyl Iodide - a Conductimetric and Spectrophotometric Study. *Anales De Quimica*, **1990**, 86(7), 694-699.
22. Gonçalves, R.M.C.; Martins, F.E.L.; Simões, A.M.N., Reactions of tert-Butyl Halides with Straight Chain Alcohols - a Mechanistic Approach. *Anales De Quimica*, **1992**, 88(4), 417-420.
23. Martins, F.; Leitão, R.E.; Moreira, L., Solvation Effects in the Heterolyses of 3-X-3-Methylpentanes (X = Cl, Br, I). *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2004**, 17(11), 1061-1066.
24. Hughes, E.D.; Ingold, C.K., Mechanism of Substitution at a Saturated Carbon Atom. Part IV. A Discussion of Constitutional and Solvent Effects on the Mechanism, Kinetics, Velocity, and Orientation of Substitution. *Journal of the Chemical Society*, **1935**, 244-255.
25. Abraham, M.H., *Advances in Solution Chemistry*, Bertini, I.; Lunazzi, L.; Dei, A., Editores., Plenum Press, New York, 1981.
26. Winstein, S.; Clippinger, E.; Fainberg, A.H.; Heck, R.; Robinson, G.C., Salt Effects and Ion Pairs in Solvolysis and Related Reactions .3. Common Ion Rate Depression and Exchange of Anions During Acetolysis. *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78(2), 328-335.
27. Tsuji, Y.; Richard, J.P., When Does an Intermediate Become a Transition State? Degenerate Isomerization without Competing Racemization During Solvolysis of (S)-1-(3-Nitrophenyl)Ethyl Tosylate. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128(51), 17139-17145.
28. McManus, S.P.; Somani, S.; Harris, J.M.; McGill, R.A., A Solvolysis Model for 2-Chloro-2-Methyladamantane Based on the Linear Solvation Energy Approach. *Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 69(25), 8865-8873.
29. Minegishi, S.; Loos, R.; Kobayashi, S.; Mayr, H., Kinetics of the Reactions of Halide Anions with Carbocations: Quantitative Energy Profiles for S(N)1 Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127(8), 2641-2649.
30. Carey, F.A.; Sundberg, R.J., *Advanced Organic Chemistry*. 5th ed, Springer, New York, 2007.
31. Ventura, M.C.M.M., *Caracterização Estática e Reaccional de Misturas Binárias Álcool/Álcool e Álcool/Alcoxiálcool*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
32. Dvorko, G.F.; Koshchii, I.V.; Ponomareva, E.A., Solvation and Conformational Effects in Heterolysis of 1-Methylcycloalkyl Halides. *Theoretical and Experimental Chemistry*, **2003**, 39(2), 99-103.
33. Muller, P.; Rossier, J.C.; Abboud, J.L.M., Gas-Phase Stability of Tertiary Carbenium Ions and Rates of Solvolysis of Tertiary Derivatives. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2000**, 13(10), 569-573.
34. Abboud, J.L.M.; Alkorta, I.; Davalos, J.Z.; Muller, P.; Quintanilla, E.; Rossier, J.C., Influence of Carbocation Stability in the Gas Phase on Solvolytic

- Reactivity: Beyond Bridgehead Derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 68(10), 3786-3796.
35. Abboud, J.L.M.; Castano, O.; Della, E.W.; Herreros, M.; Muller, P.; Notario, R.; Rossier, J.C., Correlation of Gas-Phase Stability of Bridgehead Carbocations with Rates of Solvolysis and Ab Initio Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, 119(9), 2262-2266.
 36. Takeuchi, K.; Ohga, Y.; Ushino, T.; Takasuka, M., Structural Effects on the Grunwald-Winstein Correlations in the Solvolysis of Some Simple Tertiary Alkyl Chlorides. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1997**, 10(10), 717-724.
 37. Liu, K.T.; Hou, S.J.; Tsao, M.L., B-Strain and Solvolytic Reactivity Revisited. Nucleophilic Solvent Participation and Abnormal Rate Ratios for Tertiary Chloroalkanes. *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63(4), 1360-1362.
 38. Grunwald, E.; Winstein, S., The Correlation of Solvolysis Rates. *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70(2), 846-859.
 39. Winstein, S.; Grunwald, E.; Jones, H.W., The Correlation of Solvolysis Rates and the Classification of Solvolysis Reactions into Mechanistic Categories. *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, 73(6), 2700-2707.
 40. Koppel, I.A.; Palm, V.A., *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Chapman, N.B.; Shorter, J., Editores., Plenum Press, London, 1972 p. 202.
 41. Abraham, M.H.; Taft, R.W.; Kamlet, M.J., Linear Solvation Energy Relationships .15. Heterolytic Decomposition of the tert-Butyl Halides. *Journal of Organic Chemistry*, **1981**, 46(15), 3053-3056.
 42. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N.; Leitão, R.A.S.E.; Albuquerque, L.M.P.C., Correlation of Rate Constants for the Solvolysis of tert-Butyl Halides - Effect of Temperature. *Journal of Chemical Research-S*, **1992**(10), 330-331.
 43. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N.; Albuquerque, L.M.P.C., Linear Solvation-Energy Relationships - Solvolytic Reactions of tert-Butyl Bromide and tert-Butyl Iodide in Hydroxylic Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1990**(8), 1379-1383.
 44. Gajewski, J.J., Is the tert-Butyl Chloride Solvolysis the Most Misunderstood Reaction in Organic Chemistry? Evidence against Nucleophilic Solvent Participation in the tert-Butyl Chloride Transition State and for Increased Hydrogen Bond Donation to the 1-Adamantyl Chloride Solvolysis Transition State. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123(44), 10877-10883.
 45. Farcasiu, D.; Jahme, J.; Ruchardt, C., Relative Reactivity of Bridgehead Adamantyl and Homoadamantyl Substrates from Solvolyses with Heptafluorobutyrate as a Highly Reactive Carboxylate Leaving Group - Absence of SN2 Character of Solvolysis of tert-Butyl Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, 107(20), 5717-5722.
 46. Dvorko, G.F.; Ponomareva, E.A.; Ponomarev, M.E., Role of Nucleophilic Solvation and the Mechanism of Covalent Bond Heterolysis. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2004**, 17(10), 825-836.
 47. Dvorko, G.F.; Zaliznyi, V.V.; Ponomarev, N.E., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXX. Correlation Analysis of Solvation Effects in Heterolysis of tert-Butyl Chloride. *Russian Journal of General Chemistry*, **2002**, 72(10), 1549-1555.
 48. Dvorko, G.F.; Koshchii, I.V.; Ponomareva, E.A., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXXVI. Solvent Effect on the Activation Parameters of Heterolysis of 1-Methyl-1-Chlorocyclohexane. Correlation Analysis of Solvation Effects in Heterolysis of 1-Methyl-1-Chlorocyclohexane and 1-Methyl-1-Chlorocyclopentane. *Russian Journal of General Chemistry*, **2003**, 73(4), 569-574.
 49. Dvorko, G.F.; Koshchii, I.V.; Prokopets, A.M.; Ponomareva, E.A., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXXII. Solvent Effects on Activation Parameters of Heterolysis of

- 1-Chloro-1-Methylcyclopentane. Correlation Analysis of Solvation Effects. *Russian Journal of General Chemistry*, **2002**, 72(12), 1882-1893.
50. Dvorko, G.F.; Koshchii, I.V.; Ponomareva, E.A., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXXIV. Solvent Effect on the Heterolysis Rate of 1-Chloro-1-Methylcyclohexane. Correlation Analysis of Solvation Effects in Heterolysis of 1-Chloro-1-Methylcyclohexane and 1-Chloro-1-Methylcyclopentane. *Russian Journal of General Chemistry*, **2003**, 73(2), 204-212.
51. Ponomarev, N.E.; Stambirskii, A.V.; Dvorko, G.F., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXVIII. Effect of the Nature of the Verdazyl Indicator on Salt Effects in Dehydrobromination of 3-Bromocyclohexene in Nitrobenzene. *Russian Journal of General Chemistry*, **2002**, 72(1), 79-85.
52. Dvorko, G.F.; Zaliznyi, V.V.; Ponomarev, N.E., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXIX. Solvent Effects on the Activation Parameters of Heterolysis of tert-Butyl Chloride. *Russian Journal of General Chemistry*, **2002**, 72(9), 1414-1428.
53. Dvorko, G.F.; Koshchii, I.V.; Prokopets, A.M.; Ponomareva, E.A., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXXI. Solvent Effect on the Rate of 1-Methyl-1-Chlorocyclopentane Heterolysis. Correlation Analysis of Solvation Effects. *Russian Journal of General Chemistry*, **2002**, 72(11), 1797-1804.
54. Dvorko, G.F.; Koshchii, I.V.; Ponomareva, E.A., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXXIII. Correlation Analysis of Solvation Effects in Monomolecular Heterolysis of 1-Bromo-1-Methylcyclopentane, 1-Bromo-1-Methylcyclohexane, and 2-Bromo-2-Methyladamantane. *Russian Journal of General Chemistry*, **2003**, 73(1), 104-113.
55. Dvorko, G.F.; Koshchii, I.V.; Ponomareva, E.A., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXXV. Solvation Effects on the Activation Parameters of Heterolysis of 1-Bromo-1-Methylcyclopentane and 1-Bromo-1-Methylcyclohexane. Correlation Analysis of Solvation Effects. *Russian Journal of General Chemistry*, **2003**, 73(3), 375-388.
56. Dvorko, G.F.; Koshchii, I.V.; Ponomareva, E.A., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXXVII. Effect of Nucleofuge and Solvent of the Relative Rates of Heterolysis of 1-Halo-1-Methylcyclopentanes and 1-Halo-1-Methylcyclohexanes. Correlation Analysis of Solvation Effects. *Russian Journal of General Chemistry*, **2003**, 73(9), 1426-1433.
57. Raber, D.J.; Bingham, R.C.; Harris, J.M.; Fry, J.L.; Schleyer, P.V., Role of Solvent in Solvolysis of tert-Alkyl Halides. *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, 92(20), 5977-5981.
58. Schadt, F.L.; Bentley, T.W.; Schleyer, P.V.R., SN2-SN1 Spectrum .2. Quantitative Treatments of Nucleophilic Solvent Assistance - Scale of Solvent Nucleophilicities. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98(24), 7667-7674.
59. Bentley, T.W.; Carter, G.E., The SN2-SN1 Spectrum .4. The Sn2 (Intermediate) Mechanism for Solvolyses of tert-Butyl Chloride - a Revised Y-Scale of Solvent Ionizing Power Based on Solvolyses of 1-Adamantyl Chloride. *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, 104(21), 5741-5747.
60. Kevill, D.N.; Dsouza, M.J., Additional Y(Cl) Values and the Correlation of the Specific Rates of Solvolysis of tert-Butyl Chloride in Terms of N(T) and Y(Cl) Scales. *Journal of Chemical Research-S*, **1993**(5), 174-175.
61. Abraham, M.H.; Doherty, R.M.; Kamlet, M.J.; Harris, J.M.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .38. An Analysis of the Use of Solvent

- Parameters in the Correlation of Rate Constants, with Special Reference to the Solvolysis of tert-Butyl Chloride. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1987**(8), 1097-1101.
62. Abraham, M.H.; Doherty, R.M.; Kamlet, M.J.; Harris, J.M.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .37. An Analysis of Contributions of Dipolarity Polarizability, Nucleophilic Assistance, Electrophilic Assistance, and Cavity Terms to Solvent Effects on tert-Butyl Halide Solvolysis Rates. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1987**(7), 913-920.
63. Takeuchi, K.; Takasuka, M.; Shiba, E.; Kinoshita, T.; Okazaki, T.; Abboud, J.L.M.; Notario, R.; Castano, O., Experimental and Theoretical Evaluation of Energetics for Nucleophilic Solvent Participation in the Solvolysis of Tertiary Alkyl Chlorides on the Basis of Gas Phase Bridgehead Carbocation Stabilities. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122(30), 7351-7357.
64. Takeuchi, K.; Takasuka, M.; Shiba, E.; Tokunaga, H.; Endo, T.; Ushino, T.; Tokunaga, K.; Okazaki, T.; Kinoshita, T.; Ohga, Y., The Grunwald-Winstein Relationship in the Solvolysis of Crowded Tertiary Alkyl Chlorides. Hindered Hydration and Hydrophobic Effect. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2001**, 14(4), 229-238.
65. Takeuchi, K., Structural Modification and Solvent Interactions in Solvolytic Reactions of Open-Chain Compounds. *Pure and Applied Chemistry*, **1998**, 70(10), 2023-2030.
66. Abboud, J.L.M.; Herreros, M.; Notario, R.; Lomas, J.S.; Mareda, J.; Muller, P.; Rossier, J.C., The Stability of Bridgehead Carbocations. *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64(17), 6401-6410.
67. Catalán, J.; Diaz, C.; Garcia-Blanco, F., Correlation of Solvolysis Rates 50 Years Later. *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64(17), 6512-6514.
68. Albuquerque, L.M.P.C.; Moita, M.L.C.J.; Gonçalves, R.M.C., Kinetics and Mechanisms of Solvolysis of 3-Chloro-3-Ethylpentane in Alcohols as Solvents. Application of Multiparametric Equations and Factor Analysis to the Solvolytic Reactions of tert-Alkyl Halides. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2001**, 14(3), 139-145.
69. Richard, J.P.; Toteva, M.M.; Amyes, T.L., What Is the Stabilizing Interaction with Nucleophilic Solvents in the Transition State for Solvolysis of Tertiary Derivatives: Nucleophilic Solvent Participation or Nucleophilic Solvation? *Organic Letters*, **2001**, 3(14), 2225-2228.
70. Richard, J.P.; Jagannadham, V.; Amyes, T.L.; Mishima, M.; Tsuno, Y., A Comparison of Substituent Effects on the Stability of Alpha,Alpha-Dimethylbenzyl Carbocations in Aqueous-Solution and in the Gas-Phase - How Significant Is Nucleophilic Solvation. *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, 116(15), 6706-6712.
71. Bentley, T.W.; Garley, M.S., Correlations and Predictions of Solvent Effects on Reactivity: Some Limitations of Multi-Parameter Equations and Comparisons with Similarity Models Based on One Solvent Parameter. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2006**, 19(6), 341-349.
72. Reis, M.C.; Elvas-Leitão, R.; Martins, F., The Influence of Carbon-Carbon Multiple Bonds on the Solvolyses of Tertiary Alkyl Halides: A Grunwald-Winstein Analysis. *International Journal of Molecular Sciences*, **2008**, 9(9), 1704-1716.
73. Mancini, P.M.; Fortunato, G.G.; Vottero, L.R., Kinetics of the Reactions between 1-Fluoro-2,6-Dinitrobenzene and Pyrrolidine and Piperidine in Binary Solvent Systems: Influence of the Nucleophile Structure. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2004**, 17(2), 138-147.
74. Mancini, P.M.; Terenzani, A.; Adam, C.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Characterization of Solvent Mixtures: Preferential Solvation of Chemical Probes in Binary Solvent Mixtures of Polar Hydrogen-Bond Acceptor Solvents with

- Polychlorinated Co-Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(9), 713-724.
75. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Pérez, A.; Vottero, L.R., Characterization of Solvent Mixtures. Part 8 - Preferential Solvation of Chemical Probes in Binary Solvent Systems of a Polar Aprotic Hydrogen-Bond Acceptor Solvent with Acetonitrile or Nitromethane. Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(3), 207-220.
76. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Vottero, L.R., Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions .7. Determination of the Empirical Polarity Parameter $E_T(30)$ for Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Co-Solvent (Chloroform or Dichloromethane) Mixtures. Kinetics of the Reactions of Halonitrobenzenes with Aliphatic Amines. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1997**, 10(11), 849-860.
77. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Vottero, L.R., Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. Part 9. Special Kinetic Synergistic Behavior in Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(6), 430-440.
78. Harati, M.; Gholami, M.R., Solute-Solvent Interaction Effects on Second-Order Rate Constants of Reaction between 1-Chloro-2,4-Dinitrobenzene and Aniline in Alcohol-Water Mixtures. *International Journal of Chemical Kinetics*, **2005**, 37(2), 90-97.
79. Bhuvaneshwari, D.S.; Elango, K.P., Solvent Hydrogen Bonding and Structural Effects on Nucleophilic Substitution Reactions: Part 3. Reaction of Benzenesulfonyl Chloride with Anifines in Benzene/Propanp-2-ol Mixtures. *International Journal of Chemical Kinetics*, **2007**, 39(12), 657-663.

Capítulo V

Análises de correlação

V.1. Introdução

Um dos grandes objectivos da Ciência é o desenvolvimento de modelos explicativos dos fenómenos observados e a Química não é excepção. Os modelos tentam de um modo geral cumprir dois grandes propósitos: em primeiro lugar ter um carácter preditivo em relação a sistemas ainda não testados experimentalmente e, em segundo, fornecer uma interpretação físico-química do fenómeno estudado. Uma das formas de estabelecer estes modelos é o recurso a técnicas computacionais que não se resumem à mecânica quântica e à mecânica estatística mas incluem outras metodologias como, por exemplo, as relações quantitativas estrutura–propriedade (Quantitative Structure-Property Relationship – QSPR).

As QSPR são relações quantitativas entre propriedades químicas de um dado sistema, como o índice de refração, o coeficiente de partição, o ponto de ebulição, a concentração micelar crítica, a solubilidade, a densidade, a constante de velocidade, *etc.* e um conjunto de parâmetros ou descritores moleculares que modelam essa propriedade. As QSPR podem abarcar para além de relações lineares (ou multilineares), relações não lineares, e a metodologia para o estabelecimento das mesmas pode envolver regressões lineares múltiplas (*Multiple Linear Regression*, MLR), regressões por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares Regressions*, PLSR), redes neuronais artificiais (*Artificial Neural Networks*, ANN), análise discriminatória linear (*Linear Discriminant Analysis*, LDA), e máquinas de suporte vectorial (*Support Vector Machines*, SVM) entre outros [1-5].

Todo este conjunto de técnicas podem ser englobadas de um modo mais abrangente nas denominadas análises de correlação que assentam no princípio da analogia²¹, e na aplicação prática do conceito de modelação aos resultados experimentais, ou seja, permitem estabelecer uma relação funcional entre parâmetros (de solvente ou de substituinte) e uma dada propriedade química.

V.2. LSER / LFER

Como se disse anteriormente, os modelos que descrevem as relações entre os dados experimentais e os parâmetros descritores de um dado fenómeno podem ser de natureza diversa mas as correlações lineares (uni ou multiparamétricas) são talvez dos modelos mais utilizados. Este facto advém em parte da facilidade de implementação

²¹ Princípio da analogia – compostos com estruturas químicas semelhantes apresentam comportamentos análogos.

de regressões lineares (múltiplas ou simples) e da aparente facilidade na interpretação dos resultados e, por conseguinte, dos processos em estudo.

As relações lineares podem ser genericamente representadas por,

$$Y_i = \sum_{j=1}^M a_j X_{ij} + b \quad (\text{Eq.V.1})$$

onde Y_i representa uma série de dados experimentais de uma propriedade do sistema ($i = 1, 2, \dots, N$), X_{ij} é o conjunto de $j=1, 2, \dots, M$ factores ou parâmetros que afectam a propriedade Y , e a_j e b os coeficientes da regressão.

As primeiras relações lineares que surgiram eram relações uniparamétricas e representavam normalmente a comparação do processo em estudo com um processo de referência:

$$\Delta G = a \Delta G_s + c \quad (\text{Eq.V.2})$$

onde ΔG_s se refere ao processo modelo, ΔG ao processo sobre investigação, a é o coeficiente de similaridade e c uma constante. O ajuste à linearidade traduzido pelos coeficientes de regressão a e c será tanto melhor quanto maior a semelhança entre os dois processos.

Sempre que é necessário ter em conta simultaneamente mais que uma influência num processo é imperioso recorrer a relações multiparamétricas. Estas são mais recentes que as relações uniparamétricas e assentam num conjunto de princípios gerais enunciados por Koppel e Palm e citados por Ventura [6], eles são o princípio da aditividade ou seja uma determinada propriedade (energia de Gibbs, por exemplo) descrita por uma dada relação é constituída por dois termos, um aditivo não perturbável pelas variáveis e um outro constituído por contribuições resultantes de diversos tipos de interacções. Os desvios à aditividade são atribuídos a essas formas de interacção cuja contabilização varia conforme as relações. O princípio da especificidade: o conjunto das interacções é expresso por uma soma de termos, cada um deles representativo de um tipo formal de interacção. E o princípio da factorabilidade: as variáveis (substituente, temperatura, solvente, etc.) influenciam a magnitude dos termos das interacções e cada termo de interacção é factorialmente decomposto nos diferentes efeitos a que está sujeito.

O primeiro investigador a utilizar e desenvolver uma relação uniparamétrica tal como hoje é entendida, foi Hammett [7], que propôs a relação abaixo discriminada:

$$\log(k/k_0) = \rho \sigma \quad (\text{Eq. V.3}) \quad \text{ou} \quad \log k = \rho \sigma + \log k_0 \quad (\text{Eq. V.4})$$

aplicada ao estudo da influência de substituintes X na reactividade de um grupo funcional Y de um derivado benzénico *m*- ou *p*- substituído, XC₆H₄Y, em que *k* é a constante de velocidade para uma determinada reacção de *m*- ou *p*- XC₆H₄Y, tomado como processo padrão, *k*₀ refere-se à reacção do C₆H₅Y, σ é a constante característica do substituinte *m*- ou *p*-X (constante de Hammett) e ρ é a constante característica da reacção.

Este trabalho foi o ponto de partida para a introdução do termo **LFER** (relações lineares de energia livre), que pressupõe que uma propriedade como uma constante de velocidade ou uma constante de equilíbrio pode ser descrita utilizando um ou mais parâmetros descritores da estrutura molecular. Na prática, assumindo que a constante de velocidade (ou de equilíbrio) é função da estrutura da molécula, esta vai também afectar o valor da energia de Gibbs de activação ($\Delta^\ddagger G$), ou da energia padrão de reacção (ΔG°).

$$-RT \ln \left(\frac{k}{k_B T / h} \right) = \Delta^\ddagger G \quad (\text{Eq.V.5A}); \quad -RT \ln K = \Delta G^\circ \quad (\text{Eq.V.5B})$$

Outro exemplo clássico de equação uniparamétrica/LFER é a equação de catálise ácida de Brønsted, que estabelece uma relação entre a força ácida e a actividade catalítica [8].

$$\log(k) = \alpha \log k_a + C \quad (\text{Eq.V.6})$$

Neste caso a representação gráfica do logaritmo da constante de velocidade em função do logaritmo da constante de dissociação ácida para uma série de ácidos (fenóis substituídos e ácidos carboxílicos) conduz a uma linha recta com declive igual a α e intercepção em C, em que α é a sensibilidade do processo à acidez dos compostos e C o logaritmo da constante de velocidade quando $\log k_a$ é nulo, ou seja quando a constante de acidez é unitária.

Desde a relação de Hammett várias outras LFER foram sendo apresentadas, como, por exemplo, as equações de Yukawa-Tsuno [9], de Taft-Ingold [10-12], e de Winstein-Grunwald [13] que contabilizam diferentes efeitos respectivamente, electrónicos, estereoquímicos e de solvente. Muitas outras relações foram sendo entretanto propostas, mas não serão aqui desenvolvidas, visto estarem fora do âmbito deste trabalho.

A obtenção de excelentes correlações matemáticas pode no entanto nada traduzir do ponto de vista da análise físico-química, se os parâmetros escolhidos não tiverem um significado químico inteligível. Kamlet e Taft [14] tentaram dar resposta a este problema introduzindo uma nova LFER para o tratamento generalizado do efeito de solvente, mais tarde designada por **LSER** - Relação Linear de Energia de Solvatação - cuja expressão geral é [15]:

$$\text{Propriedade} = f(\text{termo } \textit{bulk}/\textit{cavidade} + \text{termo dipolaridade/polarizibilidade} + \text{termo acidez por ligações de H} + \text{termo basicidade por ligações H})$$

Esta relação, examinada em maior detalhe adiante neste capítulo, implicou o estabelecimento de um conjunto de escalas empíricas, já explicitadas nos capítulos I e II deste trabalho.

A questão do tipo de descritores utilizados nas distintas LFER/LSER, torna-se assim um aspecto crítico e diferenciador entre as várias relações, sendo novos descritores muitas vezes desenvolvidos para aplicação de uma nova relação. Veja-se por exemplo a criação de nova escala de soluto, independentes das escalas de solvente, introduzidas por Abraham [16].

Os descritores podem ser agrupados e divididos de acordo com as suas características. Uma das divisões clássicas é a divisão entre descritores empíricos e teóricos. Os parâmetros empíricos são obtidos por via experimental (por exemplo, por espectroscopia, densimetria, *etc.*); os parâmetros teóricos são obtidos por via computacional. Os descritores teóricos têm a grande vantagem de poderem ser calculados sem recorrer a determinações experimentais mas são muitas vezes comparados com os seus equivalentes empíricos dada a necessidade de validação experimental associada a qualquer cálculo de natureza teórica.

Uma das formas de classificar os descritores teóricos é a sua divisão em descritores topológicos, constitucionais, geométricos, electrostáticos e quânticos. Os parâmetros constitucionais dependem da composição da molécula, e entram em linha de conta, entre outros aspectos, com o tipo de átomos e o seu número. Os descritores

topológicos estão relacionados com a topologia da molécula (a conectividade molecular e ramificações da molécula) [17]. Os descritores electrostáticos reflectem, por exemplo, a distribuição das cargas na molécula e a electronegatividade dos átomos e os descritores geométricos representam as características tridimensionais da molécula como o volume molecular e a área superficial molecular. Os descritores quânticos podem fornecer informação sobre vários aspectos dos sistemas químicos tais como geometria e dados electrostáticos, mas a sua principal contribuição prende-se com a obtenção de propriedades electrónicas internas das moléculas não disponíveis de outra forma e com a contabilização de vários tipos de interacções energéticas.

Os descritores empíricos podem por sua vez dividir-se em dois grandes grupos: os descritores microscópicos e os macroscópicos. Os microscópicos são assim designados por reflectirem as interacções ao nível molecular, por exemplo, entre uma sonda e as moléculas de solvente na sua esfera de solvatação. É o caso dos descritores solvatocrómicos π^* , α ou β . Os parâmetros macroscópicos, por seu turno, reportam-se às propriedades do *bulk*, ou seja, às propriedades do conjunto total das moléculas. Exemplos de descritores macroscópicos são a densidade, a constante dieléctrica, o índice de refração, *etc.*

Os descritores macroscópicos são usualmente mais fáceis de determinar por implicarem uma medida físico-química simples, sem necessidade de recorrer a outras espécies químicas a actuarem como sondas, mas também, por essa razão, são por norma menos informativos, uma vez que as propriedades medidas são em geral um somatório de múltiplas interacções a nível molecular. Por oposição, os descritores microscópicos são, em regra, mais específicos na detecção dos diversos tipos de interacções medidas, mas para isso tem de se recorrer a sondas, abordagem que como já foi referido nos capítulos II e III apresenta algumas limitações.

Ao longo dos últimos anos têm sido desenvolvidas diversas LSER para a contabilização do efeito de solvente, estando as mais importantes coligidas na tabela V.1.

Tabela V.1: Correlações multiparamétricas do tipo:

$$A = A_0 + b B + c C + d D + e E + f F + g G$$

<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	Autor(es)	Ref. / Ano
<i>Y</i>	<i>N</i>	---	---	----	----	Grunwald -Winstein	[18-19] / 1951
<i>f(ε)</i>	<i>E_T</i>	---	---	---	---	Katritzky <i>et al.</i>	[20] / 1972
<i>Y</i>	<i>P</i>	<i>E</i>	<i>B</i>	---	---	Koppel e Palm	[21] / 1972
<i>E_T</i>	<i>DN</i>	---	---	---	---	Krygowski e Fawcett	[22] / 1975
ΔDN	ΔAN	ΔG_{vap}^0	---	---	---	Mayer	[23] / 1978
<i>A_j</i>	<i>B_j</i>	---	---	---	---	Swain <i>et al.</i>	[24] / 1983
π^*	α	β	δ_H^2	----	----	Taft <i>et al.</i>	[25] / 1985
<i>f(ε)</i>	<i>g(n_D)</i>	<i>E_T</i>	<i>C</i>	---	---	Gonçalves, Albuquerque e Simões	[26] / 1990
<i>E_B</i>	<i>C_B</i>	<i>S'</i>	---	---	---	Drago	[27-28] / 1992
<i>V_{mc}</i>	π^*	ϵ_a	ϵ_b	<i>q+</i>	<i>q-</i>	Famini, Wilson	[29] / 1992
<i>f(ε)</i>	<i>g(n_D)</i>	<i>E</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	---	Dvorko, Ponomarev <i>et al.</i>	[30] / 1995
<i>SPP</i>	<i>SA</i>	<i>SB</i>	---	---	---	Catalán	[31] / 1999

Da leitura da tabela, percebe-se que a totalidade dos autores, na tentativa de contabilização do efeito de solvente, utiliza descritores para a electrofilicidade / acidez e/ou a nucleofilicidade / basicidade do solvente, ou seja, descritores que reflectem interacções específicas entre soluto/substrato e solvente. Por essa razão, nas várias relações lineares referidas, diferentes descritores são utilizados para dar conta destes efeitos, por exemplo, *E*, *E_T* e α ou *B*, β e *SB*. Na maioria das relações surge também um termo associado às interacções não específicas²² quer seja por descritores macroscópicos como *f(ε)* ou *g(n_D)*, quer por parâmetros microscópicos como π^* ou *SPP*. A introdução destes descritores surge como constatação do papel fulcral da estabilização de carga, nos processos de solvatação.

Adicionalmente alguns autores incorporam também nas suas relações a estruturação do solvente (termo de cavidade), reconhecendo, como já foi afluado no capítulo I deste trabalho, o papel deste efeito na solvatação, contabilizado por exemplo, através dos descritores *C* ou δ_H^2 .

²² Interacções não específicas incluem forças electrostáticas puras resultantes de interacções de Coulomb entre iões e moléculas dipolares (ião-ião, ião-dipolo e dipolo-dipolo), e forças de polarização resultantes de momentos dipolares induzidos em moléculas não polares (ião-molécula não polar, dipolo-molécula não polar e molécula não polar-molécula não polar).

De notar, que a incorporação de novos descritores se deve à tentativa de alargar o espectro de aplicação das LSER, com o intuito de abarcar um maior número de solventes, substratos/solutos, ou processos.

De seguida analisar-se-ão as relações mais relevantes no contexto deste trabalho, de entre as representadas na tabela V.1. Uma análise mais aprofundada destas relações pode ser encontrada na tese de doutoramento de Ventura [6], ou ainda nos artigos de revisão de Katritzky *et al.* [32] e Reichardt [33].

V.2.1. Relações de Grunwald–Winstein

A relação de Grunwald–Winstein, uma das mais antigas LSER, foi proposta pela primeira em 1948 [13] para o estudo das constantes de velocidade (k) de solvólises de halogenetos de alquilo (RX) e é traduzida pela seguinte expressão:

$$\log k = m Y + c \quad (\text{Eq.V.7})$$

onde m representa a sensibilidade do substrato relativamente a mudanças no poder ionizante, Y , do solvente e o parâmetro independente c é a constante de velocidade num solvente de referência normalmente 80% etanol/água (v/v).

Esta relação tem sofrido ao longo do tempo algumas reformulações, nomeadamente com a introdução de novas escalas para definir o poder ionizante do solvente. A escala Y foi inicialmente construída com base na solvólise do 2-cloro-2-metilpropano ($t\text{-BuCl}$) mas as escalas Y mais comuns são neste momento baseadas na solvólise de derivados de 1- e 2-adamantilo [34-35], uma vez que estes substratos, contrariamente ao $t\text{-BuCl}$, estão fortemente impedidos de sofrer eliminação ou ataque nucleofílico por parte do solvente e, portanto, são mais apropriados como substratos modelo para definir escalas de poder ionizante do solvente. Grunwald e Winstein introduziram ainda uma modificação na sua relação inicial de forma a contabilizar explicitamente a contribuição da solvatação nucleofílica, introduzindo na relação V.7 o termo N [18-19]:

$$\log k = m Y + l N + c \quad (\text{Eq. V.8})$$

Nesta relação l representa a sensibilidade do substrato às mudanças de nucleofilicidade do solvente. Também ao longo dos anos têm sido propostas várias escalas de nucleofilicidade do solvente, sendo as mais usadas a escala N_{OTS} baseada

na solvólise do tosilato de metilo e a escala N_T baseada na solvólise do ião S-metildibenzotiofénio [36-37].

A última proposta para reformulação da relação de Grunwald-Winstein foi apresentada por Kevill *et al.* [38] que introduziram um novo parâmetro denominado “parâmetro de anel aromático”, I , baseado na solvólise do ião (para-metoxibenzil)dimetilsulfónio e do ião 1-adamantildimetilsulfónio, e que foi considerado para dar conta do efeito de estabilização do solvente em situações em que a carga positiva do substrato se encontrava deslocalizada por ressonância:

$$\log k = m Y + I N + h I + c \quad (\text{Eq.V.9})$$

I mede a capacidade do solvente para estabilizar carga catiónica deslocalizada e h representa a sensibilidade do substrato às variações do parâmetro I .

De realçar que as relações de Grunwald–Winstein são ainda muito usadas, particularmente em meios aquosos orgânicos, e têm vindo a ser alvo de interesse continuado e aplicação, como aliás atestam trabalhos muito recentes [39-40].

V.3. Relação de Koppel e Palm

Koppel e Palm [21] definiram uma equação com quatro parâmetros, a saber, um parâmetro de polaridade ($f(\varepsilon)$), um de polarizabilidade ($g(n_D)$), um de electrofilicidade / acidez de Lewis (E) e um de nucleofilicidade / basicidade de Lewis (B). Dois dos parâmetros contabilizam os efeitos não específicos e são macroscópicos $f(\varepsilon)$ e $g(n_D)$, e os outros dois são parâmetros microscópicos e contabilizam as interacções de natureza específica. Esta equação multiparamétrica é traduzida pela expressão:

$$A = A_0 + yY + pP + eE + bB \quad (\text{Eq.V.10})$$

$$\text{onde, } Y = f(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \quad (\text{Eq.V.11}) \quad \text{ou } Y = f(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} \quad (\text{Eq.V.12})$$

$$\text{e } P = g(n_D) = \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} \quad (\text{Eq.V.13})$$

Embora não isenta de críticas e limitações [6], esta relação já foi aplicada à descrição de mais de 60 propriedades dependentes de solvente com resultados satisfatórios [21].

V.4. Relação de Taft, Abboud, Kamlet e Abraham (TAKA)

A relação de Taft, Abboud, Kamlet e Abraham (**TAKA**) introduzida pela primeira vez em 1981 [25, 41], assume que as interações soluto/substrato-solvente atractivas são de dois tipos: não específicas (dipolaridade/polarizabilidade) e específicas por ligações de hidrogénio. As interações específicas dividem-se por sua vez em dois tipos: soluto/substrato doador de carga por ligação de hidrogénio (HBD) / solvente aceitador de carga por ligação de hidrogénio (HBA) e o caso inverso, soluto/substrato aceitador de carga por ligação de hidrogénio / solvente doador de carga por ligação de hidrogénio.

A expressão geral para a relação TAKA é a seguinte:

$$A = A_0 + \text{termo cavidade} + \text{termo dipolar} + \text{termo ligações hidrogénio}$$

A , corresponde à propriedade medida, dependente do solvente, e A_0 à ordenada na origem, valor da propriedade medida na ausência de influência de quaisquer outros termos, ou seja num hipotético solvente inerte (ou no vazio). O termo de cavidade mede a energia necessária para separar as moléculas de solvente e criar uma cavidade adequada para acomodar o soluto. O termo dipolar mede os efeitos energéticos das interações soluto/substrato-solvente-solvente sejam de natureza dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido ou dipolo induzido-dipolo induzido. O termo das ligações de hidrogénio mede os efeitos energéticos das interações por doação ou aceitação de carga (ligação de hidrogénio) entre soluto/substrato e solvente.

Os parâmetros utilizados na relação TAKA já foram detalhados neste trabalho em capítulos anteriores nomeadamente as escalas π^* , α e β e o parâmetro $\delta_H^2 = C$.

Outros parâmetros surgiram posteriormente na relação TAKA, nomeadamente o termo δ , um termo de correcção de polarizabilidade que toma o valor 0 para solventes não clorados, 0.5 para policlorados alifáticos e 1 para aromáticos; o volume molar V , como uma medida da contribuição do soluto para o termo de cavidade; e o termo ξ [42], a denominada coordenada de covalência, usada para correlacionar certos tipos de propriedades básicas de soluto dependentes da família de compostos

básicos usados na análise, que assume valores discretos entre -0.2 e 1.0 em função do tipo de base presente.

Como foi mostrado no capítulo II os parâmetros π^* , α e β são normalizados entre 0 e 1, ainda que posteriormente à definição destas escalas tenham sido determinados valores para estes parâmetros superiores à unidade. Esta metodologia permite que os coeficientes associados a cada parâmetro possam ser comparados entre si, e que o seu valor absoluto reflecta a sua contribuição relativa para o processo.

A forma final da equação TAKA depende assim da utilização ou não de solventes aromáticos ou clorados (caso em que se deve incluir o termo δ), ou da análise de certas propriedades básicas dependentes da família de compostos (caso em que se deve incluir o termo ξ) – *vd.* equação V.14.

$$A = A_0 + h(\delta_H^2) + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + e\xi \quad (\text{Eq.V.14})$$

Este tipo de relações pode ainda apresentar-se sobre outras formas, conforme a natureza da sua aplicação (solvente ou soluto). Os descritores são também identificados de forma diversa, usando-se o subscrito 1 para solventes e o subscrito 2 para solutos e, embora pretendam representar o mesmo tipo de efeitos, são determinados de forma muito diferente. As relações relativas ao estudo do efeito de soluto não são aqui apresentadas por estarem fora do âmbito deste trabalho.

As relações de Taft têm tido uma profusa utilização no contexto do estudo do efeito do solvente e os seus autores têm feito o seu desenvolvimento e aplicação a inúmeros processos físico-químicos num conjunto alargado de artigos, como os da série “Linear Solvation Energy Relationships – Part ...” [42-50]. Entre as múltiplas propriedades às quais foram aplicadas com sucesso estas relações destacam-se o logaritmo da constante de velocidade, números de onda de solutos, variação da energia de Gibbs de transferência e números doador e aceitador de Gutmann.

V.5. Relação de Gonçalves, Albuquerque e Simões (GAS)

Gonçalves, Albuquerque e Simões (GAS) [51] introduziram uma nova relação multiparamétrica que contém alguns dos parâmetros de outras relações atrás referidas, sendo todos os descritores macroscópicos à excepção do parâmetro E_T^N .

$$A = A_0 + a_1 f(\varepsilon) + a_2 g(n_D) + a_3 E_T^N + a_4 C \quad (\text{Eq.V.16})$$

Esta relação foi aplicada com sucesso no estudo do efeito de solvente, de substrato e de temperatura nas solvólises de halogenetos de alquilo terciários em solventes hidroxílicos [26, 52-54], mas também nas reacções de Menschutkin nos mesmos solventes [55]. A mesma relação foi também aplicada para dissecar o efeito de solvente em reacções solvolíticas e de Menschutkin nas contribuições relativas aos estados inicial e de transição, combinando funções termodinâmicas de transferência e relações lineares múltiplas [56-57] e ainda a entalpias de solução de halogenetos de alquilo terciários em solventes hidroxílicos [58].

V.6. Relações Lineares Teóricas de Energia de Solvatação (TLSER)

Um dos problemas com a aplicação das LSER é o facto de os descritores serem muitas vezes de natureza empírica e resultarem de médias de vários ensaios e como tal estarem sujeitos a erros experimentais. Para além disso, há lacunas relativas a alguns desses parâmetros devido à impossibilidade de os obter experimentalmente.

Famini e colaboradores [29] foram os primeiros a tentar obviar a esta situação utilizando descritores obtidos computacionalmente, originando o que hoje se designa por TLSER ou *theoretical LSER*. Nestas relações existe uma equivalência entre os descritores teóricos e os descritores empíricos da relação TAKA, ou seja, as TLSER incorporam os termos de cavidade e os relativos às contribuições dipolares e às interacções por ligações de hidrogénio, embora neste caso os termos sejam calculados através de métodos semi-empíricos de orbitais moleculares. De notar que, tal como nas LSER convencionais, também nas TLSER cada um dos parâmetros pretende descrever um único mecanismo de interacção e cada um deles é supostamente ortogonal em relação aos restantes.

A forma mais comum das TLSER é a seguinte:

$$\log(\gamma) = c_0 + c_1 V_{mc} + c_2 \pi^* + c_3 \epsilon_a + c_4 \epsilon_b + c_5 q^+ + c_6 q^- \quad (\text{Eq. V.17})$$

onde γ é a propriedade estudada, V_{mc} é o volume molecular de van der Waals calculado de acordo com o método de Hopfinger [59], e π^* é o termo ou índice de polarizabilidade, derivado do volume de polarização calculado computacionalmente pelo método de Kurtz e Korambath (método implementado em *software* comercial, como o MOPAC [60]). O efeito das ligações de hidrogénio está por sua vez separado em componentes doadoras e aceitadoras. A contribuição covalente para a basicidade de Lewis, ϵ_b , é representada pela diferença entre a orbital molecular de mais alta

energia ocupada (ϵ_{HOMO}) do soluto e a orbital molecular de mais baixa energia não ocupada (ϵ_{LUMO}) da água. Da mesma forma a contribuição covalente para a acidez de Lewis, ϵ_a , é a diferença de energia entre ϵ_{HOMO} da água e ϵ_{LUMO} do soluto. A contribuição electrostática para a basicidade, q , isto é, a contribuição electrostática para a aceitação de ligações de hidrogénio, é definida como o valor absoluto da carga atómica mais negativa na molécula de soluto. Por seu turno q^+ , termo de acidez electrostático, relativo à doação de ligações de hidrogénio, é a maior carga (parcial) positiva de um átomo de hidrogénio na molécula de soluto. Os coeficientes c_0 a c_5 são determinados, como habitualmente, por regressão linear múltipla. Existem publicados vários trabalhos onde foi já aplicada com sucesso a metodologia das TLSER [61-62]. Digno de nota, é a existência de concordância entre as duas abordagens quando se estuda o mesmo fenómeno.

V.7. Críticas às LFER/LSER

Apesar da sua enorme utilização, as LFER/LSER não têm estado isentas de críticas que podem ser agrupadas em duas grandes categorias:

- I. de um lado, perfilam-se aquelas que, embora não contestem a metodologia em si, criticam o tipo de parâmetros utilizados e discutem se os mesmos representam a totalidade dos efeitos que se propõem descrever. Exemplos deste tipo são a contestação aos parâmetros E e B de Koppel e Palm por parte de Krygowski [63-64], ao parâmetro π^* por Carr [65], e a discussão da insuficiente precisão na determinação dos parâmetros solvatocrómicos baseados em diversas sondas feita por Laurence *et al.* [66-67].
- II. do outro lado, alinham-se aquelas que se centram na discussão sobre se as LFER/LSER são leis empíricas locais (modelos de similaridade) e linearizações locais de relações mais complicadas e desconhecidas ou, se porventura, têm subjacentes leis fundamentais da Química que reflectem relações físico-químicas simples [68]. Este é um debate que se encontra longe de estar concluído e a posição que cada autor defende encontra-se muitas vezes condicionada pela sua própria convicção sobre a validade da aplicação de métodos estatísticos variados.

Reichardt [69], sumariou as críticas às LSER/LFER em três pontos:

- i. a separação dos efeitos de solvente em vários contributos aditivos pode ser de certo modo arbitrária dado que diferentes interações

soluto/substrato-solvente podem cooperar de uma forma não independente;

- ii. a escolha do melhor parâmetro para descrever cada interacção soluto/substrato-solvente é crítica, dada a complexidade dos parâmetros empíricos de solvente, e a sua susceptibilidade a mais do que um aspecto de polaridade do solvente (entendida aqui polaridade no seu sentido mais lato), o que se pode traduzir numa inter-correlação entre parâmetros [70].
- iii. o estabelecimento de uma regressão multiparamétrica de um modo estatisticamente válido, ao impor um conjunto alargado de experiências, não deixa espaço para a previsão de novos valores/resultados por extrapolação ou interpolação.

Estas críticas não têm, no entanto, ficado sem resposta por parte dos utilizadores da metodologia LSER/LFER. Relativamente ao papel dos descritores, nomeadamente os que são utilizados no contexto deste trabalho, a sua fundamentação já foi discutida em pormenor no segundo capítulo. Quanto à melhoria da avaliação estatística das LSER/LFER, este é um assunto que tem merecido um crescente e renovado interesse [2-3, 15, 71-72], quer seja relativamente ao significado estatístico dos termos das equações de correlação, quer no que se refere à ortogonalidade de descritores, ao significado das equações, à sua adequada validação e à avaliação da sua capacidade preditiva, à cuidadosa detecção de *outliers* e ao uso de métodos variados para reduzir o número de descritores. Todos estes aspectos são discutidos em maior detalhe no Anexo 3 deste trabalho.

V.8. LSER/LFER em misturas

A aplicação das LFER/LSER a misturas pode ser encarada sob duas perspectivas: a primeira, é a sua utilização enquanto ferramenta para o estudo do comportamento de um dado soluto/substrato num conjunto de solventes mistos; a segunda, é o uso nas próprias LSER/LFER de misturas, conjuntamente com solventes puros, alargando assim o espaço de descritores disponível para uma melhor aplicação desta metodologia.

Quanto à utilização das LSER para o estudo das misturas, os trabalhos são mais escassos, possivelmente pelo facto de não existirem tabelados muitos dos descritores necessários, o que implica a sua determinação por via experimental. Ainda assim, existem alguns trabalhos que têm dado particular atenção à utilização desta

metodologia em misturas, entre os quais são de referir os trabalhos de Mancini e colaboradores [73-74] que estudaram dezenas de solventes mistos e aplicaram a relação TAKA aos logaritmos das constantes de velocidade de reacções de substituição nucleofílica aromática e Ventura [6, 75-78] que estudou também várias misturas de solventes hidroxílicos e aplicou as relações GAS e TAKA aos logaritmos das constantes de velocidade das solvólises de *t*-BuCl.

Quanto à segunda vertente de utilização das LSER/LFER, esta visa normalmente o estudo do efeito de solvente por via da variação do soluto/substrato e aqui podem citar-se as relações de Grunwald-Winstein, onde as misturas aquosas aplicadas à solvólise de substratos halogenados terciários assumem naturalmente um papel importante [39-40], tal como já foi referido neste capítulo e no anterior.

Em jeito de conclusão pode dizer-se que as Análises de Correlação e mais concretamente as LSER/LFER, embora sejam uma ferramenta importante na interpretação de fenómenos físico-químicos, em particular na análise do efeito de solvente, não têm sido devidamente exploradas no contexto do estudo das misturas. Assim, uma parte deste trabalho versará este mesmo tópico como ficará patente no capítulo da discussão de resultados.

Bibliografia

1. Svetnik, V.; Liaw, A.; Tong, C.; Culberson, J.C.; Sheridan, R.P.; Feuston, B.P., Random Forest: A Classification and Regression Tool for Compound Classification and QSAR Modeling. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **2003**, 43(6), 1947-1958.
2. Eriksson, L.; Jaworska, J.; Worth, A.P.; Cronin, M.T.D.; McDowell, R.M.; Gramatica, P., Methods for Reliability and Uncertainty Assessment and for Applicability Evaluations of Classification- and Regression-Based QSARs. *Environmental Health Perspectives*, **2003**, 111(10), 1361-1375.
3. Tropsha, A.; Gramatica, P.; Gombar, V.K., The Importance of Being Earnest: Validation Is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models. *QSAR & Combinatorial Science*, **2003**, 22(1), 69-77.
4. Livingstone, D., *Data Analysis for Chemists : Applications to QSAR and Chemical Product Design*, Oxford University Press, Oxford ; New York, 1995.
5. Massart, D.L., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, Elsevier: Amsterdam ; New York, 1997.
6. Ventura, M.C.M.M., *Caracterização Estática e Reaccional De Misturas Binárias Álcool/Álcool e Álcool/Alcoxiálcool*, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
7. Hammett, L.P., The Effect of Structure Upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, 59(1), 96-103.
8. Streitwieser, A.; Kaufman, M.J.; Bors, D.A.; MacArthur, C.A.; Murphy, J.T.; Guibe, F., The Bronsted Correlation for Phenylene Hydrocarbons. *Arkivoc*, **2005**, 200-210.
9. Yukawa, Y.; Tsuno, Y., Resonance Effect in Hammett Relationship .3. The Modified Hammett Relationship for Electrophilic Reactions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1959**, 32(9), 971-981.
10. Taft, R.W., Polar and Steric Substituent Constants for Aliphatic and O-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters. *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74(12), 3120-3128.
11. Taft, R.W., Linear Free Energy Relationships from Rates of Esterification and Hydrolysis of Aliphatic and Ortho-Substituted Benzoate Esters. *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74(11), 2729-2732.
12. Taft, R.W., Linear Steric Energy Relationships. *Journal of the American Chemical Society*, **1953**, 75(18), 4538-4539.
13. Grunwald, E.; Winstein, S., The Correlation of Solvolysis Rates. *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70(2), 846-859.
14. Kamlet, M.J.; Abboud, J.L.; Taft, R.W., Solvatochromic Comparison Method .6. Pi-Star Scale of Solvent Polarities. *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, 99(18), 6027-6038.
15. Famini, G.R.; Wilson, L.Y., eds. *Linear Free Energy Relationships Using Quantum Mechanical Descriptors*. Reviews in Computational Chemistry, ed. Lipkowitz, K.B.; Boyd, D.B. 2002, John Wiley & Sons: New Jersey.
16. Abraham, M.H.; Whiting, G.S.; Fuchs, R.; Chambers, E.J., Thermodynamics of Solute Transfer from Water to Hexadecane. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1990**(2), 291-300.
17. Radic, M.; Basak, S.C., A New Descriptor for Structure-Property and Structure-Activity Correlations. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **2001**, 41(3), 650-656.
18. Winstein, S.; Fainberg, A.H.; Grunwald, E., Correlation of Solvolysis Rates .8. Benzhydryl Chloride and Bromide - Comparison of My and Swains Correlations. *Journal of the American Chemical Society*, **1957**, 79(15), 4146-4155.

19. Winstein, S.; Grunwald, E.; Jones, H.W., The Correlation of Solvolysis Rates and the Classification of Solvolysis Reactions into Mechanistic Categories. *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, 73(6), 2700-2707.
20. Fowler, F.W.; Katritzky, A.R.; Rutherford, R.J., Correlation of Solvent Effects on Physical and Chemical Properties. *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic*, **1971**(3), 460-469.
21. Koppel, I.A.; Palm, V.A., *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Chapman, N.B.; Shorter, J., Editores., Plenum Press, London, 1972 p. 202.
22. Krygowski, T.M.; Fawcett, W.R., Complementary Lewis Acid-Base Description of Solvent Effects .1. Ion-Ion and Ion-Dipole Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, **1975**, 97(8), 2143-2148.
23. Mayer, U., Semi-Empirical Equation for Description of Solvent Effects on Statics and Kinetics of Chemical-Reactions .2. Practical Applications. *Monatshefte Fur Chemie*, **1978**, 109(4), 775-790.
24. Swain, C.G.; Swain, M.S.; Powell, A.L.; Alunni, S., Solvent Effects on Chemical-Reactivity - Evaluation of Anion and Cation Solvation Components. *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, 105(3), 502-513.
25. Taft, R.W.; Abboud, J.L.M.; Kamlet, M.J.; Abraham, M.H., Linear Solvation Energy Relations. *Journal of Solution Chemistry*, **1985**, 14(3), 153-186.
26. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N.; Albuquerque, L.M.P.C., Linear Solvation-Energy Relationships - Solvolytic Reactions of tert-Butyl Bromide and Tert-Butyl Iodide in Hydroxylic Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1990**(8), 1379-1383.
27. Drago, R.S., A Unified Scale for Understanding and Predicting Nonspecific Solvent Polarity - a Dynamic Cavity Model. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1992**(10), 1827-1838.
28. Drago, R.S.; Hirsch, M.S.; Ferris, D.C.; Chronister, C.W., A Unified Scale of Solvent Polarities for Specific and Nonspecific Interactions. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1994**(2), 219-230.
29. Wilson, L.Y.; Famini, G.R., Using Theoretical Descriptors in Quantitative Structure-Activity-Relationships - Some Toxicological Indexes. *Journal of Medicinal Chemistry*, **1991**, 34(5), 1668-1674.
30. Dvorko, G.F.; Zaliznyi, V.V.; Ponomarev, N.E., Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXX. Correlation Analysis of Solvation Effects in Heterolysis of Tert-Butyl Chloride. *Russian Journal of General Chemistry*, **2002**, 72(10), 1549-1555.
31. Catalán, J.; Díaz, C.; García-Blanco, F., Correlation of Solvolysis Rates 50 Years Later. *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64(17), 6512-6514.
32. Katritzky, A.R.; Fara, D.C.; Yang, H.F.; Tamm, K.; Tamm, T.; Karelson, M., Quantitative Measures of Solvent Polarity. *Chemical Reviews*, **2004**, 104(1), 175-198.
33. Reichardt, C., Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews*, **1994**, 94(8), 2319-2358.
34. Bentley, T.W.; Carter, G.E., The SN2-SN1 Spectrum .4. The SN2 (Intermediate) Mechanism for Solvolyses of tert-Butyl Chloride - a Revised Y-Scale of Solvent Ionizing Power Based on Solvolyses of 1-Adamantyl Chloride. *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, 104(21), 5741-5747.
35. Bentley, T.W.; Llewellyn, G., *Yx Scales of Solvent Ionizing Power.*, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Taft, R.W., Editor., Wiley-Interscience, New York, 1990 p. 121-158.
36. Kevill, D.N.; Anderson, S.W., An Improved Scale of Solvent Nucleophilicity Based on the Solvolysis of the S-Methyldibenzothiophenium Ion. *Journal of Organic Chemistry*, **1991**, 56(5), 1845-1850.

37. Kevill, D.N.; D'Souza, M.J., Correlation of the Rates of Solvolysis of Benzoyl Chloride and Derivatives Using Extended Forms of the Grunwald-Winstein Equation. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15, 881-888.
38. Kevill, D.N.; Ismail, N.H.J.; Dsouza, M.J., Solvolysis of the (P-Methoxybenzyl)Dimethylsulfonium Ion - Development and Use of a Scale to Correct for Dispersion in Grunwald-Winstein Plots. *Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59(21), 6303-6312.
39. Kevill, D.N.; D'Souza, M.J., Sixty Years of the Grunwald-Winstein Equation: Development and Recent Applications. *Journal Chemical Research*, **2008**, 61-66.
40. Reis, M.C.; Elvas-Leitão, R.; Martins, F., The Influence of Carbon-Carbon Multiple Bonds on the Solvolyses of Tertiary Alkyl Halides: A Grunwald-Winstein Analysis. *International Journal of Molecular Sciences*, **2008**, 9(9), 1704-1716.
41. Kamlet, M.J.; Abboud, J.L.; Taft, R.W., *An Examination of Linear Solvation Energy Relationships*, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Cohen, S.G.; Streitwieser, A.; Taft, R.W., Editores., Wiley-Interscience, New York, 1981 p. 485-631.
42. Kamlet, M.J.; Abboud, J.L.M.; Abraham, M.H.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, Pi-Star, Alpha and Beta, and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *Journal of Organic Chemistry*, **1983**, 48(17), 2877-2887.
43. Kamlet, M.J.; Jones, M.E.; Taft, R.W.; Abboud, J.L., Linear Solvation Energy Relationships .2. Correlations of Electronic Spectral Data for Aniline Indicators with Solvent Pi-Star and Beta-Values. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1979**(3), 342-348.
44. Kamlet, M.J.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .1. Solvent Polarity - Polarizability Effects on Infrared-Spectra. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1979**(3), 337-341.
45. Kamlet, M.J.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .3. Some Re-Interpretations of Solvent Effects Based on Correlations with Solvent Pi-Star and Alpha Values. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1979**(3), 349-356.
46. Taft, R.W.; Kamlet, M.J., Linear Solvation Energy Relationships .4. Correlations with and Limitations of the Alpha-Scale of Solvent Hydrogen-Bond Donor Acidities. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1979**(12), 1723-1729.
47. Abraham, M.H.; Taft, R.W.; Kamlet, M.J., Linear Solvation Energy Relationships .15. Heterolytic Decomposition of the tert-Butyl Halides. *Journal of Organic Chemistry*, **1981**, 46(15), 3053-3056.
48. Abraham, M.H.; Doherty, R.M.; Kamlet, M.J.; Harris, J.M.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .37. An Analysis of Contributions of Dipolarity Polarizability, Nucleophilic Assistance, Electrophilic Assistance, and Cavity Terms to Solvent Effects on tert-Butyl Halide Solvolysis Rates. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1987**(7), 913-920.
49. Abraham, M.H.; Doherty, R.M.; Kamlet, M.J.; Harris, J.M.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .38. An Analysis of the Use of Solvent Parameters in the Correlation of Rate Constants, with Special Reference to the Solvolysis of tert-Butyl Chloride. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1987**(8), 1097-1101.
50. Kamlet, M.J.; Doherty, R.M.; Carr, P.W.; Mackay, D.; Abraham, M.H.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .44. Parameter-Estimation Rules That Allow Accurate Prediction of Octanol Water Partition-Coefficients and Other Solubility and Toxicity Properties of Polychlorinated-Biphenyls and

- Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, **1988**, 22(5), 503-509.
51. Gonçalves, R.M.C.; Albuquerque, L.M.P.C., Application of Correlation Analysis to Solvolytic Reactions of Tertiary Haloalkanes and Menshutkin Reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2001**, 14(11), 731-736.
 52. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N.; Albuquerque, L.M.P.C., Quantitative Formulation of Reactivity in Terms of Solvent and Substrate Properties - Solvolysis of tert-Butyl Halides in Hydroxylic Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1991**(6), 825-828.
 53. Albuquerque, L.M.P.C.; Moita, M.L.C.J.; Gonçalves, R.M.C., Kinetics and Mechanisms of Solvolysis of 3-Chloro-3-Ethylpentane in Alcohols as Solvents. Application of Multiparametric Equations and Factor Analysis to the Solvolytic Reactions of tert-Alkyl Halides. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2001**, 14(3), 139-145.
 54. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N.; Leitão, R.A.S.E.; Albuquerque, L.M.P.C., Correlation of Rate Constants for the Solvolysis of tert-Butyl Halides - Effect of Temperature. *Journal of Chemical Research-S*, **1992**(10), 330-331.
 55. Calado, A.R.T.; Pinheiro, L.M.V.; Albuquerque, L.M.P.C.; Gonçalves, R.M.C.; Roses, M.; Rafols, C.; Bosch, E., Interpretation of Hydroxylic Solvent Effects Based on Correlations with Solvent Parameters - Reaction of Et₃N with EtI. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1994**, 59(4), 898-904.
 56. Gonçalves, R.M.C.; Calado, A.R.T.; Pinheiro, L.M.V.; Albuquerque, L.M.P.C.; Macedo, E.A., Study of Initial-State and Transition-State Solvation in the Menshutkin Reaction of Triethylamine with Ethyl Iodide in Alcohols from Infinite Dilution Activity-Coefficients. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1993**, 6(10), 595-599.
 57. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N.; Albuquerque, L.M.P.C.; Macedo, E.A., Study of Initial-State and Transition-State Solvation in the Solvolysis of tert-Butyl Halides in Alcohols from Infinite Dilution Activity-Coefficients. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1993**, 6(3), 133-138.
 58. Gonçalves, R.M.C.; Albuquerque, L.M.P.C.; Martins, F.E.L.; Simões, A.M.N.; Ramos, J.J.M., Enthalpies of Solution and Intermolecular Forces - tert-Butyl Halides in Hydroxylic Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1992**, 5(2), 93-100.
 59. Hopfinger, A.J., A QSAR Investigation of Dihydrofolate-Reductase Inhibition by Baker Triazines Based Upon Molecular Shape-Analysis. *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102(24), 7196-7206.
 60. Stewart, J.J.P., *Mopac 93 Manual*. 1994, FUJITSU Limited.
 61. Famini, G.R.; Wilson, L.Y., Using Theoretical Descriptors in Linear Free Energy Relationships: Characterizing Several Polarity, Acid and Basicity Scales. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(8), 645-653.
 62. Engberts, J.B.F.N.; Famini, G.R.; Perjessy, A.; Wilson, L.Y., Solvent Effects on C = O Stretching Frequencies of Some 1-Substituted 2-Pyrrolidinones. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1998**, 11(4), 261-272.
 63. Krygowski, T.M.; Milczarek, E.; Wrona, P.K., An Extension of the Kamlet-Taft Basicity Scale of Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1980**(11), 1563-1568.
 64. Krygowski, T.M.; Wrona, P.K.; Zielkowska, U.; Reichardt, C., Empirical Parameters of Lewis Acidity and Basicity for Aqueous Binary Solvent Mixtures. *Tetrahedron*, **1985**, 41(20), 4519-4527.
 65. Brady, J.E.; Carr, P.W., A Study of Solvatochromic Linear Energy Relationships in a Homologous Series of N-Alkanes and N-Alkyl nitriles. *Journal of Physical Chemistry*, **1985**, 89(9), 1813-1822.

66. Nicolet, P.; Laurence, C., Polarity and Basicity of Solvents .1. A Thermosolvatochromic Comparison Method. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1986**(7), 1071-1079.
67. Laurence, C.; Nicolet, P.; Helbert, M., Polarity and Basicity of Solvents .2. Solvatochromic Hydrogen-Bonding Shifts as Basicity Parameters. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1986**(7), 1081-1090.
68. Bentley, T.W.; Garley, M.S., Correlations and Predictions of Solvent Effects on Reactivity: Some Limitations of Multi-Parameter Equations and Comparisons with Similarity Models Based on One Solvent Parameter. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2006**, 19(6), 341-349.
69. Reichardt, C.; Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2nd rev. and enl. ed, VCH: Weinheim; New York, NY, 1988.
70. Palm, V.; Palm, N.; Tenno, T., Modification of Data Processing and Interpretation of Results Related to the Use of Multiparameter Correlation Analysis: Introduction of Additional Characteristics and Criterias. Part 1 - Application to the Treatment of Solvent Effects. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2004**, 17(10), 876-889.
71. Ventura, C.; Martins, F., Application of Quantitative Structure-Activity Relationships to the Modeling of Antitubercular Compounds. 1. The Hydrazide Family. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2008**, 51(3), 612-624.
72. Kiralj, R.; Ferreira, M.M.C., Basic Validation Procedures for Regression Models in QSAR and QSPR Studies: Theory and Application. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2009**, 20(4), 770-787.
73. Mancini, P.M.E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Pérez, A.; Vottero, L.R., Characterization of Solvent Mixtures. Part 8 - Preferential Solvation of Chemical Probes in Binary Solvent Systems of a Polar Aprotic Hydrogen-Bond Acceptor Solvent with Acetonitrile or Nitromethane. Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(3), 207-220.
74. Mancini, P.M.; Terenzani, A.; Adam, C.; Pérez, A.D.; Vottero, L.R., Characterization of Solvent Mixtures: Preferential Solvation of Chemical Probes in Binary Solvent Mixtures of Polar Hydrogen-Bond Acceptor Solvents with Polychlorinated Co-Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(9), 713-724.
75. Macedo, E.A.; Gonçalves, R.C.; Simões, A.N.; Ventura, C.M.; Albuquerque, L.C., Infinite Dilution Activity-Coefficients from Unifac Model for 2-Chloro-2-Methylpropane in Binary-Mixtures of Alcohols - Application to the Mechanistic Study of Solvolytic Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, 34(5), 1910-1913.
76. Albuquerque, L.C.; Simões, A.N.; Ventura, C.M.; Gonçalves, R.C.; Macedo, E.A., Infinite Dilution Activity Coefficients Predicted from Unifac Model. New Experimental Data for the Solvolytic Reactions of 2-Chloro-2-Methylpropane in Methanol/Ethanol, Methanol/2-Methoxyethanol, and Ethanol/2-Methoxyethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1996**, 35(10), 3759-3762.
77. Albuquerque, L.M.P.C.; Ventura, M.C.M.; Moita, M.L.C.J., Solvation Studies Using E_T Polarity Values - the Kinetics of Solvolysis of tert-Butyl Chloride and Bromide in Mono-Alcohol and Di-Alcohol Water Mixtures. *Journal of Chemical Research-S*, **1992**(3), 92-92.
78. Albuquerque, L.; Ventura, C.; Gonçalves, R., Refractive Indices, Densities, and Excess Properties for Binary Mixtures Containing Methanol, Ethanol, 1,2-Ethanediol, and 2-Methoxyethanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1996**, 41(4), 685-688.

Capítulo VI

Procedimento experimental e resultados

VI.1. Introdução

Este capítulo, dedicado ao procedimento experimental e resultados, está dividido em três sub-capítulos distintos:

- i- o primeiro diz respeito a considerações gerais e procedimentos comuns a todas as técnicas utilizadas no decurso deste trabalho;
- ii- o segundo aborda as técnicas usadas para a caracterização estrutural das misturas estudadas, nomeadamente a refractometria, a densimetria e a espectrofotometria, com as quais é feita a determinação de parâmetros físicos característicos das misturas e de parâmetros de interacção química sonda-mistura;
- iii- e finalmente, o último descreve detalhadamente a técnica utilizada na caracterização do comportamento cinético de vários substratos halogenados nas misturas de solventes estudadas ou seja, a técnica condutimétrica. Neste sub-capítulo foi incluída uma secção onde se refere a implementação de um novo sistema condutimétrico automatizado, dando-se especial relevo ao programa de aquisição e ao novo *hardware*.

No final de cada uma das secções referentes às várias técnicas experimentais são apresentados os resultados obtidos com cada uma dessas técnicas.

É também importante justificar desde já algumas das opções experimentais feitas ao longo deste trabalho e que numa primeira apreciação poderiam parecer estranhas. A primeira está relacionada com a utilização de um número de fracções molares distinto para várias das misturas binárias estudadas. Este aspecto deve-se a que no caso do primeiro grupo de misturas analisado (metanol/1-propanol, metanol/acetonitrilo e acetonitrilo/1-propanol) se decidiu estudar fracções molares adicionais em virtude das incertezas associadas a alguns dos resultados obtidos, enquanto para o segundo grupo (metanol/formamida e acetonitrilo/formamida) se estudaram apenas as fracções molares inicialmente programadas. A segunda opção tem a ver com a avaliação do efeito de temperatura sobre alguns dos parâmetros analisados apenas para algumas das misturas. Dado o tempo despendido com este efeito e o facto dos resultados obtidos apontarem na direcção esperada, optou-se por efectuar estes ensaios exclusivamente para o primeiro grupo de misturas analisado. Finalmente, enquanto para o substrato 2-bromo-2-metilpropano se realizaram experiências cinéticas em todas as misturas binárias e ternárias estudadas, os restantes 3 substratos halogenados só foram estudados em 2 das misturas binárias, uma vez que este estudo resultou de uma derivação do plano de trabalho

originalmente previsto. Nessa medida e, por uma questão de economia de tempo e reagentes, optou-se por estudar o comportamento destes substratos em misturas que fossem o mais díspares possível, tendo a escolha recaído sobre as misturas metanol/1-propanol, por ser aquela que apresentava um comportamento mais próximo do ideal, e metanol/acetoneitrilo, por ser a que apresentava um maior afastamento desse comportamento.

VI.2. Considerações gerais

VI.2.1. Reagentes

A escolha apropriada dos reagentes é um factor decisivo na realização de qualquer trabalho experimental. Neste houve essencialmente dois tipos de preocupação: a pureza e o conteúdo em água de cada um dos reagentes.

No caso dos solventes escolhidos para a preparação das diferentes misturas, optou-se por produtos comerciais com um elevado grau de pureza e um conteúdo em água muito reduzido (*vd.* tabela VI.1) eliminando desta forma a necessidade de posteriores operações de purificação e secagem.

Quanto às sondas solvatocrómicas usadas, 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridinio), 4-nitroanilina, 4-nitrofenol, 4-nitroanisole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina foram adquiridos os reagentes comerciais disponíveis com a pureza mais elevada. O mesmo critério foi seguido quanto a dois dos substratos utilizados, o 2-bromo-2-metilpropano e o 2-iodo-2-metilpropano. Os restantes dois substratos, o 3-iodo-3-etilpentano e o 3-bromo-3-etilpentano, foram gentilmente cedidos pelo Eng.^o Luís Moreira, tendo a sua síntese e purificação sido feita no âmbito da sua própria tese de doutoramento [1]. Todos os substratos halogenados foram envoltos em papel de alumínio e conservados no frigorífico a 4 °C, de forma a mantê-los ao abrigo do calor e da luz e assim minimizar a sua decomposição.

Na tabela VI.1, apresenta-se em resumo algumas das características dos reagentes utilizados.

Tabela VI.1: Características dos reagentes utilizados.

Reagente [abreviatura] (formula química)	Proveniência ou origem	% Pureza	Massa molecular / g mol ⁻¹	Densidade / g cm ⁻³ (25 °C)	Índice de refracção n_{20}^D	% de água
Metanol (CH ₃ OH)	Riedel- de Häen	> 99.9	32.04	0.791	1.329	< 0.03
1-Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	Aldrich	> 99	60.10	0.804	1.384	< 0.08
Acetonitrilo (CH ₃ CN)	Aldrich	> 99.5	41.05	0.786	1.344	< 0.03
Formamida (HCONH ₂)	Aldrich	> 99.5	45.04	1.134	1.447	< 0.1
1-Fenolato de 2,6-difenil-4- (2,4,6-trifenil-1-piridinio) [Betaina (30)] (C ₄₁ H ₂₉ NO)	Aldrich	90	551.69	---	---	---
4-Nitroanilina (NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂)	Aldrich	> 99	138.13	---	---	---
4-Nitrofenol (NO ₂ C ₆ H ₄ OH)	Merck	> 99.5	139.11	1.48	---	---
4-Nitroanisole (NO ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃)	TCI	> 98	153.14	---	---	---
<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina (NO ₂ C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂)	TCI	> 98	166.18	---	---	---
2-Bromo-2-metilpropano [<i>t</i> -BuBr] (CH ₃ C(CH ₃)BrCH ₃)	BDH	99	137.03	1.218-1.221	1.4279	---
2-Iodo-2-metilpropano [<i>t</i> -BuI] (CH ₃ C(CH ₃)ICH ₃)	Aldrich	95	184.02	1.544	1.491	---
3-Bromo-3-etilpentano [3-Br-3-EtPe] (CH ₃ CH ₂ C(CH ₂ CH ₃)BrCH ₂ CH ₃)	Fornecidos pelo Eng. ^o Luís Moreira	---	179.10	1.1448	1.4582*	---
3-Iodo-3-etilpentano [3-I-3-EtPe] (CH ₃ CH ₂ C(CH ₂ CH ₃)ICH ₂ CH ₃)	Fornecidos pelo Eng. ^o Luís Moreira	---	221.10	1.3266**	---	---

* Determinado a 25.0 °C ; **Estimado

VI.2.2. Limpeza do material

A limpeza do material utilizado, particularmente do material de vidro, é outro aspecto fundamental a ter em conta pois a presença de determinados contaminantes como por exemplo vestígios de ácidos e água, mesmo que em pequenas quantidades, podem provocar alterações não desprezáveis nos resultados. Isto é especialmente importante no caso das experiências condutimétricas e densimétricas.

Deste modo, todo o material de vidro foi lavado cuidadosamente, primeiro com água corrente e detergente, depois com água desionizada e finalmente com etanol de lavagens. O material foi depois seco numa estufa Memmert, mantida a uma temperatura de 60 °C.

No caso das células condutimétricas, devido ao facto de possuírem eléctrodos cobertos com negro de platina, elementos plásticos de união à célula e respectiva cablagem e invólucros de vidro, a lavagem foi feita de modo diferente. Os eléctrodos de platina e o invólucro de vidro (vd. Fig. VI.10) foram lavados abundantemente com etanol de lavagens e os elementos de plástico com água desionizada. As células foram posteriormente deixadas a secar ao ar por um período nunca inferior a duas horas.

VI.2.3. Preparação e conservação das misturas

As várias misturas binárias e ternárias foram preparadas por por massa, tendo sido adoptado o seguinte procedimento: inicialmente, com base nas densidades, foram calculadas as massas de cada um dos componentes da mistura de forma a obter um volume total de mistura de 50 cm³; foram depois pipetados os volumes correspondentes às massas aproximadas, sendo o acerto da massa desejada feito com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, assegurando desvios nunca superiores a ±0.1 mg. A balança utilizada nas pesagens foi uma balança analítica Mettler H35 com uma precisão de 0.1 mg.

Para evitar problemas de evaporação, o componente menos volátil foi o primeiro a ser pipetado. Os balões utilizados eram de 50 cm³, evitando assim espaços de vapor significativos. Sempre que não eram totalmente utilizados, os balões eram rolhados, selados com *parafilm*, e conservados no frigorífico.

As misturas, antes de serem utilizadas, foram previamente termostalizadas à temperatura dos ensaios, em banhos termostáticos, com um controlo de temperatura que variava conforme o tipo / local do ensaio, tal como se referirá adiante em cada uma das técnicas experimentais.

As fracções molares preparadas para três das misturas binárias estudadas, são as indicadas na tabela VI.2.

Tabela VI.2: Misturas binárias preparadas e respectivas fracções molares.

Misturas	Fracções molares preparadas	
	x_1	x_2
	1.000	0.000
	0.955	0.045
Metanol / 1-Propanol	0.910	0.090
(x_1/x_2)	0.875	0.125
	0.810	0.190
	0.750	0.250
	0.725	0.275
Metanol / Acetonitrilo	0.695	0.305
(x_1/x_2)	0.625	0.375
	0.595	0.405
	0.500	0.500
	0.425	0.575
Acetonitrilo / 1-Propanol	0.375	0.625
(x_1/x_2)	0.333	0.667
	0.250	0.750
	0.190	0.810
	0.143	0.857
	0.081	0.919
	0.045	0.955
	0.000	1.000

Foram ainda preparados mais dois sistemas binários, contendo formamida e metanol ou acetonitrilo, também em diferentes fracções molares – tabela VI.3.

Tabela VI.3: Misturas binárias com formamida e respectivas fracções molares.

Misturas	Fracções molares preparadas	
	x_1	x_2
	1.000	0.000
	0.900	0.100
Metanol / Formamida	0.800	0.200
(x_1/x_2)	0.700	0.300
	0.600	0.400
	0.500	0.500
Formamida / Acetonitrilo	0.400	0.600
(x_1/x_2)	0.300	0.700
	0.200	0.800
	0.100	0.900
	0.000	1.000

Quanto às misturas ternárias, prepararam-se misturas com as fracções molares indicadas na tabela VI.4.

Tabela VI.4: Misturas ternárias preparadas e respectivas fracções molares.

Mistura	Fracções molares preparadas		
	x_1	x_2	x_3
Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo ($x_1/x_2/x_3$)	0.333	0.333	0.333
	0.500	0.050	0.450
	0.500	0.150	0.350
	0.500	0.250	0.250
	0.500	0.350	0.150
	0.350	0.500	0.150
	0.250	0.500	0.250
	0.150	0.500	0.350
	0.050	0.500	0.450
	0.450	0.050	0.500
Metanol / Formamida / Acetonitrilo ($x_1/x_2/x_3$)	0.350	0.150	0.500
	0.250	0.250	0.500
	0.150	0.350	0.500
	0.750	0.125	0.125
	0.125	0.750	0.125
	0.125	0.125	0.750
	0.050	0.050	0.900
	0.050	0.900	0.050
	0.900	0.050	0.050
	0.950	0.025	0.025
0.025	0.950	0.025	
0.025	0.025	0.950	

VI.3. Caracterização estrutural

VI.3.1. Densimetria

A técnica densimétrica permitiu a determinação das densidades das 72 misturas binárias, 44 misturas ternárias e dos 4 solventes puros. As determinações experimentais de densidade foram feitas a 25.00 ± 0.01 °C.

VI.3.1.1. Equipamento e expressões de cálculo da grandeza

Para a determinação das densidades utilizou-se um densímetro da marca Anton Paar, composto por três unidades diferentes [2] - *vd.* figura VI.1:

- a unidade de célula, modelo DMA 512, à qual está acoplada uma bomba rotativa;

- a unidade de processamento, modelo DMA 60 (ligada à unidade de célula), com uma exactidão associada de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g cm⁻³ no intervalo de ± 0.5 g cm⁻³ em redor do ponto de calibração e de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g cm⁻³ no intervalo de ± 0.1 g cm⁻³ em redor do mesmo ponto;

- a unidade leitor/mostrador de temperatura, modelo DT 100-30, que monitoriza a temperatura dentro da unidade de célula através de um cristal de quartzo de elevada estabilidade

A unidade de célula (figura VI.2) é termostaticada através de uma camisa de água, que garante uma estabilização de ± 0.01 °C. Esta termostatização é assegurada através da circulação de água de um banho termostático marca Julabo, modelo F10.



Figura VI.1: Densímetro utilizado, com as várias unidades e o banho de termostatização.

Esta unidade contém no seu interior um tubo de borosilicato em forma de U com um volume de aproximadamente 0.7 cm^3 , onde é colocada a amostra. Este tubo oscila por excitação electrónica através de dois conversores magnéticos dinâmicos que se encontram ligados a um controlador electrónico e a um circuito amplificador que mantêm a amplitude de oscilação do tubo até à sua frequência natural, numa direcção perpendicular ao plano do tubo [3].

O período de oscilação (T) é visionado na unidade de processamento que possui um medidor digital do período, com 8 casas decimais e resolução seleccionável. O período T (ou frequência) é uma função da massa do sistema utilizado, e admitindo um volume de amostra constante (volume do tubo), o período é função da densidade da amostra.

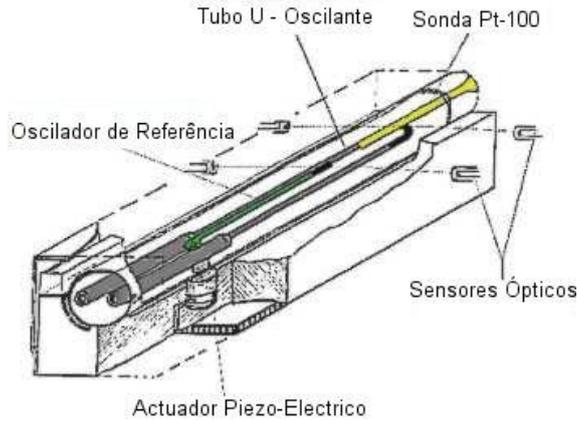


Figura VI.2: Representação esquemática da unidade de célula e dos seus elementos principais.

Estas relações [3] podem ser facilmente expressas através das equações (Eq.VI.1) e (Eq.VI.2), considerando uma célula de massa m , suspensa numa mola de constante de elasticidade c , tendo um volume V , repleto de uma amostra de densidade ρ . Deste modo a frequência (ν) e o período (T) serão dados pelas seguintes expressões:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m + \rho V}{c}} \quad (\text{Eq.VI.1})$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{\rho V + m}} \quad (\text{Eq.VI.2})$$

Utilizando o quadrado da equação (Eq.VI.1): $T^2 = \frac{4\pi^2 m}{c} + \frac{4\pi^2 \rho V}{c}$,

substituindo os termos da expressão anterior por: $G = \frac{4\pi^2 V}{c}$ e $H = \frac{4\pi^2 m}{c}$

e rearranjando em ordem a ρ , obtemos : $\rho = \frac{(T^2 - H)}{G}$ (Eq.VI.3)

A diferença entre as densidades de 2 amostras será então traduzida por:

$$\rho_1 - \rho_2 = K(T_1^2 - T_2^2) \quad (\text{Eq.VI.4})$$

A utilização de duas amostras de densidades conhecidas permite determinar K , a constante de calibração, característica do aparelho e igual a $1/G$. No presente trabalho as substâncias calibrantes foram a água e o ar.

Assim, para as determinações das densidades das misturas estudadas recorreu-se à equação Eq.VI.5.

$$\rho_{amostra} - \rho_{H_2O} = K(T_{amostra}^2 - T_{H_2O}^2) \quad (\text{Eq.VI.5})$$

VI.3.1.2. Descrição de uma experiência

A experiência iniciava-se com a calibração do aparelho. Para isso, após ligar todas as unidades que compõem o densímetro e o banho termostático, esperava-se o tempo necessário para que a temperatura estabilizasse. Caso fosse necessário, procedia-se a ajustes na temperatura do banho termostático, até garantir que esta se mantinha no valor desejado (25.00 °C). Registava-se também o valor de pressão. Este registo permitia que posteriormente fosse feita a correcção do valor da densidade do ar, de acordo com a expressão, $d_{ar} = (0.001293 / (1 + 0.00367 \times T(^{\circ}C))) \times (p(\text{Torr}) / 760)$.

Após atingido o equilíbrio térmico, era registado o período de oscilação do ar, assim que houvesse estabilização desse valor. De seguida, e com o auxílio de uma seringa hipodérmica, introduziam-se aproximadamente 0.8 cm³ de água millipore tipo I (resistividade igual ou inferior a 18 MΩcm) na unidade de célula. Este processo era lento para garantir o eficaz humedecimento das paredes da célula, evitando a entrada de bolhas de ar. Assim que se atingia novamente o equilíbrio térmico, visível no sensor de temperatura, registava-se o valor do período de oscilação da água. A partir dos dois valores registados e recorrendo à Eq.VI.4 era possível determinar a constante de calibração do densímetro.

A água que se encontrava na célula era então retirada com o auxílio da seringa e a célula lavada com etanol e acetona. A secagem da unidade de célula era facilitada pelo uso de uma bomba rotativa que se encontrava ligada à célula, e que ao preenchê-la com ar, favorecia também a sua secagem. Após a secagem, verificava-se novamente se o valor do período de oscilação do ar se mantinha; caso tal não sucedesse, significava que a célula ainda continha restos de líquido e dever-se-ia proceder a nova lavagem e secagem.

Para cada uma das amostras das misturas binárias e ternárias procedeu-se da mesma forma, inserindo com cuidado a amostra na célula, esperando até o sistema estabilizar na temperatura pretendida e registando o período de oscilação para posterior aplicação da equação VI.5 e subsequente determinação da respectiva densidade.

Entre cada dois ensaios, a célula era lavada e seca, efectuando-se no mínimo 3 leituras (não independentes) para cada amostra depois do valor ter aparentemente estabilizado. O valor de K era determinado mais do que uma vez ao longo de uma série de ensaios, especialmente se os mesmos se prolongassem por longos períodos de tempo.

VI.3.1.3. Resultados experimentais

Neste sub-capítulo apresenta-se o conjunto dos resultados densimétricos para as várias misturas – tabelas VI.5 a VI.11. Este resumo inclui para além da identificação da mistura e respectivas fracções molares, o número de experiências independentes efectuadas para chegar ao valor médio da densidade, N , o valor médio obtido para cada fracção molar (por média simples), $\rho_{\text{médio}}$, e o desvio padrão da média $S_{\rho_{\text{médio}}}$, sempre que foi possível calculá-lo.

É importante realçar que alguns dos valores experimentais resultam de uma única medida experimental. Este facto, embora não desejável, resultou do equipamento utilizado estar localizado e ser propriedade da Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa e a sua utilização estar obviamente limitada a períodos de tempo nos quais esta instituição o podia disponibilizar a terceiros. Deste modo a opção foi fazer pelo menos uma única série de ensaios e, sempre que o tempo e a taxa de ocupação do aparelho o permitissem, repetir fracções molares, em particular nos casos em que se verificasse haver maior erro associado.

O conjunto total dos resultados experimentais individuais encontra-se no Anexo I, onde os valores não utilizados para a média final estão assinalados a negrito.

O critério da selecção dos pontos a rejeitar no cálculo da média final baseou-se no critério de Peirce, um método rigoroso baseado na teoria das probabilidades e que pode ser usado para eliminar *outliers* ou dados espúrios de uma forma racional [4-5], e encontra-se detalhado no Anexo 3 deste trabalho. Este método pode ser aplicado de uma forma rigorosa no caso de vários valores suspeitos, por oposição a outros métodos que não fazem a distinção entre um ou mais valores suspeitos como por exemplo o teste Q, ou o critério de Chauvenet [5].

Tabela VI.5: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.00 °C.

x_{MeOH}	x_{MeCN}	N	$(\rho_{\text{média}} \pm s_{\rho_{\text{média}}}) / \text{g cm}^{-3}$
1.000	0.000	1	0.78665
0.955	0.045	1	0.78700
0.910	0.090	2	0.78725 ± 0.00005
0.875	0.125	1	0.78707
0.810	0.190	1	0.78670
0.750	0.250	1	0.78628
0.725	0.275	1	0.78599
0.695	0.305	2	0.78553 ± 0.00007
0.625	0.375	1	0.78489
0.595	0.405	1	0.78436
0.500	0.500	2	0.7832 ± 0.0002
0.425	0.575	1	0.78232
0.375	0.625	1	0.78160
0.333	0.667	1	0.78109
0.250	0.750	1	0.77998
0.190	0.810	1	0.77906
0.143	0.857	1	0.77844
0.081	0.919	2	0.7777 ± 0.0005
0.045	0.955	2	0.77699 ± 0.00008
0.000	1.000	1	0.77657

Tabela VI.6: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/1-Propanol à temperatura de 25.00 °C.

x_{MeOH}	$x_{\text{1-PrOH}}$	N	$(\rho_{\text{média}} \pm s_{\rho_{\text{média}}}) / \text{g cm}^{-3}$
1.000	0.000	1	0.78665
0.955	0.045	1	0.78747
0.910	0.090	1	0.78831
0.875	0.125	2	0.7890 ± 0.0001
0.810	0.190	1	0.78996
0.750	0.250	2	0.79093 ± 0.00010
0.725	0.275	2	0.79147 ± 0.00004
0.695	0.305	2	0.7918 ± 0.0003
0.625	0.375	2	0.7927 ± 0.0002
0.595	0.405	1	0.79322
0.500	0.500	1	0.79430
0.425	0.575	1	0.79529
0.375	0.625	1	0.79585
0.333	0.667	2	0.7964 ± 0.0001
0.250	0.750	3	0.7972 ± 0.0003
0.190	0.810	1	0.79772
0.143	0.857	1	0.79844
0.081	0.919	2	0.7989 ± 0.0002
0.045	0.955	2	0.7992 ± 0.0003
0.000	1.000	1	0.79979

Tabela VI.7: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura 1-Propanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.00 °C.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	N	$(\rho_{\text{média}} \pm S_{\rho_{\text{média}}}) / \text{g cm}^{-3}$
0.000	1.000	1	0.77657
0.045	0.955	1	0.77776
0.090	0.910	2	0.7788 ± 0.0001
0.125	0.875	1	0.77990
0.190	0.810	2	0.78165 ± 0.00004
0.250	0.750	2	0.7832 ± 0.0001
0.275	0.725	2	0.78373 ± 0.00002
0.305	0.695	1	0.78453
0.375	0.625	2	0.78643 ± 0.00003
0.405	0.595	1	0.78716
0.500	0.500	2	0.7896 ± 0.0001
0.575	0.425	2	0.7913 ± 0.0002
0.625	0.375	2	0.7925 ± 0.0002
0.667	0.333	2	0.79349 ± 0.00005
0.750	0.250	2	0.79531 ± 0.00002
0.810	0.190	2	0.7964 ± 0.0004
0.857	0.143	1	0.79728
0.919	0.081	2	0.7985 ± 0.0001
0.955	0.045	2	0.7990 ± 0.0006
1.000	0.000	1	0.79979

Tabela VI.8: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Formamida à temperatura de 25.00 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	N	$(\rho_{\text{média}} \pm S_{\rho_{\text{média}}}) / \text{g cm}^{-3}$
1.000	0.000	1	0.78665
0.900	0.100	3	0.82740 ± 0.00003
0.800	0.200	3	0.86544 ± 0.00004
0.700	0.300	3	0.90128 ± 0.00003
0.600	0.400	3	0.93795 ± 0.00002
0.500	0.500	3	0.97091 ± 0.00003
0.400	0.600	3	1.00486 ± 0.00004
0.300	0.700	3	1.03805 ± 0.00003
0.200	0.800	3	1.06863 ± 0.00002
0.100	0.900	3	1.09909 ± 0.00004
0.000	1.000	1	1.12908 ± 0.00005

Tabela VI.9: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.00°C.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	N	$(\rho_{\text{média}} \pm S_{\rho_{\text{média}}}) / \text{g cm}^{-3}$
0.000	1.000	1	0.77657
0.100	0.900	3	0.80758 ± 0.00002
0.200	0.800	3	0.83939 ± 0.00001
0.300	0.700	3	0.87170 ± 0.00001
0.400	0.600	3	0.90576 ± 0.00015
0.500	0.500	3	0.94066 ± 0.00001
0.600	0.400	3	0.9771 ± 0.0004
0.700	0.300	3	1.01375 ± 0.00002
0.800	0.200	3	1.05010 ± 0.00004
0.900	0.100	3	1.08991 ± 0.00001
1.000	0.000	3	1.12908 ± 0.00005

Tabela VI.10: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.00 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	X_{MeCN}	N	$(\rho_{\text{média}} \pm S_{\rho_{\text{média}}}) / \text{g cm}^{-3}$
0.333	0.333	0.333	1	0.78998
0.500	0.250	0.250	1	0.78997
0.500	0.050	0.450	1	0.78429
0.500	0.150	0.350	1	0.78735
0.500	0.350	0.150	1	0.79097
0.250	0.500	0.250	1	0.79294
0.050	0.500	0.450	1	0.82647
0.150	0.500	0.350	1	0.79060
0.350	0.500	0.150	1	0.79369
0.250	0.250	0.500	1	0.78656
0.450	0.050	0.500	1	0.78389
0.350	0.150	0.500	1	0.78316
0.150	0.350	0.500	1	0.78797
0.750	0.125	0.125	1	0.78908
0.125	0.750	0.125	1	0.79650
0.125	0.125	0.750	1	0.78184
0.050	0.050	0.900	1	0.77866
0.050	0.900	0.050	1	0.79846
0.900	0.050	0.050	1	0.78780
0.950	0.025	0.025	1	0.78734
0.025	0.950	0.025	1	0.79900
0.025	0.025	0.950	1	0.77776

Tabela VI.11: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.00 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	N	$(\rho_{\text{média}} \pm S_{\rho_{\text{média}}}) / \text{g cm}^{-3}$
0.333	0.333	0.333	3	0.89845 ± 0.00002
0.500	0.250	0.250	3	0.87517 ₅ ± 0.00000 ₃
0.500	0.050	0.450	3	0.80162 ± 0.00001
0.500	0.150	0.350	3	0.83720 ± 0.00002
0.500	0.350	0.150	3	0.91273 ₅ ± 0.00000 ₀
0.250	0.500	0.250	3	0.95613 ± 0.00001
0.050	0.500	0.450	3	0.94376 ± 0.00002
0.150	0.500	0.350	3	0.95002 ± 0.00001
0.350	0.500	0.150	3	0.96295 ± 0.00001
0.250	0.250	0.500	3	0.86513 ± 0.00002
0.450	0.050	0.500	3	0.80032 ± 0.00006
0.350	0.150	0.500	3	0.83391 ± 0.00002
0.150	0.350	0.500	3	0.89589 ± 0.00001
0.750	0.125	0.125	3	0.83417 ± 0.00001
0.125	0.750	0.125	3	1.04273 ± 0.00002
0.125	0.125	0.750	3	0.81872 ± 0.00002
0.050	0.050	0.900	3	0.79277 ± 0.00002
0.050	0.900	0.050	3	1.09494 ± 0.00005
0.900	0.050	0.050	3	0.80783 ± 0.00004
0.950	0.025	0.025	3	0.79692 ± 0.00001
0.025	0.950	0.025	3	1.11159 ± 0.00003
0.025	0.025	0.950	3	0.78423 ± 0.00002

VI.3.2. Refractometria

A técnica refractométrica permitiu determinar os índices de refração das 72 misturas binárias, 44 misturas ternárias e dos 4 solventes puros a 25.0 °C (± 0.5 °C). Para algumas das misturas foram também determinados valores a 50.0 °C (± 0.5 °C).

VI.3.2.1. Equipamento

O índice de refração foi determinado com um refractómetro de Abbé, da marca Atago modelo 302 – *vd.* figuras VI.3 e VI.4. Este modelo [6] funciona numa gama de índices de refração entre 1.3000 e 1.7000 e tem uma precisão de ± 0.0002 .

Atendendo ao facto de o índice de refração variar bastante com a temperatura (especialmente no caso de soluções), ligou-se ao refractómetro um banho termostático. Foi utilizado um banho da marca Haake, modelo FE, que assegurava a termostatização através da circulação externa de água, com uma variação máxima de temperatura da ordem dos 0.5 °C na zona óptica (prismas).



Figura VI.3: Pormenor do refractómetro.



Figura VI.4: Montagem experimental utilizada nas medidas de índice de refração.

O índice de refração depende do comprimento de onda utilizado e esta dependência é denominada dispersão (quanto maiores os comprimentos de onda, maiores os índices de refração). Por este motivo o índice de refração deve ser reportado a um determinado comprimento de onda. No caso do refractómetro utilizado, tal como para a maioria dos modelos, o comprimento de onda utilizado é o da risca D

de emissão do sódio, a 589.6 nm (amarelo). Para se obter esta fonte de luz monocromática, trabalha-se com uma luz de sódio como fonte luminosa ou, no caso do instrumento utilizado, usa-se uma fonte de luz normal (lâmpada de tungsténio) e o aparelho, através do seu sistema óptico, canaliza unicamente o comprimento de onda pretendido, ou seja 589.6 nm, para a ocular.

Os refractómetros são instrumentos de medida que têm por base o fenómeno de refacção da luz, permitindo a medição do índice de refacção, ou seja, da razão entre a velocidade da luz no vácuo (ou ar) e a velocidade da luz no seio da amostra. O instrumento mede n_D que corresponde ao ângulo crítico para o qual ocorre a reflexão interna total.

No caso do equipamento utilizado, a determinação do índice de refacção é feita manualmente através do acerto da zona de separação claro/escuro que é visível através da ocular do aparelho. O seu ajuste ao ponto onde se cruzam as duas linhas diagonais existentes na zona da objectiva, representa o ângulo crítico da amostra. O ajuste da zona claro/escuro ao ponto pretendido é efectuado através de um botão cilíndrico na base do refractómetro. A sua rotação provoca a rotação de um espelho e o conseqüente movimento da divisória claro/escuro. Associado ao movimento deste espelho está também o movimento de uma escala, visível através da ocular atrás referida. O valor do índice de refacção, que é medido directamente, corresponde à intersecção da marca vertical com a escala de índices de refacção – escala superior (a escala inferior é uma escala Brix – escala de açúcares) – *vd.* figura VI.5.

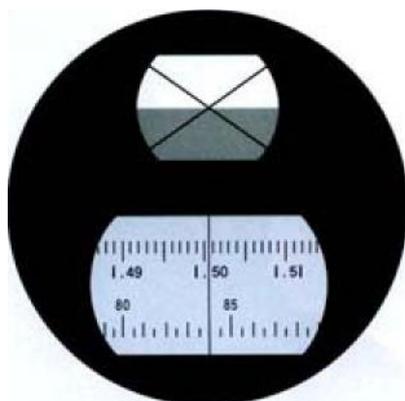


Figura VI.5: Imagem obtida da ocular do refractómetro: na zona superior, encontra-se a objectiva com a zona de separação claro/escuro; na zona inferior, vêem-se as duas escalas referidas.

VI.3.2.2. Descrição de uma experiência

Depois de ligar a fonte de luz do refractómetro e o banho termostático, esperava-se o tempo suficiente para que ocorresse a termostatização dos prismas (aproximadamente 5 minutos). Esta termostatização podia ser acompanhada através do termómetro do refractómetro.

Quando a temperatura do termómetro se mantinha constante no valor desejado, procedia-se à operação de calibração. Após afastar o prisma colateral do principal, colocava-se, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, uma gota de monobromonaftaleno ($n_D = 1.658$) [7] sobre a superfície do prisma principal. Voltavam a fazer-se aderir suavemente os prismas principal e colateral, acertava-se a linha de demarcação (zona iluminada/escura) ao ponto de cruzamento das linhas diagonais e fazia-se a leitura da escala. Se o valor lido fosse igual ao tabelado, a operação de calibração estava concluída; caso contrário teria de se fazer o acerto da escala ao valor tabelado, recorrendo a um parafuso de ajuste [6], localizado próximo da ocular.

Depois de calibrado o aparelho, podiam então realizar-se os ensaios relativos às amostras. Os balões contendo as misturas de solventes eram termostatizados à temperatura do ensaio num banho termostático acessório. Esta operação visava evitar tempos de termostatização muito longos no refractómetro com as consequentes perdas de solvente por evaporação. Após esta operação limpava-se a superfície dos prismas com *tissues*, lavava-se com acetona e secava-se novamente com *tissues*.

Uma gota da mistura era então colocada no prisma inferior sobre a superfície do prisma principal fazendo-se aderir suavemente o prisma principal e colateral. Acertava-se a linha de demarcação (zona iluminada/escura) ao ponto de cruzamento das linhas diagonais e fazia-se assim a leitura na escala. Caso a linha de demarcação não estivesse bem definida (por efeito da dispersão da luz) fazia-se o ajuste através do parafuso micrométrico do refractómetro. Uma vez obtido o valor do índice de refração, voltava-se a desregular o acerto à linha de demarcação para voltar a acertar e confirmar o primeiro valor. Após esta operação limpava-se a superfície dos prismas tal como descrito anteriormente.

Para cada fracção molar foram analisadas pelo menos três amostras independentes, tendo-se feito para cada uma delas pelas menos duas leituras de índice de refração.

VI.3.2.3. *Resultados experimentais*

Neste sub-capítulo apresenta-se o conjunto dos resultados relativos às medidas dos índices de refração para as várias misturas – tabelas VI.12 a VI.18. Este resumo inclui para além da identificação da mistura e respectivas fracções molares, o número de experiências independentes efectuadas para chegar ao valor médio do índice de refração, N , o valor médio obtido para cada fracção molar (por média simples), $n_{D\text{ médio}}$, e o desvio padrão da média, $S_{n_{D\text{ médio}}}$.

Uma vez que a precisão do aparelho garante apenas a quarta casa decimal, os valores numéricos da quinta casa decimal quer do valor médio de n_D quer do desvio padrão resultantes dos cálculos foram representados em sub-escrito.

O conjunto total dos ensaios experimentais individuais encontra-se no Anexo I, onde os valores não utilizados para a média final estão assinalados a negrito, usando novamente como critério de rejeição de pontos o critério de Peirce.

Tabela VI.12: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Acetonitrilo às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	25.0 °C			50.0 °C		
		N	$n_{D\text{ médio}}$	$\pm S_{n_{D\text{ médio}}}$	N	$n_{D\text{ médio}}$	$\pm S_{n_{D\text{ médio}}}$
1.000	0.000	4	1.3269	± 0.0000	5	1.3165	± 0.0000
0.955	0.045	5	1.3278 ₈	$\pm 0.0000_4$	4	1.3175	± 0.0001
0.910	0.090	5	1.3290 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3284	± 0.0000
0.875	0.125	5	1.3299 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3190 ₄	$\pm 0.0000_5$
0.810	0.190	5	1.3313 ₆	$\pm 0.0000_9$	5	1.3201	± 0.0000
0.750	0.250	5	1.3325	± 0.0000	5	1.3211	± 0.0000
0.725	0.275	5	1.3329	± 0.0000	5	1.3214	± 0.0001
0.695	0.305	5	1.3334 ₆	$\pm 0.0000_5$	5	1.3220 ₄	$\pm 0.0000_9$
0.625	0.375	5	1.3346 ₂	$\pm 0.0000_4$	5	1.3231 ₆	$\pm 0.0000_9$
0.595	0.405	5	1.3351	± 0.0000	5	1.3237 ₄	$\pm 0.0000_5$
0.500	0.500	5	1.3365	± 0.0000	5	1.3246	± 0.0000
0.425	0.575	5	1.3374 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3355 ₄	$\pm 0.0000_5$
0.375	0.625	5	1.3381 ₂	$\pm 0.0000_4$	5	1.3261	± 0.0001
0.333	0.667	5	1.3384 ₆	$\pm 0.0000_5$	5	1.3262 ₈	$\pm 0.0000_4$
0.250	0.750	5	1.3395	± 0.0002	5	1.3271 ₄	$\pm 0.0000_5$
0.190	0.810	5	1.3400 ₂	$\pm 0.0000_4$	5	1.3278 ₄	$\pm 0.0000_5$
0.143	0.857	5	1.3404	± 0.0000	4	1.3282 ₃	$\pm 0.0000_5$
0.081	0.919	5	1.3409 ₂	$\pm 0.0000_4$	5	1.3281 ₆	$\pm 0.0000_5$
0.045	0.955	5	1.3410	± 0.0000	4	1.3282	± 0.0000
0.000	1.000	5	1.3414	± 0.0000	5	1.3288 ₂	$\pm 0.0000_4$

Tabela VI.13: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/1-Propanol às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	25.0 °C			50.0 °C		
		N	$n_{\text{D}} \text{ médio}$	$\pm S_{n_{\text{D}}} \text{ médio}$	N	$n_{\text{D}} \text{ médio}$	$\pm S_{n_{\text{D}}} \text{ médio}$
1.000	0.000	4	1.3269	± 0.0000	5	1.3165	± 0.0000
0.955	0.045	5	1.3312 ₂	$\pm 0.0000_4$	5	1.3210	± 0.0001
0.910	0.090	5	1.3353	± 0.0002	5	1.3251 ₀	$\pm 0.0000_4$
0.875	0.125	5	1.3382 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3279	± 0.0000
0.810	0.190	5	1.3438 ₄	$\pm 0.0000_9$	4	1.3335 ₃	$\pm 0.0000_5$
0.750	0.250	5	1.3479 ₈	$\pm 0.0000_4$	4	1.3378 ₃	$\pm 0.0000_5$
0.725	0.275	5	1.3495	± 0.0000	5	1.3395	± 0.0000
0.695	0.305	5	1.3516	± 0.0000	5	1.3412 ₆	$\pm 0.0000_9$
0.625	0.375	5	1.3561 ₆	$\pm 0.0000_9$	5	1.3455	± 0.0000
0.595	0.405	5	1.3576	± 0.0002	5	1.3479	± 0.0000
0.500	0.500	5	1.3633	± 0.0003	4	1.3531 ₅	± 0.0001
0.425	0.575	5	1.3668 ₄	$\pm 0.0000_9$	5	1.3562 ₂	$\pm 0.0000_4$
0.375	0.625	5	1.3690	± 0.0000	5	1.3584	± 0.0001
0.333	0.667	5	1.3710	± 0.0001	4	1.3610 ₀	$\pm 0.0000_5$
0.250	0.750	5	1.3741	± 0.0001	5	1.3638 ₄	$\pm 0.0000_9$
0.190	0.810	5	1.3765	± 0.0000	5	1.3658 ₈	$\pm 0.0000_4$
0.143	0.857	5	1.3783 ₄	$\pm 0.0000_9$	5	1.3682	± 0.0000
0.081	0.919	5	1.3804 ₂	$\pm 0.0000_4$	5	1.3700	± 0.0000
0.045	0.955	5	1.3815	± 0.0000	5	1.3710 ₄	$\pm 0.0000_9$
0.000	1.000	4	1.3830 ₈	$\pm 0.0000_5$	5	1.3724	± 0.0000

Tabela VI.14: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura 1-Propanol/Acetonitrilo às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

$X_{\text{1-PrOH}}$	X_{MeCN}	25.0°C			50.0°C		
		N	$n_{\text{D}} \text{ médio}$	$\pm S_{n_{\text{D}}} \text{ médio}$	N	$n_{\text{D}} \text{ médio}$	$\pm S_{n_{\text{D}}} \text{ médio}$
0.000	1.000	5	1.3414	± 0.0000	5	1.3288 ₂	$\pm 0.0000_4$
0.045	0.955	5	1.3438 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3314	± 0.0000
0.090	0.910	5	1.3461 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3339	± 0.0000
0.125	0.875	5	1.3482	± 0.0000	5	1.3359	± 0.0000
0.190	0.810	5	1.3514	± 0.0001	5	1.3393	± 0.0000
0.250	0.750	5	1.3544	± 0.0000	5	1.3423	± 0.0000
0.275	0.725	5	1.3555	± 0.0001	5	1.3435	± 0.0000
0.305	0.695	5	1.3570	± 0.0001	5	1.3455	± 0.0000
0.375	0.625	5	1.3601	± 0.0001	5	1.3485	± 0.0000
0.405	0.595	5	1.3615	± 0.0001	4	1.3498	± 0.0001
0.500	0.500	5	1.3655 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3542	± 0.0000
0.575	0.425	4	1.3686 ₃	$\pm 0.0000_5$	5	1.3572	± 0.0000
0.625	0.375	5	1.3708	± 0.0000	5	1.3594	± 0.0001
0.667	0.333	4	1.3724	± 0.0000	5	1.3613 ₀	$\pm 0.0000_4$
0.750	0.250	5	1.3755 ₂	$\pm 0.0000_4$	4	1.3644 ₃	$\pm 0.0000_5$
0.810	0.190	5	1.3775	± 0.0000	5	1.3663	± 0.0002
0.857	0.143	4	1.3788 ₈	$\pm 0.0000_5$	4	1.3684	± 0.0000
0.919	0.081	5	1.3808 ₂	$\pm 0.0000_4$	5	1.3702	± 0.0000
0.955	0.045	5	1.3819	± 0.0000	5	1.3708 ₈	$\pm 0.0000_4$
1.000	0.000	4	1.3830 ₈	$\pm 0.0000_5$	5	1.3724	± 0.0000

Tabela VI.15: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Formamida às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	25.0 °C			50.0 °C		
		N	n_D médio	$\pm S_{n_D}$ médio	N	n_D médio	$\pm S_{n_D}$ médio
1.000	0.000	4	1.3269	± 0.0000	5	1.3165	± 0.0000
0.900	0.100	6	1.3413	± 0.0002	6	1.3349 ₂	$\pm 0.0000_8$
0.800	0.200	6	1.3552	± 0.0002	6	1.3480 ₅	$\pm 0.0000_5$
0.700	0.300	6	1.3685	± 0.0005	6	1.3620 ₀	$\pm 0.0000_9$
0.600	0.400	6	1.3808	± 0.0002	6	1.3739 ₃	$\pm 0.0000_8$
0.500	0.500	6	1.3930	± 0.0001	6	1.3860 ₇	$\pm 0.0000_8$
0.400	0.600	6	1.4041	± 0.0001	6	1.3975	± 0.0001
0.300	0.700	6	1.4150	± 0.0001	6	1.4078	± 0.0002
0.200	0.800	6	1.4251	± 0.0001	6	1.4180 ₃	$\pm 0.0000_5$
0.100	0.900	6	1.4350	± 0.0001	6	1.4283	± 0.0001
0.000	1.000	6	1.4460	± 0.0000	5	1.4397	± 0.0000

Tabela VI.16: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	N	n_D médio	$\pm S_{n_D}$ médio
0.000	1.000	5	1.3414	± 0.0000
0.100	0.900	5	1.3518	± 0.0002
0.200	0.800	6	1.3616	± 0.0003
0.300	0.700	6	1.3711 ₂	$\pm 0.0000_4$
0.400	0.600	4	1.3812	± 0.0002
0.500	0.500	7	1.3920	± 0.0001
0.600	0.400	6	1.4025	± 0.0003
0.700	0.300	4	1.4131	± 0.0001
0.800	0.200	6	1.4239	± 0.0001
0.900	0.100	10	1.4346	± 0.0002
1.000	0.000	6	1.4460	± 0.0000

Tabela VI.17: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	25.0 °C			50.0 °C		
			N	$n_{\text{D}} \text{ médio}$	$\pm S_{n_{\text{D}}} \text{ médio}$	N	$n_{\text{D}} \text{ médio}$	$\pm S_{n_{\text{D}}} \text{ médio}$
0.333	0.333	0.333	5	1.3569 ₆	$\pm 0.0000_5$	5	1.3462	± 0.0000
0.500	0.250	0.250	5	1.3512 ₆	$\pm 0.0000_5$	4	1.3414	± 0.0001
0.500	0.050	0.450	5	1.3396 ₄	$\pm 0.0000_9$	5	1.3275	± 0.0000
0.500	0.150	0.350	5	1.3458 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3341 ₂	$\pm 0.0000_4$
0.500	0.350	0.150	5	1.3565	± 0.0002	5	1.3452	± 0.0000
0.250	0.500	0.250	4	1.3650	± 0.0000	4	1.3548 ₈	$\pm 0.0000_5$
0.050	0.500	0.450	4	1.3655	± 0.0000	5	1.3540	± 0.0000
0.150	0.500	0.350	5	1.3654 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3533 ₈	$\pm 0.0000_4$
0.350	0.500	0.150	5	1.3642	± 0.0000	5	1.3532 ₆	$\pm 0.0000_5$
0.250	0.250	0.500	5	1.3523 ₆	$\pm 0.0000_9$	5	1.3408 ₈	$\pm 0.0000_4$
0.450	0.050	0.500	5	1.3402	± 0.0000	5	1.3470	± 0.0001
0.350	0.150	0.500	5	1.3478	± 0.0000	5	1.3285	± 0.0000
0.150	0.350	0.500	5	1.3587 ₈	$\pm 0.0000_4$	5	1.3355 ₂	$\pm 0.0000_4$
0.750	0.125	0.125	5	1.3409 ₈	$\pm 0.0000_4$	4	1.3304	± 0.0000
0.125	0.750	0.125	5	1.3750 ₂	$\pm 0.0000_4$	4	1.3642	± 0.0000
0.125	0.125	0.750	4	1.3475	± 0.0000	5	1.3352	± 0.0000
0.050	0.050	0.900	5	1.3439 ₄	$\pm 0.0000_9$	5	1.3312	± 0.0000
0.050	0.900	0.050	5	1.3801	± 0.0000	5	1.3697	± 0.0000
0.900	0.050	0.050	5	1.3329 ₀	$\pm 0.0000_7$	5	1.3221 ₆	$\pm 0.0000_9$
0.950	0.025	0.025	5	1.3298 ₄	$\pm 0.0000_5$	5	1.3188 ₈	$\pm 0.0000_4$
0.025	0.950	0.025	5	1.3816 ₄	$\pm 0.0000_9$	5	1.3710	± 0.0000
0.025	0.025	0.950	5	1.3427	± 0.0001	5	1.3299	± 0.0000

Tabela VI.18: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	N	$n_{\text{D}} \text{ médio}$	$\pm S_{n_{\text{D}}} \text{ médio}$
0.333	0.333	0.333	6	1.3754	± 0.0001
0.500	0.250	0.250	5	1.3643	± 0.0001
0.500	0.150	0.350	5	1.3542	± 0.0001
0.500	0.050	0.450	4	1.3448	± 0.0000
0.500	0.350	0.150	5	1.3758	± 0.0001
0.250	0.500	0.250	6	1.3931	± 0.0002
0.350	0.500	0.150	6	1.3931 ₈	$\pm 0.0000_4$
0.150	0.500	0.350	5	1.3923	± 0.0001
0.050	0.500	0.450	4	1.3929	± 0.0001
0.250	0.250	0.500	4	1.3622	± 0.0000
0.350	0.150	0.500	6	1.3552	± 0.0001
0.450	0.050	0.500	5	1.3435	± 0.0001
0.150	0.350	0.500	4	1.3765	± 0.0000
0.750	0.125	0.125	6	1.3475	± 0.0000
0.125	0.750	0.125	4	1.4200	± 0.0000
0.125	0.125	0.750	6	1.3536	± 0.0002
0.050	0.050	0.900	4	1.3464	± 0.0002
0.050	0.900	0.050	4	1.4352	± 0.0000
0.900	0.050	0.050	4	1.3362	± 0.0000
0.950	0.025	0.025	4	1.3356	± 0.0001
0.025	0.950	0.025	4	1.4405	± 0.0000
0.025	0.025	0.950	5	1.3444	± 0.0002

VI.3.3. Espectrofotometria

De forma a obter os parâmetros solvatocrômicos para as várias misturas, determinou-se a energia da transição molar no UV/Vis correspondente às bandas de absorção características dos vários indicadores utilizados. Para isso foi necessário determinar o comprimento de onda relativo aos máximos de absorção destes mesmos indicadores: 4-nitroanilina, 4-nitroanisole, 4-nitrofenol, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina e 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio).

Os ensaios foram realizados nas 72 misturas binárias, 44 misturas ternárias e 4 solventes puros a 25.0 °C (± 0.1 °C), e para algumas misturas com o 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) foram também realizadas experiências a 50.0 °C (± 0.1 °C).

VI.3.3.1. Equipamento

Por razões de planeamento e logística, os ensaios espectrofotométricos foram realizados em 3 aparelhos diferentes que a seguir se descrevem. Apesar da variedade de aparelhos utilizados, as diferenças entre eles foram avaliadas pela verificação dos comprimentos de onda e das absorvâncias relativas a uma solução padrão de dicromato de potássio de 20 mg/dm³ em ácido perclórico 0.001 mol dm⁻³, que se mostraram concordantes nos 3 casos com os valores tabelados, indicado na tabela VI.19.

Tabela VI.19: Valores de absorvância correspondentes às bandas características do dicromato de potássio em ácido perclórico 0.001 mol dm⁻³ na concentração indicada.

Concentração de dicromato de potássio mg/dm ³	λ / nm	
	257	350
20	0.2810	0.2090

Um dos espectrofotómetros utilizados foi um Shimadzu modelo UV-1603 - *vd.* figura VI.6. Este aparelho, com um sistema óptico de feixe duplo, opera numa gama de comprimentos de onda de 190 a 1100 nm, com uma exactidão²³ de ± 0.5 nm e uma repetibilidade²⁴ de ± 0.1 nm. A escala fotométrica deste aparelho varia em termos de absorvância de -0.5 até 3.999 com uma exactidão de ± 0.004 A a 1.0 A e de ± 0.002 A

²³ **Exactidão** – (Accuracy), aptidão do instrumento de medida para dar indicações próximas do verdadeiro valor da grandeza medida.

²⁴ **Repetibilidade; Precisão** – (Precision) aptidão do instrumento de medida para dar, em condições de utilização definidas e idênticas, respostas muito próximas, quando se aplica repetidamente o mesmo sinal de entrada.

a 0.5 A. A repetibilidade fotométrica é de ± 0.002 A a 1.0 A. As fontes luminosas são uma lâmpada de 50 W de halogénio e uma lâmpada de deutério e o detector é um fotodíodo de silício.

Dado que o controlo de temperatura das misturas (solventes + indicador) era fundamental, o compartimento das células foi controlado termoelectricamente por um acessório da mesma marca do espectrofotómetro, modelo TCC-240A. Este acessório, usa o efeito Peltier para controlar a temperatura das células, amostra e referência, não sendo necessário qualquer banho exterior adicional, com circulação. Este acessório operava numa faixa de temperatura de 7 a 60 °C, com uma exactidão ± 0.5 °C e uma repetibilidade de ± 0.1 °C.

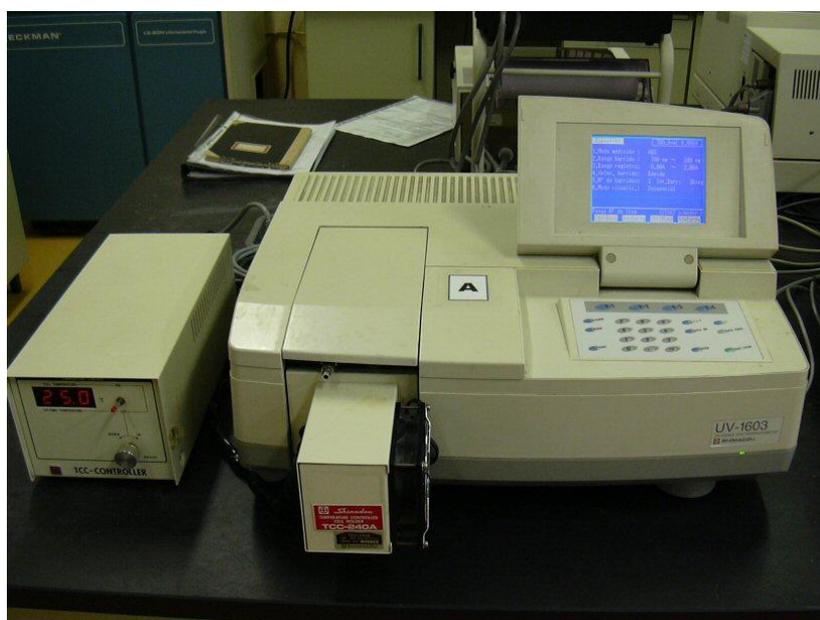


Figura VI.6: Espectrofotómetro Shimadzu e correspondente acessório de controlo de temperatura.

Outro dos espectrofotómetros utilizados nos ensaios foi um Jasco modelo V-530 – vd. figura VI.7. Este aparelho, com um sistema óptico de feixe duplo e monocromador simples, opera numa gama de comprimentos de onda de 190 a 1100 nm, com uma exactidão de ± 0.5 nm e uma repetibilidade de ± 0.1 nm possuindo uma janela de operação com uma largura de banda fixa de 2 nm. A sua escala fotométrica varia em termos de absorvância de -2.0 até 3.0 com uma exactidão de ± 0.004 A entre 0.5 e 1.0 A e ± 0.002 A entre 0.0 e 0.5 A. A repetibilidade fotométrica é de ± 0.001 A entre 0.0 e 0.5 A e ± 0.002 A entre 0.5 e 1.0 A. As fontes luminosas são uma lâmpada de halogénio (330-1100 nm) e uma lâmpada de deutério (0-350 nm) e o detector um fotodíodo de silício. Todas as operações deste espectrofótometro são controladas através de um computador pessoal recorrendo a *software* dedicado.

Neste aparelho o controlo de temperatura no compartimento das células era assegurado pelo módulo HMC-358, através de recirculação de água em camisas de termostatização nos locais de fixação das células. A termostatização da água era feita através de um banho termostático com fonte fria incorporada, da marca Julabo, modelo F12-MP, capaz de operar entre -20 e 100 °C, com uma estabilidade de temperatura de 0.03 °C, embora o *display* do banho tivesse apenas uma resolução de apenas ± 0.1 °C. O controlo de temperatura no compartimento das células era feito através da medida de resistência de um termistor em contacto com a célula e para o qual havia sido estabelecida previamente uma relação entre a resistência e a temperatura.



Figura VI.7: Espectrofotómetro Jasco-V-530 com módulo de termostatização.

O último dos espectrofotómetros utilizados foi um aparelho Thermo Unicam modelo Nicolet Evolution 300, figura VI.8. Este aparelho, com um sistema óptico de feixe duplo, opera numa gama de comprimentos de onda de 190 a 1100 nm, com uma exactidão de ± 0.3 nm e uma repetibilidade de ± 0.1 nm, possuindo uma janela de operação com uma largura de banda variável entre 0.5 e 4 nm. A sua escala fotométrica varia em termos de absorvância de -3.0 até 6.0 com uma exactidão de ± 0.004 A até 1.0 A, ± 0.006 A até 2.0 A e ± 0.012 A até 3.0 A. A repetibilidade fotométrica é de ± 0.002 A até 1 A, ± 0.004 A até 2 A e ± 0.008 A até 3 A. A fonte luminosa é uma lâmpada de Xénon e o detector é um fotodíodo de silício. Apesar de o controlo poder ser local, todas as operações deste espectrofotómetro podem igualmente ser controladas através de um computador pessoal através de *software*

próprio. O controlo de temperatura no compartimento das células foi também neste caso assegurado por um módulo que permitia a termostatização por recirculação de água. O banho de termostatização foi um banho Julabo modelo F12-MP e o controlo de temperatura foi de novo assegurado por meio de um termistor cuja relação resistência-temperatura tinha sido previamente estabelecida.

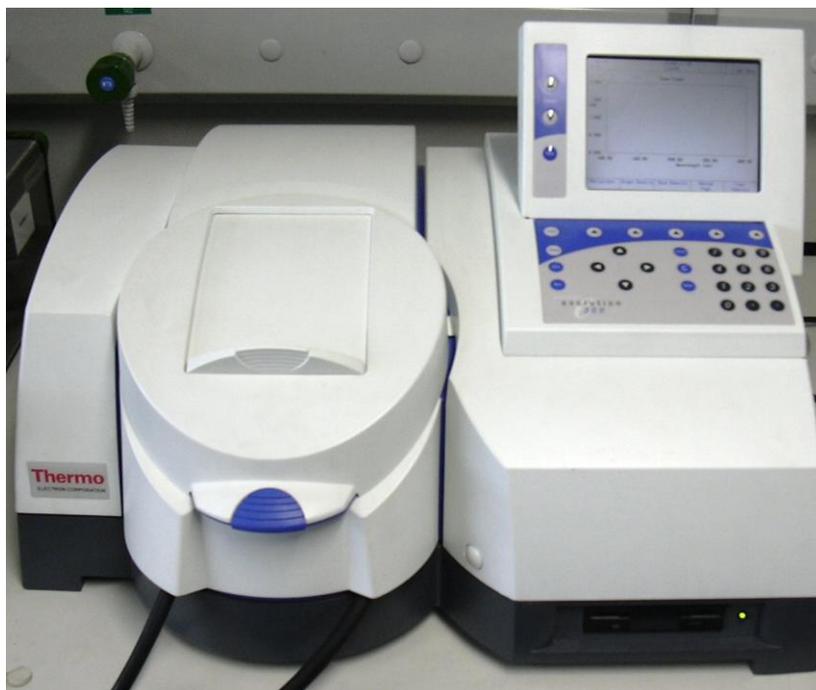


Figura VI.8: Espectrofotómetro Thermo Unicam Nicolet Evolution 300.

A tabela VI.20 indica de forma resumida que misturas foram estudadas com cada aparelho.

Tabela VI.20: Esquema de utilização dos espectrofotómetros durante o trabalho experimental.

Misturas	Indicadores	4-Nitroanilina	1-Fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)
		4-Nitroanisole	
		4-Nitrofenol	
		<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	[Betaína (30)]
Metanol / 1-Propanol		Jasco V-530	Shimadzu UV-1603
Metanol / Acetonitrilo		Jasco V-530	Shimadzu UV-1603
1-Propanol / Acetonitrilo		Jasco V-530	Shimadzu UV-1603
Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo		Jasco V-530	Shimadzu UV-1603
Metanol / Formamida		Jasco V-530	Jasco V-530
Formamida / Acetonitrilo		Jasco V-530	Jasco V-530
Metanol / Formamida / Acetonitrilo		Nicolet Evolution 300	Nicolet Evolution 300

Quanto às células, usaram-se sempre pares de células de quartzo, de 1 cm de percurso óptico sem riscos ou imperfeições.

VI.3.3.2. *Descrição de uma experiência*

A experiência espectrofotométrica iniciava-se ligando o espectrofotómetro e os respectivos elementos de termostatização. Enquanto se esperava pela estabilização dos aparelhos, era preparada a solução a utilizar, enchendo-se para isso um balão volumétrico de 10 cm³ com a mistura pretendida. Nesse balão era adicionada, com o auxílio de uma espátula, uma pequena quantidade de indicador de forma a obter bandas com absorvâncias entre 0.5 e 1.

Entretanto era traçada a linha de base usando, quer na célula de referência quer na célula da amostra, a mistura de solventes sem o indicador. As paredes das células eram limpas com *tissues* e as células tapadas para evitar perdas por evaporação. O ensaio era iniciado apenas quando o controlador de temperatura indicava a temperatura pretendida. Depois de traçada a linha de base, a célula da amostra era esvaziada e em seguida cheia com a solução com o indicador. Esperava-se de novo que o sensor de temperatura indicasse o valor desejado e fazia-se então o primeiro varrimento a uma velocidade média, entre os 190 e 1100 nm. Uma vez detectada a banda característica reduzia-se o intervalo de comprimentos de onda a 50 nm acima e abaixo do máximo da banda e fazia-se nova aquisição com 3 varrimentos consecutivos, que produziam um valor médio, de forma a minimizar os erros envolvidos na detecção do comprimento de onda relativo ao máximo de absorção.

Estas duas operações eram repetidas com duas novas amostras da mesma solução corada, e para cada uma delas efectuavam-se no mínimo 3 varrimentos.

Entre ensaios de diferentes fracções molares, as células eram lavadas várias vezes com etanol e secas ao ar. Antes do ensaio seguinte, eram ainda lavadas com um pouco da mistura de solventes a utilizar.

VI.3.3.3. *Resultados experimentais*

Neste sub-capítulo apresenta-se o conjunto dos resultados espectrofotométricos para as várias misturas – tabelas VI.21 – VI.41. Este resumo inclui para além da identificação da mistura e respectivas fracções molares, o número de experiências independentes efectuadas para chegar ao valor médio do comprimento de onda, N , o valor médio obtido para cada fracção molar (obtido por média simples), $\lambda_{\text{médio}}$ e o desvio padrão da média, $s_{\lambda_{\text{médio}}}$.

De notar que para determinadas misturas e/ou indicadores foram feitos ensaios a duas temperaturas distintas. Também em algumas misturas e no caso da sonda 4-nitrofenol, pelo facto de aparecerem duas bandas solvatocrómicas, optou-se por indicar o valor de ambas.

O conjunto total dos ensaios experimentais individuais encontra-se no Anexo I. Os valores não utilizados para a média final estão assinalados a negrito e o critério de rejeição de pontos foi de novo o critério de Peirce.

Tabela VI.21: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína (30) na mistura Metanol/Acetonitrilo às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	25.0 °C		50.0 °C	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	7	515.8 ± 0.6	5	521.9 ± 0.4
0.955	0.045	3	514.3 ± 0.6	3	521.3 ± 0.6
0.910	0.090	3	515.0 ± 0.0	3	522.7 ± 0.6
0.875	0.125	3	515.0 ± 0.0	4	521.5 ± 0.0
0.810	0.190	3	514.3 ± 0.6	3	520.7 ± 0.6
0.750	0.250	3	514.0 ± 0.0	4	521.5 ± 0.6
0.725	0.275	3	514.0 ± 0.0	6	523.1 ± 0.4
0.695	0.305	3	515.0 ± 0.0	5	523.2 ± 0.4
0.625	0.375	3	514.0 ± 0.0	6	524.0 ± 0.4
0.595	0.405	3	515.0 ± 0.0	5	525.4 ± 0.4
0.500	0.500	3	516.0 ± 0.0	3	525.7 ± 0.6
0.425	0.575	5	518.7 ± 0.3	5	529.7 ± 0.3
0.375	0.625	3	520.5 ± 0.0	5	531.8 ± 0.3
0.333	0.667	3	521.3 ± 0.6	3	532.3 ± 0.6
0.250	0.750	5	525.7 ± 0.4	3	536.0 ± 0.0
0.190	0.810	3	531.5 ± 0.0	6	546.2 ± 0.3
0.143	0.857	3	536.0 ± 0.0	4	551.8 ± 0.5
0.081	0.919	3	549.7 ± 0.6	4	563.8 ± 0.5
0.045	0.955	3	560.5 ± 0.0	3	581.5 ± 0.0
0.000	1.000	4	624.5 ± 0.0	5	631.3 ± 0.3

Tabela VI.22: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	4-nitroanilina		4-nitrofenol	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	5	370.2 ± 0.0	5	311.5 ± 0.4
0.955	0.045	4	369.6 ± 0.2	5	311.6 ± 0.3
0.910	0.090	3	369.2 ± 0.0	3	311.8 ± 0.0
0.875	0.125	6	368.9 ± 0.8	3	311.6 ± 0.0
0.810	0.190	5	369.1 ± 0.3	5	311.4 ± 0.8
0.750	0.250	3	369.3 ± 0.1	3	311.9 ± 0.1
0.725	0.275	6	367.9 ± 0.6	3	311.9 ± 0.1
0.695	0.305	3	368.1 ± 0.1	3	312.0 ± 0.0
0.625	0.375	3	368.8 ± 0.0	3	311.5 ± 0.0
0.595	0.405	8	367.6 ± 0.7	3	311.7 ± 0.2
0.500	0.500	3	368.2 ± 0.0	3	312.1 ± 0.1
0.425	0.575	3	367.4 ± 0.0	3	311.9 ± 0.1
0.375	0.625	3	366.7 ± 0.1	3	311.9 ± 0.1
0.333	0.667	5	366.5 ± 0.0	3	311.5 ± 0.1
0.250	0.750	3	366.2 ± 0.0	3	311.1 ± 0.1
0.190	0.810	3	366.2 ± 0.0	3	310.5 ± 0.1
0.143	0.857	3	365.6 ± 0.0	3	310.5 ± 0.1
0.081	0.919	3	364.6 ± 0.0	3	309.7 ± 0.1
0.045	0.955	3	364.3 ± 0.1	3	308.3 ± 0.1
0.000	1.000	3	364.2 ± 0.0	3	307.2 ± 0.0

Tabela VI.23: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	4-nitroanilole		<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	6	305.8 ± 0.2	6	390.0 ± 0.1
0.955	0.045	7	305.1 ± 0.7	3	390.1 ± 0.1
0.910	0.090	8	306.0 ± 0.3	3	390.6 ± 0.0
0.875	0.125	6	306.5 ± 0.2	3	391.8 ± 0.0
0.810	0.190	3	307.3 ± 0.1	4	392.2 ± 0.4
0.750	0.250	7	307.2 ± 0.8	3	392.5 ± 0.1
0.725	0.275	3	307.4 ± 0.0	5	392.8 ± 0.7
0.695	0.305	5	307.6 ± 0.8	3	393.1 ± 0.1
0.625	0.375	6	307.8 ± 0.2	4	393.6 ± 0.2
0.595	0.405	4	308.0 ± 0.2	5	393.4 ± 0.2
0.500	0.500	3	308.3 ± 0.1	3	393.8 ± 0.0
0.425	0.575	5	307.8 ± 0.3	3	393.9 ± 0.2
0.375	0.625	3	308.2 ± 0.0	3	393.9 ± 0.1
0.333	0.667	3	307.9 ± 0.1	3	393.6 ± 0.0
0.250	0.750	3	308.0 ± 0.0	3	393.5 ± 0.1
0.190	0.810	7	307.4 ± 1.0	3	393.8 ± 0.0
0.143	0.857	4	308.2 ± 0.1	5	393.8 ± 0.3
0.081	0.919	7	307.7 ± 0.7	3	393.7 ± 0.1
0.045	0.955	3	308.4 ± 0.0	3	393.4 ± 0.0
0.000	1.000	3	308.5 ± 0.1	3	393.6 ± 0.0

Tabela VI.24: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína (30) na mistura Metanol/1-Propanol às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	25.0 °C		50.0 °C	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	7	515.8 ± 0.6	5	521.9 ± 0.4
0.955	0.045	3	517.0 ± 0.0	6	526.0 ± 0.0
0.910	0.090	3	521.0 ± 0.0	5	529.4 ± 0.9
0.875	0.125	5	522.6 ± 0.5	6	532.1 ± 0.6
0.810	0.190	3	526.0 ± 0.0	6	533.2 ± 1.0
0.750	0.250	5	529.4 ± 0.5	3	536.0 ± 0.0
0.725	0.275	6	530.5 ± 0.6	3	536.0 ± 0.0
0.695	0.305	6	531.3 ± 0.3	3	536.0 ± 0.0
0.625	0.375	5	535.0 ± 0.7	6	544.6 ± 0.4
0.595	0.405	3	536.0 ± 0.0	4	545.4 ± 0.3
0.500	0.500	5	541.0 ± 0.7	5	549.6 ± 0.5
0.425	0.575	6	544.9 ± 0.4	3	553.5 ± 0.0
0.375	0.625	5	546.5 ± 0.5	5	556.7 ± 0.4
0.333	0.667	4	549.8 ± 0.5	6	557.2 ± 0.8
0.250	0.750	6	553.0 ± 0.4	5	561.3 ± 0.8
0.190	0.810	5	555.8 ± 0.6	6	564.5 ± 0.8
0.143	0.857	3	559.0 ± 0.0	4	569.5 ± 0.6
0.081	0.919	3	561.0 ± 0.0	5	571.6 ± 0.5
0.045	0.955	5	561.3 ± 0.3	4	574.3 ± 0.6
0.000	1.000	3	565.0 ± 0.0	4	577.8 ± 0.5

Tabela VI.25: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/1-Propanol à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	4-nitroanilina		4-nitrofenol	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	5	370.2 ± 0.0	5	311.5 ± 0.4
0.955	0.045	3	369.7 ± 0.1	3	311.8 ± 0.2
0.910	0.090	7	369.8 ± 0.1	6	311.6 ± 0.2
0.875	0.125	5	370.3 ± 0.3	9	311.6 ± 0.3
0.810	0.190	5	370.5 ± 0.3	3	311.8 ± 0.0
0.750	0.250	3	370.1 ± 0.1	3	311.9 ± 0.1
0.725	0.275	4	370.6 ± 0.2	4	311.8 ± 0.3
0.695	0.305	3	370.5 ± 0.1	3	311.9 ± 0.1
0.625	0.375	3	371.1 ± 0.1	3	312.0 ± 0.0
0.595	0.405	3	371.0 ± 0.0	3	311.9 ± 0.1
0.500	0.500	3	371.3 ± 0.1	3	312.1 ± 0.1
0.425	0.575	3	371.2 ± 0.0	3	312.1 ± 0.1
0.375	0.625	3	371.3 ± 0.1	3	312.1 ± 0.1
0.333	0.667	4	371.9 ± 0.3	4	312.1 ± 0.2
0.250	0.750	7	371.9 ± 0.3	7	312.3 ± 0.2
0.190	0.810	3	372.1 ± 0.1	6	312.3 ± 0.1
0.143	0.857	3	372.6 ± 0.0	3	312.3 ± 0.1
0.081	0.919	4	373.0 ± 0.2	4	312.4 ± 0.0
0.045	0.955	7	373.2 ± 0.2	4	312.3 ± 0.1
0.000	1.000	3	373.0 ± 0.0	3	312.4 ± 0.0

Tabela VI.26: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/1-Propanol à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	4-nitroanisole		<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	6	305.8 ± 0.2	6	390.0 ± 0.1
0.955	0.045	3	305.7 ± 0.1	7	389.4 ± 0.3
0.910	0.090	7	305.3 ± 0.2	6	388.8 ± 0.2
0.875	0.125	9	305.6 ± 0.2	3	389.3 ± 0.1
0.810	0.190	3	305.3 ± 0.1	3	388.9 ± 0.1
0.750	0.250	3	305.4 ± 0.0	3	388.7 ± 0.1
0.725	0.275	3	305.3 ± 0.1	3	388.5 ± 0.1
0.695	0.305	3	305.5 ± 0.1	6	388.1 ± 0.2
0.625	0.375	3	305.3 ± 0.1	3	388.2 ± 0.0
0.595	0.405	6	305.0 ± 0.4	6	387.6 ± 0.6
0.500	0.500	4	305.2 ± 0.2	3	387.7 ± 0.1
0.425	0.575	3	304.9 ± 0.1	4	387.2 ± 0.2
0.375	0.625	3	304.9 ± 0.1	3	387.2 ± 0.0
0.333	0.667	3	304.5 ± 0.1	5	386.9 ± 0.2
0.250	0.750	5	304.6 ± 0.2	6	386.4 ± 0.2
0.190	0.810	3	304.5 ± 0.1	4	386.7 ± 0.2
0.143	0.857	3	304.4 ± 0.0	3	386.5 ± 0.1
0.081	0.919	3	303.9 ± 0.1	3	386.2 ± 0.0
0.045	0.955	3	304.0 ± 0.0	3	386.1 ± 0.1
0.000	1.000	3	303.5 ± 0.1	3	386.0 ± 0.0

Tabela VI.27: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína (30) na mistura 1-Propanol/Acetonitrilo às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	25.0 °C		50.0 °C	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.000	1.000	4	624.5 ± 0.0	5	631.3 ± 0.3
0.045	0.955	3	579.7 ± 0.6	4	594.8 ± 0.5
0.090	0.910	3	565.3 ± 0.6	3	583.3 ± 0.6
0.125	0.875	3	558.5 ± 0.0	3	578.0 ± 0.0
0.190	0.810	3	554.7 ± 0.6	3	571.0 ± 0.0
0.250	0.750	3	552.7 ± 0.6	4	565.0 ± 0.8
0.275	0.725	5	551.5 ± 0.4	6	563.5 ± 0.4
0.305	0.695	3	550.0 ± 0.0	4	561.3 ± 0.5
0.375	0.625	5	547.5 ± 0.4	6	560.4 ± 0.6
0.405	0.595	5	547.7 ± 0.3	3	558.5 ± 0.0
0.500	0.500	3	548.3 ± 0.6	3	559.3 ± 0.6
0.575	0.425	4	548.0 ± 0.6	3	560.0 ± 0.0
0.625	0.375	6	548.5 ± 0.4	6	558.8 ± 0.4
0.667	0.333	3	549.3 ± 0.6	3	559.3 ± 0.6
0.750	0.250	4	550.0 ± 0.6	5	561.0 ± 0.4
0.810	0.190	4	552.9 ± 0.4	6	563.5 ± 0.8
0.857	0.143	3	553.7 ± 0.6	3	563.0 ± 0.0
0.919	0.081	3	556.0 ± 0.0	5	564.6 ± 0.5
0.955	0.045	5	559.9 ± 0.4	5	572.3 ± 0.3
1.000	0.000	3	565.0 ± 0.0	4	577.8 ± 0.5

Tabela VI.28: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura 1-Propanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	4-nitroanilina		4-nitrofenol	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.000	1.000	3	364.2 ± 0.0	3	307.2 ± 0.0
0.045	0.955	3	364.7 ± 0.1	3	308.7 ± 0.1
0.090	0.910	3	365.4 ± 0.0	7	309.7 ± 0.6
0.125	0.875	3	365.8 ± 0.0	6	309.8 ± 0.2
0.190	0.810	3	366.7 ± 0.1	6	311.1 ± 0.8
0.250	0.750	7	366.4 ± 0.3	3	311.9 ± 0.1
0.275	0.725	4	367.7 ± 0.2	4	311.4 ± 0.2
0.305	0.695	5	367.6 ± 0.2	4	312.3 ± 0.1
0.375	0.625	6	368.3 ± 0.3	8	312.8 ± 0.6
0.405	0.595	6	368.8 ± 0.3	7	313.0 ± 0.4
0.500	0.500	3	369.0 ± 0.0	5	313.0 ± 0.2
0.575	0.425	3	369.8 ± 0.0	4	313.5 ± 0.2
0.625	0.375	3	369.8 ± 0.0	3	313.8 ± 0.0
0.667	0.333	3	370.3 ± 0.1	3	313.7 ± 0.1
0.750	0.250	3	370.5 ± 0.1	5	313.7 ± 0.2
0.810	0.190	3	371.3 ± 0.1	3	313.4 ± 0.0
0.857	0.143	3	371.0 ± 0.0	3	313.1 ± 0.1
0.919	0.081	4	372.2 ± 0.2	6	312.9 ± 0.2
0.955	0.045	4	372.2 ± 0.2	10	312.5 ± 0.4
1.000	0.000	3	373.0 ± 0.0	3	312.4 ± 0.0

 Tabela VI.29: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina na mistura 1-Propanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	4-nitroanisole		<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.000	1.000	3	308.5 ± 0.1	3	393.6 ± 0.0
0.045	0.955	3	308.5 ± 0.1	4	393.6 ± 0.2
0.090	0.910	3	308.0 ± 0.0	5	393.6 ± 0.2
0.125	0.875	7	308.0 ± 0.3	6	393.0 ± 0.1
0.190	0.810	3	308.3 ± 0.1	3	393.5 ± 0.1
0.250	0.750	3	307.8 ± 0.0	6	393.0 ± 0.4
0.275	0.725	6	308.4 ± 0.2	4	393.5 ± 0.2
0.305	0.695	4	308.0 ± 0.2	3	393.1 ± 0.1
0.375	0.625	3	308.0 ± 0.0	3	392.8 ± 0.0
0.405	0.595	6	307.8 ± 0.3	6	392.5 ± 0.3
0.500	0.500	3	307.5 ± 0.1	3	392.2 ± 0.0
0.575	0.425	3	307.3 ± 0.1	3	391.9 ± 0.1
0.625	0.375	3	307.1 ± 0.1	3	391.6 ± 0.0
0.667	0.333	3	307.3 ± 0.1	3	391.2 ± 0.0
0.750	0.250	3	307.1 ± 0.1	4	390.6 ± 0.2
0.810	0.190	3	306.3 ± 0.1	3	389.9 ± 0.1
0.857	0.143	3	306.0 ± 0.0	3	388.9 ± 0.1
0.919	0.081	3	305.3 ± 0.1	5	388.4 ± 0.3
0.955	0.045	6	305.0 ± 0.4	3	387.3 ± 0.1
1.000	0.000	3	303.5 ± 0.1	3	386.0 ± 0.0

Tabela VI.30: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína (30) na mistura Metanol/Formamida à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	7	515.8 ± 0.6
0.900	0.100	5	511.7 ± 0.2
0.800	0.200	3	509.4 ± 0.0
0.700	0.300	5	508.3 ± 0.3
0.600	0.400	6	507.5 ± 0.2
0.500	0.500	4	507.6 ± 0.2
0.400	0.600	4	507.2 ± 0.0
0.300	0.700	3	507.7 ± 0.1
0.200	0.800	3	507.7 ± 0.1
0.100	0.900	5	509.0 ± 0.3
0.000	1.000	4	509.9 ± 0.2

Tabela VI.31: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/Formamida à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	4-nitroanilina		4-nitrofenol	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	5	370.2 ± 0.0	5	311.5 ± 0.4
0.900	0.100	4	372.6 ± 0.2	3	391.7 ± 0.1
0.800	0.200	5	374.6 ± 0.3	4	394.8 ± 0.2
0.700	0.300	3	377.6 ± 0.0	3	397.9 ± 0.1
0.600	0.400	3	378.0 ± 0.0	3	399.0 ± 0.0
0.500	0.500	3	380.9 ± 0.1	3	399.0 ± 0.0
0.400	0.600	3	381.3 ± 0.1	4	405.0 ± 0.2
0.300	0.700	3	382.9 ± 0.1	3	409.9 ± 0.1
0.200	0.800	4	383.4 ± 0.2	4	409.9 ± 0.2
0.100	0.900	5	384.5 ± 0.2	3	413.0 ± 0.0
0.000	1.000	4	385.4 ± 0.2	3	416.0 ± 0.0

Tabela VI.32: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/Formamida à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	4-nitroanisole		<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
1.000	0.000	6	305.8 ± 0.2	6	390.0 ± 0.1
0.900	0.100	5	307.8 ± 0.3	4	393.3 ± 0.1
0.800	0.200	4	308.6 ± 0.2	3	396.5 ± 0.1
0.700	0.300	4	310.8 ± 0.3	3	399.0 ± 0.0
0.600	0.400	4	312.0 ± 0.2	3	399.0 ± 0.0
0.500	0.500	4	313.3 ± 0.2	3	405.7 ± 0.1
0.400	0.600	4	314.2 ± 0.2	3	407.3 ± 0.1
0.300	0.700	3	315.3 ± 0.1	3	407.8 ± 0.0
0.200	0.800	4	315.8 ± 0.2	3	411.7 ± 0.1
0.100	0.900	3	317.1 ± 0.1	5	413.4 ± 0.3
0.000	1.000	3	318.3 ± 0.1	3	415.1 ± 0.1

Tabela VI.33: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína (30) na mistura Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.000	1.000	3	624.5 ± 0.0
0.100	0.900	5	551.6 ± 0.6
0.200	0.800	7	541.4 ± 0.4
0.300	0.700	3	534.5 ± 0.1
0.400	0.600	4	531.0 ± 0.2
0.500	0.500	5	526.8 ± 0.2
0.600	0.400	3	522.7 ± 0.1
0.700	0.300	4	520.0 ± 0.2
0.800	0.200	3	515.7 ± 0.1
0.900	0.100	4	514.9 ± 0.2
1.000	0.000	4	509.9 ± 0.2

Tabela VI.34: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	4-nitroanilina		4-nitrofenol			
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.000	1.000	3	364.2 ± 0.0	3	307.2 ± 0.0		
0.100	0.900	4	366.3 ± 0.2	5	313.2 ± 0.2		
0.200	0.800	3	369.9 ± 0.1	5	314.8 ± 0.3		
0.300	0.700	3	371.5 ± 0.1	7	315.7 ± 0.4	5	412.2 ± 0.2
0.400	0.600	3	374.3 ± 0.1	4	316.7 ± 0.2	4	412.9 ± 0.2
0.500	0.500	5	376.8 ± 0.2	7	316.7 ± 0.3	6	412.5 ± 0.2
0.600	0.400	6	378.5 ± 0.1	7	317.9 ± 0.3	5	413.1 ± 0.1
0.700	0.300	4	380.2 ± 0.2	3	319.5 ± 0.1	3	413.8 ± 0.0
0.800	0.200	3	381.9 ± 0.1	6	321.4 ± 0.6	3	414.1 ± 0.1
0.900	0.100	3	383.0 ± 0.0	5	324.3 ± 0.5	7	414.9 ± 0.3
1.000	0.000	4	385.4 ± 0.2			3	416.0 ± 0.3

Tabela VI.35: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina na mistura Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	4-nitroanisole		<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	
		N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.000	1.000	3	308.5 ± 0.1	3	393.6 ± 0.0
0.100	0.900	3	308.3 ± 0.1	4	394.7 ± 0.2
0.200	0.800	3	310.1 ± 0.1	3	397.7 ± 0.1
0.300	0.700	4	310.9 ± 0.1	3	399.0 ± 0.0
0.400	0.600	3	311.6 ± 0.0	3	399.0 ± 0.0
0.500	0.500	3	313.2 ± 0.0	3	404.7 ± 0.1
0.600	0.400	6	312.8 ± 0.3	3	403.5 ± 0.1
0.700	0.300	3	314.9 ± 0.1	3	408.7 ± 0.1
0.800	0.200	3	315.6 ± 0.0	3	411.0 ± 0.0
0.900	0.100	3	316.1 ± 0.1	3	412.9 ± 0.1
1.000	0.000	3	318.3 ± 0.1	3	415.1 ± 0.1

Tabela VI.36: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína (30) na mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo às temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	X_{MeCN}	25.0 °C		50.0 °C	
			N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm s_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm s_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.333	0.333	0.333	5	533.4 ± 0.5	3	540.0 ± 0.0
0.500	0.050	0.450	5	518.8 ± 0.4	6	528.2 ± 0.5
0.500	0.150	0.350	7	524.1 ± 0.5	3	533.0 ± 0.0
0.500	0.250	0.250	3	526.0 ± 0.0	3	534.0 ± 0.0
0.500	0.350	0.150	3	530.0 ± 0.0	3	536.0 ± 0.0
0.350	0.500	0.150	3	536.0 ± 0.0	6	548.2 ± 0.6
0.250	0.500	0.250	3	536.3 ± 0.6	3	547.3 ± 0.6
0.150	0.500	0.350	3	536.0 ± 0.0	5	552.0 ± 0.4
0.050	0.500	0.450	7	545.1 ± 0.3	3	558.5 ± 0.5
0.450	0.050	0.500	3	519.5 ± 0.0	4	530.0 ± 0.4
0.350	0.150	0.500	6	526.3 ± 0.4	3	535.5 ± 0.0
0.250	0.250	0.500	3	531.0 ± 0.0	3	542.0 ± 0.0
0.150	0.350	0.500	3	536.0 ± 0.0	3	549.0 ± 0.0
0.750	0.125	0.125	3	520.0 ± 0.0	5	526.6 ± 0.5
0.125	0.750	0.125	3	549.0 ± 0.0	5	557.6 ± 0.5
0.125	0.125	0.750	3	536.0 ± 0.0	5	550.6 ± 0.5
0.050	0.050	0.900	5	553.4 ± 0.5	4	570.5 ± 0.6
0.050	0.900	0.050	3	557.0 ± 0.0	3	565.3 ± 0.6
0.900	0.050	0.050	3	516.0 ± 0.0	5	525.6 ± 0.5
0.950	0.025	0.025	3	516.0 ± 0.0	5	524.4 ± 0.5
0.025	0.950	0.025	3	561.0 ± 0.0	4	572.8 ± 0.5
0.025	0.025	0.950	3	566.0 ± 0.0	3	584.0 ± 0.0

Tabela VI.37: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	4-nitroanilina		4-nitrofenol	
			N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.333	0.333	0.333	3	369.3 ± 0.1	3	312.9 ± 0.1
0.500	0.250	0.250	3	369.9 ± 0.1	3	312.7 ± 0.1
0.500	0.150	0.350	3	369.0 ± 0.0	3	312.5 ± 0.1
0.500	0.050	0.450	3	368.9 ± 0.1	3	312.3 ± 0.1
0.500	0.350	0.150	4	370.6 ± 0.2	3	312.9 ± 0.1
0.250	0.500	0.250	3	370.5 ± 0.1	3	313.1 ± 0.1
0.350	0.500	0.150	3	370.9 ± 0.1	3	313.1 ± 0.1
0.150	0.500	0.350	3	370.0 ± 0.0	4	313.8 ± 0.2
0.050	0.500	0.450	3	369.4 ± 0.0	3	312.9 ± 0.1
0.250	0.250	0.500	3	368.9 ± 0.1	3	312.9 ± 0.1
0.350	0.150	0.500	3	368.7 ± 0.1	3	312.3 ± 0.1
0.450	0.050	0.500	3	368.2 ± 0.0	3	312.1 ± 0.1
0.150	0.350	0.500	3	369.1 ± 0.1	3	313.5 ± 0.1
0.750	0.125	0.125	3	369.9 ± 0.1	4	312.4 ± 0.2
0.125	0.750	0.125	4	371.4 ± 0.2	3	313.1 ± 0.1
0.125	0.125	0.750	3	366.9 ± 0.1	3	311.7 ± 0.1
0.050	0.050	0.900	3	364.9 ± 0.1	3	309.3 ± 0.1
0.050	0.900	0.050	3	372.5 ± 0.1	5	312.4 ± 0.3
0.900	0.050	0.050	3	370.3 ± 0.1	3	311.9 ± 0.1
0.950	0.025	0.025	3	369.7 ± 0.1	4	311.9 ± 0.2
0.025	0.950	0.025	4	372.4 ± 0.2	3	312.7 ± 0.1
0.025	0.025	0.950	3	364.9 ± 0.1	5	307.2 ± 0.3

Tabela VI.38: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	4-nitroanisole		<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	
			N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.333	0.333	0.333	3	307.5 ± 0.1	3	392.2 ± 0.0
0.500	0.250	0.250	3	307.7 ± 0.2	4	392.0 ± 0.2
0.500	0.150	0.350	3	308.3 ± 0.1	3	392.9 ± 0.1
0.500	0.050	0.450	5	308.4 ± 0.2	3	393.7 ± 0.1
0.500	0.350	0.150	4	307.1 ± 0.2	3	390.6 ± 0.0
0.250	0.500	0.250	3	307.5 ± 0.1	3	391.3 ± 0.1
0.350	0.500	0.150	5	306.4 ± 0.2	5	390.3 ± 0.2
0.150	0.500	0.350	7	306.9 ± 0.7	3	391.9 ± 0.1
0.050	0.500	0.450	3	308.1 ± 0.1	3	392.5 ± 0.1
0.250	0.250	0.500	5	307.5 ± 0.2	4	393.0 ± 0.2
0.350	0.150	0.500	4	306.6 ± 0.2	5	393.4 ± 0.2
0.450	0.050	0.500	3	308.3 ± 0.1	3	393.5 ± 0.1
0.150	0.350	0.500	5	307.7 ± 0.2	3	392.9 ± 0.1
0.750	0.125	0.125	6	306.2 ± 0.3	3	391.3 ± 0.1
0.125	0.750	0.125	3	306.3 ± 0.1	3	389.1 ± 0.1
0.125	0.125	0.750	3	307.3 ± 0.1	3	393.7 ± 0.1
0.050	0.050	0.900	3	308.3 ± 0.1	4	393.8 ± 0.2
0.050	0.900	0.050	4	305.0 ± 0.2	3	387.7 ± 0.1
0.900	0.050	0.050	3	306.5 ± 0.1	3	390.6 ± 0.0
0.950	0.025	0.025	3	304.7 ± 0.1	3	390.3 ± 0.1
0.025	0.950	0.025	3	304.1 ± 0.1	3	386.7 ± 0.1
0.025	0.025	0.950	5	307.5 ± 0.4	3	393.7 ± 0.1

Tabela VI.39: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína (30) na mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm s_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.333	0.333	0.333	11	515.2 ± 0.4
0.500	0.250	0.250	7	512.3 ± 0.6
0.500	0.150	0.350	6	513.8 ± 0.0
0.500	0.050	0.450	10	515.6 ± 0.5
0.500	0.350	0.150	12	510.8 ± 0.3
0.250	0.500	0.250	7	514.7 ± 0.4
0.350	0.500	0.150	9	511.4 ± 0.5
0.150	0.500	0.350	5	517.5 ± 0.5
0.050	0.500	0.450	9	522.9 ± 0.5
0.250	0.250	0.500	4	517.6 ± 0.3
0.350	0.150	0.500	9	516.6 ± 0.4
0.450	0.050	0.500	6	517.3 ± 0.4
0.150	0.350	0.500	7	522.5 ± 0.2
0.750	0.125	0.125	14	511.8 ± 0.6
0.125	0.750	0.125	11	513.3 ± 0.4
0.125	0.125	0.750	6	531.6 ± 0.0
0.050	0.050	0.900	5	549.2 ± 0.0
0.050	0.900	0.050	9	512.4 ± 0.6
0.900	0.050	0.050	9	513.3 ± 0.1
0.950	0.025	0.025	9	514.6 ± 0.6
0.025	0.950	0.025	11	512.9 ± 0.4
0.025	0.025	0.950	10	563.5 ± 0.5

Tabela VI.40: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	4-nitroanilina		4-nitrofenol			
			N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}})$ / nm	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}})$ / nm	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}})$ / nm
0.333	0.333	0.333	6	375.0 ± 0.1	7	322.5 ± 0.3	11	403.7 ± 0.3
0.500	0.250	0.250	6	374.7 ± 0.1			9	400.4 ± 0.3
0.500	0.150	0.350	8	372.2 ± 0.3			9	399.3 ± 0.5
0.500	0.050	0.450	9	369.5 ± 0.2	9	311.2 ± 0.2	8	393.1 ± 0.5
0.500	0.350	0.150	8	377.5 ± 0.1			8	402.0 ± 0.1
0.250	0.500	0.250	12	379.1 ± 0.4			9	407.2 ± 0.3
0.350	0.500	0.150	3	380.0 ± 0.0			12	405.3 ± 0.3
0.150	0.500	0.350	7	377.2 ± 0.0			6	408.9 ± 0.4
0.050	0.500	0.450	9	377.4 ± 0.4	8	317.7 ± 0.2	8	411.8 ± 0.1
0.250	0.250	0.500	9	372.4 ± 0.4	6	316.1 ± 0.2	5	404.4 ± 0.0
0.350	0.150	0.500	10	371.1 ± 0.5			9	400.0 ± 0.4
0.450	0.050	0.500	8	369.4 ± 0.2	6	313.3 ± 0.2	7	393.0 ± 0.0
0.150	0.350	0.500	10	373.9 ± 0.2	6	316.6 ± 0.0	7	406.6 ± 0.0
0.750	0.125	0.125	12	372.4 ± 0.4			8	395.2 ± 0.2
0.125	0.750	0.125	9	382.7 ± 0.2			6	411.3 ± 0.2
0.125	0.125	0.750	9	369.0 ± 0.2	6	313.6 ± 0.0		
0.050	0.050	0.900	9	366.6 ± 0.1	6	311.6 ± 0.0		
0.050	0.900	0.050	6	384.8 ± 0.1			12	414.3 ± 0.3
0.900	0.050	0.050	12	371.8 ± 0.4	9	302.0 ± 0.2	8	392.0 ± 0.1
0.950	0.025	0.025	5	371.2 ± 0.1			5	391.1 ± 0.1
0.025	0.950	0.025	8	385.2 ± 0.0			7	414.1 ± 0.4
0.025	0.025	0.950	9	365.6 ± 0.1	6	311.4 ± 0.0		

Tabela VI.41: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	4-nitroanisole		<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	
			N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$	N	$(\lambda_{\text{médio}} \pm S_{\lambda_{\text{médio}}}) / \text{nm}$
0.333	0.333	0.333	3	311.4 ± 0.0	14	401.7 ± 0.3
0.500	0.250	0.250	3	311.0 ± 0.0	12	399.5 ± 0.4
0.500	0.150	0.350	3	307.8 ± 0.0	9	397.0 ± 0.4
0.500	0.050	0.450	3	307.8 ± 0.0	9	395.2 ± 0.3
0.500	0.350	0.150	5	311.8 ± 0.0	8	401.9 ± 0.1
0.250	0.500	0.250	3	313.6 ± 0.2	9	405.6 ± 0.3
0.350	0.500	0.150	8	313.2 ± 0.3	12	405.2 ± 0.3
0.150	0.500	0.350	6	313.1 ± 0.1	8	405.1 ± 0.5
0.050	0.500	0.450	9	313.3 ± 0.1	8	404.6 ± 0.4
0.250	0.250	0.500	3	311.0 ± 0.0	12	399.5 ± 0.4
0.350	0.150	0.500	3	307.8 ± 0.0	8	397.2 ± 0.2
0.450	0.050	0.500	3	307.8 ± 0.0	8	395.1 ± 0.1
0.150	0.350	0.500	5	311.2 ± 0.1	6	401.7 ± 0.2
0.750	0.125	0.125	3	307.8 ± 0.0	8	395.4 ± 0.2
0.125	0.750	0.125	9	316.3 ± 0.2	9	410.4 ± 0.4
0.125	0.125	0.750	3	307.8 ± 0.0	9	396.2 ± 0.4
0.050	0.050	0.900	3	307.8 ± 0.0	9	395.2 ± 0.2
0.050	0.900	0.050	10	317.3 ± 0.3	10	413.2 ± 0.4
0.900	0.050	0.050	3	307.4 ± 0.1	12	392.7 ± 0.4
0.950	0.025	0.025	3	306.0 ± 0.0	6	391.1 ± 0.1
0.025	0.950	0.025	9	318.0 ± 0.2	8	414.3 ± 0.3
0.025	0.025	0.950	3	307.8 ± 0.0	11	394.1 ± 0.1

VI.4. Caracterização cinética

A caracterização cinética implicou a determinação das constantes de velocidade das solvólises de vários substratos halogenados em algumas das misturas estudadas. A escolha deste tipo de reacções deve-se a duas razões fundamentais: a primeira, e mais importante, tem a ver com o facto destas reacções serem comprovadamente reacções modelo para o estudo do efeito de solvente; a segunda razão, relacionada com a primeira, prende-se com o facto de já haver uma técnica experimental apurada e testada para o acompanhamento destas reacções [8-14].

A escolha do substrato principal (o 2-bromo-2-metilpropano) foi também ponderada em função de trabalhos anteriores sobre reacções solvolíticas. Assim procurou-se um reagente em que os tempos de reacção não fossem nem excessivamente longos (várias semanas), nem demasiadamente curtos (< 5 minutos) neste tipo de misturas.

A utilização de outros três substratos (2-iodo-2-metilpropano, 3-bromo-3-etilpentano e 3-iodo-3-etilpentano) foi posterior aos estudos cinéticos com o 2-bromo-2-metilpropano, e teve como propósito não apenas uma análise mais aprofundada do efeito de solvente mas também uma avaliação do efeito de substrato.

De referir que os substratos foram sempre utilizados em baixas concentrações (da ordem de 1×10^{-3} mol dm⁻³). O cumprimento desta condição permitiu alcançar três objectivos essenciais: a solubilização total dos substratos em todos os ensaios; a garantia de se estar a trabalhar em condições reaccionais de pseudo-primeira ordem; e, ainda, à semelhança de outros estudos envolvendo o mesmo tipo de substratos em solventes puros ou misturas de constante dieléctrica relativamente elevada como neste caso [8, 11, 13-14], o poder admitir-se como legítima a existência de uma relação linear entre a propriedade medida, a condutância G , e a concentração da espécie produzida na solvólise, ou seja, o poder admitir-se como válida a aplicação da relação de Debye-Hückel-Onsager.

VI.4.1. Condutimetria

No caso das reacções estudadas neste trabalho seguiu-se, como se referiu, a variação de condutância, G , ao longo do tempo. Esta técnica revela-se ideal para o estudo destas reacções de solvólise em que os produtos de reacção (H^+ e Br^- ou I^-) têm valores de condutividade muito diferentes das do reagente de partida e do próprio solvente. Deste modo a variação da propriedade (condutância) ao longo do tempo é significativa e a técnica mostra-se suficientemente sensível para medir essa variação.

A automatização desta técnica [12] e as melhorias introduzidas em trabalhos anteriores e posteriores a [9] e dedicados ao estudo das reacções de solvólise de *t*-BuX, conduziram a uma elevada exactidão e reprodutibilidade nas medidas condutimétricas [11, 13-14].

No decurso deste trabalho determinaram-se curvas condutância vs. tempo para a solvólise de *t*-BuBr em 72 misturas binárias, 44 misturas ternárias e 4 solventes puros a 25.00 °C (± 0.01 °C). As solvólises do 2-iodo-2-metilpropano, 3-bromo-3-etilpentano e 3-iodo-3-etilpentano foram seguidas para 16 misturas binárias (9 misturas Metanol/1-Propanol e 9 misturas Metanol/Acetonitrilo) e 3 solventes puros, À mesma temperatura. Para cada uma das misturas, fizeram-se pelo menos 3 ensaios cinéticos independentes.

É importante referir ainda que todas as as cinéticas envolvendo o solvente formamida foram realizadas com um novo sistema condutimétrico que se descreverá mais adiante. A utilização deste novo sistema surgiu da necessidade de aumentar a velocidade de produção de resultados, uma vez que o primeiro sistema condutimétrico ficava indisponível por largos períodos de tempo devido às experiências cinéticas mais lentas. A questão da utilização de mais do que um equipamento para determinar a mesma grandeza voltou a colocar-se, tendo o segundo sistema condutimétrico sido testado para um conjunto de de condições experimentais que haviam já sido estudadas com o primeiro sistema. A análise dos resultados permitiu verificar a concordância entre os valores das constantes de velocidade obtidas pelos dois sistemas e, por essa razão, confirmar a adequabilidade do novo sistema condutimétrico à determinação desta grandeza.

Seguidamente faz-se a descrição dos dois sistemas em separado. Como ambos têm vários elementos comuns, no novo sistema condutimétrico optou-se por referir mais sucintamente esses componentes, e de forma mais exhaustiva aqueles que são diferentes nos dois casos.

VI.4.1.1. 1º Sistema Condutimétrico

O equipamento utilizado na caracterização cinética pode ser dividido em 3 componentes: a componente de termostatização, a componente de leitura de condutância (ou resistência) e a componente de controlo e automatização do processo de registo de dados.

VI.4.1.1.1. Componente de termostatização

Sendo o controlo da temperatura de importância fundamental nos processos cinéticos, foi dado a este aspecto uma atenção particular. O banho utilizado foi um banho termostático Braun, modelo Thermomix 1400. A tina de termostatização em aço inox com uma dimensão de 33x30x15 cm estava cheia com cerca de 15 dm³ de óleo de silicone Shell Ondina 15. A escolha deste líquido de termostatização teve a ver com o facto dele permitir uma boa termostatização, apresentando simultaneamente baixos valores de condutividade e viscosidade e menor toxicidade a temperaturas elevadas relativamente aos óleos minerais habitualmente usados com este propósito. A superfície do banho estava também coberta com uma camada de esferas de polipropileno com o intuito de minimizar trocas térmicas com o ambiente.

Ao banho termostático estava acoplada uma cabeça de termostatização marca Braun modelo Thermomix S. Este equipamento podia operar entre - 50 e + 250 °C e permitia um ajuste digital com um exactidão de ± 0.1 °C. No entanto, acedendo manualmente ao potenciómetro, era possível obter um controlo ao centésimo de grau. A intensidade de aquecimento, regulável entre 20 e 100%, foi ajustada a 40%, de forma a garantir um aquecimento regular e homogéneo.

O arrefecimento do banho era feito com uma fonte fria de circulação, marca Braun, modelo Frigomix R, capaz de operar entre - 30 e + 50 °C. O aparelho, com mostrador digital, era capaz de manter o líquido de arrefecimento na temperatura pretendida com uma exactidão de ± 0.5 °C. O líquido de refrigeração era uma mistura de água/etanol 50/50 (% v/v), que circulava da fonte fria até ao banho através de mangueiras revestidas com mangas térmicas.

No interior do banho existia um suporte para tubos em aço inox, que mantinha os tubos de vidro (onde se introduziam as células condutimétricas), mergulhados verticalmente – figura VI.9. Também se encontrava imerso no banho de óleo, um termómetro de mercúrio graduado em centésimas de grau e previamente calibrado com um termómetro de resistência de platina, H. Tinsley 5187SA.



Figura VI.9: Banho termostático, cabeça termostática, suporte e células condutimétricas.

VI.4.1.1.2. Componente de leitura de resistência

As células de condutividade utilizadas foram células comerciais da marca SENTEK, modelo K10, capazes de operar até temperaturas de 50 °C. Estas células têm dois eléctrodos de platina rectangulares revestidos com negro de platina na face orientada para o outro eléctrodo. O corpo principal das células é em vidro e a parte terminal, de onde sai o cabo que contém dois terminais banana, em plástico.

As células de condutividade foram adaptadas a invólucros cilíndricos de vidro onde eram introduzidas as misturas reaccionais, e o conjunto colocado no banho termostático. Para garantir um fecho hermético entre as células e os invólucros usaram-se mangas plásticas que eram introduzidas no topo da abertura dos invólucros (vd. figura VI.10).



Figura VI.10: Pormenor da célula, manga e invólucro de vidro.

As células, por seu turno, estavam ligadas a uma caixa de comutação que permitia ligar até 10 unidades, e fazer variar o canal de comunicação com o canal de saída que ligava ao medidor LCR, e deste modo fazer leituras de resistência nas 10 células – figura VI.11. A mudança de canal era feita através de um conjunto de relés. A caixa podia ser utilizada em modo *local*, quando a mudança de canal era feita manualmente, ou em modo *remote*, quando a mudança era controlada pelo computador.

O aparelho utilizado para a leitura de resistências foi uma ponte digital Stanford Research System (SRS), modelo 720. Este medidor LCR tem uma precisão de base de 0.05 %, e um mostrador (LED) de cinco dígitos que pode apresentar medidas de capacitância, indutância ou resistência. As medidas podem ser feitas com frequências de teste de 100Hz, 120 Hz, 1kHz, 10 kHz e 100 kHz e a voltagem de leitura pode ser regulada entre 0.1, 0.25 e 1.0 V. As medidas podem, por outro lado, ser feitas com 2, 10 ou 20 amostras por segundo, podendo o equipamento fazer médias de duas a dez medidas consecutivas. Neste modelo quer o circuito equivalente em série, quer o circuito equivalente em paralelo, são suportados pelo aparelho [15].



Figura VI.11: Elementos de leitura: caixa de comutação (em primeiro plano) e medidor LCR digital (em segundo plano).

VI.4.1.1.3. Componente de controlo e automatização de leituras

Ligado através da porta paralela ao medidor LCR, e através da porta série à caixa de comutação, existia um computador e respectivo monitor e teclado. Este computador, marca NCR modelo System32, possuía um processador 386 SX e 4Mbytes de memória, e tinha como sistema operativo o MS-DOS 6.22. O computador permitia controlar duas operações fundamentais: em primeiro lugar, era usado para controlar a mudança de canal da caixa de comutação; e, em segundo lugar, e sincronizado com essa mudança de canal, fazia a aquisição de valores de resistência no medidor LCR. Ambas as operações eram controladas através de um programa informático escrito em linguagem Turbo Pascal e inicialmente desenvolvido por Leitão para um sistema equivalente ao agora utilizado [12]. Este programa, adaptado no âmbito deste trabalho para poder funcionar com a ponte SRS [15] descrita, permite controlar os 10 canais da caixa de comutação, ou seja, seleccionar medidas até 10 células. Após seleccionar os canais de células activos, o programa permite atribuir nomes a cada um dos registos das células, impôr o intervalo de tempo entre medidas e fixar o valor de condutância mínimo a ser registado.

O ensaio cinético só se iniciava com a introdução do comando “COMEÇAR”. Nesse momento o registo dos valores da resistência passava a ser feito pelo computador que imediatamente os convertia em valores de condutância. O valor do tempo e a leitura de condutância, assim como a referência da célula a que

correspondiam, eram registados no monitor e gravados em ficheiro, no disco rígido do computador.

Ligado ao sistema de aquisição (computador, caixa de comutação e medidor LCR) existia uma UPS, isto é, um estabilizador de corrente que em caso de quebra de fornecimento de energia mantinha o fornecimento de corrente eléctrica durante 10 minutos - figura VI.12.



Figura VI.12: Elementos de controlo, UPS (lado esquerdo) e computador/monitor e teclado (lado direito)

VI.4.1.1.4. Montagem experimental

Na fig. VI.13 mostra-se a montagem experimental utilizada no 1º sistema condutimétrico.

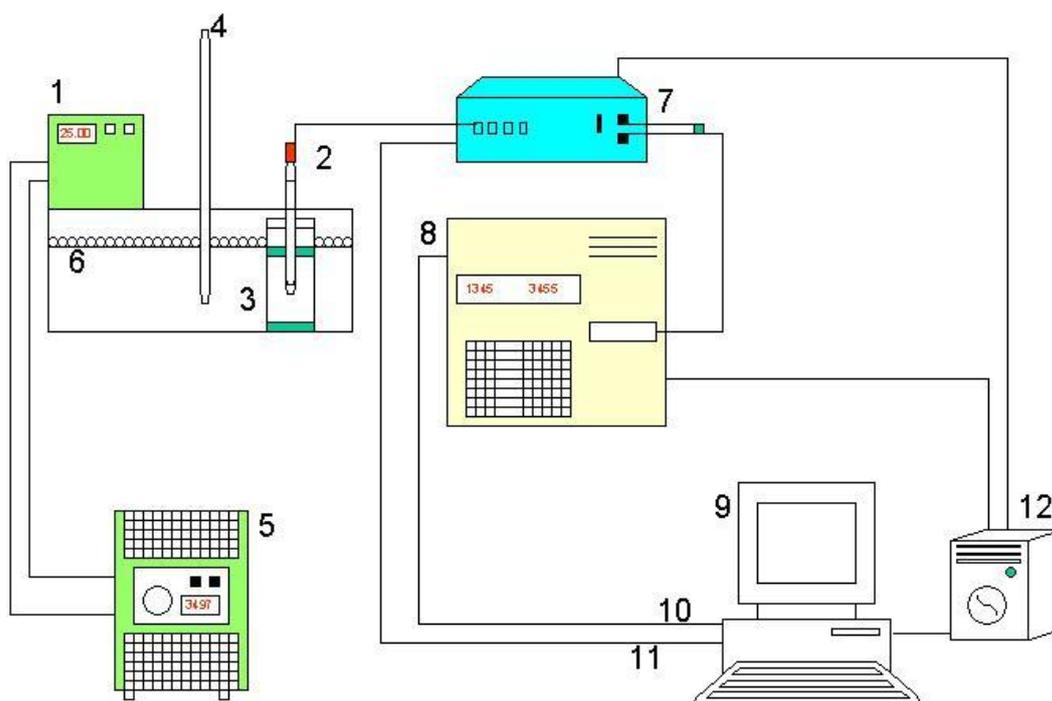


Figura VI.13: Montagem experimental utilizada na técnica condutimétrica: 1 - Cabeça termostática; 2 - Célula condutimétrica; 3 - Suporte; 4 - Termômetro de mercúrio; 5 - Unidade de refrigeração; 6 - Esferas de polipropileno; 7 - Caixa de comutação; 8 - Ponte ou medidor LCR; 9 - Computador; 10 - Interface centronix; 11- Interface RS232C; 12 - Estabilizador / retificador de tensão.

VI.4.1.1.5. Descrição de uma experiência

Após ligar o banho termostático e a fonte fria, era feita a regulação para a temperatura desejada (25.00 °C). Entretanto eram ligados os restantes equipamentos.

Quando o banho atingia a temperatura pretendida, colocavam-se a termostatar os invólucros de vidro das células. Eram então preparadas as misturas de solventes conforme procedimento já descrito anteriormente e colocados os balões também a termostatar.

A etapa seguinte consistia nas ligações das células à caixa de comutação, e na introdução das mangas de plástico nas células. Também neste momento era iniciado o programa de controlo e aquisição de resultados e programados os parâmetros para a experiência em causa: número de células (e posições) utilizadas, nomes dos ficheiros, intervalo de tempo entre medidas e valor mínimo de condutância.

Após a termostatização dos balões com a mistura de solventes (aproximadamente 30 minutos), preparava-se a solução pipetando rapidamente o

substrato com uma micropipeta marca Brand. O volume pipetado era o necessário para obter em cada caso uma solução com uma concentração de substrato de $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. A adição de substrato era feita com o balão ainda no banho e no momento da adição era accionado o cronómetro, marca Hanhart (precisão de 1/10 s), para marcar o instante do início da reacção. Agitava-se então vigorosamente o balão para garantir a total homogeneização e a mistura era depois vertida rapidamente para os invólucros das células nos quais eram introduzidos, também rapidamente, as células com as mangas de selagem. Depois de encher as células, era dado o comando “COMEÇAR” ao programa de aquisição, e parava-se o cronómetro.

Finalmente, a parte dos invólucros e das células exterior ao banho era revestida com papel de alumínio de forma a minimizar eventuais reacções fotoquímicas.

A partir deste momento o sistema funcionava automaticamente, medindo resistências, convertendo-as em condutância e fazendo também o registo dos tempos.

Dado que as reacções podiam durar vários dias, era periodicamente verificado o estado geral da experiência, em particular a temperatura do banho.

O programa de aquisição era terminado quando se verificava uma estabilização ou um decréscimo do valor da condutância com o tempo, o que correspondia ao final da reacção para o fim em vista. Nesta altura era dado ao programa o comando “ACABAR” e podiam desligar-se os terminais das células da caixa de comutação e retirar as células e invólucros do banho para posterior lavagem, conforme descrito em VI.2.2.

Os ficheiros de dados eram então retirados do computador de aquisição, através de uma *disquette*, para serem posteriormente tratados.

VI.4.1.2. Novo Sistema Condutimétrico

A necessidade de concepção de um novo sistema condutimétrico de raiz, emanou de duas causas principais: a primeira prendia-se com o facto de até aí se utilizarem equipamentos feitos sob pedido, de que são exemplo as caixas de comutação. Esta situação acarretava dificuldades em termos de manutenção por parte do fabricante, nomeadamente no que diz respeito à capacidade de resposta para desenvolver adaptações a novo *hardware*. A segunda causa, residia na utilização dos antigos programas de controlo, até aí escritos em PASCAL ou BASIC. Apesar dos mesmos se terem revelado até ao momento eficazes e práticos, apresentam alguns problemas, designadamente em termos de compatibilidade com os equipamentos informáticos da nova geração. A situação assume ainda outra gravidade pela menor

flexibilidade de programação destas linguagens em termos da eficácia de comunicação com novos aparelhos. Para debelar estes problemas, a estratégia passou por duas abordagens: em primeiro lugar, por substituir o sistema de comutação por um sistema comercial mais flexível; em segundo, por criar um novo programa usando uma nova linguagem de programação.

VI.4.1.2.1. Componente de termostatização

O banho utilizado foi um banho termostático Julabo, modelo F34-HD. A cabeça de termostatização deste equipamento pode operar entre -30 e $+150$ °C e permite um ajuste digital com um exactidão de ± 0.01 °C. O arrefecimento do banho é feito através de uma fonte fria incorporada no próprio equipamento (vd. fig. VI.14).

A tina de termostatização em aço inox com uma dimensão de 24x30X15 cm estava, neste caso, cheia com cerca de 15 dm³ de água destilada. A superfície do banho encontrava-se também, tal como para o 1º sistema, coberta com uma camada de esferas de polipropileno. No interior do banho existia um suporte para células em aço inox e plástico.



Figura VI.14: Banho termostático Julabo do novo sistema condutimétrico.

VI.4.1.2.2. Componente de leitura de resistência

As células de condutividade e os invólucros utilizados são em tudo idênticos aos do 1º sistema condutimétrico e já foram descritos.

A escolha do novo equipamento de comutação recaiu num conjunto de módulos da marca National Instruments. A selecção deveu-se não só às características técnicas do equipamento, mas também, como se verá mais adiante, à escolha do *software* de programação.

O sistema de comutação é neste caso constituído por um *chassis* base, o SCXI-1000, com o sistema de fornecimento de energia e por quatro baínhas de expansão. Acoplado a este *chassis* numa das baínhas, está ligado o módulo NI SCXI-1127 que é o módulo matriz/*multiplexer* de 32 canais relés. Este módulo permite várias configurações: 64x1 (1-fio *multiplexer*), 32x1 (2-fios *multiplexer*), 16x1 (4-fios *multiplexer*) e 4x8 (2-fios matriz). Este módulo não tem porém terminais para ligações directas de fios e por essa razão tem acoplado a si, na parte frontal, um novo módulo, o SCXI-1331, que é uma placa blindada com 84 terminais de parafuso para ligação de fios eléctricos.

O controlo do sistema de comutação é assegurado por um *kit* constituído por um adaptador inserido na parte posterior do módulo *multiplexer* e uma placa, modelo NI 4021, inserida numa baínha PCI do computador de controlo e aquisição. A ligar estes dois elementos encontra-se um cabo de nove pinos, modelo SH9MD-9MD – figura VI.15.

O aparelho utilizado para a leitura de resistências neste sistema condutimétrico foi uma ponte digital Stanford Research System (SRS), modelo 715. Este medidor LCR tem características em tudo idênticas ao modelo 720 já descrito, sendo a única diferença a sua menor precisão de base, na ordem dos 0.20%.



Figura VI.15: Módulo de comutação da National Instruments.

VI.4.1.2.3. Componente de controlo e automatização de leituras

Neste sistema o computador ligava pela porta paralela, ao medidor LCR e por meio da placa PCI ao módulo de comutação. O computador, de marca branca, possuía um processador Pentium III e 256Mbytes de memória, e tinha como sistema operativo o Windows XP. Também neste sistema o computador permitia controlar duas operações essenciais: a mudança de canal da caixa de comutação e a aquisição de valores de resistência no medidor LCR. Estas operações eram controladas através de um novo programa informático, desenvolvido em ambiente LabVIEW. O LabVIEW acrónimo de Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench *software*, é uma linguagem de programação gráfica desenvolvida pela National Instruments que utiliza ícones em vez de linhas de texto para criar aplicações. Em vez das linguagens de programação baseadas em texto onde as instruções determinam a ordem de execução do programa, o LabVIEW usa programação por fluxo de dados, onde a circulação de dados pelos nós do diagrama de blocos determina a ordem de execução dos VI e funções. Os VI, ou instrumentos virtuais, são programas em LabVIEW que imitam instrumentos físicos [16].

No ambiente LabVIEW é construído também uma interface de utilizador, usando uma série de ferramentas e objectos. Esta interface é conhecida por painel frontal e é possível adicionar códigos usando representações de funções para controlar esses objectos.

As figuras VI.16 e VI.17 exemplificam o painel frontal construído no âmbito deste trabalho para a aplicação de controlo e medida.

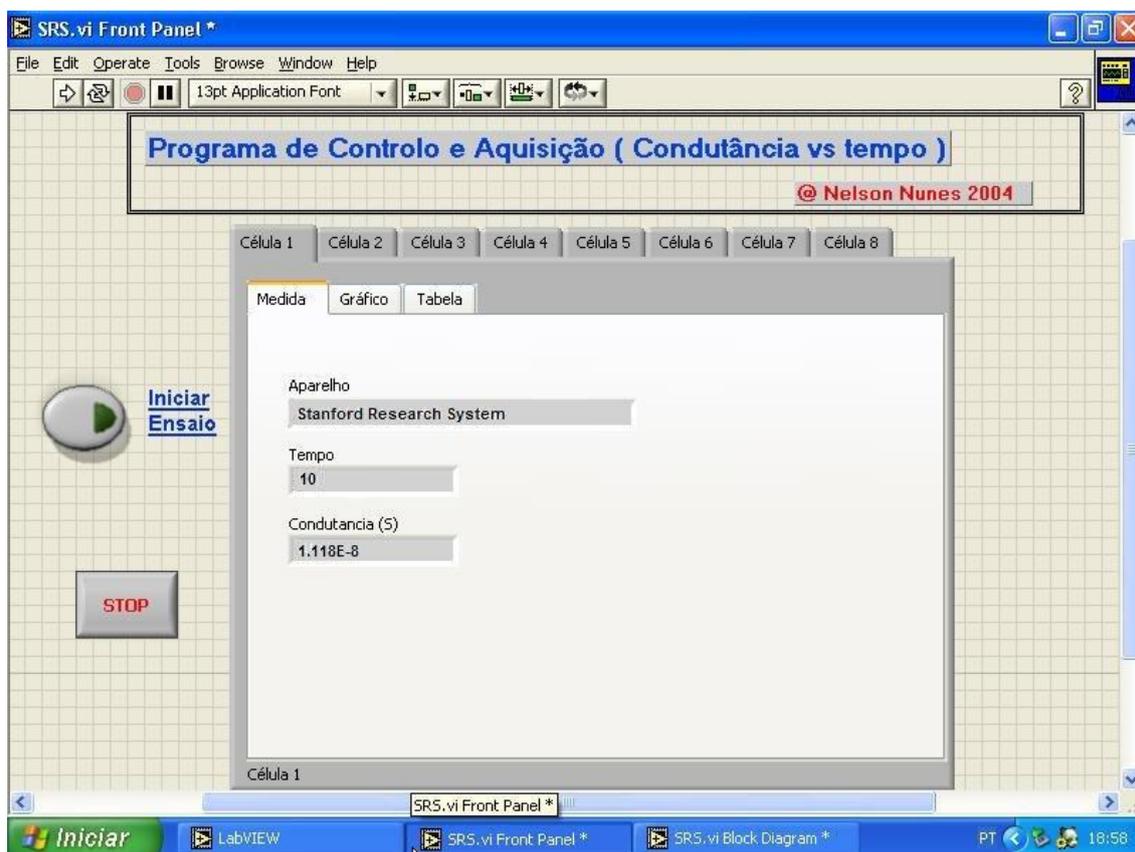


Figura VI.16: Painel frontal do software de controlo.

Para além do registo dos valores de tempo e condutância em ficheiro, o programa desenvolvido permite também a visualização destes valores no painel frontal quer em forma de tabela quer sob a forma gráfica, facilitando assim a monitorização do final das reacções.

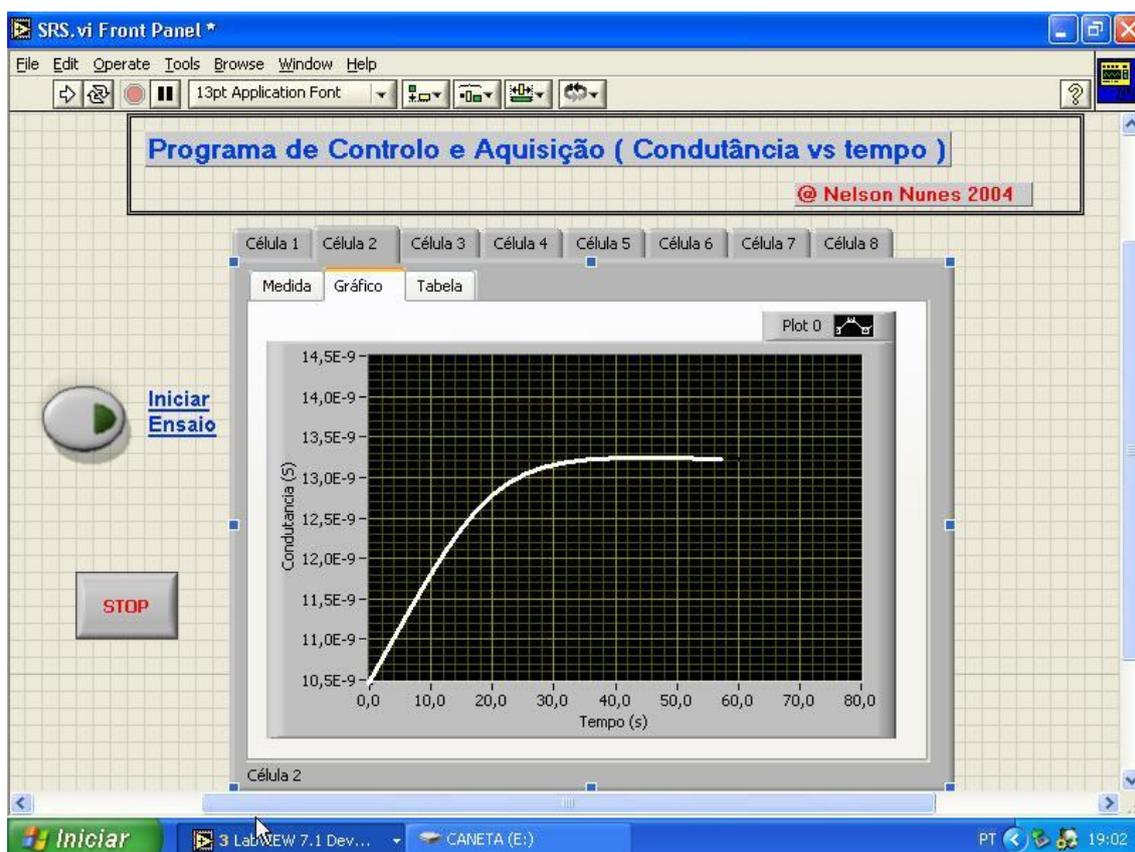


Figura VI.17: Painel frontal do software de controlo, com o registo gráfico dos valores experimentais.

Em termos de estruturação, o programa tem essencialmente duas rotinas. A primeira, e tal como nos programas anteriormente desenvolvidos, permite seleccionar os canais de células activos, atribuir nomes a cada um dos registos das células, impôr o intervalo de tempo mínimo entre medidas e fixar o valor de condutância mínimo a ser registado. O fluxograma esquemático dessa rotina pode ser visualizada na figura VI.18 e, paralelamente, parte do diagrama de blocos desenvolvido no ambiente LABVIEW e respeitante a essa mesma rotina é mostrado na figura VI.19.

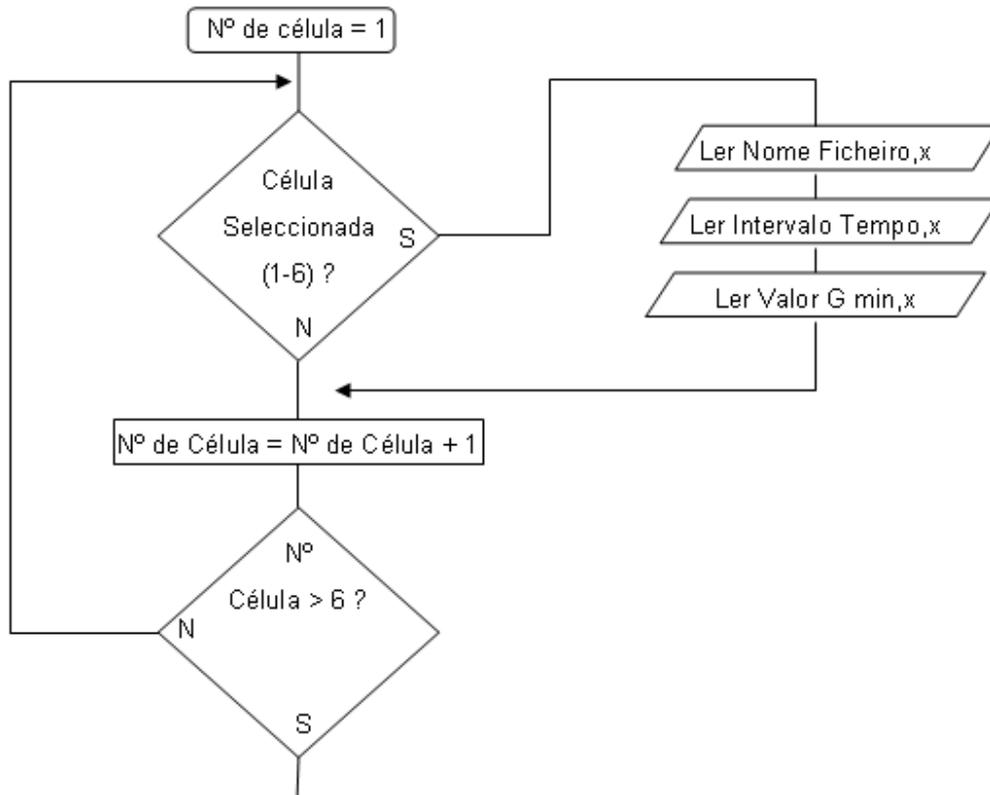


Figura. VI.18: Fluxograma da rotina de selecção e escolha de dados para células (x – é a variável respeitante ao número da célula).

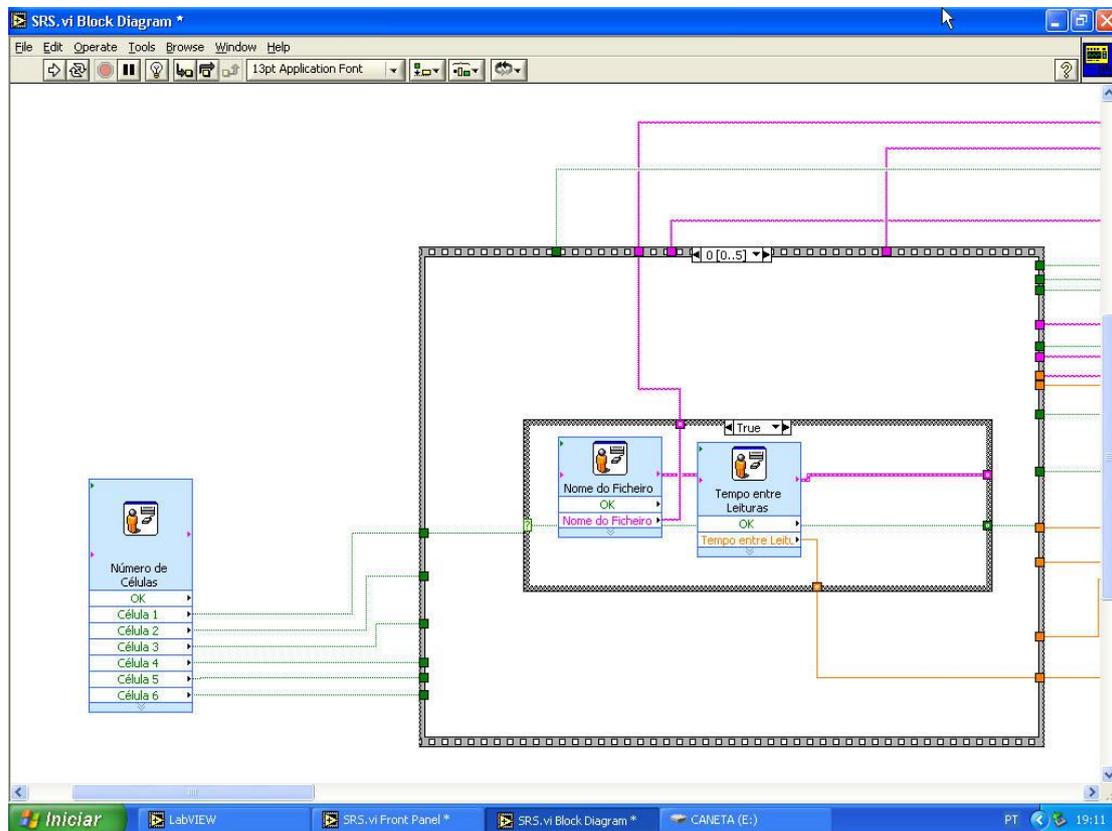


Figura VI.19: Diagrama de blocos da rotina de selecção e escolha de dados para as células em ambiente LABVIEW.

A segunda é a rotina de leitura propriamente dita. Nesta rotina verifica-se se a célula está ou não seleccionada e, caso esteja, faz-se a leitura do tempo. Se o intervalo de tempo entre o tempo lido e a leitura anterior for superior ao intervalo de tempo mínimo definido para cada célula, é enviado o comando de abertura do canal da célula, lida a resistência, convertida a mesma em condutância e verificado se o valor da condutância é superior ao valor de condutância mínimo definido na primeira rotina. Em caso afirmativo, o programa regista então o valor de tempo que decorreu desde o início do programa e a leitura do valor de condutância e fecha o canal da célula. Esta rotina está representada no diagrama de blocos em ambiente LABVIEW representado na figura VI.20.

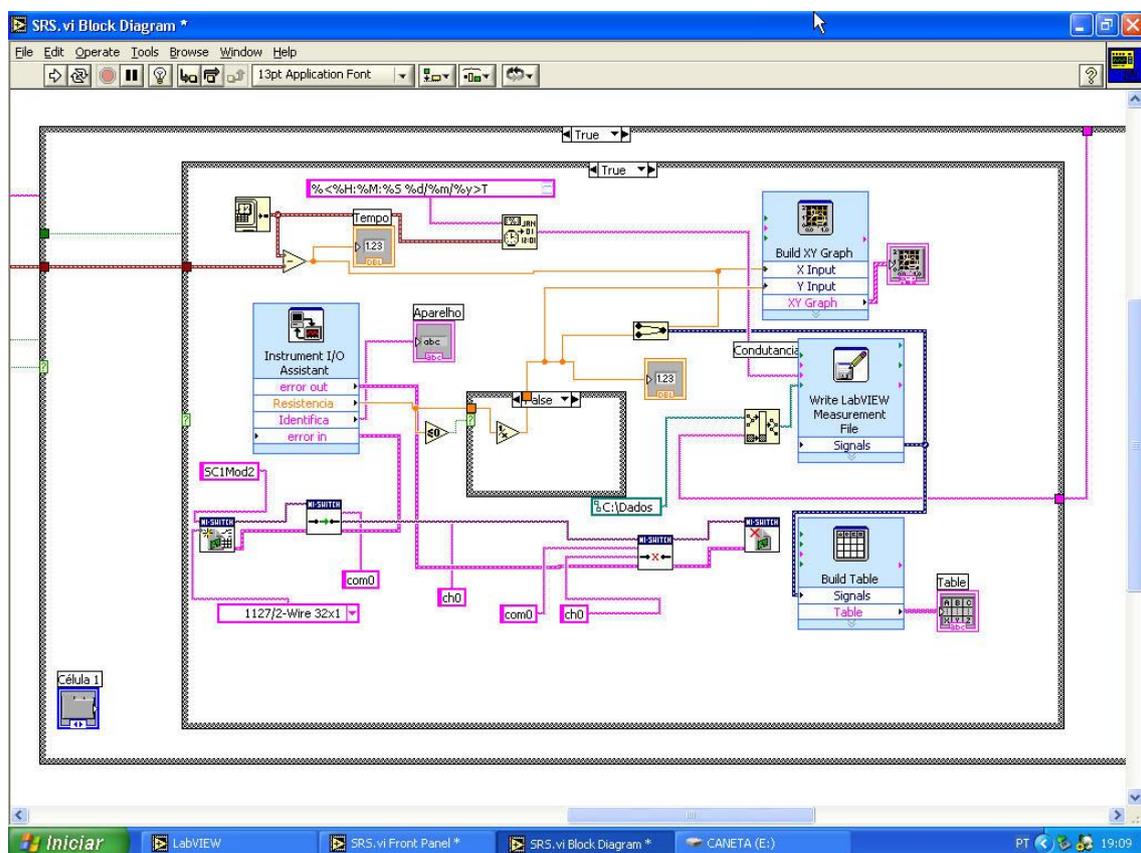


Figura VI.20: Diagrama de blocos da rotina de leitura e escrita de dados condutâncias vs. tempo em ambiente LABVIEW.

A figura VI.21 apresenta a mesma rotina no formato de fluxograma permitindo uma leitura mais fácil.

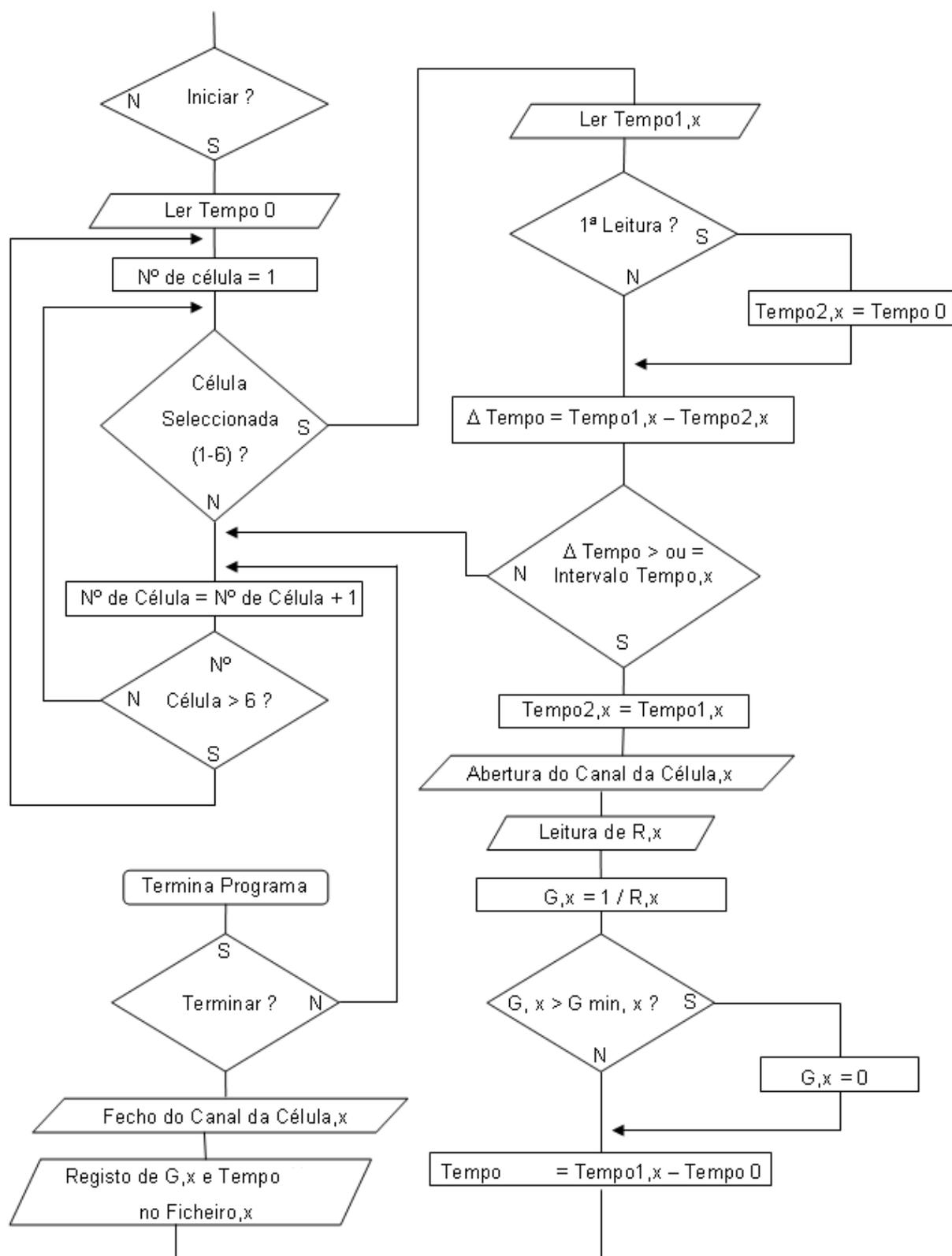


Figura VI.21: Fluxograma da rotina de leitura e escrita de dados condutâncias vs. tempo (x – é a variável respeitante ao número da célula).

Refira-se ainda que também neste sistema, toda a parte de aquisição (computador, caixa de comutação e medidor LCR) estava ligada a uma UPS para fornecimento de energia eléctrica durante pelo menos 10 minutos, em caso de falha na rede de alimentação.

VI.4.1.2.4. Montagem experimental

A montagem experimental do novo sistema condutimétrico - figura VI.22 - não apresenta diferença em relação ao da figura VI.13 relativa ao primeiro sistema condutimétrico, exceptuando o facto da fonte fria estar incorporada no próprio banho termostático.



Figura VI.22: Montagem experimental do novo sistema condutimétrico.

VI.4.1.2.5. Descrição de uma experiência

Os ensaios no novo sistema condutimétrico foram realizados usando o mesmo procedimento que no caso do primeiro sistema condutimétrico, exceptuando as adaptações normais resultantes da utilização do novo *software* de controlo.

VI.4.1.3. *Resultados experimentais*

Neste sub-capítulo apresenta-se, de forma resumida, o conjunto dos resultados condutimétricos para as várias misturas – tabelas VI.42 a VI.54. Este resumo inclui, para além da identificação da mistura e respectivas fracções molares, o número de experiências independentes efectuadas para chegar ao valor médio da constante de velocidade, N , o valor médio obtido para cada fracção molar, $k_{\text{médio}}$ e o seu desvio padrão $s_{k_{\text{médio}}}$. Nestas tabelas estão também indicadas para cada uma das misturas, o desvio padrão relativo em %, s_r , os logaritmos das constantes de velocidade médias ($\log k_{\text{médio}}$) e os seus respectivos desvios padrão ($s_{\log k_{\text{médio}}}$).

O conjunto total dos resultados cinéticos obtidos encontra-se no Anexo I, onde os valores não utilizados para a média final estão assinalados a negrito. O critério de selecção dos pontos a rejeitar no cálculo da média final baseou-se mais uma vez no critério de Peirce.

No Anexo I para além da própria numeração dos ensaios efectuados, indica-se também a fracção molar estudada em cada um dos ensaios, o grau de avanço total da reacção traduzido em percentagem (% ξ), os valores mínimo e máximo de tempo (em minutos) considerados na determinação da constante de velocidade, o grau de avanço mínimo e máximo da reacção, em percentagem, utilizado na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade para cada ensaio (k), os correspondentes desvio padrão (s_k) e desvio padrão relativo (s_r), o logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2) obtido.

De referir que, em regra, se utilizaram extensões de reacção entre 20 e 90%, procurando-se sempre usar o máximo de extensão de reacção possível mas evitando, simultaneamente, os eventuais problemas associados ao início ou final das reacções (e.g., períodos de indução, reactividade subsequente, etc.). Nos raros casos onde se utilizaram outros intervalos, isso é justificado por problemas experimentais associados a um ensaio em particular ou a um reduzido número de pontos experimentais que não permitiram a selecção do intervalo pretendido.

O desvio padrão relativo médio dos ensaios é, em média, $\leq 5\%$, sendo sempre inferior a 8%, excepto no caso do valor associado à constante de velocidade do *t*-BuBr em acetonitrilo. A minimização da incerteza envolvida nestes ensaios revelou-se difícil de conseguir devido às singularidades deste substrato neste solvente que não serão alvo de análise detalhada no presente trabalho.

Na apresentação dos valores de constante de velocidade, optou-se por mostrar os k 's com pelo menos uma casa decimal para minimizar os erros de truncagem no cálculo dos $\log k$.

Tabela VI.42: Constante de velocidade média da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (t -BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Acetonitrilo e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	N	$10^6 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
1.000	0.000	3	35.7 ± 0.7	2.1	4.448 ± 0.009
0.955	0.045	3	39.5 ± 0.5	1.4	4.403 ± 0.006
0.910	0.090	3	44.1 ± 0.4	0.8	4.356 ± 0.004
0.875	0.125	3	44.8 ± 0.4	0.9	4.349 ± 0.004
0.810	0.190	5	45.9 ± 1.7	3.7	4.34 ± 0.02
0.750	0.250	5	45.0 ± 1.0	2.2	4.35 ± 0.01
0.725	0.275	3	45.4 ± 0.4	0.9	4.343 ± 0.004
0.695	0.305	6	46.1 ± 0.6	1.2	4.337 ± 0.005
0.625	0.375	5	42.6 ± 0.9	2.1	4.371 ± 0.009
0.595	0.405	3	41.7 ± 0.3	0.8	4.380 ± 0.003
0.500	0.500	6	34.7 ± 0.4	1.2	4.459 ± 0.005
0.425	0.575	3	29.9 ± 0.3	1.0	4.525 ± 0.005
0.375	0.625	3	26.3 ± 0.2	0.6	4.581 ± 0.003
0.333	0.667	3	22.6 ± 0.2	0.9	4.646 ± 0.004
0.250	0.750	3	17.0 ± 0.2	0.9	4.770 ± 0.004
0.190	0.810	3	13.0 ± 0.4	2.8	4.89 ± 0.01
0.143	0.857	3	10.9 ± 0.2	1.7	4.965 ± 0.007
0.081	0.919	5	5.1 ± 0.3	5.0	5.29 ± 0.02
0.045	0.955	5	3.5 ± 0.2	5.0	5.45 ± 0.02
0.000	1.000	4	0.9 ± 0.2	23.0	6.1 ± 0.1

Tabela VI.43: Constante de velocidade média da solvólise do 2-iodo-2-metilpropano (t -BuI) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Acetonitrilo e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	N	$10^4 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
1.000	0.000	6	1.12 ± 0.05	4.1	3.95 ± 0.02
0.910	0.090	3	1.59 ± 0.03	1.8	3.798 ± 0.008
0.810	0.190	4	2.03 ± 0.03	1.6	3.693 ± 0.007
0.725	0.275	4	2.28 ± 0.06	2.5	3.64 ± 0.01
0.625	0.375	3	2.42 ± 0.06	2.6	3.62 ± 0.01
0.500	0.500	3	2.43 ± 0.02	0.8	3.615 ± 0.003
0.333	0.667	3	2.06 ± 0.02	1.0	3.685 ± 0.004
0.190	0.810	3	1.54 ± 0.02	1.6	3.813 ± 0.007
0.081	0.919	4	1.00 ± 0.01	1.3	3.999 ± 0.006
0.000	1.000	3	0.639 ± 0.006	0.9	4.194 ± 0.004

Tabela VI.44: Constante de velocidade média da solvólise do 3-bromo-3-etilpentano (3-Br-3EtPe) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Acetonitrilo e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	N	$10^4 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
1.000	0.000	3	3.83 ± 0.02	0.6	3.417 ± 0.003
0.910	0.090	3	4.05 ± 0.09	2.3	3.39 ± 0.01
0.810	0.190	3	4.2 ± 0.2	4.9	3.37 ± 0.03
0.725	0.275	3	4.32 ± 0.04	1.0	3.365 ± 0.004
0.625	0.375	3	4.07 ± 0.03	0.7	3.390 ± 0.003
0.500	0.500	3	3.38 ± 0.04	1.3	3.472 ± 0.006
0.333	0.667	3	2.27 ± 0.01	0.6	3.644 ± 0.002
0.190	0.810	5	1.27 ± 0.03	2.0	3.90 ± 0.01
0.081	0.919	3	0.632 ± 0.003	0.5	4.199 ± 0.002
0.000	1.000	3	0.169 ± 0.002	0.9	4.773 ± 0.005

Tabela VI.45: Constante de velocidade média da solvólise do 3-iodo-3-etilpentano (3-I-3EtPe) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Acetonitrilo e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	N	$10^3 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
1.000	0.000	3	1.617 ± 0.002	0.1	2.7912 ± 0.0004
0.910	0.090	3	2.085 ± 0.09	0.0	2.6809 ± 0.0000
0.810	0.190	3	2.669 ± 0.007	0.3	2.574 ± 0.001
0.725	0.275	4	3.03 ± 0.04	1.4	2.518 ± 0.006
0.625	0.375	3	3.23 ± 0.01	0.3	2.491 ± 0.001
0.500	0.500	3	3.49 ± 0.01	0.3	2.457 ± 0.001
0.333	0.667	3	2.74 ± 0.06	2.2	2.56 ± 0.01
0.190	0.810	3	2.14 ± 0.01	0.6	2.669 ± 0.003
0.081	0.919	3	1.52 ± 0.03	1.9	2.819 ± 0.008
0.000	1.000	3	1.270 ± 0.002	0.2	2.8962 ± 0.0007

Tabela VI.46: Constante de velocidade média da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	N	$10^6 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
1.000	0.000	3	35.7 ± 0.7	2.1	4.448 ± 0.009
0.955	0.045	3	31.1 ± 0.6	2.0	4.507 ± 0.009
0.910	0.090	3	25.9 ± 1.1	4.4	4.59 ± 0.02
0.875	0.125	3	22.4 ± 0.5	2.3	4.65 ± 0.01
0.810	0.190	3	19.6 ± 0.3	1.6	4.708 ± 0.007
0.750	0.250	3	16.0 ± 0.6	3.5	4.80 ± 0.02
0.725	0.275	3	15.3 ± 0.2	1.3	4.817 ± 0.005
0.695	0.305	6	14.3 ± 0.5	3.5	4.85 ± 0.02
0.625	0.375	6	11.5 ± 0.4	3.8	4.94 ± 0.02
0.595	0.405	3	9.8 ± 0.3	3.2	5.01 ± 0.01
0.500	0.500	6	7.8 ± 0.3	4.1	5.11 ± 0.02
0.425	0.575	4	6.7 ± 0.3	3.7	5.17 ± 0.1
0.375	0.625	4	6.2 ± 0.3	5.5	5.21 ± 0.02
0.333	0.667	4	5.3 ± 0.2	4.6	5.27 ± 0.02
0.250	0.750	6	4.9 ± 0.3	5.6	5.31 ± 0.02
0.190	0.810	4	5.0 ± 0.2	4.4	5.30 ± 0.02
0.143	0.857	6	4.3 ± 0.2	4.8	5.36 ± 0.02
0.081	0.919	6	3.69 ± 0.04	1.1	5.433 ± 0.005
0.045	0.955	4	3.2 ± 0.1	4.2	5.49 ± 0.02
0.000	1.000	4	3.4 ± 0.1	3.6	5.47 ± 0.02

 Tabela VI.47: Constante de velocidade média da solvólise do 2-iodo-2-metilpropano (*t*-BuI) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	N	$10^6 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
1.000	0.000	6	111.6 ± 4.6	4.1	3.95 ± 0.02
0.910	0.090	3	77.0 ± 0.6	0.8	4.114 ± 0.003
0.810	0.190	3	56.3 ± 1.2	2.1	4.250 ± 0.009
0.725	0.275	3	41.8 ± 0.7	1.8	4.379 ± 0.008
0.625	0.375	3	31.9 ± 1.2	3.6	4.50 ± 0.02
0.500	0.500	3	22.7 ± 0.1	0.5	4.643 ± 0.002
0.333	0.667	3	15.6 ± 0.7	4.7	4.81 ± 0.02
0.190	0.810	3	11.3 ± 0.5	4.2	4.95 ± 0.02
0.081	0.919	3	8.8 ± 0.1	1.5	5.055 ± 0.007
0.000	1.000	5	8.8 ± 0.4	5.0	5.06 ± 0.02

Tabela VI.48: Constante de velocidade média da solvólise do 3-bromo-3-etilpentano (3-Br-3-EtPe) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	N	$10^5 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
1.000	0.000	3	38.3 ± 0.2	0.6	3.417 ± 0.003
0.910	0.090	3	23.0 ± 0.4	1.6	3.638 ± 0.007
0.810	0.190	3	15.7 ± 0.2	1.6	3.803 ± 0.007
0.725	0.275	3	12.2 ± 0.2	1.7	3.915 ± 0.008
0.625	0.375	3	9.0 ± 0.4	4.0	4.04 ± 0.02
0.500	0.500	3	6.5 ± 0.3	5.0	4.18 ± 0.02
0.333	0.667	3	4.27 ± 0.05	1.1	4.370 ± 0.005
0.190	0.810	3	3.2 ± 0.1	3.9	4.50 ± 0.02
0.081	0.919	4	2.7 ± 0.1	4.0	4.57 ± 0.02
0.000	1.000	3	2.51 ± 0.09	3.5	4.60 ± 0.02

Tabela VI.49: Constante de velocidade média da solvólise do 3-iodo-3-etilpentano (3-I-3EtPe) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	N	$10^4 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
1.000	0.000	3	16.17 ± 0.02	0.1	2.7912 ± 0.0004
0.910	0.090	3	10.24 ± 0.04	0.4	2.990 ± 0.002
0.810	0.190	3	7.09 ± 0.02	0.3	3.149 ± 0.001
0.725	0.275	3	5.25 ± 0.06	1.1	3.280 ± 0.005
0.625	0.375	3	3.83 ± 0.07	1.8	3.417 ± 0.008
0.500	0.500	3	2.69 ± 0.03	1.2	3.570 ± 0.005
0.333	0.667	3	1.83 ± 0.03	1.6	3.738 ± 0.007
0.190	0.810	3	1.30 ± 0.01	1.1	3.888 ± 0.005
0.081	0.919	3	1.05 ± 0.02	1.8	3.978 ± 0.008
0.000	1.000	3	1.13 ± 0.02	2.2	3.948 ± 0.009

Tabela VI.50: Constante de velocidade média da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr) a 25.00 °C para a mistura 1-Propanol/Acetonitrilo e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	N	$10^6 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$		$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$	
0.000	1.000	4	0.9	± 0.2	23.0	6.1	± 0.1
0.045	0.955	4	2.4	± 0.2	7.2	5.62	± 0.03
0.090	0.910	7	3.3	± 0.1	3.8	5.49	± 0.02
0.125	0.875	6	3.9	± 0.2	4.1	5.41	± 0.02
0.190	0.810	3	5.1	± 0.1	1.2	5.291	± 0.005
0.250	0.750	3	5.9	± 0.1	2.1	5.232	± 0.009
0.275	0.725	3	6.03	± 0.03	0.4	5.219	± 0.002
0.305	0.695	3	6.6	± 0.2	3.3	5.18	± 0.01
0.375	0.625	3	7.0	± 0.2	2.6	5.16	± 0.01
0.405	0.595	8	6.9	± 0.3	4.5	5.16	± 0.02
0.500	0.500	8	6.5	± 0.1	1.6	5.185	± 0.007
0.575	0.425	5	6.2	± 0.4	5.9	5.21	± 0.03
0.625	0.375	3	6.4	± 0.1	1.5	5.191	± 0.006
0.667	0.333	4	5.9	± 0.2	3.3	5.23	± 0.01
0.750	0.250	5	5.6	± 0.4	7.8	5.26	± 0.03
0.810	0.190	4	5.2	± 0.1	1.7	5.285	± 0.007
0.857	0.143	4	4.8	± 0.3	5.3	5.32	± 0.02
0.919	0.081	5	4.7	± 0.2	4.9	5.33	± 0.02
0.955	0.045	7	4.0	± 0.1	3.3	5.40	± 0.01
1.000	0.000	4	3.4	± 0.1	3.6	5.47	± 0.02

 Tabela VI.51: Constante de velocidade média da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Formamida e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	N	$10^4 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$		$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$	
1.000	0.000	3	0.357	± 0.007	2.1	4.448	± 0.009
0.900	0.100	3	0.71	± 0.01	1.9	4.149	± 0.008
0.800	0.200	3	1.27	± 0.02	1.5	3.897	± 0.006
0.700	0.300	3	2.19	± 0.06	2.6	3.66	± 0.01
0.600	0.400	3	3.4	± 0.1	2.9	3.47	± 0.01
0.500	0.500	3	4.88	± 0.04	0.7	3.311	± 0.003
0.400	0.600	3	7.42	± 0.02	0.3	3.130	± 0.001
0.300	0.700	3	10.52	± 0.01	0.1	2.9780	± 0.0005
0.200	0.800	3	14.6	± 0.3	2.0	2.837	± 0.009
0.100	0.900	3	24.8	± 0.7	2.8	2.61	± 0.01
0.000	1.000	3	39.6	± 1.2	3.0	2.40	± 0.01

Tabela VI.52: Constante de velocidade média da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr) a 25.00 °C para a mistura Formamida/Acetonitrilo e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	N	$10^5 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
0.000	1.000	4	0.09 ± 0.02	23.0	6.1 ± 0.1
0.100	0.900	3	1.10 ± 0.06	5.4	4.96 ± 0.02
0.200	0.800	4	2.02 ± 0.07	3.7	4.70 ± 0.02
0.300	0.700	5	3.35 ± 0.07	2.2	4.48 ± 0.01
0.400	0.600	3	8.0 ± 0.1	1.6	4.097 ± 0.007
0.500	0.500	3	24.7 ± 1.1	4.3	3.61 ± 0.02
0.600	0.400	3	34.7 ± 1.0	3.0	3.46 ± 0.01
0.700	0.300	3	76.6 ± 0.8	1.0	3.116 ± 0.005
0.800	0.200	3	105.8 ± 3.6	3.4	2.98 ± 0.01
0.900	0.100	3	188.3 ± 0.8	0.4	2.725 ± 0.002
1.000	0.000	3	396.5 ± 11.9	3.0	2.40 ± 0.01

 Tabela VI.53: Constante de velocidade média da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	N	$10^5 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
0.050	0.900	0.050	5	0.49 ± 0.01	2.3	5.31 ± 0.01
0.025	0.950	0.025	5	0.39 ± 0.02	5.0	5.41 ± 0.02
0.125	0.750	0.125	3	0.61 ± 0.02	3.4	5.22 ± 0.01
0.050	0.500	0.450	5	0.76 ± 0.03	4.1	5.12 ± 0.02
0.150	0.500	0.350	4	0.97 ± 0.02	2.2	5.015 ± 0.009
0.250	0.500	0.250	5	1.00 ± 0.04	4.1	5.00 ± 0.02
0.350	0.500	0.150	3	0.955 ± 0.006	0.6	5.020 ± 0.003
0.150	0.350	0.500	4	1.04 ± 0.01	1.1	4.985 ± 0.005
0.333	0.333	0.333	5	1.36 ± 0.05	3.6	4.87 ± 0.02
0.450	0.050	0.500	3	2.83 ± 0.04	1.3	4.547 ± 0.006
0.350	0.150	0.500	3	1.96 ± 0.03	1.4	4.707 ± 0.006
0.250	0.250	0.500	3	1.41 ± 0.04	2.9	4.85 ± 0.01
0.500	0.150	0.350	3	2.54 ± 0.05	1.9	4.595 ± 0.008
0.500	0.050	0.450	5	3.2 ± 0.1	3.4	4.50 ± 0.01
0.500	0.250	0.250	6	2.1 ± 0.1	4.6	4.69 ± 0.02
0.500	0.350	0.150	3	1.47 ± 0.03	2.0	4.832 ± 0.009
0.750	0.125	0.125	5	2.8 ± 0.1	3.6	4.55 ± 0.02
0.900	0.050	0.050	4	3.43 ± 0.09	2.6	4.46 ± 0.01
0.950	0.025	0.025	3	3.5 ± 0.1	3.6	4.45 ± 0.02
0.125	0.125	0.750	3	1.00 ± 0.01	1.1	5.002 ± 0.005
0.050	0.050	0.900	5	0.60 ± 0.02	3.5	5.23 ± 0.02
0.025	0.025	0.950	4	0.33 ± 0.01	3.0	5.48 ± 0.01

Tabela VI.54: Constante de velocidade média da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo e respectivos desvio padrão e desvio padrão relativo, logaritmo da constante de velocidade e desvio padrão associado.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	N	$10^5 (k_{\text{médio}} \pm s_{k_{\text{médio}}}) / \text{s}^{-1}$	$s_r (\%)$	$-\log k_{\text{médio}} \pm s_{\log k_{\text{médio}}}$
0.333	0.333	0.333	3	12.4 ± 0.5	3.7	3.91 ± 0.02
0.500	0.250	0.250	3	11.6 ± 0.4	3.5	3.94 ± 0.02
0.500	0.150	0.350	3	7.3 ± 0.1	1.8	4.135 ± 0.008
0.500	0.050	0.450	3	4.96 ± 0.06	1.2	4.304 ± 0.005
0.500	0.150	0.350	3	7.3 ± 0.1	1.8	4.135 ± 0.008
0.250	0.500	0.250	3	32.6 ± 0.5	1.6	3.487 ± 0.007
0.350	0.500	0.150	3	44.5 ± 2.1	4.7	3.35 ± 0.02
0.150	0.500	0.350	3	41.4 ± 0.8	1.8	3.383 ± 0.008
0.050	0.500	0.450	3	39.3 ± 0.7	1.9	3.406 ± 0.008
0.250	0.250	0.500	3	7.4 ± 0.2	2.6	4.13 ± 0.01
0.350	0.150	0.500	3	6.0 ± 0.3	5.0	4.22 ± 0.02
0.450	0.050	0.500	3	4.5 ± 0.2	5.0	4.35 ± 0.02
0.150	0.350	0.500	3	8.1 ± 0.3	3.2	4.09 ± 0.01
0.750	0.125	0.125	3	8.6 ± 0.2	2.0	4.064 ± 0.009
0.125	0.750	0.125	3	117.1 ± 2.0	1.7	2.931 ± 0.007
0.125	0.125	0.750	3	2.92 ± 0.05	1.7	4.535 ± 0.007
0.050	0.050	0.900	3	0.53 ± 0.01	1.8	5.277 ± 0.008
0.050	0.900	0.050	6	174.2 ± 6.2	3.6	2.76 ± 0.02
0.900	0.050	0.050	3	4.3 ± 0.1	3.3	4.37 ± 0.01
0.950	0.025	0.025	3	4.2 ± 0.1	2.6	4.37 ± 0.01
0.025	0.950	0.025	4	192.1 ± 7.9	4.1	2.72 ± 0.02
0.025	0.025	0.950	3	0.40 ± 0.02	3.9	5.40 ± 0.02

Bibliografia

1. Moreira, L.C., *Desenvolvimento e Aplicação De QSPR ao Estudo De Reacções de Heterólise em Matrizes Alargadas de Substratos e Solventes*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.
2. Pinheiro, L.M.V., *Efeito Da Pressão, Temperatura e Solvente na Quaternização da Trifenilfosfina*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1999.
3. Kraty, O., Leopold H., Stabinger, H, *DMA 60 – DMA 602 – High Precision Digital Density Measuring Systems for Liquids and Gases*, Anton Paar K. G, Graz, Austria.
4. Peirce, B., Criterion for the Rejection of Doubtful Observations. *Astronomical Journal II*, **1852**(45), 161-163.
5. Ross, S.M., Peirce's Criterion for the Elimination of Suspect Experimental Data. *Journal of Engineering Technology*, **2003**, 20(2), 38-41.
6. *Operating Manual for the Atago Refractometer, Model 302*, Atago Co, Tokyo, Japan.
7. Lide, D.R., ed. *Crc Handbook of Chemistry and Physics*. 85th ed. 2004, CRC Press: Cleveland, Ohio.
8. Gonçalves, R.M.C., *Análise Termodinâmica de Reacções de Solvólise em Isopropanol e Butanol Terciário*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1978.
9. Albuquerque, L.M.P.C., *Efeitos da Temperatura e Pressão na Cinética de Reacções de Solvólise em Etilenglicol e Glicol*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1979.
10. Simões, A.M.N., *Estudo Cinético e Mecanístico de Reacções de Alcoólise de 2-Cloro e 2-Bromo-2-Metilpropano*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1986.
11. Leitão, F.E.L.M.E., *Estudo Mecanístico da Reacção do 2-Iodo-2-Metilpropano*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1993.
12. Leitão, R.A.S.E., *Automatização de Medidas Condutimétricas, Aplicação de Métodos Numéricos e de Análises de Correlação ao Estudo das Reacções de t-Bux com Solventes Hidroxílicos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1995.
13. Moita, M.L.C.J., *Estudo de Processos Termoquímicos e Cinéticos de Halogenetos de Alquilo Terciários Usando Métodos de Análise Multivariada de Dados*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa 1998.
14. Ventura, M.C.M.M., *Caracterização Estática e Reaccional de Misturas Binárias Álcool/Álcool e Álcool/Alcoxiálcool*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa 2001.
15. *User's Manual, Model SRS715/Model SRS720 LCR Meters*, Stanford Research System, Sunnyvale(California), USA, 1991.
16. *Labview, Labview Fundamentals*, National Instruments, Austin (Texas), USA, 2005.

Capítulo VII

Análise e Discussão de Resultados

Neste capítulo, apresenta-se o tratamento e análise dos resultados experimentais assim como a sua discussão detalhada.

Este percurso inicia-se com a análise dos descritores macroscópicos índice de refracção e volume molar e estende-se pelas grandezas deles derivadas refracção molar, pressão interna, densidade de energia coesiva e volumes livre e intrínseco; seguem-se os números de onda das sondas solvatocrómicas e os descritores microscópicos α , β e π^* , e finalmente a discussão dos resultados cinéticos e a aplicação de análises de correlação. Digno de nota é a introdução de um sub-capítulo onde é desenvolvido o novo modelo de solvatação aplicado a misturas ternárias. Por fim são analisadas e discutidas as “anomalias” espectroscópicas relativas a uma das 5 sondas utilizadas, o 4-nitrofenol. O capítulo termina com uma súpula das principais conclusões e algumas perspectivas de trabalho a desenvolver futuramente.

Os resultados experimentais remetem frequentemente para os vários anexos deste trabalho: o Anexo 1 que contém os valores “brutos” obtidos experimentalmente; o Anexo 2 que mostra os valores e propriedades derivadas com base nesses resultados; e, finalmente, o Anexo 3 que apresenta algumas considerações estatísticas subjacentes ao tratamento dos resultados.

VII.1. Caracterização das misturas estudadas

VII.1.1. Parâmetros macroscópicos de solvente

VII.1.1.1. Índice de refracção

O índice de refracção, n_D , é uma propriedade utilizada por muitos autores como medida da polarizabilidade, ou seja, da facilidade de distorção da nuvem electrónica de um átomo ou molécula pela presença de um ião ou dipolo próximo, ou seja, por acção de um campo eléctrico externo. Embora a polarizabilidade seja proporcional à refracção molar (propriedade discutida mais adiante) e não ao índice de refracção, em termos práticos resulta que esta propriedade varia com o número de electrões e com a difusão da nuvem electrónica.

A representação dos índices de refracção médios (apresentada no Cap. VI), para as várias misturas binárias testadas mostra uma variação que é monótona e dependente do solvente, figuras VII.1 e VII.2. Idêntico comportamento é verificado quando se faz a representação das misturas ternárias, figuras VII.3 a VII.5.

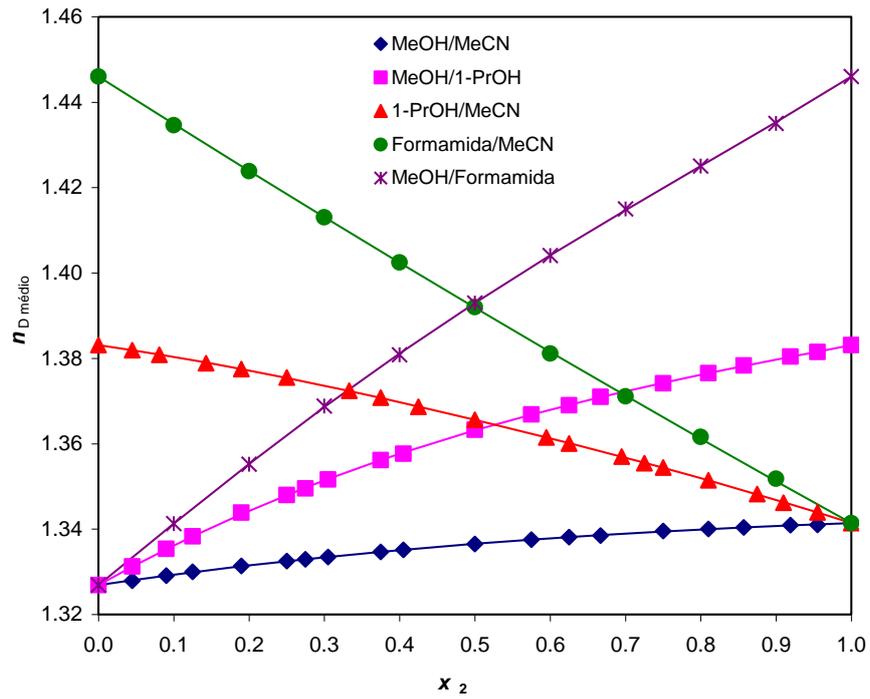


Figura VII.1: Variação do índice de refração médio em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

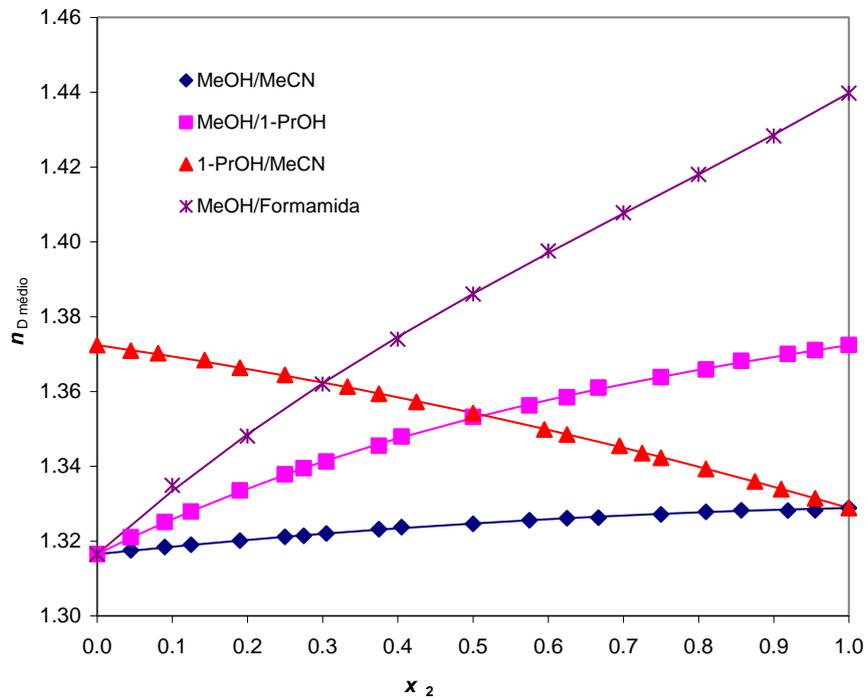


Figura VII.2: Variação do índice de refração médio em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 50.0 °C.

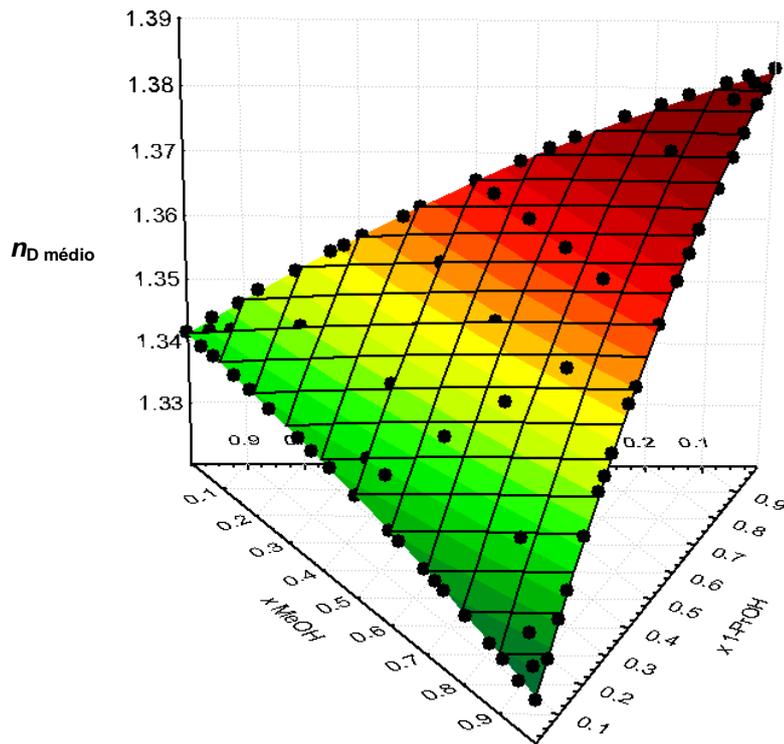


Figura VII.3: Variação do índice de refração médio em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

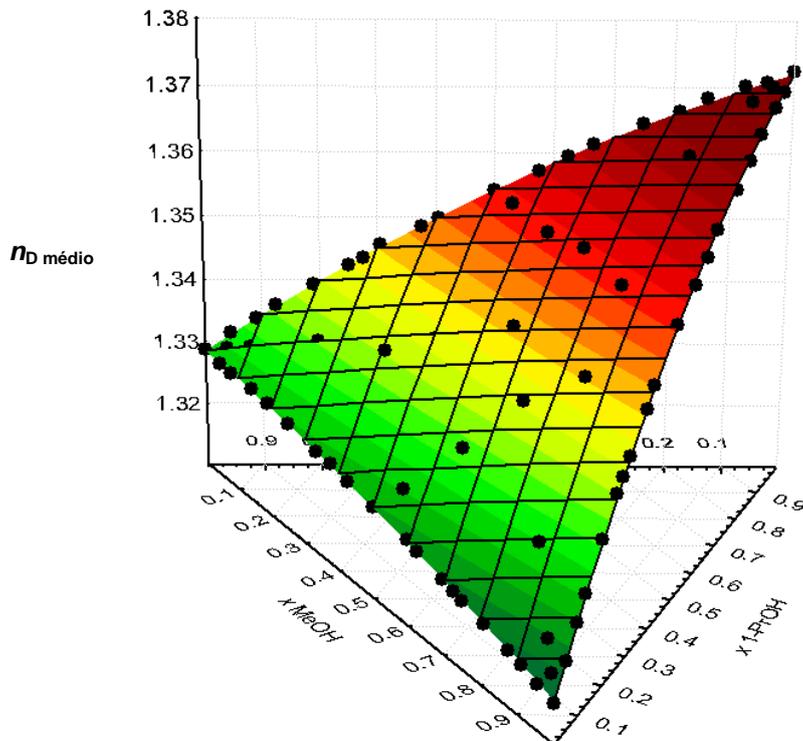


Figura VII.4: Variação do índice de refração médio em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 50.0 °C.

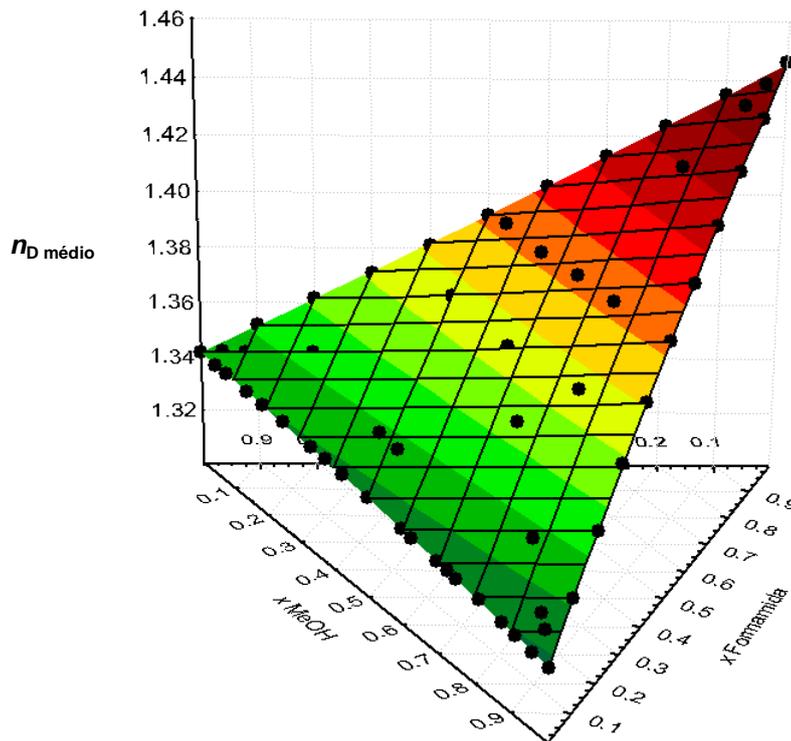


Figura VII.5: Variação do índice de refração médio em função da fração molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

Apesar da variação ser monótona, constata-se uma diminuição deste parâmetro em 0.5 a 1% com o aumento da temperatura, o que é expectável face à correspondente diminuição da polarizabilidade.

Refira-se que as curvas que passam pelos pontos experimentais nas figuras VII.1 e VII.2 representam uma função de ajuste, discutida mais adiante no texto. A utilidade desta função, para além de permitir visualizar melhor o comportamento da mistura, é permitir também, caso seja necessário, a obtenção de valores da propriedade para fracções molares para as quais não se fizeram determinações experimentais. Da mesma forma que se construiu uma função de ajuste para cada uma das misturas binárias, alargou-se este conceito para a representação matemática das misturas ternárias. Esta função embora tenha os mesmos objectivos da função binária, no caso dos diagramas ternários toma a forma de uma superfície, figuras VII.3 a VII.5. A obtenção desta função ternária é também discutida mais adiante no texto.

Para além da análise directa das propriedades, recorre-se muitas vezes ao cálculo de funções de mistura ou excesso²⁵ que permitem por um lado tornar mais perceptível, e por outro quantificar, o desvio de comportamento de um dado sistema relativamente a uma situação de idealidade. A expressão para o cálculo destas funções é em tudo análoga à equação de Raoult:

$$Y^E = Y_{\text{exp}} - \sum_{i=0}^N x_i Y_i^0 \quad (\text{Eq.VII.1})$$

em que Y^E é o valor da propriedade de excesso, Y_{exp} o valor medido da propriedade, x_i a fracção molar do componente i e Y_i^0 o valor da propriedade do componente i quando puro.

Mostra-se em seguida, de uma forma gráfica, as funções de excesso relativas aos índices de refração, n_D^E , para as misturas binárias estudadas, a 25.0 °C e 50.0 °C (figuras VII. 6 e VII.7).

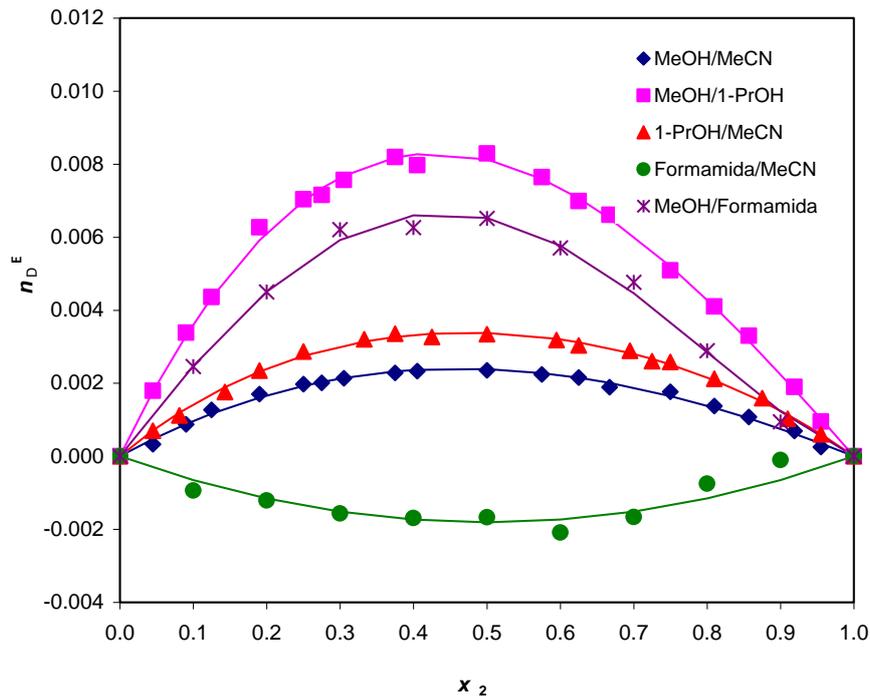


Figura VII.6: Variação do índice de refração de excesso em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

²⁵ Alguns autores recomendam, quando a propriedade não é extensiva, o uso do termo mistura, e quando as propriedades são extensivas o uso do termo excesso. No caso deste trabalho e por uma questão de simplificação optou-se por utilizar sempre o termo excesso.

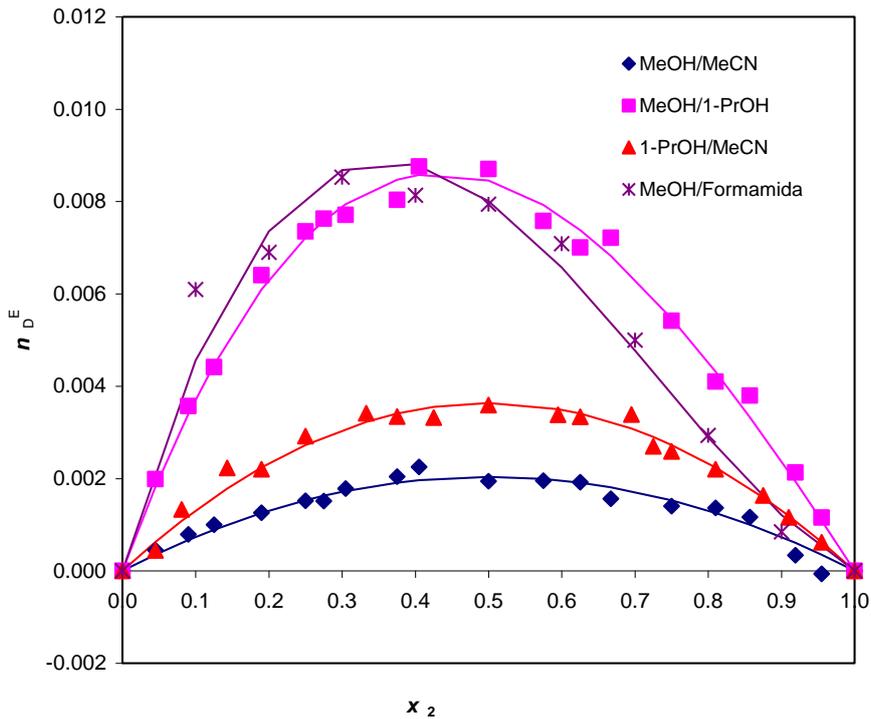


Figura VII.7: Variação do índice de refração de excesso em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias, a 50.0 °C.

Uma vez que os modelos físico-químicos de soluções são frequentemente incapazes de descrever com rigor o comportamento observado em soluções reais, têm sido frequentemente sugeridas e aplicadas aproximações polinomiais para descrever as funções de excesso referidas. A escolha da função polinomial depende da sua adequação à manipulação computacional. Das funções polinomiais mais utilizadas destacam-se, pela sua simplicidade, as equações de Redlich-Kister [1], e de entre as várias funções possíveis optou-se, no contexto deste trabalho, pela equação Eq.VII.2.

$$Y_{A,B}^E = x_A x_B \sum_{i=0}^N a_i (x_A - x_B)^i \quad (\text{Eq.VII.2})$$

onde Y^E representa, como se viu, a função de excesso, x_A e x_B as frações molares dos componentes A e B e a_i os coeficientes polinomiais de ajuste. Embora os coeficientes de ajuste não produzam qualquer informação de natureza físico-química possibilitam a obtenção de valores para a totalidade das frações molares, para além de permitirem um certo “alisamento” dos resultados experimentais.

A determinação dos coeficientes é feita normalmente por aplicação de uma regressão linear polinomial recorrendo ao método dos mínimos quadrados e o número

de coeficientes a utilizar é determinado recorrendo à análise da variação do desvio padrão, s , (Eq.VII.3) e do nível de confiança associado a cada um dos coeficientes:

$$s(Y^E) = \sqrt{\frac{\sum (Y_{\text{exp}}^E - Y_{\text{calc}}^E)^2}{N - i}} \quad (\text{Eq.VII.3})$$

sendo N o número de observações e i o número de parâmetros a ajustar. Uma discussão mais detalhada sobre as considerações estatísticas subjacentes ao ajuste de funções pode ser consultada no Anexo 3.

As curvas representadas nos gráficos VII.6 e VII.7 e que passam pelos pontos experimentais são então funções polinomiais de Redlich-Kister obtidas por ajuste a esses pontos.

Na tabela VII.1, são mostrados os parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial (Eq.VII.2) aos índices de refração de excesso, para os vários sistemas binários a 25.0 °C.

Tabela VII.1: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os índices de refração de excesso das misturas binárias estudadas, a 25.0 °C.

Misturas Parâmetros	MeOH/ MeCN	MeOH/ 1-PrOH	1-PrOH /MeCN	Formamida/ MeCN	MeOH/ Formamida
a_0	0.0095	0.0325	0.0135	-0.0072	0.0261
\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
$s(a_0)$	0.0001	0.0002	0.0001	0.0005	0.0005
NC(%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
a_1	0.0015	0.0095	0.0012		0.009
\pm	\pm	\pm	\pm	---	\pm
$s(a_1)$	0.0002	0.0005	0.0003		0.001
NC(%)	(100)	(100)	(100)		(100)
a_2			0.0021		-0.009
\pm	---	---	\pm	---	\pm
$s(a_2)$			0.0006		0.002
NC(%)			(99.7)		(99.5)
r^2	0.992	0.998	0.996	0.874	0.994
s_{ajuste}	0.00007	0.0001	0.00008	0.0003	0.0002
F	1206	3809	1390	70	455

Nesta tabela e nas seguintes a_0, a_1, \dots são os coeficientes da regressão polinomial, $s(a_1), s(a_2), \dots$ os desvios padrão dos coeficientes, NC o nível de confiança associado aos coeficientes, r^2 o coeficiente de determinação, s_{ajuste} o desvio padrão do ajuste da função e F o parâmetro de Fisher-Snedecor. Todos estes parâmetros estão detalhados no Anexo 3.

Dado que para algumas das misturas se fez também a determinação dos índices de refração a 50.0 °C, para essas misturas determinaram-se igualmente as funções de excesso a 50.0 °C e calcularam-se os parâmetros de ajuste correspondentes – tabela VII.2.

Tabela VII.2: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os índices de refração de excesso das misturas binárias estudadas, a 50.0 °C.

Misturas Parâmetros	MeOH/ MeCN	MeOH/ 1-PrOH	1-PrOH/ MeCN	MeOH/ Formamida
a_0	0.0082	0.0338	0.0145	0.032
\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
$s(a_0)$	0.0002	0.0003	0.0002	0.001
NC(%)	(100)	(100)	(100)	(100)
a_1		0.0093		0.023
\pm	---	\pm	---	\pm
$s(a_1)$		0.0009		0.003
NC(%)		(100)		(100)
r^2	0.949	0.992	0.978	0.968
S_{ajuste}	0.0002	0.0003	0.0002	0.0006
F	350	1162	867	139

A análise dos índices de refração ou dos valores das funções de excesso desta propriedade devem ter em conta que este parâmetro varia essencialmente com o tipo de moléculas envolvidas e com a sua polarizabilidade, ou seja, moléculas mais polarizáveis terão maior índice de refração.

No caso das misturas binárias estudadas neste trabalho constata-se que os valores de n_D^E são adequadamente descritos pelas equações de Redlich-Kister à excepção da mistura **MeOH/Formamida** a 50.0 °C para composições intermédias. Registam-se também desvios positivos para todas as misturas excepto para a mistura **Formamida/MeCN** a 25.0 °C. As zonas de maior desvio à idealidade correspondem em todas as misturas às fracções molares intermédias. A influência da temperatura faz-se sentir de modo semelhante em todas as misturas uma vez que a ordem de grandeza e a ordenação dos desvios é idêntica a 25.0 e a 50.0 °C. A única excepção diz respeito à mistura **MeOH/Formamida** por comparação com a mistura **MeOH/1-PrOH** em que a ordem relativa é invertida a 50.0 °C. Isto pode ser explicado se se atender à variação do índice de refração com a temperatura (dn_D/dT , K⁻¹) em cada um dos correspondentes solventes puros, [2]: MeOH (-0.383); 1-PrOH (-0.372); MeCN (-0.496) e Formamida (-0.144). De todos os solventes, a formamida é o que menos decresce o seu índice de refração com o aumento de temperatura e daí as ordens relativas poderem vir invertidas.

A polarizabilidade, α , de cada um dos solventes puros considerados assume os seguintes valores (em 10^{-30} m^3), ordenados do menor para o maior [2]: MeOH (3.3), Formamida (4.2), MeCN (4.4) e 1-PrOH (7.0), o que corresponde em termos de $\Delta\alpha$ a: MeOH/1-PrOH (3.7); 1-PrOH/MeCN (2.6); MeOH/MeCN (1.1); MeOH/Formamida (0.9); e Formamida/MeCN (0.2). Observando a variação de n_D^E com a composição da mistura, o desvio à idealidade é tanto maior quanto maior a diferença entre as polarizabilidades dos dois componentes. A exceção a este comportamento é a mistura **MeOH/Formamida** que tem o segundo maior desvio positivo. Esta singularidade está relacionada com o volume molar. É assim possível concluir que as interações S_1 - S_2 entre o MeOH e o 1-PrOH (ou a Formamida) parecem dar origem a espécies cuja polarizabilidade é reforçada relativamente ao que seria de esperar com base na mera aditividade, verificando-se o oposto na mistura **Formamida/MeCN**, a 25.0 °C (vd. figura VII.6).

Por outro lado, como os componentes das misturas são espécies dipolares (μ varia entre 2.87 D em metanol e 3.92 D em acetonitrilo) as interações não específicas dominantes deverão ser do tipo dipolo/dipolo. No entanto, as interações não específicas por forças de dispersão não deverão ser desprezadas dados os valores relativos das polarizabilidades apresentados anteriormente para os solventes puros (a título de comparação, refira-se que o n-hexano, considerado uma molécula muito polarizável, tem uma polarizabilidade de $10.5 \times 10^{-30} \text{ m}^3$). Deste modo é possível afirmar que as misturas com maiores interações dipolo/dipolo devem ser as misturas ROH-MeCN e aquelas com maior interação por dispersão deverão ser as que contêm 1-PrOH.

Da mesma forma que é possível determinar as funções de excesso para as misturas binárias é também possível estender este conceito às misturas ternárias, sendo a relação utilizada em tudo semelhante à das misturas binárias (vd. Eq.VII.1).

A modelação de funções de excesso ternárias, $Y_{1,2,3}^E$, tem sido profusamente aplicada. As primeiras expressões para a sua determinação foram propostas por Redlich e Kister e não incluem parâmetros relativos ao efeito ternário [3]. Muitos outros autores têm vindo a sugerir novas expressões para estas funções [4-11], sendo porém de realçar que muitas destas relações são quase equivalentes.

No contexto deste trabalho optou-se por utilizar como relação descritora das funções de excesso das misturas ternárias a equação desenvolvida por Cibulka [6], Eq.VII.4, por analogia com a função de excesso de Redlich-Kister escolhida anteriormente para descrever as misturas binárias.

$$Y_{1,2,3}^E = Y_{1,2}^E(x_1, x_2) + Y_{1,3}^E(x_1, x_3) + Y_{2,3}^E(x_2, x_3) + x_1 x_2 x_3 (A + B_1(x_1 - x_2) + B_2(x_2 - x_3)) \quad (\text{Eq.VII.4})$$

sendo $Y_{A,B}^E$ calculados pela equação Eq.VII.2.

A determinação dos parâmetros das equações de ajuste quer no caso das equações de Redlich-Kister quer no caso da equação de Cibulka, permite não só o ajuste das funções de excesso aos pontos experimentais, como permite também a representação da variação da propriedade estudada em função da fracção molar, sendo as expressões gerais para a função de ajuste às misturas binárias e ternárias dadas respectivamente por:

$$Y_{A,B} = x_A Y_A^0 + x_B Y_B^0 + x_A x_B \sum_{i=0}^N a_i (x_A - x_B)^i \quad (\text{Eq.VII.5})$$

$$Y_{1,2,3} = x_1 Y_1^0 + x_2 Y_2^0 + x_3 Y_3^0 + Y_{1,2}^E(x_1, x_2) + Y_{1,3}^E(x_1, x_3) + Y_{2,3}^E(x_2, x_3) + x_1 x_2 x_3 (A + B_1(x_1 - x_2) + B_2(x_2 - x_3)) \quad (\text{Eq.VII.6})$$

Estas funções foram usadas ao longo de todo o trabalho para a representação das várias propriedades determinadas, auxiliando a visualização do comportamento dos sistemas estudados quer através das curvas (misturas binárias) quer das superfícies (misturas ternárias) que constroem.

Nas figuras VII.8 a VII.10 mostram-se os valores das funções de excesso dos índices de refração para as misturas ternárias, MeOH/1-PrOH/MeCN a 25.0 °C, MeOH/1-PrOH/MeCN a 50.0 °C e MeOH/Formamida/MeCN a 25.0 °C (vd. Anexo 2, tabelas A.2.36 e A.2.43). De referir que a superfície apresentada nos gráficos é construída a partir da equação Eq.VII.2, utilizando os coeficientes das misturas binárias (vd. tabela VII.1 e VII.2) e da equação Eq.VII.4 utilizando os coeficientes das misturas ternárias (vd. tabela VII.3).

É importante notar que nas representações tridimensionais de propriedades e grandezas a orientação escolhida pode variar de gráfico para gráfico, sendo a escolhida no contexto deste trabalho aquela que em cada caso permite uma melhor visualização das variações.

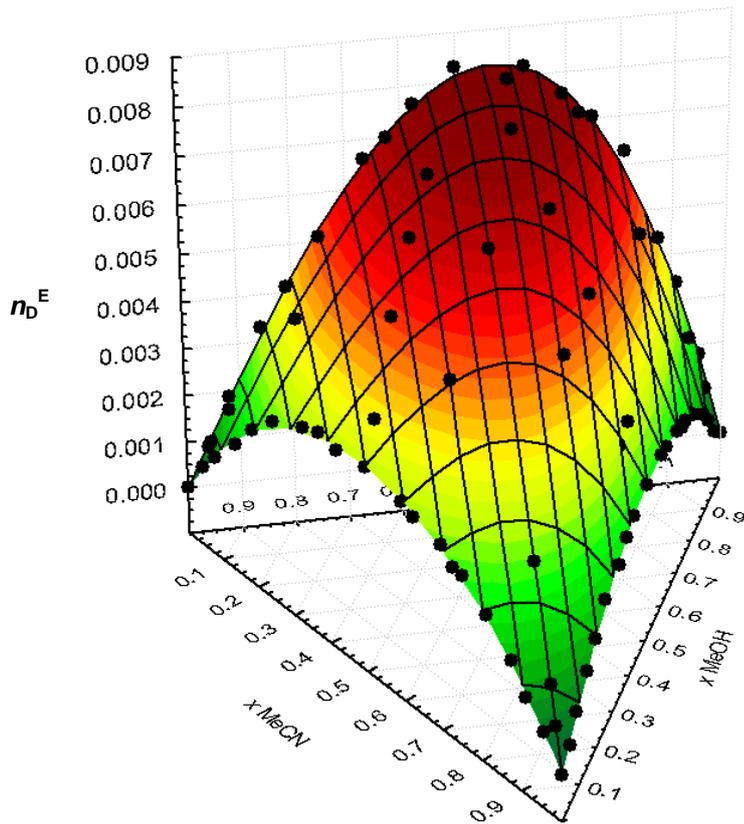


Figura VII.8: Variação do índice de refração de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

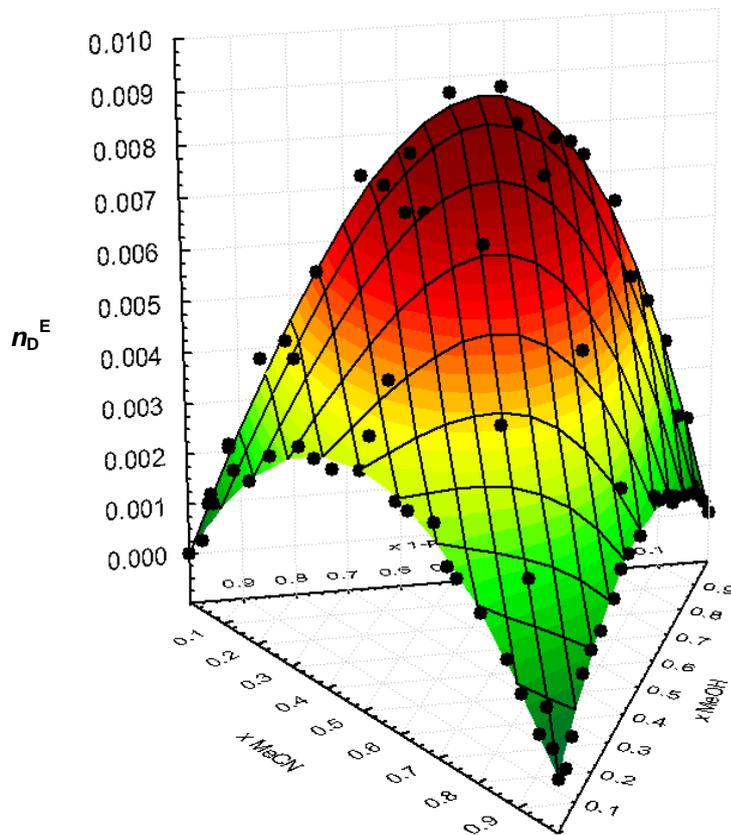


Figura VII.9: Variação do índice de refração de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 50.0 °C.

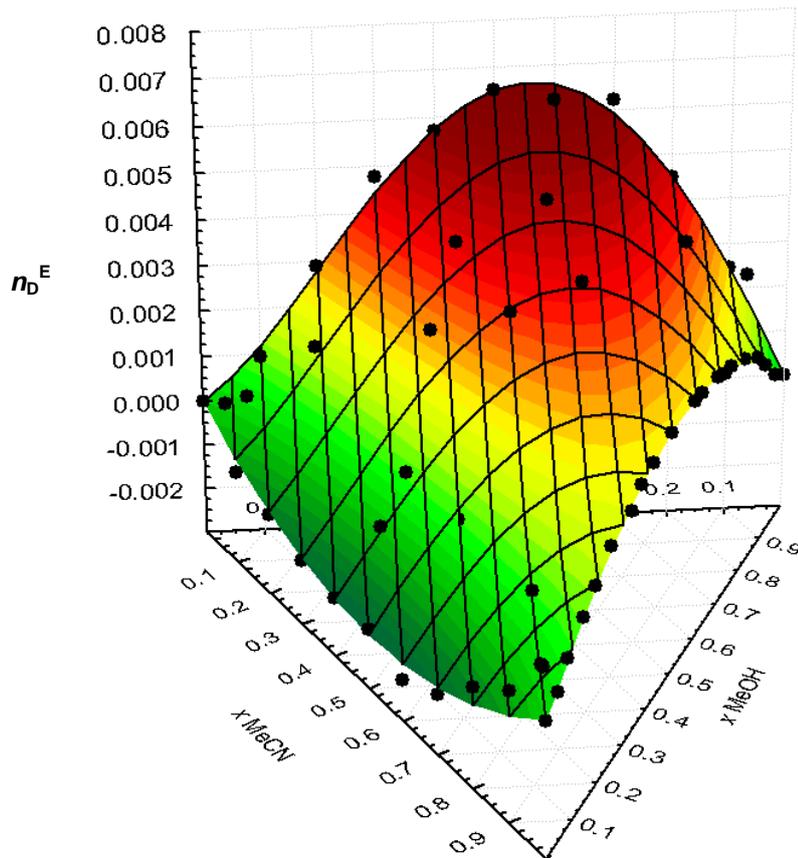


Figura VII.10: Variação do índice de refração de excesso em função da fração molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

Tabela VII.3: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os índices de refração de excesso das três misturas ternárias estudadas.

Misturas	MeOH/1-PrOH/MeCN (25.0 °C)	MeOH/1-PrOH/MeCN (50.0 °C)	MeOH/Formamida/MeCN (25.0 °C)
Parâmetros			
A	0.010		
\pm	\pm	---	---
$s(A)$	0.001		
$NC(\%)$	(100)		
B_1		0.05	
\pm	---	\pm	---
$s(B_1)$		0.02	
$NC(\%)$		(99.7)	
B_2		0.06	0.09
\pm	---	\pm	\pm
$s(B_2)$		0.02	0.04
$NC(\%)$		(99.9)	(96.5)
r^2	0.998	0.985	0.868
S_{ajuste}	0.0001	0.0003	0.0008
F	37328	4840	367

Na determinação dos coeficientes das funções de ajuste das misturas ternárias foram excluídos alguns pontos experimentais: no caso da mistura MeOH/1-PrOH/MeCN a 25.0 °C os pontos (0.250/0.250/0.500) e (0.350/0.150/0.500); na mistura MeOH/1-PrOH/MeCN a 50.0 °C os pontos (0.450/0.050/0.500), (0.350/0.150/0.500) e (0.150/0.350/0.500); e na mistura MeOH/Formamida/MeCN a 25.0 °C os pontos (0.500/0.050/0.450), (0.500/0.150/0.350), (0.450/0.050/0.500) e (0.350/0.150/0.500).

Para justificar a exclusão de um dado ponto experimental, aparentemente anómalo, *i.e.*, de um potencial *outlier*, usaram-se critérios estatísticos bem definidos que são apresentados no Anexo 3. Os critérios utilizados foram os *Studentized Deleted Residuals*, a distância de Cook e o parâmetro DFFITS. Os pontos acima referidos foram considerados *outliers* de acordo com os três critérios.

A análise dos gráficos das funções de excesso para os sistemas ternários ou dos parâmetros de ajuste da equação de Cibulka não permite avaliar directamente o peso dos termos relativos à possível contribuição ternária para a função de excesso. Essa avaliação só é possível se da propriedade de excesso global se excluírem as contribuições binárias (descritas através das respectivas três equações de Redlich-Kister) - *vd.* equação VII.7.

$$Y_{1,2,3}^E - Y_{1,2}^E(x_1, x_2) + Y_{1,3}^E(x_1, x_3) + Y_{2,3}^E(x_2, x_3) = \text{Contribuição Ternária} \quad (\text{Eq.VII.7})$$

Deste modo, com base nas tabelas VII.1 e VII.2 e nos valores de excesso para as fracções molares ternárias (Anexo 2, tabelas A.2.36 e A.2.43), é possível afirmar que o termo de contribuição ternária para a variação do índice de refração na mistura **MeOH/1-PrOH/MeCN** a 25.0 °C não é muito significativo (cerca de 10 vezes inferior aos relativos às contribuições binárias). Ainda assim a contribuição ternária parece ser maior em fracções molares onde os vários componentes estão em proporção equivalente. Na mistura **MeOH/1-PrOH/MeCN** a 50.0 °C os desvios não são de novo particularmente significativos face às contribuições binárias mas o sinal da contribuição ternária é negativo, correspondendo os maiores desvios também aqui a fracções molares onde os vários componentes estão em proporção equivalente. Na mistura **MeOH/Formamida/MeCN** os desvios ternários são pequenos e não se destacam em qualquer das zonas de fracção molar variações significativas.

O efeito diminuto das contribuições ternárias parece evidenciar não existir um efectivo reforço da polarizabilidade da mistura com a inclusão de um terceiro

componente, sendo a sua influência reduzida. A temperatura parece diminuir ainda mais a polarizabilidade na mistura ternária **MeOH/1-PrOH/MeCN**, consequência da descontinuidade de algumas das interações não específicas S_1 - S_2 - S_3 .

VII.1.1.2. Volume molar

O volume molar, é uma das propriedades mais importantes a ter em conta quando se analisam misturas, pelo tipo de informação que pode fornecer, quer directamente quer através de grandezas dele derivadas. A determinação dos volumes molares é feita com base nos valores experimentais de densidades, através de expressão:

$$V = \sum_i^n \frac{x_i M_i}{\rho} \quad (\text{Eq.VII.8})$$

onde x_i é a fracção molar do componente i , M_i a massa molar do componente i e ρ a densidade da mistura.

Nas figuras VII.11 a VII.13 representam-se os volumes molares para cada uma das misturas binárias analisadas e também para as misturas ternárias delas resultantes, à temperatura de 25.0 °C (vd. Anexo 2, tabelas A.2.1, A.2.8, A.2.15, A.2.22, A.2.29, A.2.36 e A.2.43).

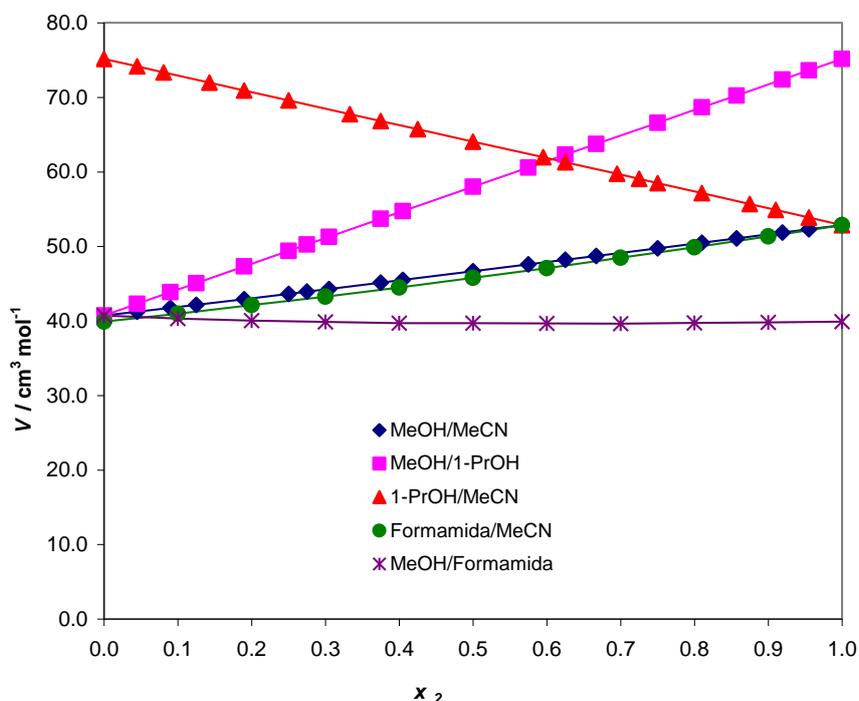


Figura VII.11: Variação do volume molar em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

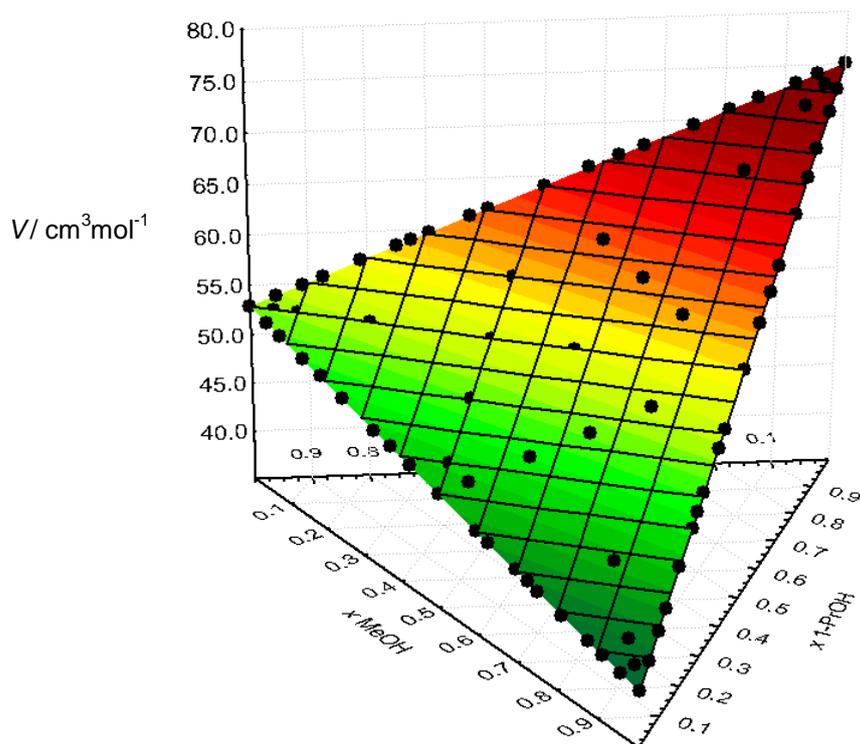


Figura VII.12: Variação do volume molar em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-ProOH/MeCN, a 25.0 °C.

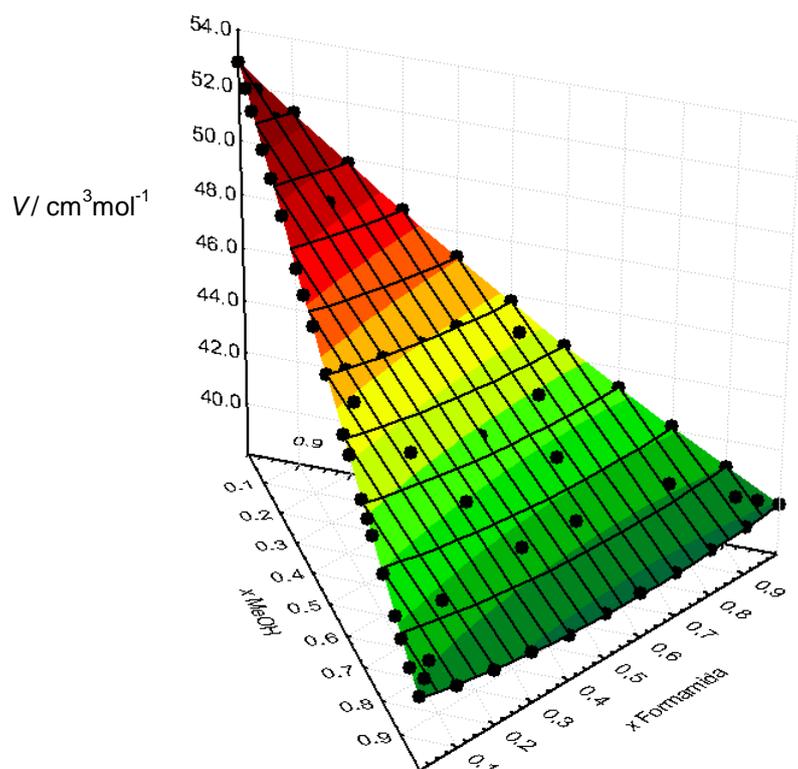


Figura VII.13: Variação do volume molar em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

A análise do gráfico da figura VII.11 mostra uma variação monótona do volume molar em função da composição de cada mistura, sendo essa mesma variação monótona também visível nos gráficos ternários (figuras VII.12 e VII.13).

Nas figuras VII.14 a 16 apresentam-se os volumes molares de excesso para cada uma das misturas (vd. Anexo 2, tabelas A.2.1, A.2.8, A.2.15, A.2.22, A.2.29, A.2.36 e A.2.43). Os resultados mostram que quer a equação de Redlich-Kister quer a equação de Cibulka descrevem adequadamente a variação dos volumes de excesso.

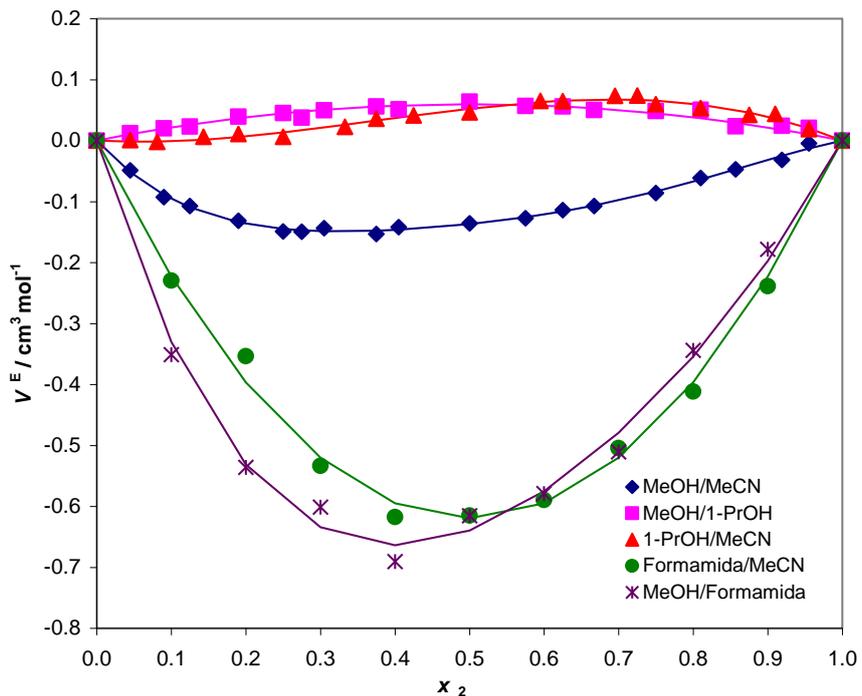


Figura VII.14: Variação do volume molar de excesso em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

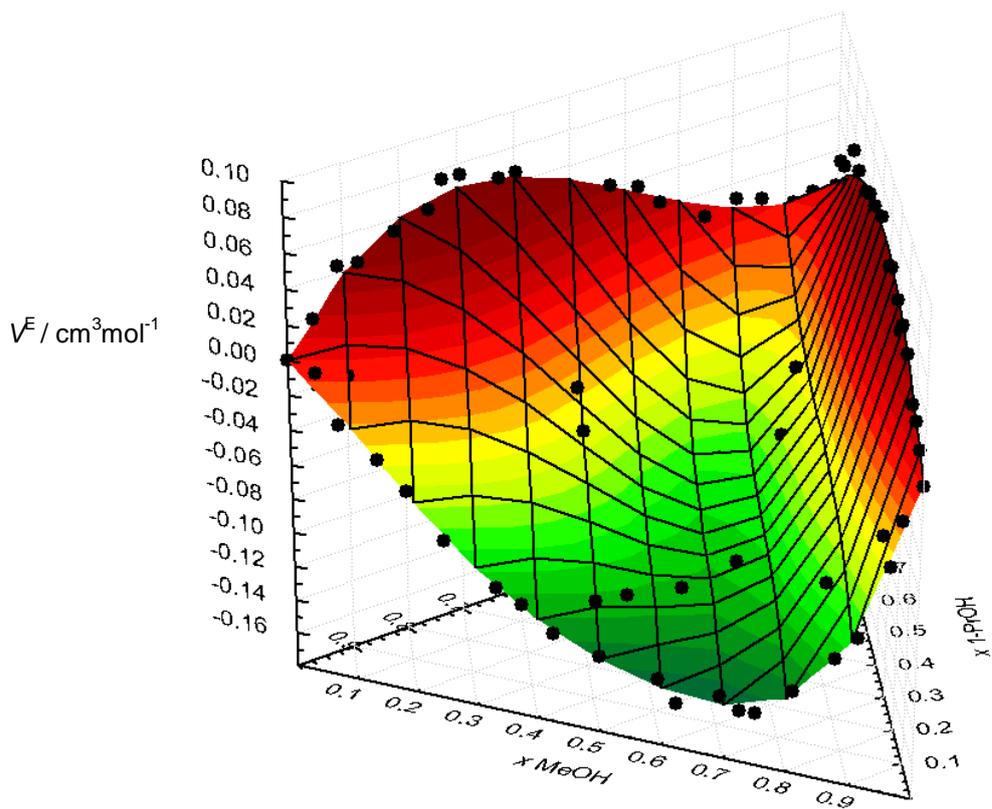


Figura VII.15: Variação do volume molar de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

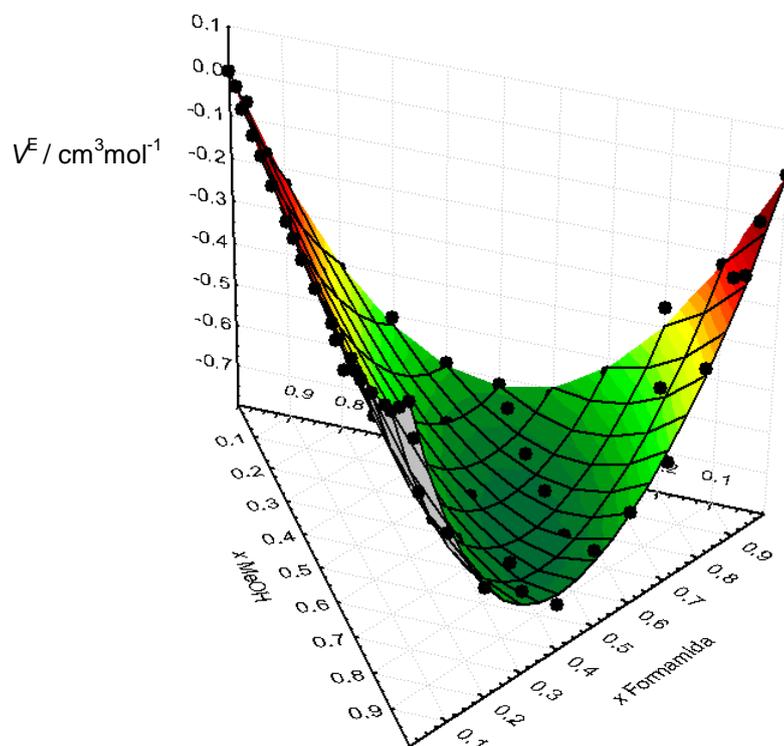


Figura VII.16: Variação do volume molar de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

Nas tabelas VII.4 e VII.5 apresentam-se os coeficientes de ajuste obtidos para os volumes molares de excesso das misturas binárias e ternárias. É de referir que se desprezaram 5 pontos experimentais num conjunto total de 22 na mistura MeOH/1-PrOH/MeCN a 25.0 °C por terem sido considerados *outliers* pelos vários critérios usados (vd. Anexo 3).

Tabela VII.4: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os volumes molares de excesso das misturas binárias, a 25.0 °C.

Misturas Parâmetros	MeOH/ MeCN	MeOH/ 1-PrOH	1-PrOH/ MeCN	Formamida/ MeCN	MeOH/ Formamida
a_0	-0.547	0.238	0.210	-2.48	-2.56
\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
$s(a_0)$	0.007	0.007	0.006	0.03	0.05
NC(%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
a_1	-0.25	-0.03	-0.28		-0.9
\pm	\pm	\pm	\pm	---	\pm
$s(a_1)$	0.03	0.02	0.02		0.1
NC(%)	(100)	(90.6)	(100)		(100)
a_2	-0.25				-0.6
\pm	\pm	---	---	---	\pm
$s(a_2)$	0.03				0.2
NC(%)	(100)				(95.5)
a_3	-0.30				
\pm	\pm	---	---	---	---
$s(a_3)$	0.06				
NC(%)	(100)				
r^2	0.996	0.931	0.970	0.994	0.992
S_{ajuste}	0.004	0.005	0.005	0.02	0.02
F	817	121	300	1580	376

Tabela VII.5: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os volumes molares de excesso das misturas ternárias, a 25.0 °C.

Misturas Parâmetros	MeOH/1-PrOH/MeCN	MeOH/Formamida/MeCN
A	-2.2	-1.7
\pm	\pm	\pm
$s(A)$	0.2	0.2
NC(%)	(100)	(100)
B_1		
\pm	---	---
$s(B_1)$		
NC(%)		
B_2	-2.5	
\pm	\pm	---
$s(B_2)$	0.8	
NC(%)	(99.9)	
r^2	0.949	0.996
S_{ajuste}	0.02	0.02
F	1352	13009

A análise dos volumes de excesso é relativamente complexa dado que as suas magnitude e sinal podem dever-se a contribuições várias associadas a aspectos físico-químicos e geométricos [12-13]. Assim um aumento do volume pode dever-se a:

- (a) quebra de ligações num ou na totalidade dos componentes da mistura, como por exemplo, ruptura de ligações de hidrogénio ou quebra de interações entre moléculas associadas por forças mais fracas como forças dipolo-dipolo ou dipolo-dipolo induzido;
- (b) geometria molecular não favorável à acomodação das moléculas umas nas outras;
- (c) impedimentos estereoquímicos que impedem a aproximação entre as moléculas dos diferentes componentes da mistura.

Por seu turno, uma contracção do volume pode dever-se a:

- (a) interacção química entre os vários componentes da mistura tais como formação de ligações de hidrogénio, também denominadas interações específicas fortes;
- (b) associação através de forças intermoleculares mais fracas como forças dipolo-dipolo;
- (c) acomodação de moléculas de um componente em posições intersticiais da rede estrutural das moléculas de outro componente.
- (d) geometria molecular favorável à acomodação das moléculas de componentes da mistura umas em relação às outras.

No caso das misturas binárias, os resultados obtidos corroboram a informação já existente na literatura relativa a algumas destas misturas [14-34], nomeadamente, quanto à forma das curvas obtidas (concavidade e magnitude da variação). Acresce, no entanto, que uma análise minuciosa dos volumes de excesso mostra o seguinte: tal como referido anteriormente (*vd.* Cap. I), o acetonitrilo, o metanol e o 1-propanol mostram uma clara associação enquanto líquidos puros. O acetonitrilo devido ao seu elevado momento dipolar favorece as interações não específicas dipolo-dipolo; o metanol e o 1-propanol, tal como os álcoois de um modo geral, são solventes altamente associados uma vez que para além de poderem estabelecer interações dipolares, têm a sua estrutura reforçada através de ligações por pontes de hidrogénio (refira-se que o grau de associação dos álcoois depende do tamanho e ramificação da sua cadeia). O efeito prevalecente no caso da mistura **1-PrOH/MeCN** (tabela A.2.15 do Anexo 2) é a ruptura das ligações por pontes de hidrogénio que não é compensada pela formação de novas ligações por pontes de hidrogénio ou pelas interações heteromoleculares específicas e não específicas que se estabelecem e que são mais

fracas, o que leva a uma expansão do volume molar [18]. Este efeito resulta num volume molar de excesso positivo, tal como evidenciado na figura VII.14, mais acentuado nas regiões ricas em MeCN. Na zona rica em ROH predominam as interacções específicas álcool-álcool por ligações de H e o volume de excesso é praticamente nulo.

No caso da mistura **MeOH/MeCN** (tabela A.2.1 do Anexo 2) sucede que a existência de ligações por pontes de hidrogénio do tipo OH---N≡C e interacções específicas entre o grupo -OH e sistemas de electrões π, causam uma diminuição do volume, já reportado por outros autores [20, 35]. São visíveis as diferenças de comportamento desta mistura face à mistura 1-PrOH/MeCN, compreensíveis se se atender à maior capacidade doadora por ligações de hidrogénio (HBD) do metanol face ao 1-propanol com o conseqüente aumento das interacções de atracção predominando sobre as interacções repulsivas [25, 36-37]. Adicionalmente, e igualmente importante, ocorre acomodação das moléculas de MeCN na estrutura do MeOH.

A mistura **MeOH/1-PrOH** (tabela A.2.8 do Anexo 2) mostra novamente um volume de excesso positivo, situação análoga à da mistura 1-PrOH/MeCN, mas mais simétrica, ou seja, dá-se uma ruptura de ligações por pontes de hidrogénio e formação de novas ligações específicas heteromoleculares que, no entanto, não conseguem compensar a quebra das primeiras.

Nas misturas **MeOH/Formamida** e **Formamida/MeCN** (tabelas A.2.22 e A.2.29 do Anexo 2), assiste-se a pronunciadas contracções de volume que podem ser atribuídas ao mesmo tipo de fenómeno [22, 33]. A formamida é um composto altamente polar e altamente associado por via de ligações por pontes de hidrogénio devido à presença de um forte grupo aceitador de protões (C=O) e de um grupo doador de protões (-NH₂). O volume de excesso negativo indicia a presença de interacções específicas entre a formamida e cada um dos co-solventes, sucedendo-se à quebra de ligações por pontes de hidrogénio homomoleculares a formação de novas ligações, heteromoleculares, também por pontes de hidrogénio (HO---H-N, OH---O-C e CN---H-N). Outra das contribuições para o V^E negativo parece advir da acomodação do acetonitrilo (na mistura Formamida/MeCN) e particularmente do metanol (na mistura MeOH/Formamida) nos espaços livres da estrutura pré-existente da formamida. O valor mínimo de V^E encontra-se para fracções molares entre 0.4 e 0.5 do segundo componente.

Para estudar os volumes de excesso nas fracções molares ternárias é necessário realizar o mesmo tipo de análise que foi feita para os índices de refracção de excesso, ou seja, isolar a contribuição ternária. A análise da mistura ternária

MeOH/1-PrOH/MeCN mostra que é necessário integrar a contribuição ternária para interpretar o comportamento das fracções molares ternárias. De facto, para algumas fracções molares só um agregado com os 3 componentes (interacção ternária) as consegue descrever. Estas interacções ternárias são essencialmente negativas e têm maior magnitude em fracções molares mais ricas em 1-propanol (menor quebra de ligações 1-PrOH-1-PrOH e ocupação dos interstícios por MeOH e MeCN), e menor magnitude em fracções molares ricas em metanol (vd. Anexo 2, tabela A.2.36).

Na mistura **MeOH/Formamida/MeCN**, a contribuição ternária é de menor magnitude quando comparada com as contribuições binárias (cerca de 10 vezes menores). A contribuição é sempre negativa e apresenta uma depressão na zona ternária de mistura por volta das fracções molares 0.350/0.500/0.150 (vd. Anexo 2, tabela A.2.43). Esta contracção da mistura parece sugerir que ela acontece para a composição para a qual os vários agregados binários têm o seu mínimo, coadjuvados pela possível existência de um agregado ternário onde as interacções específicas por pontes de hidrogénio são maiores e a acomodação de moléculas na estrutura pré-existente é máxima.

VII.1.1.3. *Volumes molares parcial e aparente*

Como já foi referido, a partir dos volumes molares é possível derivar outras propriedades com interesse para o estudo das misturas. Duas dessas propriedades são os volumes molares parciais e os volumes molares aparentes. Estas duas propriedades permitem analisar a acção da mistura em cada um dos componentes da mesma.

O **volume molar parcial**, \bar{V}_i , de um componente i num dado sistema é igual à variação, aumento ou decréscimo, infinitesimal do volume, em ordem à variação infinitesimal do número de moles de substância que está a ser adicionada, a temperatura, pressão e quantidades de todos os outros componentes constantes. Ou, por outras palavras, é a mudança de volume quando se adiciona uma pequena quantidade de componente i a um volume total infinito [38]:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (\text{Eq.VII.9A})$$

Quando aplicado a misturas definidas com base em fracções molares, pode também definir-se volume molar parcial como [39]:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (\text{Eq.VII.9B})$$

O somatório dos produtos dos volumes molares parciais pelas fracções molares respectivas é igual ao volume total da mistura.

$$V = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_i \quad (\text{Eq.VII.10})$$

Os volumes molares parciais de excesso \bar{V}_i^E para uma mistura binária de dois componentes i e j podem calcular-se recorrendo às seguintes expressões [40-41]:

$$\bar{V}_i^E = V^E + (1 - x_i) \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_i} \right)_{T,p} ; \quad \bar{V}_j^E = V^E + (1 - x_j) \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_j} \right)_{T,p} \quad (\text{Eq.VII.11A e B})$$

As expressões acima indicadas são matematicamente equivalentes às equações Eq.VII.12.

$$\bar{V}_i^E = V^E - x_j \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_j} \right)_{T,p} ; \quad \bar{V}_j^E = V^E - x_i \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_i} \right)_{T,p} \quad (\text{Eq.VII.12A e B})$$

De notar que para determinar as derivadas parciais dos volumes de excesso usam-se as funções de Redlich-Kister determinadas para cada uma das misturas binárias.

Para misturas ternárias a expressão para calcular os volumes molares parciais de excesso é uma versão expandida das equações anteriores [42].

$$\bar{V}_i^E = V^E - x_j \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_k} - x_k \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_j} \quad (\text{Eq.VII.13})$$

A expressão para o cálculo dos volumes molares parciais de excesso para misturas com n componentes será então dada por [43-44]:

$$\bar{V}_i^E = V^E + \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_j \neq x_i} - \sum_{k=1}^n x_k \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_j \neq x_k} \quad (\text{Eq.VII.14})$$

A soma do volume molar parcial de excesso com o volume molar do componente puro permite calcular por seu turno o volume molar parcial.

$$\bar{V}_i = V_i^0 + \bar{V}_i^E \quad (\text{Eq.VII.15})$$

O **volume molar aparente**, V_{ϕ} , é o volume que seria atribuído a uma mole de soluto (do solvente considerado) em solução assumindo que o solvente contribuía em termos de volume da mesma forma que no estado puro.

A definição geral para o volume molar aparente numa mistura ternária é dada por:

$$V_{\phi i} = \frac{V - n_j V_j^0 - n_k V_k^0}{n_i} \quad (\text{Eq.VII.16})$$

ou, em termos de fracção molar,
$$V_{\phi i} = \frac{V - x_j V_j^0 - x_k V_k^0}{x_i} \quad (\text{Eq.VII.17})$$

Partindo da equação anterior e sabendo que $V^E = V - x_i V_i^0 - x_j V_j^0 - x_k V_k^0$, chegamos às expressões do volume molar aparente para cada um dos componentes da mistura ternária:

$$V_{\phi i} = V_i^0 + \left(\frac{V^E}{x_i} \right) \quad V_{\phi j} = V_j^0 + \left(\frac{V^E}{x_j} \right) \quad V_{\phi k} = V_k^0 + \left(\frac{V^E}{x_k} \right) \quad (\text{Eq.VII.18})$$

É possível também calcular o volume molar da solução se se conhecerem os volumes molares aparentes através da relação:

$$V = V_{\phi i} x_i + x_j V_j^0 \quad (\text{Eq.VII.19})$$

Estas duas propriedades quando representadas em função das fracções molares dos componentes, reflectem as diferenças de tamanho molecular dos

componentes da mistura e também de magnitude das interações moleculares. Desvios à idealidade elevados e positivos indicam ruptura da ordem, enquanto valores positivos pequenos ou negativos indicam a existência de interações específicas entre os vários componentes da mistura [45-47]. A existência de mínimos pode indicar também a acomodação de moléculas de um componente na estrutura do outro.

Os volumes molares parciais e aparentes permitem também a determinação dos volumes molares parciais a diluição infinita. As propriedades a diluição infinita reflectem o que sucede quando as interações soluto-soluto são desprezáveis e interações soluto-solvente se tornam independentes do efeito da composição da mistura [41].

As figuras VII.17 a VII.19 mostram a variação do volume molar parcial do MeOH nas várias misturas. Estes gráficos foram construídos com base nos dados das tabelas A.2.2, A.2.9, A.2.23, A.2.37 e A.2.44 do Anexo 2. É importante notar que nestes gráficos (e nos subsequentes para os outros componentes) estão também representados os volumes molares parciais a diluição infinita que correspondem graficamente ao ponto em que a fracção molar do segundo componente é nula. Outro aspecto interessante é a representação nas superfícies ternárias do volume molar parcial do componente em fracções binárias onde este tem fracção molar zero, nomeadamente nas misturas binárias dos dois outros componentes. Estas curvas devem ser entendidas como uma extensão do conceito de volume molar aparente a diluição infinita à superfície ternária, considerando o componente em diluição infinita ao longo desta curva e cada um dos pontos dessa curva como um novo sistema solvente.

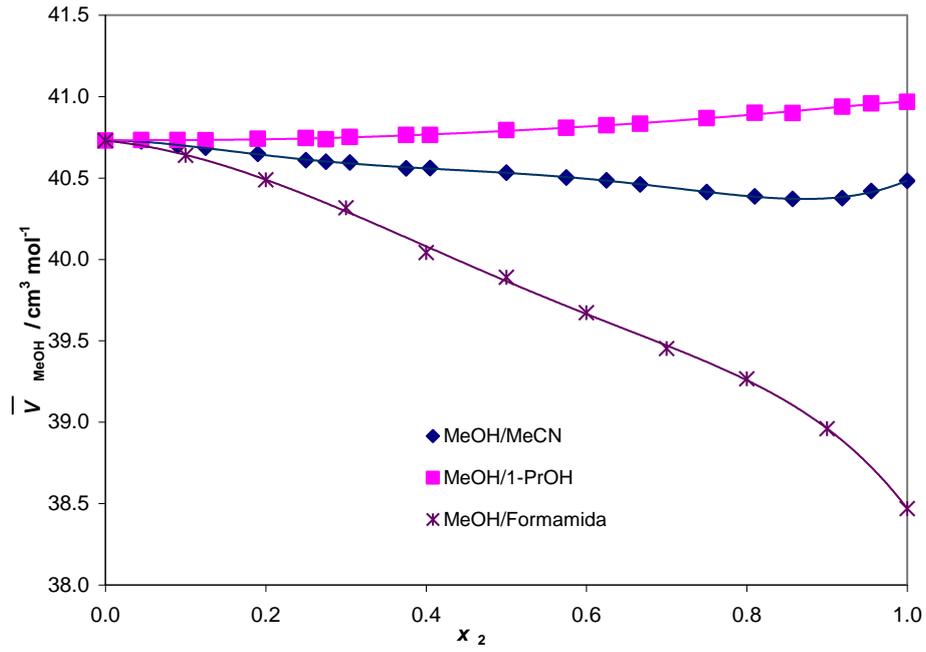


Figura VII.17: Variação do volume molar parcial do MeOH em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

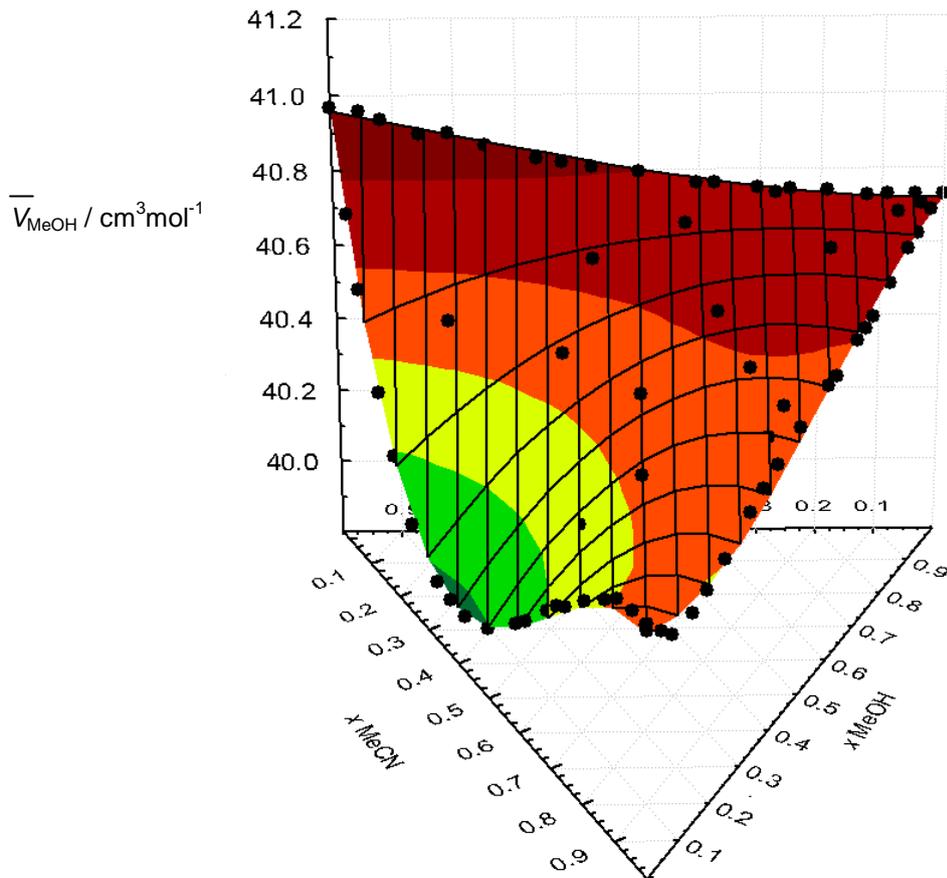


Figura VII.18: Variação do volume molar parcial do MeOH em função da fracção molar na mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

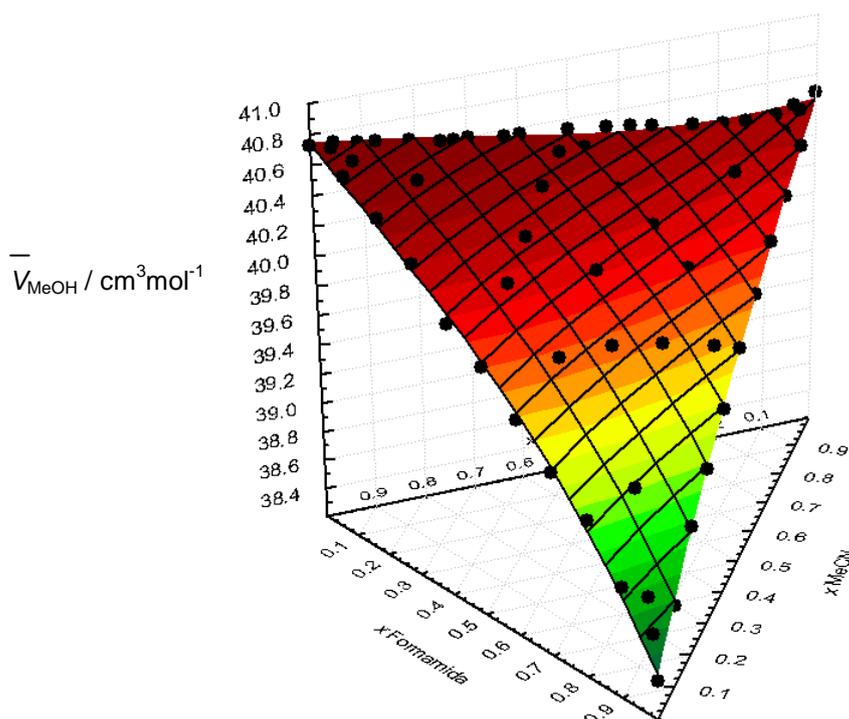


Figura VII.19: Variação do volume molar parcial do MeOH em função da fração molar na mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

As figuras VII.17 a VII.19 suportam as afirmações feitas aquando da análise dos volumes molares de excesso. Com efeito, o volume molar parcial do metanol quando em mistura com o 1-PrOH, aumenta com o aumento da fração molar de 1-PrOH (consequência das rupturas das ligação por pontes de H do metanol). Na mistura **MeOH/MeCN** existe uma ligeira diminuição do volume até um mínimo, muito próximo de frações molares ricas em MeCN ($x_2 \approx 0.8$), evidenciando uma possível acomodação de moléculas de acetonitrilo na estrutura do MeOH para além de interacções específicas entre o acetonitrilo e o metanol, partir desta fração molar estes fenómenos não conseguem compensar a ruptura de ligações OH-OH. Na mistura **MeOH/Formamida** existe uma forte contracção do volume do metanol com o aumento da fração molar de formamida associada à formação de novas ligações (heteromoleculares), nomeadamente por pontes de hidrogénio e à acomodação de MeOH nos espaços livres da estrutura da formamida.

No caso da mistura ternária **MeOH/1-PrOH/MeCN**, em regiões com igual fração molar de 1-propanol e acetonitrilo, o metanol sofre uma forte contracção que tem o seu máximo em regiões muito pouco ricas em metanol, sinal de uma acomodação das moléculas de metanol nos interstícios e lacunas existentes na estrutura dos outros 2 co-solventes.

No caso da mistura ternária **MeOH/Formamida/MeCN**, não existem particularidades merecedoras de relevo nas regiões ternárias. Digno de nota é apenas o facto da escala de variação dos volumes ser substancialmente maior (cerca de 3 vezes) pela inclusão da formamida.

Os volumes molares parciais do 1-PrOH representados nas figuras VII.20 e VII.21 (construídas com base nas tabelas A.2.9, A.2.16 e A.2.37) mostram, para além do que foi dito anteriormente, que na mistura **1-PrOH/MeCN** existe uma ligeiríssima contração do volume até aproximadamente à fracção molar 0.5 em MeCN devido à acomodação/interacção do MeCN no e com o 1-PrOH. A partir daí o volume molar parcial do 1-PrOH aumenta, em consequência da quebra das ligações OH-OH no 1-PrOH. A mistura ternária **MeOH/1-PrOH/MeCN** mostra também a existência de um mínimo em fracções molares intermédias da mistura ternária, evidenciando que nestas zonas existe uma possível estrutura ternária onde as interacções por pontes de H são maiores e a acomodação de moléculas na estrutura pré-existente é máxima (vd. Figura VII.21).

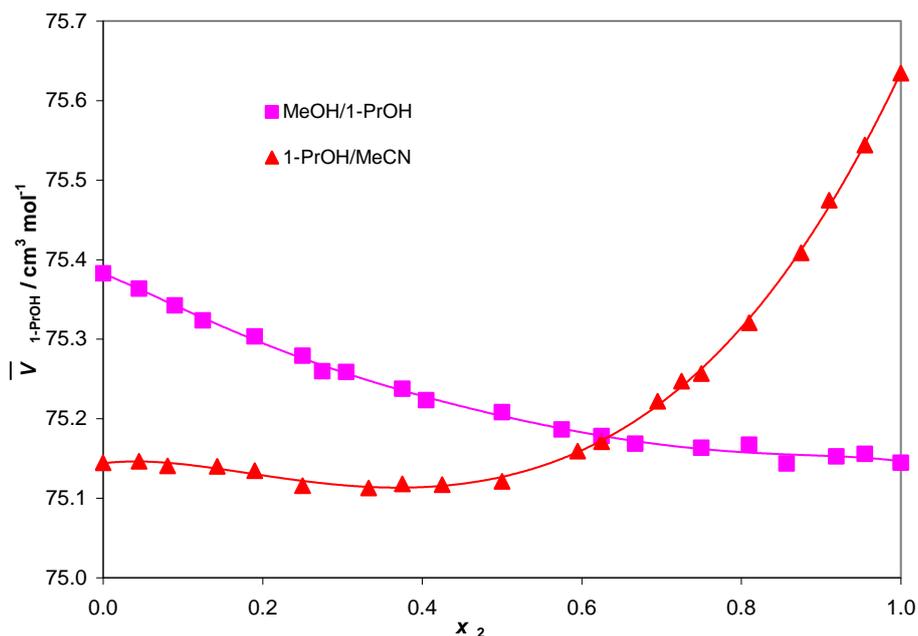


Figura VII.20: Variação do volume molar parcial do 1-PrOH em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.

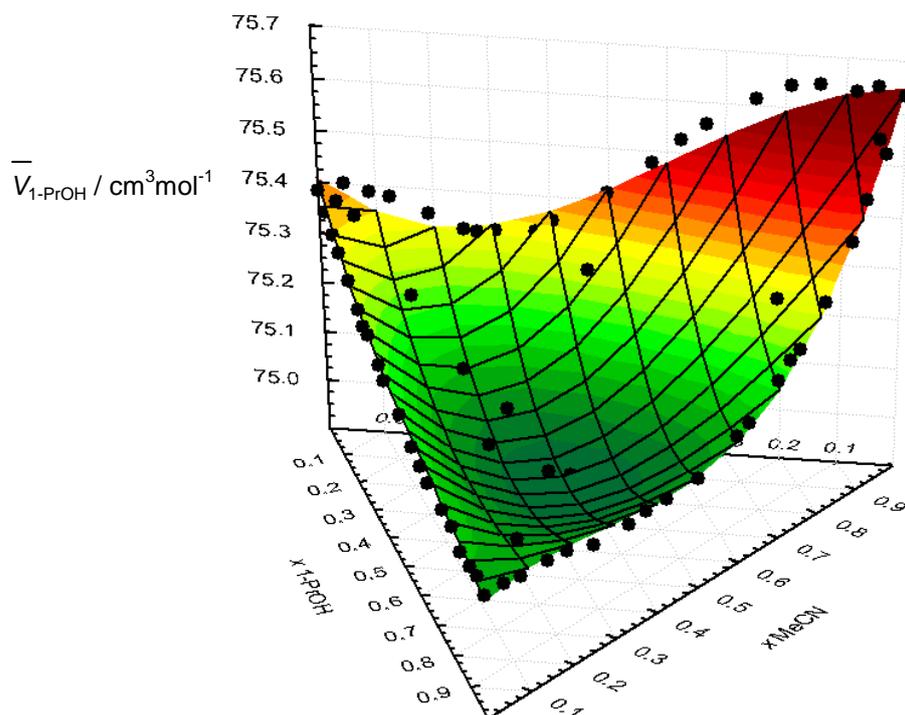


Figura VII.21: Variação do volume molar parcial do 1-PrOH em função da fração molar na mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

Da análise dos gráficos das figuras VII.22 a VII.24 (vd. Anexo 2, A.2.2, A.2.16, A.2.30, A.2.37 e A.2.44) constata-se que o volume molar parcial do MeCN aumenta sempre que a fração molar de MeCN aumenta, embora no caso da formamida seja um aumento gradual²⁶. No caso do MeOH há uma subida seguida de um patamar e no caso do 1-PrOH uma ligeira subida seguida de um ligeiro decréscimo. Este comportamento evidencia a acomodação do acetonitrilo em redes estruturais pré-existent e um aumento de interações específicas, especialmente em regiões menos ricas em acetonitrilo. Aliás é notório o efeito contrário na mistura ternária **MeOH/1-PrOH/MeCN** com um ligeiro máximo em zonas ricas em acetonitrilo e pobres nos dois outros componentes. A segunda mistura ternária não apresenta particularidades dignas de menção por comparação com as binárias subjacentes.

²⁶ Refira-se que na figura VII.22 o MeCN é o segundo componente da mistura e por isso a leitura do gráfico deve ser feita de modo inverso à dos gráficos anteriores.

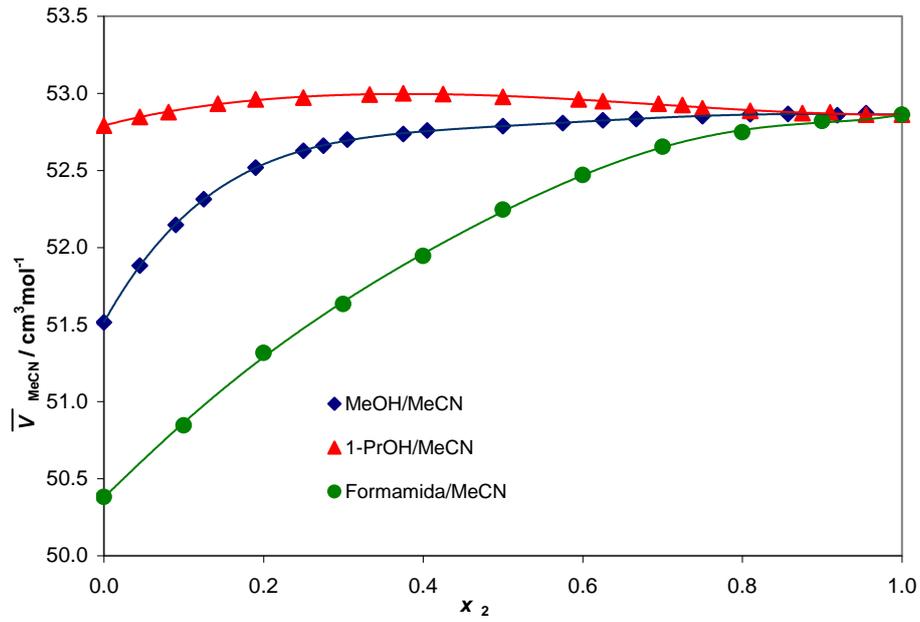


Figura VII.22: Variação do volume molar parcial do MeCN em função da fração molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.

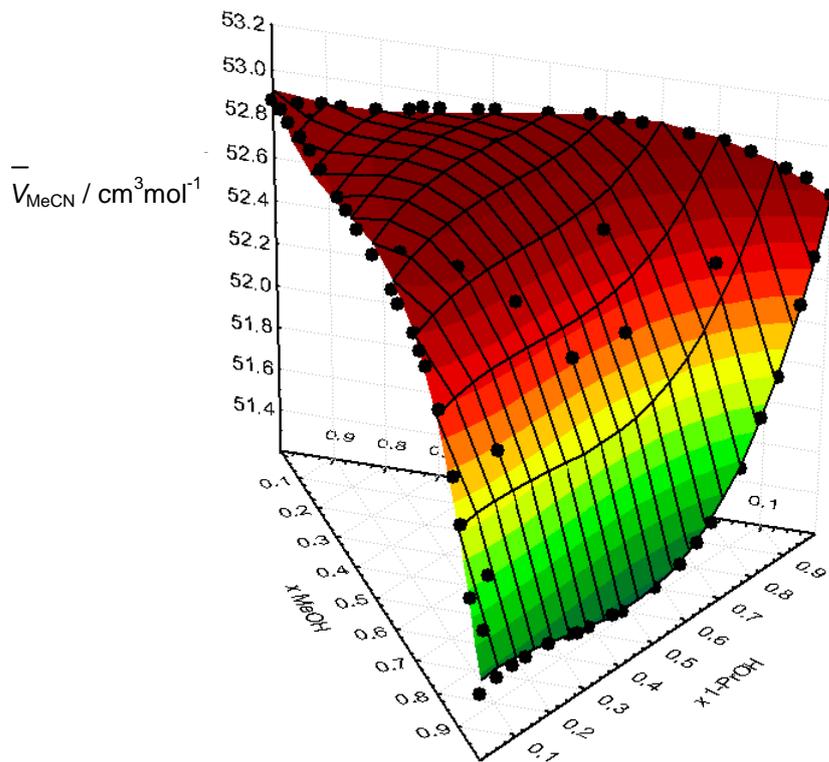


Figura VII.23: Variação do volume molar parcial do MeCN em função da fração molar na mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

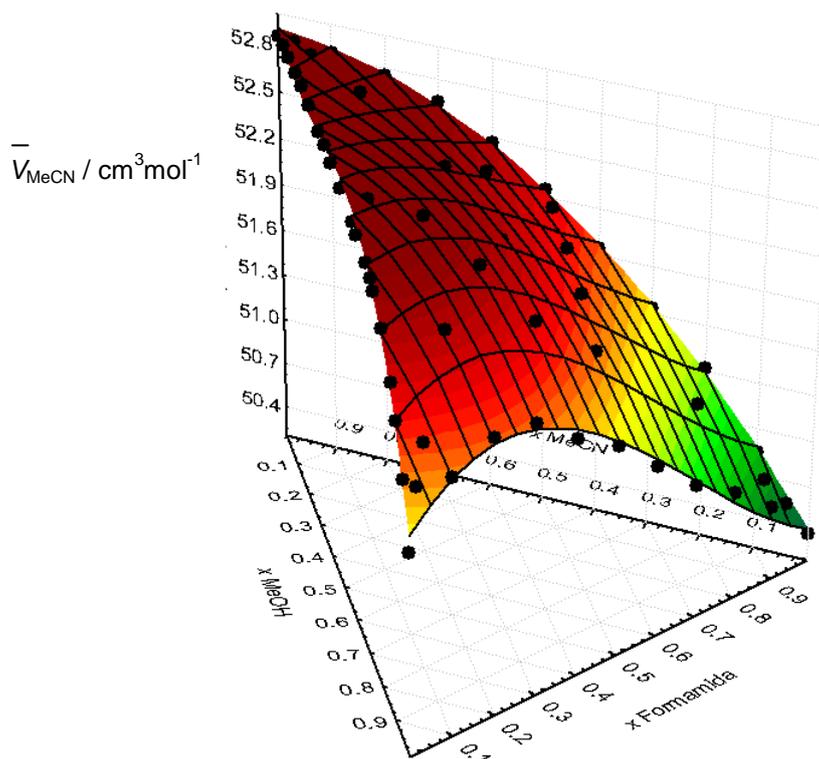


Figura VII.24: Variação do volume molar parcial do MeCN em função da fração molar na mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

A análise aos volumes molares parciais da Formamida através das figuras VII.25 a VII.26, mostram que o seu valor diminui à medida que a sua fração molar diminui na mistura com acetonitrilo, tendo um mínimo por volta da fração molar 0.65 de acetonitrilo. Esta situação mostra que a formamida até esta fração molar parece estar a formar novas ligações específicas e a acomodar-se na rede do acetonitrilo. A partir desta composição o acetonitrilo parece estar a quebrar algumas das ligações entre as moléculas de formamida. Na mistura **MeOH/Formamida** ocorre a mesma situação de formação de novas ligações entre os dois solventes com a diminuição da fração molar de formamida embora nunca chegue a ocorrer um mínimo, sinal de que não ocorrem quebras de ligações específicas da formamida pelo metanol. A mistura ternária traduz essencialmente o comportamento das misturas binárias.

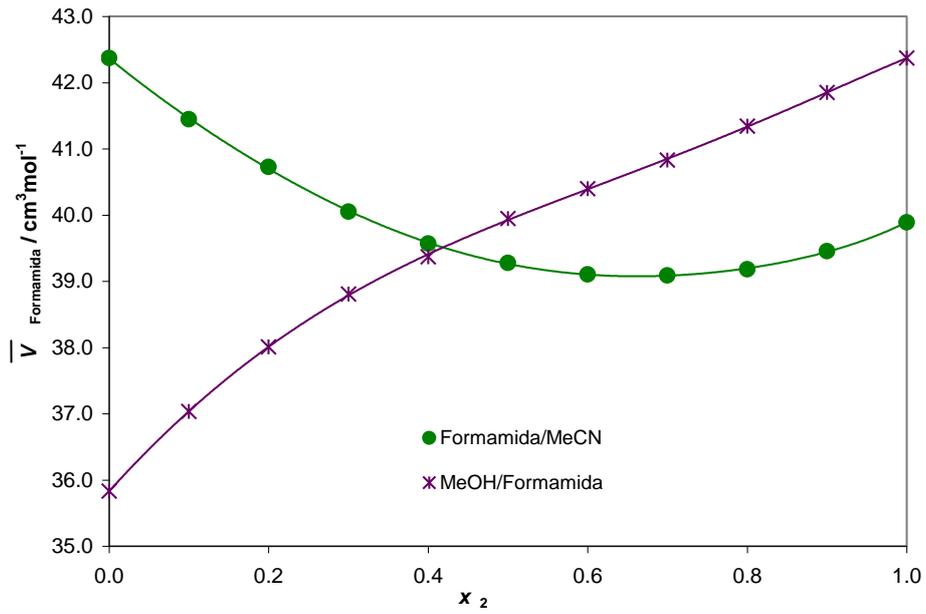


Figura VII.25: Variação do volume molar parcial da Formamida em função da fração molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.

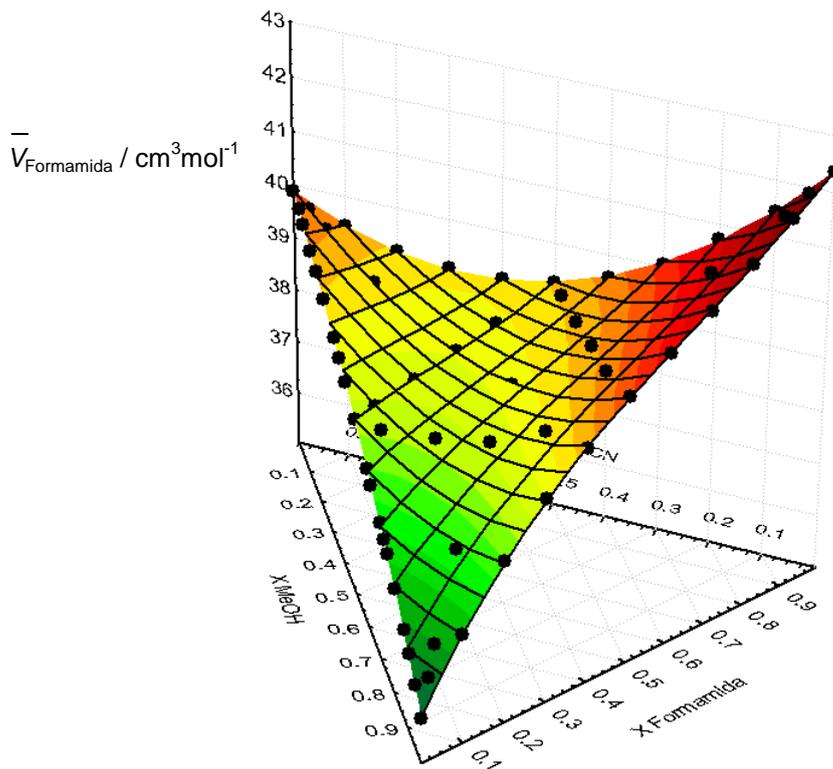


Figura VII.26: Variação do volume molar parcial da Formamida em função da fração molar na mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

Os gráficos das figuras VII.27 a VII.30 relativos à variação dos volumes molares aparentes de cada um dos componentes com a composição da mistura (vd. Anexo 2, tabelas A.2.2, A.2.9, A.2.16, A.2.23, A.2.30, A.2.37, A.2.44), mostram que o tipo de conclusões a que se chega quando se analisam os volumes molares aparentes é similar às que se obtêm quando se analisam os volumes molares parciais, ou seja, as variações são no mesmo sentido. Nos gráficos dos volumes molares aparentes estão também indicadas as curvas que representam as funções que melhor descrevem o comportamento dos pontos experimentais, funções essas que permitem obter por extrapolação, conforme os casos (para $x_2 \rightarrow 0$ ou $x_2 \rightarrow 1$) os volumes molares parciais a diluição infinita.

Os gráficos ternários não estão representados embora os volumes aparentes das fracções ternárias estejam calculados no Anexo 2. A falta de pontos experimentais em fracções molares próximas das zonas binárias, leva neste caso a uma grande incerteza nas funções ternárias para se poder descrever adequadamente a superfície.

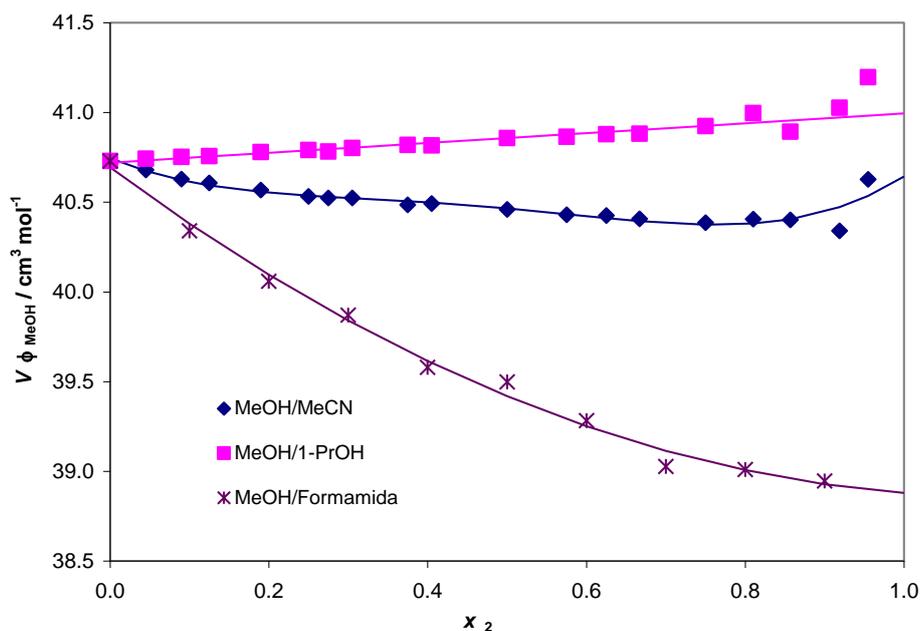


Figura VII.27: Variação do volume molar aparente do MeOH em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.

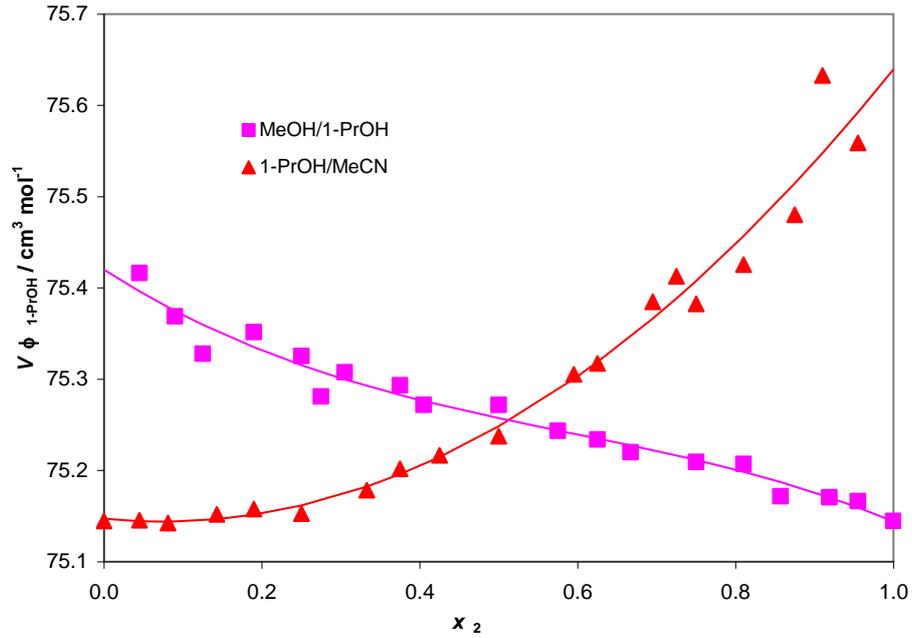


Figura VII.28: Variação do volume molar aparente do 1-PrOH em função da fração molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.

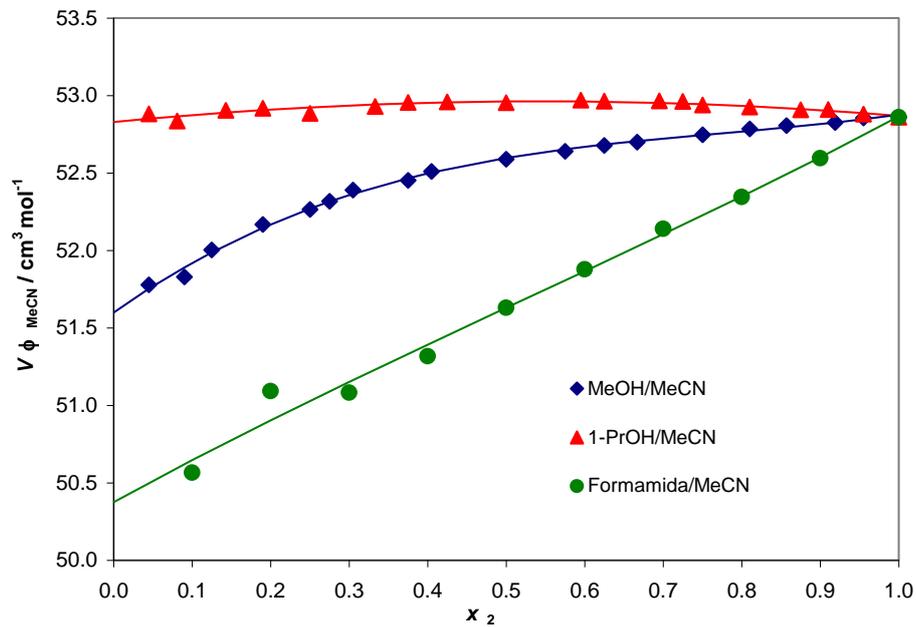


Figura VII.29: Variação do volume molar aparente do MeCN em função da fração molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.

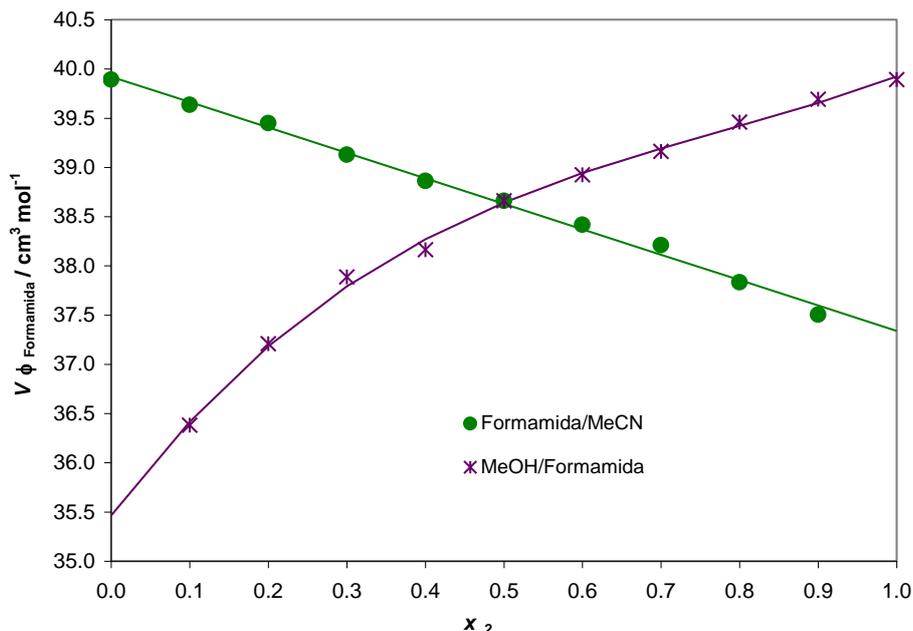


Figura VII.30: Variação do volume molar aparente da Formamida em função da fração molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.

A questão que se impõe é saber, de entre as grandezas referidas, qual utilizar para a análise das interações. Esta questão é respondida por alguns autores que sugerem que os volumes molares aparentes são mais precisos e de mais fácil determinação em virtude de se basearem na análise da derivada da função de Redlich-Kister [35, 41, 48]. De facto ambas as grandezas têm vantagens e desvantagens. Os volumes molares parciais, por exemplo, permitem determinar de imediato os volumes molares a diluição infinita sem ser necessária uma nova extrapolação.

No entanto, quando se analisam os volumes molares a diluição infinita obtidos pelas duas vias (volumes molares parciais e volume molares aparentes - tabela VII.6) a partir das várias misturas, constata-se que os valores são muito similares e, mais importante, que o sentido da variação é sempre igual. No caso do metanol, o volume molar a diluição infinita obtido para as várias misturas com este componente, apresenta um maior afastamento face ao seu volume molar quando puro, na mistura com formamida, seguida da mistura com acetonitrilo e por fim da mistura com 1-propanol, sendo para esta última o volume a diluição infinita superior ao volume molar do metanol puro. No caso do 1-propanol, a diferença é sempre positiva, sendo maior quando é determinado na mistura com acetonitrilo do que na de metanol. A formamida apresenta diferenças sempre negativas, sendo maiores na mistura com metanol do que na de acetonitrilo. O acetonitrilo tem um volume molar a diluição

infinita inferior ao seu volume molar quando puro quer na formamida (maior variação) quer no metanol (menor variação), sendo no caso do 1-propanol a variação quase nula.

Tabela VII.6: Volumes molares a diluição infinita de cada um dos componentes em cada uma das misturas binárias, obtidos por via dos volumes molares parciais \bar{V}^∞ e dos volumes molares aparentes V_i^∞ e respectivos desvios em relação aos volumes molares dos componentes puros (entre parêntesis).

Misturas	\bar{V}_1^∞ (cm ³ mol ⁻¹)	\bar{V}_2^∞ (cm ³ mol ⁻¹)	V_1^∞ (cm ³ mol ⁻¹)	V_2^∞ (cm ³ mol ⁻¹)
Metanol / 1-Propanol	40.97 (0.24)	75.38 (0.24)	40.99 (0.26)	75.42 (0.28)
Metanol / Acetonitrilo	40.48 (-0.25)	51.51(-1.35)	40.64 (-0.09)	51.60 (-1.26)
1-Propanol / Acetonitrilo	75.63 (0.49)	52.79 (-0.07)	75.64 (0.50)	52.83 (-0.03)
Metanol / Formamida	38.47 (-2.26)	35.83 (-4.06)	38.88 (-1.85)	35.46 (-4.43)
Formamida / Acetonitrilo	37.41 (-2.48)	50.38 (-2.48)	37.34 (-2.55)	50.38 (-2.48)

$V_{\text{MeOH}}^\rho = 40.73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $V_{\text{MeCN}}^\rho = 52.86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $V_{\text{1-PrOH}}^\rho = 75.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $V_{\text{Formamida}}^\rho = 39.89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [2].

Esta ordem relativa volta a mostrar o que já foi referido anteriormente: o metanol tem interacções favoráveis com as moléculas de formamida e em menor escala com as de acetonitrilo, sendo as interacções com as moléculas de 1-propanol desfavoráveis. O 1-propanol tem interacções desfavoráveis com o metanol e ainda mais com o acetonitrilo. A formamida tem interacções muito favoráveis com o metanol e em menor grau com o acetonitrilo. Finalmente o acetonitrilo tem interacções favoráveis com a formamida e em menor grau com o metanol e interacções quase nulas com o 1-propanol.

A tabela anterior vem também corroborar algumas das afirmações produzidas aquando da análise dos gráficos dos volumes molares parciais.

VII.1.1.4. Refracção molar

O conhecimento dos índices de refracção e dos volumes molares permite também a determinação da denominada refracção molar, R (através da relação de Lorentz-Lorentz) [40] que é uma propriedade que é directamente proporcional à polarizabilidade da mistura.

$$R = f(n_D) \cdot V_m = \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \frac{1}{\rho} \sum_i x_i M_i \propto \alpha \quad (\text{Eq.VII.20})$$

A polarizabilidade como atrás foi dito, é a facilidade com que a nuvem electrónica de um átomo ou molécula pode ser distorcida pela presença de um ião ou dipolo próximo, ou seja, por acção de um campo eléctrico externo.

A análise dos valores da refacção molar mostra que tal como acontece para os volumes molares e os índices de refacção, esta propriedade também varia de uma forma monótona – figuras VII.31 a VII.33 (vd. Anexo 2, tabelas A.2.3, A.2.10, A.2.17, A.2.24, A.2.31, A.2.38 e A.2.45).

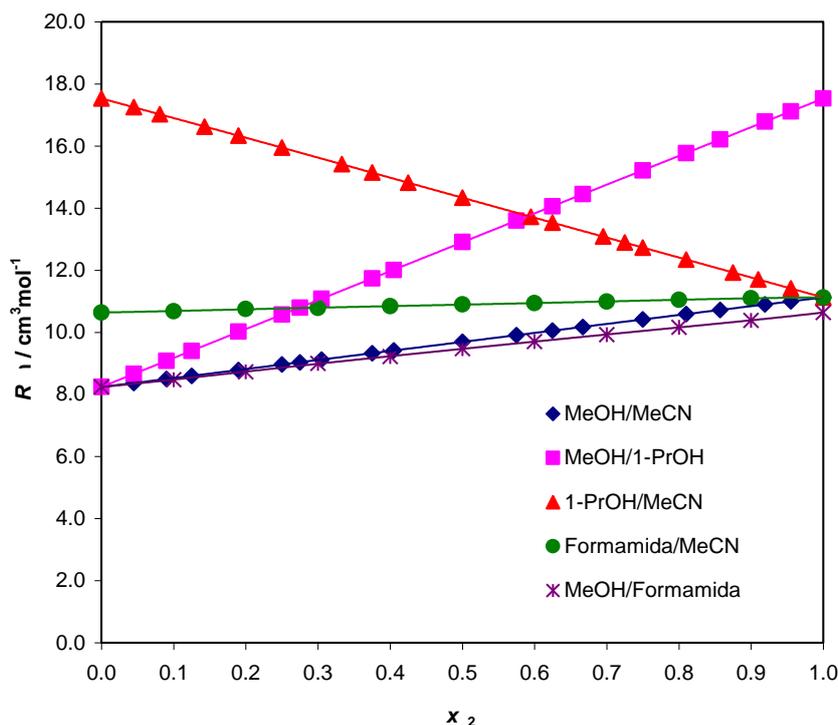


Figura VII.31: Variação da refacção molar em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias, a 25.0 °C.

A função do índice de refacção, $f(n_D)$, não varia, em norma, de forma muito significativa. No caso das misturas estudadas neste trabalho a variação é de apenas $\pm 15\%$ em torno de um valor médio. Nestas circunstâncias, o volume molar passa a ser muito determinante para a variação da refacção molar e a análise desta propriedade é essencialmente análoga à do volume molar [2]. Ainda assim, nas duas misturas onde existe maior diferença de índice refacção entre os dois componentes puros, MeOH/Formamida ($\Delta n_D = 0.1191$) e Formamida/MeCN ($\Delta n_D = 0.1046$), esse aspecto parece reflectir-se nos valores de R , sendo visível para estas duas misturas uma diferença no comportamento das curvas da refacção molar por comparação com as do volume molar em função da composição (vd. figura VII.31 vs. figura VII.11 e figura VII.33 vs. figura VII.13).

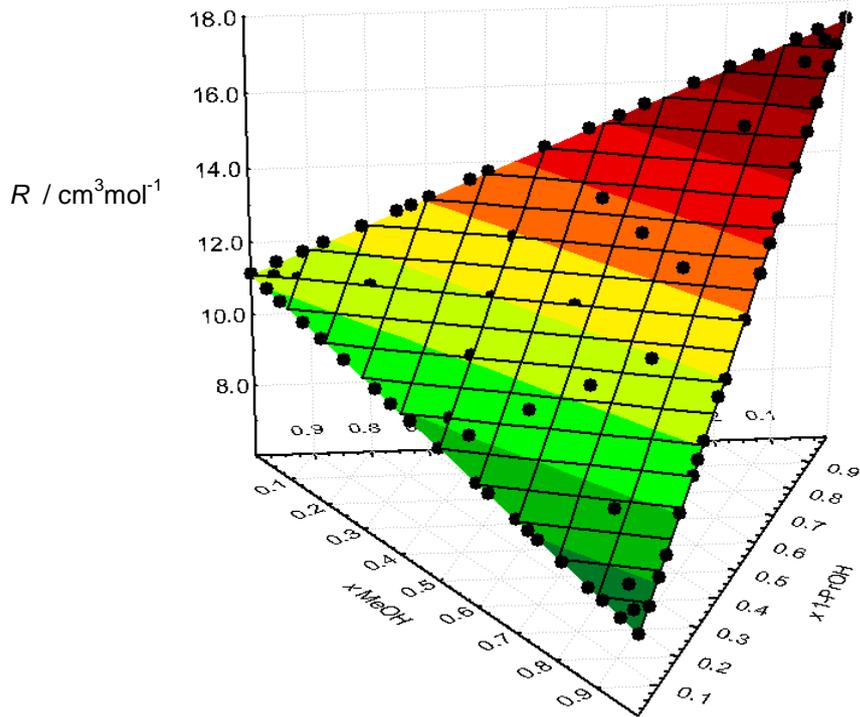


Figura VII.32: Variação da refração molar em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

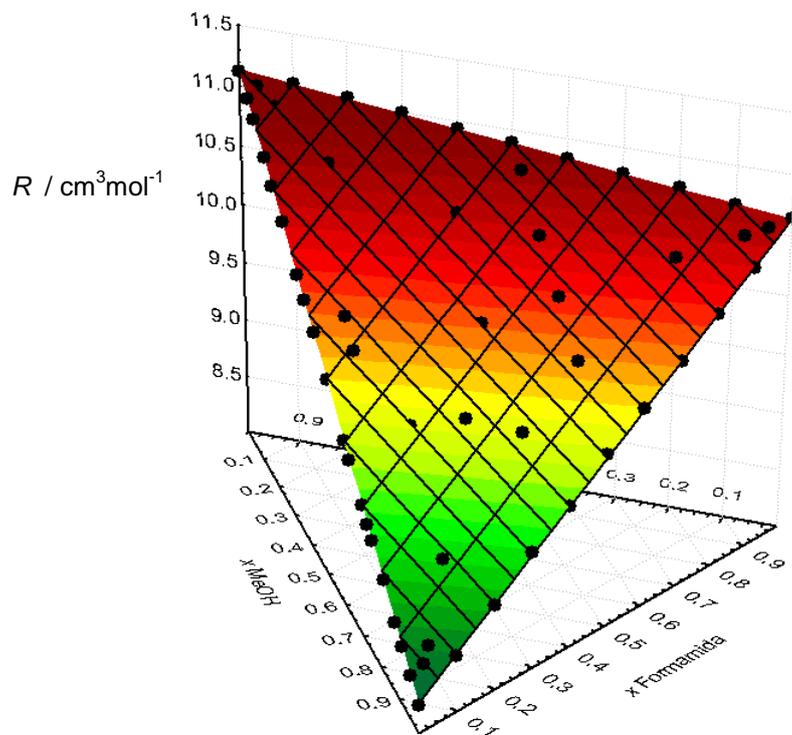


Figura VII.33: Variação da refração molar em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

VII.1.1.5. Pressão interna

Um dos parâmetros sugeridos por Marcus [49] para avaliar a estruturação, mais exactamente a componente da **rigidez** dos solventes é a denominada pressão interna, p_i . Marcus sugere que a mesma pode ser obtida em misturas binárias por via da utilização da equação Eq.VII.21, já anteriormente explanada no capítulo da estruturação (Eq.I.27):

$$p_i = T \left[x_i \left(\frac{\alpha_{pA}}{\kappa_{TA}} \right) + x_j \left(\frac{\alpha_{pB}}{\kappa_{TB}} \right) \right] - p \quad (\text{Eq.VII.21})$$

Esta equação tem no entanto o problema de se basear numa regra de mistura simples e não incorporar os efeitos e interacções solvente-solvente. Uma das formas de obviar a este problema é estimar esta grandeza através de uma outra relação, a equação de estado de Buchler-Hirschfelder-Curtis [50]:

$$p_i = \frac{2^{1/6} RT}{2^{1/6} V - dN^{1/3}V^{2/3}} \quad (\text{Eq.VII.22})$$

em que R é a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta, V o volume molar, N o número de Avogadro e d o diâmetro molecular. O diâmetro molecular pode também ser estimado utilizando a equação de Gladstone (que admite a dependência deste do volume molar e do índice de refração) [51]:

$$d = 2 \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V \frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq.VII.23})$$

Os gráficos das figuras VII.34 a VII.36 mostram a variação da pressão interna em cada uma das misturas binárias e ternárias (vd. Anexo 2, tabelas A.2.3, A.2.10, A.2.17, A.2.24, A.2.31, A.2.38 e A.2.45).

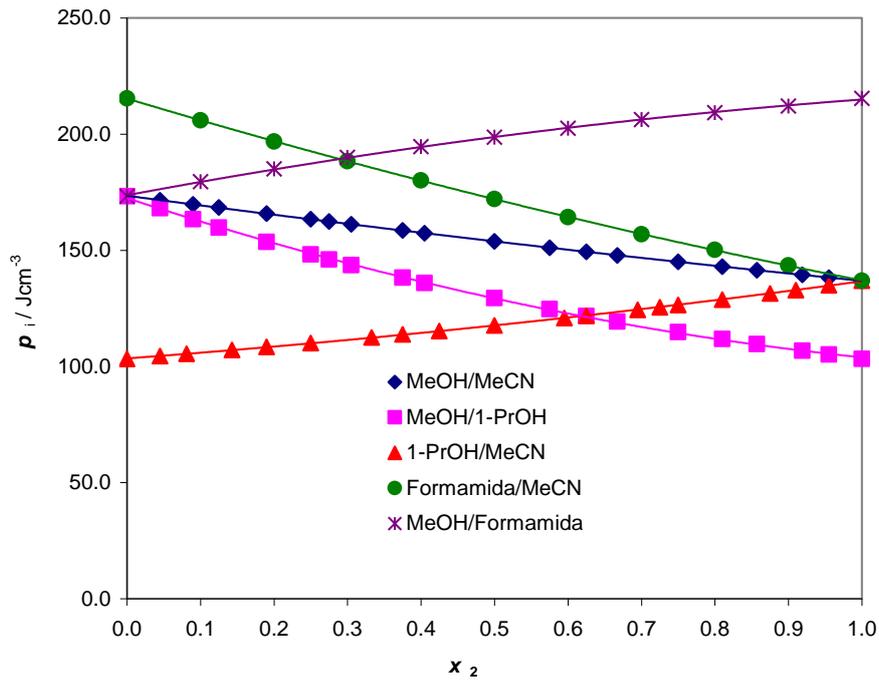


Figura VII.34: Variação da pressão interna em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

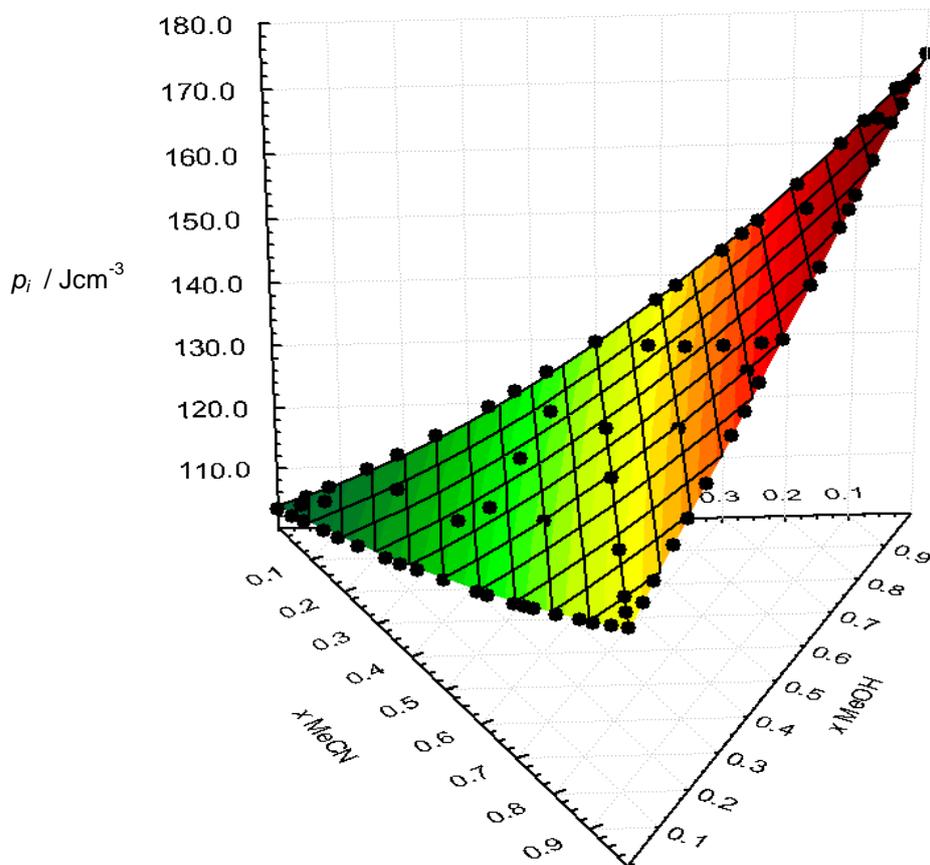


Figura VII.35: Variação da pressão interna em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

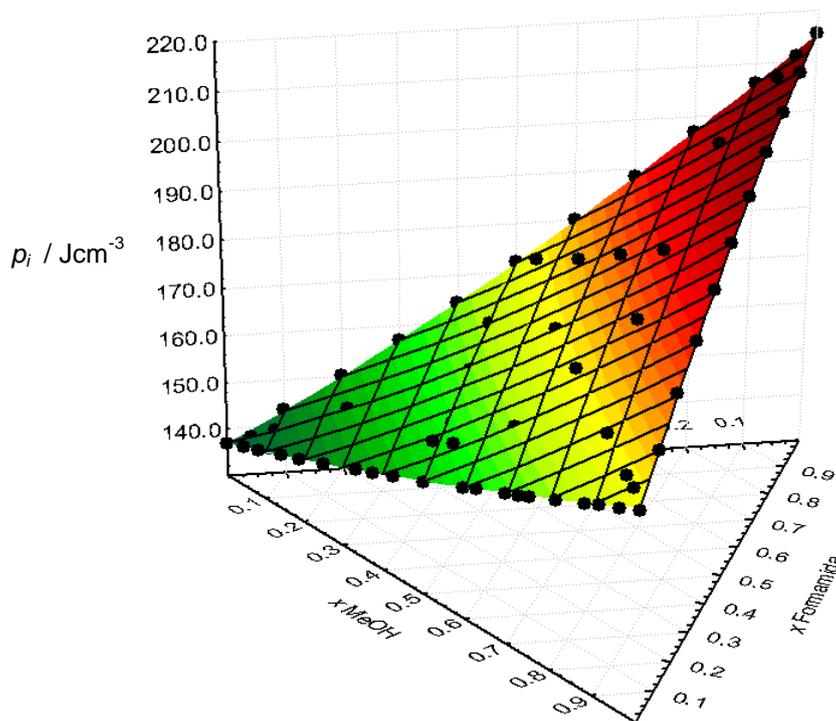


Figura VII.36: Variação da pressão interna em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN a 25.0 °C.

A análise dos gráficos da pressão interna é menos imediata. Embora a pressão interna permita avaliar a estruturação de um solvente ou mistura de solventes, apresenta, contudo, um óbice: apenas em solventes não associados esta leitura é directa pois a pressão interna é aproximadamente igual à densidade de energia coesiva (C) a menos de 50 J cm^{-3} [2].

Esta relação C vs. ρ_i permite criar um novo critério para avaliar se os solventes são ou não associados: se $C - \rho_i \gg 50 \text{ J cm}^{-3}$, então o solvente pode ser considerado estruturado [2], independentemente da sua *rigidez*, medida por ρ_i , ser grande (como no caso da dioxano) ou pequena (como no caso da água)

No caso das misturas estudadas e atendendo aos valores de pressão interna calculados e aos valores de densidade de energia coesiva a seguir discutidos (vd. Anexo 2, tabelas A.2.3, A.2.10, A.2.17, A.2.24 e A.2.31), pode afirmar-se que qualquer das misturas estudadas pode ser considerada como um solvente associado. A relação entre estas duas propriedades é discutida no próximo sub-capítulo.

Quando se analisa a variação da pressão interna de excesso (anexo 2, tabelas A.2.3, A.2.10, A.2.17, A.2.24, A.2.31, A.2.38 e A.2.45) em cada uma das misturas binárias (vd. figura VII.37) bem como as funções de ajuste construídas (tabela VII.7) há uma distinção clara entre a mistura **MeOH/Formamida** e as restantes. Na primeira,

a *rigidez*, aumenta por comparação com a solução ideal, como consequência do estabelecimento de interações mais fortes entre os dois solventes. Na mistura **MeOH/1-PrOH** ocorre o inverso, com interações menos fortes que as originalmente presentes em cada um dos solventes puros. Nas restantes misturas, o comportamento é idêntico ao da mistura MeOH/1-PrOH mas o desvio é menor.

Relativamente às duas misturas ternárias optou-se por não apresentar os gráficos das respectivas funções de excesso, porque em grande medida as superfícies ternárias resultam da soma das contribuições binárias que as constituem.

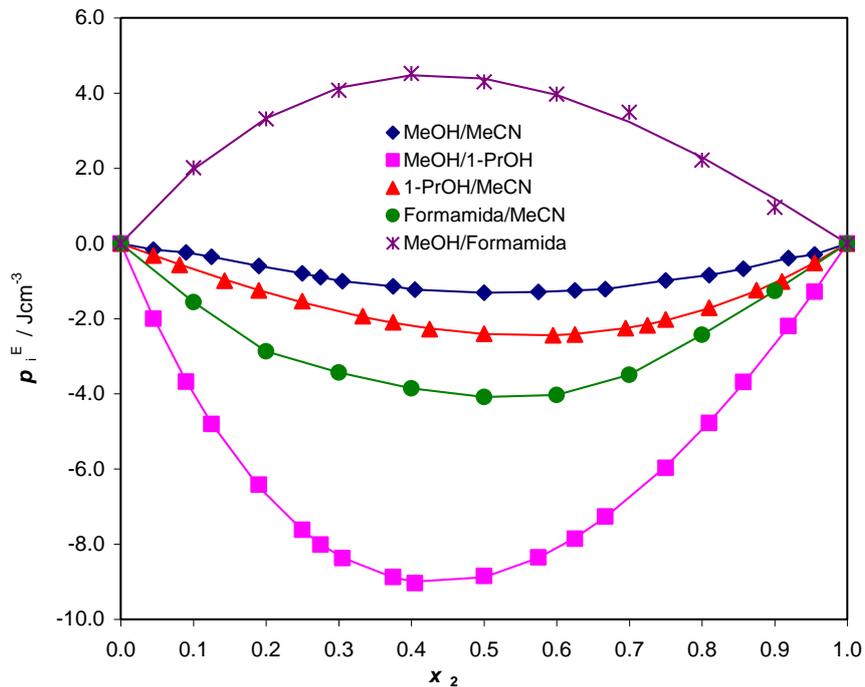


Figura VII.37: Variação da pressão interna de excesso em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

Tabela VII.7: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para a pressão interna de excesso a 25.0 °C para as misturas binárias estudadas.

Misturas Parâmetros	MeOH/ MeCN	MeOH/ 1-PrOH	1-PrOH /MeCN	Formamida/ MeCN	MeOH/ Formamida
a_0	-5.24	-35.51	9.64	-16.4	17.6
\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
$s(a_0)$	0.04	0.05	0.03	0.2	0.2
NC(%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
a_1	0.8	-9.0	2.55		5.4
\pm	\pm	\pm	\pm	---	\pm
$s(a_1)$	0.2	0.1	0.07		0.6
NC(%)	(100)	(100)	(100)		(100)
a_2	1.4	-2.6			
\pm	\pm	\pm	---	---	---
$s(a_2)$	0.0005	0.2			
NC(%)	(100)	(100)			
a_3	1.2				
\pm	\pm	---	---	---	---
$s(a_3)$	0.4				
NC(%)	(99.1)				
r^2	1.000	1.000	1.000	0.998	0.998
S_{ajuste}	0.02	0.03	0.02	0.10	0.10
F	5938	311711	60726	5297	3313

VII.1.1.6. Densidade de energia coesiva

Como foi referido no capítulo I, um outro parâmetro usado para avaliar a componente de **rigidez** da estruturação dos solventes é a densidade de energia coesiva, C . Segundo Marcus [49], este parâmetro pode ser determinado para misturas através da expressão:

$$C = \delta_H^2 = \frac{[x_A \Delta_{\text{vap}} H_A + x_B \Delta_{\text{vap}} H_B + x_C \Delta_{\text{vap}} H_C - RT - H^E]}{[x_A V_A + x_B V_B + x_C V_C + V^E]} \quad (\text{Eq.VII.24})$$

em que x_i são as fracções molares dos vários componentes, R a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta, H^E a entalpia de excesso da mistura, $\Delta_{\text{vap}} H_i$ a entalpia de vaporização dos componentes e V^E o volume de excesso da mistura. Segundo o mesmo autor os parâmetros H^E e V^E , por serem substancialmente inferiores aos restantes termos, podem ser desprezados. Para testar esta aproximação e para as misturas binárias para as quais se possuíam valores experimentais para H^E , analisou-se a relação entre o parâmetro C determinado com todas as grandezas da

expressão Eq.VII.24 e o mesmo parâmetro determinado sem recorrer aos valores de excesso.

Com base em várias fontes bibliográficas, foi possível obter valores para as entalpias de excesso das misturas MeOH/1-PrOH [52], MeOH/MeCN [53], 1-PrOH/MeCN [53] e MeOH/Formamida [54], o que permitiu construir os gráficos das figuras VII.38 e VII.39.

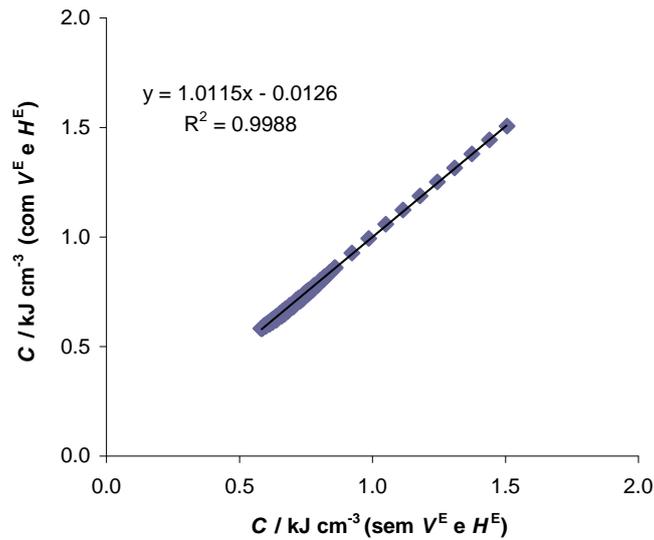


Figura VII.38: Variação da densidade de energia coesiva obtida com os volumes e entalpias de excesso face à obtida sem os volumes e entalpias de excesso.

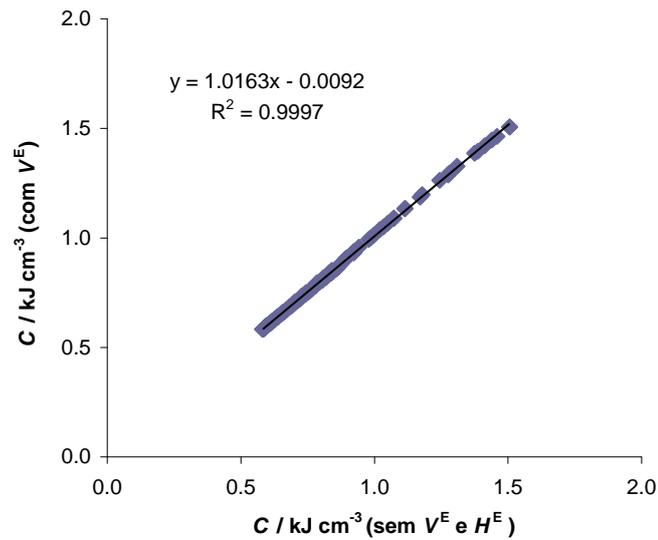


Figura VII.39: Variação da densidade de energia coesiva obtida com os volumes de excesso face à obtida sem os volumes e entalpias de excesso.

Atendendo à relação apresentada na figura VII.38, constata-se que o parâmetro C pode ser efectivamente obtido pela equação proposta por Marcus sem as grandezas de excesso. De facto, a não utilização das grandezas de excesso permite obter valores de C muito próximos dos valores determinados considerando essas mesmas grandezas. Ainda assim, no caso deste trabalho e por se dispor de informação experimental relativa a V^E para todas as misturas, optou-se por utilizar no cálculo de C o volume de excesso, mas não o parâmetro H^E , sem qualquer perda de significado (vd. figura VII.39).

Por seu turno, os valores das entalpias de vaporização foram recolhidos na base de dados do NIST [55], resultando o valor final da média de todos os valores experimentais reportados.

A observação do gráfico para as misturas binárias (figura VII.40) e dos gráficos para os sistemas ternários (figuras VII.41 e VII.42), mostra uma variação monótona de C com a composição das misturas (vd. Anexo 2, A.2.3, A.2.10, A.2.17, A.2.24, A.2.31, A.2.38 e A.2.45) muito análoga, como seria de esperar, à verificada para p_i (figuras VII.34 a VII.36). As várias misturas são claramente menos estruturadas quando comparadas com solventes como a água ($C = 2.29 \text{ kJcm}^{-3}$), sendo algumas comparáveis em termos de estruturação, por exemplo, com o ácido fluorídrico ($C = 1.09 \text{ kJcm}^{-3}$), e são todas mais estruturadas quando comparadas com solventes como o tolueno ($C = 0.35 \text{ kJcm}^{-3}$). Dos gráficos também se infere o papel importante do co-solvente na estruturação das misturas. Por exemplo, nas misturas com metanol, em regiões pobres em metanol ($x_{\text{MeOH}} < 0.4$), a estruturação é tanto maior quanto maior a estruturação do co-solvente e a sua capacidade para estabelecer interacções com o próprio MeOH. Aliás, atente-se no seguinte: nas misturas **MeOH/MeCN** e **MeOH/1-PrOH**, os valores de C são praticamente coincidentes para fracções molares de co-solvente maiores que 0.6, enquanto que na mistura **MeOH/Formamida** C é cerca de duas vezes superior nessa mesma região.

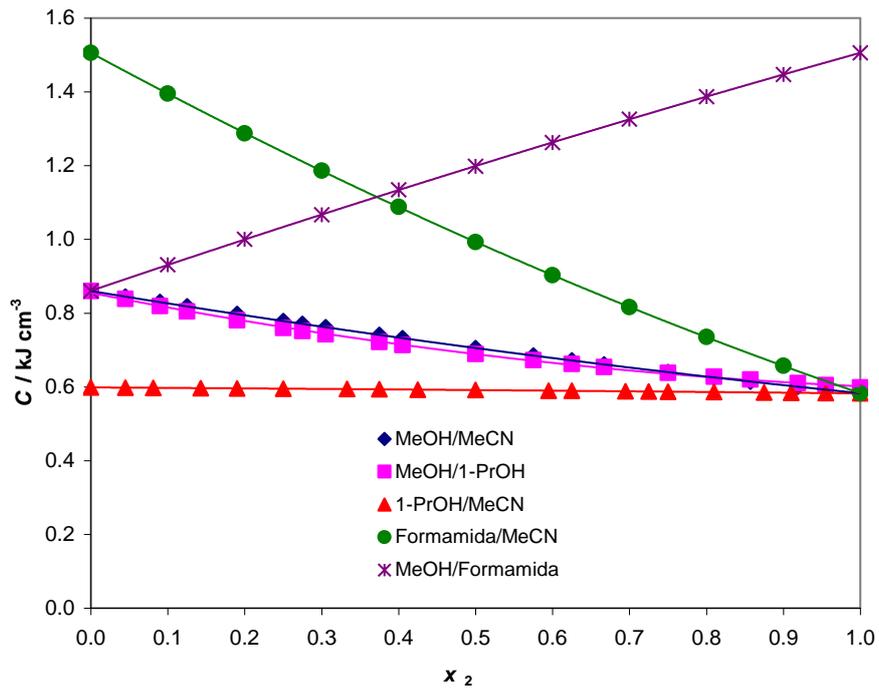


Figura VII.40: Variação da densidade de energia coesiva em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

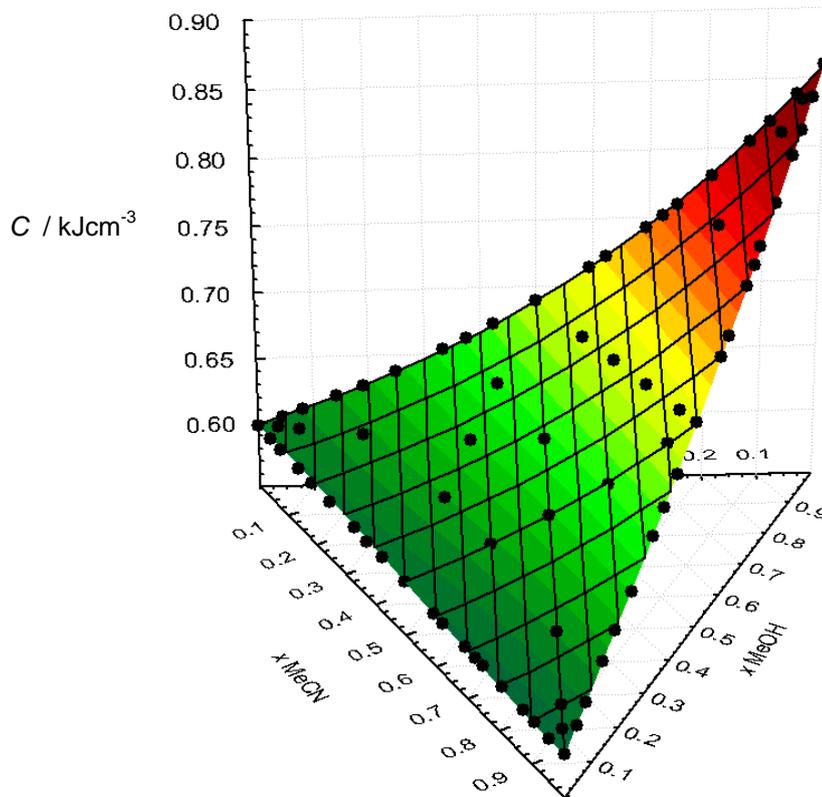


Figura VII.41: Variação da densidade de energia coesiva em função da fração molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN a 25.0 °C.

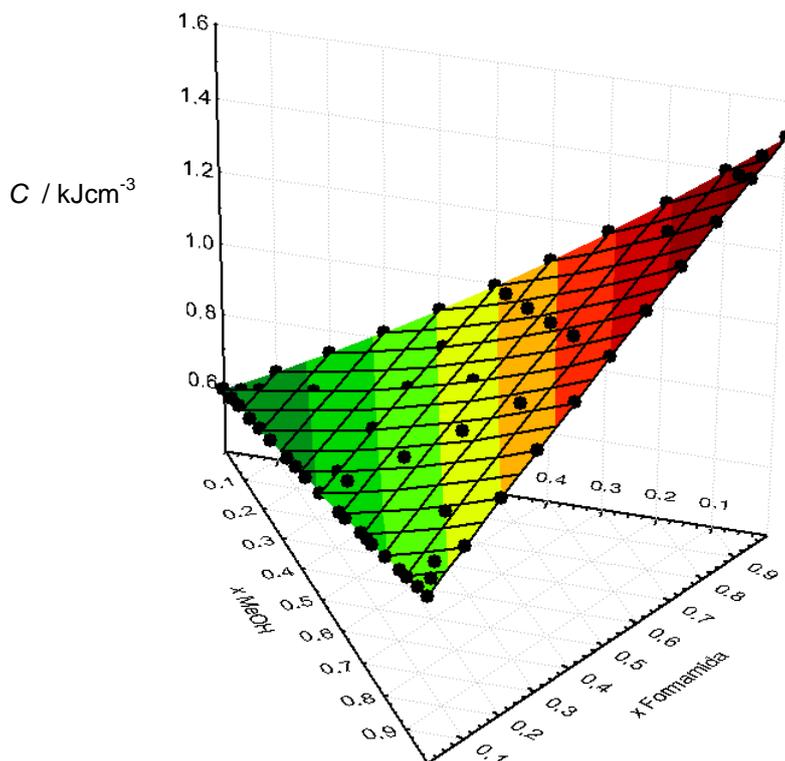


Figura VII.42: Variação da densidade de energia coesiva em função da fração molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN a 25.0 °C.

Na tentativa de obter mais informações, sobre a estruturação das misturas, recorreu-se à análise das respectivas funções de excesso. A representação dos valores dessas funções de excesso para as várias misturas binárias (figura VII.43), juntamente com a determinação das funções de ajuste a essas grandezas (Tabela VII.8) permite constatar o seguinte:

- a densidade de energia coesiva apresenta uma variação máxima para composições intermédias, independentemente dos desvios serem positivos ou negativos;
- a mistura **MeOH/Formamida** apresenta um desvio claramente positivo;
- no caso da mistura **1-PrOH/MeCN** os desvios são praticamente negligenciáveis de tal forma que se pode considerar que esta mistura, do ponto de vista da estruturação, segue um comportamento aproximadamente ideal;
- as misturas que têm desvios negativos são, por ordem crescente, as misturas **MeOH/MeCN**, **MeOH/1-PrOH** e **Formamida/MeCN**.

A única mistura em que a estruturação aumenta por associação dos dois solventes é a mistura **MeOH/Formamida**, o que é indicativo de uma forte interação por pontes de hidrogénio entre os dois componentes da mistura, já referida anteriormente. Nas restantes misturas (a menos da mistura **1-PrOH/MeOH**) a estruturação diminui, o que sugere que independentemente de se poderem formar

novas interações estas não são tão fortes como as originalmente presentes nos componentes puros.

Por outro lado, em misturas com um componente comum, a natureza do co-solvente determina de forma muito evidente a estruturação da mistura. Assim nas misturas com MeOH enquanto a Formamida, como se viu, aumenta a estruturação da mistura, o MeCN diminui essa estruturação, efeito que é ainda mais acentuado no caso do 1-PrOH que parece provocar uma disrupção da estrutura do MeOH.

Nas misturas com MeCN, a presença de 1-PrOH praticamente não altera a estruturação do MeCN, uma vez que as interações S_1 - S_2 , específicas e não específicas são muito mais fracas que as interações originais entre as moléculas de MeCN, o que parece estar de acordo com os trabalhos de Reimers e Hall sobre misturas MeCN/álcoois que referem a existência de MeCN “livre”, *i.e.*, MeCN não associado a moléculas de ROH. A introdução dos co-solventes MeOH ou Formamida conduz a um decréscimo na estruturação das respectivas misturas com MeCN, mais pronunciado no caso da Formamida.

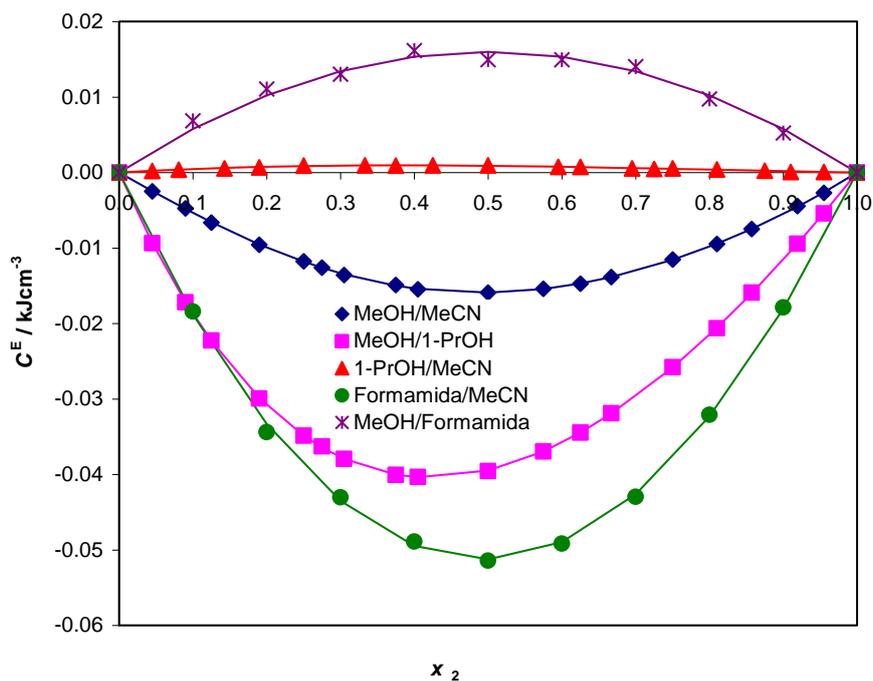


Figura VII.43: Variação da densidade de energia coesiva de excesso em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

Tabela VII.8: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para a densidade de energia coesiva de excesso a 25.0 °C para as misturas binárias estudadas.

Misturas Parâmetros	MeOH/ MeCN	MeOH/ 1-PrOH	1-PrOH /MeCN	Formamida/ MeCN	MeOH/ Formamida
a_0	-0.0637	-0.1580	0.0035	-0.2051	0.064
\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
$s(a_0)$	0.0001	0.0001	0.0001	0.0009	0.001
NC(%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
a_1	-0.0029	-0.0470	0.0019	-0.005	
\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	---
$s(a_1)$	0.0004	0.0004	0.0002	0.002	
NC(%)	(100)	(100)	(100)	(95.4)	
a_2	0.0053	-0.0156			
\pm	\pm	\pm	---	---	---
$s(a_2)$	0.0005	0.0005			
NC(%)	(100)	(100)			
a_3	0.006	-0.005			
\pm	\pm	\pm	---	---	---
$s(a_3)$	0.001	0.001			
NC(%)	(100)	(100)			
r^2	1.000	1.000	0.982	1.000	0.986
S_{ajuste}	0.00006	0.00006	0.00005	0.0005	0.0007
F	37902	241490	476	7412	695

Os valores de excesso da densidade de energia coesiva para as duas misturas ternárias estão representados nas figuras VII.44 e VII.45, juntamente com a tabela das funções de ajuste, tabela VII.9. Estes valores presentes no Anexo 2, tabelas A.2.38 e A.2.45), podem ser explicados em grande parte pelas interações resultantes das contribuições binárias, ou seja, a estruturação das fracções ternárias parece ser explicada em grande medida pelas misturas binárias subjacentes. Ainda assim, no caso da mistura ternária **MeOH/1-PrOH/MeCN** a contribuição ternária é positiva tendo o seu máximo na fracção molar 0.333/0.333/0.333. Na mistura **MeOH/Formamida/MeCN** a contribuição ternária é negativa tendo o seu mínimo também na fracção molar 0.333/0.333/0.333.

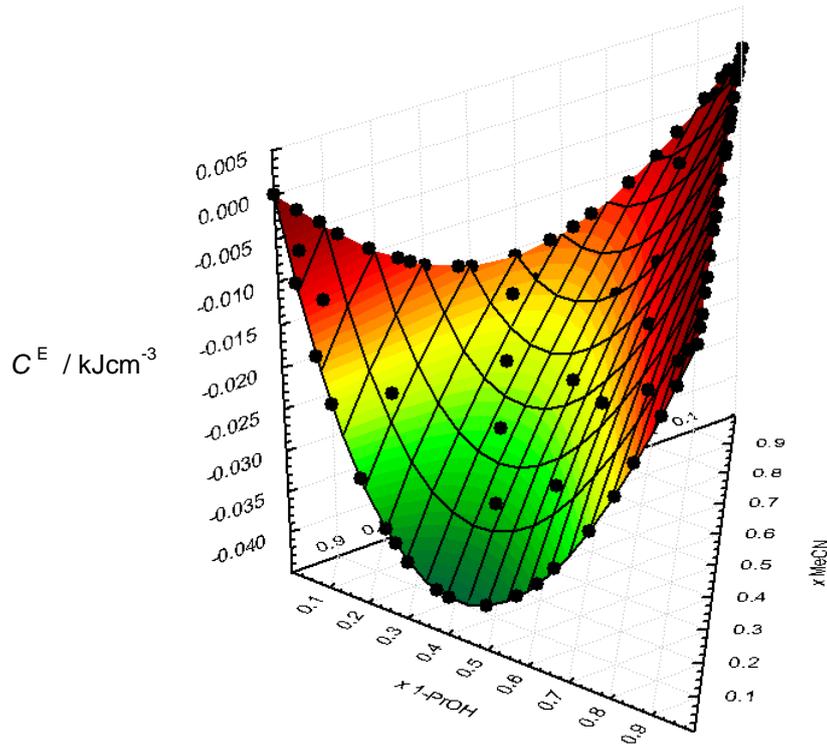


Figura VII.44: Variação da densidade de energia coesiva de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

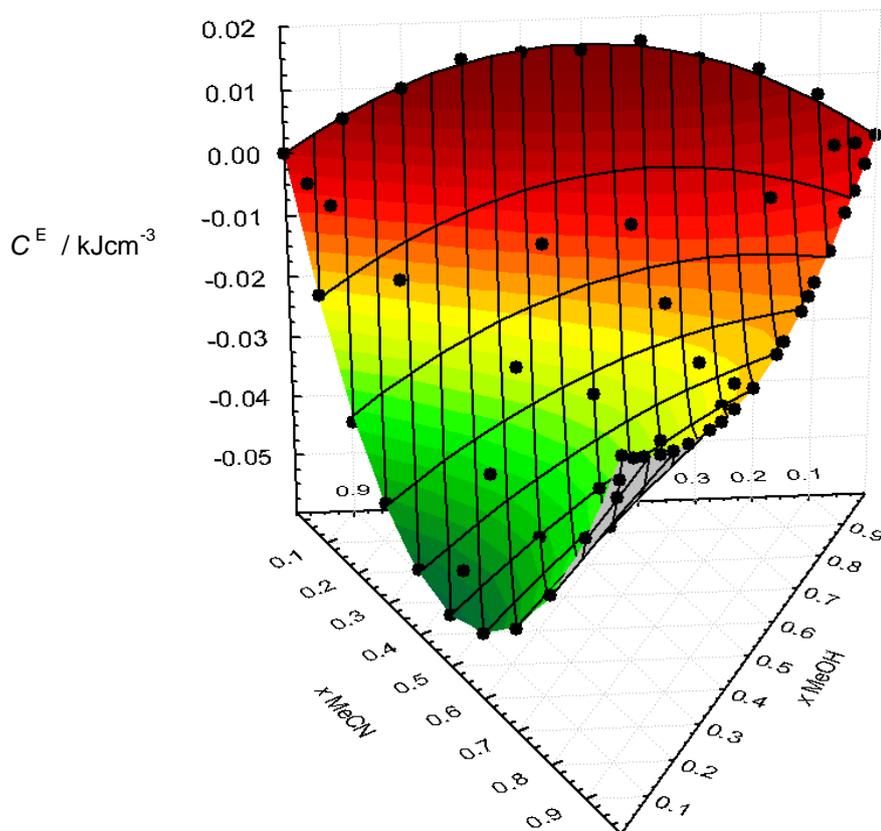


Figura VII.45: Variação da densidade de energia coesiva de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

Tabela VII.9: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para a densidade de energia coesiva de excesso a 25.0 °C para as misturas ternárias.

Misturas	MeOH/1-PrOH/MeCN	MeOH/Formamida/MeCN
Parâmetros		
A	0.038	-0.055
\pm	\pm	\pm
$s(A)$	0.003	0.004
NC(%)	(100)	(100)
B_1		
\pm	---	---
$s(B_1)$		
NC(%)		
B_2	0.06	
\pm	\pm	---
$s(B_2)$	0.01	
NC(%)	(100)	
r^2	0.999	0.999
s_{ajuste}	0.0003	0.0004
F	142129	100052

Embora se reconheça a forte ligação entre C e p_i , as duas grandezas não são estritamente equivalentes (vd. figura VII.46), uma vez que p_i está associado principalmente a interações de dispersão e dipolo-dipolo, e C reflecte, para além destas, também interações de natureza específica.

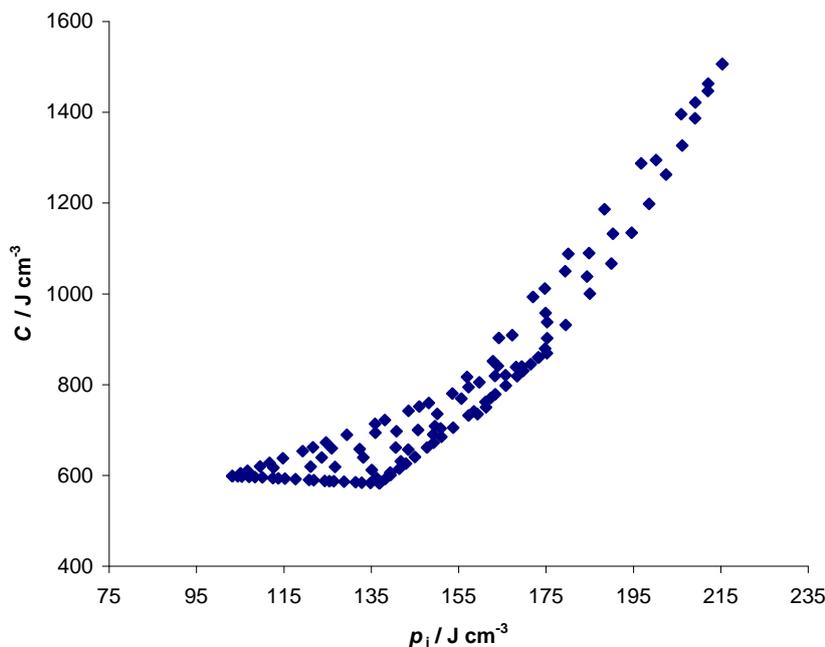


Figura VII.46: Variação da densidade de energia coesiva com a pressão interna para a totalidade das misturas estudadas.

Como também já foi mencionado, a relação entre C e p_i , mais concretamente a diferença $C-p_i$ tem sido utilizada para avaliar o grau de associação nos solventes. A figura VII.47 representa a variação desta diferença com a composição para as várias misturas binárias. É visível que este “grau de associação” reflecte essencialmente o andamento do parâmetro C , uma vez que a densidade de energia coesiva tem valores elevados nas misturas estudadas. Ainda assim, existem ligeiras diferenças, particularmente nas misturas onde a diferença de pressão interna entre os dois solventes puros é maior e as diferenças de C menores.

De notar que se optou novamente por não representar os sistemas ternários, com base nos mesmos argumentos utilizados quando se discutiu a pressão interna e ainda da diminuta informação que daí se poderia retirar.

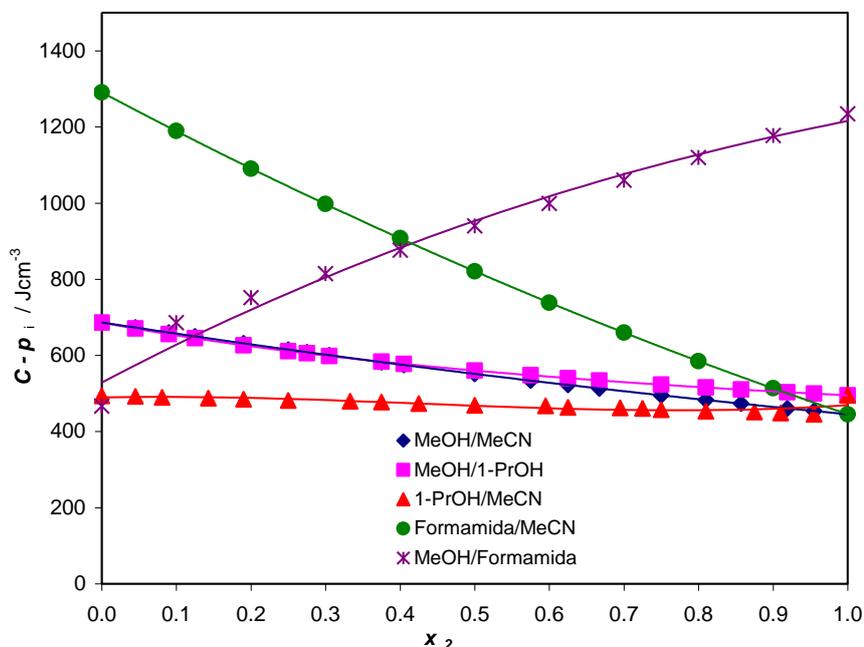


Figura VII.47: Variação da diferença entre a densidade de energia coesiva e a pressão interna em função da fracção molar do segundo componente das misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

VII.1.1.7. *Volume livre e intrínseco*

Outro dos parâmetros ligados à estruturação mais concretamente à **abertura** do solvente e que se pode calcular a partir do volume molar é o volume livre que é a diferença entre o volume molar e o volume intrínseco, já referida no capítulo I.

$$V_{livre} = V - V_{intrínseco} \quad (\text{Eq.VII.25})$$

O volume intrínseco pode ser estimado a partir de outras grandezas como o volume de McGowan, V_x , ou o volume de van der Waals, V_{vdW} . A expressão para a determinação do volume de McGowan é a seguinte:

$$V_x / \text{cm}^3\text{mol}^{-1} = \sum_i N_i V_{xi} - 6.56 N_{lig} \quad (\text{Eq.VII.26})$$

em que N_i é o número de átomos de cada elemento, N_{lig} o número de ligações entre esses átomos (independentemente de serem simples, duplas ou triplas) e V_{xi} o volume característico de McGowan para cada átomo. No caso deste trabalho utilizaram-se como V_{xi} os seguintes valores [2]: C-16.35; H-8.71; O-12.43; N-14.39.

No caso das misturas, o volume de McGowan é dado por:

$$V_{X \text{ mistura}} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1} = \sum_i x_i \sum_i N_i V_{xi} - 6.56 N_{lig,i} \quad (\text{Eq.VII.27})$$

O volume de McGowan pode também ser relacionado com o volume de van der Waals através da seguinte expressão:

$$V_{vdW} = 1.8 + 0.647 V_x \text{cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq.VII.28})$$

A representação dos volumes livres nas figuras VII.48 e VII.49, relativas às duas misturas ternárias, mostra novamente uma variação monótona, consequência destes volumes estarem inevitavelmente ligados aos volumes molares. A estreita ligação entre os volumes livres e os volumes molares tem ainda como resultado que os volumes livres de excesso apresentem a mesma tendência de variação e sejam explicados do mesmo modo que os volumes molares de excesso, não tendo sido por essa razão apresentados.

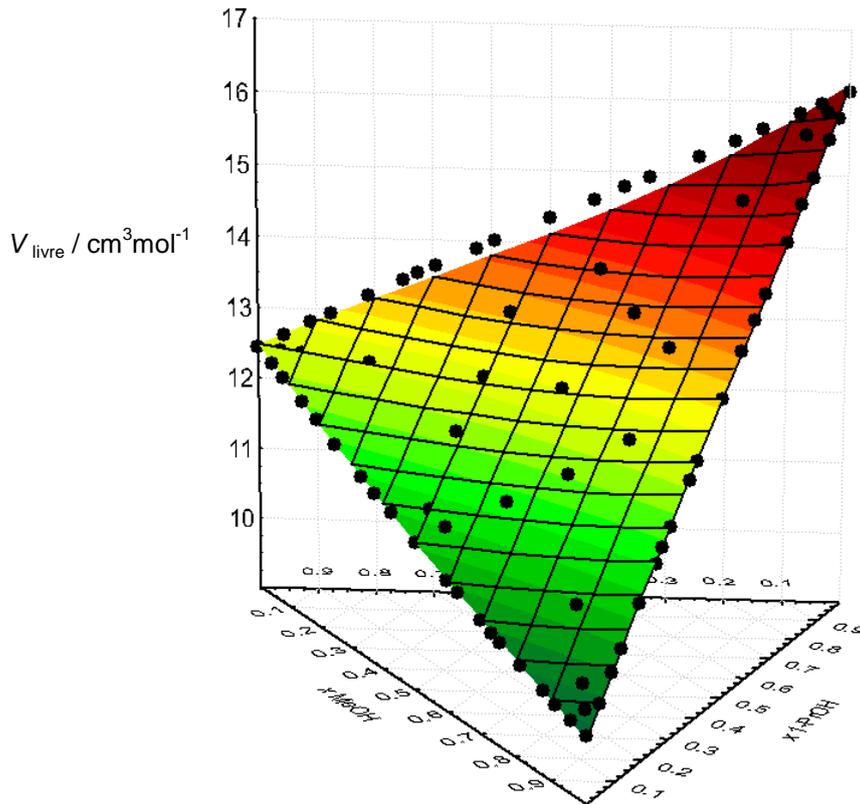


Figura VII.48: Variação do volume livre em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

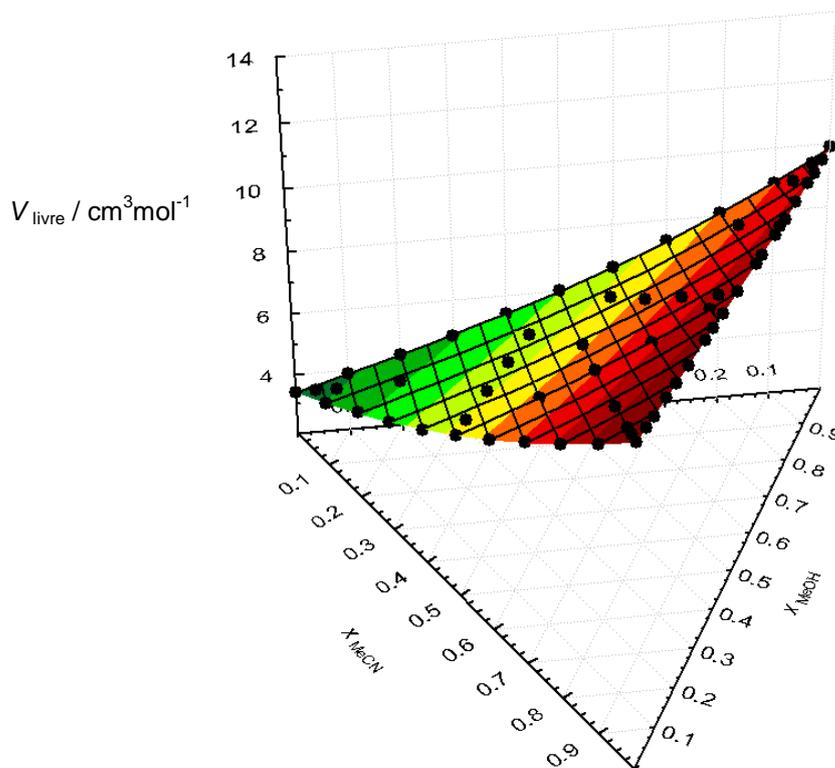


Figura VII.49: Volume livre em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

Relativamente às componentes de estruturação explicitadas por Marcus e descritas no capítulo I, abordaram-se neste tratamento de resultados duas delas, a **rigidez** (medida por ρ_i e C) e a **abertura** medida por V_{livre} . A **abertura** avaliada por via da viscosidade e a **ordenação** medida por via do **deficit** de entropia ou pelo parâmetro de Kirkwood, g_k , não foram aqui abordadas devido à inexistência de dados experimentais para calcular estes parâmetros para as misturas utilizadas. As mesmas razões explicam porque não foram determinados outros parâmetros de estruturação também mencionados no capítulo I.

VII.1.2. Sondas solvatocrômicas e parâmetros microscópicos de solvente

VII.1.2.1. Sondas solvatocrômicas

A caracterização das misturas foi também feita recorrendo à utilização de sondas solvatocrômicas. A utilização de sondas pode permitir dois tipos de análise: uma primeira relativa ao comportamento dos números de onda das próprias sondas em função da variação das fracções molares dos componentes da mistura, e uma segunda, relacionada com a primeira e também função da composição, relativa aos parâmetros solvatocrômicos, calculados por via dos números de onda de uma ou mais sondas.

De notar que a aplicação de modelos de solvatação foi feita em exclusivo aos números de onda de cada sonda e não aos parâmetros solvatocrômicos porque estes são obtidos, em norma, com base em mais do que uma sonda.

VII.2.1.1.1. Aplicação do modelo de solvatação às misturas binárias

Quando se discute o comportamento solvatocrômico de sondas em misturas, está implícito o estudo sobre o tipo/a forma de solvatação que ocorre. Uma das maneiras mais eficazes de fazer essa análise é aplicar modelos de solvatação.

Um dos modelos desenvolvido para a análise do fenómeno da solvatação preferencial em misturas binárias é o modelo de Bagchi *et al.* [56-58], já anteriormente referido neste trabalho (*vd.* capítulo III). Por ser um modelo de fácil aplicação e por ter sido realizada a sua extensão para sistemas ternários pelos mesmos autores [59-61], tentou fazer-se a sua aplicação às misturas estudadas no presente trabalho.

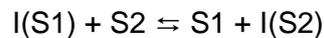
O modelo parte do pressuposto inicial de que a propriedade medida para a mistura é a média das propriedades dos componentes puros, multiplicadas pelas respectivas fracções molares na região cibotática, x^L :

$$Y_{12} = x_1^L Y_1 + x_2^L Y_2 \quad ; \quad x_1^L + x_2^L = 1 \quad (\text{Eq.VII.29})$$

Bagchi, tal como outros autores, representam a extensão da solvatação preferencial por uma quantidade adimensional, δ_1 , dada por:

$$\delta_1 = \frac{Y_{12} - Y_{12}^{ideal}}{Y_1 - Y_2} = \frac{Y_{12} - x_1 Y_1 - x_2 Y_2}{Y_1 - Y_2} = x_1^L - x_1 \quad (\text{Eq.VII.30})$$

Este parâmetro representa o *deficit* ou excesso do componente 1 na região cibotática em relação ao *bulk*. Outro parâmetro definido para reflectir a solvatação preferencial é o parâmetro K_{PS} , relativo à constante de equilíbrio do processo de troca de solventes:



O valor de K_{PS} pode ser obtido através da expressão:

$$K_{PS,12} = \frac{(x_1^L x_2)}{(x_2^L x_1)} = \frac{Y_{12} - Y_2}{Y_1 - Y_2} \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \quad (\text{Eq.VII.31})$$

No caso de misturas ternárias a propriedade estudada depende dos três componentes:

$$Y_{123} = x_1^L Y_1 + x_2^L Y_2 + x_3^L Y_3 \quad ; \quad x_1^L + x_2^L + x_3^L = 1 \quad (\text{Eq.VII.32})$$

e o desvio entre os valores experimentais e o comportamento ideal é calculado de acordo com a equação Eq.VII.33.

$$\Delta = Y_{123} - Y_{123}^{ideal} = \sum (x_i^L - x_i) Y_i \quad (\text{Eq.VII.33})$$

Também neste caso se pode definir para cada solvente o parâmetro de extensão da solvatação preferencial, δ_i , como :

$$\delta_i = x_i^L - x_i \quad (\text{Eq.VII.34})$$

Segundo o modelo ternário de Bagchi pode relacionar-se estes parâmetros com o valor de desvio à idealidade segundo a expressão seguinte:

$$\Delta = \delta_1 (Y_1 - Y_3) + \delta_2 (Y_2 - Y_3) \quad (\text{Eq.VII.35})$$

A equação Eq.VII.35 apresenta no entanto duas incógnitas δ_1 e δ_2 e para poder realizar os cálculos subsequentes é necessária uma nova expressão com estes dois parâmetros. Essa expressão recorre ao parâmetro de solvatação preferencial $K_{PS,12}$ (Eq. VII.36) das misturas binárias que estão na base da mistura ternária [61].

$$K_{PS,12} = \frac{[(x_1 + \delta_1) x_2]}{[x_1 (x_2 + \delta_2)]} \Leftrightarrow (K_{PS,12} - 1) = \left(\frac{\delta_1}{x_1} \right) - \left(\frac{\delta_2 K_{12}}{x_2} \right) \quad (\text{Eq.VII.36})$$

A tentativa de aplicação deste modelo aos sistemas e sondas estudadas neste trabalho revelou no entanto dois grandes problemas. O primeiro está relacionado com a natureza dos próprios resultados obtidos. Com efeito, quando se procurou determinar os valores da extensão da solvatação preferencial, obtiveram-se para algumas misturas gráficos como o representado na figura VII.50. O exemplo aí representado é um caso extremo de dispersão de pontos, mas ocorre também em outras misturas e com outras sondas, particularmente quando existem pequenas variações do número de onda com a composição da mistura. Esta situação só seria passível de ser ultrapassada em algumas das misturas (mas não a da figura VII.50) por via de uma função de ajuste que permitisse um “alisamento” dos resultados experimentais.

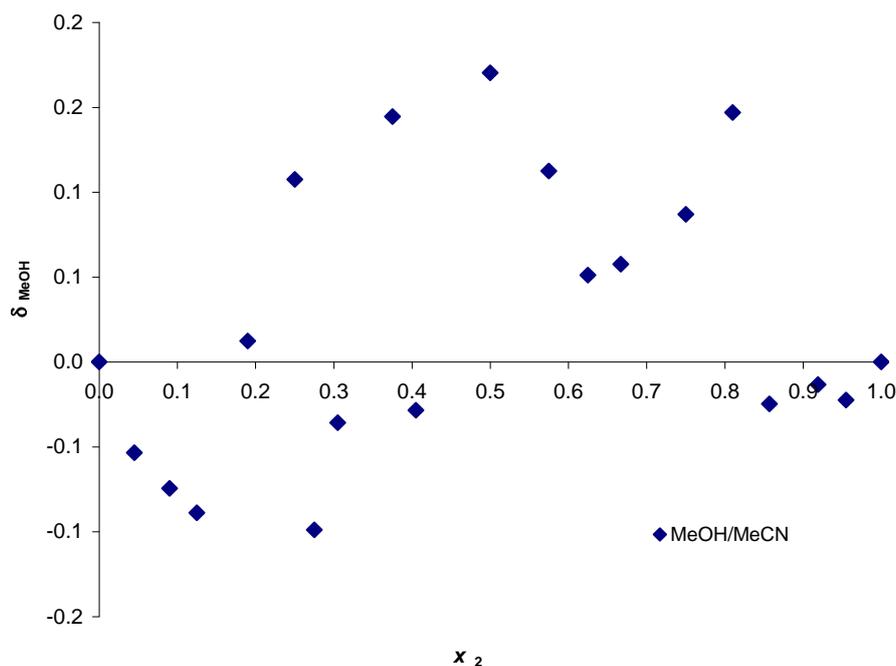


Figura VII.50: Parâmetro de solvatação preferencial do metanol em função da fração molar do acetonitrilo para a mistura Metanol/Acetonitrilo a 25.0 °C, usando como sonda a 4-nitroanilina.

O segundo problema, e este incontornável atendendo à própria concepção do modelo, é a não contemplação de interações do tipo soluto-solvente-solvente, o que inviabiliza de imediato a sua utilização em misturas onde ocorram interações sinérgicas como é o caso de algumas das misturas binárias aqui estudadas.

Outro modelo de solvatação profusamente utilizado é o modelo de solvatação de Bosch e Rosés [62-70], modelo que já foi anteriormente explanado no capítulo III. Este modelo permite por um lado construir uma função de ajuste ao conjunto dos resultados experimentais, e por outro, nesse processo de ajuste permite ainda a estimativa dos valores das propriedades para os solventes puros, Y_1 e Y_2 (embora as mesmas possam ter sido determinadas experimentalmente), o cálculo do valor da propriedade para o “complexo” formado pelos dois componentes da mistura, Y_{12} , quando a formação desse complexo é postulada, a razão de solvatação entre os dois componentes da mistura na região cibatática e no *bulk* da solução, $f_{2/1}$, e finalmente, a razão de solvatação entre o “complexo” e cada um dos componentes da mistura na região cibatática e no *bulk*, $f_{12/1}$.

Recorde-se que o modelo de solvatação de Bosch e Rosés, na sua formulação mais geral, admite que no ajuste aos pontos experimentais se testem diferentes valores para o coeficiente m , dependendo a escolha da função de ajuste

final de critérios estatísticos (associados quer à função quer aos coeficientes) e da avaliação da natureza comportamental da variação da propriedade em relação aos componentes puros (Eq.VII.37).

$$Y = Y_1 + \frac{f_{2/1}(Y_2 - Y_1)(x_2^0)^m + f_{12/1}(Y_{12} - Y_1)\sqrt{((1-x_2^0)x_2^0)^m}}{(1-x_2^0)^m + f_{2/1}(x_2^0)^m + f_{12/1}\sqrt{((1-x_2^0)x_2^0)^m}} \quad (\text{Eq.VII.37})$$

Assim a ocorrência de valores da propriedade, acima ou abaixo do maior ou do menor valor das propriedades dos componentes puros (desde que essa variação exceda a incerteza experimental) indicia a ocorrência de interações solvente-solvente e portanto de um valor de m maior ou igual a 2 (mistura com efeito sinérgico). Se o sinérgismo for pouco expressivo e/ou o número de fracções molares para os quais o efeito se revela for reduzido, o ajuste, em particular sendo feito com igual peso para todos os pontos, pode facilmente conduzir a valores de coeficientes que manifestam a ocorrência de sinérgismo cuja incerteza é mais elevada que o normalmente admissível em termos de critérios puramente estatísticos, sem que porém deixem de ter significado físico-químico.

É importante lembrar que quando o coeficiente m é igual a 2 a expressão traduzida pela Eq.VII.37 pode simplificar-se assumindo a forma:

$$Y = Y_1 + \frac{f_{2/1}(Y_2 - Y_1)(x_2^0)}{(1-x_2^0) + f_{2/1}(x_2^0)} \quad (\text{Eq.VII.38})$$

desde que as expressões VII.39 e VII.40 sejam válidas:

$$f_{12/1} = 1 + f_{2/1} \quad (\text{Eq.VII.39}) \quad \text{e} \quad Y_{12} = \frac{Y_1 + f_{2/1}Y_2}{1 + f_{2/1}} \quad (\text{Eq.VII.40})$$

De notar que no caso de $f_{2/1}$ ser igual a 1, a mistura é ideal e a propriedade da mistura para cada valor de composição é a média aritmética das propriedades dos dois componentes.

Outra questão que merece ser ponderada no contexto da aplicação do modelo de Bosch e Rosés é sobre se o ajuste da Eq.VII.37, se faz unicamente aos parâmetros de solvatação preferencial e às propriedades dos solventes “mistos” ou se pelo contrário também se faz às propriedades dos componentes puros. No caso deste

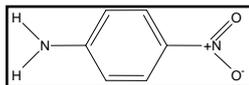
trabalho optou-se por ajustar também os valores relativos aos componentes puros considerando as propriedades dos solventes puros apenas como mais um ponto. A maior ou menor proximidade dos valores estimados pelo ajuste não linear em relação aos valores experimentais permite, em última análise, aferir da qualidade do próprio ajuste.

Os gráficos das figuras VII.51 a VII.56 mostram a variação dos números de onda, σ , [representados em kK (1000 cm^{-1})] das cinco sondas solvatocrômicas utilizadas em cada uma das cinco misturas binárias (vd. Anexo 2, tabelas A.2.4-5, A.2.11-12, A.2.18-19, A.2.25-26 e A.2.32-33). As linhas contínuas representadas correspondem às melhores funções de ajuste definidas pelo modelo de Bosch e Rosés. Os parâmetros de ajuste encontram-se compilados ao longo do texto nas tabelas VII.10 a VII.15 e os valores a **negrito** correspondem a valores determinados não por ajuste não linear mas por via das equações Eq.VII.39 e Eq.VII.40.

É importante referir neste ponto as dificuldades sentidas na aplicação deste modelo de solvatação preferencial a algumas sondas e em algumas misturas, particularmente nas misturas onde a variação do número de onda era muito pequena (por vezes inferior a 0.3 unidades) e onde os próprios resultados experimentais apresentavam uma elevada dispersão.

Como já foi referido, a eliminação de pontos experimentais em funções de ajuste não é tarefa fácil [71]. A decisão sobre a eliminação de alguns pontos baseou-se num critério já seguido em ajustes anteriores (vd. VII.1.1.1.), e que corresponde a uma múltipla confirmação por vários critérios de identificação de *outliers*, a saber, a distância de Cook, os *Studentized Deleted Residuals* e o parâmetro DFFITS (vd. Anexo 3). Assim, após a realização do 1º ajuste (levado a cabo pelo *add-in Solver*® do programa *Microsoft Excel*®) eram avaliados quais os pontos que respondiam simultaneamente aos três critérios de rejeição e após a sua remoção do conjunto era realizado novo ajuste. Refira-se a propósito que a determinação dos parâmetros estatísticos, bem como das respectivas incertezas associadas, foi feita recorrendo a um *add-in* para o programa *Microsoft Excel*® denominado SOLVERSTAT® [72]. É importante ainda realçar que os gráficos das figuras VII.51 a VII.56 representam a totalidade dos pontos experimentais.

VII.1.2.1.1.1. 4-nitroanilina



A análise da figura VII.51 e da tabela VII.10 revela que a sonda 4-nitroanilina na mistura **MeOH/MeCN**, apresenta um ajuste com um coeficiente de determinação mais pequeno do que nas outras misturas que é compreensível tendo em conta a diminuta variação do respectivo número de onda. Ainda assim é perceptível que a sonda é melhor solvatada pelo metanol ($f_{2/1} < 1$). No caso da mistura **MeOH/1-PrOH**, também o ajuste evidencia um menor valor de r^2 em relação aos demais e novamente o número de onda varia de maneira pouco significativa. Face ao valor de $f_{2/1}$, a sonda é também preferencialmente solvatada pelo metanol. A análise do valor de $f_{2/1}$ para as restantes misturas mostra que no sistema **1-PrOH/MeCN**, o 1-propanol é o solvente que melhor solvata a sonda, enquanto nos sistemas **MeOH/Formamida** e **Formamida/MeCN** é a formamida que solvata preferencialmente a 4-nitroanilina.

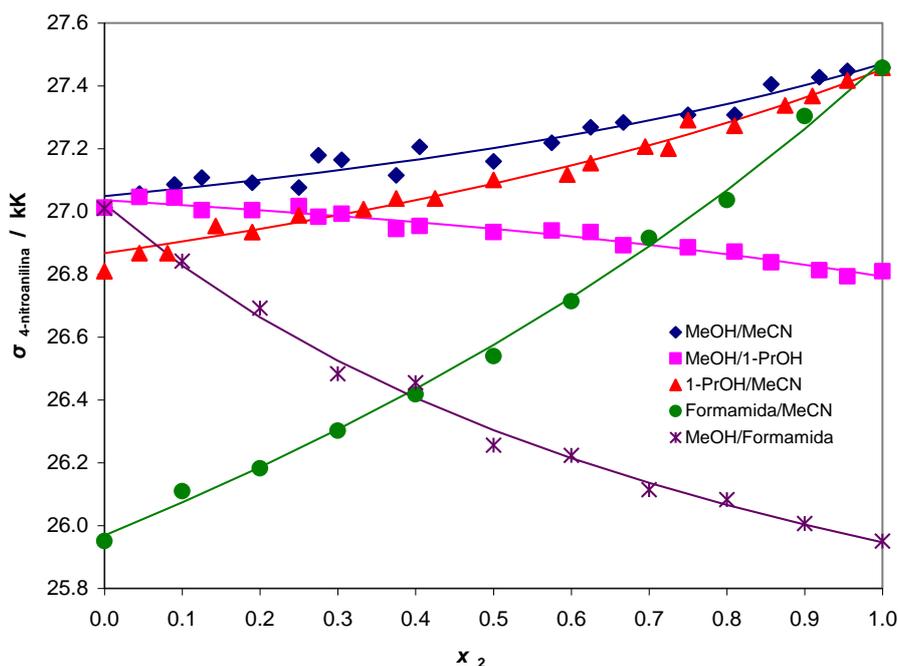


Figura VII.51: Variação do número de onda da 4-nitroanilina em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

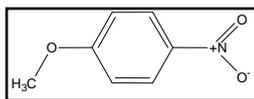
Tabela VII.10: Parâmetros de ajuste para a 4-nitroanilina a 25.0 °C.

Parâmetros \ Misturas	MeOH/ MeCN ($m = 1$)	MeOH/ 1-PrOH ($m = 1$)	1-PrOH /MeCN ($m = 1$)	MeOH/ Formamida ($m = 1$)	Formamida/ MeCN ($m = 1$)
Y_1	27.05	27.036	26.87	27.02	25.97
$\pm s (Y_1)$	± 0.02	± 0.008	± 0.01	± 0.03	± 0.02
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Y_2	27.47	26.79	27.45	25.95	27.48
$\pm s (Y_2)$	± 0.02	± 0.01	± 0.01	± 0.02	± 0.02
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Y_{12}	27.20	26.94	26.09	26.30	26.57
$\pm s (Y_{12})$	± 0.02	± 0.01	± 0.02	± 0.03	± 0.03
$f_{2/1}$	0.6	0.6	0.61	2.0	0.67
$\pm s (f_{2/1})$	± 0.1	± 0.1	± 0.06	± 0.2	± 0.05
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
$f_{12/1}$	1.6	1.6	1.61	3.0	1.65
$\pm s (f_{12/1})$	± 0.1	± 0.1	± 0.06	± 0.2	± 0.05
r^2	0.955	0.962	0.988	0.993	0.997
S_{ajuste}	0.029	0.016	0.020	0.029	0.026
F	180	213	661	580	1408
N	20	20	19	11	11

A análise do conjunto de resultados para esta sonda revela que em nenhuma das misturas ocorrem interações sinérgicas soluto-solvente-solvente. Pela magnitude relativa do parâmetro $f_{2/1}$, ressalta no entanto, que a formamida é o solvente que melhor solvata a 4-nitroanilina, o que é indicativo de uma forte interação de natureza específica entre os grupos $-NH_2$ do solvente e os grupos $-NH_2$ da sonda (seguramente o tipo de interação mais forte de entre as várias possíveis entre a sonda e este solvente). Estas interações, embora podendo não ser tão fortes quanto as interações com o grupo $-OH$ do metanol ou do 1-propanol, podem ocorrer com os dois hidrogénios do grupo $-NH_2$ da formamida, (face a apenas um hidrogénio nos álcoois). O acetonitrilo por não poder efectuar estas interações é o solvente que menos solvata a sonda.

A ordem de solvatação preferencial é assim: Formamida > MeOH > 1-PrOH > MeCN. Os valores estimados para os solventes puros concordam em todos os casos com os valores experimentais, a menos de 0.2%

VII.1.2.1.1.2. 4-nitroanisole



A análise do gráfico VII.52 e da tabela VII.11 revela que a sonda 4-nitroanisole na mistura **MeOH/MeCN** apresenta de novo um ajuste com um r^2 mais baixo que os restantes, sendo porém bem evidente, pela magnitude do parâmetro $f_{2/1}$, que o acetonitrilo solvata preferencialmente a sonda face ao metanol. Num trabalho de Mancini *et al.* [73] para o mesmo indicador e mistura é sugerida a formação de um complexo solvente-solvente com um valor de número de onda abaixo do dos componentes puros. É no entanto necessário referir que esses autores usam apenas 9 fracções molares e não indicam qualquer incerteza associada às determinações, o que neste caso é um factor acrescidamente determinante atendendo à baixa variabilidade do número de onda para esta sonda nesta mistura.

Na mistura **MeOH/1-PrOH**, e face ao valor de $f_{2/1}$, é possível afirmar que o metanol é a espécie predominante na vizinhança da sonda. No caso do sistema **1-PrOH/MeCN**, o acetonitrilo é a espécie que melhor solvata o 4-nitroanisole enquanto que no caso da mistura **MeOH/Formamida**, é a formamida que solvata preferencialmente o indicador. Quanto ao sistema **Formamida/MeCN**, o comportamento da mistura e o valor do parâmetro de solvatação preferencial, assim como o desvio padrão associado ao mesmo, parecem evidenciar a proximidade desta mistura de um comportamento ideal no que se refere à solvatação do 4-nitroanisole.

A análise da totalidade dos parâmetros de ajuste para as várias misturas revela que em nenhuma delas ocorrem interações sinérgicas soluto-solvente-solvente. O 4-nitroanisole é solvatado preferencialmente pela formamida e o acetonitrilo sendo a ordem de solvatação relativa a seguinte: MeCN \cong Formamida > MeOH > 1-PrOH. Os valores do número de onda estimados para os solventes puros com base no modelo reproduzem de novo com grande proximidade os valores experimentais.

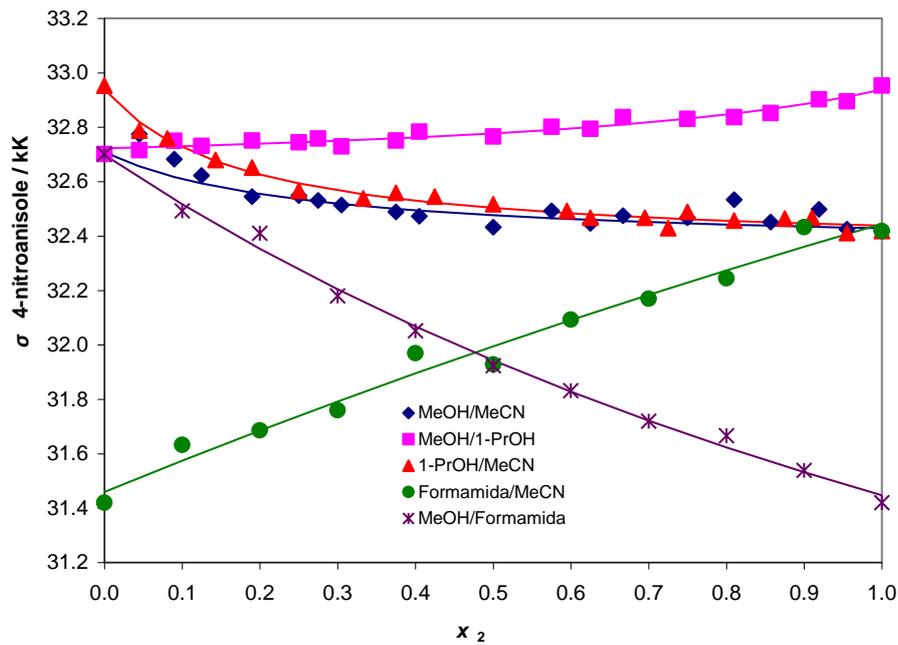
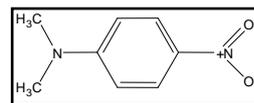


Figura VII.52: Variação do número de onda do 4-nitroanisole em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

Tabela VII.11: Parâmetros de ajuste para o 4-nitroanisole a 25.0 °C.

Misturas	MeOH/ MeCN	MeOH/ 1-PrOH	1-PrOH /MeCN	MeOH/ Formamida	Formamida/ MeCN
Parâmetros	($m = 1$)				
Y_1	32.71	32.722	32.94	32.70	31.46
$\pm s (Y_1)$	± 0.02	± 0.007	± 0.02	± 0.03	± 0.04
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Y_2	32.43	32.94	32.438	31.45	32.44
$\pm s (Y_2)$	± 0.01	± 0.01	± 0.008	± 0.02	± 0.04
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Y_{12}	32.48	32.78	32.50	31.94	31.99
$\pm s (Y_{12})$	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.03	± 0.05
$f_{2/1}$	4.8	0.34	6.7	1.5	1.2
$\pm s (f_{2/1})$	± 1.1	± 0.07	± 0.8	± 0.1	± 0.2
NC (%)	(99.9)	(100)	(100)	(100)	(99.9)
$f_{12/1}$	5.8	1.34	7.7	2.5	2.2
$\pm s (f_{12/1})$	± 1.1	± 0.07	± 0.8	± 0.1	± 0.2
r^2	0.931	0.952	0.979	0.996	0.979
S_{ajuste}	0.020	0.015	0.020	0.028	0.048
F	88	170	401	898	187
N	16	20	20	11	11

VII.1.2.1.1.3. *N,N*-dimetil-4-nitroanilina

A análise dos valores dos parâmetros de ajuste para a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina é em tudo semelhante ao da sonda 4-nitroanisole, com duas excepções: na mistura **MeOH/1-PrOH** a ordem de solvatação inverte-se, talvez como consequência do 1-propanol ter possibilidade de interactuar com mais um grupo CH_3 . Na mistura **MeOH/MeCN** existem fracções molares (entre 0.5 e 0.9 em acetonitrilo) cujo valor de número de onda é inferior ao valor dos componentes puros. Este comportamento sinérgico negativo é racionalizado com base na interacção de um eventual complexo formado entre os dois solventes e a sonda e com menor capacidade de realizar interacções não específicas (importantes face à impossibilidade de esta sonda efectuar interacções específicas) do que os respectivos solventes puros.

A opção pelo modelo $m = 2$ para esta mistura baseou-se no princípio atrás enunciado de que a existência de valores da propriedade medida acima ou abaixo dos valores dos componentes puros resultam de interacções solvente-solvente. Porém o menor significado estatístico dos parâmetros, muito em particular de $f_{12/1}$, revela que este sistema é um caso limite crítico para a consideração de sinérgico negativo. Só através da realização de mais ensaios, nomeadamente na zona de fracções molares onde se verifica esse sinérgico, seria possível diminuir as incertezas associadas aos parâmetros de solvatação preferencial.

Com base nos coeficientes determinados é difícil inferir qualquer informação química sobre o “complexo” S_1 - S_2 ; no entanto é possível afirmar que o solvente que melhor solvata a sonda *N,N*-dimetil-4-nitroanilina é o acetonitrilo. Há contudo uma pequena indicação na literatura de que poderá haver de facto formação do “complexo” S_1 - S_2 . Com efeito, Mancini utilizando uma sonda muito similar, a *N,N*-dietil-4-nitroanilina, detecta também fracções molares com valores de números de onda abaixo dos dos componentes puros [73], atribuindo tal situação à formação de um complexo HBA/HBD, e embora tal como no 4-nitroanisole não seja referido erro associado e o numero de fracções ser igualmente reduzido o sinérgico no caso desta sonda estende-se por um domínio de fracções mais alargado (0.3 a 0.6 em MeOH) em comparação com uma única fracção (0.4) no caso do 4-nitroanisole .

Relativamente à comparação do comportamento da sonda nas várias misturas, as conclusões parciais são semelhantes às do 4-nitroanisole. A formamida e o acetonitrilo são os solventes que melhor solvata a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, uma vez que possuem maior capacidade para solvatar uma espécie com reduzida capacidade para estabelecer interações de natureza específica. A ordem de solvatação preferencial é neste caso a seguinte: MeCN \cong Formamida > 1-PrOH \cong MeOH > complexo MeOH-MeCN. Refira-se mais uma vez que os valores dos números de onda estimados para os solventes puros são praticamente idênticos aos valores obtidos experimentalmente.

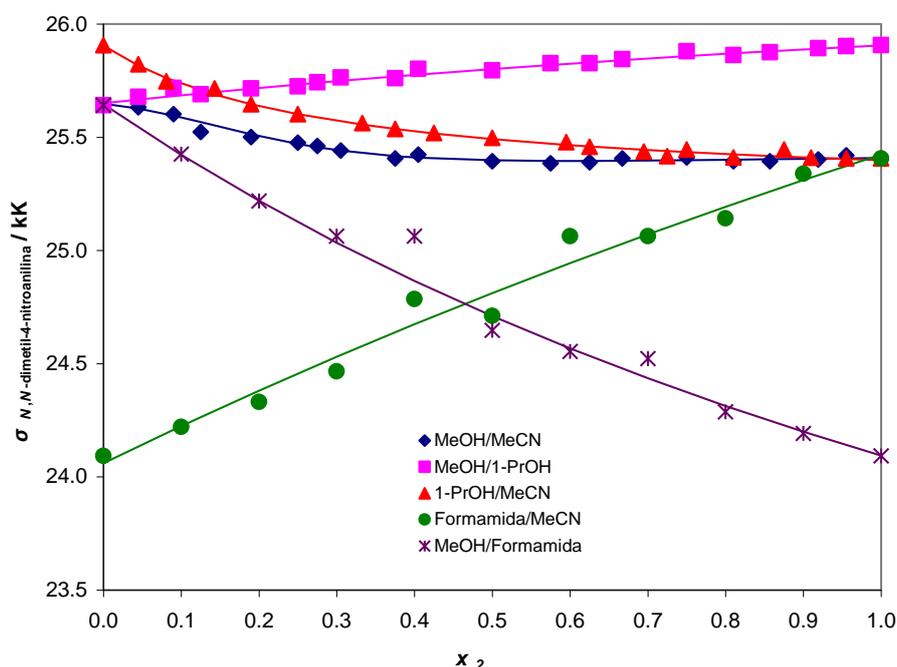
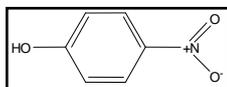


Figura VII.53: Variação do número de onda da *N,N*-dimetil-4-nitroanilina em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

Tabela VII.12: Parâmetros de ajuste para a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C.

Parâmetros \ Misturas	MeOH/ MeCN (<i>m</i> = 2)	MeOH/ 1-PrOH (<i>m</i> = 1)	1-PrOH /MeCN (<i>m</i> = 1)	MeOH/ Formamida (<i>m</i> = 1)	Formamida/ MeCN (<i>m</i> = 1)
Y_1	25.648	25.650	25.904	25.65	24.06
$\pm s (Y_1)$	± 0.009	± 0.005	± 0.008	± 0.04	± 0.06
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Y_2	25.408	25.906	25.399	24.09	25.42
$\pm s (Y_2)$	± 0.005	± 0.004	± 0.004	± 0.03	± 0.06
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Y_{12}	23.4	25.80	25.491	24.71	24.81
$\pm s (Y_{12})$	± 9.6	± 0.01	± 0.006	± 0.04	± 0.08
NC (%)	(97.1)				
$f_{2/1}$	8.7	1.4	4.5	1.5	1.2
$\pm s (f_{2/1})$	± 3.0	± 0.1	± 0.3	± 0.2	± 0.2
NC (%)	(98.9)	(100)	(100)	(100)	(99.9%)
$f_{12/1}$	0.2	2.4	5.5	2.5	2.2
$\pm s (f_{12/1})$	± 0.8	± 0.1	± 0.3	± 0.2	± 0.2
NC (%)	(16.2)				
r^2	0.989	0.992	0.996	0.995	0.977
$S_{ajust.}$	0.009	0.007	0.009	0.038	0.069
F	320	925	2062	691	170
N	19	17	18	10	11

VII.1.2.1.1.4. *4-nitrofenol*

Na figura VII.54 estão representados os números de onda do 4-nitrofenol nas várias misturas binárias excepto para a mistura **MeOH/Formamida**. Nesta mistura, a banda característica da sonda desaparece para algumas fracções molares muito ricas em formamida para dar lugar a uma nova banda com número de onda muito diferente. Este comportamento indicia que esta banda possui uma natureza distinta da banda característica do 4-nitrofenol, sendo a sua análise feita mais adiante no ponto VII.4.

Por razões semelhantes, na mistura **Formamida/MeCN** não é aplicado o modelo de solvatação, em virtude do não aparecimento da banda característica da sonda para a formamida pura, e também ao número reduzido de fracções molares próximas das zonas rica em formamida para as quais a banda aparece.

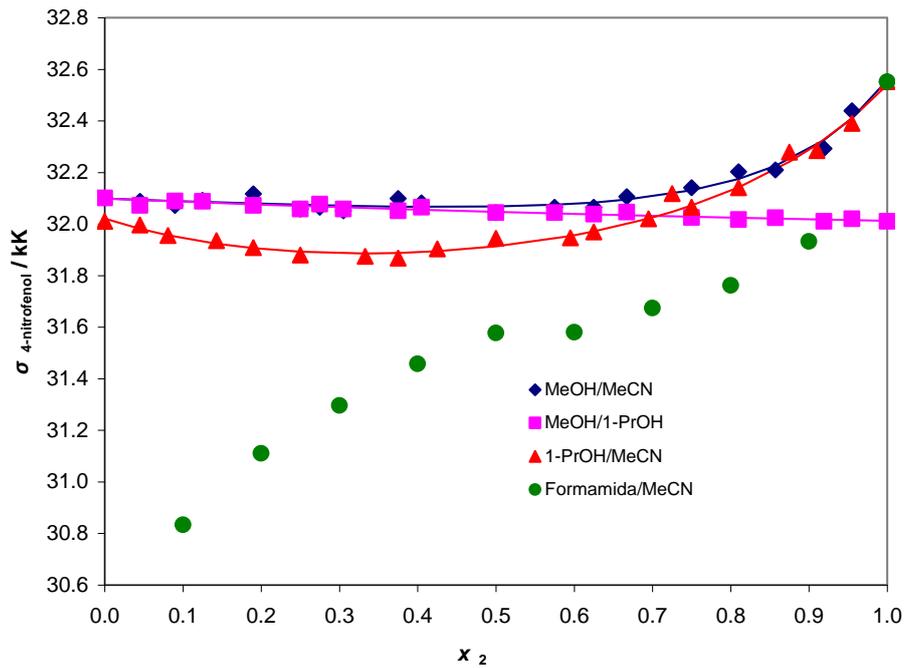


Figura VII.54: Variação do número de onda do 4-nitrofenol em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

Tabela VII.13: Parâmetros de ajuste para o 4-nitrofenol a 25.0 °C.

Parâmetros	Misturas MeOH/ MeCN ($m = 2$)	MeOH/ 1-PrOH ($m = 1$)	1-PrOH /MeCN ($m = 2$)	MeOH/ Formamida	Formamida/ MeCN
Y_1	32.10	32.099	32.02		
$\pm s (Y_1)$	± 0.01	± 0.005	± 0.02	---	---
NC (%)	(100)	(100)	(100)		
Y_2	32.56	32.012	32.54		
$\pm s (Y_2)$	± 0.02	± 0.004	± 0.02	---	---
NC (%)	(100)	(100)	(100)		
Y_{12}	31.95	31.95	31.72		
$\pm s (Y_{12})$	± 0.06	± 0.06	± 0.04	---	---
NC (%)	(100)		(100)		
$f_{2/1}$	0.11	1.5	0.8		
$\pm s (f_{2/1})$	± 0.08	± 0.3	± 0.2	---	---
NC (%)	(80.6)	(99.8)	(99.7)		
$f_{12/1}$	0.7	2.5	3.3		
$\pm s (f_{12/1})$	± 0.7	± 0.3	± 1.2	---	---
NC (%)	(69.3)		(98.3)		
r^2	0.977	0.944	0.993	---	---
s_{ajuste}	0.020	0.007	0.016	---	---
F	160	134	482	---	---
N	20	19	19	---	---

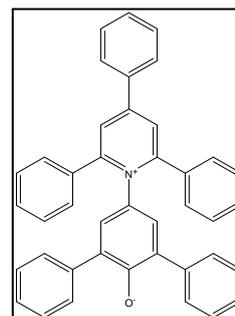
O comportamento do 4-nitrofenol na mistura **MeOH/MeCN**, apresenta o mesmo tipo de singularidades que na sonda anterior, a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina. Um ligeiro sinergismo negativo (em fracções molares entre 0.25 e 0.62 em acetonitrilo), obriga à aplicação do modelo com $m = 2$ para se conseguir explicar a variação do número de onda com a composição. No entanto, e mais uma vez, as elevadas incertezas associadas aos coeficientes, particularmente os associados ao parâmetro $f_{12/1}$, impossibilitam uma interpretação cabal da natureza do “complexo” solvente-solvente formado.

O mesmo não sucede na mistura **1-PrOH/MeCN** em que o sinergismo negativo é facilmente visível na região entre 0.04 e 0.62 em MeCN, evidenciando a interacção entre o “complexo” formado pelos dois solventes e a sonda. O complexo S_1 - S_2 solvata preferencialmente a sonda quer em relação ao 1-propanol quer em relação ao acetonitrilo ($f_{12/2} = 4.1$).

A mistura **MeOH/1-PrOH**, apesar de apresentar o menor coeficiente de determinação, revela um comportamento quase ideal (com uma leve solvatação preferencial por parte do 1-PrOH) na variação do número de onda do 4-nitrofenol com a composição da mistura.

O 4-nitrofenol caracteriza-se por poder estabelecer interacções de natureza específica através do grupo –OH. No caso da mistura MeOH/1-PrOH quase não existe solvatação preferencial por parte de qualquer dos solventes, embora o 1-PrOH solvate um pouco melhor a sonda, como se viu. Nas misturas dos solventes hidroxílicos com o acetonitrilo, o comportamento sinérgico negativo poder-se-á dever à maior polaridade dos complexos ROH-MeCN (*vd.* p. 253, VII.1.1.1.), o que leva a um deslocamento batocrómico da banda de absorção da sonda, *i.e.*, a uma menor estabilização do estado fundamental, menos polar, face ao estado excitado, conduzindo a uma menor energia de transição e portanto a um número de onda menor que o que seria esperado se o comportamento fosse ideal.

Em resumo, a ordem de solvatação preferencial do 4-nitrofenol é: complexo 1-PrOH-MeCN > 1-PrOH > MeOH > complexo MeOH-MeCN > MeCN. Também para esta sonda os valores estimados reproduzem bem os valores experimentais para os solventes puros.

VII.1.2.1.1.5. *Betaína (30) a 25.0 °C*

A análise da solvatação da betaína (30) tem de ser entendida em função da sua natureza físico-química que lhe permite estabelecer diversos tipos de interacções com o solvente. A principal dessas interacções é a que envolve o grupo fenóxido, forte aceitador de ligações de hidrogénio, mas há também que considerar que a betaína é um soluto polar e fortemente polarizável (*vd.* Cap. 2).

Da observação dos valores relativos à variação do número de onda com a composição das misturas (*vd.* Anexo 2, tabelas A.2.5, A.2.12, A.2.19, A.2.26 e A.2.33, e figura VII.55) verifica-se que existe comportamento sinérgico positivo em três delas: nas misturas **MeOH/MeCN**, **1-PrOH/MeCN** e **MeOH/Formamida**. O comportamento sinérgico dever-se-á neste caso ao facto do acetonitrilo (CH₃CN) ou da formamida (HCONH₂) interagirem com os grupos -OH do outro componente (metanol ou 1-propanol), formando complexos. Estes complexos devem apresentar maior polaridade que os componentes que lhe deram origem, o que tendo em conta as características de polaridade dos estados fundamental e excitado da betaína, se traduz num deslocamento hipsocrómico da banda de absorção da betaína, *i.e.*, numa maior energia de transição e portanto num maior número de onda que o expectável com base num comportamento ideal.

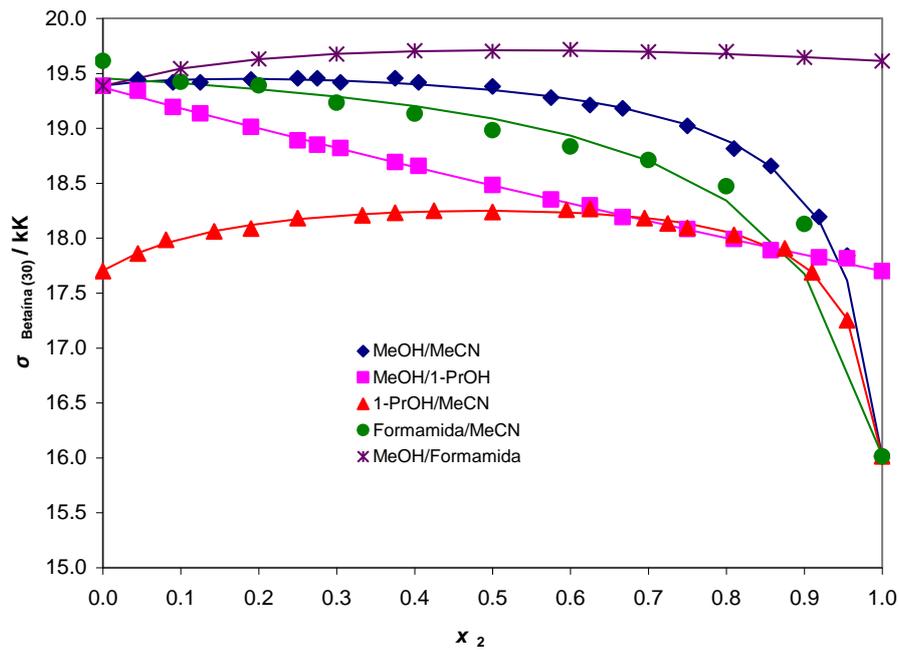


Figura VII.55: Variação do número de onda da betaína (30) em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.

Tabela VII.14: Parâmetros de ajuste para a betaína (30) a 25.0 °C.

Misturas	MeOH/ MeCN ($m = 2$)	MeOH/ 1-PrOH ($m = 1$)	1-PrOH /MeCN ($m = 2$)	MeOH/ Formamida ($m = 2$)	Formamida/ MeCN ($m = 1$)
Y_1	19.39	19.37	17.70	19.386	19.46
$\pm s (Y_1)$	± 0.02	± 0.01	± 0.02	± 0.006	± 0.05
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Y_2	16.02	17.700	16.01	19.612	16.0
$\pm s (Y_2)$	± 0.03	± 0.009	± 0.02	± 0.006	± 0.1
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Y_{12}	19.53	18.48	18.44	19.83	19.09
$\pm s (Y_{12})$	± 0.02	± 0.01	± 0.02	± 0.03	± 0.06
NC (%)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
$f_{2/1}$	0.4	1.14	0.26	2.7	0.12
$\pm s (f_{2/1})$	± 0.2	± 0.03	± 0.03	± 0.5	± 0.02
NC (%)	(88.0)	(100)	(100)	(99.7)	(100)
$f_{12/1}$	7.1	2.14	6.0	4.9	1.12
$\pm s (f_{12/1})$	± 4.4	± 0.03	± 0.8	± 0.7	± 0.02
NC (%)	(86.9)	(100)	(100)	(99.9)	(100)
r^2	0.999	0.999	0.998	0.998	0.993
S_{ajuste}	0.023	0.013	0.022	0.005	0.089
F	4239	11357	2060	559	465
N	19	18	20	10	10

A análise dos parâmetros da tabela VII.14 revela que no caso da mistura **MeOH/MeCN**, é o complexo que solvata preferencialmente a sonda, seguido do metanol e só depois do acetonitrilo. No sistema **MeOH/1-PrOH**, a mistura é quase ideal embora o 1-propanol pareça solvatar ligeiramente mais a sonda do que o metanol. Na mistura **1-PrOH/MeCN** é de novo o complexo que interage preferencialmente com a sonda, seguido do 1-propanol e finalmente do acetonitrilo. Para o sistema **MeOH/Formamida**, verifica-se que o complexo solvata mais uma vez melhor a sonda, seguido da formamida e por último do metanol. Finalmente na mistura **Formamida/MeCN**, a região cibotática da sonda é mais rica em formamida do que em acetonitrilo.

Em termos energéticos, pode então dizer-se que uma maior solvatação conduz a uma maior estabilização do estado fundamental da betaína e por conseguinte a um número de onda superior, o que se verifica de facto para as fracções molares mais ricas no componente que solvata preferencialmente a sonda.

A ordem de solvatação geral com base nas misturas binárias será então a seguinte: complexo MeOH-MeCN > complexo 1-PrOH-MeCN > complexo MeOH-Formamida > Formamida > 1-PrOH \cong MeOH > MeCN.

Das várias misturas analisadas neste trabalho, a mistura **MeOH/MeCN**, em virtude das suas especificidades, tem sido amplamente analisada no seio do grupo de investigação onde este trabalho foi desenvolvido. A título de exemplo, refira-se um estudo prévio que apontava para uma solvatação preferencial da betaína por parte do metanol e para a descrição do comportamento desta sonda com base num modelo com $m = 1$ [74]. A extensão do estudo desta mistura a um maior número de fracções molares, com vista à sua melhor caracterização, mostrou, contudo, que existem zonas de composição (regiões pobres em MeCN) em que os valores da propriedade medida são superiores aos dos componentes puros, evidenciando assim um comportamento sinérgico. Este aspecto é também patente em alguns resultados da literatura [75]. A mistura **MeOH/MeCN** foi igualmente analisada por Bosch e Rosés [63-64] que apontam também para a formação de um complexo entre os dois solventes, embora por comparação com o presente trabalho a solvatação preferencial do MeOH e do MeCN face à sonda apareça invertida. Porém, os autores chamam a atenção para a não fiabilidade à data desses resultados devido às incertezas associadas ao parâmetro de solvatação preferencial [62]. Desta forma, e considerando os valores agora obtidos para este parâmetro para as misturas ROH-acetonitrilo, conclui-se haver uma solvatação preferencial do metanol ou do 1-propanol relativamente ao acetonitrilo.

No caso da mistura **1-PrOH/MeCN** embora não se encontrem trabalhos sobre a solvatação da betaína (30) para este sistema à excepção do já referido [74], a

formação de “complexos” entre o acetonitrilo e solventes hidroxílicos tem vindo a ser reportada na literatura [62].

Os resultados da tabela VII.14 relativos à mistura MeOH/Formamida corroboram os do trabalho de Herodes *et al.* [65] cujas conclusões apontam no mesmo sentido. Os próprios valores numéricos dos parâmetros são aliás próximos nos dois casos, não podendo porém afirmar-se que são iguais dentro da incerteza experimental uma vez que esta não é especificada no trabalho dos referidos autores.

VII.1.2.1.1.6. *Betaína (30) a 50.0 °C*

A análise do comportamento solvatocrómico da betaína (30) a 50.0 °C - figura VII.56 - revela que a temperatura, tal como esperado, diminui os números de onda da sonda, consequência da diminuição do intervalo energético entre o estado fundamental e o estado excitado. À temperatura mais baixa há um reforço das interacções solvente/betaína com consequente estabilização do estado fundamental, o que se traduz num maior valor de número de onda (*vd.* figura VII.57) [64, 76].

Na mistura **MeOH/MeCN**, o sinergismo a 50 °C é muito moderado, e origina incertezas elevadas nos parâmetros de solvatação, o que impossibilita uma interpretação adequada da sua natureza. No entanto, a abordagem alternativa que corresponderia à aplicação do modelo $m = 1$ não consegue explicar o comportamento da betaína com a composição, a esta temperatura. Assim, é de admitir que o comportamento solvatocrómico se mantenha igual ao da betaína a 25.0 °C.

O comportamento das misturas **MeOH/1-PrOH** e **1-PrOH/MeCN** mantém-se semelhante ao observado a 25.0 °C.

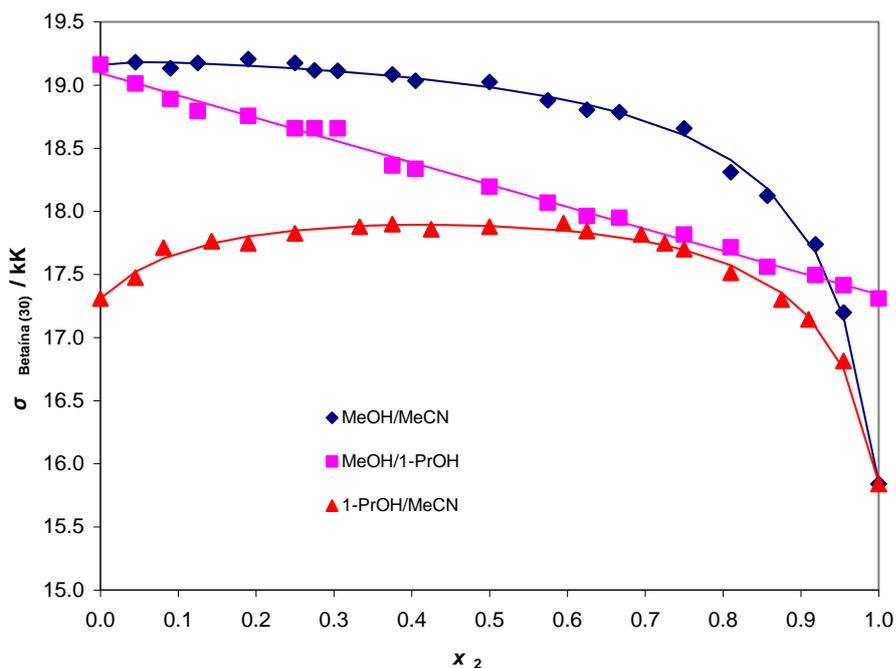


Figura VII.56: Variação do número de onda da betaina (30) em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 50.0 °C.

Tabela VII.15: Parâmetros de ajuste para a betaina (30) a 50.0 °C.

Misturas	MeOH/ MeCN	MeOH/ 1-PrOH	1-PrOH /MeCN
Parâmetros	($m = 2$)	($m = 1$)	($m = 2$)
Y_1	19.16	19.10	17.31
$\pm s (Y_1)$	± 0.05	± 0.03	± 0.04
NC (%)	(100)	(100)	(100)
Y_2	15.86	17.34	15.85
$\pm s (Y_2)$	± 0.05	± 0.03	± 0.05
NC (%)	(100)	(100)	(100)
Y_{12}	19.21	18.21	18.10
$\pm s (Y_{12})$	± 0.02	\pm	± 0.04
NC (%)	(100)	0.04	(100)
$f_{2/1}$	2.1	1.02	0.6
$\pm s (f_{2/1})$	± 6.7	± 0.08	± 0.1
NC (%)	(23.6)	(100)	(100)
$f_{12/1}$	27.7	2.02	7.8
$\pm s (f_{12/1})$	± 90.9	\pm	± 1.8
NC (%)	(23.5)	0.08	(99.9)
r^2	0.998	0.994	0.993
S_{ajuste}	0.041	0.046	0.041
F	1585	1311	551
N	20	20	20

Relativamente à análise do fenómeno de solvatação preferencial desta sonda à temperatura de 50.0 °C, as inferências químicas são idênticas às de 25.0 °C.

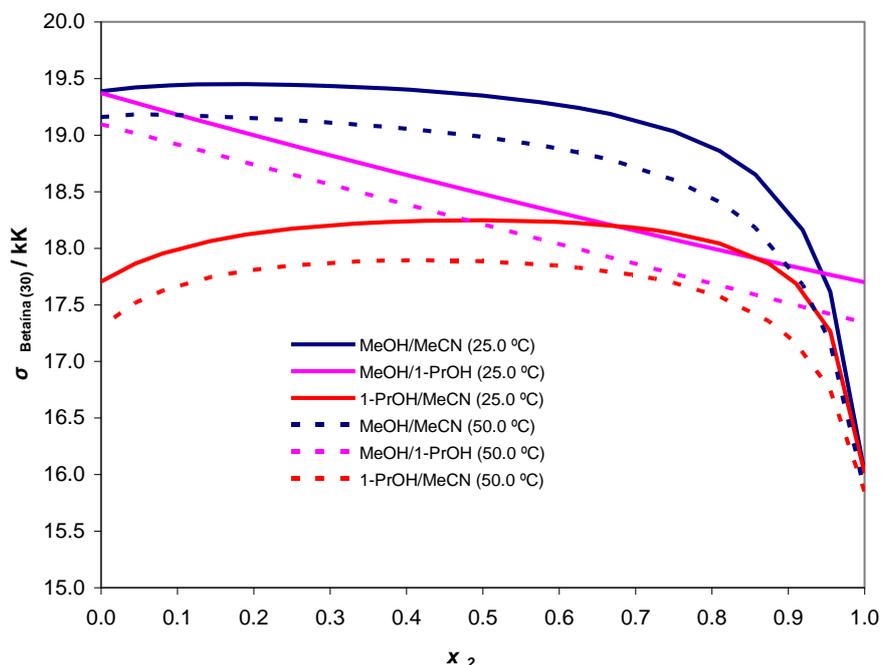


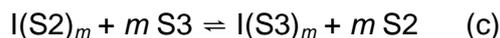
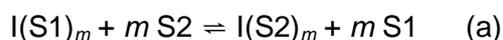
Figura VII.57: Variação do número de onda da betaína (30) em função da fração molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 e 50.0 °C – efeito da temperatura.

VII.1.2.1.2. Aplicação do modelo de solvatação às misturas ternárias

Um dos grandes objectivos deste trabalho foi, como já referido, o estudo de sistemas ternários. Assim determinaram-se, por um lado, as grandezas experimentais nestes sistemas e, por outro, procurou racionalizar-se o comportamento observado propondo uma extensão do modelo de Bosch e Rosés a misturas de três componentes. A aplicação de modelos ternários de solvatação é relativamente recente, tendo apenas havido uma única tentativa para o fazer levada a cabo por Bagchi *et. al.* [59-61, 77-79] que propuseram uma extensão do seu modelo de solvatação binário a várias misturas ternárias embora com as mesmas limitações do modelo binário, já referidas anteriormente. Também Diaz *et. al.* [80] tentaram caracterizar uma mistura ternária, estritamente na perspectiva do solvente, com base nas propriedades de acidez, basicidade e dipolaridade/polarizabilidade dos componentes, e portanto fora do contexto dos modelos de solvatação preferencial.

Modelo Solvatação Ternário. Para uma mistura ternária composta pelos solventes 1 (S1), 2 (S2), e 3 (S3), e o indicador solvatocrômico (I) podem ocorrer os seguintes equilíbrios:

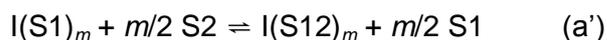
Esquema 1



onde $I(S1)$, $I(S2)$ e $I(S3)$ representam o soluto (I) totalmente solvatado pelos solventes S1, S2 e S3 respectivamente, e m é o número de moléculas de solvente envolvidas no processo de troca na microesfera de solvatação do indicador solvatocrômico e que afectam a sua energia de transição, e não devem por isso ser confundidas com o número total de moléculas que solvatam o indicador [62, 81]. Cada um destes equilíbrios (a) a (c) representam o modelo de troca de solvente em uma etapa aplicado neste caso aos solventes S1 e S2, S1 e S3 e S2 e S3, respectivamente.

Para além destas trocas básicas de moléculas de solvente, essas moléculas de solvente podem também interactuar entre si formando complexos de solvatação binários do tipo $I(S12)$, $I(S13)$ e $I(S23)$. De forma a simplificar conceitos no desenvolvimento do modelo ternário, admite-se como hipótese que as moléculas de solvente interagem numa razão de 1:1 [62]. Dado que os indicadores são sensíveis à composição local do solvente mas não tanto à composição do solvente no seio da solução (*bulk*), a estimativa das constantes de equilíbrio macroscópicas para a formação destes complexos S_{ij} baseadas nas energias de transição do soluto-sonda acarretaria uma incerteza associada muito elevada. Assim sendo, e de forma a evitar restrições relacionadas com a estimativa destas constantes de equilíbrio, os autores dos denominados modelos de troca de solvente [62, 82] postulam que os complexos são formados na região cibatática, de acordo com o esquema 2.

Esquema 2



No entanto outros autores como El Seoud *et al.* [81, 83-86] consideram esta conjectura como uma fragilidade termodinâmica do modelo desenvolvido por Bosch e Rosés para misturas binárias, dado que consideram que os complexos S_{ij} na esfera de solvatação têm que estar em equilíbrio com as mesmas espécies no *bulk*. O teste a esta hipótese foi feito para o parâmetro E_T^N num trabalho entretanto publicado no âmbito desta dissertação, onde a extensão do modelo de Bosch e Rosés a misturas ternárias foi aplicada pela primeira vez [87]. Neste estudo foi demonstrado inequivocamente para as misturas estudadas que se obtém o mesmo padrão de interacção na região cibotática da betaína (30) considerando a existência de complexos apenas nessa região cibotática ou também em equilíbrio com as mesmas espécies no *bulk*. Não havendo razão para admitir uma resposta diferente das outras sondas utilizadas, cuja variação do número de onda é aliás muito menor do que no caso da betaína (30), esta constatação permite portanto aceitar a hipótese referida, ou seja, a da formação dos complexos na região cibotática, como uma hipótese razoável, e justifica assim o seu uso neste trabalho.

A consideração simultânea dos equilíbrios (a) e (a'), (b) e (b') e (c) e (c') representa o que é normalmente conhecido como modelo geral de troca de solvente em duas etapas.

Na mistura ternária existe ainda a possibilidade de formação de um complexo de solvatação ternário com o indicador, $I(S123)$, o que pode ser traduzido pelos seguintes equilíbrios:

Esquema 3



Para cada um destes equilíbrios, podemos definir uma constante de equilíbrio que correlaciona a fracção molar dos solventes na microesfera de solvatação do indicador, x_1^S , x_2^S , x_3^S , x_{12}^S , x_{13}^S , x_{23}^S , x_{123}^S e a sua fracção molar no *bulk* da mistura, x_1^0 , x_2^0 , x_3^0 . Estas constantes de equilíbrio podem por seu turno ser correlacionadas com um parâmetro de solvatação preferencial, f . No caso da troca mais simples de moléculas de solvente, por exemplo, para os solventes S1 e S2, $f_{2/1}$ é um parâmetro que mede a tendência do indicador para ser preferencialmente solvatado pelo solvente

S2 em relação ao solvente S1. Este parâmetro resulta do quociente entre f_2 e f_1 , em que cada um deles representa a distribuição da fracção molar do solvente entre a região cibotática da sonda e o *bulk* da mistura de solventes (Eq.VII.41).

$$f_{2/1} = \frac{f_2}{f_1} = \frac{\frac{x_2^S}{(x_2^0)^m}}{\frac{x_1^S}{(x_1^0)^m}} = \frac{x_2^S (x_1^0)^m}{x_1^S (x_2^0)^m} = \frac{x_2^S/x_1^S}{(x_2^0/x_1^0)^m} \quad (\text{Eq.VII.41})$$

O mesmo tipo de raciocínio pode ser aplicada a dois outros equilíbrios simples envolvendo os solventes 1 e 3 e os solventes 2 e 3, para obter $f_{3/1}$ e $f_{3/2}$, respectivamente

$$f_{3/1} = \frac{x_3^S/x_1^S}{(x_3^0/x_1^0)^m} \quad (\text{Eq.VII.42})$$

$$f_{3/2} = \frac{x_3^S/x_2^S}{(x_3^0/x_2^0)^m} \quad (\text{Eq.VII.43})$$

Ao considerarmos a formação dos complexos binários, há também que quantificar a sua solvatação preferencial relativamente a um solvente de referência. Por exemplo, a solvatação preferencial do complexo S12 relativamente ao solvente S1, definida por $f_{12/1}$, e em que x_{12}^S representa a fracção molar do complexo binário S12 na esfera de solvatação do indicador, é dada por:

$$f_{12/1} = \frac{x_{12}^S/x_1^S}{\sqrt{(x_2^0/x_1^0)^m}} \quad (\text{Eq.VII.44})$$

Estendendo este conceito às outras duas misturas binárias, podemos obter duas outras relações, $f_{13/1}$ e $f_{23/2}$, também em termos das fracções molares correspondentes dos complexos binários, x_{13}^S e x_{23}^S :

$$f_{13/1} = \frac{x_{13}^S/x_1^S}{\sqrt{(x_3^0/x_1^0)^m}} \quad (\text{Eq.VII.45})$$

$$f_{23/2} = \frac{x_{23}^S/x_2^S}{\sqrt{(x_3^0/x_2^0)^m}} \quad (\text{Eq.VII.46})$$

Finalmente, podemos ainda considerar a formação de complexos ternários que podem também eles interactuar com o indicador. Com base nesta assumção e considerando, por exemplo, a solvatação preferencial de S123 relativamente ao solvente S1, pode ser ainda definida, uma constante de equilíbrio $f_{123/1}$, em que x_{123}^S representa a fracção molar do complexo ternário que solvata o indicador I.

$$f_{123/1} = \frac{\frac{x_{123}^S}{x_1^S}}{\frac{\sqrt[3]{(x_2^0 x_3^0)^m}}{\sqrt[3]{(x_1^0)^{2m}}}} \quad (\text{Eq.VII.47})$$

Esta representação dos vários equilíbrios através dos parâmetros de solvatação preferencial permite ainda a determinação de parâmetros de solvatação preferencial não expressos nas relações dos equilíbrios anteriormente descritos; um exemplo disso é a determinação da solvatação preferencial do complexo S23 em relação a S1:

$$f_{23/2} \times f_{2/1} = \frac{f_{23}}{f_2} \times \frac{f_2}{f_1} = f_{23/1} \quad (\text{Eq.VII.48})$$

Uma dada propriedade solvatocrómica, Y , numa dada mistura, resulta da soma das contribuições de cada entidade solvente na região cibotática, que é representada pelo produto da sua fracção molar pelo valor da propriedade para cada entidade, Y_i :

$$Y = Y_1 x_1^S + Y_2 x_2^S + Y_3 x_3^S + Y_{12} x_{12}^S + Y_{13} x_{13}^S + Y_{23} x_{23}^S + Y_{123} x_{123}^S \quad (\text{Eq.VII.49})$$

Por outro lado, as fracções molares na região cibotática têm de ser convertidas em variáveis conhecidas, com base da equação Eq.VII.49, e considerando que a soma de todas as fracções molares na região cibotática e no *bulk* do solvente deve ser igual à unidade.

$$x_3^0 + x_2^0 + x_1^0 = x_1^S + x_2^S + x_3^S + x_{12}^S + x_{13}^S + x_{23}^S + x_{123}^S = 1 \quad (\text{Eq.VII.50})$$

Para tal recorre-se aos parâmetros de solvatação preferencial, f , já definidos. Por exemplo, x_1^S vem dado por:

$$x_1^S = \frac{f_1(x_1^0)^m}{f_1(x_1^0)^m + f_2(x_2^0)^m + f_3(x_3^0)^m + f_{12}(x_1^0 x_2^0)^{\frac{m}{2}} + f_{13}(x_1^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + f_{23}(x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + f_{123}(x_1^0 x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{3}}}$$

(Eq.VII.51)

Convertendo todas as fracções molares na região cibótica de uma forma similar e depois de efectuar as necessárias simplificações, obtém-se então a seguinte expressão:

$$Y = \frac{Y_1 f_1(x_1^0)^m + Y_2 f_2(x_2^0)^m + Y_3 f_3(x_3^0)^m + Y_{12} f_{12}(x_1^0 x_2^0)^{\frac{m}{2}} + Y_{13} f_{13}(x_1^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + Y_{23} f_{23}(x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + Y_{123} f_{123}(x_1^0 x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{3}}}{f_1(x_1^0)^m + f_2(x_2^0)^m + f_3(x_3^0)^m + f_{12}(x_1^0 x_2^0)^{\frac{m}{2}} + f_{13}(x_1^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + f_{23}(x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + f_{123}(x_1^0 x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{3}}}$$

(Eq.VII.52)

Dividindo a expressão acima por f_1 , obtemos a equação de solvatação preferencial na sua forma final - equação Eq.VII.53:

$$Y = \frac{Y_1(x_1^0)^m + Y_2 f_{2/1}(x_2^0)^m + Y_3 f_{3/1}(x_3^0)^m + Y_{12} f_{12/1}(x_1^0 x_2^0)^{\frac{m}{2}} + Y_{13} f_{13/1}(x_1^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + Y_{23} f_{23/1}(x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + Y_{123} f_{123/1}(x_1^0 x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{3}}}{(x_1^0)^m + f_{2/1}(x_2^0)^m + f_{3/1}(x_3^0)^m + f_{12/1}(x_1^0 x_2^0)^{\frac{m}{2}} + f_{13/1}(x_1^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + f_{23/1}(x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{2}} + f_{123/1}(x_1^0 x_2^0 x_3^0)^{\frac{m}{3}}}$$

(Eq.VII.53)

A interpretação dos vários parâmetros de solvatação preferencial pode ser feita da mesma forma que no modelo original de Bosch e Rosés: valores de $f_{a/b}$ próximos de 1 representam uma mistura ideal; valores inferiores a 1 implicam uma solvatação preferencial do indicador pelo componente b por comparação com o componente a , sendo o oposto verdadeiro se o valor de $f_{a/b}$ for superior a 1.

Finalmente, dado que todos os parâmetros se reportam ao solvente 1, é possível construir uma escala de solvatação preferencial para os constituintes da mistura em termos da propriedade solvatocrómica medida, Y .

À semelhança do que já foi verificado pelo modelo de solvatação aplicado a misturas binárias [88-94], também a extensão a misturas ternárias é previsivelmente aplicável ao estudo do comportamento de natureza não solvatocrómica.

VII.1.2.1.2.1. Aspectos metodológicos da aplicação do modelo de solvatação às misturas ternárias

A aplicação da extensão do modelo de solvatação às misturas ternárias deve ter em conta duas características essenciais das regressões não lineares. Como se pode ver pela análise da equação Eq.VII.53 existem 13 variáveis a ser ajustadas, excluindo o valor de m que tem de assumir um valor positivo inteiro.

Assim, e em primeiro lugar, se todos os parâmetros variarem livremente durante o processo de ajuste, a alta intercorrelação entre alguns deles conduz a elevados valores de VIF (factor de inflação de variância) e a uma sobreparametrização do sistema. Este processo resulta em estimativas incorrectas dos parâmetros e das respectivas incertezas, que correspondem a soluções fisicamente sem significado. No entanto, como as relações matemáticas entre alguns dos parâmetros são conhecidas, podem ser introduzidas restrições no programa de ajuste, sendo desta forma possível reduzir o número de variáveis a serem ajustadas. O cálculo correcto das incertezas dos parâmetros ajustados (s_i) pode ser feito recorrendo às expressões:

$$s_i = \sqrt{\frac{p_{ii}^{-1} \chi^2}{N - M}} \quad (\text{Eq.VII.54}) \quad \text{sendo} \quad p_{ij} = \sum_{n=1}^N \frac{\partial Y_n}{\partial a_i} \frac{\partial Y_n}{\partial a_j} \quad (\text{Eq.VII.55})$$

onde χ^2 é a soma dos quadrados dos resíduos, N é o número de pontos experimentais, M é o número de parâmetros ajustáveis e p_{ii}^{-1} é o termo i da diagonal da matriz inversa $M \times M$ que contém as derivadas parciais da função de ajuste em ordem aos parâmetros a_i e a_j . As incertezas dos restantes parâmetros são subsequentemente determinadas por análise de propagação de erros.

Em segundo lugar, é também crucial poder estimar valores de partida correctos para o maior número de variáveis possível, de forma a garantir uma boa convergência, uma vez que este tipo de regressões pode produzir soluções múltiplas (*i.e.*, falsos mínimos) em sistemas em que um elevado número de variáveis tem que ser ajustado. Uma análise mais minuciosa da Eq.VII.53 mostra que três das variáveis representam a propriedade medida em solventes puros (Y_1 , Y_2 , Y_3). Como estes valores estão normalmente disponíveis na literatura ou podem ser obtidos experimentalmente,

podem facilmente ser usados como estimativas iniciais adequadas. Outras variáveis para as quais é possível fazer estimativas correctas para os seus valores iniciais são as correspondentes às três misturas binárias, sendo a determinação destas variáveis feita recorrendo à aplicação do modelo de Bosch e Rosés aos valores de Y obtidos para essas misturas (vd. Eqs.VII.37 a VII.40).

Este procedimento permite assim, no processo de ajuste da equação Eq.VII.53, a determinação dos valores iniciais apropriados para os parâmetros $f_{2/1}$, $f_{3/1}$, $f_{12/1}$, $f_{13/1}$, $f_{23/2}$ e também para Y_{12} , Y_{23} e Y_{13} . Adicionalmente, o conhecimento de $f_{2/1}$ e $f_{23/2}$ permite o cálculo de $f_{23/1}$, a partir da equação Eq.VII.48, cujo valor inicial é também necessário para ajustar a Eq.VII.53 aos dados experimentais. É desta forma possível obter estimativas razoáveis para 11 dos 13 parâmetros envolvidos na equação de ajuste. Em qualquer caso, a primeira tentativa de ajuste da Eq.VII.53 deverá ser sempre feita usando o menor valor de m que descreve adequadamente a totalidade das combinações binárias e nesta fase, Y_{123} e $f_{123/1}$ serão os únicos parâmetros ajustáveis. Os valores assim determinados constituem depois os valores de partida para um ajuste final em que todos os termos podem variar simultaneamente desde que se respeitem as restrições impostas previamente.

Se porventura uma das misturas binárias mostrar sinergismo, para essa mistura m tem que ser pelo menos igual a 2 e nesse caso tem que se assumir $m \geq 2$ também para o sistema ternário para se conseguir explicar totalmente o comportamento de todas as misturas binárias subjacentes.

No caso de todas as misturas binárias poderem ser descritas pelo modelo com $m = 1$, *i.e.*, não havendo sinergismo nas binárias, e a contribuição ternária for desprezável, pode simplificar-se a equação Eq.VII.53 que assume então a seguinte forma:

$$Y = \frac{Y_1(x_1^0) + Y_2 f_{2/1}(x_2^0) + Y_3 f_{3/1}(x_3^0)}{(x_1^0) + f_{2/1}(x_2^0) + f_{3/1}(x_3^0)} \quad (\text{Eq.VII.56})$$

Este modelo e a metodologia a ele associada foram já aplicados com sucesso à análise do parâmetro E_T^N nas misturas ternárias metanol/1-propanol/acetonitrilo e metanol/etanol/acetona [87], sendo os dados da segunda mistura provenientes de várias fontes [59, 62, 75, 95-96].

Em seguida apresenta-se um conjunto de tabelas e gráficos relativos à aplicação do modelo de solvatação “ternário” a cada uma das sondas estudadas. Os resultados experimentais aos quais são aplicados os ajustes encontram-se no Anexo 2 dispersos por várias tabelas, a saber: no caso das sondas 4-nitroanilina, 4-nitroanisole

e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina nas tabelas A.2.4, A.2.11, A.2.18, A.2.25, A.2.32, A.2.39 e A.2.46; e no caso das sondas 4-nitrofenol e betaína (30) nas tabelas A.2.5, A.2.12, A.2.19, A.2.26, A.2.33, A.2.40 e A.2.47.

VII.1.2.1.2.2. 4-nitroanilina

As tabelas VII.16 e VII.17 representam respectivamente os parâmetros de ajuste para a 4-nitroanilina com e sem os termos relativos à contribuição ternária. Esta necessidade de aplicar um modelo ternário com $m = 2$ mesmo quando as misturas binária subjacentes são explicadas por $m = 1$ deve-se ao facto da mistura ternária poder apresentar sinergismo sem que as binárias o apresentem.

Tabela VII.16: Parâmetros de ajuste para a 4-nitroanilina com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 2$)	MeOH/Formamida/MeCN ($m = 2$)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	27.045 \pm 0.006 (100)	27.00 \pm 0.02 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	26.81 \pm 0.01 (100)	25.98 \pm 0.02 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	27.47 \pm 0.01 (100)	27.42 \pm 0.02 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	0.70 \pm 0.07 (100)	1.9 \pm 0.2 (100)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	0.53 \pm 0.05 (100)	1.2 \pm 0.1 (100)
$f_{123/1} \pm s (f_{123/1})$ [NC (%)]	0.1 \pm 0.9 (10.9)	0.05 \pm 0.82 (4.8)
$Y_{123} \pm s (Y_{123})$ [NC (%)]	26.2 \pm 6.5 (100)	26.8 \pm 5.0 (100)
r^2	0.983	0.992
S_{ajuste}	0.022	0.043
F	645	884
N	73	61

A vermelho nesta tabela e nas seguintes estão assinalados os valores que não sendo estatisticamente relevantes e/ou não tenham significado físico-químico, também não sejam essenciais para a descrição físico-química do sistema.

Tabela VII.17: Parâmetros de ajuste para a 4-nitroanilina sem os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 1$)	MeOH/Formamida/MeCN ($m = 1$)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	27.039 \pm 0.006 (100)	26.99 \pm 0.01 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	26.827 \pm 0.009 (100)	25.95 \pm 0.02 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	27.46 \pm 0.01 (100)	27.43 \pm 0.02 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	0.88 \pm 0.09 (100)	1.8 \pm 0.1 (100)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	0.59 \pm 0.05 (100)	1.3 \pm 0.1 (100)
r^2	0.982	0.992
S_{ajuste}	0.023	0.039
F	932	1660
N	73	61

A análise da aplicação do modelo de solvatação preferencial (vd. tabelas VII.16 e VII.17) mostra que a componente ternária não é significativa em ambas as misturas ternárias (o valor de $f_{123/1}$ é zero nos dois casos), sendo por isso evidente que para esta sonda não se detecta qualquer interacção sonda-solvente envolvendo simultaneamente os três solventes.

Quanto ao valor dos parâmetros de solvatação “binários” que são recalculados recorrendo ao modelo de solvatação “ternário” (vd. tabela VII.17 vs. tabela VII.10), observa-se que existem diferenças nas duas misturas: na mistura **MeOH/1-PrOH/MeCN** os valores obtidos confirmam os resultados da aplicação do modelo às misturas binárias e permitem estabelecer uma ordem de solvatação preferencial equivalente e decrescente do MeOH para o MeCN (metanol > 1-propanol > acetonitrilo); na mistura ternária **MeOH/Formamida/MeCN** a ordem de solvatação preferencial é formamida > acetonitrilo > metanol e portanto distinta daquela a que se chega com base no modelo “binário”. A tentativa de explicação da diferença entre a ordem de solvatação prevista pelo modelo “binário” (MeOH>MeCN) e pelo “ternário” (MeCN >MeOH) para esta mistura pode ser feita com base em duas abordagens diversas: do ponto de vista físico-químico, é possível especular que a presença do terceiro componente (a formamida), ao interactuar de forma específica com os outros dois componentes e mais com o MeOH do que com o MeCN (vd. discussão de V^E e figura VII.14), possa ser responsável pela inversão da ordem de solvatação, uma vez que, por efeito da forte interacção com a formamida, o metanol fica menos disponível para solvatar a sonda; do ponto de vista matemático, pode explicar-se esta inversão de ordem, pelo facto de nas misturas binárias haver alguma dispersão e portanto uma ordem de solvatação menos bem definida, aspecto

que é resolvido pelo aumento de frações molares resultante da inclusão das frações molares ternárias. Em termos de valores dos números de onda para os solventes puros, verifica-se uma total concordância entre os valores estimados pelos ajustes binários e ternários e entre estes e os valores experimentais.

As figuras VII.58 e VII.59 representam os números de onda para a sonda 4-nitroanilina nas duas misturas ternárias e a superfície de ajuste que é gerada por via da equação Eq.VII.56 e dos parâmetros da tabela VII.17. Em ambas as figuras fica patente o bom ajuste entre os resultados experimentais e as superfícies ternárias.

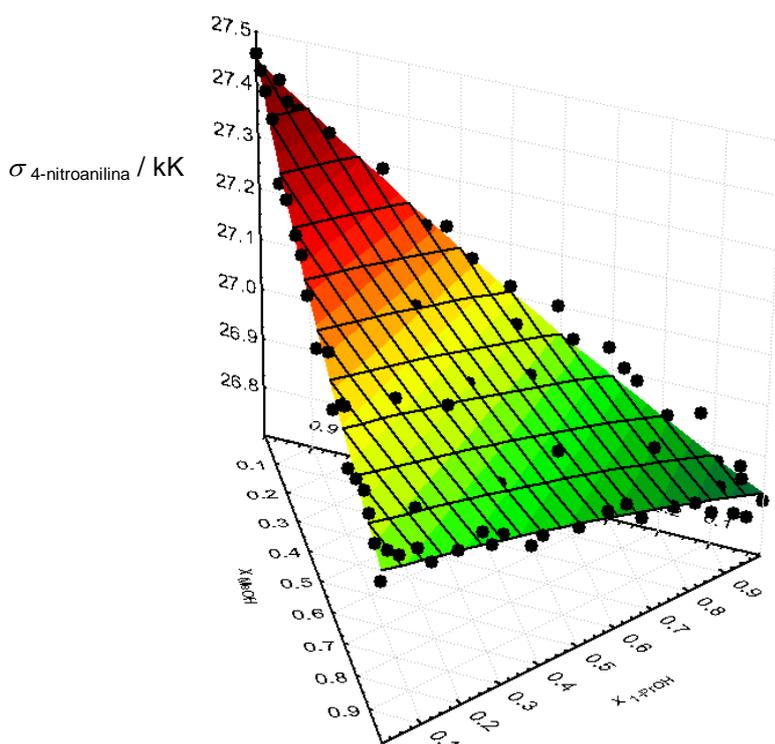


Figura VII.58: Variação do número de onda da 4-nitroanilina a 25,0 °C em função da fração molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.

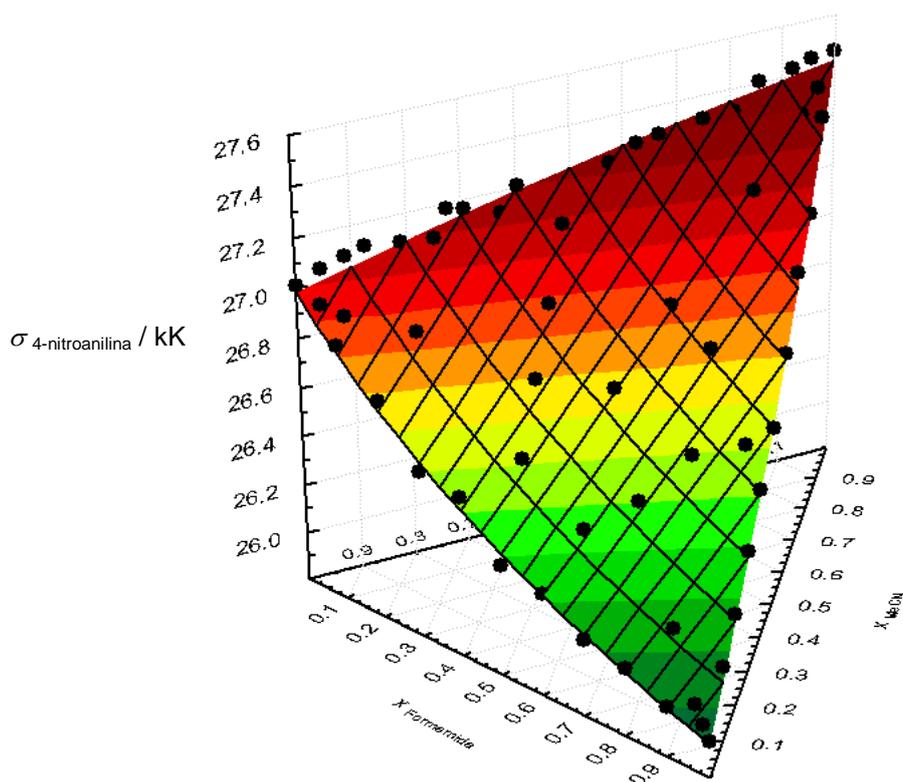


Figura VII.59: Variação do número de onda da 4-nitroanilina a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN.

VII.1.2.1.2.3. 4-nitroanilole

A análise da aplicação do modelo de solvatação preferencial para o 4-nitroanilole mostra que a componente ternária (vd. tabelas VII.18 e VII.19) não tem de novo qualquer significado estatístico / físico-químico para ambas as misturas, o que sugere, para esta sonda, a não existência de uma interacção sonda-solvente envolvendo simultaneamente os três solventes.

Tabela VII.18: Parâmetros de ajuste para o 4-nitroanisole com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 2$)	MeOH/Formamida/MeCN ($m = 2$)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	32.701 \pm 0.008 (100)	32.68 \pm 0.02 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	32.92 \pm 0.01 (100)	31.45 \pm 0.03 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	32.431 \pm 0.008 (100)	32.44 \pm 0.02 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	0.7 \pm 0.1 (100)	1.6 \pm 0.2 (100)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	4.1 \pm 0.6 (100)	2.0 \pm 0.3 (100)
$f_{123/1} \pm s (f_{123/1})$ [NC (%)]	0.6 \pm 3.1 (16.1)	-4.5 \pm 1.0 (100)
$Y_{123} \pm s (Y_{123})$ [NC (%)]	32.5 \pm 0.4 (100)	32.21 \pm 0.06 (100)
r^2	0.974	0.980
S_{ajuste}	0.025	0.051
F	373.8	439.0
N	68	61

Tabela VII.19: Parâmetros de ajuste para o 4-nitroanisole sem os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 1$)	MeOH/Formamida/MeCN ($m = 1$)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	32.701 \pm 0.008 (100)	32.69 \pm 0.03 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	32.92 \pm 0.01 (100)	31.43 \pm 0.03 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	32.431 \pm 0.007 (100)	32.45 \pm 0.02 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	0.7 \pm 0.1 (100)	1.6 \pm 0.2 (100)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	4.2 \pm 0.5 (100)	1.9 \pm 0.3 (100)
r^2	0.974	0.974
S_{ajuste}	0.025	0.058
F	579	530
N	68	61

Quanto aos valores dos parâmetros de solvatação “binários” que são recalculados recorrendo ao modelo de solvatação “ternário”, eles mimetizam os valores anteriormente determinados com o modelo binário (vd. tabela VII.19 vs. tabela VII.11) e permitem estabelecer uma ordem de solvatação preferencial decrescente no sentido acetonitrilo > metanol > 1-propanol para a primeira mistura e acetonitrilo \cong formamida > metanol para a segunda mistura. Este comportamento evidencia que o tipo de interações presentes nas fracções molares binárias será o mesmo do que o que ocorre nas fracções molares ternárias.

As equações modelo construídas por via dos parâmetros da tabela VII.19, permitem igualmente reproduzir os valores dos números de onda de cada um dos solventes puros e as superfícies por elas geradas ajustam-se perfeitamente aos resultados experimentais (vd. figuras VII.60 e VII.61).

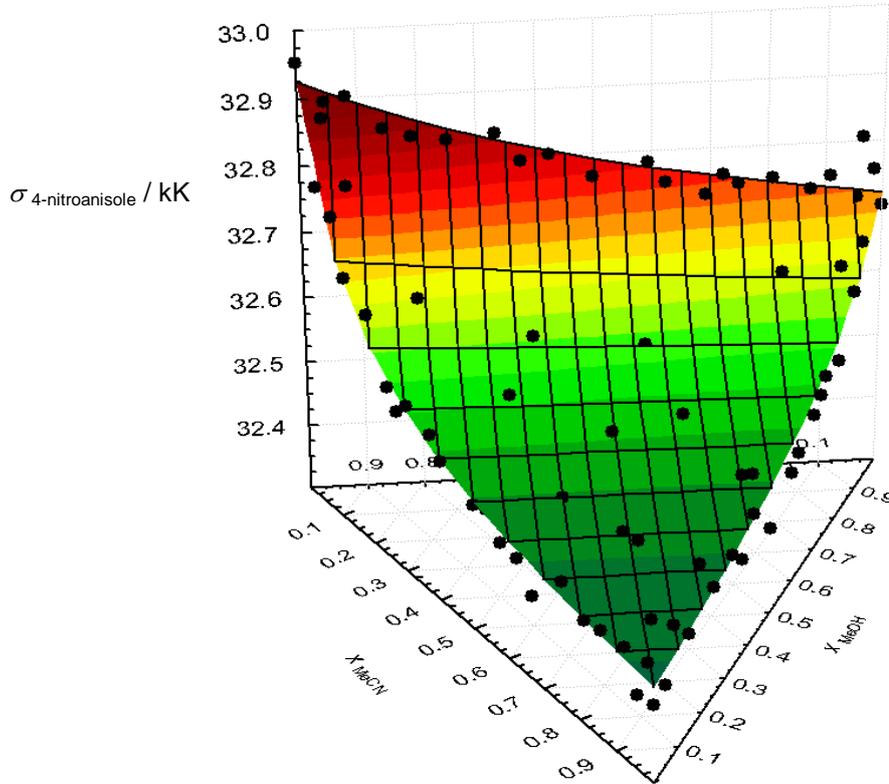


Figura VII.60: Variação do número de onda da 4-nitroanisole a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.

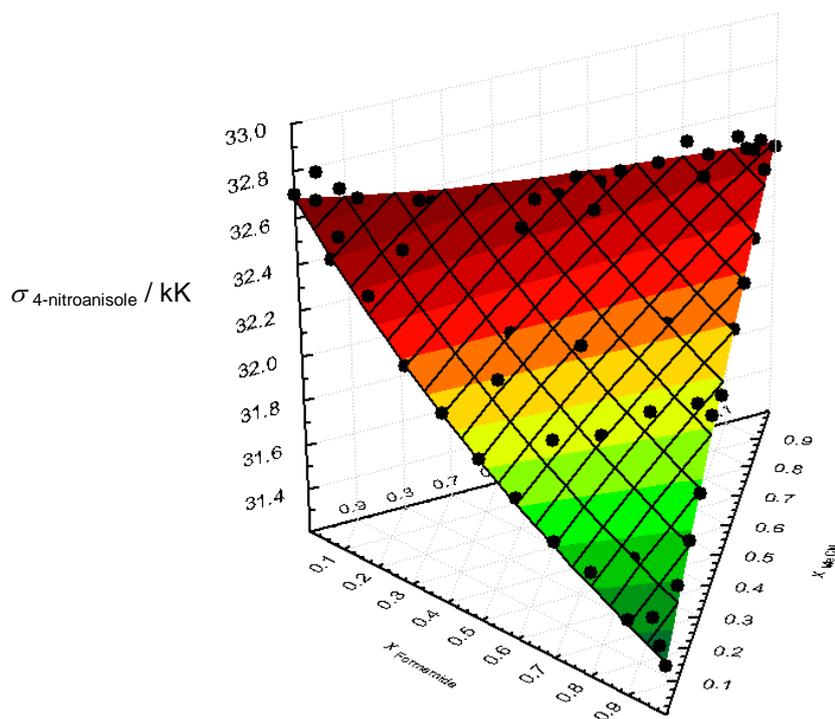


Figura VII.61: Variação do número de onda da 4-nitroanisole a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN.

VII.1.2.1.2.4. *N,N*-dimetil-4-nitroanilina

A análise da aplicação do modelo de solvatação preferencial para a sonda *N,N*-dimetil-4-nitroanilina mostra que a componente ternária (vd. tabelas VII.20 e VII.21) é irrelevante do ponto de vista estatístico em ambas as misturas ternárias, podendo por isso dizer-se que, para esta sonda, não existe qualquer interacção visível sonda-solvente envolvendo simultaneamente os três solventes.

Tabela VII.20: Parâmetros de ajuste para a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN (<i>m</i> = 2)	MeOH/Formamida/MeCN (<i>m</i> = 2)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	25.658 ± 0.007 (100)	25.65 ± 0.01 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	25.908 ± 0.006 (100)	24.095 ± 0.008 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	25.405 ± 0.004 (100)	25.419 ± 0.007 (100)
$Y_{13} \pm s (Y_{13})$ [NC (%)]	25.30 ± 0.05 (100)	25.31 ± 0.04 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	1.4 ± 0.1 (100)	1.50 ± 0.05 (100)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	7.0 ± 1.0 (100)	1.56 ± 0.07 (100)
$f_{13/1} \pm s (f_{13/1})$ [NC (%)]	2.9 ± 1.0 (100)	3.2 ± 0.6 (100)
$f_{123/1} \pm s (f_{123/1})$ [NC (%)]	0.004 ± 1.632 (0.2)	0.07 ± 0.30 (19.0)
$Y_{123} \pm s (Y_{123})$ [NC (%)]	-80.7 ± 48062.0 (0.1)	12.34 ± 51.79 (18.7)
r^2	0.995	0.999
S_{ajuste}	0.012	0.014
F	1566	6326
N	73	53

Tabela VII.21: Parâmetros de ajuste para a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina sem os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN (<i>m</i> = 2)	MeOH/Formamida/MeCN (<i>m</i> = 2)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	25.663 ± 0.007 (100)	25.635 ± 0.008 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	25.910 ± 0.007 (100)	24.093 ± 0.009 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	25.404 ± 0.004 (100)	25.425 ± 0.007 (100)
$Y_{13} \pm s (Y_{13})$ [NC (%)]	25.31 ± 0.04 (100)	25.19 ± 0.04 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	1.3 ± 0.1 (100)	1.48 ± 0.06 (100)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	6.6 ± 1.0 (100)	1.48 ± 0.06 (100)
$f_{13/1} \pm s (f_{13/1})$ [NC (%)]	3.4 ± 0.9 (100)	1.4 ± 0.2 (100)
r^2	0.989	0.999
S_{ajuste}	0.014	0.016
F	1758	6766
N	73	53

Quanto aos valores dos parâmetros de solvatação “binários” recalculados com base no modelo “ternário” (vd. tabela VII.21 vs. tabela VII.12), constata-se essencialmente uma reconfirmação dos valores da tabela VII.12 relativa às misturas binárias. A grande exceção consiste na posição relativa do complexo MeOH-MeCN em relação aos demais solventes. A aplicação à mistura binária do modelo de

solvatação, sugere um parâmetro de solvatação preferencial para este complexo inferior aos restantes; no entanto o correspondente desvio padrão associado (maior que o próprio parâmetro) retira-lhe qualquer significado. Deste modo as fracções ternárias permitem de certa maneira reavaliar a posição relativa deste complexo e estabelecer a seguinte ordem decrescente de solvatação preferencial para a mistura **MeOH/1-PrOH/MeCN**: acetonitrilo > complexo MeOH-MeCN > 1-propanol > metanol. Na mistura **MeOH/Formamida/MeCN** a ordem de solvatação é dada pela sequência: formamida \cong acetonitrilo > complexo MeOH-MeCN > metanol.

De realçar novamente a obtenção de valores muito próximos para os números de onda dos solventes puros a partir do modelo binário e do modelo ternário e a eficaz mimetização do comportamento das fracções ternárias (e binárias) pelas superfícies geradas com base nos valores da tabela VII.21– *vd.* figuras VII.62 e VII.63.

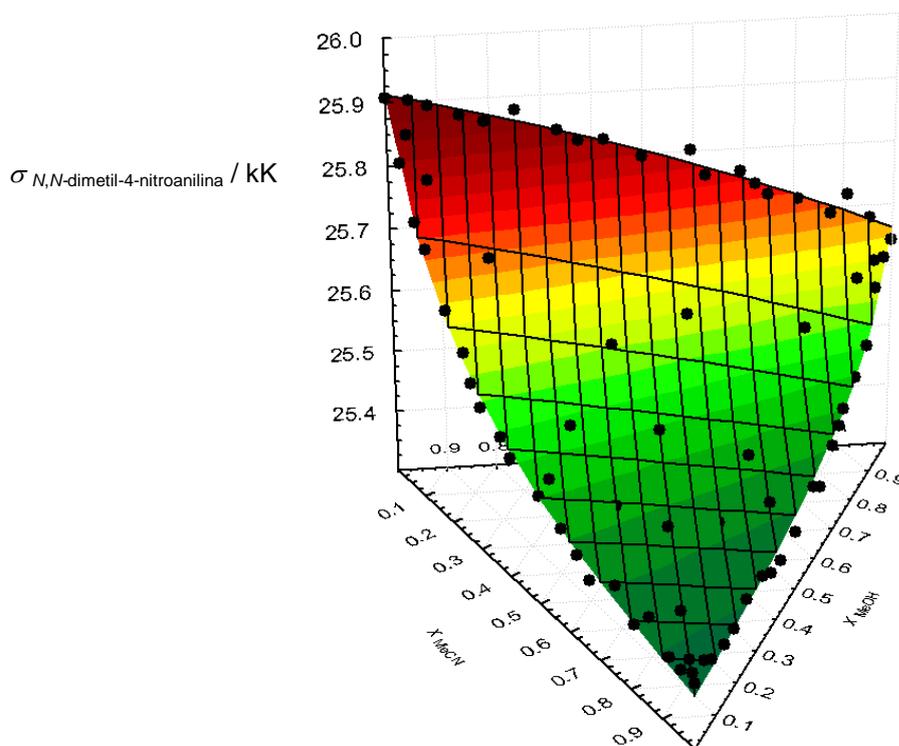


Figura VII.62: Variação do número de onda da *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.

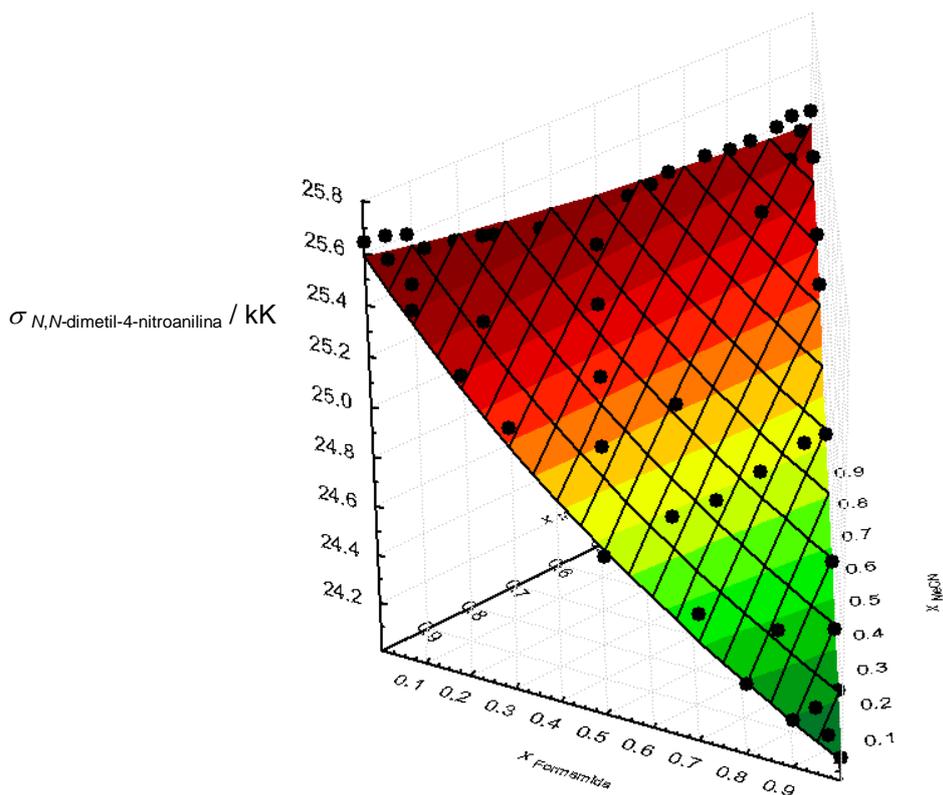


Figura VII.63: Variação do número de onda da *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25,0 °C em função da fração molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN.

VII.1.2.1.2.5. 4-nitrofenol

A análise da aplicação do modelo de solvatação preferencial para o 4-nitrofenol mostra que a componente ternária (vd. tabelas VII.22 e VII.23) não tem qualquer significado estatístico, o que sugere que, para esta sonda, não existe qualquer interação envolvendo simultaneamente o metanol, o 1-propanol, o acetonitrilo e a própria sonda.

O modelo não foi aplicado à segunda mistura ternária pelas razões já referidas aquando da aplicação do modelo binário.

Tabela VII.22: Parâmetros de ajuste para o 4-nitrofenol com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 2$)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	32.09 ± 0.01 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	32.01 ± 0.01 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	32.55 ± 0.02 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	1.0 ± 0.5 (94.7)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	0.6 ± 0.3 (94.3)
$f_{13/1} \pm s (f_{13/1})$ [NC (%)]	5.1 ± 2.9 (91.6)
$f_{23/2} \pm s (f_{23/2})$ [NC (%)]	2.5 ± 0.9 (99.5)
$Y_{13} \pm s (Y_{13})$ [NC (%)]	32.00 ± 0.02 (100)
$Y_{23} \pm s (Y_{23})$ [NC (%)]	31.71 ± 0.05 (100)
$f_{123/1} \pm s (f_{123/1})$ [NC (%)]	0.01 ± 2.16 (0.4)
$Y_{123} \pm s (Y_{123})$ [NC (%)]	-4.6 ± 7058.4 (0.1)
r^2	0.967
S_{ajuste}	0.023
F	189
N	75

De notar que introdução do termo $f_{23/2}$ em vez do termo $f_{23/1}$ que surge na equação VII.53, serve unicamente para facilitar a comparação com os termos binários presentes na tabela VII.13. Como já foi demonstrado, o termo $f_{23/2}$ pode ser transformado em $f_{23/1}$ multiplicando-o pelo parâmetro $f_{2/1}$ (vd. equação VII.48)

Tabela VII.23: Parâmetros de ajuste para o 4-nitrofenol sem os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 2$)
$Y_1 \pm \sigma (Y_1)$ [NC (%)]	32.10 ± 0.02 (100)
$Y_2 \pm \sigma (Y_2)$ [NC (%)]	32.01 ± 0.01 (100)
$Y_3 \pm \sigma (Y_3)$ [NC (%)]	32.55 ± 0.02 (100)
$f_{2/1} \pm \sigma (f_{2/1})$ [NC (%)]	1.3 ± 0.6 (95.2)
$f_{3/1} \pm \sigma (f_{3/1})$ [NC (%)]	0.9 ± 0.4 (94.7)
$f_{13/1} \pm \sigma (f_{13/1})$ [NC (%)]	6.1 ± 3.6 (90.2)
$f_{23/2} \pm \sigma (f_{23/2})$ [NC (%)]	2.6 ± 0.8 (99.4)
$Y_{13} \pm \sigma (Y_{13})$ [NC (%)]	31.98 ± 0.02 (100)
$Y_{23} \pm \sigma (Y_{23})$ [NC (%)]	31.70 ± 0.05 (100)
r^2	0.963
S_{ajuste}	0.024
F	213
N	75

Nos valores dos parâmetros de solvatação que são recalculados recorrendo ao modelo de solvatação “ternário”, existe uma clara diminuição das incertezas associadas a vários dos parâmetros presentes na tabela VII.13. Apesar de alguns dos parâmetros recalculados possuírem ainda incertezas elevadas é possível afirmar que o complexo MeOH-MeCN é o que solvata preferencialmente o 4-nitrofenol, seguido do complexo 1-PrOH-MeCN. A ordem de solvatação do metanol, 1-propanol e acetonitrilo, atendendo às incertezas associadas, é difícil de estabelecer mas pode afirmar-se que a sua capacidade de solvatação relativamente a esta sonda é semelhante, uma vez que os parâmetros são muito próximos da unidade.

Tal como para as restantes sondas, o modelo ternário permitiu estimar para o 4-nitrofenol os valores do número de onda para os solventes puros (que são concordantes com os valores previstos pelo modelo de solvatação para as misturas binárias) e da aplicação da equação VII.53 e dos parâmetros da tabela VII.23 permitiu obter uma superfície que descreve o comportamento do número de onda desta sonda na mistura considerada (vd. figura VII.64).

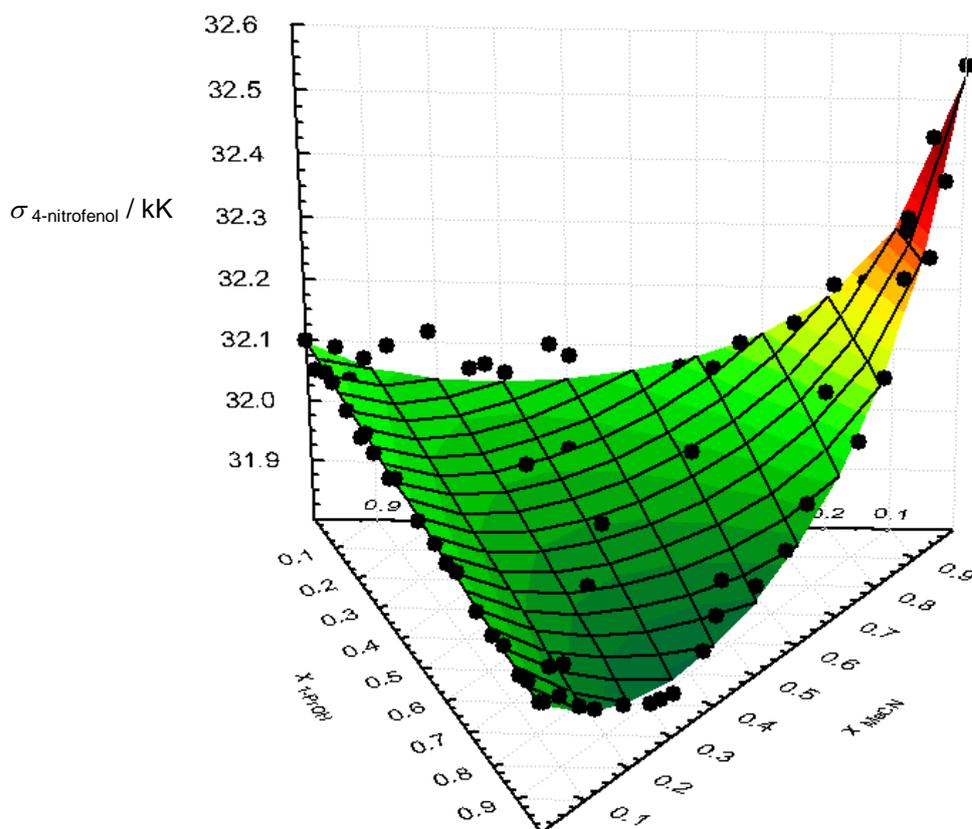


Figura VII.64: Variação do número de onda do 4-nitrofenol a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.

VII.1.2.1.2.6. Betaína (30) a 25.0 °C

A betaína a 25.0 °C patenteia um comportamento nas fracções molares ternárias em ambas as misturas que só é possível explicar admitindo uma interação entre os três componentes da mistura e a sonda. Embora as incertezas associadas sejam maiores na mistura **MeOH/Formamida/MeCN** (tabela VII.24), ambos os complexos ternários têm significado estatístico.

Apesar da inexistência de sinergismo nas misturas ternárias²⁷ para a betaína (30) em qualquer das fracções molares ternárias, a descrição dos valores experimentais só é possível se na equação VII.53 se considerar a influência ternária traduzida por Y_{123} e $f_{123/1}$, o que corresponde à aceitação da presença de um complexo ternário em ambos os casos.

²⁷ Entende-se por sinergismo nas misturas ternárias, valores de número de onda acima (ou abaixo) do valor mais alto (ou mais baixo) observado nas fracções binárias ou nos solventes puros.

Tabela VII.24: Parâmetros de ajuste para a betaína (30) com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 2$)	MeOH/Formamida/MeCN ($m = 2$)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	19.40 \pm 0.02 (100)	19.40 \pm 0.03 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	17.70 \pm 0.02 (100)	19.50 \pm 0.02 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	16.02 \pm 0.03 (100)	16.03 \pm 0.04 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	1.20 \pm 0.06 (100)	1.6 \pm 0.8 (95.4)
$f_{12/1} \pm s (f_{12/1})$ [NC (%)]	---	3.9 \pm 2.7 (83.7)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	0.30 \pm 0.03 (100)	0.2 \pm 0.1 (94.7)
$f_{13/1} \pm s (f_{13/1})$ [NC (%)]	5.4 \pm 0.6 (100)	4.1 \pm 2.1 (93.8)
$f_{23/2} \pm s (f_{23/2})$ [NC (%)]	5.8 \pm 0.7 (100)	----
$Y_{12} \pm s (Y_{12})$ [NC (%)]	---	19.9 \pm 0.1 (100)
$Y_{13} \pm s (Y_{13})$ [NC (%)]	19.53 \pm 0.02 (100)	19.54 \pm 0.03 (100)
$Y_{23} \pm s (Y_{23})$ [NC (%)]	18.43 \pm 0.02 (100)	---
$f_{123/1} \pm s (f_{123/1})$ [NC (%)]	2.8 \pm 0.9 (100)	2.5 \pm 1.4 (92.5)
$Y_{123} \pm s (Y_{123})$ [NC (%)]	19.4 \pm 0.2 (100)	19.0 \pm 0.4 (100)
r^2	0.998	0.995
S_{ajuste}	0.032	0.040
F	2613	849
N	76	56

É interessante avaliar aqui porque é que a betaína (30) é a única, de entre todas as sondas, a apresentar contribuições ternárias com significado estatístico e portanto com influência no valor final dos números de onda medidos. Esta situação pode ser explicada possivelmente pelo facto da betaína (30), sendo uma molécula maior e com maior separação de cargas, poder ser mais sensível a um maior conjunto de interações com estes solventes e, principalmente, por esta sonda apresentar maior variabilidade na propriedade medida que qualquer uma das outras sondas testadas. Desta forma a dificuldade pode não residir para as outras sondas numa não influência de uma possível contribuição ternária mas na falta de sensibilidade dessas sondas para o mostrar, especialmente se esse efeito for quase negligenciável.

A solvatação preferencial nas duas misturas ternárias segue a mesma ordem: “complexos binários” > “complexos ternários” > solventes puros, com MeOH > MeCN. Assim sendo no caso da mistura **MeOH/1-PrOH/MeCN** a sequência é: complexo 1-PrOH-MeCN > complexo MeOH-MeCN > complexo MeOH-1-PrOH-MeCN > 1-PrOH > MeOH > MeCN. Na mistura **MeOH/Formamida/MeCN** a ordem de solvatação

preferencial vem: complexo MeOH-MeCN \cong complexo MeOH-Formamida > complexo MeOH-Formamida-MeCN > Formamida > MeOH > MeCN. Quando se comparam os parâmetros de solvatação obtidos por via do modelo binário (vd. tabela VII.14) e por via do modelo ternário (vd. tabela VII.24) verifica-se uma total concordância entre as ordens de solvatação previstas por ambos, tendo em conta as incertezas associadas. Também é notória uma diminuição da incerteza em alguns dos parâmetros de solvatação preferencial usando o modelo ternário que é mais discriminativo. Por outro lado, os números de onda dos solventes puros são reproduzidos com grande exactidão e são igualmente equivalentes nos dois ajustes (binários ou ternários).

Finalmente e utilizando os termos da tabela VII.24 é possível através da equação Eq.VII.53 produzir uma superfície tridimensional como a representada nas figuras VII.65 e VII.66 que se ajusta bem aos números de onda experimentais.

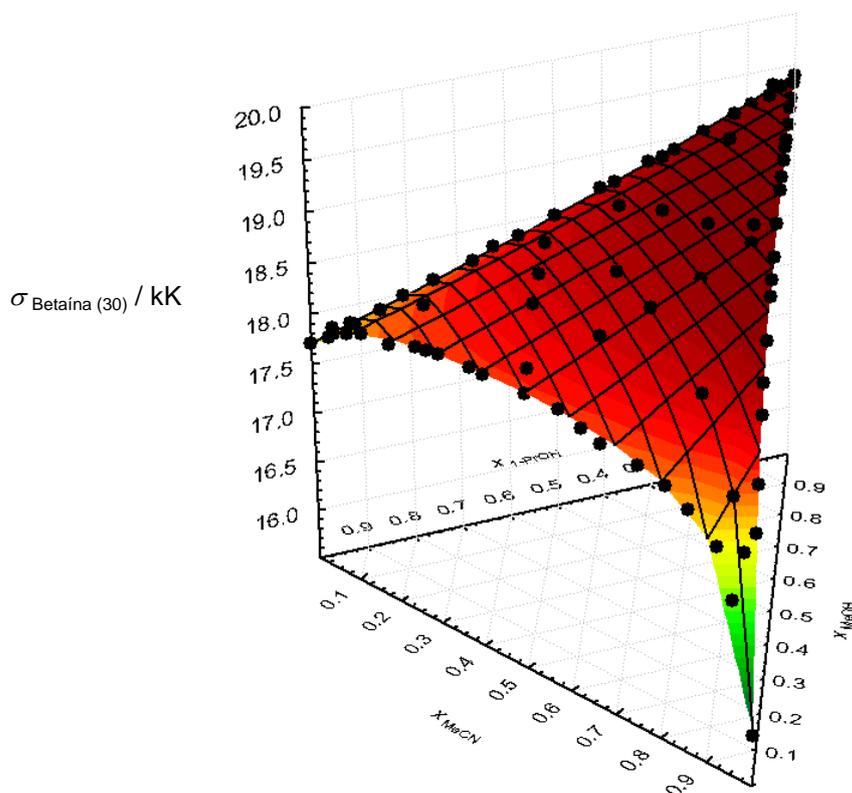


Figura VII.65: Variação do número de onda da betaína (30) a 25,0 °C em função da fração molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.

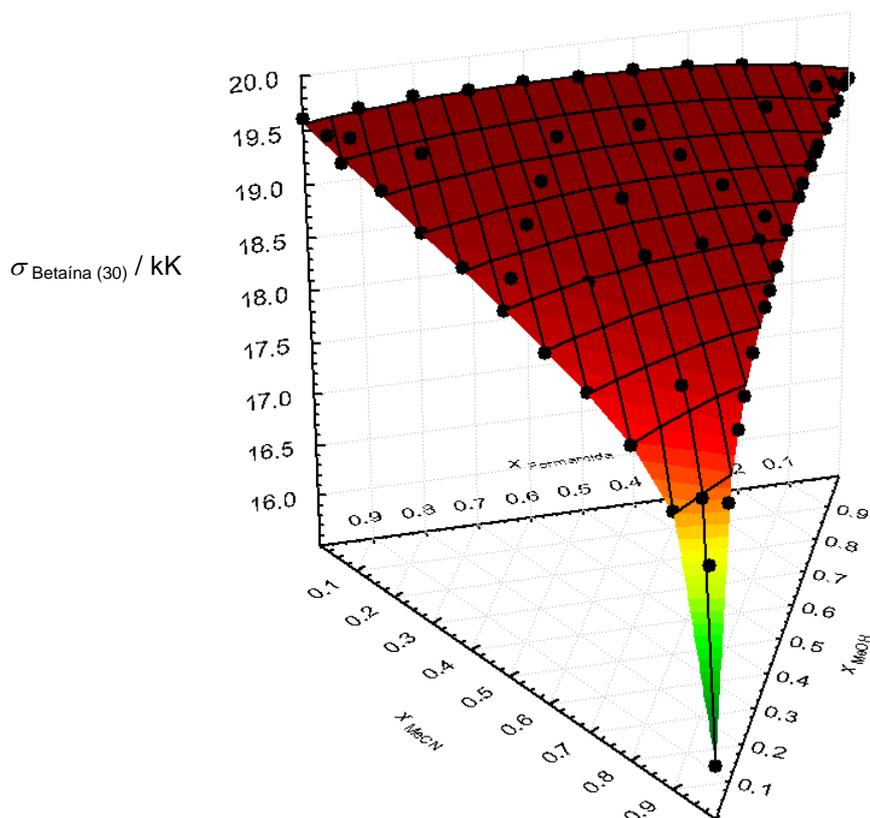


Figura VII.66: Variação do número de onda da betaína (30) a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN.

VII.1.2.1.2.7. Betaína (30) a 50.0 °C

No caso da betaína (30) a 50.0 °C, o comportamento das fracções molares ternárias para a mistura **MeOH/1-PrOH/MeCN** é explicado apenas pelas contribuições binárias (vd. tabelas VII.25 e VII.26), dada a ausência de significado estatístico do parâmetro $f_{123/1}$. Este esbatimento da importância do “complexo” ternário deve estar provavelmente ligado ao aumento da temperatura. A agitação molecular, causada pelo aumento da temperatura, tem como principal consequência a quebra de algumas das interações entre a sonda e os solventes e entre os próprios solventes. Pode, assim, especular-se que um eventual “complexo” ternário será mais susceptível de se poder desagregar dada a sua natureza potencialmente mais instável.

Tabela VII.25: Parâmetros de ajuste para a betaina (30) com os termos relativos à contribuição ternária, a 50.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 2$)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	19.11 \pm 0.02 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	17.33 \pm 0.03 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	15.89 \pm 0.05 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	1.03 \pm 0.07 (100)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	0.7 \pm 0.1 (100)
$f_{13/1} \pm s (f_{13/1})$ [NC (%)]	8.6 \pm 1.4 (100)
$f_{23/2} \pm s (f_{23/2})$ [NC (%)]	9.3 \pm 1.7 (100)
$Y_{13} \pm s (Y_{13})$ [NC (%)]	19.21 \pm 0.02 (100)
$Y_{23} \pm s (Y_{23})$ [NC (%)]	18.05 \pm 0.03 (100)
$f_{123/1} \pm s (f_{123/1})$ [NC (%)]	-0.6 \pm 1.3 (38)
$Y_{123} \pm s (Y_{123})$ [NC (%)]	17.3 \pm 2.6 (100)
r^2	0.996
$S_{ajust.}$	0.045
F	1558
N	79

Tabela VII.26: Parâmetros de ajuste para a betaina (30) sem os termos relativos à contribuição ternária, a 50.0 °C.

	MeOH/1-PrOH/MeCN ($m = 2$)
$Y_1 \pm s (Y_1)$ [NC (%)]	19.11 \pm 0.02 (100)
$Y_2 \pm s (Y_2)$ [NC (%)]	17.33 \pm 0.03 (100)
$Y_3 \pm s (Y_3)$ [NC (%)]	15.90 \pm 0.05 (100)
$f_{2/1} \pm s (f_{2/1})$ [NC (%)]	1.02 \pm 0.07 (100)
$f_{3/1} \pm s (f_{3/1})$ [NC (%)]	0.7 \pm 0.1 (100)
$f_{13/1} \pm s (f_{13/1})$ [NC (%)]	8.8 \pm 1.4 (100)
$f_{23/2} \pm s (f_{23/2})$ [NC (%)]	9.0 \pm 1.6 (100)
$Y_{13} \pm s (Y_{13})$ [NC (%)]	19.22 \pm 0.02 (100)
$Y_{23} \pm s (Y_{23})$ [NC (%)]	18.07 \pm 0.03 (100)
r^2	0.996
S_{ajuste}	0.046
F	1955
N	79

Também a 50.0 °C os parâmetros de solvatação obtidos por via do modelo binário (*vd.* tabela VII.15) e do modelo ternário (*vd.* tabela VII.26) levam a ordens de solvatação preferencial semelhantes tendo em conta as incertezas associadas, mas aqui ainda é mais clara a diminuição da incerteza em alguns dos parâmetros de solvatação preferencial quando se passa para o modelo ternário. Os parâmetros de solvatação agora recalculados permitem assim estabelecer a seguinte ordem de solvatação preferencial: complexo 1-PrOH-MeCN > complexo MeOH-MeCN > 1-PrOH \cong MeOH > MeCN.

A diferença entre a magnitude dos parâmetros de solvatação a 25.0 e 50.0 °C está ligada à susceptibilidade de cada uma das interações consideradas ao efeito de temperatura.

Finalmente, e tal como para as restantes sondas, foi também possível desenhar uma superfície utilizando os parâmetros da tabela VII.26, conforme representado na figura VII.67.

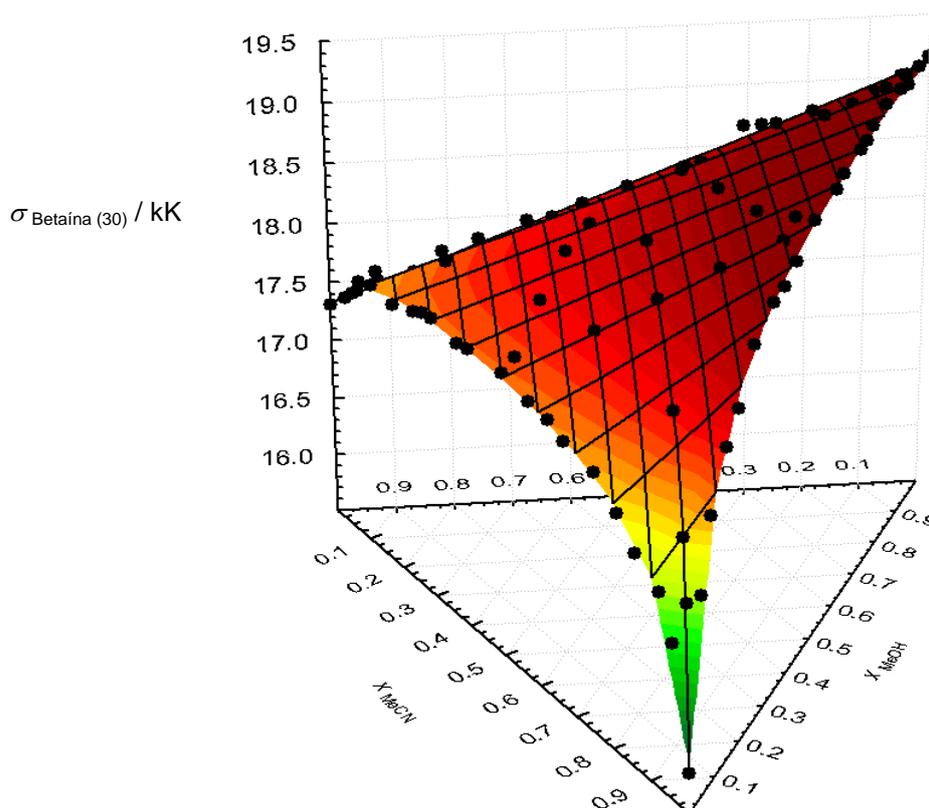


Figura VII.67: Variação do número de onda da betaína (30) a 50.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.

É importante referir que toda a análise anterior se baseia no conceito de solvatação preferencial, fenómeno que pode ser explicado por duas contribuições principais [97-98]:

(I) uma devida ao “enriquecimento dieléctrico”, ou seja, ao enriquecimento da esfera de solvatação de um soluto/sonda pela presença de um ou mais solventes, e relacionada com as interacções dipolo-dipolo que se estabelecem entre esse soluto/sonda e o(s) solvente(s);

(II) e outra devida às interacções específicas que se estabelecem entre o(s) solvente(s) e o soluto/sonda.

É no entanto justo afirmar que existem autores como Catalán que contestam o conceito de solvatação preferencial, afirmando que os desvios à idealidade se devem simplesmente às interacções de natureza específica entre solventes [80].

Este conceito é no entanto controverso, visto que sugere que todo e qualquer desvio à idealidade em misturas implica uma interacção solvente-solvente de natureza específica e que toda a mistura é um “contínuo”, não havendo espaço para a variação das propriedades físicas e químicas da mistura em resultado da presença da sonda, ou seja, não havendo espaço para a formação da denominada região cibotática. Em última análise, significa também que em misturas em que um dos componentes não tem qualquer capacidade para realizar interacções específicas com o outro componente (por exemplo, benzeno ou hexano) não deveria ocorrer qualquer solvatação preferencial, o que não é comprovado, por exemplo, por resultados experimentais de Bosch *et al.* [67].

Acresce que esta posição é também contestada através de inúmeros estudos de natureza experimental baseados em dados termodinâmicos [99], medidas de IV [100-101], RMN [102-103] e UV-Vis [65, 104-106], mas também através de métodos teóricos que incluem métodos de dinâmica molecular [107-109] e de Monte Carlo [110].

VII.1.2.2. *Parâmetros microscópicos de solvente*

Os desvios solvatocrómicos das sondas utilizadas neste trabalho permitiram a determinação dos parâmetros de Kamlet e Taft, α , β e π^* que já foram anteriormente detalhados (*vd.* Cap. II). É conveniente referir que a utilização de um conjunto de cinco sondas diferentes, como foi feito neste trabalho, é uma metodologia já amplamente empregue por outros autores. Na prática ela significa que existem duas sondas cujo comportamento solvatocrómico deveria em princípio, reflectir o mesmo tipo de

interacções [69, 111-112]. Elas são o 4-nitroanisole e a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina (para a medida de π^*) e o 4-nitrofenol e a 4-nitroanilina (em combinação com os homomorfos respectivos, para a medida de β). Em relação a parâmetro α como já foi dito ele é medido unicamente com o uso da betaína (30) por comparação solvatocrômica com as sondas de π^* . Quando se relacionam os números de onda destes dois pares de sondas verifica-se que no par 4-nitroanisole/*N,N*-dimetil-4-nitroanilina existe uma correlação muito forte entre eles podendo quase afirmar-se que a utilização de qualquer uma destas sondas é indiferente no contexto dos solventes e misturas estudadas no presente trabalho (vd. figura VII.68). No caso do par 4-nitrofenol/4-nitroanilina, apesar de haver uma evidente correlação entre os números de onda das duas sondas, é facilmente perceptível que essa correlação é significativamente menor, o que é uma evidência da diferença entre o carácter doador das duas sondas: uma doação por grupo $-OH$ no caso do 4-nitrofenol e outra por grupo $-NH$ no caso da 4-nitroanilina (figura VII.69). Este fenómeno foi já anteriormente explicado por Laurence e Nicolet [113].

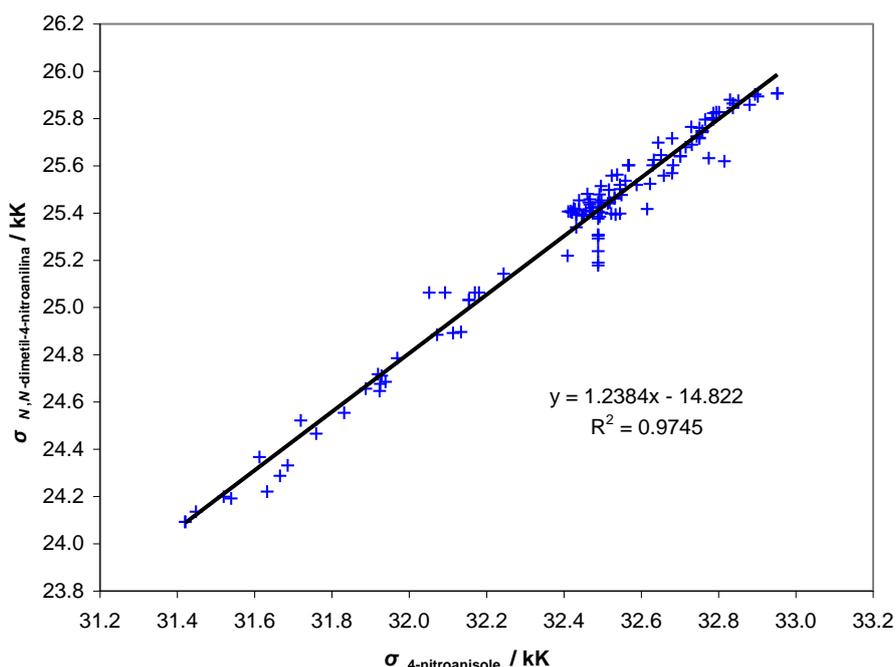


Figura VII.68: Comparação entre os números de onda das sondas *N,N*-dimetil-4-nitroanilina e 4-nitroanisole, a 25,0 °C, para os solventes estudados no presente trabalho.

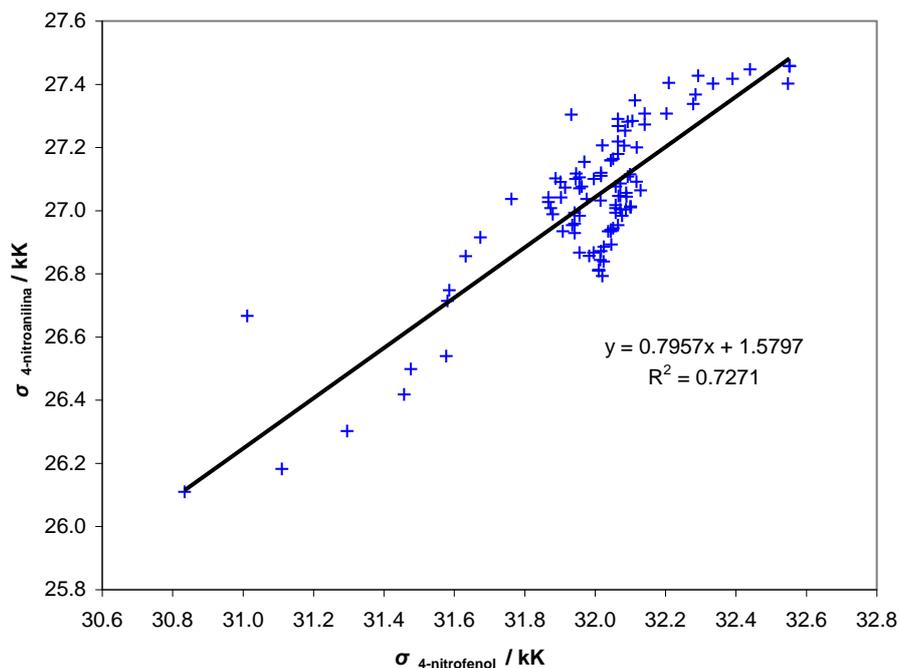


Figura VII.69: Comparação entre os números de onda das sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol, a 25.0 °C, para os solventes estudados no presente trabalho.

Antes de se começar a analisar em pormenor cada um dos parâmetros microscópicos, convém lembrar que os mesmos estão compilados ao longo do Anexo 2, e distribuídos por várias tabelas em função da mistura analisada: tabelas A.2.6 e A.2.7 (MeOH/MeCN); tabelas A.2.13 e A.2.14 (MeOH/1-PrOH); tabelas A.2.20 e A.2.21 (1-PrOH/MeCN); tabelas A.2.27 e A.2.28 (MeOH/Formamida); tabelas A.2.34 e A.2.35 (Formamida/MeCN); tabelas A.2.41 e A.2.42 (MeOH/1-PrOH/MeCN); e tabelas A.2.48 e A.2.49 (MeOH/Formamida/MeCN).

VII.1.2.2.1. π^*

O parâmetro π^* é, como se viu, uma medida mista de polaridade/polarizabilidade do solvente, ou seja, da acção de todas as interacções intermoleculares possíveis de natureza não específica e da facilidade de distorção da nuvem electrónica dos solventes na presença de um campo eléctrico (como por exemplo a proximidade de um reagente com carga).

A utilização de duas sondas, o 4-nitroanisole e a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina permitiu construir duas escalas de π^* , cada uma baseada num destes indicadores e representadas respectivamente por π^*_{OMe} e $\pi^*_{\text{NMe}_2}$. A determinação deste parâmetro, tal como já foi discutido anteriormente, é realizada por determinação do número de

onda relativo à energia de transição máxima das sondas supracitadas, sendo depois a escala normalizada com dois solventes: num extremo o ciclohexano, incapaz de realizar qualquer tipo de interações específicas e com a mais baixa capacidade de sofrer distorção da nuvem electrónica e no outro extremo o dimetilsulfóxido, para o qual se considera $\pi^* = 1$.

Esta metodologia foi primeiro proposta por Kamlet e Taft [114], sendo posteriormente alvo de reavaliação por parte de Laurence e Nicolet [115-116], que propõem as relações já mencionadas no capítulo da polaridade (Cap. II), equações II.5 e II.6.

Quando se analisa as equações II.5 e II.6, verifica-se que cada uma delas depende em exclusivo do número de onda de uma única sonda. Assim sendo, a análise destas escalas ou do número de onda das sondas é equivalente (embora de sentido inverso, dado o sinal do denominador nas referidas expressões). Ainda assim, a análise para as várias misturas binárias do comportamento do parâmetro π^* , baseado na sonda 4-nitroanisol (π^*_{OMe}) - figura VII.70 - revela o seguinte: a mistura **MeOH/1-PrOH** tem um comportamento próximo da idealidade, com os desvios (positivos) mais significativos ocorrendo para as fracções molares mais ricas em 1-propanol ($x_{1-\text{PrOH}} > 0.8$); a mistura **MeOH/MeCN** tem um maior desvio (positivo) à idealidade para fracções molares intermédias ($\cong 0.5$), observando-se ainda desvios negativos próximos dos componentes puros; a mistura **MeOH/Formamida** apresenta desvios positivos à idealidade da mesma ordem de grandeza que a mistura MeOH/MeCN, não mostrando contudo quaisquer desvios negativos; a mistura **Formamida/MeCN** revela desvios negativos à idealidade e a mistura **1-PrOH/MeCN** apresenta um forte desvio positivo, particularmente visível em fracções molares próximas de 0.2 em acetonitrilo.

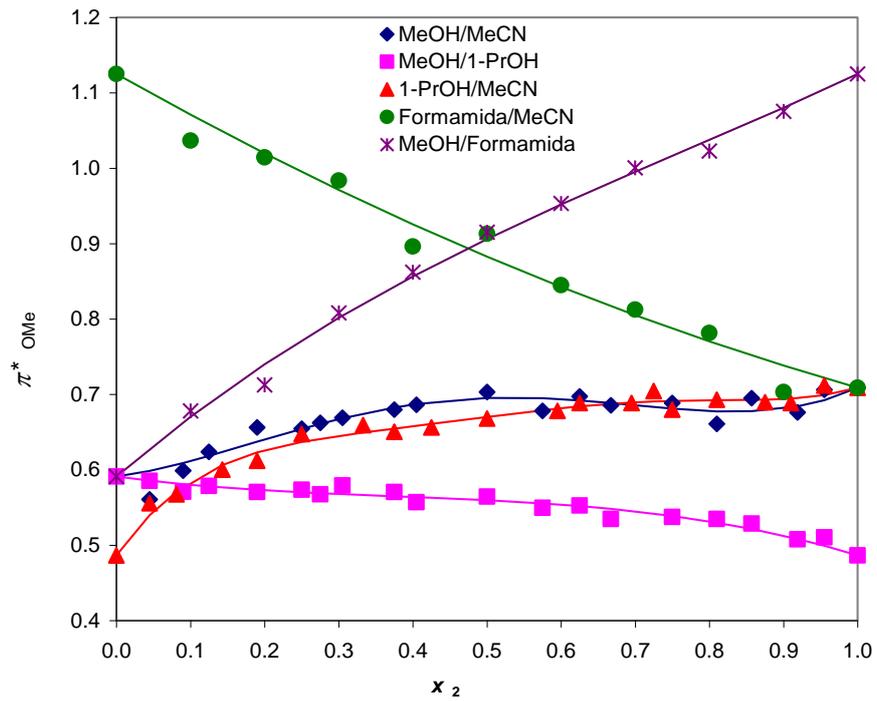


Figura VII.70: Variação do parâmetro π^*_{OMe} em função da fração molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.

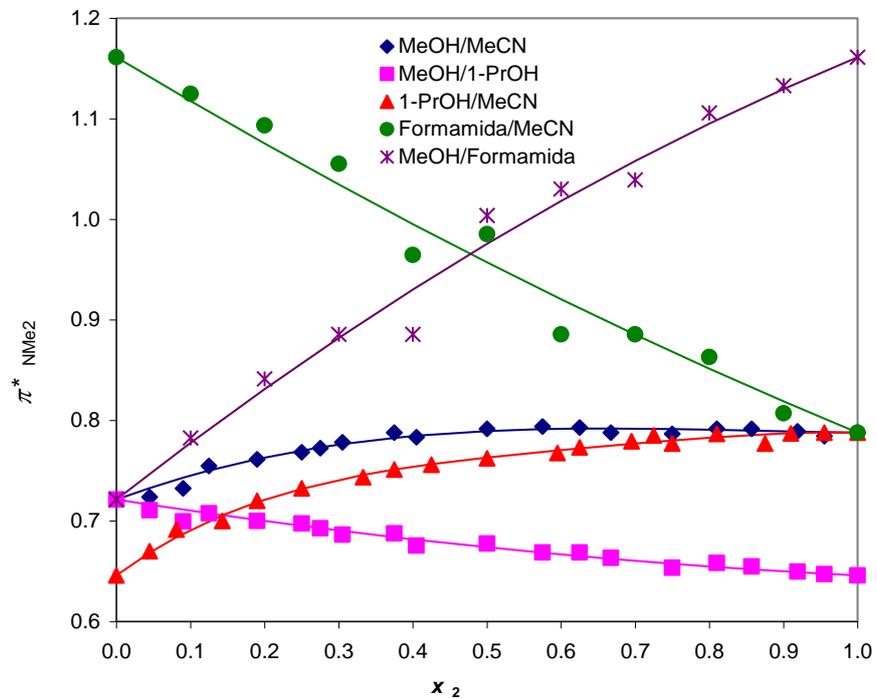


Figura VII.71: Variação do parâmetro π^*_{NMe2} em função da fração molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.

A análise do comportamento do parâmetro π^* baseado na sonda *N,N*-dimetil-4-nitroanilina ($\pi^*_{\text{NMe}_2}$), é muito semelhante ao evidenciado pela sonda anterior, o que não é de estranhar dada a correlação entre as duas sondas para a qual já se chamou a atenção. A análise do gráfico da figura VII.71 relativo às misturas binárias mostra que: a mistura **MeOH/1-PrOH** tem um comportamento quase ideal, sendo o pequeno desvio à idealidade negativo; as misturas **MeOH/MeCN** e **MeOH/Formamida** apresentam um desvio positivo à idealidade como na sonda anterior, e também maior para frações molares intermédias; a mistura **1-PrOH/MeCN** apresenta de novo um forte desvio positivo à idealidade, neste caso em frações molares próximas de 0.3 em acetonitrilo; a mistura **Formamida/MeCN** apresenta também para esta sonda ligeiros desvios negativos à idealidade mas simultaneamente é a que revela maior dispersão em relação à curva de tendência.

Pelo facto de haver uma elevada correlação entre os números de onda das duas sondas e também porque os números de onda das frações molares ternárias já foram apresentados para cada uma delas, optou-se por mostrar para as misturas ternárias apenas os valores de $\pi^*_{\text{médio}}$, obtidos pela média aritmética dos valores de $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e π^*_{OMe} . Esses valores médios estão representados nas figuras VII.72 e VII.73.

A análise das misturas ternárias mostra que quer na mistura **MeOH/1-PrOH/MeCN** quer na mistura **MeOH/Formamida/MeCN** existem de facto desvios à idealidade para estas frações, que podem, porém, em grande medida ser explicados pelas contribuições binárias.

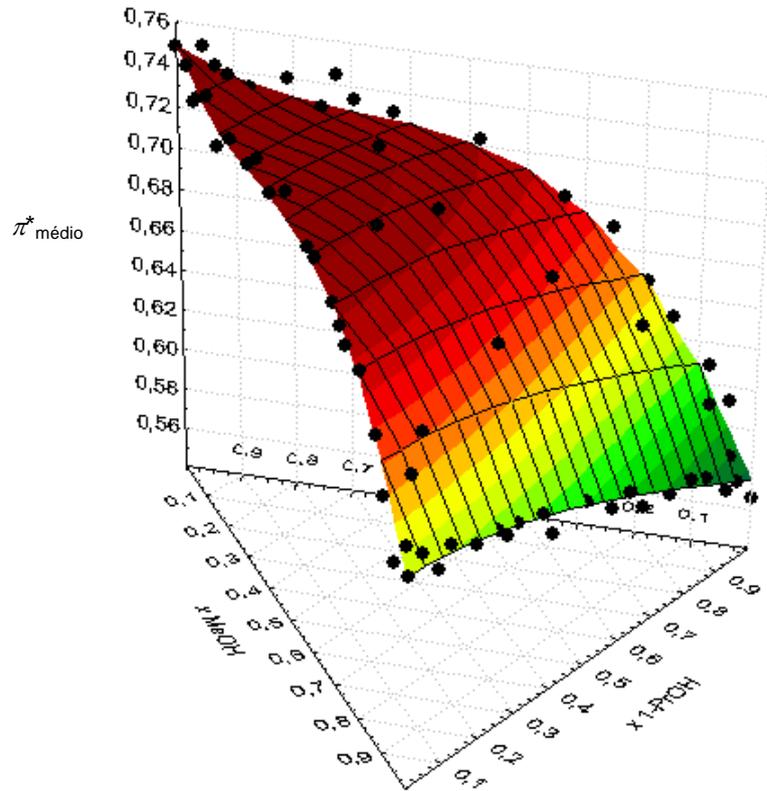


Figura VII.72: Variação do parâmetro $\pi^*_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

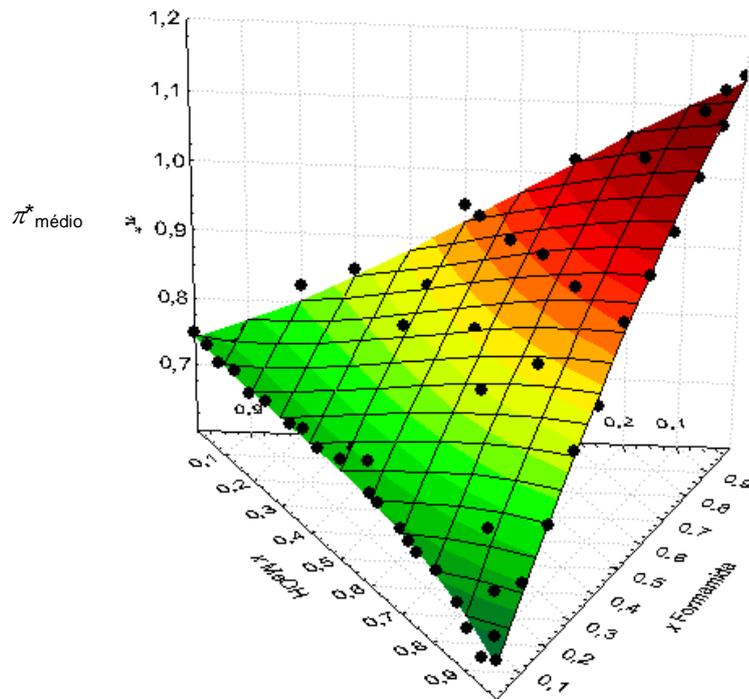


Figura VII.73: Variação do parâmetro $\pi^*_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

VII.1.2.2.2. β

A determinação do parâmetro de basicidade anteriormente descrito, β (vd. Cap. II), foi feita com base nos pressupostos inicialmente enunciados por Kamlet e Taft e no seu método de comparação solvatocrômica [117]. Esta escala foi anos mais tarde novamente re-examinada e em parte re-desenhada por Laurence e Nicolet [113, 115]. Os pares recomendados para a determinação dos valores de β seleccionados para a linha de referência (vd. figura II.9) são o 4-nitroanisole e o 4-nitrofenol (capacidade doadora via grupo -OH) e a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina e a 4-nitroanilina (capacidade doadora via grupo -NH). Foi com base nas relações já indicadas no capítulo II (equações II.14 e II.15) propostas por Laurence e Nicolet, que estes dois parâmetros, β_{OH} e β_{NH_2} , foram determinados neste trabalho. Neste caso a relação entre o parâmetro β e os números de onda das sondas individuais é mais ténue do que para π^* , uma vez que β depende de mais do que uma sonda.

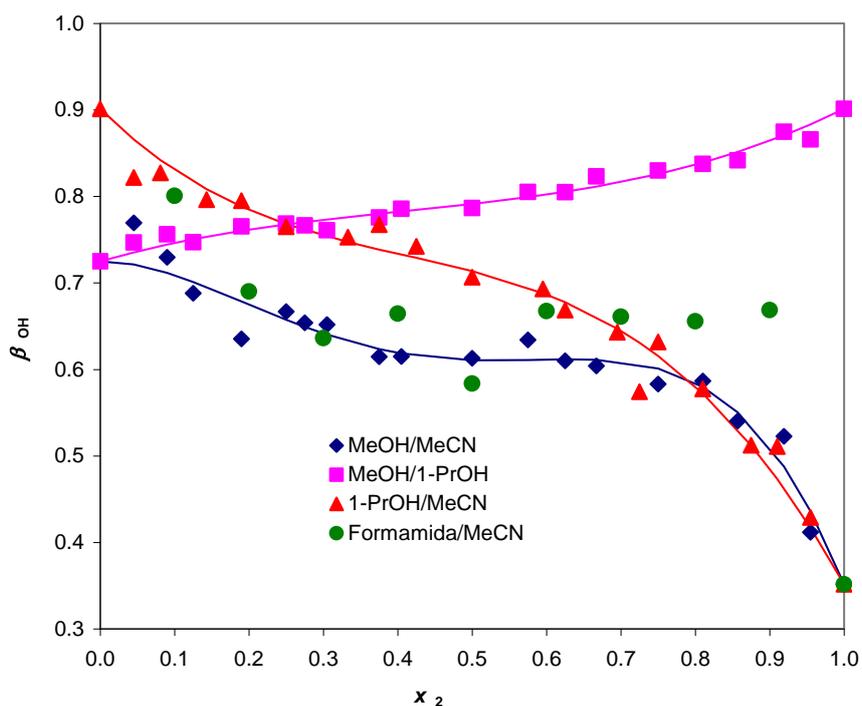


Figura VII.74: Variação do parâmetro β_{OH} em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.

A análise para as misturas binárias do comportamento do parâmetro β baseado nas sondas 4-nitrofenol / 4-nitroanisole (β_{OH}), (vd. figura VII.74) revela que: a mistura **MeOH/1-PrOH** tem um comportamento ideal até uma fracção molar de 1-PrOH de cerca de 0.4, a partir da qual começa a haver um ligeiro desvio negativo; as misturas **MeOH/MeCN** e **1-PrOH/MeCN** apresentam claros desvios positivos à idealidade,

ocorrendo o máximo desses desvios para frações molares entre 0.6 e 0.8 de MeCN. De referir que na mistura **Formamida/MeCN** se optou por representar apenas os pontos experimentais (sem linha de tendência) devido à grande dispersão observada e ao reduzido número de valores para regiões ricas em formamida (vd. VII.1.2.1.1.4.). A mistura **MeOH/Formamida** não está representada na figura VII.74 em virtude do desaparecimento do sinal da banda utilizada na determinação do parâmetro β .

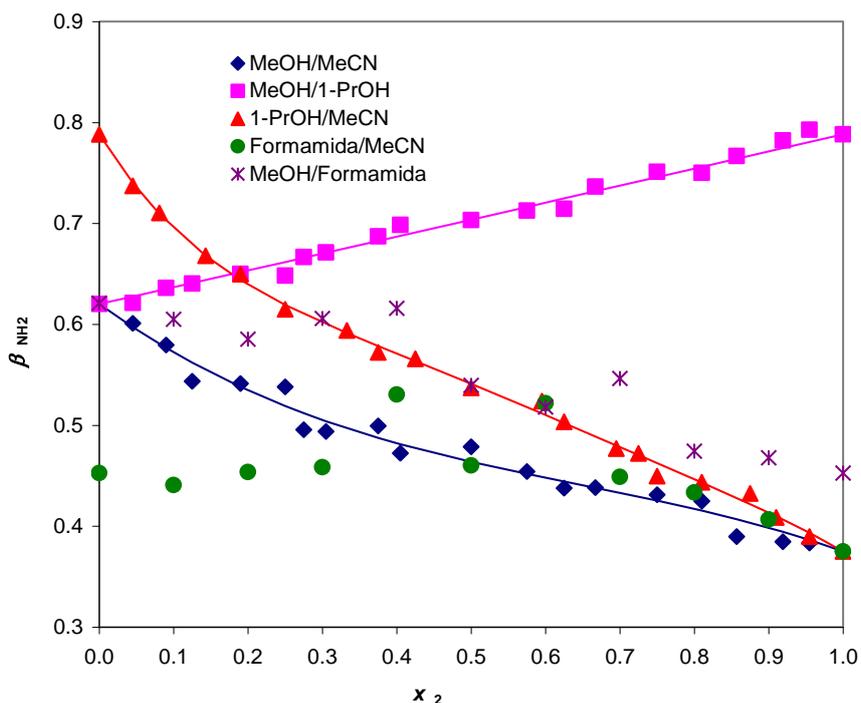


Figura VII.75: Variação do parâmetro β_{NH_2} em função da fração molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.

A análise para as misturas binárias do comportamento do parâmetro β baseado nas sondas 4-nitroanilina / *N,N*-dimetil-4-nitroanilina (β_{NH_2}), (vd. figura VII.75) mostra, por sua vez, o seguinte: a mistura **MeOH/1-PrOH** tem um comportamento ideal; as misturas **MeOH/MeCN** e **1-PrOH/MeCN** apresentam desvios negativos à idealidade, sendo o máximo desses desvios observável para as frações molares 0.25 em acetonitrilo; as misturas **Formamida/MeCN** e **MeOH/Formamida** são misturas que apresentam desvios positivos à idealidade, embora exibam uma elevada dispersão, tendo-se optado por essa razão por não “desenhar” as respectivas linhas de tendência.

Quando se analisam as misturas dos álcoois com acetonitrilo verifica-se que à medida que se aumenta a fração molar do álcool, o carácter “básico” da mistura aumenta rapidamente devido à presença dos grupos –OH dos álcoois.

Mais difícil é a análise do comportamento da mistura **Formamida/MeCN** devido, como se viu, à grande dispersão dos pontos experimentais. No entanto, é também perceptível o aumento do carácter básico pela adição de uma pequena quantidade de formamida ao acetonitrilo, quando a escala se baseia nas sondas 4-nitrofenol/4-nitroanisole, β_{OH} , o mesmo não sucedendo porém quando a escala se refere às sondas 4-nitroanilina/*N,N*-dimetil-4-nitroanilina, β_{NH_2} . A razão deste aumento tem a ver com a presença do grupo amina da formamida.

Tal como para o parâmetro π^* , também para o parâmetro β se fez no caso das misturas ternárias a média aritmética dos valores das duas escalas, β_{NH_2} e β_{OH} . São esses valores que estão representados nos gráficos das figuras VII.76 e VII.77. Refira-se, no entanto, que para algumas fracções molares da mistura **MeOH/Formamida/MeCN**, os valores de β correspondem apenas aos valores relativos à escala β_{NH_2} , uma vez que nem sempre foi possível determinar os correspondentes valores de β_{OH} .

A análise das fracções molares ternárias relativas a estas duas misturas revela que o seu comportamento pode ser maioritariamente explicado pelas contribuições binárias sendo a “componente ternária” claramente residual e estando dentro da incerteza experimental associada em cada zona à respectiva contribuição binária. De referir que na mistura **MeOH/Formamida/MeCN** é visível uma dispersão elevada, dispersão já presente nas fracções binárias envolvendo a formamida.

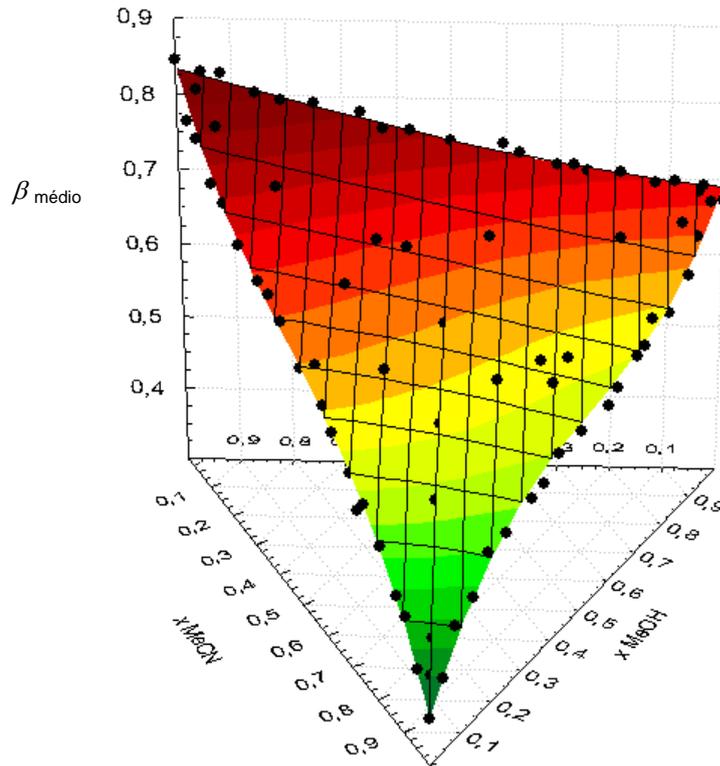


Figura VII.76: Variação do parâmetro $\beta_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-ProOH/MeCN, a 25.0 °C.

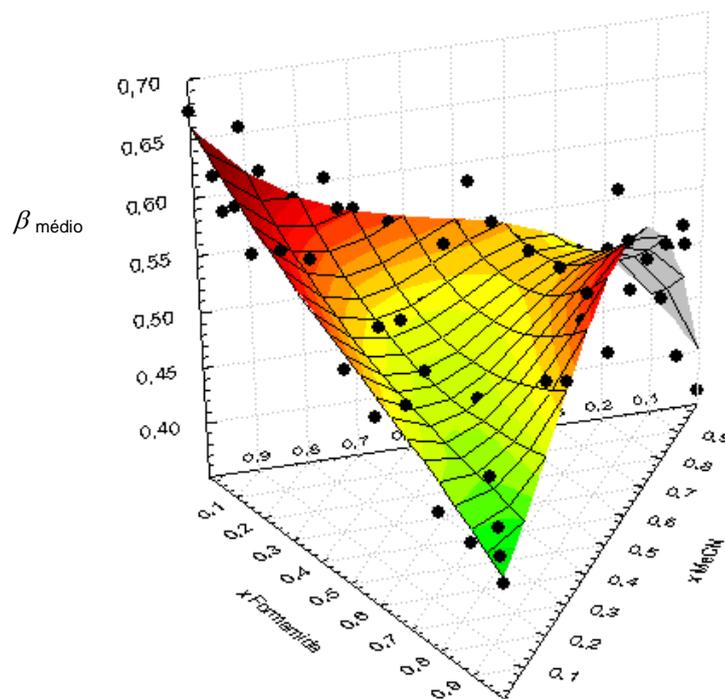


Figura VII.77: Variação do parâmetro $\beta_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

VII.1.2.2.3. α

O cálculo do parâmetro α foi realizado pelo método primeiramente idealizado por Kamlet e Taft, e aplicado mais recentemente por outros autores. A linha de referência é construída utilizando dois pares de sondas, 4-nitroanísolo/betaína (30) e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina/betaína (30), relacionando os número de onda das sondas de acordo com as equações II.21 e II.22 do capítulo II.

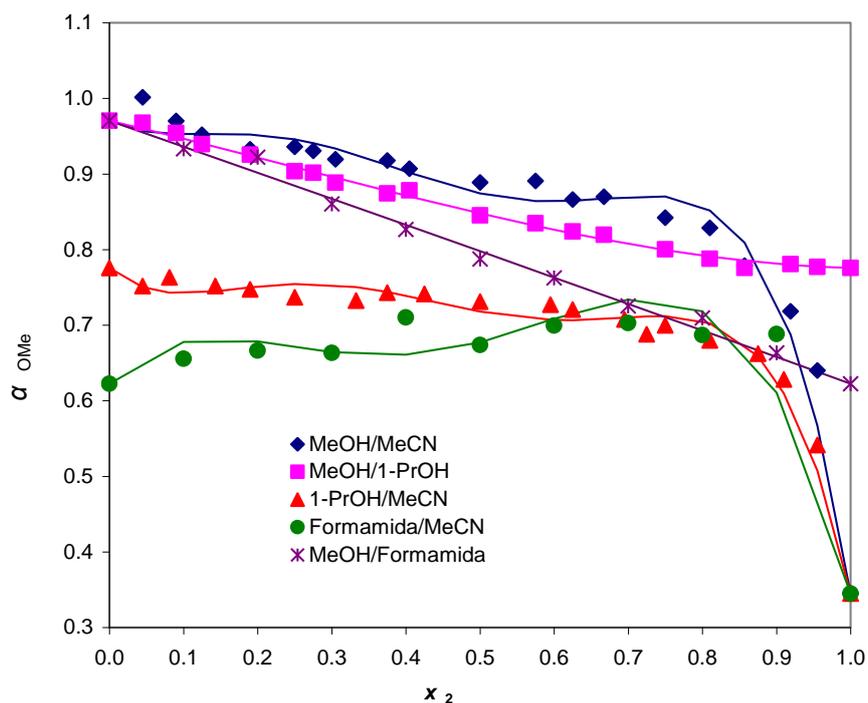


Figura VII.78: Variação do parâmetro α_{OMe} em função da fração molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.

A análise para as misturas binárias do comportamento do parâmetro α baseado nas sondas 4-nitroanísolo / betaína (30) (α_{OMe}), *vd.* figura VII.78, mostra o seguinte: as misturas **MeOH/1-PrOH** e **MeOH/Formamida** têm um comportamento aproximadamente ideal com desvios à idealidade nulos na mistura MeOH/Formamida e ligeiramente negativos para a mistura MeOH/1-PrOH; as misturas **1-PrOH/MeCN**, **Formamida/MeCN** e **MeOH/MeCN** apresentam desvios positivos à idealidade sendo o máximo destes desvios observável para frações molares entre 0.7 e 0.8 em MeCN. Os maiores desvios observam-se para a mistura MeOH/MeCN seguidos da mistura Formamida/MeCN.

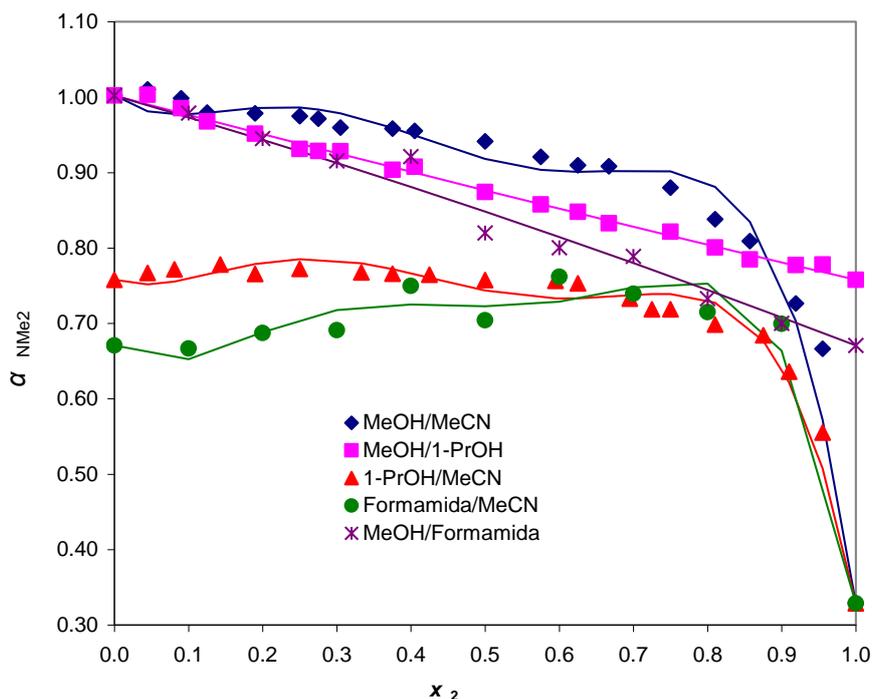


Figura VII.79: Variação do parâmetro α_{NMe_2} em função da fração molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.

A análise para as misturas binárias do comportamento do parâmetro α baseado no par *N,N*-dimetil-4-nitroanilina / betaína (30) (α_{NMe_2}), *vd.* figura VII.79, revela o seguinte: as misturas **MeOH/1-PrOH** e **MeOH/Formamida** têm de novo um comportamento aproximadamente ideal com desvios à idealidade quase nulos; as misturas **1-PrOH/MeCN**, **Formamida/MeCN** e **MeOH/MeCN** apresentam, tal como no caso anterior, desvios positivos à idealidade, sendo o máximo destes desvios observável para frações molares entre 0.7 e 0.8 em MeCN. Os maiores desvios observam-se para a mistura MeOH/MeCN seguidos da mistura Formamida/MeCN, tal como observado para a escala α_{OMe} .

O mais interessante da análise do parâmetro α é revelado nas misturas com acetonitrilo em que a adição de pequenas frações dos outros componentes faz com que a acidez aumente bruscamente.

Tal como anteriormente, optou-se por representar para as duas misturas ternárias o valor médio das duas escalas, α_{NMe_2} e α_{OMe} (*vd.* figuras VII.80 e 81). As figuras mostram que as duas escalas estão muito correlacionadas, como aliás seria de esperar pelo facto das sondas em que diferem estarem também elas próprias muito correlacionadas.

A análise das frações molares ternárias relativas a estas duas misturas mostra que o seu comportamento pode ser maioritariamente explicado pelas contribuições binárias sendo a “componente ternária” também aqui claramente

residual e estando dentro da incerteza experimental associada em cada zona à respectiva mistura binária.

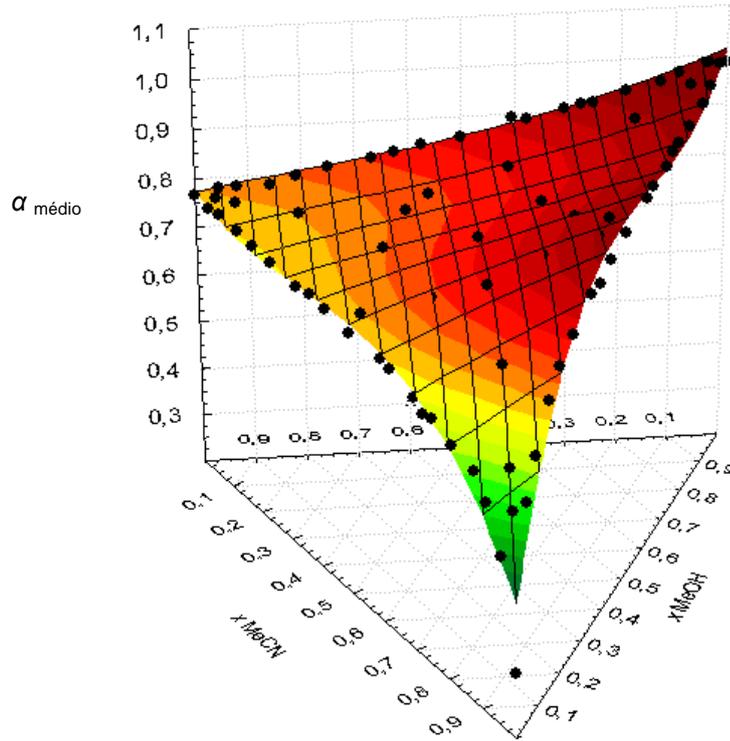


Figura VII.80: Variação do parâmetro $\alpha_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.

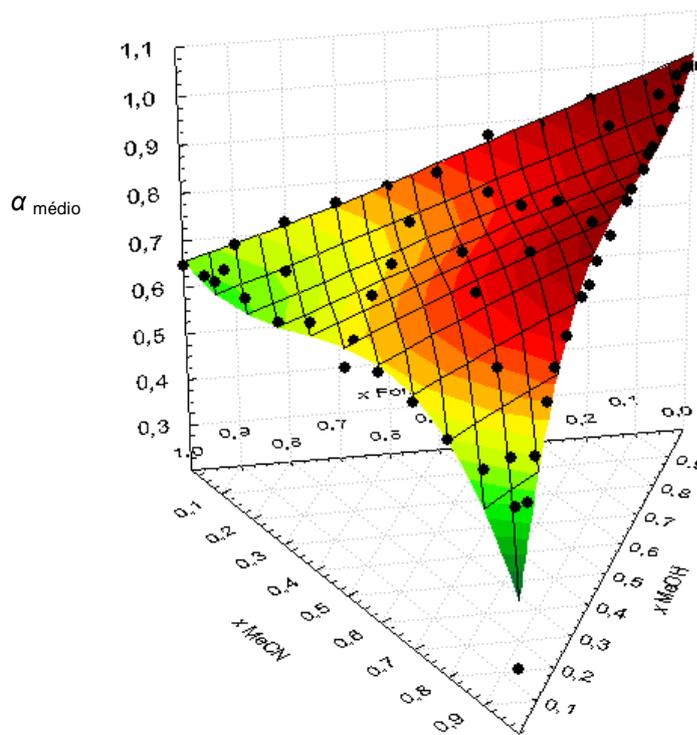


Figura VII.81: Variação do parâmetro $\alpha_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.

Para finalizar este sub-capítulo impõe-se uma justificação, para não se terem aplicado, no contexto deste trabalho, os modelos de solvatação aos parâmetros microscópicos de solvente. A razão é conceptual: se os modelos de solvatação pretendem mimetizar a solvatação de uma determinada molécula-sonda num sistema de solventes, os parâmetros microscópicos de solvente usados, em particular α e β , por reflectirem o comportamento solvatocrómico de mais do que uma sonda, cada uma com características de solvatação próprias, conduziriam a que os parâmetros de solvatação resultantes da aplicação dos modelos tivessem um significado questionável.

VII.1.2.2.4. Resumo da análise dos parâmetros microscópicos de solvente

- O comportamento dos parâmetros α , β , e π^* nas fracções molares ternárias é em grande medida o somatório das contribuições binárias sendo as eventuais contribuições ternárias sempre residuais e estando dentro da ordem da incerteza experimental associada em cada zona à respectiva mistura binária.

- A mistura **MeOH/1-PrOH**, tal como se esperava atendendo à natureza química dos dois componentes, revelou um comportamento próximo da idealidade relativamente a qualquer dos parâmetros determinados, e os desvios à idealidade, quando ocorrem, são normalmente pouco expressivos;

- A adição de acetonitrilo em pequenas quantidades às misturas binárias contendo álcool leva a um aumento do parâmetro π^* acima do expectável em relação a um comportamento ideal, particularmente na mistura 1-PrOH/MeCN. Este reforço da capacidade de solvatação de carga de forma não específica parece assim ocorrer por acção do acetonitrilo, molécula bastante polar e polarizável (vd.VII.1.1.1) ;

- Como foi mostrado atrás (vd. figura VII.68) existe uma elevada correlação entre os números de onda dos indicadores que definem os parâmetros $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e π^*_{OMe} e por essa razão, tal como seria de esperar, o comportamento do parâmetro π^* baseado nas duas sondas é muito similar;

- O mesmo não sucede com as **escalas β_{OH} e β_{NH_2}** , onde apesar de existir uma correlação razoável entre dois dos indicadores que definem estas escalas (vd. Figura VII.69) existem algumas diferenças que se traduzem depois numa diferente variação de β com a composição das misturas nos dois casos. Isto é particularmente notório nas misturas MeOH/MeCN e 1-PrOH/MeCN, com desvios à idealidade em sentido contrário e em fracções molares opostas numa escala e noutra, devido ao diferente carácter básico dos grupos OH e NH₂ dos indicadores. É, por outro lado, também

perceptível na impossibilidade de determinação de β_{OH} nas misturas MeOH/Formamida em virtude do desaparecimento da banda característica do 4-nitrofenol. Nas misturas MeOH/MeCN e 1-PrOH/MeCN, a adição dos álcoois ao acetonitrilo leva a um aumento rápido da basicidade em termos de β_{OH} , como resultado da possibilidade de interacção com o grupo OH da sonda. Da mesma forma a adição de acetonitrilo aos álcoois puros leva a uma diminuição da basicidade, abaixo do que seria esperado de acordo com um comportamento ideal, em consequência da interacção com o grupo NH_2 da sonda;

- As **escalas de acidez** α_{OMe} e α_{NMe_2} não revelam entre si grandes diferenças, sendo de realçar o facto de nas duas escalas as misturas com acetonitrilo mostrarem, em zonas ricas em MeCN, um aumento brusco da acidez com uma pequena adição de qualquer dos outros componentes, 1-propanol, metanol ou formamida. Este tipo de comportamento sugere o seguinte tipo de acção do acetonitrilo: a incorporação do acetonitrilo na mistura destrói parte das ligações solvente-solvente pré-existentes, ficando os co-solventes mais disponíveis para realizar interacções por doação de carga por ligações de hidrogénio com as sondas solvatocrómicas. Esta é a razão pela qual surgem desvios positivos à idealidade no parâmetro α , como já foi referido anteriormente, para zonas ricas em MeCN. No entanto este comportamento, teria como consequência eventual um aumento do volume molar da mistura (acima da linha de idealidade), o que não se verifica em duas delas, *i.e.*, para as misturas MeOH/MeCN e Formamida/MeCN (*vd.* figura VII.14). Isto sugere a possibilidade de estabelecimento de (novas) interacções solvente-solvente de natureza heteromolecular entre o metanol ou a formamida e o próprio MeCN, como aliás já foi discutido no ponto VII.1.1.2. a propósito dos gráficos do V^E para estas misturas.

Comparando os parâmetros solvatocrómicos para os solventes puros obtidos neste trabalho com os valores publicados [2], observamos algumas diferenças (*vd.* tabela VII.27), embora em geral não muito significativas (diferenças $\leq 10\%$). As excepções a esta tendência são os valores de π^* para a formamida e os valores de α e π^* para o acetonitrilo (diferenças $\geq 14\%$). Embora este aspecto não seja decisivo para a análise dos resultados deste trabalho uma vez que se faz um estudo comparativo entre misturas, a explicação para este fenómeno pode residir no facto de, nos solventes estudados, estes parâmetros poderem ter sido obtidos por diferentes sondas e/ou métodos experimentais daqueles que são usados nesta dissertação e/ou os seus valores tabelados poderem estar incorrectos.

Tabela VII.27: Comparação dos parâmetros determinados com base nas misturas estudadas e os valores publicados [2], para os solventes puros.

	Metanol	1-Propanol	Formamida	Acetonitrilo
π^* médio	0.66	0.57	1.14	0.75
π^* literatura	0.60	0.52	0.97	0.66
β médio	0.67	0.84	0.45	0.36
β literatura	0.66	0.90	0.48	0.40
α médio	0.99	0.77	0.65	0.34
α literatura	0.98	0.84	0.71	0.19

VII.2. Efeito de solvente sobre as solvólises estudadas

VII.2.1. Comportamento cinético de *t*-BuBr

Caracterizadas as misturas através de parâmetros macroscópicos e microscópicos, vamos em seguida avaliar de que modo é que o(s) solvente(s) afecta(m) o comportamento cinético das reacções de solvólise de *t*-BuBr nessas misturas (vd. tabelas VI.42, VI.46 e VI.50 a VI.54).

As razões da escolha do 2-bromo-2-metil-propano como principal substrato reactivo já foi discutida no sub-capítulo VI.4. Este substrato mostrou nas várias misturas binárias e ternárias estudadas comportamentos muito distintos, como se pode observar pela análise da variação dos respectivos logaritmos da constante de velocidade com a composição das misturas nos gráficos das figuras VII.82 a VII.84.

A figura VII.82 mostra que, de um modo geral, a constante de velocidade da solvólise de *t*-BuBr, *k*, é maior em Formamida e MeOH.

Em ambas as misturas com formamida, a solvólise é mais rápida em regiões ricas em formamida. No entanto este comportamento não é linear com a variação da composição, detectando-se desvios positivos a essa linearidade para $x_{\text{Formamida}} < 0.8$ ou 0.9 para as misturas **MeOH/Formamida** e **Formamida/MeCN**, respectivamente, sendo esse efeito maior nesta última. Este comportamento sugere que as espécies envolvidas no processo reaccional sejam preferencialmente solvatadas pelo componente mais polar, o que se traduz numa maior estabilização do complexo activado (ele próprio presumivelmente mais polar do que o reagente) e portanto num aumento de *k* face à linha que define a idealidade.

Na mistura **MeOH/1-PrOH** a constante de velocidade diminui com o aumento da presença de 1-PrOH, detectando-se um ligeiro desvio negativo à idealidade, levemente mais acentuado para fracções molares intermédias. Pode assim inferir-se que para esta mistura as espécies reactivas interagem preferencialmente com o

1-PrOH que por ser o componente menos polar explica o desvio negativo de k em relação ao comportamento ideal. A maior disponibilidade do 1-PrOH para o estabelecimento de interações substrato (ou complexo activado)-solvente é coerente com o maior grau de estruturação do MeOH.

Nas misturas dos **álcoois com MeCN** observa-se um comportamento distinto das restantes misturas. Com efeito, em quase todo o intervalo de composições, a constante de velocidade é superior à dos solventes puros, verificando-se assim um evidente comportamento sinérgico positivo. Pode assim conjecturar-se que a estabilização do complexo activado, e portanto o aumento de k , se deve a uma maior afinidade desta espécie para interagir com o complexo álcool-MeCN, mais polar (*vd.* figuras VII.55, VII.70 e VII.71), em detrimento da interacção com cada um dos solventes puros. Em regiões muito ricas em cada um dos álcoois, assiste-se a uma diminuição de k , dado que as fortes interações ROH---ROH estão muito favorecidas face às correspondentes interações ROH---*t*-BuBr e ROH---complexo activado.

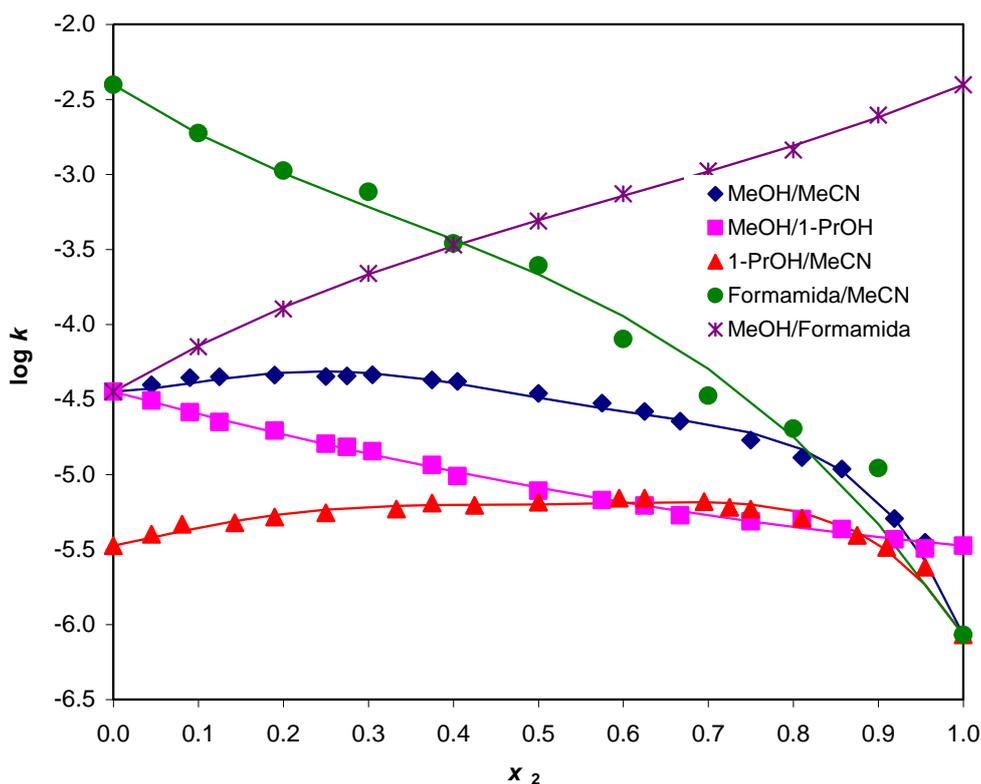


Figura VII.82: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise do *t*-BuBr em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias estudadas, a 25.00 °C.

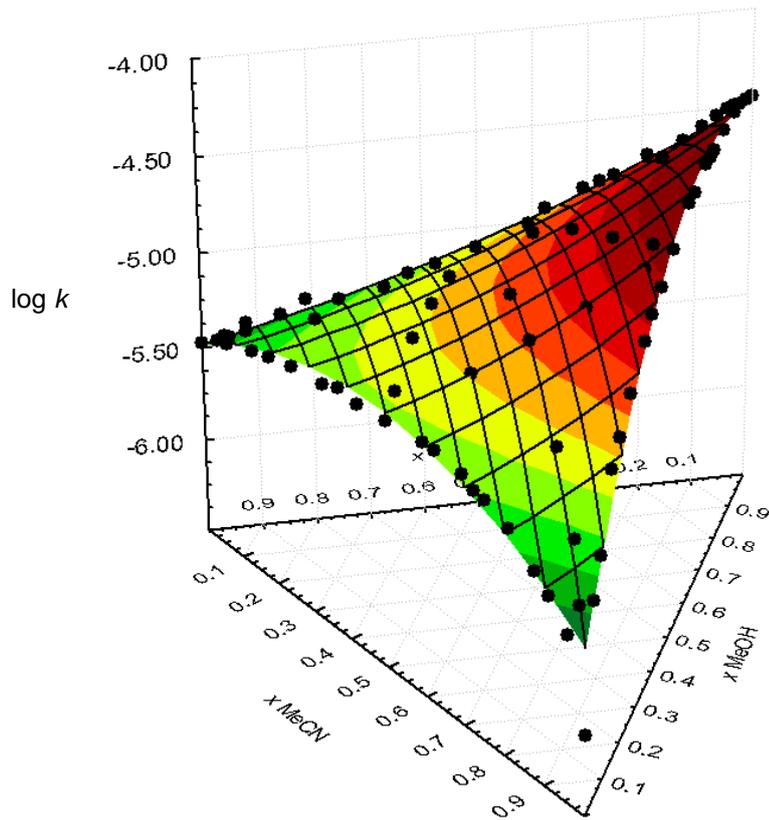


Figura VII.83: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise do t -BuBr em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-ProH/MeCN, a 25.00 °C.

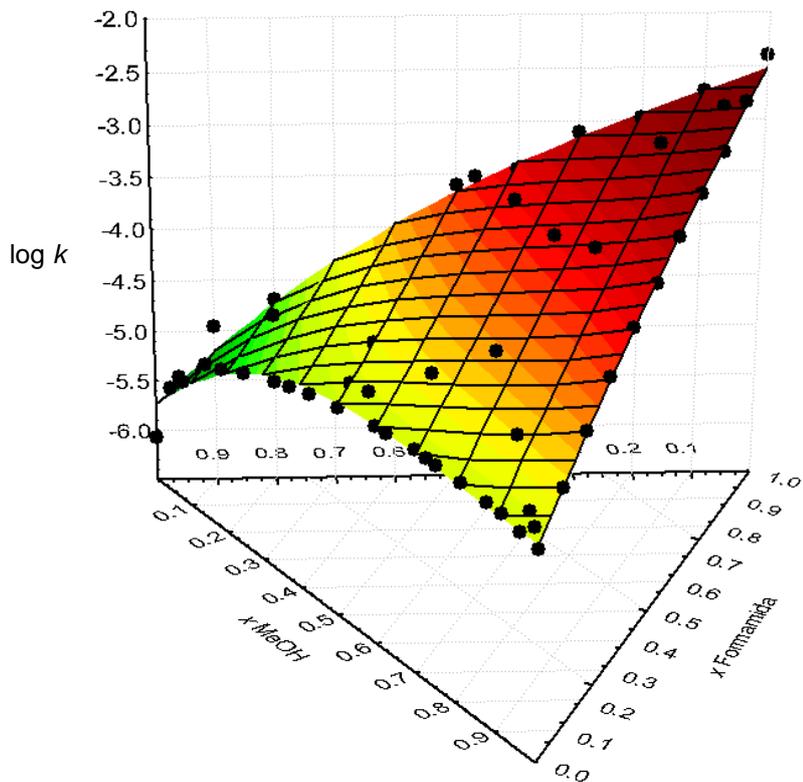


Figura VII.84: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise do t -BuBr em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.00 °C.

O comportamento do logaritmo da constante de velocidade da solvólise do *t*-BuBr para as frações molares ternárias pode em grande medida ser explicado com base nas misturas binárias subjacentes a cada região ternária. Aliás, se forem somadas as contribuições das misturas binárias “ocultas” sob as frações molares ternárias, considerando a totalidade dos pontos experimentais, apenas (no máximo) 2% da variação da reactividade não é explicada por essas contribuições binárias, e essa variação está dentro da ordem da incerteza associada às determinações experimentais (vd. tabelas VI.42, VI.46 e VI.50 a VI.54).

Quando se compara o comportamento do *t*-BuBr nas várias misturas com o número de onda de cada uma das sondas estudadas no âmbito deste trabalho, verifica-se que aquela que melhor modela esse comportamento é a betaína (30) (vd. figuras VII.55, VII.65 e VII.66) e portanto os efeitos de solvente a que a solvólise deste substrato parece ser mais sensível são as interacções não específicas de dipolaridade e as interacções específicas de acidez por ligações de H, ou interacções HBD, às quais esta sonda “responde”. Com efeito, as tendências de variação de $\sigma_{\text{Betaína (30)}}$ com a composição da mistura são idênticas às tendências observadas para $\log k$, a menos de 3 diferenças:

- i. O crescimento de $\sigma_{\text{Betaína (30)}}$ para a mistura **MeOH/Formamida** é menos acentuado do que o de $\log k$. A constante de velocidade da solvólise de *t*-BuBr parece ser assim melhor modelada nesta mistura pelo comportamento do parâmetro π^* (vd. figuras VII.70 e VII.71) e portanto parece ser mais sensível às interacções não específicas de dipolaridade/polarizabilidade das misturas, traduzidas pelos indicadores 4-nitroanisol ou *N,N*-dimetil-4-nitroanilina.
- ii. Os valores de $\sigma_{\text{Betaína (30)}}$ para a mistura **MeOH/MeCN** são sempre superiores aos da mistura **Formamida/MeCN**, verificando-se o oposto em $\log k$. Este comportamento do substrato é também semelhante ao evidenciado pelo parâmetro π^* nestas misturas, reforçando o que foi referido no ponto anterior.
- iii. A variação de $\sigma_{\text{Betaína (30)}}$ para a mistura **MeOH/1-PrOH** é mais linear (comportamento mais próximo da idealidade) do que a variação de $\log k$ e o substrato nesta mistura parece assim ser mais sensível do que esta sonda às diferenças de polaridade e de estruturação do meio. A variação de $\log k$ para esta mistura é efectivamente muito análoga à do parâmetro *C* (vd. figura VII.40) que também apresenta um ligeiro desvio

negativo para esta mistura, o que confirma que o substrato parece ser susceptível à estruturação da mistura, aqui mimetizada por C , uma grandeza macroscópica, *i.e.*, uma grandeza relativa ao *bulk* da mistura.

Desta discussão pode concluir-se que, apesar de tudo, o padrão de solvatação do substrato *t*-BuBr é mais semelhante ao da betaína (30) do que ao das outras sondas, ainda que em misturas de solventes altamente polares não se possa desprezar uma contribuição mais acentuada das características de polaridade do meio. Por outro lado, em misturas álcool/álcool como é o caso da mistura MeOH/1-PrOH, a solvólise deste substrato afigura-se dependente da estruturação do solvente.

Em resumo, a betaína (30) parece ser assim, em geral, adequada para descrever a nível molecular o comportamento cinético deste substrato nestas misturas. Dado por um lado a natureza da betaína e o seu grau de separação de carga e, por outro, a sua capacidade de modelação do *t*-BuBr, pode inferir-se que a solvólise deste substrato nas misturas estudadas deve ocorrer com formação de um complexo activado fortemente dipolar que sofre, em regra, solvatação preferencial por parte dos componentes mais polares destas misturas. Conclusões idênticas foram obtidas por Ventura para a solvólise do *t*-BuCl em misturas álcool/álcool e álcool/alcoxiálcool [118].

VII.2.2. Análises de correlação aplicadas à solvólise de *t*-BuBr

Apesar de ser possível fazer considerações genéricas sobre a variação das constantes de velocidade com a composição nas várias misturas estudadas, subsiste o problema da interpretação cabal dessa variação, visto o comportamento cinético resultar de um conjunto de diferentes interações substrato-solvente-solvente.

Uma das formas de fazer uma análise sistemática da variação da constante de velocidade com a natureza do solvente é o recurso a análises de correlação.

A equação multiparamétrica aplicada neste trabalho foi a equação TAKA, já anteriormente apresentada. A escolha desta relação teve por base o seu comprovado sucesso na decomposição do efeito de solvente sobre o comportamento cinético de substratos diversos, nomeadamente de halogenetos de alquilo terciários, nas suas várias contribuições, e por ser desde há muito utilizada no estudo de reacções de solvólise em diversos tipos de solventes.

É importante referir que nos cálculos subsequentes, designadamente na aplicação das análises de correlação (tal como aliás já aconteceu com a análise das misturas ternárias efectuada no sub-capítulo anterior), os parâmetros de

polarizabilidade/dipolaridade (π^*), basicidade (β) e acidez (α) dos solventes, foram determinados através da sua média, de acordo com as relações expressas pela Eq.VII.76 (A a C):

$$\pi^* = \frac{\pi^*_{\text{OMe}} + \pi^*_{\text{NMe}_2}}{2}; \beta = \frac{\beta_{\text{OH}} + \beta_{\text{NH}_2}}{2}; \alpha = \frac{\alpha_{\text{OMe}} + \alpha_{\text{NMe}_2}}{2} \text{ (Eq.VII.76 A,B e C)}$$

Este tipo de metodologia, tal como já foi referido, tem vindo a ser aplicada por outros autores, que argumentam que a média do valor de um parâmetro medido em sondas diferentes deve reflectir melhor o efeito global desse parâmetro uma vez que sondas distintas podem estar a medir efeitos ligeiramente diferentes e complementares [88].

Sendo as análises de correlação um procedimento matemático essencialmente de natureza estatística, um grande cuidado tem que ser posto na implementação e avaliação destas análises. Autores como Tropsha *et al.* [119-121] e Bentley *et al.* [122] têm vindo a alertar continuamente para este facto.

A aplicação de análises de correlação em misturas reveste-se de duas particularidades que podem ser críticas e que neste trabalho se tentaram obviar. O principal problema é a ocorrência de uma elevada colinearidade entre parâmetros. Esta elevada intercorrelação faz com que os parâmetros de regressão de menor contribuição percam significado estatístico e por essa razão o seu significado físico-químico possa não ser contabilizado. Por outro lado, a relação “final” obtida, apesar de poder ser globalmente satisfatória do ponto de vista estatístico, pode ainda assim resultar numa interpretação físico-química incorrecta.

Analisando as matrizes de intercorrelação entre os parâmetros da equação TAKA das várias misturas estudadas neste trabalho e apresentadas na tabela VII.28, constata-se que em todas as misturas existem pelo menos duas correlações fortes entre parâmetros que são representadas a negrito e que correspondem a valores de $r^2 > 0.5$.

Tabela VII.28: Matrizes de intercorrelação entre os parâmetros da equação TAKA nas várias misturas estudadas.

r^2 – MeOH/1-PrOH					r^2 – MeOH/MeCN				
N = 20	π^*	β	α	C	N = 20	π^*	β	α	C
π^*	1.000				π^*	1.000			
β	0.989	1.000			β	0.685	1.000		
α	0.929	0.957	1.000		α	0.279	0.774	1.000	
C	0.916	0.936	0.989	1.000	C	0.686	0.904	0.591	1.000

r^2 – 1-PrOH / MeCN					r^2 – MeOH / 1-PrOH / MeCN				
N = 20	π^*	β	α	C	N = 22	π^*	β	α	C
π^*	1.000				π^*	1.000			
β	0.801	1.000			β	0.707	1.000		
α	0.253	0.612	1.000		α	0.030	0.160	1.000	
C	0.773	0.971	0.521	1.000	C	0.016	0.037	0.778	1.000

r^2 – MeOH / Formamida					r^2 – Formamida / MeCN				
N = 11	π^*	β	α	C	N = 11	π^*	β	α	C
π^*	1.000				π^*	1.000			
β	0.887	1.000			β	0.066	1.000		
α	0.986	0.897	1.000		α	0.075	0.698	1.000	
C	0.991	0.880	0.992	1.000	C	0.982	0.095	0.090	1.000

r^2 – MeOH / Formamida / MeCN				
N = 22	π^*	β	α	C
π^*	1.000			
β	0.192	1.000		
α	0.516	0.233	1.000	
C	0.836	0.127	0.211	1.000

Veja-se, a título de exemplo, a aplicação da equação TAKA à solvólise do *t*-BuBr na mistura MeOH/1-PrOH, mistura que é o caso extremo de intercorrelação entre parâmetros.

A relação entre $\log k$ e os parâmetros de solvente, assume neste caso a seguinte forma:

$$\log k = - 6.2 (\pm 3.5) - 0.2 (\pm 2.8) \pi^* - 1.3 (\pm 1.8) \beta - 0.4 (\pm 1.2) \alpha + 3.7 (\pm 0.8) C$$

(90.3%) (5.8%) (51.1%) (28.8%) (100%)

$$R^2 = 0.995; R^2_{\text{ajust.}} = 0.994; S_{\text{ajuste}} = 0.03; F = 811; N = 20$$

(Eq.VII.77)

A aplicação da metodologia de eliminação sucessiva dos parâmetros com menor significado estatístico resulta na equação Eq.VII.78 em que β e C apresentam significado estatístico apesar da sua elevada intercorrelação:

$$\log k = - 6.7 (\pm 0.5) - 1.0 (\pm 0.4) \beta + 3.4 (\pm 0.3) C$$

(100%) (97.3%) (100%)

$$R^2 = 0.995; R^2_{\text{ajust.}} = 0.995; s_{\text{ajuste}} = 0.02; F = 1817; N = 20$$

(Eq.VII.78)

Este é portanto um aspecto não totalmente resolvido ao qual se voltará mais adiante.

O segundo problema é a não utilização de um conjunto de pontos experimentais que seja suficientemente abrangente do ponto de vista da variabilidade do (ou dos) parâmetro(s) relevante(s) para o processo em estudo, ainda que compreenda a totalidade do espaço possível de variação de fracção molar dos componentes. Isto conduz frequentemente a que certos parâmetros possam perder total ou parcialmente significado estatístico ou que, pelo contrário, o vejam inflacionado relativamente ao seu peso relativo real.

No caso concreto das misturas estudadas neste trabalho, os intervalos de variação dos vários parâmetros da equação TAKA estão representados na tabela VII.29.

Tabela VII.29: Intervalos de variação dos parâmetros da equação TAKA nas várias misturas estudadas.

Misturas (nº amostras)	$\Delta \pi^*$	$\Delta \beta$	$\Delta \alpha$	ΔC
MeOH/MeCN ($N = 20$)	0.106	0.322	0.669	0.277
MeOH/1-PrOH ($N = 20$)	0.090	0.172	0.220	0.261
1-PrOH/ MeCN ($N = 20$)	0.184	0.481	0.430	0.016
MeOH / 1-PrOH / MeCN ($N = 22$)	0.160	0.415	0.364	0.251
MeOH / Formamida ($N = 11$)	0.487	0.220	0.340	0.647
Formamida / MeCN ($N = 11$)	0.395	0.257	0.394	0.924
MeOH / Formamida / MeCN ($N = 22$)	0.460	0.259	0.347	0.857

Considere-se por exemplo a mistura MeOH/MeCN em que o parâmetro π^* varia unicamente 0.106 unidades. A equação TAKA obtida (vd. Eq.VII.79) apresenta um coeficiente para π^* claramente inflacionado face aos demais coeficientes como adiante se mostrará:

$$\log k = -13.7 (\pm 0.7) + 7.0 (\pm 0.8) \pi^* + 2.1 (\pm 0.7) \beta + 1.9 (\pm 0.2) \alpha + 1.8 (\pm 0.4) C$$

(100%) (100%) (98.6%) (100%) (100%)

$$R^2 = 0.995; R^2_{\text{ajust.}} = 0.993; S_{\text{ajuste}} = 0.04; F = 717; N = 20$$

(Eq.VII.79)

Neste trabalho foi implementada, com as devidas adaptações, uma metodologia robusta sugerida por Martins e Ventura [123], envolvendo vários procedimentos de validação, com vista a garantir simultaneamente fiabilidade estatística e confiança na interpretação físico-química dos resultados. Esta metodologia pressupõe uma primeira regressão com todos os pontos experimentais em que critérios como os *Studentized Deleted Residuals*, a distância de Cook e o parâmetro DFFITS são usados para detectar possíveis *outliers*, à qual se seguem uma série de regressões e cálculos subsequentes em que esses pontos já não são incluídos. A metodologia estatística referida é descrita em pormenor no Anexo 3 deste trabalho.

Uma análise deste tipo, aplicada a todas as fracções molares de todas as misturas, permitiu excluir desde logo 5 pontos experimentais e estabelecer uma relação multiparamétrica preliminar traduzida pela equação VII.80:

$$\log k = -10.9 (\pm 0.2) + 3.9 (\pm 0.2) \pi^* + 0.4 (\pm 0.1) \beta + 2.46 (\pm 0.08) \alpha + 1.45 (\pm 0.08) C$$

(100%) (100%) (100%) (100%) (100%)

$$R^2 = 0.993; R^2_{\text{ajust.}} = 0.992; S_{\text{ajuste}} = 0.07; F = 3751; N = 115$$

(Eq.VII.80)

Antes porém de se prosseguir com procedimentos de validação interna e externa para este conjunto de resultados, foi verificar-se qual a variabilidade de cada um dos parâmetros da equação TAKA para as 115 fracções molares tendo-se obtido os seguintes valores: $\Delta \pi^* = 0.577$, $\Delta \beta = 0.481$, $\Delta \alpha = 0.669$ e $\Delta C = 0.924$. Estes valores representam a variação máxima possível destes parâmetros, considerando todas as misturas estudadas.

Construiu-se também a matriz de intercorrelação entre os parâmetros da equação TAKA aplicada a este conjunto de fracções molares – tabela VII.30 que mostra existir ainda uma correlação significativa entre alguns dos parâmetros π^* e C.

Tabela VII.30: Matriz de intercorrelação entre os parâmetros da equação TAKA para as 115 fracções molares estudadas.

N = 115	r^2			
	π^*	β	α	C
π^*	1.000			
β	0.377	1.000		
α	0.167	0.157	1.000	
C	0.728	0.078	0.003	1.000

Assim, para ultrapassar esta situação seleccionaram-se criteriosamente dos 115 pontos iniciais um conjunto de pontos que permitisse, por um lado, utilizar mais do que 10 pontos experimentais por parâmetro ajustável e, mais importante do que isso, fizesse baixar para níveis aceitáveis ($R^2 < 0.5$) as intercorrelações entre parâmetros, obedecendo simultaneamente aos seguintes critérios:

- i. inclusão de todos os solventes puros;
- ii. escolha de fracções molares relativas a todas as misturas binárias e ternárias;
- iii. maximização do número de fracções molares contabilizadas para cada mistura

No caso concreto deste trabalho, esse conjunto passou a ser constituído por 77 fracções molares (vd. Tabela A.2.49, Anexo 2), estando a matriz de intercorrelação entre parâmetros representada na tabela VII.31, onde é patente a ausência de qualquer intercorrelação significativa.

Tabela VII.31: Matriz de intercorrelação entre os parâmetros da equação TAKA para as 77 fracções molares seleccionadas.

N = 77	r^2			
	π^*	β	α	C
π^*	1.000			
β	0.403	1.000		
α	0.066	0.117	1.000	
C	0.480	0.018	0.076	1.000

Acresce que apesar da escolha efectuada, não se perdeu variabilidade em qualquer dos parâmetros nestas 77 fracções.

A regressão final a que se chega apresenta então a seguinte forma:

$$\log k = -10.7 (\pm 0.2) + 3.7 (\pm 0.2) \pi^* + 0.3 (\pm 0.1) \beta + 2.4 (\pm 0.1) \alpha + 1.5 (\pm 0.1) C$$

(100%) (100%) (99.3%) (100%) (100%)

$$R^2 = 0.989; R^2_{\text{ajust.}} = 0.988; s_{\text{ajuste}} = 0.07; F = 1560; N = 77$$

(Eq.VII.81)

De notar que, apesar da significativa redução do número de fracções molares, a magnitude (e o sinal) dos coeficientes dos parâmetros se manteve praticamente inalterada na equação VII.81 face à equação VII.80, o que desde logo atesta a robustez do modelo obtido.

Apesar dos cuidados estatísticos na obtenção da equação VII.81 (*i.e.*, remoção de *outliers*, maximização da variabilidade dos parâmetros e minimização das intercorrelações) foi necessário validar o modelo. Este procedimento de validação é raramente utilizado no contexto das análises de correlação mas é um procedimento fundamental para assegurar a robustez da relação alcançada e a sua capacidade preditiva. Com vista a avaliar a robustez da equação VII.81 estabelecida com base em 77 pontos experimentais que passarão neste contexto a constituir o nosso conjunto de treino, procedeu-se então a uma **validação interna** baseada numa abordagem de LMO - *Leave-Many-Out* - em que se calculou o valor do coeficiente de correlação cruzada Q^2 (Equação A.3.27, Anexo 3) que deve assumir valores elevados, superiores a 0.6, para que a premissa seja aceite. Neste caso obteve-se:

$$Q^2_{(LMO)} = 0.991 > 0.6$$

Na validação desta equação modelo foram também tomados em consideração vários critérios estatísticos clássicos, nomeadamente o coeficiente de determinação R^2 (que dá a % de variabilidade de Y_j explicada pelos x_j 's), o coeficiente de determinação ajustado $R^2_{ajust.}$ (que dá a % de variabilidade de Y_i explicada por x_i , mas corrigido para o número de graus de liberdade, *i.e.*, para o número total de pontos e o número de variáveis), o desvio padrão do ajuste, s (medida absoluta da qualidade do ajuste), e a estatística de Fisher-Snedecor (que dá uma medida do nível de significância do modelo). A análise destes parâmetros, é feita com maior detalhe no Anexo 3.

Neste caso as figuras de mérito (algumas delas já indicadas acima) foram as seguintes, indicando-se entre parêntesis os valores de referência:

$R^2 = 0.989$	($R^2 > 0.6$)
$R^2_{ajust.} = 0.988$	($R^2_{ajust.} > 0.6$)
$s = 0.07$	(s deve $\rightarrow 0$)
$F = 1560; P = 100\%$	(F tendencialmente elevado, e P da regressão $> 95\%$)

Por outro lado, para avaliar a capacidade preditiva da equação VII.81, procedeu-se a uma **validação externa**, usando para conjunto de teste todas as frações molares não utilizadas no estabelecimento da equação VII.81, ou seja, 38.

Os valores dos parâmetros estatísticos (descritos no anexo 3) a que se chegaram cumprem todos os requisitos necessários para assegurar que o modelo tem boa capacidade preditiva, a saber (entre parêntesis mostram-se os valores de referência):

$$Q^2_{\text{ext (LMO)}} = 0.997 \quad (Q^2 > 0.5)$$

$$R^2_{\text{ext}} = 0.995 \quad (R^2_{\text{ext}} > 0.6)$$

$$m = 0.989 \quad (0.85 < m < 1.15)$$

$$AE = -1.31 \times 10^{-15}; AAE = 0.053 \quad (\text{tendencialmente baixos})$$

$$R^2_0 = 0.993$$

$$(R^2 - R^2_0)/R^2 = 0.002 \quad (\text{quociente} < 0.1)$$

Na figura VII.85 mostra-se a excelente correlação entre $\log k_{\text{calc}}$ vs. $\log k_{\text{exp}}$ obtida com base na equação VII.81.

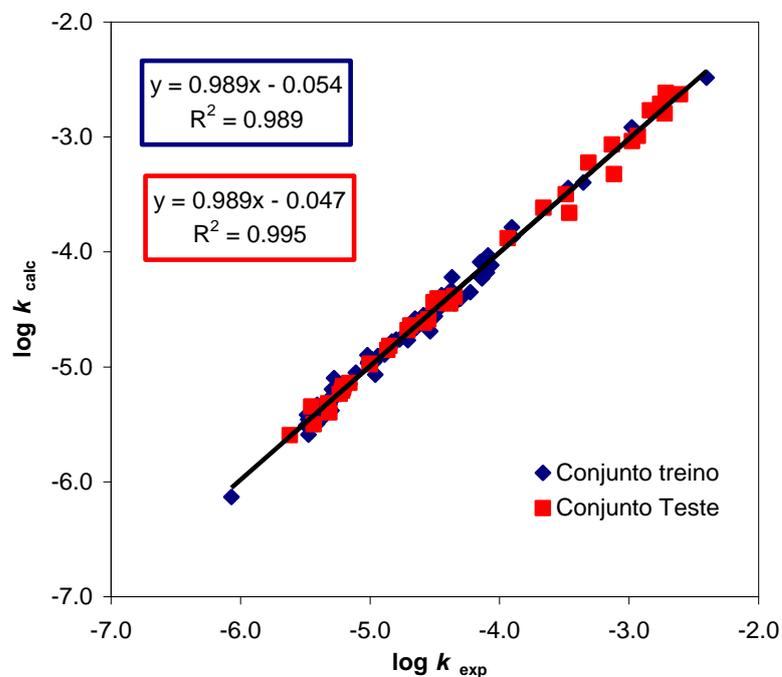


Figura VII.85: Comparação entre os valores do logaritmo da constante de velocidade calculada e experimental.

Uma vez estabelecida com segurança estatística a relação matemática entre o logaritmo da constante de velocidade e os parâmetros descritores de solvente é possível fazer uma análise sistemática da Eq.VII.81. Assim:

- todos os parâmetros favorecem o processo reactivo do 2-bromo-2-metilpropano;
- a importância dos parâmetros de solvente é por ordem decrescente de relevância a seguinte: dipolaridade/polarizabilidade > acidez > estruturação > basicidade.

Estas conclusões corroboram as do sub-capítulo anterior em que a comparação do comportamento de $\log k$ para a solvólise do *t*-BuBr com o das várias sondas analisadas neste trabalho, identificou as interacções não específicas de dipolaridade/polarizabilidade, as interacções específicas de acidez por ligações de hidrogénio e o contributo da estruturação do solvente como os factores determinantes para explicar a reactividade deste substrato.

Estes factos reforçam também as conclusões a que chegaram Abraham *et al.* [124-125] para este mesmo composto num conjunto de solventes próticos e apróticos, e as de Gonçalves e Albuquerque [126-128] em solventes hidroxílicos. Assim:

- O estado de transição destas solvólises é estabilizado por “solvatação electrofílica”, mais concretamente a estrutura de tipo “par-iónico” é estabilizada por aceitação de carga;
- A estabilização/solvatação do anião (no caso vertente o brometo), é favorecida em solventes que possam realizar ligações do tipo pontes de H (solventes HBD).
- A electrostrição/reorganização dos solventes leva a uma aceleração do processo reaccional.
- A denominada participação nucleofílica do solvente também promove o processo reaccional embora com um papel mais reduzido.

Uma questão em aberto é saber se os resultados numéricos obtidos neste trabalho podem ser confrontados com os resultados obtidos por via da utilização de solventes puros, para este mesmo substrato, por outros autores. Para realizar esta comparação recorreram-se a dois trabalhos que utilizaram também a equação TAKA: i) um trabalho de Martins, Moreira e Leitão [129] em que os autores usam uma base de solventes alargada em termos de espaço de descritores e com muito baixa intercorrelação entre parâmetros, e ii) o já referido trabalho de Abraham *et al.* [125] que embora utilizando um conjunto de solventes ainda maior (21 solventes), apresenta tal como neste trabalho, quando se consideram simultaneamente as 115 fracções

molares, uma intercorrelação significativa entre os parâmetros C e π^* ($r^2 = 0.432$) – tabela VII.32.

Tabela VII.32: Comparação dos coeficientes da equação TAKA obtidos para o t -BuBr em misturas e em solventes puros.

	Este trabalho	Martins <i>et al.</i> [129]	Abraham <i>et al.</i> [125]
$a_0 \pm s (a_0)$ (NC (%))	-10.7 ± 0.2 (100)	-10.4 ± 0.2 (100)	-11.97 ± 0.34 (100)
$a_1 (\pi^*) \pm s (a_1)$ (NC (%))	3.7 ± 0.2 (100)	4.1 ± 0.2 (100)	5.77 ± 0.43 (100)
$a_2 (\beta) \pm s (a_2)$ (NC (%))	0.3 ± 0.1 (99.3)	0.9 ± 0.2 (100)	0.46 ± 0.25 (91.9)
$a_3 (\alpha) \pm s (a_3)$ (NC (%))	2.4 ± 0.1 (100)	1.53 ± 0.07 (100)	3.16 ± 0.07 (100)
$a_4 (C) \pm s (a_4)$ (NC (%))	1.5 ± 0.1 (100)	1.5 ± 0.1 (100)	0.31 ± 0.08 (99.8)
R^2	0.989	0.991	0.989
$R^2_{ajust.}$	0.988	0.988	0.987
s	0.07	0.1	0.280
F	1560	310	373
N	77	16	21

Da análise da tabela VII.32 é possível verificar a elevada proximidade entre os valores obtidos neste trabalho e os do trabalho de Martins, Moreira e Leitão, variando apenas os coeficientes dos parâmetros α e β . A menor magnitude de β e a maior de α face ao trabalho de Martins *et al.* pode dever-se a uma diferente cobertura do espaço dos descritores nos dois casos e a alguma intercorrelação entre os dois parâmetros. Outra possível razão para a diferença entre os coeficientes das duas relações prende-se com o facto dos parâmetros solvatocrómicos das misturas terem sido determinados através da metodologia descrita neste trabalho e os parâmetros solvatocrómicos dos solventes puros serem muitas vezes determinados por outras sondas e/ou metodologias (*vd.* tabela VII.27).

O trabalho de Abraham mostra, por seu turno e comparativamente com este trabalho, uma importância relativa idêntica dos vários parâmetros (embora com coeficientes de magnitude diferente), à excepção do parâmetro C que aparece com o menor peso relativo. Este aspecto não deve ser alheio ao baixo valor de π^* reportado no trabalho referido para o trifluoretanol e não consentâneo com dados mais recentes.

De qualquer forma, o aspecto deveras mais significativo desta comparação é que os 3 estudos, independentemente da natureza do conjunto de solventes usados em cada caso, revelam a maior importância relativa dos parâmetros π^* e α e uma menor relevância do parâmetro β no processo de solvólise de t -BuBr, o que mais uma vez corrobora as conclusões do ponto anterior (VII.2.1.).

VII.3. Efeito de substrato sobre as solvólises estudadas

Embora este trabalho não tivesse como objectivo inicial o estudo do efeito de substrato nas interações substrato-solvente, houve a certa altura o propósito de avaliar até que ponto as misturas podiam ser utilizadas em substituição dos solventes puros também no estudo do efeito do substrato.

Para levar a cabo este estudo escolheram-se duas misturas binárias, uma com carácter aproximadamente ideal, MeOH/1-PrOH, e outra com dois solventes com características muito diferentes, a mistura MeOH/MeCN. Escolheram-se também quatro halogenetos de alquilo que diferem entre si quer no tamanho da cadeia carbonada quer no halogéneo: o 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr), o 2-iodo-2-metilpropano (*t*-BuI), o 3-bromo-3-etilpentano (3-Br-3-EtPe) e o 3-iodo-3-etilpentano (3-I-3-EtPe), e determinaram-se as constantes de velocidade de cada um destes substratos nas misturas enunciadas (figuras VII.86-87).

Quando se analisam os gráficos das figuras é claramente visível a diferença de reactividade entre os vários substratos nas duas misturas. Como seria de esperar a mistura MeOH/1-PrOH por apresentar um comportamento quase ideal (evidenciando, contudo, em todos os casos, um ligeiro desvio negativo à linha que descreve a idealidade) apresenta uma variação monótona dos logaritmos das constantes de velocidade em função da composição da mistura. As diferenças que ocorrem entre os vários substratos estão ligadas à importância relativa dos vários tipos de interacção substrato-solvente (e complexo activado-solvente) em cada substrato. Isso é particularmente visível na mistura MeOH/MeCN onde ocorrem sinergismos positivos nos vários substratos e até troca da posição relativa de alguns deles em termos de reactividade para algumas fracções molares, face ao observado na mistura MeOH/1-PrOH.

A decomposição destas interações e a avaliação da sua importância relativa através da equação TAKA, não pode, contudo, ser feita com um grupo pequeno de fracções molares para as quais os parâmetros de solvente estão muito intercorrelacionados. É, no entanto, possível avaliar até que ponto os valores do logaritmo da constante de velocidade obtidos experimentalmente para as misturas se relacionam com os valores obtidos para os solventes puros.

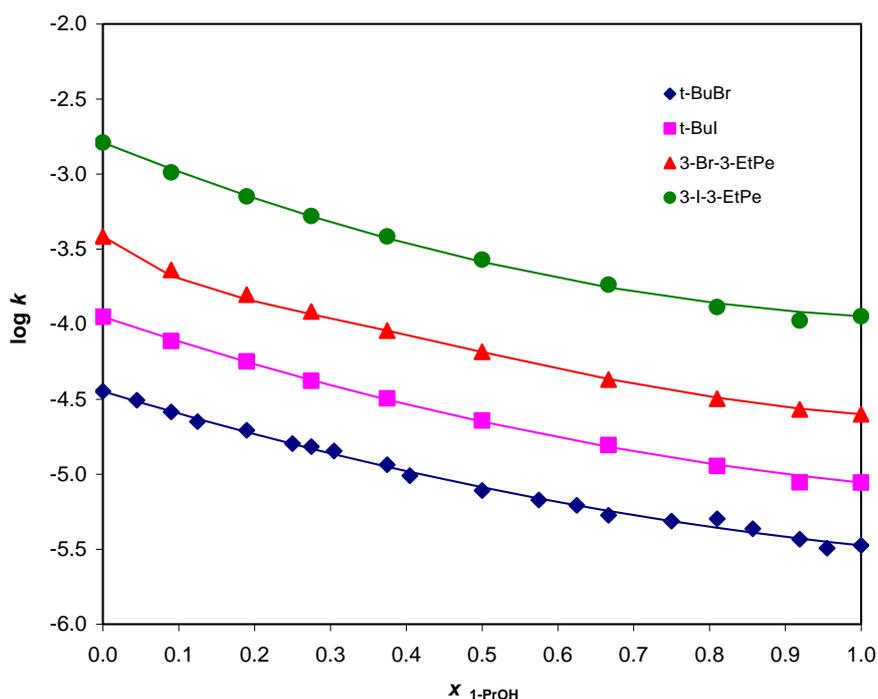


Figura VII.86: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise dos vários substratos na mistura binária metanol/1-propanol em função da fração molar 1-propanol.

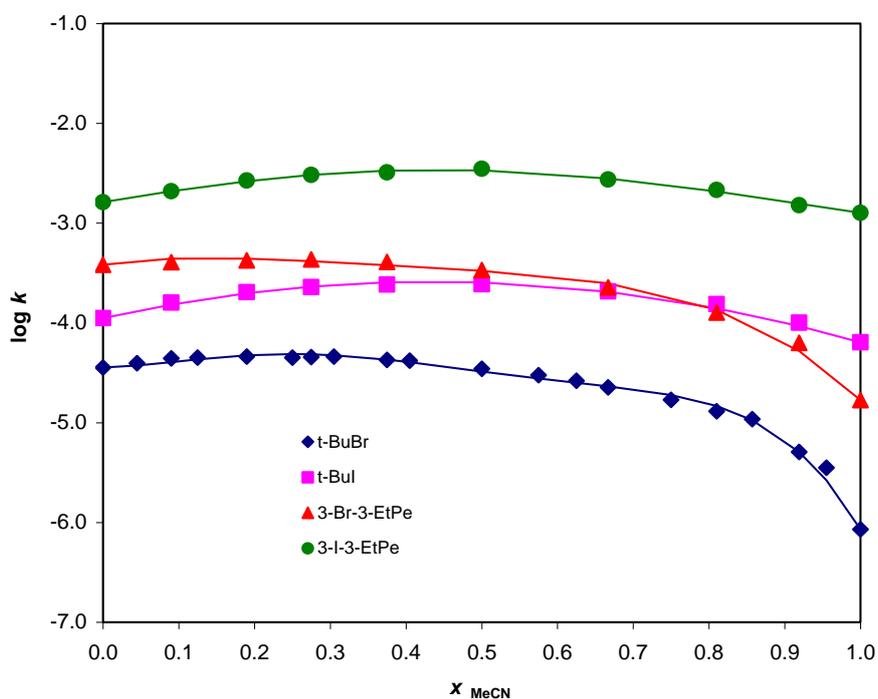


Figura VII.87: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise dos vários substratos na mistura binária metanol/acetonitrilo em função da fração molar de acetonitrilo.

Para isso recorreu-se aos trabalhos de Martins *et al.* [130] (para o caso de 3-Br-3-EtPe e 3-I-3-EtPe) e de Abraham *et al.* [125] (para o caso de *t*-BuBr e *t*-Bul) que fizeram ambos a aplicação da equação TAKA em solventes puros – *vd.* tabela VII.33.

Tabela VII.33: Correlações de constantes de velocidade obtidas em solventes puros por outros autores, para os substratos estudados neste trabalho.

	<i>t</i> -BuBr [125]	3-Br-3-EtPe [130]	<i>t</i> -Bul [125]	3-I-3-EtPe [130]
$a_0 \pm s (a_0)$	-11.97 ± 0.34	-8.17 ± 0.50	-9.80 ± 0.37	-5.64 ± 0.85
(NC (%))	(100)	(100)	(100)	(100)
$a_1 (\pi^*) \pm s (a_1)$	5.77 ± 0.43	3.41 ± 0.49	6.07 ± 0.48	3.04 ± 0.84
(NC (%))	(100)	(100)	(100)	(99.6)
$a_2 (\beta) \pm s (a_2)$	0.46 ± 0.25	-0.46 ± 0.31	-0.34 ± 0.25	-1.04 ± 0.54
(NC (%))	(91.9)	(83.5)	(76.1)	(92.1)
$a_3 (\alpha) \pm s (a_3)$	3.16 ± 0.07	1.52 ± 0.14	2.43 ± 0.15	0.28 ± 0.24
(NC (%))	(100)	(100)	(100)	(73.6)
$a_4 (C) \pm s (a_4)$	0.31 ± 0.08	1.29 ± 0.25	0.03 ± 0.09	1.12 ± 0.43
(NC (%))	(99.8)	(100)	(24.2)	(97.7)
R^2	0.989	0.959	0.981	0.802
s	0.280	0.222	0.311	0.382
F	373	65	207	11
N	21	16	21	16

De referir que as correlações apresentadas na tabela VII.33 reflectem apenas o melhor ajuste encontrado pelos autores independentemente do nível de significância de cada parâmetro.

Quando são confrontados os valores de $\log k$, calculados por via das regressões indicadas, com os valores experimentais obtidos neste trabalho – *vd.* figuras VII.88 a VII.91 - é evidente a elevada correlação entre uns e outros (em termos de r^2). No caso do *t*-BuBr e do *t*-Bul os coeficientes obtidos para a melhor equação para os solventes puros e para as misturas devem ser aproximadamente iguais, uma vez que os coeficientes angulares são próximos de 1, como já foi aliás demonstrado para o *t*-BuBr (*vd.* tabela VII.32.)

No caso dos dois outros substratos de maior dimensão tal não acontece dado que os coeficientes angulares de ambos os gráficos são significativamente diferentes de 1, aspecto que deverá de ser aprofundado em trabalhos futuros.

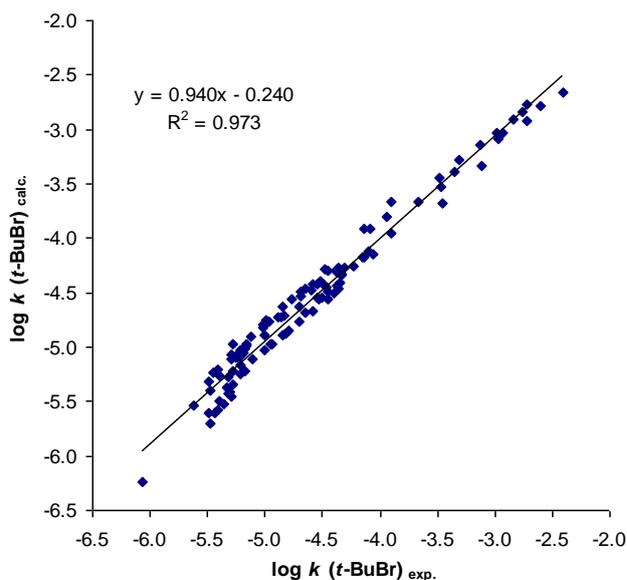


Figura VII.88: Comparação dos valores do logaritmo da constante de velocidade de *t*-BuBr obtidos experimentalmente com os valores determinados a partir dos coeficientes da tabela VII.33 ($N = 115$).

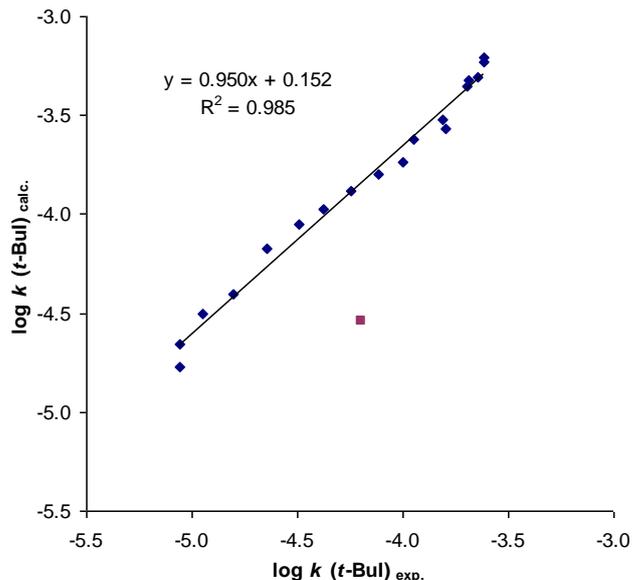


Figura VII.89: Comparação dos valores do logaritmo da constante de velocidade de *t*-Bul obtidos experimentalmente com os valores determinados a partir dos coeficientes da tabela VII.33 ($N = 20$, ■ - *Outlier*).

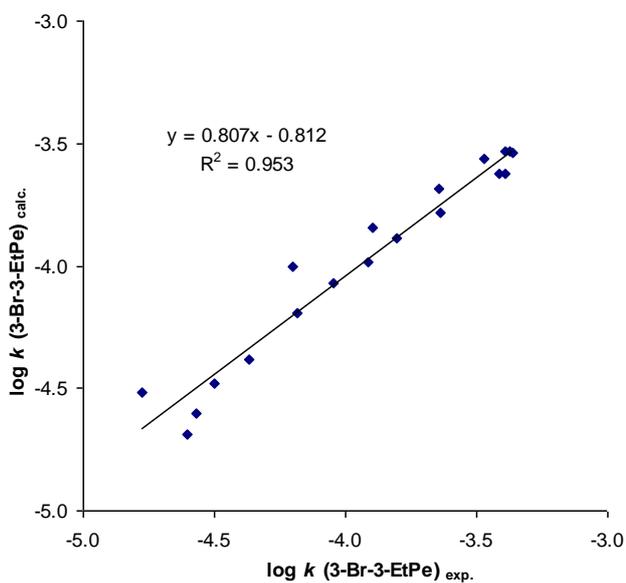


Figura VII.90: Comparação dos valores do logaritmo da constante de velocidade de 3-Br-3-EtPe obtidos experimentalmente com os valores determinados a partir dos coeficientes da tabela VII.33 ($N = 20$).

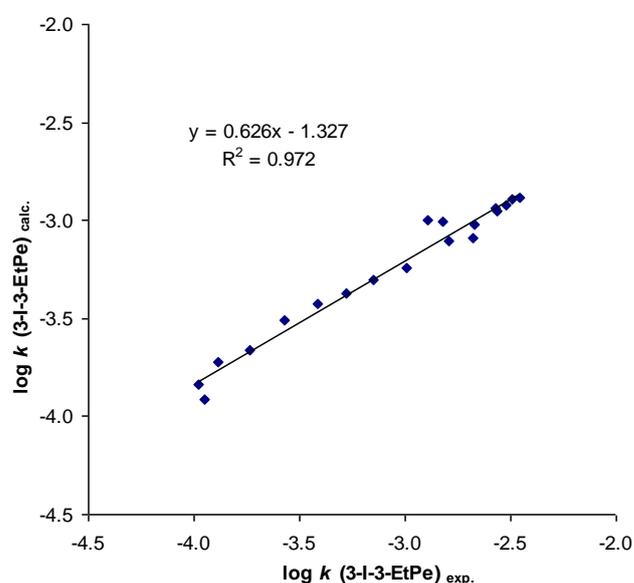


Figura VII.91: Comparação dos valores do logaritmo da constante de velocidade de 3-I-3-EtPe obtidos experimentalmente com os valores determinados a partir dos coeficientes da tabela VII.33 ($N = 20$).

VII.4. Análise das divergências espectroscópicas do 4-nitrofenol

Um dos problemas que emergiu na análise da sonda 4-nitrofenol particularmente nas fracções com elevada percentagem de formamida foi o aparecimento de uma segunda banda a $\approx 391\text{-}416\text{ nm}$, que em algumas fracções molares era a única banda observável. Uma primeira avaliação desta banda permitiu constatar que tal como a banda característica do 4-nitrofenol ($\approx 307\text{-}324\text{ nm}$), também o seu comprimento de onda variava conforme o solvente.

Este facto não surge porém reportado na bibliografia quando se faz referência ao valor do parâmetro β para a formamida valor esse bem estabelecido em várias fontes bibliográficas. Acresce que essas fontes também não especificam a natureza das sondas e os métodos utilizados para determinar o parâmetro β .

O comportamento experimental observado indicia que a formamida estará de alguma forma a interactuar com a sonda, visto que em nenhuma das misturas sem formamida ocorre esta segunda banda. O que parece poder estar a suceder é que a formamida pode estar a comprometer a capacidade doadora do grupo -OH do 4-nitrofenol. Para tentar entender a natureza da interacção entre a entidade química possivelmente responsável pelo aparecimento desta 2ª banda e o solvente, recorreu-se a uma análise de correlação entre os números de onda da 2ª banda e os parâmetros solvatocrómicos anteriormente determinados para as várias misturas, π^* , β_{NH_2} e α , e para os quais surge esta banda, o que corresponde a 37 fracções molares.

$$\begin{aligned} \sigma(\text{kK}) = & 19.5 (\pm 0.7) + 0.9 (\pm 0.4) \pi^* + 5.9 (\pm 0.6) \alpha - 0.5 (\pm 0.5) \beta_{\text{NH}_2} \\ & (100\%) \quad (98.5\%) \quad (100\%) \quad (70.0\%) \\ R^2 = & 0.959; R^2_{\text{ajus.}} = 0.955; s_{\text{ajuste}} = 0.105; F = 255; N = 37 \end{aligned}$$

(Eq.VII.82)

Desprezando o parâmetro de menor significado estatístico, a relação anterior assume a forma:

$$\begin{aligned} \sigma(\text{kK}) = & 19.4 (\pm 0.9) + 0.9 (\pm 0.6) \pi^* + 5.6 (\pm 0.6) \alpha \\ & (100\%) \quad (87.5\%) \quad (100\%) \\ R^2 = & 0.929; R^2_{\text{ajus.}} = 0.914; s_{\text{ajuste}} = 0.124; F = 65; N = 37 \end{aligned}$$

(Eq.VII.83)

A relação anterior apresenta no entanto uma elevada correlação entre os dois parâmetros π^* e α ($R^2=0.851$). Uma nova relação foi desenvolvida, utilizando apenas

13 fracções molares seleccionadas, de forma a diminuir a intercorrelação entre π^* e α e é traduzida por:

$$\sigma(\text{kK}) = 20.7 (\pm 0.4) + 5.0 (\pm 0.5) \alpha$$

(100%) (100%)

$$R^2 = 0.909; R^2_{\text{ajus.}} = 0.900; s_{\text{ajuste}} = 0.133; F = 109; N = 13$$

(Eq.VII.84)

O desaparecimento na equação VII.84 do parâmetro π^* resultou do seu baixo significado estatístico.

Estas três relações lineares (onde os coeficientes dos parâmetros retidos são equivalentes, o que indica uma boa robustez do modelo) mostram inequivocamente existir uma relação entre o número de onda da segunda banda e o parâmetro α . Isto significa que o 4-nitrofenol na presença de formamida passa a apresentar uma banda sensível à acidez do solvente.

De facto existem vários trabalhos publicados que atestam interacções de compostos fenólicos com amidas assim como a formação de complexos que alguns autores designam por supermoléculas. Trabalhos usando técnicas espectroscópicas [131], medidas de constante dieléctrica [132], e cálculos computacionais provam mesmo a estabilidade destes complexos [133]. Porém a discussão aprofundada sobre a natureza destas interacções requer uma combinação de várias técnicas, e continua ainda hoje sujeita a algum debate que reside em saber se a interacção envolve uma reacção de transferência total de protão [134] (vd. figura VII.92),

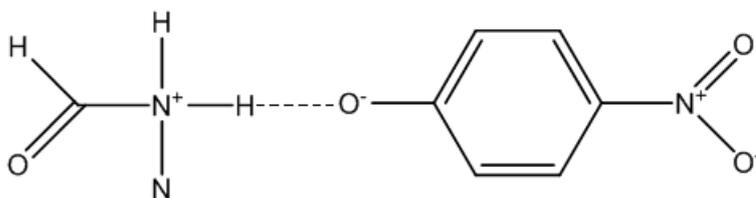


Figura VII.92: Interação formamida - 4-nitrofenol com transferência protónica.

ou se, pelo contrário, um grupo da formamida (seja o grupo -NH₂, o grupo -CH=O ou ambos) interacciona preferencialmente com o grupo -OH da sonda (vd. figura VII.93).

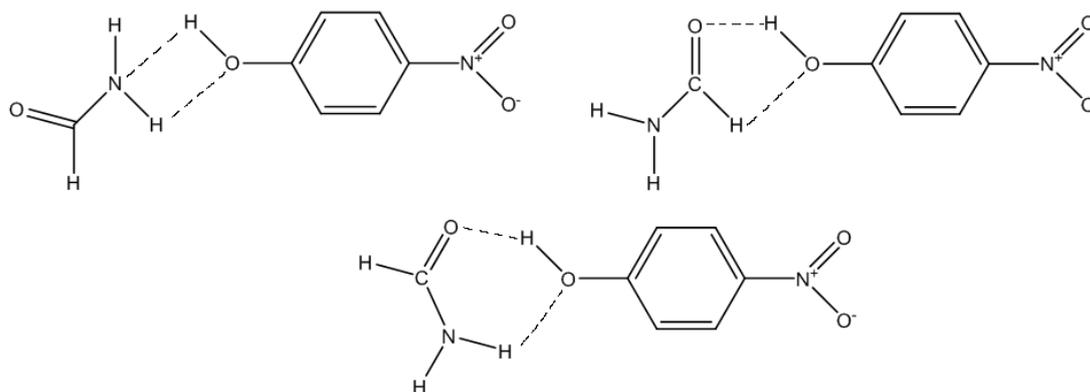


Figura VII.93: Mecanismos de interacção formamida – 4-nitrofenol.

Está descrito experimentalmente por outros autores que o solvente e as concentrações de amida e fenol influenciam os dados espectroscópicos em solventes puros [134]. Desta forma e, com base no conjunto dos resultados obtidos por via das misturas analisadas, é verosímil que ocorra uma transferência pelo menos parcial do próton da sonda para o solvente, como sugerido na figura VII.92. Esta sonda ficaria assim com uma estrutura mais próxima da betaína (30) de Reichardt, com um oxigénio fenolato (forte aceitador de ligações de hidrogénio) o que teria como consequência uma maior susceptibilidade à acidez do solvente, tal como evidenciado pelas análises de correlação.

VII.5. Conclusões e perspectivas futuras

Neste último sub-capítulo tentar-se-á fazer uma sùmula, sob a forma de tópicos, de algumas das principais conclusões deste trabalho, assim como enumerar algumas das vias possíveis de desenvolvimento do mesmo.

VII.5.1. Parâmetros macroscópicos

Tabela VII.34: Informação retirada dos parâmetros macroscópicos para as misturas estudadas.

Propriedade	Desvio	Desvio Máximo*	Observações
Mistura Metanol / 1-Propanol			
n_D^E	Positivo	0.45	Polarizabilidade reforçada nas misturas
V^E	Positivo	0.50	Ligeiro desvio; ruptura de algumas ligações por pontes de H
\bar{V}	---	---	Aumento com fracção molar do outro componente, indicativo da ruptura de algumas ligações OH-OH
C^E	Negativo	0.40	Mistura menos estruturada que os componentes puros
Mistura Metanol / Acetonitrilo			
n_D^E	Positivo	0.50	Polarizabilidade ligeiramente reforçada nas misturas
V^E	Negativo	0.30	Ligeiro desvio; estabelecimento de algumas ligações por pontes de H e outras interacções d/d; acomodação das moléculas de MeCN na estrutura do MeOH
\bar{V}	---	---	Ligeira subida seguida de ligeiro decréscimo; interacções específicas entre os dois componentes principalmente em regiões menos ricas em MeCN
C^E	Negativo	0.50	Mistura menos estruturada que os componentes puros
Mistura 1-Propanol / Acetonitrilo			
n_D^E	Positivo	0.50	Polarizabilidade ligeiramente reforçada nas misturas
V^E	Positivo	0.70	Ligeiro desvio; ruptura de algumas ligações por pontes de H
\bar{V}	---	---	Acomodação e interacção do MeCN no e com o 1-PrOH em fracções molares até $x_{MeCN} = 0.5$. Para $x_{MeCN} > 0.5$ aumento de \bar{V} por ruptura das ligações OH-OH no álcool
C^E	Nulo	---	Mistura estruturada em grau equivalente ao dos solventes puros

* o desvio máximo diz respeito ao segundo componente ou ao segundo e terceiro componentes no caso das misturas ternárias.

Tabela VII.34: Informação retirada dos parâmetros macroscópicos para as misturas estudadas (cont.).

Propriedade	Desvio	Desvio Máximo*	Observações
Mistura Metanol / Formamida			
n_D^E	Positivo	0.50	Polarizabilidade reforçada nas misturas
V^E	Negativo	0.40	Forte desvio; estabelecimento de fortes ligações por pontes de H; acomodação das moléculas de MeOH na estrutura da formamida
\bar{V}	---	---	Forte contracção do volume parcial do MeOH com o aumento de $x_{\text{formamida}}$ devido a interacções heteromoleculares, por pontes de H e também a acomodação de MeOH na estrutura da formamida; forte contracção do volume parcial da formamida com o aumento de x_{MeOH} por formação de novas ligações S ₁ -S ₂
C^E	Positivo	0.50	Mistura mais estruturada que os solventes puros
Mistura Formamida / Acetonitrilo			
n_D^E	Negativo	0.50	Polarizabilidade ligeiramente diminuída nas misturas
V^E	Negativo	0.50	Forte desvio; estabelecimento de fortes ligações por pontes de H e interacções específicas; acomodação das moléculas de MeCN na estrutura da formamida
\bar{V}	---	---	Diminuição do volume parcial da formamida até $x_{\text{MeCN}} = 0.6$ devido a aumento de interacções específicas + acomodação na estrutura de MeCN; Para $x_{\text{MeCN}} > 0.6$ existe alguma quebra de ligações na formamida; aumento do volume parcial do MeCN com x_{MeCN}
C^E	Negativo	0.50	Mistura menos estruturada que os componentes puros

* o desvio máximo diz respeito ao segundo componente ou ao segundo e terceiro componentes no caso das misturas ternárias.

Tabela VII.34: Informação retirada dos parâmetros macroscópicos para as misturas estudadas (cont.).

Propriedade	Desvio	Desvio Máximo*	Observações
Mistura Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo			
n_D^E	---	---	Diminuto efeito da contribuição ternária na variação da propriedade
V^E	Negativo	---	Interação dos 3 componentes; desvios de maior magnitude em regiões ricas em 1-PrOH e de menor magnitude em regiões ricas em MeOH
\bar{V}	---	---	Forte contracção do volume parcial do MeOH em regiões com igual fracção de 1-PrOH e MeCN e pouco ricas em MeOH, sinal de uma interacção/acomodação do MeOH na estrutura dos outros co-solventes; volume parcial do 1-PrOH com um mínimo em fracções intermédias, evidenciando fortes interacções por pontes de H e acomodação dos componentes uns nos outros; volume parcial do acetonitrilo com ligeiro máximo em zonas ricas em acetonitrilo e pobres nos outros dois componentes
C^E	---	---	Mistura estruturada, explicada pela soma das contribuições binárias (contribuição ternária > 0)
Mistura Metanol / Formamida / Acetonitrilo			
n_D^E	---	---	Diminuto efeito da contribuição ternária na variação da propriedade
V^E	Negativa	0.50/0.15	Interação dos 3 componentes mas contribuição ternária cerca de 10 vezes menor que as contribuições binárias
\bar{V}	---	---	Volumes parciais do MeOH, Formamida e MeCN não parecem evidenciar grandes singularidades
C^E	---	---	Mistura estruturada, explicada pela soma das contribuições binárias (contribuição ternária < 0)

* o desvio máximo diz respeito ao segundo componente ou ao segundo e terceiro componentes no caso das misturas ternárias.

VII.5.2. Sondas solvatocrômicas e parâmetros microscópicos

Tabela VII.35: Informação retirada dos parâmetros de solvatação para as misturas estudadas.

Sonda	<i>m</i>	Ordem de solvatação	Observações
Mistura Metanol (S1) / 1-Propanol (S2)			
4-nitroanilina	1	S1 > S2	Diminuta variabilidade do n ^o onda
4-nitroanisole	1	S1 > S2	
<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	1	S2 > S1	Diminuta variabilidade do n ^o onda
4-nitrofenol	1	S1 ≅ > S2	Diminuta variabilidade do n ^o onda
Betaína(30)	a 25.0 °C	S1 ≅ S2	
	a 50.0 °C	S1 ≅ S2	
Mistura Metanol (S1) / Acetonitrilo (S2)			
4-nitroanilina	1	S1 > S2	Diminuta variabilidade do n ^o onda
4-nitroanisole	1	S2 > S1	Diminuta variabilidade do n ^o onda
<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	2	S2 > S1 > S12	Parâmetros com baixo significado estatístico
4-nitrofenol	2	S1 > S12 > S2	Parâmetros com baixo significado estatístico
Betaína(30)	a 25.0 °C	S12 > S1 > S2	
	a 50.0 °C	S12 > S2 > S1	Parâmetros com baixo significado estatístico
Mistura 1-Propanol (S1) / Acetonitrilo (S2)			
4-nitroanilina	1	S1 > S2	
4-nitroanisole	1	S2 > S1	
<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	1	S2 > S1	
4-nitrofenol	2	S12 > S1 > S2	
Betaína(30)	a 25.0 °C	S12 > S1 > S2	
	a 50.0 °C	S12 > S1 > S2	
Mistura Metanol (S1) / Formamida (S2)			
4-nitroanilina	1	S2 > S1	
4-nitroanisole	1	S2 > S1	
<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	1	S2 > S1	
Betaína(30) a 25.0 °C	2	S12 > S2 > S1	

Tabela VII.35: Informação retirada dos parâmetros de solvatação para as misturas estudadas (cont.).

Sonda		Ordem de solvatação	Observações
Mistura Formamida (S1) / Acetonitrilo (S2)			
4-nitroanilina	1	S1 > S2	
4-nitroanisole	1	S1 \cong S2	
<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	1	S1 \cong S2	
Betaína(30) a 25.0 °C	1	S1 > S2	
Mistura Metanol (S1) / 1- Propanol (S2) / Acetonitrilo (S3)			
4-nitroanilina	1	S1 > S2 > S3	Componente ternária sem significado estatístico
4-nitroanisole	1	S3 > S1 > S2	Componente ternária sem significado estatístico
<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	2	S3 > S13 > S2 > S1	Componente ternária sem significado estatístico
4-nitrofenol	2	S13 > S23 > S1 \cong S2 \cong S3	Componente ternária sem significado estatístico
a 25.0 °C	2	S23 > S13 > S123 > S2 > S1 > S3	“Complexo” ternário
Betaína(30) a 50.0 °C	2	S23 > S13 > S1 \cong S2 > S3	Componente ternária sem significado estatístico
Mistura Metanol (S1) / Formamida (S2) / Acetonitrilo (S3)			
4-nitroanilina	1	S2 > S3 > S1	Componente ternária sem significado estatístico
4-nitroanisole	1	S3 \cong S2 > S1	Componente ternária sem significado estatístico
<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina	2	S2 \cong S3 > S13 > S1	Componente ternária sem significado estatístico
Betaína(30) a 25.0 °C	2	S13 \cong S12 > S123 > S2 > S1 > S3	“Complexo” ternário

- A aplicação dos modelos de solvatação revelou-se difícil em algumas das misturas, especialmente quando a variação dos números de onda entre as várias fracções molares era muito reduzida. A única sonda que não gerou estas dificuldades foi a betaína (30) de Reichardt, atendendo à elevada variação do seu número de onda;
- A análise dos modelos de solvatação evidencia, tal como esperado, que são as funcionalidades das sondas (e as suas interações com os componentes da mistura) que determinam a solvatação preferencial. Por exemplo a 4-nitroanilina é

sempre solvatada preferencialmente pela formamida, presumivelmente pela interacção dos grupos -NH_2 da sonda com os grupos -NH_2 do solvente;

- Em misturas onde existem, reconhecidamente, interacções entre os solventes, nem sempre essas interacções são visíveis através de um comportamento sinérgico do número de onda para todas as sondas (veja-se, por exemplo, o caso da mistura MeOH/Formamida);
- A inexistência de efeito sinérgico observável no número de onda das sondas, não implica que não existam interacções entre os componentes da mistura, mas a existência de efeito sinérgico é um sinal inequívoco de que essas mesmas interacções ocorrem;
- Em todas as misturas estudadas (excepto nas misturas MeOH/1-PrOH e Formamida MeCN) ocorre em pelo menos um caso efeito sinérgico identificado por uma das sondas, o que indica que nessas misturas há formação de novas entidades químicas resultantes da interacção entre os vários componentes da mistura. Este facto pode ser complementado pela informação obtida por via dos volumes molares;
- O modelo ternário desenvolvido neste trabalho revelou-se como um modelo robusto, reproduzindo com exactidão o comportamento das fracções molares ternárias. Tão importante quanto este facto, é a constatação de que o modelo ternário reproduz os resultados do modelo de solvatação preferencial de Bosch e Rosés para as misturas binárias;
- A aplicação do modelo ternário aos números de onda da sonda de Reichardt prevê a formação de um “complexo” envolvendo uma interacção entre os três solventes para as duas misturas ternárias; este facto parece confirmar as inferências feitas com base nos volumes molares que prevêem também uma interacção deste tipo.
- Os parâmetros solvatocrómicos π^* , α e β nas misturas ternárias resultam essencialmente das contribuições binárias;
- A mistura MeOH/1-PrOH tem um comportamento próximo da idealidade de acordo com todos os parâmetros solvatocrómicos;
- O acetonitrilo é um solvente que em misturas alcoólicas, mesmo em quantidades reduzidas, leva a um aumento significativo da dipolaridade/polarizabilidade da mistura, face aos componentes puros. Por outro lado, a adição de ROH às misturas com acetonitrilo leva a um aumento expressivo em β . Também a adição de pequenas quantidades de co-solvente a estas misturas (MeOH, 1-PrOH, ou Formamida) faz com que a acidez aumente bruscamente.

- As misturas com formamida foram as que apresentaram maior dispersão nos parâmetros solvatocrômicos, particularmente patente em β .
- A formamida e o 4-nitrofenol têm um tipo de interação suficientemente forte para indicar que existe doação do próton por parte do fenol à formamida com a formação de uma espécie sensível à acidez do solvente;

VII.5.3. Análises de correlação e comportamento cinético das misturas

- A utilização de misturas implicou uma verificação cuidadosa quer da intercorrelação entre os parâmetros descritores de solvente quer da sua variabilidade para garantir uma interpretação físico-química fiável. Uma validação estatística adequada da equação modelo final foi fundamental para assegurar a robustez do modelo e a avaliar a sua capacidade preditiva.
- A melhor equação modelo para a solvólise do 2-bromo-2-metilpropano, mostra que os parâmetros α , β , π^* e C têm todos significado estatístico (embora mais reduzido para β) e contribuem todos para aumentar a reactividade deste substrato. Estas conclusões corroboram resultados anteriormente obtidos por outros autores em solventes puros.
- As análises de correlação efectuadas neste trabalho mostram que estudos de reacções de solvólise envolvendo os substratos *t*-BuBr e *t*-BuI realizados em misturas conduzem ao mesmo tipo de informação que a obtida em solventes puros.
- A contabilização do tipo e magnitude das interações sonda-solvente realizada por parte das sondas solvatocrômicas estudadas parece fiável para reproduzir o tipo de interações dos solventes com o substrato/complexo activado nestas misturas. Pode assim especular-se que os factores energéticos envolvidos nos dois processos (espectroscópico e reaccional) envolvendo a sonda ou o substrato/complexo activado, devem ser, em termos gerais, afectados pelo mesmo número de moléculas de solventes (uma, duas ou três) agindo sobre o “soluto” de forma independente ou através de complexos binários ou ternários.

VII.5.4. Considerações finais e perspectivas de trabalho futuro

Para perspectivar o futuro de um trabalho é necessário fazer um balanço entre o que originalmente estava previsto realizar e o que foi conseguido atingir. Todos os trabalhos têm um contexto particular de nascimento e este insere-se na sequência de trabalhos realizados anteriormente no seio do Grupo de Estrutura e Reactividade da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e do grupo de Cinética e Calorimetria do qual este derivou. Como foi sendo enunciado ao longo deste trabalho, a temática do efeito de solvente, em particular na reactividade de compostos halogenados terciários em solventes hidroxílicos, foi extensivamente estudada neste grupo [118, 135-141]. Mais recentemente o trabalho de doutoramento de Ventura [118], direccionou estes estudos para as misturas de solventes, especificamente misturas álcool-álcool e álcool-alcoxiálcool.

Tendo estes estudos como ponto de partida, houve desde o início deste trabalho um propósito claro: estender o grau de conhecimento sobre solventes mistos a outras misturas de natureza diferente e simultaneamente incrementar o grau de complexidade dessa misturas. Isto foi feito de duas formas: por um lado, utilizando solventes com funcionalidades químicas distintas e, por outro, aumentando o número de componentes na mistura, ou seja, trabalhando com misturas ternárias. Esta abordagem implicou no entanto que, na primeira mistura ternária estudada, (metanol/1-propanol/acetoneitrilo) se tentasse limitar o aumento da complexidade escolhendo dois solventes hidroxílicos. Na segunda mistura ternária, uma vez bem estabelecidas as várias metodologias a usar no tratamento de resultados, substituiu-se o 1-propanol pela formamida, solvente escolhido de forma a acentuar as diferenças entre os vários componentes da mistura mas salvaguardando a sua solubilidade mútua.

Com base na análise do conjunto de resultados experimentais obtidos, é possível afirmar que foram cumpridos grande parte dos objectivos inicialmente propostos, alguns dos quais já perspectivados por outros autores [118], a saber: a utilização de misturas com outros solventes não hidroxílicos, a utilização de substratos halogenados variados e o uso de outras sondas solvatocrómicas para além da betaína (30) de Reichardt e que pudessem reflectir outras interacções com origem nouro tipo de propriedades dos solventes.

Para além destes objectivos outros merecem ser referidos, como a implementação de uma nova metodologia experimental e de análise de resultados aplicada a misturas. Esta implicou a caracterização das interacções solvente-solvente recorrendo a parâmetros macroscópicos (e.g., n_D e V), das interacções sonda-

solvente-solvente por via de parâmetros microscópicos (π^* , α e β) e das interacções substrato-solvente-solvente com base na caracterização das misturas enquanto meio reaccional ($\log k$). Quanto à análise das interacções microscópicas é de realçar a extensão, realizada pela primeira vez, do modelo de solvatação preferencial de Bosch e Rosés a misturas com mais de dois componentes, com evidente sucesso na modelação, ao nível molecular, das duas misturas ternárias estudadas. Paralelamente foi implementado com êxito uma nova metodologia para a obtenção das constantes de velocidade proposta por Moreira *et al.* [142], assim como a realização em larga escala de experiências cinéticas com base nas metodologias anteriormente propostas por Leitão [140], e que permitiram, por exemplo, a realização de cinéticas rápidas, para além de servirem de base para a construção de um novo sistema condutimétrico associado a outro equipamento de aquisição.

É lugar-comum dizer que nenhum trabalho experimental está verdadeiramente completo. No caso concreto deste trabalho, um aspecto que surge na sequência natural do que foi realizado e que é exequível a curto prazo, é a aplicação da extensão do modelo de solvatação ternário a outras propriedades, nomeadamente às constantes de velocidade de solvólise de *t*-BuBr aqui reportadas, e também, por exemplo, a pK_a 's ou parâmetros de solubilidade.

O objectivo último deste trabalho é, porém, contribuir para a criação de condições que permitam desenvolver uma metodologia que se pode genericamente designar por modelação/engenharia de solventes ou *solvent engineering*. A *solvent engineering* implica que a escolha da mistura de solventes seja feita com base em parâmetros físico-químicos quantificáveis, em alternativa aos métodos empíricos muitas vezes utilizados, tais como a simples experimentação aleatória de sistemas binários ou ternários de solventes. Existem já na bibliografia algumas abordagens sistemáticas de engenharia de solventes, sendo de realçar trabalhos com misturas cujos componentes foram seleccionados de forma a aumentar a solubilidade de compostos farmacêuticos [143-144] ou a optimização de meios solventes para reacções bioquímicas [145-146]

Desta forma, apesar da caracterização dos solventes puros estar em grande medida realizada, continua a existir um *deficit* de conhecimento relativamente às misturas, situação que é tanto mais relevante se considerarmos que uma mistura de solventes pode substituir um solvente puro com vantagens evidentes, seja por menor custo, maior solubilidade de solutos específicos, ou por aumento do rendimento de reacções. Assim, a principal perspectiva de trabalho futuro será o alargamento da matriz das misturas, e a consequente determinação dos vários parâmetros estudados

neste trabalho (α , β , π^* , V , n_D) bem como de outros parâmetros macroscópicos importantes tais como a constante dielétrica e a viscosidade, num conjunto de misturas binárias e ternárias em que as funcionalidades dos componentes sejam o mais diversas possível, incluindo solventes apolares, ésteres, éteres, solventes halogenados e aromáticos. Os dados obtidos conjuntamente com os já existentes na literatura, permitiriam construir uma base de dados de parâmetros de solvente caracterizadores de misturas que, no limite, levariam a que as misturas se constituíssem como alternativa à utilização de solventes puros.

Estudos termoquímicos em misturas, envolvendo a determinação de entalpias de solução quer de sondas quer de substratos reactivos, são também importantes e um objectivo a perseguir. Esta matéria não foi aqui desenvolvida por sair fora do âmbito deste trabalho, mas este tipo de estudos têm grande interesse, sobretudo com vista a uma análise ainda mais detalhada das interacções soluto-solvente-solvente.

Outro aspecto passível de ser desenvolvido, é o esclarecimento da natureza dos complexos ou *clusters* de solventes, nomeadamente entender de que modo é que estas entidades químicas são responsáveis pelos desvios sinérgicos que ocorrem nalgumas misturas e perceber se a sua ocorrência e natureza se mantêm inalteradas na presença de moléculas-sonda. Este tipo de estudos implica no entanto um maior investimento de tempo e conhecimento técnico, dado que as metodologias envolvidas terão de ser de outra natureza, com recurso designadamente a métodos de simulação computacional.

Antes de concluir e numa nota mais pessoal, fica o desejo que deste trabalho transpareça algum do prazer da descoberta dos factos do nosso universo, descoberta essa que, ainda que minúscula na sua escala, possa ainda assim servir a outros, pois citando Linus Pauling “*factos são o ar dos cientistas, sem eles não podemos voar*”.

Bibliografia

1. Redlich, O.; Kister, A.T., Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions - X-Y-T Relations in a Binary System. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1948**, 40(2), 341-345.
2. Marcus, Y., *The Properties of Solvents*, Wiley, Chichester ; New York, 1998.
3. Redlich, O.; Kister, A.T., Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1948**, 40(2), 345-348.
4. Kohler, F.; Findenegg, G.H., Zur Berechnung Der Thermodynamischen Daten Eines Ternaren Systems Aus Den Zugehörigen Binären Systemen. *Monatshefte Fur Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften*, **1965**, 96(4), 1228-1251.
5. Bai, T.C.; Yao, J.; Han, S.J., Excess Molar Volumes for Ternary Mixture (N,N-Dimethylformamide Plus 1-Propanol Plus Water) at the Temperature 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, **1998**, 152(2), 283-298.
6. Cibulka, I., Estimation of Excess Volume and Density of Ternary Liquid-Mixtures of Non-Electrolytes from Binary Data. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1982**, 47(5), 1414-1419.
7. Singh, P.P.; Nigam, R.K.; Sharma, S.P.; Aggarwal, S., Molar Excess Volumes of Ternary Mixtures of Nonelectrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, **1984**, 18(3), 333-344.
8. Jasiński, B.; Malanows, S., Calculation of Multicomponent Vapour-Liquid Equilibrium from Liquid Boiling Temperature Data. *Chemical Engineering Science*, **1970**, 25(6), 913-920.
9. Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R.; Calvo, E., Excess Volumes of (Tetrahydropyran Plus Heptane Plus Heptan-1-ol or Octan-1-ol) at the Temperature 298.15K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **1994**, 26(8), 803-807.
10. Calvo, E.; Castro, I.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R., Excess Volumes for (Tetrahydrofuran Plus Heptane Plus Heptan-1-ol or Octan-1-ol) at the Temperature 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **1995**, 27(11), 1221-1226.
11. Visak, Z.P.; Ferreira, A.G.M.; Fonseca, I.M.A., Densities and Viscosities of the Ternary Mixtures Water Plus Butyl Acetate Plus Methanol and Water Plus Ethyl Propionate Plus Methanol at 303.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2000**, 45(5), 926-931.
12. Aznarez, S.; Katz, M.; Arancibia, E.L., Thermophysical Properties of the Ternary System 2-Methoxyethanol Plus Acetonitrile+1,2-Dichloroethane, and the Binary Systems at 25° C. *Journal of Solution Chemistry*, **2002**, 31(8), 639-651.
13. Bhuiyan, M.M.H.; Uddin, M.H., Excess Molar Volumes and Excess Viscosities for Mixtures of N,N-Dimethylformamide with Methanol, Ethanol and 2-Propanol at Different Temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, **2008**, 138, 139-146.
14. Cunningham, G.P.; Vidulich, G.A.; Kay, R.L., Several Properties of Acetonitrile-Water Acetonitrile-Methanol and Ethylene Carbonate-Water Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1967**, 12(3), 336-337.
15. Cibulka, I.; Hynek, V.; Holub, R.; Pick, J., Measurements of the Excess Volume of Benzene-Methanol, Benzene-Acetonitrile and Methanol-Acetonitrile Mixtures by a Vibrating-Tube Densimeter. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1979**, 44(2), 295-306.
16. Narayanaswamy, G.; Dharmaraju, G.; Raman, G.K., Excess Volumes and Isentropic Compressibilities of Acetonitrile + n-Propanol, +1-Propanol, + n-Butanol, +1-Butanol, and +Cyclohexanol at 303.15K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **1981**, 13(4), 327-331.

17. Cibulka, I.; Nguyen, V.D.; Holub, R., Excess Molar Volumes of (an Alkanol + Acetonitrile) at 298.15 and 308.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **1984**, 16(2), 159-164.
18. Paez, S.; Contreras, M., Densities and Viscosities of Binary-Mixtures of 1-Propanol and 2-Propanol with Acetonitrile. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1989**, 34(4), 455-459.
19. Kolker, A.M.; Kulikov, M.V.; Krestov, A.G., Volumes and Heat-Capacities of Binary Nonaqueous Mixtures .1. The Systems Acetonitrile Formamide and Acetonitrile N-Methylformamide. *Thermochimica Acta*, **1992**, 211, 61-72.
20. Saha, N.; Das, B.; Hazra, D.K., Viscosities and Excess Molar Volumes for Acetonitrile Plus Methanol at 298.15, 308.15, and 318.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1995**, 40(6), 1264-1266.
21. Bakshi, M.S.; Singh, J.; Kaur, H.; Ahmad, S.T.; Kaur, G., Thermodynamic Behavior of Mixtures .3. Mixtures of Acetonitrile with Dimethylacetamide, Dimethyl Sulfoxide, Nitrobenzene, and Methanol at 25 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1996**, 41(6), 1459-1461.
22. Garcia, B.; Alcalde, R.; Leal, J.M.; Matos, J.S., Formamide-(C-1-C-5) Alkan-1-Ols Solvent Systems. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1996**, 92(18), 3347-3352.
23. Iglesias, M.; Orge, B.; Tojo, J., Densities and Refractive Indices for Acetone Plus Methanol Plus 1-Propanol at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1996**, 41(2), 218-221.
24. Aznarez, S.B.; Postigo, M.A., Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Acetonitrile with n-Alkanols at 25 Degrees C. *Journal of Solution Chemistry*, **1998**, 27(11), 1045-1053.
25. Nikam, P.S.; Shirsat, L.N.; Hasan, M., Density and Viscosity Studies of Binary Mixtures of Acetonitrile with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol, and 2-Methylpropan-2-ol at (298.15, 303,15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1998**, 43(5), 732-737.
26. Hickey, K.; Waghorne, W.E., Viscosities and Volumes of Dilute Solutions of Formamide in Water Plus Acetonitrile and for Formamide and N,N-Dimethylformamide in Methanol Plus Acetonitrile Mixed Solvents: Viscosity B-Coefficients, Activation Free Energies for Viscous Flow, and Partial Molar Volumes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2001**, 46(4), 851-857.
27. Saleh, M.A.; Begum, S.; Uddin, M.H., Excess Molar Volumes of 1-Propanol Plus Formamide, Plus N-Methylformamide, Plus N,N-Dimethylformamide at 303.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, **2001**, 94(2), 155-161.
28. Grguric, I.R.; Tasic, A.Z.; Djordjevic, B.D.; Kijevcanin, M.L.; Serbanovic, S.P., Excess Molar Volume of the Acetonitrile Plus Alcohol Systems at 298.15 K. Part I: Density Measurements for Acetonitrile Plus Methanol, Plus Ethanol Systems. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2002**, 67(8-9), 581-586.
29. Marigliano, A.C.G.; Solimo, H.N., Density, Viscosity, Excess Molar Volume, Viscosity Deviation, and Their Correlations for Formamide Plus Three Alkan-1-Ols Binary Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2002**, 47(4), 796-800.
30. Torres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., Experimental Study and Modelling Using the Eras-Model of the Excess Molar Volume of Acetonitrile-Alkanol Mixtures at Different Temperatures and Atmospheric Pressure. *Fluid Phase Equilibria*, **2003**, 210(2), 287-306.
31. Ali, A.; Nain, A.K.; Sharma, V.K.; Ahmad, S., Study of Molecular Interaction in Ternary Mixtures through Ultrasonic Speed Measurements. *Physics and Chemistry of Liquids*, **2004**, 42(4), 375-383.
32. Torres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., Thermodynamics of Binary Liquid Mixtures: Application of the Prigogine-Flory-Patterson Theory to Excess

- Molar Volumes of Acetonitrile+1-Alkanol Systems. *Journal of Molecular Liquids*, **2004**, 110(1-3), 81-85.
33. Nain, A.K., Densities and Volumetric Properties of (Acetonitrile Plus an Amide) Binary Mixtures at Temperatures between 293.15 K and 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **2006**, 38(11), 1362-1370.
34. Tahery, R.; Modarress, H.; Satherley, J., Density and Surface Tension of Binary Mixtures of Acetonitrile Plus 1-Alkanol at 293.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2006**, 51(3), 1039-1042.
35. Torres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., Volumetric Properties of Binary Mixtures of Acetonitrile and Alcohols at Different Temperatures and Atmospheric Pressure. *Journal of Molecular Liquids*, **2007**, 131, 139-144.
36. Iloukhani, H.; Parsa, J.B.; Soltanieh, M., Volumetric Properties of Acetonitrile with 1,2-Alkanediols (C-2-C-6) at 20° C. *Journal of Solution Chemistry*, **2001**, 30(9), 807-814.
37. Aznarez, S.; Postigo, M.A.; Pedrosa, G.C.; Acevedo, I.L.; Katz, M., Densities, Refractive Indexes, and Excess Properties of Mixing of the N-Hexanol Plus Ethanitrile Plus Dichloromethane Ternary System at 25 Degrees C. *Journal of Solution Chemistry*, **1998**, 27(10), 949-964.
38. Blandamer, M.J.; Reis, J.C.R. *Notebook in Thermodynamics*, [27-11-2007]; Disponível em: <http://www.le.ac.uk/chemistry/thermodynamics/>.
39. Reis, J.C.R., Theory of Partial Molar Properties - Defining Isochoric Thermal Capacity and Isentropic Compression at Constant Temperature and Pressure, and Introducing Partial Molar Properties at Constant Temperature and Molar Volume, at Constant Molar Entropy and Pressure, and at Constant Molar Entropy and Molar Volume. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, **1982**, 78, 1595-1608.
40. Baraldi, P.; Giorgini, M.G.; Manzini, D.; Marchetti, A.; Tassi, L., Density, Refractive Index, and Related Properties for 2-Butanone Plus N-Hexane Binary Mixtures at Various Temperatures. *Journal of Solution Chemistry*, **2002**, 31(11), 873-893.
41. Torres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O., Volumetric Properties of Binary Mixtures of Acetonitrile and Chloroalkanes at 25° C and Atmospheric Pressure. *Journal of Solution Chemistry*, **2003**, 32(5), 417-434.
42. Lepori, L.; Matteoli, E., Excess Volumes of the Ternary System Ethanol Plus Tetrahydrofuran Plus Cyclohexane at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, **1998**, 145(1), 69-87.
43. Tjahjono, M.; Guo, L.F.; Garland, M., The Development of a Response Surface Model for the Determination of Infinite Dilution Partial Molar Volumes and Excess Volumes from Dilute Multi-Component Data Alone. Implications for the Characterization of Non-Isolatable Solutes in Complex Homogeneous Reactive Systems. *Chemical Engineering Science*, **2005**, 60(12), 3239-3249.
44. Dominguez, M.; Gascon, L.; Valen, A.; Royo, F.M.; Urieta, J.S., Densities of (2-Butanol Plus N-Hexane Plus 1-Butylamine) at T=298.15 and T=313.15 K: Excess and Partial Excess Molar Volumes and Application of the Eras Model. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **2000**, 32(11), 1551-1568.
45. Devisser, C.; Heuvelsland, W.J.M.; Dunn, L.A.; Somsen, G., Some Properties of Binary Aqueous Liquid-Mixtures - Apparent Molar Volumes and Heat-Capacities at 298.15 K over Whole Mole Fraction Range. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1978**, 74, 1159-1169.
46. Armitage, D.A.; Blandamer M. J.; Foster, M.J.; Hidden, N.J.; Morcom, K.W.; Symons, M.C.R.; Wootten, M.J., Thermodynamic Ultrasonic Spectroscopic and Miscibility Studies of Water+Methyl Cyanide Solutions. *Transactions of the Faraday Society*, **1968**, 64, 1193-1200.

47. Oswal, S.L.; Oswal, P.; Phalak, R.P., Speed of Sound, Isentropic Compressibilities, and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures Containing P-Dioxane. *Journal of Solution Chemistry*, **1998**, 27(6), 507-520.
48. Chan, C.; Maham, Y.; Mather, A.E.; Mathonat, C., Densities and Volumetric Properties of the Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, N-Butyldiethanolamine and N-Propylethanolamine at Temperatures from 298.15 to 353.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, **2002**, 198(2), 239-250.
49. Marcus, Y., *Solvent Mixtures : Properties and Selective Solvation*, Marcel Dekker, New York, 2002.
50. Riggio, R.; Ramos, J.F.; Martinez, H.E., Excess Properties for Acetophenone Plus Butanols at 298.15 K. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, **2001**, 79(1), 50-53.
51. Tourino, A.; Hervello, M.; Gayol, A.; Marino, G.; Iglesias, M., Excess Molar Volumes of the Ternary Mixtures Chlorobenzene Plus N-Hexane Plus Linear Aliphatic Alkane (C-11-C-12) at 298.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, **2005**, 122(1-3), 87-94.
52. Tamura, K.; Bhuiyan, M.M.H., Excess Molar Enthalpies of (Methanol+1-Propanol)+Oxane or 1,4-Dioxane Mixtures at the Temperature 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **2003**, 35(10), 1657-1669.
53. Nagata, I.; Tamura, K.; Ksiazczak, A., Excess Enthalpies for (Methanol, or Propan-1-ol Plus Acetonitrile Plus Propanone) at the Temperature 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **1999**, 31(4), 491-496.
54. Zarei, H.A.; Iloukhani, H., Excess Molar Enthalpies of Formamide Plus Some Alkan-1-ols(C-1-C-6) and Their Correlations at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, **2003**, 405(1), 123-128.
55. *Base de Dados de Referência Padrão Do NIST*. 2008; Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
56. Chatterjee, P.; Bagchi, S., Preferential Solvation of a Dipolar Solute in Mixed Binary Solvent - a Study by UV-Visible Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95(8), 3311-3314.
57. Chatterjee, P.; Bagchi, S., Preferential Solvation in Mixed Binary Solvents by Ultraviolet-Visible Spectroscopy - n-Ethyl-4-Cyanopyridinium Iodide in Alcohol Acetone Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1991**, 87(4), 587-589.
58. Laha, A.K.; Das, P.K.; Bagchi, S., Study of Preferential Solvation in Mixed Binary Solvent as a Function of Solvent Composition and Temperature by UV-Vis Spectroscopic Method. *Journal of Physical Chemistry A*, **2002**, 106(13), 3230-3234.
59. Ray, N.; Bagchi, S., UV-Vis Spectroscopic Study of Solvation in the Ternary Mixture Methanol Plus Ethanol Plus Acetone. *Chemical Physics Letters*, **2002**, 364(5-6), 621-627.
60. Ray, N.; Bagchi, S., Fluorimetric Study of Solvation in Ternary Solvent Mixtures. Ketocyanine Dye in Ethanol Plus Benzene Plus Water and Ethanol Plus Benzene Plus Acetone. *Journal of Molecular Liquids*, **2004**, 111(1-3), 19-24.
61. Ray, N.; Bagchi, S., Use of a Solvatochromic Probe for Study of Solvation in Ternary Solvent Mixture. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, 109(1), 142-147.
62. Rosés, M.; Ràfols, C.; Ortega, J.; Bosch, E., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .1. A Comparison of Several Preferential Solvation Models for Describing $E_T(30)$ Polarity of Dipolar Hydrogen-Bond Acceptor-Cosolvent Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1995**(8), 1607-1615.
63. Ortega, J.; Ràfols, C.; Bosch, E.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .3. The $E(T)(30)$ Polarity of

- Binary Mixtures of Hydroxylic Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1996**(7), 1497-1503.
64. Bosch, E.; Rosés, M.; Herodes, K.; Koppel, I.; Leito, I.; Koppel, I.; Taal, V., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .2. Effect of Temperature on the $E_T(30)$ Polarity Parameter of Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Hydrogen Bond Donor Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1996**, 9(6), 403-410.
65. Herodes, K.; Leito, I.; Koppel, I.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 8. The $E_T(30)$ Polarity of Binary Mixtures of Formamides with Hydroxylic Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(2), 109-115.
66. Bosch, E.; Rosés, M., Relationships between E_T Polarity and Composition in Binary Solvent Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1992**, 88(24), 3541-3546.
67. Bosch, E.; Rived, F.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .4. Preferential Solvation of Solvatochromic Indicators in Mixtures of 2-Methylpropan-2-ol with Hexane, Benzene, Propan-2-ol, Ethanol and Methanol. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1996**(10), 2177-2184.
68. Ràfols, C.; Rosés, M.; Bosch, E., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .5. Preferential Solvation of Solvatochromic Indicators in Mixtures of Propan-2-ol with Hexane, Benzene, Ethanol and Methanol. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1997**(2), 243-248.
69. Rosés, M.; Buhvestov, U.; Ràfols, C.; Rived, F.; Bosch, E., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures .6. A Quantitative Measurement of the Enhancement of the Water Structure in 2-Methylpropan-2-ol-Water and Propan-2-ol-Water Mixtures by Solvatochromic Indicators. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1997**(7), 1341-1348.
70. Buhvestov, U.; Rived, F.; Ràfols, C.; Bosch, E.; Rosés, M., Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 7. Comparison of the Enhancement of the Water Structure in Alcohol-Water Mixtures Measured by Solvatochromic Indicators. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1998**, 11(3), 185-192.
71. Motulsky, H.J.; Brown, R.E., Detecting Outliers When Fitting Data with Nonlinear Regression – a New Method Based on Robust Nonlinear Regression and the False Discovery Rate. *BMC Bioinformatics*, **2006**, 7(13), 123.
72. Comuzzi, C.; Polese, P.; Melchior, A.; Portanova, R.; Tolazzi, M., Solverstat: A New Utility for Multipurpose Analysis. An Application to the Investigation of Dioxygenated Co(II) Complex Formation in Dimethylsulfoxide Solution. *Talanta*, **2003**, 59(1), 67-80.
73. Mancini, P.M.; Perez, A.D.; Vottero, L.R., Grouping of Hydrogen-Bond Ability of Pure Solvents and Their Binary Mixtures Based on the Similarity of Their Microscopic Properties. *Physics and Chemistry of Liquids*, **2003**, 41(1), 45-54.
74. Leitão, R.E.; Martins, F.; Ventura, M.C.; Nunes, N., Structural Characterization of the Ternary Solvent Mixture Methanol-Acetonitrile-1-Propanol. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15(9), 623-630.
75. Marcus, Y., Use of Chemical Probes for the Characterization of Solvent Mixtures .1. Completely Nonaqueous Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1994**(5), 1015-1021.
76. Reichardt, C., Solvatochromism, Thermochromism, Piezochromism, Halochromism, and Chiro-Solvatochromism of Pyridinium n-Phenoxide Betaine Dyes. *Chemical Society Reviews*, **1992**, 21(3), 147-153.

77. Ray, N.; Pramanik, R.; Das, P.K.; Bagchi, S., UV Visible Spectroscopic Study of Solvation of 2,6-Diphenyl-4(2,4,6-Triphenyl-1-Pyridino)Phenolate in Ternary Solvent Mixtures. *Chemical Physics Letters*, **2001**, 341(3-4), 255-262.
78. Maitra, A.; Bagchi, S., Electronic Spectroscopic Study of Solvation of a Ketocyanine Dye in Ternary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112(32), 9847-9852.
79. Maitra, A.; Bagchi, S., UV-Visible Spectroscopic Study of Solvation in Ternary Solvent Mixtures: Ketocyanine Dye in Methanol Plus Acetone Plus Water and Methanol Plus Acetone Plus Benzene. *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112(7), 2056-2062.
80. Diaz, C.; Barrio, L.; Catalán, J., Characterization of Ternary Solvent Mixtures: The Methanol/Ethanol/Acetone Mixture. *Chemical Physics Letters*, **2003**, 371(5-6), 645-654.
81. Antonious, M.S.; Tada, E.B.; El Seoud, O.A., Thermo-Solvatochromism in Aqueous Alcohols: Effects of the Molecular Structures of the Alcohol and the Solvatochromic Probe. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15(7), 403-412.
82. Skwierzynski, R.D.; Connors, K.A., Solvent Effects on Chemical Processes. Part 7. Quantitative Description of the Composition Dependence of the Solvent Polarity Measure $E_t(30)$ in Binary Aqueous-Organic Solvent Mixtures. *Journal Chemical Society Perkin Trans. 2*, **1994**, 467-472.
83. Bastos, E.L.; Silva, P.L.; El Seoud, O.A., Thermosolvatochromism of Betaine Dyes Revisited: Theoretical Calculations of the Concentrations of Alcohol-Water Hydrogen-Bonded Species and Application to Solvation in Aqueous Alcohols. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, 110(34), 10287-10295.
84. Tada, E.B.; Silva, P.L.; El Seoud, O.A., Thermo-Solvatochromism of Betaine Dyes in Aqueous Alcohols: Explicit Consideration of the Water-Alcohol Complex. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2003**, 16(10), 691-699.
85. Tada, E.B.; Silva, P.L.; El Seoud, O.A., Thermo-Solvatochromism of Zwitterionic Probes in Aqueous Alcohols: Effects of the Properties of the Probe and the Alcohol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5(24), 5378-5385.
86. Tada, E.B.; Silva, P.L.; Tavares, C.; El Seoud, O.A., Thermo-Solvatochromism of Zwitterionic Probes in Aqueous Aliphatic Alcohols and in Aqueous 2-Alkoxyethanols: Relevance to the Enthalpies of Activation of Chemical Reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2005**, 18(5), 398-407.
87. Nunes, N.; Ventura, C.; Martins, F.; Leitão, R.E., Modeling Preferential Solvation in Ternary Solvent Systems. *Journal of Physical Chemistry B*, **2009**, 113(10), 3071-3079.
88. Mancini, P.M.; Terenzani, A.; Adam, C.; Perez, A.D.; Vottero, L.R., Characterization of Solvent Mixtures: Preferential Solvation of Chemical Probes in Binary Solvent Mixtures of Polar Hydrogen-Bond Acceptor Solvents with Polychlorinated Co-Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1999**, 12(9), 713-724.
89. Mancini, P.M.; Fortunato, G.; Adam, C.; Vottero, L.R.; Terenzani, A.J., Specific and Non-Specific Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution. Kinetics of the Reaction of 1-Fluoro-2,6-Dinitrobenzene and Homopiperidine in Binary Solvent Mixtures. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15(5), 258-269.
90. Bosch, E.; Bou, P.; Allemann, H.; Rosés, M., Retention of Ionizable Compounds on Hplc. Ph Scale in Methanol-Water and the pK and pH Values of Buffers. *Analytical Chemistry*, **1996**, 68(20), 3651-3657.
91. Ràfols, C.; Rosés, M.; Bosch, E., Dissociation Constants of Several Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Isopropyl Alcohol Water Mixtures. *Analytica Chimica Acta*, **1997**, 350(1-2), 249-255.

92. Bosch, E.; Espinosa, S.; Rosés, M., Retention of Ionizable Compounds on High-Performance Liquid Chromatography - Iii. Variation of Pk Values of Acids and Ph Values of Buffers in Acetonitrile-Water Mobile Phases. *Journal of Chromatography A*, **1998**, 824(2), 137-146.
93. Rosés, M.; Rived, F.; Bosch, E., Dissociation Constants of Phenols in Methanol-Water Mixtures. *Journal of Chromatography A*, **2000**, 867(1-2), 45-56.
94. Rived, F.; Canals, I.; Bosch, E.; Rosés, M., Acidity in Methanol-Water. *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 439(2), 315-333.
95. Rosés, M.; Ortega, J.; Bosch, E., Variation of E_T(30) Polarity and the Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters with Composition in Alcohol-Alcohol Mixtures. *Journal of Solution Chemistry*, **1995**, 24(1), 51-63.
96. Díaz, C.; Barrio, L.; Catalán, J., Characterization of Ternary Solvent Mixtures: The Methanol/Ethanol/Acetone Mixture. *Chemical Physics Letters*, **2003**, 371(5-6), 645-654.
97. Suppan, P., Local Polarity of Solvent Mixtures in the Field of Electronically Excited Molecules and Exciplexes. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1987**, 83, 495-509.
98. Mehranpour, A.M.; Hashemnia, S., Solvatochromism in Binary Solvent Mixtures by Means of a Penta-tert-Butyl Pyridinium n-Phenolate Betaine Dye. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2006**, 53(4), 759-765.
99. Costigan, A.; Feakins, D.; Mcstravick, I.; Oduinn, C.; Ryan, J.; Waghorne, W.E., Enthalpies of Transfer of Some Nonelectrolytes from Acetonitrile to Acetonitrile Methanol Mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1991**, 87(15), 2443-2446.
100. Jamroz, D.; Stangret, J.; Lindgren, J., An Infrared Spectroscopic Study of the Preferential Solvation in Water Acetonitrile Mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, 115(14), 6165-6168.
101. Meade, M.; Hickey, K.; McCarthy, Y.; Waghorne, W.E.; Symons, M.R.; Rastogi, P.P., Solvation of Solutes with S=O or C=O Groups in the Methanol-Acetonitrile Solvent System: A Combined Calorimetric and Spectroscopic Study. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1997**, 93(4), 563-568.
102. Bagno, A., Probing the Solvation Shell of Organic Molecules by Intermolecular 1H NOESY. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15, 790-795.
103. Bagno, A.; Campulla, M.; Pirana, M.; Scorrano, G.; Stiz, S., Preferential Solvation of Organic Species in Binary Solvent Mixtures Probed by Intermolecular H-1 Noesy Nmr Spectroscopy. *Chemistry-A European Journal*, **1999**, 5(4), 1291-1300.
104. Bevilaqua, T.; da Silva, D.C.; Machado, V.G., Preferential Solvation of Brooker's Merocyanine in Binary Solvent Mixtures Composed of Formamides and Hydroxylic Solvents. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2004**, 60(4), 951-958.
105. Ghoneim, N., Study of the Preferential Solvation of Some Betaine Dyes in Binary Solvent Mixtures. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2001**, 57(9), 1877-1884.
106. Wu, Y.G.; Tabata, M.; Takamuku, T., Preferential Solvation in Aqueous-Organic Mixed Solvents Using Solvatochromic Indicators. *Journal of Solution Chemistry*, **2002**, 31(5), 381-395.
107. Hawlicka, E.; Swiatlawojcik, D., Molecular-Dynamics Studies on the Structure of Methanol-Water Solutions of NaCl. *Chemical Physics*, **1995**, 195(1-3), 221-233.
108. Kovacs, H.; Laaksonen, A., Molecular-Dynamics Simulation and Nmr-Study of Water Acetonitrile Mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, 113(15), 5596-5605.
109. Dahlberg, M.; Laaksonen, A., Preferential Solvation of Phenol in Binary Solvent Mixtures. A Molecular Dynamics Study. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, 110(6), 2253-2258.

110. Galera, S.; Lluch, J.M.; Oliva, A.; Bertran, J., Preferential Solvation of Cl⁻ in Binary Equimolecular Water-Methanol Mixtures - a Monte-Carlo Simulation. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1992**, 88(24), 3537-3540.
111. Lagalante, A.F.; Spadi, M.; Bruno, T.J., Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters of Eight Alkanolamines. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2000**, 45(2), 382-385.
112. Wyatt, V.T.; Bush, D.; Lu, J.; Hallett, J.P.; Liotta, C.L.; Eckert, C.A., Determination of Solvatochromic Solvent Parameters for the Characterization of Gas-Expanded Liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, **2005**, 36(1), 16-22.
113. Laurence, C.; Nicolet, P.; Helbert, M., Polarity and Basicity of Solvents .2. Solvatochromic Hydrogen-Bonding Shifts as Basicity Parameters. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1986**(7), 1081-1090.
114. Kamlet, M.J.; Abboud, J.L.; Taft, R.W., Solvatochromic Comparison Method .6. Pi-Star Scale of Solvent Polarities. *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, 99(18), 6027-6038.
115. Nicolet, P.; Laurence, C., Polarity and Basicity of Solvents .1. A Thermosolvatochromic Comparison Method. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1986**(7), 1071-1079.
116. Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M.T.; Abboud, J.L.M.; Notario, R., The Empirical-Treatment of Solvent Solute Interactions - 15 Years of Pi. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98(23), 5807-5816.
117. Kamlet, M.J.; Taft, R.W., Solvatochromic Comparison Method .1. Beta-Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98(2), 377-383.
118. Ventura, M.C.M.M., *Caracterização Estática e Reaccional de Misturas Binárias Álcool/Álcool e Álcool/Alcoxiálcool*, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
119. Cho, S.J.; Tropsha, A., Cross-Validated R²-Guided Region Selection for Comparative Molecular-Field Analysis - a Simple Method to Achieve Consistent Results. *Journal of Medicinal Chemistry*, **1995**, 38(7), 1060-1066.
120. Golbraikh, A.; Tropsha, A., Beware of Q²! *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, **2002**, 20(4), 269-276.
121. Tropsha, A.; Gramatica, P.; Gombar, V.K., The Importance of Being Earnest: Validation Is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models. *QSAR & Combinatorial Science*, **2003**, 22(1), 69-77.
122. Bentley, T.W.; Garley, M.S., Correlations and Predictions of Solvent Effects on Reactivity: Some Limitations of Multi-Parameter Equations and Comparisons with Similarity Models Based on One Solvent Parameter. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2006**, 19(6), 341-349.
123. Ventura, C.; Martins, F., Application of Quantitative Structure-Activity Relationships to the Modeling of Antitubercular Compounds. 1. The Hydrazide Family. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2008**, 51(3), 612-624.
124. Abraham, M.H.; Taft, R.W.; Kamlet, M.J., Linear Solvation Energy Relationships .15. Heterolytic Decomposition of the tert-Butyl Halides. *Journal of Organic Chemistry*, **1981**, 46(15), 3053-3056.
125. Abraham, M.H.; Doherty, R.M.; Kamlet, M.J.; Harris, J.M.; Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships .37. An Analysis of Contributions of Dipolarity Polarizability, Nucleophilic Assistance, Electrophilic Assistance, and Cavity Terms to Solvent Effects on tert-Butyl Halide Solvolysis Rates. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1987**(7), 913-920.
126. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N.; Albuquerque, L.M.P.C., Linear Solvation-Energy Relationships - Solvolytic Reactions of tert-Butyl Bromide and tert-Butyl

- Iodide in Hydroxylic Solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1990**(8), 1379-1383.
127. Albuquerque, L.M.P.C.; Moita, M.L.C.J.; Gonçalves, R.M.C., Kinetics and Mechanisms of Solvolysis of 3-Chloro-3-Ethylpentane in Alcohols as Solvents. Application of Multiparametric Equations and Factor Analysis to the Solvolytic Reactions of tert-Alkyl Halides. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2001**, 14(3), 139-145.
128. Gonçalves, R.M.C.; Albuquerque, L.M.P.C., Application of Correlation Analysis to Solvolytic Reactions of Tertiary Haloalkanes and Menschutkin Reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2001**, 14(11), 731-736.
129. Martins, F.; Moreira, L.; Leitão, R.E., *Solvent Effects on the Heterolyses Reactions of Tertiary Alkyl Halides. Role of Viscosity in Reactivity*, em *Reaction Mechanism VII*. 2004: Dublin, Irlanda.
130. Martins, F.; Moreira, L.; Leitão, R.E. *Recent Advances in Correlation Analyses of Tertiary Alkyl Halides Heterolysis Reactions*. em *10th European Symposium on Organic Reactivity*. 2005: Roma, Itália.
131. Malathi, M.; Sabesan, R.; Krishnan, S., Ir Carbonyl Band Intensity Studies in N,N-Dimethyl Formamide and N,N-Dimethyl Acetamide on Complex Formation with Phenols. *Current Science*, **2004**, 86(6), 838-842.
132. Malathi, M.; Sabesan, R.; Krishnan, S., Dielectric Studies of H-Bonded Complexes of Formamide and Acetamide with Substituted Phenols. *Journal of Molecular Liquids*, **2004**, 109(1), 11-18.
133. Mao, S.C.; Yu, X.Y.; Shen, Y.; Zheng, K.C., Ab Initio Study on the H-Bonding Complexes Formed from Phenol and a Series of Amides. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 20(2), 243-247.
134. Szafran, M., Recent Aspects of the Proton Transfer Reaction in H-Bonded Complexes. *Journal of Molecular Structure*, **1996**, 381(1-3), 39-64.
135. Viana, C.A.N., *Thermodynamics of Chemical Rate Constants in Solution*, Tese de Doutoramento, University of Southampton, Southampton, 1966.
136. Gonçalves, R.M.C., *Análise Termodinâmica de Reações de Solvólise em Iso-Propanol e Butanol Terciário*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1978.
137. Albuquerque, L.M.P.C., *Efeitos da Temperatura e da Pressão na Cinética De Reações de Solvólise em Etilenoglicol e Glicerol*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1979.
138. Simões, A.M.N., *Estudo Cinético e Mecânico de Reações de Alcoólise De 2-Cloro e 2-Bromo-2-Metilpropano*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa Lisboa, 1986.
139. Leitão, F.E.L.M.E., *Estudo Mecânico da Reação do 2-Iodo-2-Metilpropano*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1993.
140. Leitão, R.A.S.E., *Automatização De Medidas Conduítmicas, Aplicação de Métodos Numéricos e de Análises de Correlação ao Estudo das Reações de t-Bux com Solventes Hidroxílicos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1995.
141. Moita, M.L.C.J., *Estudo de Processos Termoquímicos e Cinéticos De Halogenetos de Alquilo Terciários Usando Métodos de Análise Multivariada de Dados*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1998.
142. Moreira, L.; Martins, F.; Elvas-Leitão, R., Design of an Excel Spreadsheet to Estimate Rate Constants, Determine Associated Errors, and Choose Curve's Extent. *Journal of Chemical Education*, **2006**, 83(12), 1879-1883.
143. Box, K.J.; Volgyi, G.; Ruiz, R.; Comer, J.E.; Takacs-Novak, K.; Bosch, E.; Ràfols, C.; Rosés, M., Physicochemical Properties of a New Multicomponent Cosolvent System for the pk(a) Determination of Poorly Soluble Pharmaceutical Compounds. *Helvetica Chimica Acta*, **2007**, 90(8), 1538-1553.

144. Volgyi, G.; Ruiz, R.; Box, K.; Comer, J.; Bosch, E.; Takacs-Novak, K., Potentiometric and Spectrophotometric Pk(a) Determination of Water-Insoluble Compounds: Validation Study in a New Cosolvent System. *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 583(2), 418-428.
145. Liao, H.F.; Tsai, W.C.; Chang, S.W.; Shieh, C.J., Application of Solvent Engineering to Optimize Lipase-Catalyzed 1,3-Diglycerols by Mixture Response Surface Methodology. *Biotechnology Letters*, **2003**, 25(21), 1857-1861.
146. Priego, J.; Ortiz-Nava, C.; Carrillo-Morales, M.; Lopez-Munguia, A.; Escalante, J.; Castillo, E., Solvent Engineering: An Effective Tool to Direct Chemoselectivity in a Lipase-Catalyzed Michael Addition. *Tetrahedron*, **2009**, 65(2), 536-539.

Anexo 1

Densimetria – pág. 403

Refractometria – pág. 406

Espectroscopia UV-Vis. – pág. 412

Condutimetria – pág. 431

Nas tabelas seguintes são apresentados a **negrito** os valores desprezados nos cálculos dos valores médios.

Tabela A.1.1: Densidade (ρ) das misturas Metanol / Acetonitrilo a 25.00 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	$\rho_{1^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{2^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$
1.000	0.000	0.78665	
0.955	0.045	0.78700	
0.910	0.090	0.78722	0.78729
0.875	0.125	0.78707	
0.810	0.190	0.78670	
0.750	0.250	0.78628	
0.725	0.275	0.78599	
0.695	0.305	0.78548	0.78558
0.625	0.375	0.78489	
0.595	0.405	0.78343	0.78436
0.500	0.500	0.78337	0.78308
0.425	0.575	0.78232	
0.375	0.625	0.78160	
0.333	0.667	0.78109	
0.250	0.750	0.77998	
0.190	0.810	0.77906	
0.143	0.857	0.77844	
0.081	0.919	0.77805	0.77732
0.045	0.955	0.77705	0.77693
0.000	1.000	0.77657	

Tabela A.1.2: Densidade das misturas Metanol / 1-Propanol a 25.00 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	$\rho_{1^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{2^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{3^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$
1.000	0.000	0.78665		
0.955	0.045	0.78747		
0.910	0.090	0.78831		
0.875	0.125	0.78906	0.78891	
0.810	0.190	0.78996		
0.750	0.250	0.79084	0.79063	0.79102
0.725	0.275	0.79144	0.79149	
0.695	0.305	0.79157	0.79195	
0.625	0.375	0.79289	0.79257	
0.595	0.405	0.79322		
0.500	0.500	0.79430		
0.425	0.575	0.79529		
0.375	0.625	0.79585		
0.333	0.667	0.79640	0.79632	0.79660
0.250	0.750	0.79706	0.79702	0.79752
0.190	0.810	0.79772		
0.143	0.857	0.79844	0.79885	
0.081	0.919	0.79879	0.79907	
0.045	0.955	0.79906	0.79942	
0.000	1.000	0.79979		

Tabela A.1.3: Densidade das misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.00 °C.

X 1-PrOH	X MeCN	ρ 1ªmedida / g cm ⁻³	ρ 2ªmedida / g cm ⁻³
0.000	1.000	0.77657	
0.045	0.955	0.77776	
0.090	0.910	0.77891	0.77871
0.125	0.875	0.77990	
0.190	0.810	0.78167	0.78162
0.250	0.750	0.78330	0.78318
0.275	0.725	0.78371	0.78374
0.305	0.695	0.78453	
0.375	0.625	0.78645	0.78641
0.405	0.595	0.78716	
0.500	0.500	0.78958	0.78968
0.575	0.425	0.79122	0.79148
0.625	0.375	0.79236	0.79259
0.667	0.333	0.79346	0.79353
0.750	0.250	0.79532	0.79530
0.810	0.190	0.79609	0.79667
0.857	0.143	0.79728	
0.919	0.081	0.79838	0.79854
0.955	0.045	0.79860	0.79947
1.000	0.000	0.79979	

Tabela A.1.4: Densidade das misturas Metanol / Formamida a 25.00 °C.

X MeOH	X Formamida	ρ 1ªmedida / g cm ⁻³	ρ 2ªmedida / g cm ⁻³	ρ 3ªmedida / g cm ⁻³
1.000	0.000	0.78665		
0.900	0.100	0.82737	0.82741	0.82743
0.800	0.200	0.86546	0.86539	0.86546
0.700	0.300	0.90130	0.90130	0.90124
0.600	0.400	0.93793	0.93797	0.93793
0.500	0.500	0.97093	0.97091	0.97088
0.400	0.600	1.00486	1.00490	1.00482
0.300	0.700	1.03803	1.03808	1.03805
0.200	0.800	1.06861	1.06861	1.06865
0.100	0.900	1.09909	1.09913	1.09906
0.000	1.000	1.12908		

Tabela A.1.5: Densidade das misturas Formamida / Acetonitrilo a 25.00°C.

X Formamida	X MeCN	ρ 1ªmedida / g cm ⁻³	ρ 2ªmedida / g cm ⁻³	ρ 3ªmedida / g cm ⁻³
0.000	1.000	0.77657		
0.100	0.900	0.80759	0.80756	0.80759
0.200	0.800	0.83939	0.83939	0.83940
0.300	0.700	0.87169	0.87169	0.87171
0.400	0.600	0.90564	0.90593	0.90571
0.500	0.500	0.94065	0.94067	0.94065
0.600	0.400	0.97667	0.97743	0.97726
0.700	0.300	1.01377	1.01375	1.01373
0.800	0.200	1.05009	1.05015	1.05007
0.900	0.100	1.08990	1.08990	1.08992
1.000	0.000	1.12911	1.12911	1.12902

Tabela A.1.6: Densidade das misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.00 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	X_{MeCN}	$\rho_{1^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$
0.333	0.333	0.333	0.78998
0.950	0.025	0.025	0.78734
0.025	0.950	0.025	0.79900
0.025	0.025	0.950	0.77776
0.900	0.050	0.050	0.78780
0.050	0.900	0.050	0.79846
0.050	0.050	0.900	0.77866
0.750	0.125	0.125	0.78908
0.125	0.750	0.125	0.79650
0.125	0.125	0.750	0.78184
0.500	0.250	0.250	0.78997
0.500	0.350	0.150	0.79097
0.500	0.050	0.450	0.78429
0.500	0.150	0.350	0.78735
0.250	0.500	0.250	0.79294
0.050	0.500	0.450	0.82647
0.350	0.500	0.150	0.79369
0.150	0.500	0.350	0.79060
0.250	0.250	0.500	0.78656
0.450	0.050	0.500	0.78389
0.150	0.350	0.500	0.78797
0.350	0.150	0.500	0.78316

Tabela A.1.7: Densidade das misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo a 25.00 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	$\rho_{1^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{2^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{3^{\text{a}}\text{medida}} / \text{g cm}^{-3}$
0.025	0.025	0.950	0.78423	0.78422	0.78425
0.025	0.950	0.025	1.11159	1.11161	1.11156
0.050	0.900	0.050	1.09494	1.09498	1.09489
0.050	0.050	0.900	0.79275	0.79278	0.79279
0.050	0.500	0.450	0.94378	0.94374	0.94374
0.125	0.125	0.750	0.81871	0.81871	0.81874
0.125	0.750	0.125	1.04273	1.04271	1.04275
0.150	0.500	0.350	0.95001	0.95003	0.95001
0.150	0.350	0.500	0.89588	0.89588	0.89590
0.250	0.500	0.250	0.95613	0.95611	0.95613
0.250	0.250	0.500	0.86511	0.86514	0.86515
0.333	0.333	0.333	0.89844	0.89844	0.89848
0.350	0.500	0.150	0.96294	0.96296	0.96296
0.350	0.150	0.500	0.83392	0.83388	0.83392
0.450	0.050	0.500	0.80035	0.80035	0.80024
0.500	0.050	0.450	0.80161	0.80162	0.80162
0.500	0.250	0.250	0.87518	0.87517	0.87518
0.500	0.350	0.150	0.91274	0.91274	0.91274
0.500	0.150	0.350	0.83718	0.83718	0.83722
0.750	0.125	0.125	0.83418	0.83416	0.83418
0.900	0.050	0.050	0.80781	0.80781	0.80788
0.950	0.025	0.025	0.79692	0.79690	0.79692

Tabela A.1.8: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	n_D				
1.000	0.000	1.3269	1.3269	1.3264	1.3269	1.3269
0.955	0.045	1.3278	1.3279	1.3279	1.3279	1.3279
0.910	0.090	1.3290	1.3291	1.3291	1.3291	1.3291
0.875	0.125	1.3300	1.3299	1.3300	1.3300	1.3300
0.810	0.190	1.3312	1.3314	1.3314	1.3314	1.3314
0.750	0.250	1.3325	1.3325	1.3325	1.3325	1.3325
0.725	0.275	1.3329	1.3329	1.3329	1.3329	1.3329
0.695	0.305	1.3335	1.3335	1.3334	1.3334	1.3335
0.625	0.375	1.3346	1.3346	1.3346	1.3347	1.3346
0.595	0.405	1.3351	1.3351	1.3351	1.3351	1.3351
0.500	0.500	1.3365	1.3365	1.3365	1.3365	1.3365
0.425	0.575	1.3375	1.3374	1.3375	1.3375	1.3375
0.375	0.625	1.3381	1.3381	1.3382	1.3381	1.3381
0.333	0.667	1.3385	1.3385	1.3384	1.3385	1.3384
0.250	0.750	1.3397	1.3398	1.3394	1.3394	1.3394
0.190	0.810	1.3400	1.3401	1.3400	1.3400	1.3400
0.143	0.857	1.3404	1.3404	1.3404	1.3404	1.3404
0.081	0.919	1.3409	1.3410	1.3409	1.3409	1.3409
0.045	0.955	1.3410	1.3410	1.3410	1.3410	1.3410
0.000	1.000	1.3414	1.3414	1.3414	1.3414	1.3414

Tabela A.1.9: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / Acetonitrilo a 50.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	n_D				
1.000	0.000	1.3165	1.3165	1.3165	1.3165	1.3165
0.955	0.045	1.3619	1.3175	1.3175	1.3172	1.3175
0.910	0.090	1.3184	1.3184	1.3184	1.3184	1.3184
0.875	0.125	1.3190	1.3190	1.3191	1.3190	1.3191
0.810	0.190	1.3201	1.3201	1.3201	1.3201	1.3201
0.750	0.250	1.3211	1.3211	1.3211	1.3211	1.3211
0.725	0.275	1.3212	1.3214	1.3216	1.3214	1.3214
0.695	0.305	1.3220	1.3219	1.3221	1.3221	1.3221
0.625	0.375	1.3231	1.3232	1.3231	1.3231	1.3233
0.595	0.405	1.3238	1.3237	1.3238	1.3237	1.3237
0.500	0.500	1.3246	1.3246	1.3246	1.3246	1.3246
0.425	0.575	1.3256	1.3256	1.3255	1.3255	1.3255
0.375	0.625	1.3262	1.3260	1.3262	1.3260	1.3262
0.333	0.667	1.3262	1.3263	1.3263	1.3263	1.3263
0.250	0.750	1.3272	1.3271	1.3272	1.3271	1.3271
0.190	0.810	1.3279	1.3278	1.3279	1.3278	1.3278
0.143	0.857	1.3276	1.3282	1.3283	1.3282	1.3282
0.081	0.919	1.3281	1.3282	1.3281	1.3282	1.3282
0.045	0.955	1.3282	1.3282	1.3288	1.3282	1.3282
0.000	1.000	1.3288	1.3288	1.3288	1.3289	1.3288

Tabela A.1.10: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / 1-Propanol a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	n_D				
1.000	0.000	1.3269	1.3269	1.3264	1.3269	1.3269
0.955	0.045	1.3312	1.3312	1.3312	1.3313	1.3312
0.910	0.090	1.3352	1.3352	1.3356	1.3355	1.3352
0.875	0.125	1.3382	1.3383	1.3383	1.3383	1.3383
0.810	0.190	1.3438	1.3438	1.3438	1.3440	1.3438
0.750	0.250	1.3480	1.3480	1.3479	1.3480	1.3480
0.725	0.275	1.3495	1.3495	1.3495	1.3495	1.3495
0.695	0.305	1.3516	1.3516	1.3516	1.3516	1.3516
0.625	0.375	1.3560	1.3562	1.3562	1.3562	1.3562
0.595	0.405	1.3575	1.3575	1.3579	1.3575	1.3577
0.500	0.500	1.3632	1.3638	1.3631	1.3632	1.3631
0.425	0.575	1.3668	1.3670	1.3668	1.3668	1.3668
0.375	0.625	1.3690	1.3690	1.3690	1.3690	1.3690
0.333	0.667	1.3709	1.3712	1.3709	1.3710	1.3709
0.250	0.750	1.3740	1.3740	1.3742	1.3742	1.3742
0.190	0.810	1.3765	1.3765	1.3765	1.3765	1.3765
0.143	0.857	1.3784	1.3782	1.3784	1.3783	1.3784
0.081	0.919	1.3804	1.3804	1.3804	1.3805	1.3804
0.045	0.955	1.3815	1.3815	1.3815	1.3815	1.3815
0.000	1.000	1.3829	1.3831	1.3831	1.3830	1.3831

Tabela A.1.11: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / 1-Propanol a 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	n_D				
1.000	0.000	1.3165	1.3165	1.3165	1.3165	1.3165
0.955	0.045	1.3208	1.3209	1.3211	1.3211	1.3211
0.910	0.090	1.3251	1.3251	1.3252	1.3251	1.3251
0.875	0.125	1.3279	1.3279	1.3279	1.3279	1.3279
0.810	0.190	1.3330	1.3335	1.3335	1.3335	1.3336
0.750	0.250	1.3375	1.3378	1.3378	1.3378	1.3379
0.725	0.275	1.3395	1.3395	1.3395	1.3395	1.3395
0.695	0.305	1.3413	1.3411	1.3413	1.3413	1.3413
0.625	0.375	1.3455	1.3455	1.3455	1.3455	1.3455
0.595	0.405	1.3479	1.3479	1.3479	1.3479	1.3479
0.500	0.500	1.3528	1.3532	1.3532	1.3530	1.3532
0.425	0.575	1.3563	1.3562	1.3562	1.3562	1.3562
0.375	0.625	1.3585	1.3582	1.3585	1.3585	1.3585
0.333	0.667	1.3610	1.3605	1.3610	1.3610	1.3611
0.250	0.750	1.3640	1.3638	1.3638	1.3638	1.3638
0.190	0.810	1.3659	1.3658	1.3659	1.3659	1.3659
0.143	0.857	1.3682	1.3682	1.3682	1.3682	1.3682
0.081	0.919	1.3700	1.3700	1.3700	1.3700	1.3700
0.045	0.955	1.3712	1.3710	1.3710	1.3710	1.3710
0.000	1.000	1.3724	1.3724	1.3724	1.3724	1.3724

Tabela A.1.12: Índice de refração (n_D) das misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X 1-PrOH	X MeCN	n_D				
0.000	1.000	1.3414	1.3414	1.3414	1.3414	1.3414
0.045	0.955	1.3439	1.3438	1.3439	1.3439	1.3439
0.090	0.910	1.3462	1.3462	1.3461	1.3462	1.3462
0.125	0.875	1.3482	1.3482	1.3482	1.3482	1.3482
0.190	0.810	1.3514	1.3514	1.3514	1.3516	1.3514
0.250	0.750	1.3544	1.3544	1.3544	1.3544	1.3544
0.275	0.725	1.3555	1.3554	1.3554	1.3555	1.3555
0.305	0.695	1.3569	1.3570	1.3570	1.3571	1.3570
0.375	0.625	1.3601	1.3600	1.3600	1.3601	1.3601
0.405	0.595	1.3614	1.3614	1.3615	1.3615	1.3615
0.500	0.500	1.3655	1.3656	1.3656	1.3656	1.3656
0.575	0.425	1.3688	1.3687	1.3686	1.3686	1.3686
0.625	0.375	1.3708	1.3708	1.3708	1.3708	1.3708
0.667	0.333	1.3721	1.3724	1.3724	1.3724	1.3724
0.750	0.250	1.3756	1.3755	1.3755	1.3755	1.3755
0.810	0.190	1.3775	1.3775	1.3775	1.3775	1.3775
0.857	0.143	1.3789	1.3791	1.3789	1.3789	1.3788
0.919	0.081	1.3808	1.3809	1.3808	1.3808	1.3808
0.955	0.045	1.3819	1.3819	1.3819	1.3819	1.3819
1.000	0.000	1.3829	1.3831	1.3831	1.3830	1.3831

Tabela A.1.13: Índice de refração (n_D) das misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 50.0 °C.

X 1-PrOH	X MeCN	n_D				
0.000	1.000	1.3288	1.3288	1.3288	1.3289	1.3288
0.045	0.955	1.3314	1.3314	1.3314	1.3314	1.3314
0.090	0.910	1.3339	1.3339	1.3339	1.3339	1.3339
0.125	0.875	1.3359	1.3359	1.3359	1.3359	1.3359
0.190	0.810	1.3393	1.3393	1.3393	1.3393	1.3393
0.250	0.750	1.3423	1.3423	1.3423	1.3423	1.3423
0.275	0.725	1.3435	1.3435	1.3435	1.3435	1.3435
0.305	0.695	1.3455	1.3455	1.3455	1.3455	1.3455
0.375	0.625	1.3485	1.3485	1.3485	1.3485	1.3485
0.405	0.595	1.3500	1.3498	1.3494	1.3498	1.3498
0.500	0.500	1.3542	1.3542	1.3542	1.3542	1.3542
0.575	0.425	1.3572	1.3572	1.3572	1.3572	1.3572
0.625	0.375	1.3594	1.3594	1.3592	1.3592	1.3594
0.667	0.333	1.3612	1.3613	1.3613	1.3613	1.3613
0.750	0.250	1.3645	1.3644	1.3644	1.3641	1.3644
0.810	0.190	1.3665	1.3665	1.3664	1.3661	1.3661
0.857	0.143	1.3680	1.3684	1.3684	1.3684	1.3684
0.919	0.081	1.3702	1.3702	1.3702	1.3702	1.3702
0.955	0.045	1.3709	1.3709	1.3709	1.3708	1.3709
1.000	0.000	1.3724	1.3724	1.3724	1.3724	1.3724

Tabela A.1.14: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / Formamida a 25.0 °C.

X MeOH	X Formamida	n_D					
1.000	0.000	1.3269	1.3269	1.3269	1.3269		
0.900	0.100	1.3413	1.3411	1.3414	1.3415	1.3410	1.3413
0.800	0.200	1.3550	1.3551	1.3555	1.3551	1.3551	1.3555
0.700	0.300	1.3685	1.3695	1.3685	1.3685	1.3695	1.3685
0.600	0.400	1.3805	1.3809	1.3810	1.3805	1.3809	1.3810
0.500	0.500	1.3930	1.3929	1.3930	1.3930	1.3929	1.3930
0.400	0.600	1.4039	1.4042	1.4041	1.4039	1.4042	1.4041
0.300	0.700	1.4150	1.4150	1.4151	1.4150	1.4150	1.4151
0.200	0.800	1.4251	1.4250	1.4251	1.4251	1.4250	1.4251
0.100	0.900	1.4351	1.4349	1.4351	1.4351	1.4349	1.4351
0.000	1.000	1.4460	1.4460	1.4460	1.4460	1.4460	1.4460

Tabela A.1.15: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / Formamida a 50.0 °C.

X MeOH	X Formamida	n_D					
1.000	0.000	1.3165	1.3165	1.3165	1.3165	1.3165	
0.900	0.100	1.3350	1.3349	1.3350	1.3348	1.3349	1.3349
0.800	0.200	1.3481	1.3480	1.3481	1.3481	1.3480	1.3480
0.700	0.300	1.3619	1.3620	1.3621	1.3619	1.3620	1.3621
0.600	0.400	1.3738	1.3740	1.3740	1.3739	1.3740	1.3739
0.500	0.500	1.3860	1.3861	1.3862	1.3860	1.3860	1.3861
0.400	0.600	1.3975	1.3975	1.3977	1.3977	1.3974	1.3974
0.300	0.700	1.4075	1.4075	1.4079	1.4079	1.4079	1.4079
0.200	0.800	1.4180	1.4180	1.4181	1.4181	1.4180	1.4180
0.100	0.900	1.4282	1.4282	1.4282	1.4282	1.4284	1.4284
0.000	1.000	1.4397	1.4397	1.4397	1.4397	1.4397	

Tabela A.1.16: Índice de refração (n_D) das misturas Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X Formamida	X MeCN	n_D									
0.000	1.000	1.3414	1.3414	1.3414	1.3414	1.3414					
0.100	0.900	1.3518	1.3515	1.3518	1.3519	1.3518					
0.200	0.800	1.3612	1.3619	1.3612	1.3615	1.3618	1.3618				
0.300	0.700	1.3711	1.3712	1.3722	1.3711	1.3711	1.3711	1.3711			
0.400	0.600	1.3800	1.3810	1.3813	1.3810	1.3813					
0.500	0.500	1.3920	1.3919	1.3921	1.3921	1.3919	1.3921	1.3921			
0.600	0.400	1.4021	1.4025	1.4028	1.4021	1.4025	1.4028				
0.700	0.300	1.4130	1.4131	1.4121	1.4130	1.4131					
0.800	0.200	1.4239	1.4239	1.4238	1.4239	1.4239	1.4238				
0.900	0.100	1.4348	1.4344	1.4344	1.4348	1.4348	1.4345	1.4345	1.4348	1.4345	1.4345
1.000	0.000	1.4460	1.4460	1.4460	1.4460	1.4460	1.4460				

Tabela A.1.17: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	X_{MeCN}	n_D				
0.333	0.333	0.333	1.3569	1.3570	1.3570	1.3569	1.3570
0.500	0.250	0.250	1.3513	1.3513	1.3512	1.3512	1.3513
0.500	0.050	0.450	1.3395	1.3396	1.3397	1.3397	1.3397
0.500	0.150	0.350	1.3458	1.3459	1.3459	1.3459	1.3459
0.500	0.350	0.150	1.3566	1.3562	1.3566	1.3566	1.3566
0.250	0.500	0.250	1.3650	1.3655	1.3650	1.3650	1.3650
0.050	0.500	0.450	1.3662	1.3655	1.3655	1.3655	1.3655
0.150	0.500	0.350	1.3655	1.3654	1.3655	1.3655	1.3655
0.350	0.500	0.150	1.3642	1.3642	1.3642	1.3642	1.3642
0.250	0.250	0.500	1.3524	1.3524	1.3522	1.3524	1.3524
0.450	0.050	0.500	1.3402	1.3402	1.3402	1.3402	1.3402
0.350	0.150	0.500	1.3478	1.3478	1.3478	1.3478	1.3478
0.150	0.350	0.500	1.3588	1.3587	1.3588	1.3588	1.3588
0.750	0.125	0.125	1.3410	1.3410	1.3410	1.3409	1.3410
0.125	0.750	0.125	1.3751	1.3750	1.3750	1.3750	1.3750
0.125	0.125	0.750	1.3468	1.3475	1.3475	1.3475	1.3475
0.050	0.050	0.900	1.3441	1.3439	1.3439	1.3439	1.3439
0.050	0.900	0.050	1.3801	1.3801	1.3801	1.3801	1.3801
0.900	0.050	0.050	1.3330	1.3329	1.3328	1.3329	1.3329
0.950	0.025	0.025	1.3298	1.3298	1.3298	1.3299	1.3299
0.025	0.950	0.025	1.3818	1.3816	1.3816	1.3816	1.3816
0.025	0.025	0.950	1.3428	1.3428	1.3425	1.3428	1.3428

Tabela A.1.18: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	X_{MeCN}	n_D				
0.333	0.333	0.333	1.3462	1.3462	1.3462	1.3462	1.3462
0.500	0.250	0.250	1.3408	1.3412	1.3415	1.3415	1.3415
0.500	0.050	0.450	1.3275	1.3275	1.3275	1.3275	1.3275
0.500	0.150	0.350	1.3342	1.3341	1.3341	1.3341	1.3341
0.500	0.350	0.150	1.3452	1.3452	1.3452	1.3452	1.3452
0.250	0.500	0.250	1.3544	1.3548	1.3549	1.3549	1.3549
0.050	0.500	0.450	1.3540	1.3540	1.3540	1.3540	1.3540
0.150	0.500	0.350	1.3534	1.3533	1.3534	1.3534	1.3534
0.350	0.500	0.150	1.3533	1.3533	1.3532	1.3532	1.3533
0.250	0.250	0.500	1.3408	1.3409	1.3409	1.3409	1.3409
0.450	0.050	0.500	1.3471	1.3469	1.3469	1.3471	1.3471
0.350	0.150	0.500	1.3285	1.3285	1.3285	1.3285	1.3285
0.150	0.350	0.500	1.3355	1.3356	1.3355	1.3355	1.3355
0.750	0.125	0.125	1.3304	1.3300	1.3304	1.3304	1.3304
0.125	0.750	0.125	1.3648	1.3642	1.3642	1.3642	1.3642
0.125	0.125	0.750	1.3352	1.3352	1.3352	1.3352	1.3352
0.050	0.050	0.900	1.3312	1.3312	1.3312	1.3312	1.3312
0.050	0.900	0.050	1.3697	1.3697	1.3697	1.3697	1.3697
0.900	0.050	0.050	1.3220	1.3222	1.3222	1.3222	1.3222
0.950	0.025	0.025	1.3188	1.3189	1.3189	1.3189	1.3189
0.025	0.950	0.025	1.3710	1.3710	1.3710	1.3710	1.3710
0.025	0.025	0.950	1.3299	1.3299	1.3299	1.3299	1.3299

Tabela A.1.19: Índice de refração (n_D) das misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo a 25.0°C.

X MeOH	X Formamida	X MeCN	n_D						
0.333	0.333	0.333	1.3748	1.3754	1.3754	1.3754	1.3754	1.3753	1.3753
0.500	0.250	0.250	1.3642	1.3642	1.3650	1.3642	1.3649	1.3645	1.3642
0.500	0.150	0.350	1.3542	1.3541	1.3544	1.3542	1.3542		
0.500	0.050	0.450	1.3448	1.3448	1.3448	1.3448			
0.500	0.350	0.150	1.3768	1.3760	1.3758	1.3758	1.3758	1.3758	
0.250	0.500	0.250	1.3925	1.3930	1.3930	1.3934	1.3934	1.3930	1.3930
0.350	0.500	0.250	1.3932	1.3932	1.3944	1.3932	1.3931	1.3932	1.3932
0.150	0.500	0.350	1.3922	1.3922	1.3928	1.3920	1.3919	1.3920	
0.050	0.500	0.450	1.3930	1.3928	1.3929	1.3929			
0.250	0.250	0.500	1.3622	1.3621	1.3622	1.3622			
0.350	0.150	0.500	1.3565	1.3552	1.3551	1.3552	1.3552	1.3553	1.3552
0.450	0.050	0.500	1.3435	1.3432	1.3440	1.3435	1.3435	1.3435	
0.150	0.350	0.500	1.3765	1.3765	1.3765	1.3765			
0.750	0.125	0.125	1.3530	1.3475	1.3475	1.3475	1.3475	1.3475	1.3475
0.125	0.750	0.125	1.4200	1.4199	1.4200	1.4200			
0.125	0.125	0.750	1.3534	1.3534	1.3542	1.3536	1.3536	1.3538	1.3536
0.050	0.050	0.900	1.3470	1.3465	1.3462	1.3465	1.3462		
0.050	0.900	0.050	1.4352	1.4352	1.4352	1.4352			
0.900	0.050	0.050	1.3362	1.3362	1.3362	1.3362			
0.950	0.025	0.025	1.3358	1.3356	1.3356	1.3355			
0.025	0.950	0.025	1.4405	1.4405	1.4405	1.4405			
0.025	0.025	0.950	1.3446	1.3446	1.3445	1.3440	1.3444		

Tabela A.1.20: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas Metanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X MeOH	X MeCN	λ máx / nm						
1.000	0.000	516.5	516.0	515.0	516.5	515.5	515.5	515.5
0.955	0.045	515.0	514.0	514.0				
0.910	0.090	515.0	515.0	515.0				
0.875	0.125	515.0	515.0	515.0				
0.810	0.190	515.0	514.0	514.0				
0.750	0.250	514.0	514.0	514.0				
0.725	0.275	514.0	514.0	514.0				
0.695	0.305	515.0	515.0	515.0				
0.625	0.375	514.0	514.0	514.0				
0.595	0.405	515.0	515.0	515.0				
0.500	0.500	516.0	516.0	516.0				
0.425	0.575	519.0	519.0	518.5	518.5	518.5		
0.375	0.625	520.5	520.5	520.5				
0.333	0.667	521.0	522.0	521.0				
0.250	0.750	527.5	526.0	525.0	526.0	525.5	526.0	
0.190	0.810	531.5	531.5	531.5				
0.143	0.857	536.0	536.0	536.0				
0.081	0.919	550.0	550.0	549.0				
0.045	0.955	560.5	560.5	560.5				
0.000	1.000	624.5	624.5	624.5	624.5			

Tabela A.1.21: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas Metanol / Acetonitrilo a 50.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	λ máx / nm							
1.000	0.000	522.5	522.0	522.0	521.5	521.5			
0.955	0.045	521.0	521.0	522.0					
0.910	0.090	523.0	522.0	523.0					
0.875	0.125	521.5	521.5	521.5	521.5				
0.810	0.190	520.0	521.0	521.0					
0.750	0.250	521.0	522.0	522.0	521.0				
0.725	0.275	522.5	523.5	523.0	523.5	523.0	523.0		
0.695	0.305	523.5	521.5	523.5	523.0	522.5	523.5		
0.625	0.375	523.5	524.0	524.0	523.5	524.5	524.5		
0.595	0.405	523.5	525.5	525.5	526.0	525.0	525.0		
0.500	0.500	525.0	526.0	526.0					
0.425	0.575	528.5	530.0	529.5	529.5	530.0	529.5		
0.375	0.625	530.0	531.5	532.0	531.5	532.0	532.0		
0.333	0.667	532.0	532.0	533.0					
0.250	0.750	536.0	536.0	536.0					
0.190	0.810	547.5	546.5	546.0	546.5	546.0	546.0	546.0	546.0
0.143	0.857	551.0	552.0	552.0	552.0				
0.081	0.919	563.0	564.0	564.0	564.0				
0.045	0.955	581.5	581.5	581.5					
0.000	1.000	631.5	631.5	631.0	631.0	631.5			

Tabela A.1.22: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitroanisol nas misturas Metanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	λ máx / nm							
1.000	0.000	305.6	305.6	305.6	306	306	306		
0.955	0.045	305.8	305.8	305.8	303.2	304.4	304.8	304.8	304.4
0.910	0.090	306.4	306.2	305.8	306	305.8	305.6	306.0	306.2
0.875	0.125	306.4	306.8	306.2	306.8	306.6	306.4		
0.810	0.190	307.4	307.2	307.2					
0.750	0.250	308.2	308.0	308.0	306.4	306.8	306.6	306.6	
0.725	0.275	307.4	307.4	307.4	307.0				
0.695	0.305	308.2	308.2	308.0	306.8	306.6			
0.625	0.375	308.0	307.6	307.6	308.0	308.0	307.6		
0.595	0.405	307.8	308.0	307.8	308.2				
0.500	0.500	308.2	308.4	308.4					
0.425	0.575	308.0	307.4	307.4	308.0	308.0			
0.375	0.625	308.2	308.2	308.2					
0.333	0.667	308.0	308.0	307.8					
0.250	0.750	308.0	308.0	308.0					
0.190	0.810	308.4	308.4	308.4	306.8	306.6	306.4	306.6	
0.143	0.857	308.2	308.2	308.2	308.0				
0.081	0.919	308.4	308.4	308.4	307.6	307.0	307.2	307.0	
0.045	0.955	308.4	308.4	308.4					
0.000	1.000	308.4	308.4	308.6					

Tabela A.1.23: Comprimento de onda (λ) da banda característica da *N,N*-dimetil-4-nitroanilina nas misturas Metanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	λ máx / nm					
1.000	0.000	389.8	390.0	390.0	390.2	390	390
0.955	0.045	390.0	390.2	390.2			
0.910	0.090	390.6	390.6	390.6			
0.875	0.125	391.8	391.8	391.8			
0.810	0.190	391.6	392.2	392.6	392.2		
0.750	0.250	392.6	392.6	392.4			
0.725	0.275	392.8	392.8	393.4	391.6	393.2	
0.695	0.305	393.0	393.0	393.2			
0.625	0.375	393.8	393.6	393.6	393.4		
0.595	0.405	392.8	393.2	393.2	393.6	393.4	
0.500	0.500	393.8	393.8	393.8			
0.425	0.575	394.2	393.8	393.8	392.8		
0.375	0.625	394.0	393.8	393.8			
0.333	0.667	393.6	393.6	393.6			
0.250	0.750	393.6	393.4	393.6			
0.190	0.810	393.8	393.8	393.8			
0.143	0.857	393.6	393.6	393.6	394.4	393.8	391.8
0.081	0.919	393.6	393.6	393.8			
0.045	0.955	393.4	393.2	393.4	393.4		
0.000	1.000	393.6	393.6	393.6			

Tabela A.1.24: Comprimento de onda (λ) da banda característica da 4-nitroanilina nas misturas Metanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	λ máx / nm					
1.000	0.000	370.2	370.2	370.4	370.2	370.2	370.2
0.955	0.045	369.6	369.6	369.4	369.8		
0.910	0.090	369.2	369.2	369.2			
0.875	0.125	369.6	369.6	369.8	368.2	368.0	368.2
0.810	0.190	369.0	369.0	368.8	369.4	369.4	
0.750	0.250	369.4	369.4	369.2			
0.725	0.275	368.6	368.4	368.4	367.6	367.2	367.4
0.695	0.305	368.2	368.2	368.0			
0.625	0.375	368.8	368.8	368.8			
0.595	0.405	368.2	368.4	368.2	367.2	367.2	366.8
0.500	0.500	368.2	368.2	368.2			
0.425	0.575	367.4	367.4	367.4			
0.375	0.625	366.8	366.6	366.8			
0.333	0.667	366.6	366.6	366.6	366.4	366.4	
0.250	0.750	366.2	366.2	366.2			
0.190	0.810	366.2	366.2	366.2			
0.143	0.857	365.6	362.8	365.6	365.6		
0.081	0.919	364.6	364.6	364.6			
0.045	0.955	364.4	364.4	364.2	364.8		
0.000	1.000	364.2	364.2	364.2			

Tabela A.1.25: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitrofenol nas misturas Metanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	λ máx / nm				
1.000	0.000	311.8	311.8	311.8	311	311.2
0.955	0.045	311.8	311.4	311.8	312.0	311.2
0.910	0.090	311.8	311.8	311.8	311.6	
0.875	0.125	311.6	312.0	311.6	311.6	
0.810	0.190	311.8	312.0	312.0	310.4	310.6
0.750	0.250	312.0	311.8	312.0		
0.725	0.275	312.4	311.8	312.0	311.8	
0.695	0.305	312.0	312.0	312.0	312.2	
0.625	0.375	311.6	311.6	311.4		
0.595	0.405	311.6	311.6	312.0	311.6	311
0.500	0.500	312.2	312.0	312.0		
0.425	0.575	311.8	312.0	311.8	311.0	
0.375	0.625	311.8	312.0	311.8		
0.333	0.667	311.4	311.6	311.4		
0.250	0.750	311.2	311.2	311.0		
0.190	0.810	310.6	310.4	310.6		
0.143	0.857	310.4	310.4	310.6	310.0	
0.081	0.919	309.6	309.8	309.6		
0.045	0.955	308.4	308.2	308.2		
0.000	1.000	307.2	307.2	307.2		

Tabela A.1.26: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas Metanol / 1-Propanol a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	λ máx / nm						
1.000	0.000	516.5	516.0	515.0	516.5	515.5	515.5	515.5
0.955	0.045	519.0	517.0	517.0	517.0			
0.910	0.090	521.0	521.0	521.0				
0.875	0.125	523.0	522.0	523.0	522.0	523.0	525.0	
0.810	0.190	526.0	526.0	526.0				
0.750	0.250	530.0	530.0	529.0	529.0	529.0		
0.725	0.275	531.5	530.5	530.0	530.0	531.0	530.0	
0.695	0.305	531.5	531.0	531.0	531.5	531.5	531.5	
0.625	0.375	534.0	535.5	534.5	535.5	535.5		
0.595	0.405	536.0	536.0	536.0				
0.500	0.500	542.0	540.0	541.0	541.0	541.0		
0.425	0.575	544.5	545.5	545.0	545.0	544.5	545.0	
0.375	0.625	548.5	546.0	546.5	547.0	546.0	547.0	
0.333	0.667	550.0	550.0	549.0	550.0			
0.250	0.750	553.0	553.5	553.5	552.5	552.5	553.0	
0.190	0.810	556.0	555.0	556.5	556.0	555.5		
0.143	0.857	559.0	559.0	559.0				
0.081	0.919	561.0	561.0	561.0				
0.045	0.955	561.0	561.5	561.5	561.0	561.5	563.0	
0.000	1.000	565.0	565.0	565.0				

Tabela A.1.26: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas Metanol / 1-Propanol a 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	λ máx / nm					
1.000	0.000	522.5	522.0	522.0	521.5	521.5	
0.955	0.045	526.0	526.0	526.0	526.0	526.0	526.0
0.910	0.090	526.0	530.0	530.0	530.0	528.0	529.0
0.875	0.125	532.0	532.5	532.0	531.5	533.0	531.5
0.810	0.190	532.0	533.0	532.0	534.0	534.0	534.0
0.750	0.250	536.0	536.0	536.0			
0.725	0.275	536.0	536.0	536.0			
0.695	0.305	536.0	536.0	536.0			
0.625	0.375	545.0	544.5	544.0	544.5	545.0	544.5
0.595	0.405	545.0	545.5	545.5	545.5		
0.500	0.500	549.0	549.0	550.0	550.0	550.0	
0.425	0.575	553.5	553.5	553.5			
0.375	0.625	553.5	556.0	556.5	557.0	557.0	557.0
0.333	0.667	556.0	558.0	557.0	557.0	558.0	557.0
0.250	0.750	561.5	560.0	562.0	561.5	561.5	
0.190	0.810	563.5	564.0	564.0	565.0	565.0	565.5
0.143	0.857	570.0	569.0	570.0	569.0		
0.081	0.919	571.0	571.0	572.0	572.0	572.0	
0.045	0.955	572.0	573.5	574.5	575.0	574.0	
0.000	1.000	577.0	578.0	578.0	578.0		

Tabela A.1.27: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitroanísolo nas misturas Metanol / 1-Propanol a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	λ máx / nm										
1.000	0.000	305.6	305.6	305.6	306.0	306.0	306.0					
0.955	0.045	305.8	305.6	305.6	305.2							
0.910	0.090	305.4	305.6	305.4	305.6	305.2	305.0	305.2				
0.875	0.125	305.4	305.8	305.4	305.0	305.2	305.8	305.8	305.6	305.6	305.6	
0.810	0.190	305.4	305.4	305.2								
0.750	0.250	305.4	305.4	305.4								
0.725	0.275	305.2	305.4	305.2								
0.695	0.305	305.6	305.6	305.4								
0.625	0.375	305.2	305.4	305.4								
0.595	0.405	305.4	305.4	305.4	304.8	304.6	304.6					
0.500	0.500	305.0	305.2	305.2	305.4							
0.425	0.575	304.8	305.0	304.8								
0.375	0.625	304.8	305.0	305.0								
0.333	0.667	304.4	304.6	304.6								
0.250	0.750	304.6	304.4	304.4	304.8	304.8						
0.190	0.810	304.6	304.4	304.6								
0.143	0.857	304.4	304.4	304.4								
0.081	0.919	304.0	304.0	303.8								
0.045	0.955	304.0	304.0	304.0	303.6							
0.000	1.000	303.6	303.4	303.4								

Tabela A.1.28: Comprimento de onda (λ) da banda característica da *N,N*-dimetil-4-nitroanilina nas misturas Metanol / 1-Propanol a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	λ máx / nm						
1.000	0.000	389.8	390.0	390.0	390.2	390.0	390.0	
0.955	0.045	389.8	389.6	389.6	389.6	389.2	389.0	389.2
0.910	0.090	389.0	389.0	389.0	388.6	388.8	388.6	
0.875	0.125	389.2	389.4	389.2				
0.810	0.190	389.0	388.8	388.8				
0.750	0.250	388.8	388.8	388.6				
0.725	0.275	388.4	388.6	388.4				
0.695	0.305	388.2	388.4	388.4	388.0	388.0	387.8	
0.625	0.375	388.2	388.2	388.2				
0.595	0.405	388.0	388.2	388.0	387.0	387.2	387.0	
0.500	0.500	387.6	387.6	387.8				
0.425	0.575	387.2	387.2	387.4	387.0			
0.375	0.625	387.2	387.2	387.2				
0.333	0.667	387.0	387.2	387.0	386.6	386.8		
0.250	0.750	386.6	386.6	386.6	386.2	386.2	386.2	387.0
0.190	0.810	386.8	386.6	386.8	386.4			
0.143	0.857	386.6	386.4	386.4				
0.081	0.919	386.2	386.2	386.2				
0.045	0.955	386.0	386.2	386.0				
0.000	1.000	386.0	386.0	386.0				

Tabela A.1.29: Comprimento de onda (λ) da banda característica da 4-nitroanilina das misturas nas Metanol / 1-Propanol a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	λ máx / nm						
1.000	0.000	370.2	370.2	370.4	370.2	370.2	370.2	
0.955	0.045	369.6	369.8	369.8				
0.910	0.090	369.8	369.8	369.6	369.8	369.8	369.6	370.0
0.875	0.125	370.2	370.0	370.2	370.6	370.6		
0.810	0.190	370.4	370.6	370.6	370.0	370.0		
0.750	0.250	370.2	370.2	370.0				
0.725	0.275	370.8	370.6	370.6	370.4			
0.695	0.305	370.4	370.6	370.4	369.0			
0.625	0.375	371.2	371.0	371.2				
0.595	0.405	371.0	371.0	371.0				
0.500	0.500	371.2	371.4	371.2				
0.425	0.575	371.2	371.2	371.2				
0.375	0.625	371.4	371.2	371.2				
0.333	0.667	371.8	371.6	371.8	372.2	371.0		
0.250	0.750	372.0	372.2	372.2	371.6	371.6	372.2	371.8
0.190	0.810	372.2	372.2	372				
0.143	0.857	372.6	372.6	372.6				
0.081	0.919	373.0	372.8	372.8	373.2			
0.045	0.955	373.2	373.0	373.0	373.4	373.6	373.4	373.0
0.000	1.000	373.0	373.0	373.0				

Tabela A.1.30: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitrofenol nas misturas Metanol / 1-Propanol a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	λ máx / nm									
1.000	0.000	311.8	311.8	311.8	311.0	311.2					
0.955	0.045	311.6	311.8	312.0							
0.910	0.090	311.8	311.8	311.6	311.4	311.6	311.6	311.2			
0.875	0.125	312.0	311.8	311.8	311.2	311.4	311.4	311.8	311.8	311.6	
0.810	0.190	311.8	311.8	311.8							
0.750	0.250	312.0	311.8	312.0							
0.725	0.275	312.0	312.0	311.6	311.4						
0.695	0.305	311.8	312.0	312.0							
0.625	0.375	312.0	312.0	312.0							
0.595	0.405	312.0	311.8	311.8							
0.500	0.500	312.2	312.0	312.0							
0.425	0.575	312.2	312.0	312.0							
0.375	0.625	312.2	312.0	312.2							
0.333	0.667	312.2	312.0	312.2	311.8						
0.250	0.750	312.2	312.2	312.4	312.0	312.2	312.8	312.4	311.6	312.4	
0.190	0.810	312.4	312.2	312.2	312.4	312.4	312.4				
0.143	0.857	312.4	312.2	312.2							
0.081	0.919	312.4	312.4	312.2	312.4	312.4					
0.045	0.955	312.2	312.4	312.4	312.2						
0.000	1.000	312.4	312.4	312.4							

Tabela A.1.31: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	λ máx / nm									
0.000	1.000	624.5	624.5	624.5	624.5						
0.045	0.955	580.0	580.0	579.0							
0.090	0.910	566.0	565.0	565.0							
0.125	0.875	558.5	558.5	558.5							
0.190	0.810	555.0	555.0	554.0							
0.250	0.750	553.0	553.0	552.0							
0.275	0.725	550.5	551.5	552.0	551.0	551.5	551.5				
0.305	0.695	550.0	549.0	550.0	550.0						
0.375	0.625	547.5	549.0	548.0	547.5	547.0	547.5				
0.405	0.595	547.5	547.5	546.5	548.0	548.0	547.5				
0.500	0.500	549.0	548.0	547.0	548.0						
0.575	0.425	548.5	548.5	547.5	547.5						
0.625	0.375	549.0	548.0	549.0	548.5	548.5	548.0				
0.667	0.333	550.0	549.0	548.0	550.0						
0.750	0.250	552.0	550.5	550.5	549.5	549.5					
0.810	0.190	552.5	552.0	553.0	553.0	553.0					
0.857	0.143	554.0	553.0	554.0							
0.919	0.081	556.0	556.0	556.0							
0.955	0.045	559.5	560.0	560.0	560.5	559.5					
1.000	0.000	565.0	565.0	565.0							

Tabela A.1.32: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 50.0 °C.

X_{1-PrOH}	X_{MeCN}	λ máx / nm						
0.000	1.000	631.5	631.5	631.0	631.0	631.5		
0.045	0.955	594.0	595.0	595.0	595.0			
0.090	0.910	583.0	584.0	583.0				
0.125	0.875	578.0	578.0	578.0				
0.190	0.810	571.0	571.0	571.0				
0.250	0.750	564.0	565.0	566.0	565.0			
0.275	0.725	561.5	563.5	563.5	564.0	564.0	563.0	563.0
0.305	0.695	558.5	560.5	561.5	561.5	561.5		
0.375	0.625	560.5	561.0	561.0	559.5	560.0	560.5	
0.405	0.595	558.5	558.5	558.5				
0.500	0.500	559.0	559.0	560.0				
0.575	0.425	558.0	560.0	560.0	560.0			
0.625	0.375	559.0	558.5	559.5	558.5	558.5	558.5	
0.667	0.333	559.0	560.0	559.0				
0.750	0.250	560.0	561.0	560.5	561.5	561.0	561.0	
0.810	0.190	558.5	562.0	564.0	564.0	563.5	564.0	563.5
0.857	0.143	563.0	563.0	563.0				
0.919	0.081	564.0	564.0	567.0	565.0	565.0	565.0	
0.955	0.045	572.5	572.0	572.0	572.5	572.5		
1.000	0.000	577.0	578.0	578.0	578.0			

Tabela A.1.33: Comprimento de onda (λ) da banda característica da 4-nitroanísolo nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{1-PrOH}	X_{MeCN}	λ máx / nm						
0.000	1.000	308.6	308.4	308.4				
0.045	0.955	308.6	308.4	308.6				
0.090	0.910	308.0	308.0	308.0				
0.125	0.875	308.4	308.2	308.4	307.6	307.8	308.0	307.8
0.190	0.810	308.2	308.4	308.4	307.4			
0.250	0.750	307.8	307.8	307.8	307.4			
0.275	0.725	308.2	308.2	308.2	308.6	308.6	308.4	
0.305	0.695	308.0	308.0	307.8	308.2			
0.375	0.625	308.0	308.0	308.0				
0.405	0.595	308.0	308.0	308.0	307.4	307.6	307.6	
0.500	0.500	307.6	307.4	307.6				
0.575	0.425	307.4	307.2	307.2				
0.625	0.375	307.0	307.2	307.2				
0.667	0.333	307.4	307.2	307.4				
0.750	0.250	307.0	307.0	307.2				
0.810	0.190	306.2	306.2	306.4	306.8			
0.857	0.143	306.0	306.0	306.0				
0.919	0.081	305.2	305.2	305.4				
0.955	0.045	304.6	304.6	304.8	305.4	305.2	305.4	
1.000	0.000	303.6	303.4	303.4				

Tabela A.1.34: Comprimento de onda (λ) da banda característica da *N,N*-dimetil-4-nitroanilina nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X 1-PrOH	X MeCN	λ máx / nm					
0.000	1.000	393.6	393.6	393.6			
0.045	0.955	393.4	393.6	393.6	393.8		
0.090	0.910	393.8	393.6	393.6	393.4	393.4	
0.125	0.875	393.0	393.0	393.2	392.8	393.0	393.0
0.190	0.810	393.6	393.4	393.6			
0.250	0.750	393.4	392.6	392.6	393.4	393.4	392.6
0.275	0.725	393.6	393.4	393.6	393.2		
0.305	0.695	393.0	393.2	393.2			
0.375	0.625	392.8	392.8	392.8			
0.405	0.595	392.8	392.2	392.2	392.8	392.8	392.2
0.500	0.500	392.2	392.2	392.2			
0.575	0.425	391.8	391.8	392.0			
0.625	0.375	391.6	391.6	391.6			
0.667	0.333	391.2	391.2	391.2			
0.750	0.250	390.8	390.6	390.6	390.4		
0.810	0.190	390.0	389.8	390.0			
0.857	0.143	389.0	388.8	388.8			
0.919	0.081	388.2	388.2	388.2	388.6	388.8	
0.955	0.045	387.4	387.2	387.2			
1.000	0.000	386.0	386.0	386.0			

Tabela A.1.35: Comprimento de onda (λ) da banda característica da 4-nitroanilina nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X 1-PrOH	X MeCN	λ máx / nm					
0.000	1.000	364.2	364.2	364.2			
0.045	0.955	364.8	364.8	364.6			
0.090	0.910	365.4	365.4	365.4			
0.125	0.875	365.8	365.8	365.8			
0.190	0.810	366.6	366.6	366.8			
0.250	0.750	366.6	366.8	366.8	366.0	366.4	366.4
0.275	0.725	367.8	367.6	367.8	367.4		
0.305	0.695	367.4	367.4	367.4	367.8	367.8	
0.375	0.625	368.0	368.0	368.0	368.6	368.6	368.4
0.405	0.595	368.6	368.6	368.4	369.0	369.0	369.0
0.500	0.500	369.0	369.0	369.0			
0.575	0.425	369.8	369.8	369.8			
0.625	0.375	369.8	369.8	369.8			
0.667	0.333	370.2	370.4	370.2			
0.750	0.250	370.4	370.6	370.6	371.0		
0.810	0.190	371.2	371.2	371.4			
0.857	0.143	371.0	371.0	371.0			
0.919	0.081	372.0	372.2	372.2	372.4		
0.955	0.045	372.2	372.2	372.0	372.4		
1.000	0.000	373.0	373.0	373.0			

Tabela A.1.36: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitrofenol nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X 1-PrOH	X MeCN	λ máx / nm									
0.000	1.000	307.2	307.2	307.2							
0.045	0.955	308.8	308.8	308.6	307.6						
0.090	0.910	309.2	309.2	309.2	310.0	310.0	310.6	310.0			
0.125	0.875	310.0	310.0	310.0	309.6	309.6	309.6				
0.190	0.810	310.4	310.4	310.4	311.8	312.0	311.8				
0.250	0.750	311.8	311.8	312.0							
0.275	0.725	311.2	311.2	311.4	311.6						
0.305	0.695	312.2	312.4	312.2	312.4						
0.375	0.625	312.0	312.2	312.2	313.4	312.8	313.0	313.4	313.4		
0.405	0.595	313.0	312.2	313.0	313.2	313.6	313.2	313.0			
0.500	0.500	313.2	313.2	313.0	312.8	313.0					
0.575	0.425	313.6	313.6	313.4	313.2						
0.625	0.375	313.8	313.8	313.8							
0.667	0.333	313.6	313.8	313.8							
0.750	0.250	313.6	313.4	313.6	313.8	314.0					
0.810	0.190	313.4	313.4	313.4	313.0						
0.857	0.143	313.2	313.2	313.0							
0.919	0.081	313.2	313.2	313.0	312.8	312.6	312.8				
0.955	0.045	313.0	313.0	312.0	312.2	312.6	312.8	313.0	312.8	312.0	312.0
1.000	0.000	312.4	312.4	312.4							

Tabela A.1.37: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas Metanol / Formamida a 25.0 °C.

X MeOH	X Formamida	λ máx / nm									
1.000	0.000	516.5	516.0	515.0	516.5	515.5	515.5	515.5			
0.900	0.100	511.8	511.6	511.6	512.0	511.4					
0.800	0.200	509.4	509.4	509.4							
0.700	0.300	508.0	508.0	508.2	508.6	508.6					
0.600	0.400	507.6	507.6	507.4	507.2	507.8	507.2				
0.500	0.500	507.6	507.6	507.4	507.8						
0.400	0.600	507.4	507.2	507.2	507.2	507.2					
0.300	0.700	507.8	507.8	507.6							
0.200	0.800	507.8	507.6	507.6							
0.100	0.900	509.0	509.0	509.2	509.4	508.6					
0.000	1.000	509.8	510.0	510.0	509.6	507.6					

Tabela A.1.38: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitroanisol nas misturas Metanol / Formamida a 25.0 °C.

X MeOH	X Formamida	λ máx / nm					
1.000	0.000	305.6	305.6	305.6	306	306	306
0.900	0.100	307.8	308.0	308.0	307.4	307.6	
0.800	0.200	308.6	308.4	308.4	308.8		
0.700	0.300	310.8	311.0	310.8	310.4		
0.600	0.400	311.8	312.0	312.0	312.2		
0.500	0.500	313.4	313.4	313.2	313.0		
0.400	0.600	314.2	314.0	314.0	314.4		
0.300	0.700	315.4	315.2	315.2			
0.200	0.800	315.8	315.6	315.8	316.0	316.4	
0.100	0.900	317.0	317.2	317.0			
0.000	1.000	318.2	318.2	318.4			

Tabela A.1.39: Comprimento de onda (λ) da banda característica da *N,N*-dimetil-4-nitroanilina nas misturas Metanol / Formamida a 25.0°C.

X MeOH	X Formamida	λ máx / nm					
1.000	0.000	389.8	390.0	390.0	390.2	390	390
0.900	0.100	393.2	393.4	393.4	393.2		
0.800	0.200	396.6	396.6	396.4			
0.700	0.300	399.0	399.0	399.0			
0.600	0.400	399.0	399.0	399.0			
0.500	0.500	405.8	405.8	405.6			
0.400	0.600	407.2	407.4	407.2			
0.300	0.700	407.8	407.8	407.8			
0.200	0.800	411.8	411.6	411.8			
0.100	0.900	413.2	413.0	413.2	413.8	413.6	
0.000	1.000	415.2	415.0	415.0			

Tabela A.1.40: Comprimento de onda (λ) da banda característica da 4-nitroanilina nas misturas Metanol / Formamida a 25.0 °C.

X MeOH	X Formamida	λ máx / nm					
1.000	0.000	370.2	370.2	370.4	370.2	370.2	370.2
0.900	0.100	372.4	372.6	372.4	372.8		
0.800	0.200	375.0	374.8	374.8	374.4	374.2	373.6
0.700	0.300	377.6	377.6	377.6			
0.600	0.400	378.0	378.0	378.0			
0.500	0.500	380.8	381.0	380.8			
0.400	0.600	381.4	381.4	381.2			
0.300	0.700	382.8	383.0	383.0			
0.200	0.800	383.2	383.4	383.4	383.6		
0.100	0.900	384.6	384.4	384.6	384.8	384.2	
0.000	1.000	385.2	385.4	385.2	385.6		

Tabela A.1.41: Comprimento de onda (λ) da 1ª banda característica do 4-nitrofenol nas misturas Metanol / Formamida a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	λ máx / nm				
1.000	0.000	311.8	311.8	311.8	311	311.2
0.900	0.100					
0.800	0.200					
0.700	0.300					
0.600	0.400					
0.500	0.500					
0.400	0.600					
0.300	0.700					
0.200	0.800					
0.100	0.900					
0.000	1.000					

Tabela A.1.42: Comprimento de onda (λ) da 2ª banda característica do 4-Nitrofenol nas misturas Metanol / Formamida a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	λ máx / nm			
1.000	0.000				
0.900	0.100	391.8	391.6	391.8	
0.800	0.200	394.6	394.8	394.6	395.0
0.700	0.300	397.8	397.8	398.0	
0.600	0.400	399.0	399.0	399.0	
0.500	0.500	399.0	399.0	399.0	
0.400	0.600	405.0	404.8	404.8	405.2
0.300	0.700	409.8	410.0	410.0	
0.200	0.800	410.0	409.8	410.0	409.6
0.100	0.900	413.0	413.0	413.0	
0.000	1.000	416.0	416.0	416.0	

Tabela A.1.43: Comprimento de onda (λ), da banda característica da betaina(30) nas misturas Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	λ máx / nm						
0.000	1.000	624.5	624.5	624.5				
0.100	0.900	551.2	551.4	551.2	551.6	552.6	550.8	
0.200	0.800	541.6	541.2	541.0	542.0	541.6	541.4	540.8
0.300	0.700	534.6	534.4	534.4				
0.400	0.600	530.8	531.0	530.8	531.2			
0.500	0.500	527.0	525.4	526.6	527.0	527.0	526.6	
0.600	0.400	522.6	522.6	522.8				
0.700	0.300	519.8	519.8	520.0	520.2			
0.800	0.200	515.8	515.8	515.6	516.4			
0.900	0.100	515.0	515.0	514.8	515.6	514.6		
1.000	0.000	509.8	510.0	510.0	509.6	507.6		

Tabela A.1.44: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitroanilise nas misturas Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X Formamida	X MeCN	λ máx / nm						
0.000	1.000	308.4	308.4	308.6				
0.100	0.900	308.4	308.4	308.2				
0.200	0.800	310.2	310.2	310.0				
0.300	0.700	311.0	310.8	311.0	310.6			
0.400	0.600	311.6	311.6	311.6				
0.500	0.500	313.2	313.2	313.2	313.8			
0.600	0.400	313.0	313.0	313.2	312.6	312.2	312.8	312.8
0.700	0.300	314.8	315.0	314.8				
0.800	0.200	315.6	316.0	315.6	315.6			
0.900	0.100	316.0	316.2	316.2				
1.000	0.000	318.2	318.2	318.4				

Tabela A.1.45: Comprimento de onda (λ) da banda característica da *N,N*-dimetil-4-nitroanilina nas misturas Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X Formamida	X MeCN	λ máx / nm			
0.000	1.000	393.6	393.6	393.6	
0.100	0.900	394.8	394.8	394.6	394.4
0.200	0.800	397.8	397.8	397.6	
0.300	0.700	399.0	399.0	399.0	
0.400	0.600	399.0	399.0	399.0	
0.500	0.500	404.6	404.6	404.8	
0.600	0.400	403.6	403.4	403.4	
0.700	0.300	408.8	408.8	408.6	
0.800	0.200	411.0	411.0	411.0	
0.900	0.100	413.0	412.8	412.8	
1.000	0.000	415.2	415.0	415.0	

Tabela A.1.46: Comprimento de onda (λ) da banda característica da 4-nitroanilina nas misturas Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X Formamida	X MeCN	λ máx / nm						
0.000	1.000	364.2	364.2	364.2				
0.100	0.900	366.4	366.4	366.2	366.0			
0.200	0.800	369.8	369.8	370.0				
0.300	0.700	371.6	371.6	371.4				
0.400	0.600	374.4	374.4	374.2				
0.500	0.500	377.0	377.0	376.8	376.6	376.6		
0.600	0.400	378.6	378.4	378.6	376.6	378.6	378.4	378.6
0.700	0.300	380.2	380.0	380.2	380.4			
0.800	0.200	382.0	382.0	381.8				
0.900	0.100	383.0	383.0	383.0				
1.000	0.000	385.2	385.4	385.2	385.6			

Tabela A.1.47: Comprimento de onda (λ) da 1ª banda característica do 4-nitrofenol nas misturas Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C

X Formamida	X MeCN	λ máx / nm							
0.000	1.000	307.2	307.2	307.2					
0.100	0.900	313.0	313.0	313.0	313.4	313.4			
0.200	0.800	314.8	314.6	315.0	314.6	315.2			
0.300	0.700	315.6	315.4	315.8	316.4	315.8	316.0	315.0	
0.400	0.600	316.8	316.8	316.6	316.0	316.4			
0.500	0.500	317.0	316.6	316.4	317.0	317.0	316.6	316.2	
0.600	0.400	318.0	318.4	317.6	318.0	318.0	317.8	317.4	
0.700	0.300	319.6	319.6	319.4	320.0				
0.800	0.200	321.0	321.6	322.0	320.8	321.0	322.2		
0.900	0.100	324.0	325.0	324.6	324.0	324.0			
1.000	0.000								

Tabela A.1.48: Comprimento de onda (λ) da 2ª banda característica do 4-nitrofenol nas misturas Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X Formamida	X MeCN	λ máx / nm							
0.000	1.000								
0.100	0.900								
0.200	0.800								
0.300	0.700	412.0	412.0	412.2	412.4	412.4			
0.400	0.600	413.0	413.0	412.6	413.0				
0.500	0.500	412.6	412.8	412.6	412.4	412.2	412.2		
0.600	0.400	413.0	413.0	413.2	413.2	413.0			
0.700	0.300	413.8	413.8	413.8					
0.800	0.200	414.2	414.2	414.0					
0.900	0.100	414.6	414.6	414.6	415.2	415.2	415.0	415.0	
1.000	0.000	416.0	416.0	416.0					

Tabela A.1.49: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	λ máx / nm							
0.333	0.333	0.333	531.0	533.0	534.0	533.0	534.0	533.0		
0.500	0.050	0.450	519.0	518.5	519.5	518.5	519.0	518.5		
0.500	0.150	0.350	524.5	523.5	524.5	523.5	524.5	524.5	523.5	
0.500	0.250	0.250	526.0	526.0	526.0					
0.500	0.350	0.150	530.0	530.0	530.0					
0.350	0.500	0.150	536.0	536.0	536.0					
0.250	0.500	0.250	536.0	537.0	536.0					
0.150	0.500	0.350	536.0	536.0	536.0					
0.050	0.500	0.450	545.5	545.5	545.0	545.0	544.5	543.5	545.0	545.0
0.450	0.050	0.500	519.5	519.5	519.5					
0.350	0.150	0.500	526.5	526.0	526.5	525.5	526.5	526.5	526.5	
0.250	0.250	0.500	531.0	531.0	531.0					
0.150	0.350	0.500	536.0	536.0	536.0					
0.750	0.125	0.125	520.0	520.0	520.0					
0.125	0.750	0.125	549.0	549.0	549.0					
0.125	0.125	0.750	536.0	536.0	536.0					
0.050	0.050	0.900	554.0	554.0	553.0	553.0	553.0			
0.050	0.900	0.050	557.0	557.0	557.0					
0.900	0.050	0.050	517.0	516.0	516.0	516.0				
0.950	0.025	0.025	516.0	516.0	516.0					
0.025	0.950	0.025	561.0	561.0	561.0					
0.025	0.025	0.950	566.0	566.0	566.0					

Tabela A.1.50: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 50.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	λ máx / nm							
0.333	0.333	0.333	537.0	540.0	540.0	540.0				
0.500	0.050	0.450	528.0	527.5	528.5	529.0	530.0	528.0	528.0	
0.500	0.150	0.350	533.0	533.0	533.5	533.0				
0.500	0.250	0.250	534.0	534.0	534.0					
0.500	0.350	0.150	536.0	536.0	536.0					
0.350	0.500	0.150	546.5	547.5	548.0	548.5	548.5	549.0	547.5	
0.250	0.500	0.250	547.0	548.0	547.0					
0.150	0.500	0.350	551.5	552.5	552.0	552.0	552.0			
0.050	0.500	0.450	558.0	558.5	559.0					
0.450	0.050	0.500	526.0	530.0	530.5	529.5	530.0			
0.350	0.150	0.500	535.5	535.5	535.5					
0.250	0.250	0.500	536.0	542.0	542.0	542.0				
0.150	0.350	0.500	549.0	549.0	549.0					
0.750	0.125	0.125	526.0	526.0	527.0	527.0	527.0			
0.125	0.750	0.125	557.0	557.0	558.0	558.0	558.0			
0.125	0.125	0.750	550.0	551.0	550.0	551.0	551.0			
0.050	0.050	0.900	566.0	570.0	570.0	571.0	571.0			
0.050	0.900	0.050	566.0	565.0	565.0					
0.900	0.050	0.050	525.0	526.0	525.0	526.0	526.0			
0.950	0.025	0.025	522.0	524.0	525.0	524.0	525.0	524.0		
0.025	0.950	0.025	570.0	572.0	573.0	573.0	573.0			
0.025	0.025	0.950	582.0	584.0	584.0	584.0				

Tabela A.1.51: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitroanisol nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	X_{MeCN}	λ máx / nm						
0.333	0.333	0.333	307.6	307.6	307.4	307.0			
0.500	0.250	0.250	307.8	307.8	307.6	307.0			
0.500	0.150	0.350	308.2	308.4	308.2	307.8			
0.500	0.050	0.450	308.6	308.6	308.6	308.2	308.2		
0.500	0.350	0.150	307.2	307.2	307.0	306.4	306.8		
0.250	0.500	0.250	307.4	307.4	307.6				
0.350	0.500	0.150	306.6	306.6	306.6	306.2	306.2		
0.150	0.500	0.350	307.2	307.2	307.4	305.8	306.0	307.6	306.8
0.050	0.500	0.450	308.0	308.0	308.2				
0.250	0.250	0.500	307.6	307.6	307.4	307.2	307.8		
0.350	0.150	0.500	306.6	306.8	306.6	305.0	306.4		
0.450	0.050	0.500	308.4	308.2	308.2				
0.150	0.350	0.500	308.0	307.8	307.8	307.6	307.4		
0.750	0.125	0.125	306.0	306.2	306.2	305.8	306.4	306.6	
0.125	0.750	0.125	306.4	306.4	306.2				
0.125	0.125	0.750	307.2	307.4	307.2	306.0			
0.050	0.050	0.900	308.4	308.4	308.2				
0.050	0.900	0.050	305.0	305.2	305.0	304.8			
0.900	0.050	0.050	306.6	306.4	306.4				
0.950	0.025	0.025	304.8	304.6	304.8				
0.025	0.950	0.025	304.2	304.2	304.0				
0.025	0.025	0.950	307.4	307.6	307.4	308.0	307.0		

Tabela A.1.52: Comprimento de onda (λ) da banda característica do *N,N*-dimetil-4-nitroanilina nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	X_{MeCN}	λ máx / nm						
0.333	0.333	0.333	392.2	392.2	392.2				
0.500	0.250	0.250	391.8	391.8	392.0		392.2		
0.500	0.150	0.350	393.0	392.8	392.8				
0.500	0.050	0.450	393.6	393.8	393.6				
0.500	0.350	0.150	390.6	390.6	390.6				
0.250	0.500	0.250	391.4	391.2	391.2				
0.350	0.500	0.150	390.2	390.4	390.4		390.0		
0.150	0.500	0.350	391.8	392.0	391.8				
0.050	0.500	0.450	392.4	392.6	392.4		369.8		
0.250	0.250	0.500	393.0	393.0	393.2		392.8		
0.350	0.150	0.500	393.6	393.6	393.6		393.2	393.2	
0.450	0.050	0.500	393.6	393.4	393.4				
0.150	0.350	0.500	392.8	393.0	392.8				
0.750	0.125	0.125	391.2	391.2	391.4				
0.125	0.750	0.125	389.2	389.2	389.0				
0.125	0.125	0.750	393.8	393.6	393.8				
0.050	0.050	0.900	393.8	393.6	393.8		394.0		
0.050	0.900	0.050	387.6	387.8	387.6				
0.900	0.050	0.050	390.6	390.6	390.6				
0.950	0.025	0.025	390.4	390.2	390.4				
0.025	0.950	0.025	386.8	386.6	386.8				
0.025	0.025	0.950	393.8	393.6	393.8				

Tabela A.1.53: Comprimento de onda (λ) da banda característica da 4-nitroanilina nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X MeOH	X 1-PrOH	X MeCN	λ máx / nm			
0.333	0.333	0.333	369.4	369.2	369.4	368.8
0.500	0.250	0.250	370.0	369.8	369.8	
0.500	0.150	0.350	369.0	369.0	369.0	369.4
0.500	0.050	0.450	369.0	368.8	368.8	
0.500	0.350	0.150	370.6	370.6	370.8	370.4
0.250	0.500	0.250	370.4	370.4	370.6	
0.350	0.500	0.150	371.0	371.0	370.8	
0.150	0.500	0.350	370.0	370.0	370.0	
0.050	0.500	0.450	369.4	369.4	369.4	
0.250	0.250	0.500	368.8	369.0	369.0	
0.350	0.150	0.500	368.8	368.6	368.8	
0.450	0.050	0.500	368.2	368.2	368.2	
0.150	0.350	0.500	369.0	369.2	369.2	
0.750	0.125	0.125	369.8	370.0	370.0	
0.125	0.750	0.125	371.2	371.2	371.4	371.6
0.125	0.125	0.750	366.8	367.0	367.0	
0.050	0.050	0.900	365.0	364.8	365.0	
0.050	0.900	0.050	372.6	372.4	372.6	372.0
0.900	0.050	0.050	370.2	370.4	370.2	
0.950	0.025	0.025	369.8	369.6	369.8	370.2
0.025	0.950	0.025	372.2	372.4	372.2	372.6
0.025	0.025	0.950	364.8	365.0	365.0	

Tabela A.1.54: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitrofenol nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X MeOH	X 1-PrOH	X MeCN	λ máx / nm			
0.333	0.333	0.333	313.0	312.8	312.8	
0.500	0.250	0.250	312.6	312.8	312.8	
0.500	0.150	0.350	312.6	312.4	312.6	
0.500	0.050	0.450	312.4	312.2	312.4	
0.500	0.350	0.150	313.0	313.0	312.8	
0.250	0.500	0.250	313.0	313.2	313.0	
0.350	0.500	0.150	313.2	313.0	313.0	
0.150	0.500	0.350	313.8	313.6	313.8	314.0
0.050	0.500	0.450	313.0	313.0	312.8	
0.250	0.250	0.500	313.0	313.0	312.8	
0.350	0.150	0.500	312.2	312.4	312.4	
0.450	0.050	0.500	312.2	312.0	312.0	311.6
0.150	0.350	0.500	313.4	313.6	313.4	
0.750	0.125	0.125	312.2	312.4	312.2	312.6
0.125	0.750	0.125	313.0	313.0	313.2	
0.125	0.125	0.750	311.6	311.8	311.6	311.2
0.050	0.050	0.900	309.4	309.2	309.2	
0.050	0.900	0.050	312.6	312.4	312.6	312.2 312.0
0.900	0.050	0.050	312.0	312.0	311.8	311.4
0.950	0.025	0.025	312.0	311.8	312.0	311.6
0.025	0.950	0.025	312.6	312.6	312.8	
0.025	0.025	0.950	307.0	307.2	307.0	307.4 307.6

Tabela A.1.55: Comprimento de onda (λ) da banda característica da betaína (30) nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	λ máx / nm													
0.333	0.333	515.0	515.4	515.0	514.4	514.8	515.4	515.4	515.4	515.0	513.4	516.0	515.0		
0.500	0.250	512.4	512.2	511.2	512.2	514.4	512.6	513.2	512.2						
0.500	0.150	513.8	513.8	513.8	513.8	513.8	513.8								
0.500	0.050	515.6	515.6	515.6	514.6	515.6	515.6	514.6	514.6	515.2	516.0	518.2			
0.500	0.350	508.8	508.4	510.6	510.6	510.6	511.2	511.2	511.4	510.6	510.6	511.2	510.6	510.6	510.6
0.250	0.500	514.4	513.2	515.0	514.4	514.6	514.4	515.4	514.4						
0.350	0.500	510.8	511.6	510.6	512.0	511.6	511.4	512.0	511.4	511.6					
0.150	0.500	517.2	513.2	514.6	517.8	517.0	517.8	517.8							
0.050	0.500	524.0	523.0	525.0	522.6	523.0	522.2	523.0	522.2	523.0	523.0				
0.250	0.250	517.8	517.2	517.6	519.6	517.8									
0.350	0.150	516.6	516.4	516.2	517.0	517.0	516.4	516.4	516.4	517.2					
0.450	0.050	517.8	516.2	517.2	517.0	517.0	517.8	517.2	519.2						
0.150	0.350	522.2	522.8	523.8	522.6	521.0	522.6	522.6	522.5	522.5					
0.750	0.125	511.8	511.6	512.0	511.6	511.6	512.4	512.8	512.4	511.6	512.0	511.0	511.6	512.4	510.8
0.125	0.750	513.4	513.6	512.6	512.6	512.8	513.4	513.4	513.4	513.6	513.8	513.8			
0.125	0.125	531.6	531.6	531.6	531.6	531.6	531.6								
0.050	0.050	549.2	549.2	549.2	549.2	548.0	549.2								
0.050	0.900	514.4	512.2	511.6	512.2	513.2	513.2	512.4	512.8	511.6	512.4				
0.900	0.050	513.2	513.4	513.2	511.8	513.4	513.4	513.2	513.4	513.6	513.2				
0.950	0.025	515.0	514.8	515.0	515.0	514.0	515.0	513.8	515.0	513.8					
0.025	0.950	513.0	513.0	512.6	513.0	513.0	511.8	512.6	513.0	513.0	513.0	513.0	513.0	513.0	
0.025	0.025	562.2	562.8	563.2	563.8	563.8	563.8	563.4	563.8	565.8	563.4	563.6	563.8		

Tabela A.1.56: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitroanisol nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	λ máx / nm												
0.333	0.333	0.333	311.4	311.4	311.4										
0.500	0.250	0.250	311.0	311.0	311.0										
0.500	0.150	0.350	307.8	307.8	307.8										
0.500	0.050	0.450	307.8	307.8	307.8										
0.500	0.350	0.150	311.4	311.8	311.8	311.8	311.8	311.8							
0.250	0.500	0.250	313.6	313.6	313.6										
0.350	0.500	0.150	313.4	313.3	313.2	313.4	312.8	313.4	312.8	313.6					
0.150	0.500	0.350	313.2	313.0	313.0	313.2	313.4	313.0	313.2						
0.050	0.500	0.450	313.2	313.2	313.4	313.2	313.2	313.2	313.4	313.4	313.4				
0.250	0.250	0.500	311.0	311.0	311.0										
0.350	0.150	0.500	307.8	307.8	307.8										
0.450	0.050	0.500	307.8	307.8	307.8										
0.150	0.350	0.500	311.2	311.4	311.2	311.2	311.2	311.2							
0.750	0.125	0.125	307.8	307.8	307.8										
0.125	0.750	0.125	316.2	316.2	316.4	316.0	316.6	315.4	316.4	316.2	316.6	316.4			
0.125	0.125	0.750	307.8	307.8	307.8										
0.050	0.050	0.900	307.8	307.8	307.8										
0.050	0.900	0.050	317.4	317.4	317.0	317.0	317.4	317.8	316.8	317.0	317.4	317.4			
0.900	0.050	0.050	307.4	307.4	307.4										
0.950	0.025	0.025	306.0	306.0	306.0										
0.025	0.950	0.025	317.6	318.0	318.0	317.6	318.0	318.0	318.2	318.2	318.2				
0.025	0.025	0.950	307.8	307.8	307.8										

Tabela A.1.57: Comprimento de onda (λ) da banda característica do *N,N*-dimetil-4-nitroanilina nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	λ máx / nm													
0.333	0.333	401.4	401.8	401.8	401.6	401.2	402.0	401.6	402.2	402.2	401.8	401.6	401.6	401.8	401.8
0.500	0.250	399.2	399.4	399.6	399.0	398.8	399.4	400.2	399.4	399.8	399.8	399.8	399.6		
0.500	0.150	396.4	397.2	397.2	397.2	396.2	397.2	397.0	397.2	397.2					
0.500	0.050	394.8	393.8	395.2	394.8	395.4	395.6	395.2	395.2	395.2	395.2				
0.500	0.350	401.6	401.8	401.8	402.0	402.0	402.4	401.8	402.0	401.9					
0.250	0.500	405.8	404.8	405.8	405.4	405.6	405.2	405.8	405.2	405.8	405.6				
0.350	0.500	405.0	404.8	405.6	405.6	405.6	404.8	405.0	405.0	405.2	405.2	405.8	405.2		
0.150	0.500	404.8	405.6	405.4	404.4	404.4	405.4	405.4	405.4						
0.050	0.500	403.4	405.4	403.8	404.6	404.4	404.6	404.8	404.4	404.6					
0.250	0.250	400.0	399.8	399.8	399.6	399.4	399.4	398.8	399.4	399.4	399.4	399.0	400.0		
0.350	0.150	397.2	397.6	397.2	397.0	396.8	397.2	397.4	397.0						
0.450	0.050	395.2	395.0	395.2	395.2	395.0	394.8	395.0	395.2	395.2					
0.150	0.350	401.6	402.0	402.6	401.6	401.6	401.6	401.6							
0.750	0.125	395.6	395.4	395.2	395.4	395.2	395.2	395.4	395.6						
0.125	0.750	410.2	411.4	410.4	410.6	409.6	411.0	410.2	410.8	410.0	410.8				
0.125	0.125	396.0	396.8	396.4	396.0	396.0	396.0	396.0	396.0	396.8					
0.050	0.050	395.0	395.2	395.2	395.2	394.8	395.4	395.2	395.2	395.4					
0.050	0.900	412.6	413.6	413.6	414.0	413.6	413.0	413.0	413.0	413.0	413.0				
0.900	0.050	393.0	392.4	392.4	392.4	392.8	393.2	393.0	393.0	392.0	392.8	392.4	393.0		
0.950	0.025	391.0	391.2	391.0	391.2	391.0	391.2								
0.025	0.950	414.0	414.6	414.6	414.4	414.0	414.2	414.2	414.6						
0.025	0.025	394.2	394.0	394.0	394.2	394.2	394.0	394.2	394.0	394.0	393.6	394.0	394.0		

Tabela A.1.58: Comprimento de onda (λ) da banda característica do 4-nitroanilina nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	λ máx / nm													
0.333	0.333	375.0	375.0	374.8	375.2	375.0	375.0								
0.500	0.250	374.8	374.6	374.8	374.8	374.6	374.8								
0.500	0.150	372.0	372.6	372.0	371.4	372.0	372.6	372.0	372.6	372.0					
0.500	0.050	369.4	369.4	369.4	369.4	369.8	369.8	369.4	369.4	369.4					
0.500	0.350	377.6	377.4	377.6	377.6	377.4	377.4	377.6	377.6						
0.250	0.500	379.6	378.8	378.8	379.8	378.8	379.0	379.6	378.8	379.6	378.6	378.8	379.2		
0.350	0.500	380.0	380.0	380.0											
0.150	0.500	377.2	377.2	377.2	378.4	377.2	378.6	377.2	377.2	377.2					
0.050	0.500	377.4	377.4	378.0	376.8	377.4	377.4	377.6	377.6	376.8					
0.250	0.250	372.0	372.2	372.0	372.6	373.2	371.8	372.6	372.2	372.6					
0.350	0.150	371.2	371.0	371.4	370.8	372.2	370.4	371.6	370.4	371.0	371.2				
0.450	0.050	369.4	369.4	369.4	369.2	369.6	369.4	369.4	369.2	370.0					
0.150	0.350	373.8	373.6	373.6	373.6	375.0	374.0	374.8	374.0	373.8	374.0	374.2	374.0		
0.750	0.125	372.0	372.6	372.0	372.6	372.0	372.0	372.8	372.6	372.0	372.2	373.2	373.0		
0.125	0.750	382.6	382.8	383.0	383.0	382.8	382.6	382.8	382.4	382.6					
0.125	0.125	369.0	368.8	368.8	369.2	368.8	369.0	368.8	369.2	369.2					
0.050	0.050	366.4	366.6	366.4	366.8	366.6	366.4	366.6	366.6	366.6					
0.050	0.900	384.8	384.8	384.8	384.8	384.8	384.8								
0.900	0.050	371.2	371.4	372.0	371.4	371.2	372.2	371.4	372.0	372.2	372.0	372.2	372.0		
0.950	0.025	371.2	371.2	371.2	371.2	371.4	371.2								
0.025	0.950	385.2	385.6	385.2	385.2	385.2	385.2	385.2	385.2	385.2					
0.025	0.025	365.8	365.8	365.6	365.8	365.8	365.4	365.6	365.4	365.6					

Tabela A.1.59: Comprimento de onda (λ) da 1ª banda característica do 4-nitrofenol nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	λ máx / nm												
0.333	0.333	0.333	322.0	322.6	322.6	322.8	322.0	322.6	322.6						
0.500	0.250	0.250													
0.500	0.150	0.350													
0.500	0.050	0.450	311.4	311.0	311.2	311.2	311.2	311.6	311.2	311.4	311.0				
0.500	0.350	0.150													
0.250	0.500	0.250													
0.350	0.500	0.150													
0.150	0.500	0.350													
0.050	0.500	0.450	317.8	317.6	317.6	317.8	317.6	317.6	318.0	317.6	318.2				
0.250	0.250	0.500	315.8	316.2	316.2	316.2	316.2	316.2							
0.350	0.150	0.500													
0.450	0.050	0.500	313.2	313.4	313.2	313.4	313.4	313.4							
0.150	0.350	0.500	316.6	316.6	316.6	316.6	316.6	316.6							
0.750	0.125	0.125													
0.125	0.750	0.125													
0.125	0.125	0.750	313.6	313.6	313.6	313.6	313.6	313.6							
0.050	0.050	0.900	311.6	311.6	311.6	311.6	311.6	311.6							
0.050	0.900	0.050													
0.900	0.050	0.050	301.8	301.8	302.2	301.8	302.2	302.2	302.4	302.2	301.8				
0.950	0.025	0.025													
0.025	0.950	0.025													
0.025	0.025	0.950	311.4	311.4	311.4	311.4	311.4	311.4							

Tabela A.1.60: Comprimento de onda (λ) da 2ª banda característica do 4-nitrofenol nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo a 25.0 °C.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	λ máx / nm											
0.333	0.333	404.0	404.0	404.2	403.8	403.4	403.4	403.4	403.4	403.4	404.6	403.8	404.0
0.500	0.250	400.8	400.2	400.4	400.6	400.8	399.8	400.6	400.4	400.0			
0.500	0.150	398.6	399.2	399.2	398.8	399.2	400.0	400.0	399.8	399.2			
0.500	0.050	393.0	392.8	392.8	393.0	393.6	393.6	393.0	393.0	392.0			
0.500	0.350	402.2	401.6	402.0	402.0	402.0	402.0	402.0	402.0	402.0			
0.250	0.500	407.2	407.6	407.2	407.2	407.2	406.4	407.2	407.2	407.2			
0.350	0.500	405.0	405.4	405.6	405.4	405.0	405.4	405.6	405.8	404.8	404.8	405.2	405.6
0.150	0.500	408.4	408.8	408.8	409.6	408.8	408.6	408.8					
0.050	0.500	411.4	411.8	411.6	411.8	411.8	411.8	411.8	411.8	411.8			
0.250	0.250	403.6	404.4	404.4	404.4	404.4	404.4						
0.350	0.150	400.2	400.4	400.0	399.6	400.2	399.4	400.0	399.8	400.6			
0.450	0.050	393.0	393.0	393.0	393.0	393.0	393.0	393.0					
0.150	0.350	406.6	406.6	406.6	406.6	406.6	406.6	406.6					
0.750	0.125	395.0	395.0	395.4	395.2	395.2	395.0	395.2	395.4				
0.125	0.750	411.0	411.6	411.0	411.4	411.2	411.4						
0.125	0.125												
0.050	0.050												
0.050	0.900	414.0	414.0	414.0	414.2	414.6	414.0	414.2	414.6	414.6	414.8	414.8	414.0
0.900	0.050	392.0	391.8	392.0	392.0	391.2	392.0	392.0	392.0	392.0			
0.950	0.025	391.0	390.6	391.0	391.2	391.0	391.2						
0.025	0.950	414.2	413.8	414.6	413.8	414.6	413.6	414.0					
0.025	0.025												

Tabela A.1.61: Ensaios condutimétricos para a solvólise do *t*-BuBr na mistura Metanol (x_1) / Acetonitrilo (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$ / s ⁻¹	$10^6 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	96.9	109.4	1101.4	20.2	89.8	34.952	0.071	0.2	4.46	0.9998
	2	97.7	94.4	1042.4	19.6	89.8	36.423	0.035	0.1	4.44	0.9999
	3	97.3	106.4	1093.4	19.7	90.0	35.664	0.093	0.3	4.45	0.9996
0.045	4	99.0	93.3	948.4	20.0	89.9	40.169	0.026	0.1	4.40	1.0000
	5	97.8	93.3	983.3	19.7	90.1	39.323	0.034	0.1	4.41	1.0000
	6	98.3	93.3	983.3	19.5	90.1	39.140	0.036	0.1	4.41	1.0000
0.090	7	98.1	76.7	871.7	19.0	89.9	44.000	0.075	0.2	4.36	1.0000
	8	99.5	81.7	851.7	18.8	89.9	44.511	0.196	0.4	4.35	0.9998
	9	98.0	81.7	881.7	19.4	90.0	43.802	0.057	0.1	4.36	1.0000
0.125	10	98.7	81.5	881.5	19.5	90.4	44.362	0.008	0.0	4.35	1.0000
	11	97.6	81.5	851.5	19.9	89.9	44.993	0.048	0.1	4.35	1.0000
	12	97.6	81.5	856.5	20.2	90.1	45.056	0.041	0.1	4.35	1.0000
0.190	13	102.1	61.4	671.4	19.3	89.8	56.900	0.194	0.3	4.24	0.9999
	14	98.6	76.4	836.4	19.5	90.0	45.975	0.090	0.2	4.34	1.0000
	15	97.9	76.4	806.4	19.6	89.9	47.387	0.023	0.0	4.32	1.0000
	16	98.9	74.8	805.8	19.5	89.9	47.522	0.049	0.1	4.32	1.0000
	17	98.2	83.7	835.8	19.6	89.7	45.174	0.082	0.2	4.35	0.9999
	18	96.1	75.7	879.8	19.5	89.5	43.413	0.143	0.3	4.36	0.9995
0.250	19	95.1	65.3	702.3	19.3	90.0	54.797	0.077	0.1	4.26	0.9999
	20	98.1	80.8	839.8	19.9	90.0	45.718	0.003	0.0	4.34	1.0000
	21	98.9	81.0	837.0	20.1	90.1	45.965	0.012	0.0	4.34	1.0000
	22	98.0	83.7	880.7	19.8	90.1	44.138	0.045	0.1	4.36	0.9999
	23	97.8	87.7	887.7	20.0	90.0	43.746	0.059	0.1	4.36	0.9999
	24	97.6	80.7	865.7	20.2	90.3	45.386	0.071	0.2	4.34	0.9999
0.275	25	98.3	78.3	848.3	19.0	89.9	45.168	0.026	0.1	4.35	1.0000
	26	99.1	78.3	833.3	19.3	89.9	45.838	0.015	0.0	4.34	1.0000
	27	99.0	78.3	848.3	19.2	89.9	45.086	0.027	0.1	4.35	1.0000
0.305	28	99.0	78.0	833.0	19.4	89.9	45.859	0.009	0.0	4.34	1.0000
	29	98.6	78.0	828.0	19.5	90.0	46.576	0.027	0.1	4.33	1.0000
	30	95.8	53.0	568.0	18.8	89.5	65.842	0.331	0.5	4.18	0.9999
	31	98.5	78.0	838.0	19.4	90.0	46.017	0.043	0.1	4.34	1.0000
	32	99.8	73.7	818.7	19.1	89.8	46.891	0.059	0.1	4.33	0.9999
	33	98.7	82.7	840.7	20.0	90.0	45.557	0.028	0.1	4.34	1.0000
	34	97.2	82.7	870.7	20.1	90.3	45.510	0.039	0.1	4.34	1.0000

Tabela A.1.61:(Cont.)

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reação % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$ / s ⁻¹	$10^6 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.375	35	99.6	83.0	869.2	19.9	89.9	44.043	0.034	0.1	4.36	1.0000
	36	98.9	89.0	919.0	19.8	90.0	41.725	0.024	0.1	4.38	1.0000
	37	104.1	77.0	504.0	20.5	79.6	51.909	0.340	0.7	4.28	0.9995
	38	98.8	86.1	906.1	19.7	90.0	42.310	0.026	0.1	4.37	1.0000
	39	99.0	86.1	906.1	19.5	90.0	42.254	0.030	0.1	4.37	1.0000
0.405	40	98.5	86.1	881.1	19.1	89.7	42.653	0.270	0.6	4.37	0.9996
	41	98.5	87.1	927.1	19.6	90.0	41.432	0.030	0.1	4.38	1.0000
	42	99.0	87.1	912.1	20.1	90.0	42.067	0.086	0.2	4.38	1.0000
0.500	43	98.8	87.1	922.1	19.6	89.9	41.622	0.030	0.1	4.38	1.0000
	44	98.6	107.3	1097.3	19.8	89.9	34.845	0.022	0.1	4.46	1.0000
	45	98.7	108.3	1112.3	20.1	89.8	34.632	0.035	0.1	4.46	0.9999
	46	99.0	108.3	1112.3	19.9	90.1	34.474	0.035	0.1	4.46	0.9999
	47	98.6	108.3	1112.3	19.8	89.9	34.466	0.035	0.1	4.46	0.9999
	48	99.0	108.3	1112.3	19.9	90.3	34.493	0.036	0.1	4.46	0.9999
	49	99.8	108.3	1112.3	20.4	90.4	35.512	0.039	0.1	4.45	0.9999
0.575	50	99.3	121.7	1271.7	19.7	90.0	30.127	0.005	0.0	4.52	1.0000
	51	99.0	131.7	1271.7	21.1	89.8	29.989	0.013	0.0	4.52	1.0000
	52	97.3	121.7	1306.7	19.4	90.1	29.534	0.010	0.0	4.53	1.0000
0.625	53	99.3	141.7	1461.7	19.9	89.9	26.142	0.016	0.1	4.58	1.0000
	54	99.0	141.7	1461.7	19.9	89.9	26.208	0.010	0.0	4.58	1.0000
	55	97.2	131.7	1461.7	19.4	90.0	26.457	0.034	0.1	4.58	1.0000
0.667	56	98.3	162.3	1712.2	19.6	90.0	22.433	0.004	0.0	4.65	1.0000
	57	98.5	162.3	1712.2	19.9	90.4	22.846	0.003	0.0	4.64	1.0000
	58	98.6	162.2	1712.2	19.6	90.2	22.565	0.004	0.0	4.65	1.0000
0.750	59	97.5	217.6	2292.6	19.7	90.0	16.800	0.004	0.0	4.77	1.0000
	60	98.2	217.6	2292.7	19.4	90.4	17.025	0.010	0.1	4.77	1.0000
	61	98.7	217.6	2237.7	20.1	90.0	17.102	0.008	0.0	4.77	1.0000
0.810	62	96.5	287.8	2957.9	19.5	89.7	12.767	0.016	0.1	4.89	1.0000
	63	97.6	272.8	2852.8	19.5	90.0	13.384	0.016	0.1	4.87	1.0000
	64	96.7	287.8	3032.9	19.8	90.1	12.749	0.008	0.1	4.89	1.0000
0.857	65	95.3	333.3	3557.8	19.8	90.3	11.013	0.019	0.2	4.96	1.0000
	66	95.3	348.3	3647.9	19.8	90.0	10.648	0.023	0.2	4.97	0.9999
	67	94.7	333.3	3527.9	19.6	89.8	10.891	0.020	0.2	4.96	1.0000
0.919	68	103.3	729.1	7455.3	19.9	90.1	5.139	0.002	0.0	5.29	1.0000
	69	112.4	685.8	6930.3	20.0	90.0	5.505	0.003	0.0	5.26	1.0000
	70	112.7	629.2	6440.4	20.0	90.1	5.975	0.002	0.0	5.22	1.0000
	71	98.6	760.0	7730.0	19.8	89.8	4.899	0.002	0.0	5.31	1.0000
	72	99.0	760.0	7730.0	19.7	89.8	4.888	0.002	0.0	5.31	1.0000
	73	99.1	760.0	7730.0	20.0	90.3	4.982	0.002	0.0	5.30	1.0000

Tabela A.1.61:(Cont.2)

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reação % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$ / s ⁻¹	$10^6 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.955	74	140.9	1091.6	10742.9	20.3	90.5	3.564	0.005	0.2	5.45	0.9999
	75	129.1	1091.6	10802.9	19.7	89.8	3.469	0.004	0.1	5.46	0.9999
	76	106.9	931.6	9312.8	20.0	90.2	4.126	0.005	0.1	5.38	0.9999
	77	115.4	991.3	10081.3	19.9	90.0	3.799	0.002	0.1	5.42	1.0000
	78	94.0	1080.0	10695.0	19.7	89.7	3.487	0.003	0.1	5.46	0.9999
	79	92.4	1135.0	11340.0	19.7	89.7	3.315	0.002	0.1	5.48	1.0000
1.000	80	93.8	4931.6	40286.2	19.9	85.3	0.772	0.001	0.1	6.11	0.9997
	81	77.7	5911.6	32191.2	19.6	69.7	0.619	0.001	0.2	6.21	0.9999
	82	85.1	6941.7	41873.9	19.9	76.1	0.547	0.001	0.3	6.26	0.9995
	83	88.3	3592.7	33622.7	19.9	88.3	1.050	0.001	0.1	5.98	0.9999
	84	90.5	3302.7	31302.7	19.0	88.7	1.130	0.001	0.1	5.95	0.9998
	85	86.4	3832.8	33462.8	19.2	86.4	0.982	0.001	0.1	6.01	0.9998

Tabela A.1.62: Ensaios condutimétricos para a solvólise do *t*-Bul na mistura Metanol (x_1) / Acetonitrilo (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^4 k$ / s ⁻¹	$10^4 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	99.7	19.0	304.7	11.3	86.6	1.097	0.002	0.2	3.96	1.0000
	2	101.3	29.3	318.7	19.3	89.8	1.203	0.003	0.3	3.92	0.9999
	3	100.2	33.5	341.7	20.4	90.2	1.130	0.002	0.2	3.95	0.9999
	4	100.0	33.0	349.0	19.7	90.0	1.100	0.000	0.0	3.96	1.0000
	5	98.9	34.0	365.0	20.0	90.1	1.071	0.002	0.2	3.97	1.0000
	6	99.4	33.0	349.0	19.9	89.9	1.097	0.001	0.1	3.96	1.0000
0.090	7	99.3	22.0	236.0	19.6	90.0	1.624	0.002	0.1	3.79	1.0000
	8	99.8	23.0	245.0	20.0	90.1	1.581	0.003	0.2	3.80	1.0000
	9	99.1	23.0	245.0	19.6	89.8	1.570	0.003	0.2	3.80	0.9999
0.190	10	99.8	14.0	151.0	19.5	89.5	2.486	0.009	0.4	3.60	0.9999
	11	100.3	18.0	187.0	19.8	90.0	2.043	0.002	0.1	3.69	1.0000
	12	100.0	18.0	191.0	19.4	90.0	2.006	0.001	0.1	3.70	1.0000
	13	99.6	18.0	192.0	19.2	89.9	1.995	0.004	0.2	3.70	0.9999
	14	100.4	18.0	185.0	20.0	90.0	2.067	0.001	0.0	3.68	1.0000
0.275	15	76.9	10.0	66.0	20.1	76.9	3.714	0.032	0.9	3.43	0.9999
	16	99.3	17.0	174.0	20.0	89.9	2.208	0.004	0.2	3.66	1.0000
	17	100.1	17.0	169.0	20.2	90.0	2.258	0.006	0.2	3.65	0.9999
	18	100.3	15.0	166.0	18.9	90.2	2.329	0.001	0.0	3.63	1.0000
	19	100.7	16.0	166.0	20.0	90.3	2.325	0.002	0.1	3.63	1.0000
0.375	20	99.3	15.0	162.0	19.2	89.9	2.358	0.002	0.1	3.63	1.0000
	21	101.1	15.0	162.0	20.3	90.3	2.415	0.006	0.3	3.62	0.9999
	22	99.9	15.0	154.0	20.4	89.9	2.485	0.004	0.1	3.60	1.0000
0.500	23	108.4	16.0	159.0	20.6	90.3	2.433	0.005	0.2	3.61	1.0000
	24	100.2	15.0	155.0	19.1	89.6	2.409	0.006	0.3	3.62	0.9999
	25	100.6	15.0	159.0	19.6	90.3	2.445	0.001	0.0	3.61	1.0000
0.667	26	99.0	37.0	383.0	19.8	90.0	1.003	0.001	0.1	4.00	1.0000
	27	100.4	18.0	185.0	19.9	89.9	2.062	0.001	0.0	3.69	1.0000
	28	101.4	18.0	185.0	20.3	90.1	2.084	0.002	0.1	3.68	1.0000
	29	99.4	29.0	156.0	37.1	90.3	2.535	0.019	0.7	3.60	0.9996
0.810	30	100.5	18.0	189.0	19.7	90.3	2.045	0.002	0.1	3.69	1.0000
	31	101.0	23.0	245.0	19.7	89.9	1.560	0.003	0.2	3.81	1.0000
	32	99.9	24.0	253.0	19.6	90.0	1.512	0.001	0.1	3.82	1.0000
	33	77.1	24.0	156.0	19.6	77.1	1.547	0.012	0.8	3.81	0.9998

Tabela A.1.62:(Cont.)

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^4 k$ / s ⁻¹	$10^4 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.919	34	96.4	22.0	268.0	19.8	90.7	1.518	0.009	0.6	3.82	0.9996
	35	92.8	20.0	229.0	16.4	85.0	1.445	0.020	1.4	3.84	0.9981
	36	98.4	37.0	389.0	19.6	90.0	0.987	0.000	0.0	4.01	1.0000
	37	98.2	36.0	377.0	19.7	90.0	1.019	0.000	0.0	3.99	1.0000
	38	98.7	36.0	377.0	19.3	89.5	0.997	0.000	0.0	4.00	1.0000
	39	99.1	36.0	377.0	19.3	89.7	1.004	0.001	0.1	4.00	1.0000
1.000	37	103.7	169.2	1062.4	47.0	98.3	0.633	0.001	0.1	4.20	1.0000
	38	106.3	169.1	1062.4	47.5	98.5	0.642	0.001	0.1	4.19	0.9999
	39	105.2	169.1	1062.3	47.5	98.5	0.643	0.001	0.1	4.19	0.9999

Tabela A.1.63: Ensaios condutimétricos para a solvólise do 4-Br na mistura Metanol (x_1) / Acetonitrilo (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^4 k$ / s ⁻¹	$10^4 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	101.0	9.7	99.6	19.9	90.0	3.843	0.002	0.0	3.42	1.0000
	2	100.6	9.7	99.6	19.7	89.8	3.805	0.002	0.0	3.42	1.0000
	3	101.0	9.7	99.6	19.9	90.0	3.847	0.001	0.0	3.41	1.0000
0.090	4	99.5	9.0	97.0	19.3	89.9	3.948	0.007	0.2	3.40	1.0000
	5	101.1	9.0	93.0	20.0	89.9	4.097	0.002	0.1	3.39	1.0000
	6	100.7	9.0	93.0	19.9	90.0	4.117	0.004	0.1	3.39	1.0000
0.190	7	102.0	13.0	100.0	24.8	89.8	3.994	0.053	1.3	3.41	0.9991
	8	103.8	8.0	86.0	19.2	90.0	4.354	0.003	0.1	3.35	1.0000
	9	104.8	8.0	88.0	18.7	90.1	4.358	0.006	0.1	3.36	1.0000
0.275	10	100.4	8.0	88.0	18.6	89.8	4.315	0.003	0.1	3.37	1.0000
	11	101.5	8.0	88.0	19.0	90.1	4.364	0.007	0.2	3.36	1.0000
	12	99.9	8.0	88.0	18.7	89.5	4.277	0.003	0.1	3.37	1.0000
0.375	13	103.2	9.0	93.0	19.8	89.9	4.098	0.002	0.1	3.39	1.0000
	14	101.7	9.0	93.0	19.8	89.7	4.077	0.004	0.1	3.39	1.0000
	15	102.2	9.0	93.0	19.4	89.7	4.040	0.008	0.2	3.39	1.0000
0.500	16	100.5	10.0	115.0	18.4	90.4	3.391	0.001	0.0	3.47	1.0000
	17	100.9	10.0	115.0	18.5	90.5	3.410	0.002	0.1	3.47	1.0000
	18	100.6	11.0	115.0	19.5	90.0	3.325	0.006	0.2	3.48	1.0000
0.667	19	100.1	16.0	169.0	19.4	89.9	2.256	0.001	0.1	3.65	1.0000
	20	102.4	16.0	169.0	19.6	90.2	2.280	0.001	0.1	3.64	1.0000
	21	100.2	16.0	169.0	19.5	90.1	2.276	0.001	0.0	3.64	1.0000
0.810	22	100.1	28.0	298.0	19.6	90.0	1.287	0.001	0.1	3.89	1.0000
	23	104.4	30.0	310.0	19.8	89.9	1.232	0.001	0.1	3.91	1.0000
	24	100.2	29.0	302.0	19.6	90.0	1.268	0.001	0.1	3.90	1.0000
	25	100.6	28.0	294.0	19.6	90.0	1.297	0.001	0.1	3.89	1.0000
	26	100.2	29.0	304.0	19.6	90.0	1.262	0.001	0.1	3.90	1.0000
0.919	27	102.8	59.0	602.0	19.7	90.1	0.635	0.001	0.1	4.20	1.0000
	28	102.3	62.0	613.0	20.4	90.5	0.632	0.001	0.1	4.20	0.9999
	29	105.1	62.0	613.0	20.3	90.3	0.629	0.001	0.1	4.20	1.0000
1.000	30	105.2	214.7	2288.9	19.8	90.4	0.171	0.000	0.0	4.77	1.0000
	31	103.9	223.9	2288.9	19.8	90.1	0.168	0.000	0.1	4.78	1.0000
	32	105.0	223.9	2288.8	19.8	90.2	0.168	0.000	0.1	4.78	1.0000

Tabela A.1.64: Ensaios condutimétricos para a solvólise do 4-I na mistura Metanol (x_1) / Acetonitrilo (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^3 k$ / s ⁻¹	$10^3 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	99.4	2.3	23.7	19.6	90.0	1.616	0.001	0.0	2.79	1.0000
	2	99.5	2.1	23.6	18.6	90.0	1.619	0.002	0.1	2.79	1.0000
	3	99.1	2.2	23.5	19.4	89.8	1.616	0.001	0.1	2.79	1.0000
0.090	4	103.2	1.5	17.7	17.2	89.2	2.085	0.012	0.6	2.68	1.0000
	5	99.8	1.5	17.7	17.0	89.0	2.085	0.009	0.4	2.68	1.0000
	6	99.7	1.5	17.7	17.1	89.0	2.085	0.015	0.7	2.68	1.0000
0.190	7	100.9	1.5	12.4	21.5	86.3	2.661	0.012	0.4	2.57	1.0000
	8	100.9	1.5	12.4	21.3	86.4	2.673	0.010	0.4	2.57	1.0000
	9	100.8	1.5	12.4	21.3	86.4	2.673	0.014	0.5	2.57	1.0000
0.275	10	100.7	1.3	12.8	20.0	89.9	2.979	0.008	0.3	2.53	1.0000
	11	101.3	1.3	12.8	20.0	90.1	3.018	0.006	0.2	2.52	1.0000
	12	102.0	1.3	12.3	20.5	89.8	3.078	0.013	0.4	2.51	1.0000
	13	101.2	1.3	12.3	20.1	89.5	3.049	0.010	0.3	2.52	1.0000
0.375	14	100.9	1.0	12.0	17.4	90.2	3.218	0.009	0.3	2.49	1.0000
	15	101.1	1.0	12.0	17.9	90.5	3.235	0.017	0.5	2.49	1.0000
	16	100.8	1.0	12.0	17.8	90.4	3.235	0.010	0.3	2.49	1.0000
0.500	17	100.0	1.0	11.0	18.8	90.0	3.483	0.008	0.2	2.46	1.0000
	18	100.5	1.0	11.0	19.2	90.2	3.502	0.009	0.3	2.46	1.0000
	19	103.3	1.0	11.0	18.9	90.1	3.500	0.005	0.1	2.46	1.0000
0.667	20	103.2	1.3	14.3	17.5	89.9	2.672	0.024	0.9	2.57	0.9999
	21	100.9	1.3	13.8	18.7	89.9	2.772	0.005	0.2	2.56	1.0000
	22	100.8	1.2	13.7	18.5	89.9	2.780	0.003	0.1	2.56	1.0000
0.810	23	101.5	1.7	17.7	19.8	90.0	2.155	0.007	0.3	2.67	1.0000
	24	100.9	1.7	17.7	19.8	89.7	2.131	0.003	0.1	2.67	1.0000
	25	102.5	1.7	17.7	19.7	89.9	2.146	0.004	0.2	2.67	1.0000
0.919	26	99.6	2.5	25.5	19.9	89.6	1.482	0.002	0.2	2.83	1.0000
	27	101.0	2.5	25.0	20.4	90.0	1.533	0.002	0.1	2.81	1.0000
	28	100.1	2.5	25.0	20.4	90.0	1.532	0.002	0.1	2.81	1.0000
1.000	29	101.3	2.9	29.4	18.9	89.6	1.269	0.005	0.4	2.90	0.9999
	30	101.0	2.9	29.7	19.3	89.9	1.268	0.005	0.4	2.90	0.9999
	31	101.1	3.0	29.5	19.8	89.8	1.272	0.005	0.4	2.90	0.9999

Tabela A.1.65: Ensaio condutimétricos para a solvólise do *t*-BuBr na mistura Metanol (x_1) / 1-Propanol (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$ / s ⁻¹	$10^6 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	96.9	109.4	1101.4	20.2	89.8	34.952	0.071	0.2	4.46	0.9998
	2	97.7	94.4	1042.4	19.6	89.8	36.423	0.035	0.1	4.44	0.9999
	3	97.3	106.4	1093.4	19.7	90.0	35.664	0.093	0.3	4.45	0.9996
0.045	4	98.9	118.6	1178.6	19.1	89.6	31.564	0.242	0.8	4.50	0.9993
	5	98.0	118.6	1283.6	19.6	90.1	30.397	0.027	0.1	4.52	1.0000
	6	99.2	113.6	1218.6	19.8	89.8	31.337	0.048	0.2	4.50	1.0000
0.090	7	98.4	146.6	1542.0	19.6	90.0	24.873	0.005	0.0	4.60	1.0000
	8	95.5	136.6	1526.6	19.2	90.5	25.794	0.018	0.1	4.59	1.0000
	9	100.4	176.6	1496.6	23.9	91.9	27.124	0.236	0.9	4.57	0.9988
0.125	10	96.4	183.6	1728.6	19.0	89.7	21.954	0.172	0.8	4.66	0.9989
	11	98.3	153.6	1653.6	19.6	89.7	22.945	0.043	0.2	4.64	0.9999
	12	98.9	168.6	1753.6	20.1	90.3	22.158	0.016	0.1	4.65	1.0000
0.190	13	97.3	496.5	2001.5	43.7	90.0	19.236	0.008	0.0	4.72	1.0000
	14	100.0	231.5	1986.5	21.4	91.3	19.736	0.169	0.9	4.70	0.9985
	15	97.1	186.5	1936.5	19.8	90.0	19.810	0.044	0.2	4.70	0.9999
0.250	16	96.2	236.0	2466.0	19.9	90.0	15.654	0.004	0.0	4.81	1.0000
	17	95.2	239.0	2467.0	20.3	89.9	15.636	0.007	0.0	4.81	1.0000
	18	97.6	216.0	2303.0	19.6	89.7	16.613	0.009	0.1	4.78	1.0000
0.275	19	95.1	251.6	2581.8	19.9	90.2	15.090	0.020	0.1	4.82	0.9999
	20	94.8	241.6	2541.8	19.9	90.2	15.199	0.005	0.0	4.82	1.0000
	21	94.3	221.5	2516.9	19.8	89.9	15.464	0.034	0.2	4.81	0.9999
0.305	22	98.3	289.1	3018.7	19.6	89.9	12.627	0.005	0.0	4.90	1.0000
	23	99.2	289.0	3018.7	19.8	90.1	12.735	0.010	0.1	4.89	1.0000
	24	95.4	258.9	2763.9	20.1	90.2	14.277	0.051	0.4	4.85	0.9999
	25	95.6	280.2	2828.0	19.8	89.7	13.447	0.014	0.1	4.87	0.9999
	26	96.1	263.8	2758.1	20.0	90.1	14.209	0.012	0.1	4.85	0.9999
	27	95.3	263.9	2753.2	19.9	90.3	14.203	0.014	0.1	4.85	0.9999
	28	96.7	235.7	2565.7	19.7	90.0	15.023	0.024	0.2	4.82	0.9999
	29	96.9	260.7	2655.8	19.8	89.7	14.396	0.025	0.2	4.84	0.9999
	30	97.9	290.7	2955.8	19.8	89.8	12.880	0.012	0.1	4.89	1.0000
0.375	31	97.3	311.3	3166.3	19.8	89.8	11.995	0.010	0.1	4.92	1.0000
	32	97.0	356.3	3636.4	20.3	89.8	10.532	0.006	0.1	4.98	1.0000
	33	98.1	356.4	3636.4	19.9	89.9	10.509	0.004	0.0	4.98	1.0000
	34	95.3	318.9	3300.4	20.2	89.9	11.711	0.011	0.1	4.93	0.9999
	35	95.2	328.9	3350.5	20.3	89.8	11.538	0.013	0.1	4.94	0.9999
	36	95.7	379.1	3920.8	20.1	90.3	10.256	0.021	0.2	4.99	0.9996
	37	97.6	323.7	3348.8	19.6	89.6	11.412	0.024	0.2	4.94	0.9998
	38	89.6	343.7	2998.8	19.9	85.0	10.759	0.020	0.2	4.97	0.9999
	39	95.7	313.7	3263.7	20.3	89.9	11.850	0.015	0.1	4.93	0.9999
0.405	40	95.7	361.3	3856.2	19.7	90.2	10.108	0.007	0.1	5.00	1.0000
	41	95.2	391.3	4036.2	20.0	90.0	9.541	0.003	0.0	5.02	1.0000
	42	96.8	376.3	4021.2	19.5	90.1	9.611	0.006	0.1	5.02	1.0000

Tabela A.1.65:(Cont.)

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$ / s ⁻¹	$10^6 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.500	43	98.5	447.8	4662.9	19.8	89.9	8.260	0.004	0.0	5.08	1.0000
	44	97.3	492.8	4917.9	19.7	89.6	7.640	0.010	0.1	5.12	0.9999
	45	98.9	477.8	4942.9	20.0	90.0	7.797	0.004	0.0	5.11	1.0000
	46	98.7	502.8	5147.9	19.8	89.9	7.409	0.003	0.0	5.13	1.0000
	47	99.0	502.8	5037.9	20.1	89.9	7.568	0.007	0.1	5.12	1.0000
	48	98.8	457.8	4762.9	19.7	89.9	8.069	0.004	0.1	5.09	1.0000
0.575	49	93.0	512.4	5477.5	19.4	89.6	6.997	0.010	0.1	5.16	1.0000
	50	105.2	407.4	1487.4	21.1	59.5	9.805	0.463	4.7	5.01	0.9989
	51	95.1	572.5	6002.6	19.8	90.0	6.401	0.003	0.0	5.19	1.0000
	52	95.5	558.6	6039.0	19.8	89.8	6.811	0.019	0.3	5.17	0.9993
	53	94.3	558.6	5759.0	20.0	89.8	6.688	0.008	0.1	5.17	0.9999
	54	100.0	354.1	3648.8	20.0	90.1	10.600	0.017	0.2	4.97	0.9998
0.625	55	94.1	575.4	6170.2	19.4	89.7	6.221	0.007	0.1	5.21	1.0000
	56	95.1	605.4	6410.3	19.7	90.0	6.009	0.002	0.0	5.22	1.0000
	57	96.6	545.0	5750.0	19.6	89.9	6.662	0.006	0.1	5.18	1.0000
	58	94.8	435.2	4690.2	20.2	89.5	8.288	0.021	0.3	5.08	0.9997
	59	93.7	510.0	5330.0	20.1	89.9	7.216	0.005	0.1	5.14	1.0000
	60	91.0	625.0	6725.0	20.2	90.2	5.894	0.006	0.1	5.23	0.9999
0.667	61	98.5	709.1	7204.0	19.7	89.5	5.171	0.006	0.1	5.29	1.0000
	62	94.0	709.1	7954.0	21.3	91.9	5.534	0.017	0.3	5.26	0.9997
	63	95.2	739.1	7564.0	20.0	89.9	5.060	0.003	0.1	5.30	1.0000
	64	103.4	555.7	5420.8	20.1	89.9	6.940	0.036	0.5	5.16	0.9985
	65	99.2	790.7	7940.8	19.6	89.7	4.773	0.012	0.3	5.32	0.9995
	66	92.9	650.7	7100.7	19.8	90.1	5.540	0.016	0.3	5.26	0.9993
0.750	67	98.1	857.3	8859.2	19.9	89.9	4.317	0.001	0.0	5.36	1.0000
	69	96.7	1497.6	7498.2	36.5	90.3	5.161	0.007	0.1	5.29	0.9999
	69	97.4	772.3	7948.3	19.9	90.0	4.820	0.001	0.0	5.32	1.0000
	70	90.9	857.1	7947.1	20.4	88.8	4.563	0.012	0.3	5.34	0.9995
	71	91.0	857.0	7947.1	20.8	88.5	4.531	0.012	0.3	5.34	0.9994
	72	97.3	767.1	4497.1	22.4	73.8	5.106	0.066	1.3	5.29	0.9975
	73	96.7	486.6	4996.6	21.1	91.4	8.107	0.031	0.4	5.09	0.9991
	74	101.2	421.6	4746.6	19.5	89.9	8.132	0.028	0.4	5.09	0.9994
	75	92.7	731.6	7794.6	20.4	89.7	5.029	0.011	0.2	5.30	0.9996
0.810	76	95.4	201.6	2241.9	19.7	89.2	17.041	0.082	0.5	4.77	0.9997
	77	96.8	761.7	7812.1	19.5	89.0	4.814	0.026	0.5	5.32	0.9988
	78	93.9	738.0	7730.1	19.8	89.8	4.965	0.004	0.1	5.30	0.9999
	79	98.5	679.3	7293.5	20.3	89.9	5.339	0.007	0.1	5.27	0.9998
	80	99.1	561.4	6303.4	19.6	89.9	6.031	0.020	0.3	5.22	0.9992
	81	98.2	718.4	7515.0	19.6	89.9	5.037	0.005	0.1	5.30	0.9999
0.857	82	91.1	851.7	9557.8	18.7	89.4	3.983	0.009	0.2	5.40	0.9998
	83	95.9	681.7	7307.8	19.6	90.1	5.288	0.008	0.2	5.28	0.9999
	84	101.5	791.7	8707.9	18.8	90.3	4.489	0.010	0.2	5.35	0.9998
	85	78.7	1066.0	6998.3	20.0	76.6	3.493	0.005	0.1	5.46	0.9998
	86	89.4	812.0	6222.0	19.8	79.8	4.381	0.008	0.2	5.36	0.9998
	87	78.3	898.0	4988.0	20.2	70.6	4.183	0.028	0.7	5.38	0.9984
	88	93.4	892.0	8706.6	20.0	89.9	4.418	0.004	0.1	5.35	0.9999
	89	104.1	458.1	4949.8	20.2	90.2	7.683	0.021	0.3	5.11	0.9996
	90	92.6	754.2	8668.2	20.2	90.2	4.521	0.011	0.2	5.34	0.9994

Tabela A.1.65:(Cont.2)

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$	$10^6 s_k$	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.	/ s^{-1}	/ s^{-1}			
0.919	91	99.2	2499.3	12249.3	42.8	92.7	3.644	0.012	0.3	5.44	0.9986
	92	91.9	1149.1	11249.1	19.7	87.0	3.230	0.008	0.2	5.49	0.9994
	93	94.0	999.1	9999.1	19.6	88.9	3.676	0.009	0.2	5.43	0.9994
	94	95.9	789.0	7557.7	19.6	89.2	4.953	0.014	0.3	5.31	0.9994
	95	100.8	1900.2	12705.2	37.2	96.6	4.214	0.009	0.2	5.38	0.9990
	96	80.1	999.6	7004.0	19.6	78.5	3.711	0.011	0.3	5.43	0.9997
	97	85.1	1003.8	8509.2	19.9	83.2	3.660	0.007	0.2	5.44	0.9998
	98	83.9	1004.0	8260.2	20.2	83.0	3.685	0.006	0.2	5.43	0.9998
	99	77.2	1009.0	6509.7	20.4	76.8	3.753	0.011	0.3	5.43	0.9998
		100	91.5	876.9	9606.9	19.2	89.6	3.967	0.007	0.2	5.40
0.955	101	88.3	1086.9	10726.3	20.0	88.1	3.347	0.005	0.2	5.48	1.0000
	102	92.2	1206.9	12919.8	19.8	90.3	3.022	0.002	0.1	5.52	1.0000
	103	79.2	1073.7	5043.7	18.7	62.5	3.242	0.011	0.3	5.49	1.0000
	104	92.4	1173.7	12565.7	20.1	90.8	3.226	0.007	0.2	5.49	0.9997
	105	94.3	903.7	9189.7	19.7	89.4	4.126	0.009	0.2	5.38	0.9998
1.000	106	108.4	1141.5	12158.2	20.1	90.3	3.194	0.012	0.4	5.50	0.9990
	107	104.9	891.5	8797.8	19.6	89.1	4.207	0.023	0.6	5.38	0.9987
	108	106.6	941.6	10588.2	19.6	89.6	3.740	0.019	0.5	5.43	0.9985
	109	75.7	1194.4	6994.3	21.7	73.8	3.330	0.022	0.7	5.48	0.9995
	110	90.0	1074.3	10994.3	20.2	88.6	3.411	0.007	0.2	5.47	0.9997
	111	111.5	1074.3	10994.3	20.1	90.0	3.474	0.012	0.3	5.46	0.9993

Tabela A.1.66: Ensaio condutimétricos para a solvólise do *t*-Bul na mistura Metanol (x_1) / 1-Propanol (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$	$10^6 s_k$	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.	/ s^{-1}	/ s^{-1}			
0.000	1	99.7	19.0	304.7	11.3	86.6	109.744	0.175	0.2	3.96	1.0000
	2	101.3	29.3	318.7	19.3	89.8	120.258	0.348	0.3	3.92	0.9999
	3	100.2	33.5	341.7	20.4	90.2	113.045	0.203	0.2	3.95	0.9999
	4	100.0	33.0	349.0	19.7	90.0	110.007	0.000	0.0	3.96	1.0000
	5	98.9	34.0	365.0	20.0	90.1	107.086	0.002	0.2	3.97	1.0000
	6	99.4	33.0	349.0	19.9	89.9	109.707	0.001	0.1	3.96	1.0000
0.090	7	99.6	47.6	493.6	19.7	89.9	77.353	0.043	0.1	4.11	1.0000
	8	99.8	47.7	498.1	19.8	90.0	77.239	0.191	0.2	4.11	0.9998
	9	98.6	47.7	496.0	19.6	89.6	76.278	0.025	0.0	4.12	1.0000
0.190	10	96.7	65.7	702.7	19.8	90.2	55.245	0.054	0.1	4.26	1.0000
	11	97.8	66.8	662.5	19.5	89.9	57.569	0.111	0.2	4.24	0.9999
	12	97.5	64.6	674.7	19.6	89.8	56.048	0.096	0.2	4.25	0.9999
0.275	13	101.2	90.0	898.0	20.2	90.0	42.607	0.055	0.1	4.37	1.0000
	14	99.9	90.0	930.0	19.8	90.0	41.162	0.039	0.1	4.39	1.0000
	15	99.6	86.0	906.0	19.2	89.5	41.628	0.057	0.1	4.38	1.0000
0.375	16	100.8	118.0	1236.0	21.0	91.6	33.276	0.025	0.1	4.48	1.0000
	17	99.9	118.0	1236.0	19.8	90.4	31.376	0.027	0.1	4.50	1.0000
	18	100.7	118.0	1236.0	19.7	89.8	31.182	0.054	0.2	4.51	0.9999
0.500	19	98.7	162.0	1688.0	20.0	90.3	22.855	0.020	0.1	4.64	1.0000
	20	98.2	162.0	1678.0	19.9	89.9	22.671	0.013	0.1	4.64	1.0000
	21	98.2	162.0	1678.0	19.9	89.9	22.671	0.013	0.1	4.64	1.0000
0.667	22	100.3	236.0	2454.1	19.9	90.0	15.664	0.006	0.0	4.81	1.0000
	23	100.4	252.0	2572.1	19.8	89.9	14.845	0.007	0.0	4.83	1.0000
	24	101.0	234.0	2382.1	19.8	90.1	16.309	0.037	0.2	4.79	0.9997
0.810	25	99.9	336.0	3432.1	19.7	89.8	11.022	0.007	0.1	4.96	1.0000
	26	99.5	316.0	3256.1	19.7	89.8	11.871	0.011	0.1	4.93	0.9999
	27	100.2	338.0	3444.1	19.9	90.0	11.083	0.007	0.1	4.96	1.0000
0.919	28	97.3	422.0	4270.0	19.6	89.6	8.786	0.007	0.1	5.06	0.9999
	29	97.4	438.0	4302.0	19.8	89.8	8.682	0.012	0.1	5.06	0.9998
	30	97.6	414.0	4154.0	19.6	89.4	8.950	0.007	0.1	5.05	0.9999
1.000	31	69.4	410.0	2190.9	19.7	69.4	8.956	0.039	0.4	5.05	0.9999
	32	66.7	446.0	2190.9	20.1	66.7	8.391	0.049	0.6	5.08	0.9999
	33	70.3	408.0	2190.9	20.0	70.3	9.195	0.045	0.5	5.04	0.9999
	34	66.0	448.1	2190.9	19.7	66.0	8.233	0.046	0.6	5.08	0.9999
	35	76.3	352.1	2190.9	20.3	76.3	10.806	0.045	0.4	4.97	0.9999
	36	70.2	408.1	2190.9	20.0	70.2	9.124	0.041	0.5	5.04	0.9999

Tabela A.1.67: Ensaios condutimétricos para a solvólise do 4-Br na mistura Metanol (x_1) / 1-Propanol (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^5 k$ / s ⁻¹	$10^5 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	101.0	9.7	99.6	19.9	90.0	38.433	0.018	0.0	3.42	1.0000
	2	100.6	9.7	99.6	19.7	89.8	38.050	0.015	0.0	3.42	1.0000
	3	101.0	9.7	99.6	19.9	90.0	38.469	0.009	0.0	3.41	1.0000
0.090	4	99.3	15.0	162.7	18.9	89.9	23.420	0.016	0.1	3.63	1.0000
	5	98.0	16.0	170.7	19.5	90.1	22.745	0.035	0.2	3.64	1.0000
	6	97.2	16.0	170.7	19.8	89.9	22.878	0.100	0.4	3.64	0.9998
0.190	7	99.6	26.9	239.1	22.4	89.5	15.769	0.012	0.1	3.80	1.0000
	8	99.1	26.9	242.1	22.7	90.0	15.957	0.024	0.2	3.80	1.0000
	9	99.2	26.9	245.0	21.7	89.8	15.473	0.035	0.2	3.81	0.9999
0.275	10	98.7	31.5	332.6	20.1	90.3	11.911	0.021	0.2	3.92	0.9999
	11	99.6	29.8	319.6	19.9	89.8	12.259	0.046	0.4	3.91	0.9995
	12	101.1	30.8	308.4	19.7	89.9	12.292	0.038	0.3	3.91	0.9997
0.375	13	100.3	39.6	408.2	20.1	90.2	9.470	0.011	0.1	4.02	1.0000
	14	100.4	42.2	434.2	19.8	89.9	8.840	0.010	0.1	4.05	1.0000
	15	100.4	42.3	433.7	19.7	89.9	8.836	0.013	0.1	4.05	0.9999
0.500	16	99.4	58.2	591.0	19.5	89.5	6.346	0.012	0.2	4.20	0.9998
	17	100.0	59.4	610.3	20.2	90.3	6.371	0.008	0.1	4.20	0.9999
	18	100.6	51.4	560.0	19.9	89.8	6.930	0.013	0.2	4.16	0.9998
0.667	19	101.4	88.0	900.0	19.7	90.0	4.234	0.009	0.2	4.37	0.9999
	20	101.0	84.0	884.1	19.6	89.9	4.321	0.008	0.2	4.36	0.9999
	21	99.5	88.0	898.0	19.5	89.9	4.243	0.010	0.2	4.37	0.9999
0.810	22	101.1	114.0	1154.0	20.4	90.0	3.321	0.003	0.1	4.48	1.0000
	23	100.4	122.0	1224.0	19.5	89.9	3.101	0.005	0.2	4.51	0.9999
	24	101.5	122.0	1230.0	20.0	90.2	3.116	0.005	0.1	4.51	1.0000
0.919	25	103.7	142.0	1370.0	19.9	90.4	2.804	0.008	0.3	4.55	0.9998
	26	102.4	150.0	1514.0	19.7	90.2	2.524	0.004	0.2	4.60	0.9999
	27	104.5	134.0	1374.0	19.7	90.1	2.765	0.008	0.3	4.56	0.9998
	28	98.9	138.0	1389.0	19.9	89.5	2.650	0.011	0.4	4.58	0.9997
	29	96.7	148.1	1477.0	19.8	89.6	2.567	0.005	0.2	4.59	0.9999
	30	100.1	126.1	1275.8	20.4	90.5	3.056	0.005	0.2	4.51	0.9999
	31	98.9	174.8	1844.9	19.5	89.9	2.068	0.001	0.0	4.68	1.0000
1.000	32	96.8	158.4	1573.4	20.2	89.9	2.406	0.005	0.2	4.62	1.0000
	33	98.7	143.4	1463.1	19.5	89.6	2.558	0.005	0.2	4.59	1.0000
	34	99.7	143.4	1463.1	19.1	89.8	2.558	0.008	0.3	4.59	0.9999

Tabela A.1.68: Ensaios condutimétricos para a solvólise do 4-I na mistura Metanol (x_1) / 1-Propanol (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^4 k$ / s ⁻¹	$10^4 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	99.4	2.3	23.7	19.6	90.0	16.165	0.008	0.0	2.79	1.0000
	2	99.5	2.1	23.6	18.6	90.0	16.192	0.015	0.1	2.79	1.0000
	3	99.1	2.2	23.5	19.4	89.8	16.164	0.012	0.1	2.79	1.0000
0.090	4	101.6	4.0	36.5	21.8	89.6	10.281	0.025	0.2	2.99	1.0000
	5	103.3	4.0	37.0	21.7	89.7	10.203	0.014	0.1	2.99	1.0000
	6	100.5	4.0	37.0	21.8	89.7	10.223	0.011	0.1	2.99	1.0000
0.190	7	101.3	5.1	53.1	19.4	89.7	7.109	0.006	0.1	3.15	1.0000
	8	100.6	5.1	53.1	19.4	89.6	7.072	0.007	0.1	3.15	1.0000
	9	102.0	5.1	53.1	19.6	89.6	7.096	0.005	0.1	3.15	1.0000
0.275	10	100.4	7.1	73.1	20.0	90.2	5.262	0.007	0.1	3.28	1.0000
	11	100.5	7.1	73.2	20.1	90.3	5.305	0.007	0.1	3.28	1.0000
	12	99.1	7.1	73.2	19.7	89.7	5.188	0.007	0.1	3.29	1.0000
0.375	13	100.7	9.0	98.7	18.7	90.0	3.865	0.004	0.1	3.41	1.0000
	14	99.6	10.0	101.7	19.9	89.9	3.751	0.005	0.1	3.43	1.0000
	15	100.8	9.0	98.7	18.7	90.0	3.876	0.004	0.1	3.41	1.0000
0.500	16	99.5	14.0	141.1	20.0	89.8	2.686	0.002	0.1	3.57	1.0000
	17	100.5	14.0	141.7	20.3	90.2	2.725	0.003	0.1	3.56	1.0000
	18	98.6	14.0	143.7	19.8	90.0	2.659	0.004	0.2	3.58	1.0000
0.667	19	100.7	21.0	211.0	20.1	90.0	1.795	0.008	0.4	3.75	0.9999
	20	101.5	19.0	196.2	18.9	89.0	1.851	0.006	0.3	3.73	1.0000
	21	100.0	19.0	211.0	19.0	89.8	1.836	0.007	0.4	3.74	0.9999
0.810	22	99.9	28.0	299.1	19.4	90.5	1.302	0.005	0.4	3.89	0.9999
	23	99.6	27.0	299.1	18.9	90.2	1.304	0.006	0.5	3.88	0.9999
	24	100.0	29.0	299.1	19.7	90.1	1.279	0.006	0.5	3.89	0.9999
0.919	25	98.4	35.0	373.7	20.0	90.3	1.051	0.005	0.5	3.98	0.9999
	26	98.7	36.0	373.0	19.8	89.9	1.034	0.004	0.4	3.99	1.0000
	27	101.1	36.0	355.3	20.4	90.0	1.073	0.005	0.4	3.97	0.9999
1.000	28	97.1	31.9	343.9	19.7	89.7	1.119	0.006	0.5	3.95	0.9999
	29	95.3	31.7	356.7	19.5	90.1	1.106	0.007	0.6	3.96	0.9998
	30	102.8	31.5	330.5	19.9	89.9	1.153	0.005	0.4	3.94	0.9999

Tabela A.1.69: Ensaio condutimétricos para a solvólise do *t*-BuBr na mistura Acetonitrilo (x_1) / 1-Propanol (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o n^o de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$ / s ⁻¹	$10^6 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	93.8	4931.6	40286.2	19.9	85.3	0.772	0.001	0.1	6.11	0.9997
	2	77.7	5911.6	32191.2	19.5	69.6	0.619	0.001	0.2	6.21	0.9999
	3	85.1	6941.7	41873.9	19.9	76.1	0.547	0.001	0.3	6.26	0.9995
	4	88.3	3592.7	33622.7	19.9	88.3	1.047	0.001	0.1	5.98	0.9999
	5	90.5	3302.7	31302.7	19.0	88.7	1.134	0.001	0.1	5.95	0.9998
	6	86.4	3832.8	33462.8	19.2	86.4	0.982	0.001	0.1	6.01	0.9998
0.045	7	83.9	1699.2	7999.2	26.3	76.5	2.998	0.002	0.1	5.52	1.0000
	8	79.3	1454.1	8199.3	19.9	72.6	2.625	0.003	0.1	5.58	0.9999
	9	84.8	1799.3	8199.3	27.9	78.1	3.067	0.003	0.1	5.51	0.9999
	10	91.3	1660.0	15870.0	19.3	89.1	2.273	0.003	0.1	5.64	0.9998
	11	91.2	1660.1	15870.1	19.3	89.0	2.265	0.002	0.1	5.65	0.9998
	12	92.8	1660.0	15870.1	21.1	90.9	2.474	0.002	0.1	5.61	0.9999
0.090	13	122.6	1101.3	12169.5	17.0	90.7	3.147	0.007	0.2	5.50	0.9995
	14	118.8	1036.3	10499.7	20.2	90.3	3.635	0.005	0.2	5.44	0.9998
	15	113.8	1221.3	11559.7	19.9	90.1	3.241	0.005	0.2	5.49	0.9998
	16	104.2	1133.1	10571.1	19.7	89.7	3.481	0.006	0.2	5.46	0.9996
	17	107.9	898.1	10011.3	14.9	85.1	3.139	0.003	0.1	5.50	0.9999
	18	111.3	1198.3	11926.5	20.0	90.0	3.176	0.003	0.1	5.50	0.9999
	19	94.3	780.0	8260.1	20.3	90.8	4.855	0.005	0.1	5.31	0.9999
	20	99.2	1130.0	11255.1	19.7	89.6	3.312	0.002	0.1	5.48	1.0000
21	99.2	1130.0	11255.1	19.7	89.7	3.318	0.002	0.1	5.48	0.9999	
0.125	22	104.1	991.4	9856.7	20.3	90.4	3.904	0.005	0.1	5.41	0.9999
	23	105.1	1031.3	9896.8	20.4	89.9	3.802	0.006	0.2	5.42	0.9999
	24	103.4	1051.3	10414.8	20.1	90.2	3.672	0.005	0.1	5.44	0.9999
	25	102.2	973.0	9533.0	19.6	90.0	3.959	0.005	0.1	5.40	0.9998
	26	104.8	912.0	9423.2	20.2	91.0	4.122	0.006	0.1	5.38	0.9997
	27	103.1	962.3	9438.3	19.8	90.4	4.033	0.006	0.1	5.39	0.9998
0.190	28	106.0	743.3	7592.6	20.0	90.7	5.163	0.006	0.1	5.29	0.9999
	29	104.9	753.3	7652.7	20.5	90.7	5.131	0.004	0.1	5.29	1.0000
	30	104.5	753.3	7652.7	20.0	90.3	5.045	0.005	0.1	5.30	1.0000
0.250	31	101.6	630.0	6370.1	19.9	90.0	6.001	0.006	0.1	5.22	1.0000
	32	101.4	650.0	6630.1	19.8	90.0	5.773	0.006	0.1	5.24	1.0000
	33	101.5	640.0	6580.1	19.8	90.1	5.821	0.007	0.1	5.24	1.0000
0.275	34	100.6	613.4	6303.5	19.7	89.9	6.059	0.005	0.1	5.22	1.0000
	35	100.7	623.4	6303.5	19.8	90.0	6.008	0.008	0.1	5.22	0.9999
	36	100.4	623.3	6303.5	20.2	89.8	6.033	0.005	0.1	5.22	1.0000

Tabela A.1.69:(Cont.)

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$ / s ⁻¹	$10^6 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.305	37	99.9	561.4	5761.4	19.7	89.8	6.592	0.007	0.1	5.18	1.0000
	38	99.3	581.4	5961.4	19.8	89.9	6.384	0.005	0.1	5.19	1.0000
	39	100.8	561.4	5561.4	19.7	89.9	6.820	0.011	0.2	5.17	0.9999
0.375	40	100.8	514.2	5344.2	19.7	90.0	7.136	0.008	0.1	5.15	1.0000
	41	98.8	544.2	5604.3	19.6	89.9	6.770	0.008	0.1	5.17	1.0000
	42	98.7	534.2	5614.3	19.9	90.2	6.954	0.009	0.1	5.16	1.0000
0.405	43	97.9	471.5	5031.5	19.8	89.8	7.728	0.018	0.2	5.11	0.9998
	44	97.8	561.5	5731.5	19.3	89.8	6.672	0.015	0.2	5.18	0.9998
	45	96.6	501.5	5321.5	19.9	90.3	7.374	0.009	0.1	5.13	1.0000
	46	99.8	536.4	5701.5	20.0	89.8	6.801	0.008	0.1	5.17	0.9999
	47	102.5	511.4	5211.5	19.9	90.0	7.331	0.011	0.2	5.13	0.9999
	48	99.1	571.5	5916.5	19.8	89.9	6.505	0.009	0.1	5.19	0.9999
	49	100.2	526.1	5406.1	19.9	90.0	7.090	0.006	0.1	5.15	1.0000
	50	102.0	531.1	5441.1	20.0	90.0	7.037	0.006	0.1	5.15	1.0000
	51	99.6	551.1	5696.1	19.8	90.0	6.739	0.005	0.1	5.17	1.0000
0.500	52	86.8	545.8	4853.8	19.5	86.0	6.714	0.002	0.0	5.17	1.0000
	53	86.4	565.8	4853.9	19.8	85.5	6.610	0.002	0.0	5.18	1.0000
	54	86.7	561.8	4853.9	19.6	85.1	6.518	0.002	0.0	5.19	1.0000
	55	85.9	576.8	4853.9	19.9	85.1	6.511	0.002	0.0	5.19	1.0000
	56	86.3	576.8	4853.9	20.3	85.4	6.604	0.002	0.0	5.18	1.0000
	57	85.6	576.8	4853.9	19.6	84.8	6.439	0.003	0.0	5.19	1.0000
	58	95.9	571.2	5991.2	19.8	90.1	6.447	0.008	0.1	5.19	1.0000
	59	96.1	571.2	5991.1	19.8	89.7	6.427	0.010	0.2	5.19	0.9999
	60	98.3	511.2	5391.1	19.6	89.8	7.039	0.010	0.1	5.15	0.9999
0.575	61	96.8	593.9	6061.3	19.5	89.7	6.262	0.017	0.3	5.20	0.9998
	62	97.3	553.9	5901.3	20.0	90.4	6.731	0.019	0.3	5.17	0.9997
	63	98.7	503.9	5433.9	20.1	89.1	7.227	0.036	0.5	5.14	0.9992
	64	88.2	643.2	4741.1	19.8	79.4	5.709	0.015	0.3	5.24	0.9997
	65	93.6	671.2	4741.2	22.1	82.5	6.241	0.015	0.2	5.20	0.9998
	66	92.5	625.0	6250.0	20.4	90.0	6.138	0.002	0.0	5.21	1.0000
	67	94.6	500.0	5355.0	19.7	89.9	7.182	0.008	0.1	5.14	0.9999
0.625	68	96.8	566.1	5993.2	19.0	89.8	6.347	0.016	0.2	5.20	0.9998
	69	97.4	566.1	5993.3	19.7	90.0	6.446	0.015	0.2	5.19	0.9998
	70	96.6	566.0	5903.3	19.9	89.9	6.534	0.018	0.3	5.18	0.9998
0.667	71	95.7	481.7	5401.7	20.6	91.2	7.642	0.024	0.3	5.12	0.9998
	72	94.8	601.7	6608.9	20.6	90.7	6.139	0.022	0.4	5.21	0.9996
	73	96.2	451.7	4801.8	19.6	89.7	7.902	0.048	0.6	5.10	0.9994
	74	94.8	599.4	6419.5	19.0	89.1	5.864	0.013	0.2	5.23	0.9996
	75	92.0	529.4	5789.5	16.9	85.3	5.776	0.018	0.3	5.24	0.9995
	76	91.3	634.4	5499.5	19.9	84.1	5.691	0.019	0.3	5.24	0.9995

Tabela A.1.69:(Cont.2)

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^6 k$ / s^{-1}	$10^6 s_k$ / s^{-1}	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.750	77	94.7	693.1	7270.2	20.1	89.9	5.369	0.026	0.5	5.27	0.9994
	78	95.4	575.0	6130.0	20.1	90.2	6.441	0.006	0.1	5.19	0.9999
	79	95.4	685.0	7025.0	20.0	90.0	5.474	0.002	0.0	5.26	1.0000
	80	93.9	745.0	7690.0	19.7	89.6	4.979	0.006	0.1	5.30	0.9999
	81	94.6	595.0	6305.0	19.7	89.5	6.094	0.006	0.1	5.22	0.9999
	82	94.6	595.0	6305.0	20.2	89.6	6.104	0.011	0.2	5.21	0.9998
0.810	83	91.3	630.0	6120.0	20.0	87.3	5.861	0.012	0.2	5.23	0.9998
	84	96.4	561.3	6193.1	20.2	90.9	6.359	0.045	0.7	5.20	0.9988
	85	92.7	576.1	6328.1	16.5	85.4	5.159	0.037	0.7	5.29	0.9991
	86	96.6	711.1	7378.1	19.5	89.1	5.073	0.030	0.6	5.29	0.9991
	87	88.5	690.7	5495.8	19.6	82.5	5.233	0.011	0.2	5.28	0.9998
	88	95.4	735.7	8070.8	21.3	91.9	5.277	0.007	0.1	5.28	0.9998
0.857	89	97.2	440.7	4630.8	20.2	90.4	8.447	0.017	0.2	5.07	0.9998
	90	95.1	579.2	6475.3	19.8	90.0	6.110	0.019	0.3	5.21	0.9993
	91	95.2	837.2	9875.8	21.2	94.0	4.689	0.006	0.1	5.33	0.9998
	92	94.5	708.0	7598.1	20.5	89.9	5.084	0.004	0.1	5.29	0.9998
	93	91.7	825.0	8405.0	19.7	89.6	4.482	0.003	0.1	5.35	1.0000
	94	91.5	780.0	8030.0	19.8	89.9	4.780	0.002	0.1	5.32	1.0000
0.919	95	92.8	650.0	6660.0	19.9	90.0	5.824	0.021	0.4	5.23	0.9991
	96	96.0	600.0	7143.3	17.4	87.0	4.937	0.115	2.3	5.31	0.9968
	97	94.4	600.0	7143.3	12.4	78.8	3.640	0.062	1.7	5.44	0.9990
	98	99.7	817.5	8979.0	19.6	89.4	4.419	0.013	0.3	5.35	0.9991
	99	103.2	781.4	8542.0	19.6	89.4	4.509	0.017	0.4	5.35	0.9986
	100	90.8	808.7	8498.8	20.2	90.8	4.590	0.006	0.1	5.34	0.9998
0.955	101	80.1	653.7	2998.8	17.6	57.1	4.867	0.077	1.6	5.31	0.9991
	102	98.3	967.4	10883.0	20.0	90.5	3.806	0.052	1.4	5.42	0.9978
	103	85.7	667.4	4690.7	14.4	65.2	3.911	0.189	4.8	5.41	0.9977
	104	83.3	786.0	4256.6	17.2	63.8	3.994	0.038	1.0	5.40	0.9993
	105	98.1	3001.7	14001.7	51.0	96.8	4.015	0.010	0.2	5.40	0.9989
	106	87.0	1131.8	9626.7	20.6	85.7	3.407	0.005	0.2	5.47	0.9998
1.000	107	84.5	956.8	3001.8	21.5	53.4	4.215	0.077	1.8	5.38	0.9994
	108	90.1	930.0	9682.3	19.7	89.7	3.949	0.002	0.0	5.40	1.0000
	109	90.1	460.0	6745.0	16.1	87.2	5.367	0.035	0.7	5.27	0.9969
	110	91.9	795.0	9382.6	18.8	88.5	4.107	0.011	0.3	5.39	0.9993
	111	108.4	1141.5	12158.2	20.1	90.3	3.194	0.012	0.4	5.50	0.9990
	112	104.9	891.5	8797.8	19.6	89.1	4.207	0.023	0.6	5.38	0.9987
1.000	113	106.6	941.6	10588.2	19.6	89.6	3.740	0.019	0.5	5.43	0.9985
	114	75.7	1194.4	6994.3	21.7	73.8	3.330	0.022	0.7	5.48	0.9995
	115	90.0	1074.3	10994.3	20.2	88.6	3.411	0.007	0.2	5.47	0.9997
	116	111.5	1074.3	10994.3	20.1	90.0	3.474	0.012	0.3	5.46	0.9993

Tabela A.1.70: Ensaios condutimétricos para a solvólise do *t*-BuBr na mistura Metanol (x_1) / Formamida (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^4 k$ / s ⁻¹	$10^4 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	96.9	109.4	1101.4	20.2	89.8	0.350	0.001	0.2	4.46	0.9998
	2	97.7	94.4	1042.4	19.6	89.8	0.364	0.000	0.1	4.44	0.9999
	3	97.3	106.4	1093.4	19.7	90.0	0.357	0.001	0.3	4.45	0.9996
0.100	4	103.0	137.8	537.0	45.5	89.2	0.696	0.004	0.6	4.16	0.9995
	5	107.8	137.8	536.9	46.4	90.2	0.723	0.004	0.5	4.14	0.9996
	6	103.2	137.7	536.9	46.0	89.6	0.708	0.004	0.5	4.15	0.9997
0.200	7	123.0	29.8	301.1	20.1	90.2	1.284	0.003	0.2	3.89	0.9999
	8	164.0	29.8	305.9	20.0	90.5	1.270	0.003	0.3	3.90	0.9999
	9	137.7	31.0	313.0	20.3	90.3	1.247	0.004	0.3	3.90	0.9999
0.300	10	101.8	15.7	167.9	19.3	89.8	2.254	0.005	0.2	3.65	1.0000
	11	100.7	18.0	177.4	20.4	89.6	2.153	0.009	0.4	3.67	0.9999
	12	102.6	18.0	177.4	20.6	90.3	2.155	0.011	0.5	3.67	0.9998
0.400	13	106.5	10.9	112.4	20.1	90.0	3.413	0.011	0.3	3.47	0.9999
	14	239.0	11.0	108.9	20.5	89.9	3.490	0.009	0.2	3.46	1.0000
	15	101.2	11.0	116.0	19.3	89.8	3.294	0.015	0.4	3.48	0.9999
0.500	16	111.9	7.3	78.1	19.3	89.8	4.850	0.013	0.3	3.31	1.0000
	17	106.1	7.4	78.1	19.6	89.9	4.920	0.016	0.3	3.31	1.0000
	18	104.7	7.4	78.1	19.3	89.9	4.873	0.015	0.3	3.31	1.0000
0.600	19	99.5	4.9	52.1	19.5	89.9	7.433	0.015	0.2	3.13	0.9999
	20	99.8	5.0	51.6	19.8	89.8	7.420	0.015	0.2	3.13	0.9999
	21	99.7	5.0	51.7	20.0	89.9	7.393	0.015	0.2	3.13	1.0000
0.700	22	87.2	3.5	32.8	19.6	87.2	10.528	0.038	0.4	2.98	0.9999
	23	87.2	3.5	32.8	19.6	87.2	10.528	0.038	0.4	2.98	0.9999
	24	87.3	3.5	32.7	19.8	87.3	10.506	0.040	0.4	2.98	0.9999
0.800	25	100.3	2.8	27.5	21.3	90.6	14.376	0.157	1.1	2.84	0.9999
	26	100.6	2.6	25.0	20.8	89.8	14.888	0.311	2.1	2.83	0.9996
	27	100.3	2.6	26.4	20.5	89.4	14.397	0.203	1.4	2.84	0.9998
0.900	28	104.8	1.5	15.9	19.2	91.1	24.976	0.356	1.4	2.60	0.9992
	29	103.8	1.5	16.0	18.6	91.1	24.057	0.372	1.5	2.62	0.9991
	30	105.5	1.6	15.8	20.1	92.4	25.416	0.361	1.4	2.59	0.9991
1.000	31	107.4	1.0	9.5	20.2	90.3	40.396	0.518	1.3	2.39	0.9996
	32	105.1	1.0	9.5	20.2	89.2	38.278	0.383	1.0	2.42	0.9998
	33	108.1	1.0	9.6	22.1	90.3	40.271	0.365	0.9	2.40	0.9998

Tabela A.1.71: Ensaio condutimétricos para a solvólise do *t*-BuBr na mistura Acetonitrilo (x_1) / Formamida (x_2), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^5 k$ / s ⁻¹	$10^5 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.000	1	93.8	4931.6	40286.2	19.9	85.3	0.077	0.000	0.1	6.11	0.9997
	2	77.7	5911.6	32191.2	19.6	69.7	0.062	0.000	0.2	6.21	0.9999
	3	85.1	6941.7	41873.9	19.9	76.1	0.055	0.000	0.3	6.26	0.9995
	4	88.3	3592.7	33622.7	19.9	88.3	0.105	0.000	0.1	5.98	0.9999
	5	90.5	3302.7	31302.7	19.0	88.7	0.113	0.000	0.1	5.95	0.9998
	6	86.4	3832.8	33462.8	19.2	86.4	0.098	0.000	0.1	6.01	0.9998
0.100	7	102.3	507.2	3978.9	28.1	92.1	1.063	0.000	0.0	4.97	1.0000
	8	101.7	506.7	3979.8	30.7	93.4	1.169	0.000	0.0	4.93	0.9999
	9	101.4	507.0	3979.5	28.2	92.3	1.072	0.000	0.0	4.97	1.0000
0.200	10	98.4	393.3	2177.9	43.3	94.3	2.238	0.003	0.1	4.65	0.9993
	11	97.3	382.0	2150.9	40.4	92.3	2.072	0.004	0.2	4.68	0.9986
	12	99.6	451.2	2176.5	51.4	96.0	2.543	0.003	0.1	4.59	0.9991
	13	87.4	473.8	1660.9	43.9	86.2	1.995	0.004	0.2	4.70	0.9999
	14	86.6	472.7	1659.7	42.6	85.2	1.921	0.004	0.2	4.72	0.9999
	15	88.2	472.6	1659.8	45.3	87.1	2.077	0.006	0.3	4.68	0.9998
0.300	16	97.0	85.0	1123.9	17.9	90.1	3.282	0.016	0.5	4.48	0.9937
	17	96.3	224.4	1660.2	38.3	95.1	3.249	0.007	0.2	4.49	0.9978
	18	103.4	91.4	1052.2	20.8	90.8	3.942	0.007	0.2	4.40	0.9992
	19	95.7	326.9	1131.2	49.7	89.5	3.404	0.016	0.5	4.47	0.9994
	20	96.4	326.9	1244.3	49.4	91.3	3.375	0.015	0.4	4.47	0.9993
	21	96.7	326.7	1244.3	49.7	91.6	3.415	0.012	0.4	4.47	0.9995
0.400	22	99.5	51.8	481.6	19.5	89.2	7.860	0.017	0.2	4.10	0.9995
	23	100.4	49.4	481.4	19.7	89.7	8.000	0.014	0.2	4.10	0.9996
	24	98.3	51.4	482.0	19.9	89.8	8.112	0.015	0.2	4.09	0.9996
0.500	25	105.4	20.3	225.8	20.8	97.3	24.190	0.334	1.4	3.62	0.9966
	26	100.4	20.3	225.8	20.8	96.7	23.944	0.334	1.4	3.62	0.9966
	27	130.9	19.2	158.1	21.9	93.1	25.903	0.684	2.6	3.59	0.9949
0.600	28	98.9	26.4	157.3	39.6	96.0	33.454	0.118	0.4	3.48	0.9994
	29	98.6	24.2	135.1	38.1	94.8	35.260	0.175	0.5	3.45	0.9991
	30	100.3	22.0	134.7	34.2	95.1	35.253	0.236	0.7	3.45	0.9983
0.700	31	106.3	5.1	49.4	20.7	90.1	76.390	0.505	0.7	3.12	0.9995
	32	115.6	4.9	49.4	19.9	90.3	75.934	0.486	0.6	3.12	0.9995
	33	109.5	5.0	48.5	20.6	90.0	77.485	0.497	0.6	3.11	0.9995
0.800	34	102.7	3.7	37.5	19.5	90.4	102.351	0.838	0.8	2.99	0.9994
	35	103.2	3.7	35.8	19.6	90.1	105.490	1.072	1.0	2.98	0.9991
	36	104.4	3.6	34.6	20.1	90.2	109.481	0.984	0.9	2.96	0.9993

Tabela A.1.71:(Cont.)

x_2	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^5 k$ / s ⁻¹	$10^5 S_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
			min.	max.	min.	max.					
0.900	37	109.1	2.3	20.8	21.2	90.5	187.502	2.087	1.1	2.73	0.9994
	38	108.1	2.1	20.8	20.4	91.1	188.130	2.488	1.3	2.73	0.9991
	39	107.5	2.0	19.7	19.5	89.4	189.162	2.380	1.3	2.72	0.9993
1.000	40	107.4	1.0	9.5	20.2	90.3	403.956	5.185	1.3	2.39	0.9996
	41	105.1	1.0	9.5	20.2	89.2	382.779	3.828	1.0	2.42	0.9998
	42	108.1	1.0	9.6	22.1	90.3	402.709	3.647	0.9	2.40	0.9998

Tabela A.1.72: Ensaios condutimétricos para a solvólise do *t*-BuBr na mistura Metanol (x_1) / 1-Propanol (x_2) / Acetonitrilo (x_3), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	x_3	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^5 k$ / s ⁻¹	$10^5 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	$-\log k$	r^2
				min.	max.	min.	max.					
0.900	0.050	1	95.9	787.5	7752.6	19.9	89.5	0.479	0.003	0.5	5.32	0.9978
		2	98.1	752.5	8327.6	20.6	90.3	0.495	0.002	0.4	5.31	0.9982
		3	99.6	1027.5	10411.0	19.9	89.1	0.364	0.001	0.4	5.44	0.9984
		4	88.2	730.0	7145.0	20.3	88.2	0.496	0.001	0.2	5.30	0.9997
		5	87.4	730.0	7145.0	19.7	86.9	0.487	0.002	0.4	5.31	0.9989
		6	82.5	730.0	5495.0	18.7	78.7	0.470	0.001	0.1	5.33	1.0000
0.950	0.025	7	96.8	1225.4	15379.1	21.3	91.6	0.324	0.001	0.3	5.49	0.9974
		8	101.0	905.4	9590.7	20.2	87.5	0.397	0.002	0.5	5.40	0.9973
		9	102.8	900.4	9955.9	19.8	89.1	0.399	0.002	0.5	5.40	0.9973
		10	89.6	1036.1	10023.2	20.2	88.5	0.360	0.002	0.4	5.44	0.9991
		11	86.9	1257.2	9999.1	19.3	83.7	0.311	0.002	0.5	5.51	0.9983
		12	84.2	942.2	6999.1	19.7	82.0	0.411	0.002	0.5	5.39	0.9990
		13	97.4	957.3	8954.2	19.0	88.0	0.382	0.002	0.5	5.42	0.9983
0.750	0.125	14	80.6	686.4	4510.9	20.0	76.7	0.542	0.003	0.5	5.27	0.9995
		15	96.1	636.4	6611.1	19.8	89.9	0.586	0.001	0.2	5.23	0.9998
		16	89.5	585.0	4995.0	19.7	84.4	0.625	0.000	0.0	5.20	1.0000
		17	87.8	585.0	4995.0	19.6	83.6	0.617	0.001	0.1	5.21	1.0000
0.500	0.450	18	100.7	420.4	4334.1	19.5	90.4	0.894	0.003	0.3	5.05	0.9996
		19	95.9	500.4	5089.2	20.2	89.9	0.756	0.001	0.2	5.12	0.9998
		20	98.6	515.4	5244.3	19.8	89.9	0.733	0.000	0.1	5.13	1.0000
		21	95.1	513.2	5271.0	19.8	89.9	0.728	0.001	0.1	5.14	1.0000
		22	98.4	458.2	4771.1	19.8	90.0	0.803	0.001	0.1	5.10	0.9999
		23	97.0	483.2	4951.1	20.0	90.0	0.777	0.001	0.1	5.11	1.0000
0.500	0.350	24	98.1	376.8	4056.8	19.7	90.3	0.974	0.002	0.2	5.01	0.9998
		25	97.5	386.7	4056.8	19.5	90.0	0.954	0.001	0.1	5.02	0.9999
		26	97.7	421.8	4366.8	19.8	90.1	0.883	0.001	0.1	5.05	0.9999
		27	97.7	421.1	4366.1	20.1	90.0	0.882	0.001	0.1	5.05	0.9999
		28	98.0	376.1	3876.2	19.8	89.9	0.994	0.001	0.1	5.00	0.9999
		29	96.7	386.1	4051.2	20.0	90.0	0.947	0.001	0.1	5.02	0.9999
0.500	0.250	30	97.8	416.1	4261.0	20.0	89.9	0.907	0.001	0.1	5.04	0.9999
		31	94.0	361.1	3746.1	19.9	89.5	1.029	0.001	0.1	4.99	0.9999
		32	96.7	361.1	3851.1	19.9	89.9	0.999	0.001	0.1	5.00	1.0000
		33	97.2	348.6	3678.7	20.0	89.9	1.053	0.002	0.1	4.98	0.9999
		34	94.7	398.6	4128.7	20.1	90.4	0.957	0.001	0.1	5.02	0.9999
		35	95.6	383.6	3983.7	20.0	89.9	0.965	0.002	0.2	5.02	0.9999

Tabela A.1.72: (Cont.)

x_2	x_3	Ensaio	Grau de avanço total da reação % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^5 k$ / s ⁻¹	$10^5 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
				min.	max.	min.	max.					
0.500	0.150	36	93.2	383.9	4089.0	20.1	90.1	0.962	0.002	0.2	5.02	0.9999
		37	97.6	383.9	4088.9	19.7	90.4	0.951	0.001	0.1	5.02	1.0000
		38	95.1	383.9	4088.9	19.7	90.0	0.953	0.001	0.1	5.02	1.0000
0.350	0.500	39	102.0	281.8	3156.8	20.0	90.1	1.244	0.006	0.4	4.91	0.9993
		40	97.8	356.8	3681.8	19.7	90.0	1.045	0.000	0.0	4.98	1.0000
		41	99.0	356.8	3681.8	19.6	89.6	1.021	0.001	0.1	4.99	1.0000
		42	89.8	309.0	2829.0	19.9	87.0	1.228	0.004	0.3	4.91	0.9988
		43	95.0	366.0	3694.0	20.3	89.9	1.043	0.001	0.1	4.98	0.9999
		44	95.9	366.0	3694.0	20.1	89.9	1.032	0.000	0.0	4.99	1.0000
0.333	0.333	45	96.2	262.5	2877.5	19.7	89.5	1.331	0.003	0.2	4.88	0.9999
		46	98.5	252.5	2697.5	19.7	89.8	1.418	0.001	0.1	4.85	1.0000
		47	99.0	267.6	2622.6	19.6	90.0	1.418	0.007	0.5	4.85	0.9993
		48	99.9	1467.6	6500.8	82.3	99.3	1.931	0.008	0.4	4.71	0.9968
		49	96.9	267.6	2962.7	20.3	90.3	1.339	0.003	0.3	4.87	0.9998
		50	96.9	277.7	2962.7	19.9	90.2	1.317	0.003	0.2	4.88	0.9999
0.050	0.500	51	98.7	130.4	1374.4	19.5	90.0	2.816	0.001	0.0	4.55	1.0000
		52	98.5	131.0	1375.0	19.9	90.2	2.812	0.001	0.0	4.55	1.0000
		53	102.1	130.9	1327.8	19.9	89.9	2.877	0.002	0.1	4.54	1.0000
0.150	0.500	54	99.2	191.5	1986.6	20.0	89.9	1.945	0.001	0.0	4.71	1.0000
		55	98.7	191.5	1986.5	19.7	90.2	1.950	0.001	0.1	4.71	0.9999
		56	99.4	185.5	1918.5	20.0	89.9	1.996	0.001	0.0	4.70	1.0000
0.250	0.500	57	97.8	265.3	2745.3	20.0	90.0	1.399	0.001	0.0	4.85	1.0000
		58	97.5	265.3	2745.3	19.6	89.8	1.384	0.001	0.1	4.86	1.0000
		59	98.1	250.2	2650.3	19.8	89.8	1.461	0.001	0.1	4.84	0.9999
0.150	0.350	60	97.6	142.5	1487.5	19.4	90.0	2.588	0.002	0.1	4.59	1.0000
		61	97.5	142.5	1487.5	19.2	89.5	2.538	0.002	0.1	4.60	0.9999
		62	99.2	149.1	1542.1	20.0	89.9	2.493	0.001	0.0	4.60	1.0000
0.050	0.450	63	104.4	98.7	1062.2	20.2	90.4	3.764	0.006	0.1	4.42	0.9999
		64	99.2	117.8	1224.2	19.5	89.9	3.136	0.002	0.1	4.50	1.0000
		65	99.2	117.8	1224.2	20.1	90.0	3.138	0.002	0.1	4.50	1.0000
		66	97.9	114.0	1178.1	19.7	89.9	3.269	0.004	0.1	4.49	0.9999
		67	96.7	114.0	1178.0	20.3	89.8	3.279	0.003	0.1	4.48	1.0000
		68	96.0	124.0	1277.0	20.0	90.0	3.022	0.001	0.0	4.52	1.0000
0.350	0.150	78	96.4	239.7	2529.1	19.4	89.6	1.506	0.001	0.1	4.82	0.9999
		79	96.3	266.7	2844.4	20.5	90.9	1.455	0.002	0.1	4.84	0.9997
		80	97.7	252.7	2637.3	19.8	90.0	1.457	0.001	0.1	4.84	0.9999

Tabela A.1.72: (Cont.2)

x_2	x_3	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^5 k$ / s ⁻¹	$10^5 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
				min.	max.	min.	max.					
0.250	0.250	69	98.5	176.4	1841.4	19.8	89.8	2.061	0.004	0.2	4.69	0.9999
		70	97.2	181.2	1821.1	20.3	89.8	2.110	0.003	0.2	4.68	0.9999
		71	112.0	111.2	1201.1	20.0	89.1	3.138	0.017	0.5	4.50	0.9996
		72	100.9	158.0	1534.8	19.7	89.8	2.448	0.007	0.3	4.61	0.9997
		73	99.4	158.0	1534.8	20.5	89.7	2.457	0.002	0.1	4.61	1.0000
		74	100.9	192.0	1694.9	19.6	89.7	2.183	0.012	0.6	4.66	0.9987
		75	96.5	176.0	1879.1	20.0	90.3	2.080	0.001	0.0	4.68	1.0000
		76	98.7	192.0	1951.0	19.9	89.9	1.953	0.001	0.1	4.71	1.0000
		77	97.0	192.0	1951.1	19.9	89.6	1.933	0.000	0.0	4.71	1.0000
0.125	0.125	81	105.0	124.0	371.0	25.7	58.2	3.957	0.049	1.2	4.40	0.9996
		82	98.2	131.5	1383.0	20.0	90.3	2.843	0.002	0.1	4.55	0.9999
		83	97.8	131.5	1383.0	20.0	90.3	2.811	0.001	0.0	4.55	1.0000
		84	97.6	122.0	1272.0	19.9	89.9	3.009	0.002	0.1	4.52	1.0000
		85	97.5	133.0	1373.1	20.0	90.0	2.803	0.001	0.0	4.55	1.0000
		86	97.2	133.0	1418.1	19.6	90.1	2.735	0.002	0.1	4.56	1.0000
0.050	0.050	87	98.1	80.8	603.3	20.0	80.1	4.539	0.013	0.3	4.34	0.9997
		88	100.0	105.3	1091.3	19.8	90.2	3.525	0.002	0.0	4.45	1.0000
		89	98.6	108.3	1136.3	20.0	89.9	3.356	0.004	0.1	4.47	0.9998
		90	99.5	109.2	1129.2	19.8	89.7	3.357	0.001	0.0	4.47	1.0000
		91	98.8	98.2	1102.2	20.1	90.1	3.500	0.005	0.1	4.46	0.9999
		92	106.4	94.2	931.2	20.0	90.4	4.035	0.013	0.3	4.39	0.9995
0.025	0.025	93	96.4	103.6	1119.1	20.2	90.3	3.503	0.002	0.1	4.46	0.9999
		94	99.4	103.6	1047.6	20.3	89.9	3.659	0.002	0.1	4.44	1.0000
		95	96.7	110.6	1140.1	20.0	90.1	3.410	0.002	0.0	4.47	1.0000
0.125	0.750	96	94.6	381.0	4045.0	20.6	90.9	0.996	0.000	0.0	5.00	0.9999
		97	94.5	381.0	4045.0	20.2	90.7	0.984	0.000	0.0	5.01	1.0000
		98	94.9	381.0	4045.0	20.7	91.2	1.005	0.000	0.0	5.00	1.0000
0.050	0.900	99	79.0	714.8	4938.8	19.8	79.0	0.524	0.000	0.0	5.28	1.0000
		100	81.2	649.7	4938.8	19.7	81.2	0.562	0.000	0.0	5.25	1.0000
		101	83.8	613.7	4938.8	19.9	83.8	0.612	0.000	0.0	5.21	1.0000
		102	105.2	642.1	6392.2	20.2	90.1	0.596	0.001	0.1	5.23	1.0000
		103	106.1	642.2	6392.3	20.4	90.0	0.594	0.001	0.1	5.23	1.0000
		104	105.5	642.1	6232.4	20.4	90.1	0.613	0.001	0.1	5.21	0.9999
0.025	0.950	105	94.3	1190.0	11770.0	19.7	89.9	0.319	0.000	0.1	5.50	0.9999
		106	91.6	1370.0	12970.0	19.6	89.6	0.285	0.000	0.1	5.55	0.9997
		107	94.7	1080.0	11710.0	20.1	90.1	0.333	0.000	0.1	5.48	0.9999
		108	85.3	810.0	7145.0	19.8	85.3	0.450	0.002	0.4	5.35	0.9992
		109	76.8	1085.0	7145.1	19.5	76.8	0.339	0.000	0.1	5.47	1.0000
		110	76.9	1085.0	7145.0	19.6	76.9	0.340	0.000	0.1	5.47	1.0000

Tabela A.1.73: Ensaio condutimétricos para a solvólise do *t*-BuBr na mistura Metanol (x_1) / Formamida (x_2) / Acetonitrilo (x_3), a 25.00 °C, com informação sobre o nº de ensaios, o grau de avanço total da reacção (% ξ), o tempo mínimo e máximo e a percentagem mínima e máxima de reacção utilizados na determinação da constante de velocidade, o valor da constante de velocidade (k), os correspondentes desvio padrão (s_k), e desvio padrão relativo (s_r), o simétrico do logaritmo da constante de velocidade ($-\log k$) e o coeficiente de correlação linear (r^2).

x_2	x_3	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^5 k$ / s-1	$10^5 s_k$ / s-1	s_r (%)	$-\log k$	r^2
				min.	max.	min.	max.					
0.333	0.333	1	99.3	31.0	322.9	19.3	89.8	12.159	0.059	0.5	3.92	0.9996
		2	100.6	31.0	312.2	19.1	89.7	12.189	0.070	0.6	3.91	0.9995
		3	100.4	28.6	303.9	18.9	90.0	12.962	0.047	0.4	3.89	0.9998
0.250	0.250	4	104.9	28.6	326.6	20.4	89.7	11.994	0.073	0.6	3.92	0.9994
		5	98.3	27.5	338.3	18.7	88.9	11.188	0.074	0.7	3.95	0.9993
		6	101.9	27.4	339.7	19.4	89.8	11.650	0.084	0.7	3.93	0.9991
0.150	0.350	7	97.0	44.1	585.2	20.2	91.2	7.181	0.038	0.5	4.14	0.9991
		8	99.4	71.6	535.2	28.9	90.2	7.376	0.035	0.5	4.13	0.9995
		9	97.7	71.6	527.0	28.8	89.9	7.437	0.032	0.4	4.13	0.9996
0.050	0.450	10	103.7	71.7	770.0	19.7	89.8	4.966	0.004	0.1	4.30	1.0000
		11	100.1	71.5	768.8	19.8	90.2	5.016	0.003	0.1	4.30	1.0000
		12	101.7	74.0	768.8	19.7	89.5	4.901	0.003	0.1	4.31	1.0000
0.150	0.350	13	97.0	44.1	585.2	20.2	91.2	7.181	0.038	0.5	4.14	0.9991
		14	99.4	71.6	535.2	28.9	90.2	7.376	0.035	0.5	4.13	0.9995
		15	97.7	71.6	527.0	28.8	89.9	7.437	0.032	0.4	4.13	0.9996
0.500	0.250	16	106.1	26.2	144.8	39.5	93.6	32.615	0.206	0.6	3.49	0.9997
		17	103.3	26.3	144.8	39.1	93.3	32.075	0.275	0.9	3.49	0.9995
		18	102.9	26.3	144.8	40.3	94.4	33.094	0.206	0.6	3.48	0.9997
0.500	0.150	19	106.3	9.8	89.2	22.3	92.2	46.745	0.666	1.4	3.33	0.9991
		20	107.1	14.4	101.2	29.0	93.4	42.639	0.587	1.4	3.37	0.9991
		21	107.9	14.5	101.2	30.2	93.3	43.970	0.528	1.2	3.36	0.9993
0.500	0.350	22	116.1	8.6	92.8	19.0	90.2	41.832	0.513	1.2	3.38	0.9994
		23	118.3	8.7	92.9	19.0	90.3	41.832	0.511	1.2	3.38	0.9994
		24	107.1	9.8	47.7	21.4	68.4	40.530	0.858	2.1	3.39	0.9998
0.500	0.450	25	114.6	8.6	95.0	19.7	89.5	40.125	0.423	1.1	3.40	0.9995
		26	116.6	8.6	98.5	19.1	89.9	38.929	0.313	0.8	3.41	0.9997
		27	113.7	8.7	98.5	18.8	90.5	38.768	0.351	0.9	3.41	0.9996
0.250	0.500	28	100.0	142.3	530.2	47.7	89.9	7.482	0.051	0.7	4.13	0.9994
		29	103.1	118.7	510.2	42.7	89.4	7.495	0.070	0.9	4.13	0.9988
		30	99.4	142.3	564.6	46.7	90.4	7.160	0.049	0.7	4.15	0.9993
0.150	0.500	31	99.8	142.0	659.6	39.7	89.0	5.803	0.039	0.7	4.24	0.9992
		32	101.1	118.5	256.8	35.5	61.7	6.307	0.990	15.7	4.20	0.9895
		33	102.9	142.1	701.2	39.9	91.3	5.782	0.038	0.7	4.24	0.9991
0.050	0.500	34	103.3	178.8	858.9	40.1	91.1	4.737	0.019	0.4	4.32	0.9996
		35	101.9	179.9	844.6	37.6	89.4	4.384	0.021	0.5	4.36	0.9995
		36	104.4	183.4	885.0	37.8	90.1	4.324	0.017	0.4	4.36	0.9996

Tabela A.1.73: (Cont.)

x_2	x_3	Ensaio	Grau de avanço total da reacção % ξ	Tempo usado / min		% ξ usada		$10^5 k$ / s ⁻¹	$10^5 s_k$ / s ⁻¹	s_r (%)	-log k	r^2
				min.	max.	min.	max.					
0.350	0.500	37	114.6	91.4	438.9	36.7	88.6	8.380	0.109	1.3	4.08	0.9981
		38	110.7	97.2	514.7	35.8	91.1	7.870	0.100	1.3	4.10	0.9976
		39	117.5	106.8	454.4	40.3	88.7	8.183	0.187	2.3	4.09	0.9951
0.125	0.125	40	105.7	94.9	448.5	39.3	90.0	8.653	0.060	0.7	4.06	0.9994
		41	106.6	95.0	462.6	39.8	91.2	8.781	0.041	0.5	4.06	0.9997
		42	100.8	96.1	457.9	39.0	90.0	8.433	0.052	0.6	4.07	0.9995
0.750	0.125	43	103.9	7.1	32.7	39.5	89.9	118.494	1.496	1.3	2.93	0.9993
		44	104.4	7.2	32.8	40.1	90.1	118.063	1.484	1.3	2.93	0.9993
		45	104.1	7.2	32.5	38.6	89.8	114.866	1.650	1.4	2.94	0.9992
0.125	0.750	46	97.8	281.6	1305.6	40.0	90.0	2.965	0.006	0.2	4.53	0.9999
		47	97.2	283.8	1309.5	39.2	89.3	2.867	0.008	0.3	4.54	0.9998
		48	97.6	281.7	1301.9	39.5	89.4	2.918	0.005	0.2	4.53	0.9999
0.050	0.900	49	94.4	663.8	5920.4	19.6	84.2	0.536	0.001	0.1	5.27	0.9999
		50	93.1	659.5	5916.0	19.2	83.0	0.518	0.001	0.2	5.29	0.9997
		51	95.0	659.5	5918.3	19.4	84.4	0.533	0.001	0.1	5.27	0.9999
0.900	0.050	52	100.9	2.1	23.2	18.4	90.2	175.367	4.678	2.7	2.76	0.9972
		53	101.3	2.1	22.5	21.2	90.4	182.815	4.860	2.7	2.74	0.9972
		54	100.2	2.1	22.2	21.5	88.9	174.966	5.183	3.0	2.76	0.9970
		55	98.7	1.9	20.7	17.7	88.1	177.505	5.597	3.2	2.75	0.9971
		56	99.1	2.3	21.2	20.3	88.3	169.608	5.584	3.3	2.77	0.9970
		57	100.5	2.0	20.8	19.8	85.8	165.058	5.431	3.3	2.78	0.9972
0.050	0.050	58	97.8	81.4	795.4	19.8	85.2	4.136	0.011	0.3	4.38	0.9994
		59	100.0	77.6	791.4	19.9	87.0	4.356	0.015	0.3	4.36	0.9988
		60	95.3	77.6	790.9	18.4	86.7	4.404	0.019	0.4	4.36	0.9981
0.025	0.025	61	98.5	185.6	864.3	39.2	89.4	4.357	0.005	0.1	4.36	0.9999
		62	97.4	194.3	873.1	39.1	88.5	4.167	0.005	0.1	4.38	0.9999
		63	96.6	194.9	874.6	39.1	88.5	4.162	0.005	0.1	4.38	0.9999
0.950	0.025	64	103.6	1.5	12.3	18.1	82.2	232.354	10.765	4.6	2.63	0.9978
		65	105.8	1.4	19.1	14.6	91.2	195.348	5.511	2.8	2.71	0.9976
		66	103.1	1.4	15.6	13.6	86.8	223.844	9.897	4.4	2.65	0.9959
		67	99.6	1.3	19.0	17.2	87.3	197.623	7.360	3.7	2.70	0.9958
		68	110.9	1.5	19.1	20.5	87.4	195.262	7.472	3.8	2.71	0.9958
		69	98.1	1.6	22.9	19.5	89.8	180.361	5.646	3.1	2.74	0.9959
0.025	0.950	70	93.2	921.5	7629.0	19.8	83.6	0.399	0.000	0.1	5.40	0.9999
		71	93.8	941.3	7653.2	21.2	85.7	0.419	0.000	0.1	5.38	0.9999
		72	92.5	919.4	7626.9	19.1	82.9	0.388	0.000	0.1	5.41	0.9999

Anexo 2

Metanol / Acetonitrilo – pág. 457

Metanol / 1-Propanol – pág. 461

1-Propanol / Acetonitrilo – pág. 464

Metanol / Formamida – pág. 468

Formamida / Acetonitrilo – pág. 470

Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo– pág. 473

Metanol / Formamida / Acetonitrilo– pág. 476

No anexo 2 encontram-se coligidos os valores das propriedades derivadas das grandezas obtidas experimentalmente. De notar que o número de algarismos significativos varia conforme a propriedade representada e nalguns casos é distinto do número apresentado para a grandeza da qual essa propriedade deriva. A escolha do número de algarismos significativos apresentados para cada propriedade (e para o respectivo desvio padrão) baseou-se unicamente num critério de simplificação da leitura dos valores numéricos, o que significa que para cada propriedade se mostra apenas o número mínimo de casas decimais que permitem observar as variações nessa propriedade com a composição da mistura. Esta situação não deve assim ser confundida com o número de algarismos significativos obtidos por via dos dados brutos e usados nos cálculos intermédios.

Tabela A.2.1: Índice de refração de excesso (n_D^E) a 25.0 e 50.0 °C e volume molar (V) e volume de excesso (V^E) a 25.00 °C para as misturas Metanol / Acetonitrilo com os respectivos desvios padrão associados.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	$n_D^E-25.0\text{ °C} \pm s(n_D^E-25.0\text{ °C})$	$n_D^E-50.0\text{ °C} \pm s(n_D^E-50.0\text{ °C})$	$[V \pm s(V)] / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$[V^E \pm s(V^E)] / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
1.000	0.000	0.00000 ± 0.00000	0.00000 ± 0.00004	40.730 ± 0.000	0.000 ± 0.000
0.955	0.045	0.00033 ± 0.00004	0.00045 ± 0.00016	41.227 ± 0.000	-0.049 ± 0.000
0.910	0.090	0.00088 ± 0.00004	0.00079 ± 0.00004	41.729 ± 0.003	-0.093 ± 0.003
0.875	0.125	0.00127 ± 0.00004	0.00100 ± 0.00007	42.139 ± 0.000	-0.107 ± 0.000
0.810	0.190	0.00171 ± 0.00009	0.00126 ± 0.00004	42.903 ± 0.000	-0.132 ± 0.000
0.750	0.250	0.00198 ± 0.00000	0.00152 ± 0.00004	43.613 ± 0.000	-0.149 ± 0.000
0.725	0.275	0.00201 ± 0.00000	0.00151 ± 0.00015	43.916 ± 0.000	-0.150 ± 0.000
0.695	0.305	0.00214 ± 0.00005	0.00178 ± 0.00010	44.286 ± 0.004	-0.144 ± 0.004
0.625	0.375	0.00228 ± 0.00004	0.00204 ± 0.00010	45.125 ± 0.000	-0.153 ± 0.000
0.595	0.405	0.00233 ± 0.00000	0.00225 ± 0.00007	45.501 ± 0.000	-0.142 ± 0.000
0.500	0.500	0.00235 ± 0.00000	0.00194 ± 0.00004	46.660 ± 0.013	-0.136 ± 0.013
0.425	0.575	0.00224 ± 0.00004	0.00196 ± 0.00007	47.578 ± 0.000	-0.127 ± 0.000
0.375	0.625	0.00216 ± 0.00004	0.00192 ± 0.00012	48.197 ± 0.000	-0.114 ± 0.000
0.333	0.667	0.00189 ± 0.00005	0.00156 ± 0.00006	48.714 ± 0.000	-0.107 ± 0.000
0.250	0.750	0.00177 ± 0.00020	0.00140 ± 0.00007	49.742 ± 0.000	-0.086 ± 0.000
0.190	0.810	0.00137 ± 0.00004	0.00136 ± 0.00007	50.494 ± 0.000	-0.062 ± 0.000
0.143	0.857	0.00107 ± 0.00000	0.00117 ± 0.00007	51.079 ± 0.000	-0.047 ± 0.000
0.081	0.919	0.00069 ± 0.00004	0.00034 ± 0.00007	51.846 ± 0.035	-0.032 ± 0.035
0.045	0.955	0.00025 ± 0.00000	-0.00007 ± 0.00004	52.310 ± 0.006	-0.005 ± 0.006
0.000	1.000	0.00000 ± 0.00000	0.00000 ± 0.00006	52.861 ± 0.000	0.000 ± 0.000

Tabela A.2.2: Volume molar parcial (\bar{V}) e volume molar aparente (V_ϕ) a 25.00 °C para os componentes das misturas Metanol / Acetonitrilo.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	\bar{V}_{MeOH} /cm ³ mol ⁻¹	\bar{V}_{MeCN} /cm ³ mol ⁻¹	V_ϕ_{MeOH} /cm ³ mol ⁻¹	V_ϕ_{MeCN} /cm ³ mol ⁻¹
1.000	0.000	40.73	51.51	40.73	
0.955	0.045	40.72	51.88	40.68	51.78
0.910	0.090	40.70	52.15	40.63	51.83
0.875	0.125	40.68	52.31	40.61	52.00
0.810	0.190	40.65	52.52	40.57	52.17
0.750	0.250	40.61	52.63	40.53	52.26
0.725	0.275	40.60	52.66	40.52	52.32
0.695	0.305	40.59	52.69	40.52	52.39
0.625	0.375	40.57	52.74	40.48	52.45
0.595	0.405	40.56	52.75	40.49	52.51
0.500	0.500	40.53	52.79	40.46	52.59
0.425	0.575	40.50	52.81	40.43	52.64
0.375	0.625	40.48	52.82	40.43	52.68
0.333	0.667	40.46	52.83	40.41	52.70
0.250	0.750	40.42	52.85	40.39	52.75
0.190	0.810	40.39	52.86	40.41	52.78
0.143	0.857	40.37	52.87	40.40	52.81
0.081	0.919	40.38	52.86	40.34	52.83
0.045	0.955	40.41	52.86	40.63	52.86
0.000	1.000	40.48	52.86		52.86

Tabela A.2.3: Densidade de energia coesiva (C), Refracção molar (R), e Pressão interna (p_i) a 25.0 °C para as misturas Metanol / Acetonitrilo.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	C / kJ cm ⁻³	C ^E / kJ cm ⁻³	R / cm ³ mol ⁻¹	p_i / Jcm ⁻³	p_i^E / Jcm ⁻³
1.000	0.000	0.860	0.000	8.238	173.31	0.00
0.955	0.045	0.845	-0.003	8.362	171.50	-0.16
0.910	0.090	0.830	-0.005	8.492	169.79	-0.24
0.875	0.125	0.818	-0.007	8.596	168.40	-0.36
0.810	0.190	0.797	-0.010	8.785	165.79	-0.60
0.750	0.250	0.779	-0.012	8.959	163.40	-0.79
0.725	0.275	0.771	-0.013	9.031	162.39	-0.90
0.695	0.305	0.761	-0.014	9.121	161.19	-1.01
0.625	0.375	0.741	-0.015	9.323	158.50	-1.14
0.595	0.405	0.732	-0.015	9.413	157.32	-1.23
0.500	0.500	0.705	-0.016	9.689	153.78	-1.31
0.425	0.575	0.685	-0.015	9.906	151.06	-1.29
0.375	0.625	0.672	-0.015	10.052	149.28	-1.25
0.333	0.667	0.661	-0.014	10.169	147.79	-1.22
0.250	0.750	0.640	-0.012	10.414	145.00	-0.98
0.190	0.810	0.626	-0.009	10.585	142.95	-0.84
0.143	0.857	0.615	-0.007	10.718	141.41	-0.67
0.081	0.919	0.600	-0.004	10.894	139.44	-0.39
0.045	0.955	0.592	-0.003	10.994	138.22	-0.29
0.000	1.000	0.582	0.000	11.121	136.88	0.00

Tabela A.2.4: Números de onda (σ) das sondas 4-nitroanilina, 4-nitroanisole e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C para as misturas Metanol / Acetonitrilo e respectivos desvios padrão associados.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	$\frac{[\sigma_{\text{4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitroanilina}})]}{\text{kK}}$	$\frac{[\sigma_{\text{4-nitroanisole}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitroanisole}})]}{\text{kK}}$	$\frac{[\sigma_{\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina}})]}{\text{kK}}$
1.000	0.000	27.012 ± 0.000	32.701 ± 0.023	25.641 ± 0.008
0.955	0.045	27.056 ± 0.012	32.775 ± 0.071	25.632 ± 0.008
0.910	0.090	27.086 ± 0.000	32.683 ± 0.029	25.602 ± 0.000
0.875	0.125	27.108 ± 0.062	32.623 ± 0.026	25.523 ± 0.000
0.810	0.190	27.091 ± 0.020	32.545 ± 0.012	25.500 ± 0.027
0.750	0.250	27.076 ± 0.008	32.549 ± 0.084	25.476 ± 0.007
0.725	0.275	27.179 ± 0.044	32.531 ± 0.000	25.461 ± 0.045
0.695	0.305	27.164 ± 0.009	32.514 ± 0.084	25.441 ± 0.007
0.625	0.375	27.115 ± 0.000	32.489 ± 0.023	25.407 ± 0.011
0.595	0.405	27.205 ± 0.048	32.473 ± 0.020	25.423 ± 0.012
0.500	0.500	27.159 ± 0.000	32.432 ± 0.012	25.394 ± 0.000
0.425	0.575	27.218 ± 0.000	32.493 ± 0.035	25.385 ± 0.015
0.375	0.625	27.268 ± 0.009	32.446 ± 0.000	25.389 ± 0.007
0.333	0.667	27.284 ± 0.008	32.475 ± 0.012	25.407 ± 0.000
0.250	0.750	27.307 ± 0.000	32.468 ± 0.000	25.411 ± 0.007
0.190	0.810	27.307 ± 0.000	32.534 ± 0.103	25.394 ± 0.000
0.143	0.857	27.405 ± 0.000	32.452 ± 0.011	25.394 ± 0.022
0.081	0.919	27.427 ± 0.000	32.498 ± 0.071	25.402 ± 0.007
0.045	0.955	27.447 ± 0.009	32.425 ± 0.000	25.419 ± 0.000
0.000	1.000	27.457 ± 0.000	32.418 ± 0.012	25.407 ± 0.000

Tabela A.2.5: Número de onda (σ) da sonda 4-nitrofenol a 25.0 °C e número de onda da sonda betaína (30) a 25.0 e 50.0 °C para as misturas Metanol / Acetonitrilo e respectivos desvios padrão associados.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	$\frac{[\sigma_{\text{4-nitrofenol}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitrofenol}})]}{\text{kK}}$	$\frac{[\sigma_{\text{Betaína (30) - 25.0 °C}} \pm s(\sigma_{\text{Betaína (30) - 25.0 °C}})]}{\text{kK}}$	$\frac{[\sigma_{\text{Betaína (30) - 50.0 °C}} \pm s(\sigma_{\text{Betaína (30) - 50.0 °C}})]}{\text{kK}}$
1.000	0.000	32.101 ± 0.040	19.388 ± 0.021	19.161 ± 0.015
0.955	0.045	32.088 ± 0.034	19.443 ± 0.022	19.182 ± 0.021
0.910	0.090	32.072 ± 0.000	19.417 ± 0.000	19.133 ± 0.021
0.875	0.125	32.092 ± 0.000	19.417 ± 0.000	19.175 ± 0.000
0.810	0.190	32.117 ± 0.082	19.443 ± 0.022	19.206 ± 0.021
0.750	0.250	32.058 ± 0.012	19.455 ± 0.000	19.175 ± 0.021
0.725	0.275	32.065 ± 0.012	19.455 ± 0.000	19.117 ± 0.014
0.695	0.305	32.051 ± 0.000	19.417 ± 0.000	19.113 ± 0.016
0.625	0.375	32.099 ± 0.012	19.455 ± 0.000	19.084 ± 0.016
0.595	0.405	32.082 ± 0.021	19.417 ± 0.000	19.033 ± 0.015
0.500	0.500	32.044 ± 0.012	19.380 ± 0.000	19.023 ± 0.021
0.425	0.575	32.065 ± 0.012	19.279 ± 0.010	18.879 ± 0.010
0.375	0.625	32.065 ± 0.012	19.212 ± 0.000	18.804 ± 0.010
0.333	0.667	32.106 ± 0.012	19.182 ± 0.021	18.785 ± 0.020
0.250	0.750	32.141 ± 0.012	19.022 ± 0.016	18.657 ± 0.000
0.190	0.810	32.203 ± 0.012	18.815 ± 0.000	18.309 ± 0.009
0.143	0.857	32.210 ± 0.012	18.657 ± 0.000	18.124 ± 0.016
0.081	0.919	32.293 ± 0.012	18.193 ± 0.019	17.738 ± 0.016
0.045	0.955	32.439 ± 0.012	17.841 ± 0.000	17.197 ± 0.000
0.000	1.000	32.552 ± 0.000	16.013 ± 0.000	15.840 ± 0.007

Tabela A.2.6: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e β_{OH} determinados a 25.0 °C, para as misturas Metanol / Acetonitrilo e respectivos desvios padrão associados.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm S (\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm S (\pi^*_{\text{NMe}_2})$	$\beta_{\text{OH}} \pm S (\beta_{\text{OH}})$
1.000	0.000	0.591 ± 0.039	0.721 ± 0.014	0.725 ± 0.024
0.955	0.045	0.561 ± 0.118	0.724 ± 0.013	0.769 ± 0.041
0.910	0.090	0.599 ± 0.048	0.732 ± 0.000	0.730 ± 0.015
0.875	0.125	0.624 ± 0.043	0.755 ± 0.000	0.688 ± 0.013
0.810	0.190	0.656 ± 0.020	0.761 ± 0.045	0.635 ± 0.041
0.750	0.250	0.655 ± 0.140	0.768 ± 0.012	0.667 ± 0.044
0.725	0.275	0.662 ± 0.000	0.772 ± 0.075	0.654 ± 0.006
0.695	0.305	0.669 ± 0.140	0.778 ± 0.012	0.652 ± 0.044
0.625	0.375	0.680 ± 0.039	0.788 ± 0.018	0.615 ± 0.013
0.595	0.405	0.686 ± 0.034	0.783 ± 0.021	0.615 ± 0.015
0.500	0.500	0.703 ± 0.020	0.792 ± 0.000	0.613 ± 0.009
0.425	0.575	0.678 ± 0.058	0.794 ± 0.025	0.634 ± 0.019
0.375	0.625	0.697 ± 0.000	0.793 ± 0.012	0.610 ± 0.006
0.333	0.667	0.686 ± 0.020	0.788 ± 0.000	0.604 ± 0.009
0.250	0.750	0.689 ± 0.000	0.787 ± 0.012	0.583 ± 0.006
0.190	0.810	0.661 ± 0.171	0.792 ± 0.000	0.587 ± 0.054
0.143	0.857	0.695 ± 0.018	0.792 ± 0.037	0.540 ± 0.008
0.081	0.919	0.676 ± 0.118	0.789 ± 0.012	0.523 ± 0.038
0.045	0.955	0.706 ± 0.000	0.784 ± 0.000	0.412 ± 0.006
0.000	1.000	0.709 ± 0.020	0.788 ± 0.000	0.352 ± 0.006

Tabela A.2.7: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, β_{NH_2} , α_{OMe} e α_{NMe_2} determinados a 25.0 °C, para as misturas Metanol / Acetonitrilo e respectivos desvios padrão associados.

X_{MeOH}	X_{MeCN}	$\beta_{\text{NH}_2} \pm S (\beta_{\text{NH}_2})$	$\alpha_{\text{OMe}} \pm S (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{NMe}_2} \pm S (\alpha_{\text{NMe}_2})$
1.000	0.000	0.620 ± 0.003	0.971 ± 0.008	0.987 ± 0.004
0.955	0.045	0.601 ± 0.003	1.002 ± 0.022	1.006 ± 0.011
0.910	0.090	0.580 ± 0.000	0.970 ± 0.009	0.984 ± 0.004
0.875	0.125	0.544 ± 0.000	0.952 ± 0.008	0.966 ± 0.004
0.810	0.190	0.541 ± 0.010	0.933 ± 0.005	0.956 ± 0.005
0.750	0.250	0.538 ± 0.003	0.936 ± 0.025	0.955 ± 0.013
0.725	0.275	0.496 ± 0.016	0.930 ± 0.000	0.951 ± 0.005
0.695	0.305	0.494 ± 0.003	0.919 ± 0.025	0.939 ± 0.013
0.625	0.375	0.499 ± 0.004	0.918 ± 0.007	0.938 ± 0.004
0.595	0.405	0.472 ± 0.004	0.907 ± 0.006	0.931 ± 0.003
0.500	0.500	0.479 ± 0.000	0.889 ± 0.004	0.915 ± 0.002
0.425	0.575	0.454 ± 0.005	0.891 ± 0.011	0.906 ± 0.006
0.375	0.625	0.438 ± 0.003	0.866 ± 0.000	0.888 ± 0.001
0.333	0.667	0.438 ± 0.000	0.870 ± 0.005	0.889 ± 0.003
0.250	0.750	0.431 ± 0.003	0.842 ± 0.003	0.861 ± 0.002
0.190	0.810	0.425 ± 0.000	0.829 ± 0.031	0.833 ± 0.015
0.143	0.857	0.390 ± 0.008	0.779 ± 0.003	0.794 ± 0.003
0.081	0.919	0.385 ± 0.003	0.718 ± 0.022	0.722 ± 0.011
0.045	0.955	0.383 ± 0.000	0.640 ± 0.000	0.653 ± 0.000
0.000	1.000	0.375 ± 0.000	0.345 ± 0.004	0.337 ± 0.002

Tabela A.2.8: Índice de refração de mistura (n_D^E) a 25.0 e 50.0 °C, volume molar (V) e volume de mistura (V^E) a 25.00 °C nas misturas Metanol / 1-Propanol com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	$n_D^E-25.0\text{ °C} \pm s(n_D^E-25.0\text{ °C})$	$n_D^E-50.0\text{ °C} \pm s(n_D^E-50.0\text{ °C})$	$[V \pm s(V)] / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$[V^E \pm s(V^E)] / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
1.000	0.000	0.00000 ± 0.00005	0.00000 ± 0.00000	40.730 ± 0.000	0.000 ± 0.000
0.955	0.045	0.00179 ± 0.00007	0.00198 ± 0.00014	42.291 ± 0.000	0.012 ± 0.000
0.910	0.090	0.00338 ± 0.00020	0.00357 ± 0.00004	43.847 ± 0.000	0.020 ± 0.000
0.875	0.125	0.00436 ± 0.00007	0.00441 ± 0.00000	45.054 ± 0.006	0.023 ± 0.006
0.810	0.190	0.00627 ± 0.00010	0.00640 ± 0.00005	47.308 ± 0.000	0.039 ± 0.000
0.750	0.250	0.00704 ± 0.00007	0.00735 ± 0.00005	49.379 ± 0.008	0.045 ± 0.008
0.725	0.275	0.00715 ± 0.00005	0.00763 ± 0.00000	50.231 ± 0.002	0.038 ± 0.002
0.695	0.305	0.00757 ± 0.00005	0.00771 ± 0.00009	51.276 ± 0.017	0.050 ± 0.017
0.625	0.375	0.00819 ± 0.00010	0.00804 ± 0.00000	53.691 ± 0.015	0.056 ± 0.015
0.595	0.405	0.00797 ± 0.00019	0.00876 ± 0.00000	54.719 ± 0.000	0.052 ± 0.000
0.500	0.500	0.00829 ± 0.00030	0.00870 ± 0.00010	58.001 ± 0.000	0.064 ± 0.000
0.425	0.575	0.00764 ± 0.00010	0.00758 ± 0.00004	60.575 ± 0.000	0.057 ± 0.000
0.375	0.625	0.00699 ± 0.00005	0.00700 ± 0.00013	62.295 ± 0.000	0.056 ± 0.000
0.333	0.667	0.00661 ± 0.00014	0.00721 ± 0.00005	63.735 ± 0.005	0.050 ± 0.005
0.250	0.750	0.00509 ± 0.00012	0.00541 ± 0.00009	66.589 ± 0.023	0.049 ± 0.023
0.190	0.810	0.00410 ± 0.00005	0.00410 ± 0.00004	68.656 ± 0.000	0.051 ± 0.000
0.143	0.857	0.00330 ± 0.00010	0.00379 ± 0.00000	70.247 ± 0.000	0.023 ± 0.000
0.081	0.919	0.00190 ± 0.00007	0.00213 ± 0.00000	72.381 ± 0.018	0.024 ± 0.018
0.045	0.955	0.00095 ± 0.00005	0.00116 ± 0.00009	73.617 ± 0.024	0.021 ± 0.024
0.000	1.000	0.00000 ± 0.00007	0.00000 ± 0.00000	75.145 ± 0.000	0.000 ± 0.000

Tabela A.2.9: Volume molar parcial (\bar{V}) e aparente (V_ϕ) a 25.00 °C para os componentes das misturas

Metanol / 1-Propanol.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	$\bar{V}_{\text{MeOH}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_{1\text{-PrOH}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi \text{ MeOH} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi \text{ 1-PrOH} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
1.000	0.000	40.73	75.38	40.73	
0.955	0.045	40.73	75.36	40.74	75.37
0.910	0.090	40.73	75.34	40.75	75.36
0.875	0.125	40.73	75.33	40.76	75.35
0.810	0.190	40.74	75.30	40.77	75.34
0.750	0.250	40.74	75.28	40.79	75.32
0.725	0.275	40.75	75.27	40.80	75.32
0.695	0.305	40.75	75.26	40.80	75.31
0.625	0.375	40.76	75.24	40.82	75.29
0.595	0.405	40.77	75.23	40.83	75.29
0.500	0.500	40.79	75.20	40.85	75.26
0.425	0.575	40.81	75.19	40.87	75.25
0.375	0.625	40.82	75.18	40.88	75.23
0.333	0.667	40.84	75.17	40.89	75.22
0.250	0.750	40.86	75.16	40.91	75.20
0.190	0.810	40.89	75.15	40.92	75.19
0.143	0.857	40.90	75.15	40.93	75.18
0.081	0.919	40.93	75.15	40.95	75.16
0.045	0.955	40.95	75.15	40.96	75.16
0.000	1.000	40.97	75.14		75.14

Tabela A.2.10: Densidade de energia coesiva (C), Refracção molar (R), e Pressão interna (p_i) a 25.0 °C das misturas Metanol / 1-Propanol.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	C / kJ cm^{-3}	C^E / kJ cm^{-3}	R / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	p_i / Jcm^{-3}	p_i^E / Jcm^{-3}
1.000	0.000	0.860	0.000	8.238	173.31	0.00
0.955	0.045	0.838	-0.009	8.657	168.15	-2.00
0.910	0.090	0.819	-0.017	9.077	163.32	-3.68
0.875	0.125	0.805	-0.022	9.401	159.74	-4.80
0.810	0.190	0.780	-0.030	10.018	153.57	-6.42
0.750	0.250	0.759	-0.035	10.570	148.17	-7.62
0.725	0.275	0.751	-0.036	10.795	146.02	-8.01
0.695	0.305	0.742	-0.038	11.079	143.56	-8.38
0.625	0.375	0.722	-0.040	11.736	138.15	-8.87
0.595	0.405	0.713	-0.040	12.005	135.89	-9.03
0.500	0.500	0.689	-0.040	12.905	129.42	-8.85
0.425	0.575	0.672	-0.037	13.596	124.66	-8.35
0.375	0.625	0.662	-0.034	14.056	121.65	-7.85
0.333	0.667	0.653	-0.032	14.450	119.30	-7.27
0.250	0.750	0.638	-0.026	15.211	114.78	-5.97
0.190	0.810	0.627	-0.021	15.773	111.76	-4.78
0.143	0.857	0.620	-0.016	16.208	109.57	-3.68
0.081	0.919	0.610	-0.009	16.783	106.70	-2.20
0.045	0.955	0.605	-0.005	17.112	105.10	-1.28
0.000	1.000	0.598	0.000	17.532	103.23	0.00

Tabela A.2.11: Números de onda (σ) das sondas 4-nitroanilina, 4-nitroanisole, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C nas misturas Metanol / 1-Propanol com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	$[\sigma_{4\text{-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{4\text{-nitroanilina}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{4\text{-nitroanisole}} \pm s(\sigma_{4\text{-nitroanisole}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}})] / \text{kK}$
1.000	0.000	27.012 ± 0.000	32.701 ± 0.023	25.641 ± 0.008
0.955	0.045	27.047 ± 0.008	32.715 ± 0.012	25.679 ± 0.019
0.910	0.090	27.044 ± 0.010	32.750 ± 0.024	25.718 ± 0.013
0.875	0.125	27.004 ± 0.020	32.731 ± 0.029	25.689 ± 0.008
0.810	0.190	27.004 ± 0.022	32.751 ± 0.012	25.716 ± 0.008
0.750	0.250	27.017 ± 0.008	32.744 ± 0.000	25.725 ± 0.008
0.725	0.275	26.983 ± 0.012	32.758 ± 0.012	25.742 ± 0.008
0.695	0.305	26.993 ± 0.008	32.730 ± 0.012	25.764 ± 0.016
0.625	0.375	26.944 ± 0.008	32.751 ± 0.012	25.760 ± 0.000
0.595	0.405	26.954 ± 0.000	32.783 ± 0.044	25.802 ± 0.037
0.500	0.500	26.935 ± 0.008	32.765 ± 0.018	25.795 ± 0.008
0.425	0.575	26.940 ± 0.000	32.801 ± 0.012	25.826 ± 0.011
0.375	0.625	26.935 ± 0.008	32.794 ± 0.012	25.826 ± 0.000
0.333	0.667	26.893 ± 0.018	32.837 ± 0.012	25.845 ± 0.015
0.250	0.750	26.886 ± 0.020	32.830 ± 0.022	25.880 ± 0.015
0.190	0.810	26.872 ± 0.008	32.837 ± 0.012	25.863 ± 0.013
0.143	0.857	26.838 ± 0.000	32.852 ± 0.000	25.875 ± 0.008
0.081	0.919	26.813 ± 0.014	32.902 ± 0.013	25.893 ± 0.000
0.045	0.955	26.793 ± 0.017	32.895 ± 0.000	25.902 ± 0.008
0.000	1.000	26.810 ± 0.000	32.953 ± 0.013	25.907 ± 0.000

Tabela A.2.12: Número de onda (σ) da sonda 4-nitrofenol a 25.0 °C, número de onda da sonda betaína (30) a 25.0 e 50.0 °C nas misturas Metanol / 1-Propanol com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	$[\sigma_{\text{4-nitrofenol}} \pm S(\sigma_{\text{4-nitrofenol}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{Betaína (30) - 25.0 °C}} \pm S(\sigma_{\text{Betaína (30) - 25.0 °C}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{Betaína (30) - 50.0 °C}} \pm S(\sigma_{\text{Betaína (30) - 50.0 °C}})] / \text{kK}$
1.000	0.000	32.101 ± 0.040	19.386 ± 0.023	19.161 ± 0.015
0.955	0.045	32.072 ± 0.021	19.342 ± 0.000	19.011 ± 0.000
0.910	0.090	32.089 ± 0.016	19.194 ± 0.000	18.889 ± 0.032
0.875	0.125	32.088 ± 0.027	19.135 ± 0.020	18.794 ± 0.021
0.810	0.190	32.072 ± 0.000	19.011 ± 0.000	18.756 ± 0.035
0.750	0.250	32.058 ± 0.012	18.889 ± 0.020	18.657 ± 0.000
0.725	0.275	32.077 ± 0.031	18.850 ± 0.022	18.657 ± 0.000
0.695	0.305	32.058 ± 0.012	18.821 ± 0.009	18.657 ± 0.000
0.625	0.375	32.051 ± 0.000	18.692 ± 0.025	18.363 ± 0.013
0.595	0.405	32.065 ± 0.012	18.657 ± 0.000	18.336 ± 0.008
0.500	0.500	32.044 ± 0.012	18.484 ± 0.024	18.195 ± 0.018
0.425	0.575	32.044 ± 0.012	18.351 ± 0.013	18.067 ± 0.000
0.375	0.625	32.038 ± 0.012	18.298 ± 0.017	17.963 ± 0.014
0.333	0.667	32.046 ± 0.020	18.190 ± 0.017	17.948 ± 0.024
0.250	0.750	32.025 ± 0.016	18.083 ± 0.015	17.816 ± 0.024
0.190	0.810	32.017 ± 0.011	17.992 ± 0.018	17.715 ± 0.024
0.143	0.857	32.024 ± 0.012	17.889 ± 0.000	17.559 ± 0.018
0.081	0.919	32.010 ± 0.000	17.825 ± 0.000	17.495 ± 0.017
0.045	0.955	32.020 ± 0.012	17.816 ± 0.009	17.414 ± 0.020
0.000	1.000	32.010 ± 0.000	17.699 ± 0.000	17.309 ± 0.015

Tabela A.2.13: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e β_{OH} determinados a 25.0 °C, nas misturas Metanol / 1-Propanol com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{1-PrOH}}$	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm S(\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm S(\pi^*_{\text{NMe}_2})$	$\beta_{\text{OH}} \pm S(\beta_{\text{OH}})$
1.000	0.000	0.591 ± 0.039	0.721 ± 0.014	0.725 ± 0.024
0.955	0.045	0.585 ± 0.021	0.711 ± 0.032	0.747 ± 0.012
0.910	0.090	0.571 ± 0.040	0.699 ± 0.022	0.756 ± 0.015
0.875	0.125	0.579 ± 0.048	0.708 ± 0.013	0.747 ± 0.020
0.810	0.190	0.570 ± 0.021	0.700 ± 0.013	0.765 ± 0.006
0.750	0.250	0.573 ± 0.000	0.698 ± 0.013	0.768 ± 0.006
0.725	0.275	0.567 ± 0.021	0.693 ± 0.013	0.766 ± 0.017
0.695	0.305	0.579 ± 0.021	0.686 ± 0.027	0.761 ± 0.009
0.625	0.375	0.570 ± 0.021	0.688 ± 0.000	0.776 ± 0.006
0.595	0.405	0.557 ± 0.073	0.676 ± 0.062	0.786 ± 0.024
0.500	0.500	0.564 ± 0.029	0.677 ± 0.013	0.786 ± 0.011
0.425	0.575	0.549 ± 0.021	0.669 ± 0.018	0.805 ± 0.009
0.375	0.625	0.552 ± 0.021	0.669 ± 0.000	0.805 ± 0.009
0.333	0.667	0.535 ± 0.021	0.663 ± 0.025	0.823 ± 0.012
0.250	0.750	0.538 ± 0.036	0.653 ± 0.024	0.830 ± 0.014
0.190	0.810	0.535 ± 0.021	0.658 ± 0.021	0.838 ± 0.008
0.143	0.857	0.529 ± 0.000	0.655 ± 0.013	0.842 ± 0.006
0.081	0.919	0.508 ± 0.021	0.650 ± 0.000	0.875 ± 0.007
0.045	0.955	0.511 ± 0.000	0.647 ± 0.013	0.866 ± 0.006
0.000	1.000	0.486 ± 0.021	0.646 ± 0.000	0.901 ± 0.007

Tabela A.2.14: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, β_{NH_2} , α_{OMe} e α_{NMe_2} determinados a 25.0 °C, nas misturas Metanol / 1-Propanol com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	$\beta_{\text{NH}_2} \pm s (\beta_{\text{NH}_2})$	$\alpha_{\text{(OMe)}} \pm s (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{(NMe}_2)} \pm s (\alpha_{\text{NMe}_2})$
1.000	0.000	0.620 ± 0.003	0.970 ± 0.008	1.002 ± 0.005
0.955	0.045	0.621 ± 0.007	0.968 ± 0.004	1.003 ± 0.005
0.910	0.090	0.636 ± 0.005	0.954 ± 0.007	0.985 ± 0.003
0.875	0.125	0.641 ± 0.003	0.939 ± 0.009	0.968 ± 0.004
0.810	0.190	0.650 ± 0.003	0.925 ± 0.004	0.952 ± 0.002
0.750	0.250	0.648 ± 0.003	0.904 ± 0.003	0.931 ± 0.004
0.725	0.275	0.667 ± 0.003	0.902 ± 0.005	0.928 ± 0.005
0.695	0.305	0.671 ± 0.006	0.888 ± 0.004	0.928 ± 0.004
0.625	0.375	0.687 ± 0.000	0.874 ± 0.005	0.904 ± 0.005
0.595	0.405	0.699 ± 0.013	0.88 ± 0.013	0.907 ± 0.009
0.500	0.500	0.703 ± 0.003	0.845 ± 0.007	0.874 ± 0.005
0.425	0.575	0.713 ± 0.004	0.835 ± 0.004	0.858 ± 0.004
0.375	0.625	0.714 ± 0.000	0.824 ± 0.005	0.848 ± 0.003
0.333	0.667	0.736 ± 0.005	0.820 ± 0.005	0.833 ± 0.005
0.250	0.750	0.751 ± 0.005	0.800 ± 0.007	0.821 ± 0.004
0.190	0.810	0.750 ± 0.005	0.788 ± 0.005	0.801 ± 0.005
0.143	0.857	0.767 ± 0.003	0.776 ± 0.000	0.785 ± 0.002
0.081	0.919	0.782 ± 0.000	0.781 ± 0.004	0.777 ± 0.000
0.045	0.955	0.793 ± 0.003	0.777 ± 0.001	0.778 ± 0.002
0.000	1.000	0.788 ± 0.000	0.776 ± 0.004	0.758 ± 0.000

Tabela A.2.15: Índice de refração de mistura (n_D^E) a 25.0 e 50.0 °C, volume molar (V) e volume de mistura (V^E) a 25.00 °C nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	$n_D^{E-25.0\text{ °C}} \pm s (n_D^{E-25.0\text{ °C}})$	$n_D^{E-50.0\text{ °C}} \pm s (n_D^{E-50.0\text{ °C}})$	$[V \pm s (V)] / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$[V^E \pm s (V^E)] / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
0.000	1.000	0.0000 ± 0.00005	0.0000 ± 0.00006	52.861 ± 0.000	0.000 ± 0.000
0.045	0.955	0.00060 ± 0.00007	0.00062 ± 0.00004	53.882 ± 0.000	0.019 ± 0.000
0.090	0.910	0.00103 ± 0.00007	0.00116 ± 0.00004	54.910 ± 0.010	0.044 ± 0.010
0.125	0.875	0.00159 ± 0.00005	0.00163 ± 0.00004	55.688 ± 0.000	0.042 ± 0.000
0.190	0.810	0.00212 ± 0.00010	0.00220 ± 0.00004	57.148 ± 0.003	0.053 ± 0.003
0.250	0.750	0.00258 ± 0.00005	0.00259 ± 0.00004	58.491 ± 0.007	0.060 ± 0.007
0.275	0.725	0.00260 ± 0.00007	0.00270 ± 0.00004	59.062 ± 0.001	0.074 ± 0.001
0.305	0.695	0.00289 ± 0.00009	0.00339 ± 0.00004	59.730 ± 0.000	0.073 ± 0.000
0.375	0.625	0.00303 ± 0.00007	0.00334 ± 0.00004	61.282 ± 0.002	0.065 ± 0.002
0.405	0.595	0.00318 ± 0.00007	0.00338 ± 0.00011	61.951 ± 0.000	0.065 ± 0.000
0.500	0.500	0.00334 ± 0.00007	0.00359 ± 0.00004	64.049 ± 0.006	0.046 ± 0.006
0.575	0.425	0.00326 ± 0.00007	0.00332 ± 0.00004	65.715 ± 0.015	0.041 ± 0.015
0.625	0.375	0.00335 ± 0.00005	0.00334 ± 0.00012	66.824 ± 0.014	0.036 ± 0.014
0.667	0.333	0.00320 ± 0.00005	0.00341 ± 0.00006	67.747 ± 0.004	0.023 ± 0.004
0.750	0.250	0.00286 ± 0.00007	0.00292 ± 0.00007	69.580 ± 0.001	0.006 ± 0.001
0.810	0.190	0.00234 ± 0.00005	0.00220 ± 0.00021	70.921 ± 0.037	0.011 ± 0.037
0.857	0.143	0.00176 ± 0.00007	0.00223 ± 0.00004	71.964 ± 0.000	0.006 ± 0.000
0.919	0.081	0.00112 ± 0.00007	0.00133 ± 0.00004	73.337 ± 0.010	-0.002 ± 0.010
0.955	0.045	0.00070 ± 0.00005	0.00044 ± 0.00006	74.143 ± 0.057	0.001 ± 0.057
1.000	0.000	0.00000 ± 0.00007	0.00000 ± 0.00004	75.145 ± 0.000	0.000 ± 0.000

Tabela A.2.16: Volume molar parcial (\bar{V}) e aparente (V_ϕ) a 25.00 °C para os componentes das misturas 1-Propanol / Acetonitrilo.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	$\bar{V}_{1\text{-PrOH}}$ /cm ³ mol ⁻¹	\bar{V}_{MeCN} /cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi_{1\text{-PrOH}}$ /cm ³ mol ⁻¹	V_ϕ_{MeCN} /cm ³ mol ⁻¹
0.000	1.000	75.63	52.86		52.86
0.045	0.955	75.55	52.86	75.59	52.88
0.090	0.910	75.47	52.87	75.54	52.90
0.125	0.875	75.41	52.87	75.51	52.91
0.190	0.810	75.33	52.89	75.45	52.93
0.250	0.750	75.26	52.91	75.41	52.95
0.275	0.725	75.24	52.92	75.39	52.95
0.305	0.695	75.22	52.93	75.37	52.96
0.375	0.625	75.17	52.95	75.32	52.97
0.405	0.595	75.16	52.96	75.30	52.97
0.500	0.500	75.13	52.98	75.25	52.97
0.575	0.425	75.12	52.99	75.22	52.96
0.625	0.375	75.11	53.00	75.20	52.95
0.667	0.333	75.12	53.00	75.18	52.94
0.750	0.250	75.12	52.98	75.16	52.91
0.810	0.190	75.13	52.95	75.15	52.89
0.857	0.143	75.14	52.93	75.15	52.87
0.919	0.081	75.14	52.88	75.14	52.84
0.955	0.045	75.14	52.84	75.14	52.82
1.000	0.000	75.14	52.79	75.14	

Tabela A.2.17: Densidade de energia coesiva (C), Refracção molar (R), e Pressão interna (p_i) a 25.0 °C das misturas 1-Propanol / Acetonitrilo.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	C / kJ cm ⁻³	C ^E / kJ cm ⁻³	R / cm ³ mol ⁻¹	p_i / Jcm ⁻³	p_i^E / Jcm ⁻³
0.000	1.000	0.582	0.000	11.121	173.31	0.00
0.045	0.955	0.583	0.000	11.411	168.15	-0.52
0.090	0.910	0.584	0.000	11.699	163.32	-1.01
0.125	0.875	0.585	0.000	11.927	159.74	-1.24
0.190	0.810	0.586	0.000	12.342	153.57	-1.71
0.250	0.750	0.587	0.001	12.728	148.17	-2.02
0.275	0.725	0.587	0.000	12.887	146.02	-2.18
0.305	0.695	0.588	0.001	13.084	143.56	-2.25
0.375	0.625	0.589	0.001	13.527	138.15	-2.42
0.405	0.595	0.590	0.001	13.722	135.89	-2.45
0.500	0.500	0.591	0.001	14.332	129.42	-2.40
0.575	0.425	0.592	0.001	14.814	124.66	-2.28
0.625	0.375	0.593	0.001	15.144	121.65	-2.10
0.667	0.333	0.594	0.001	15.412	119.30	-1.94
0.750	0.250	0.595	0.001	15.948	114.78	-1.54
0.810	0.190	0.596	0.001	16.332	111.76	-1.25
0.857	0.143	0.596	0.001	16.626	109.57	-0.99
0.919	0.081	0.597	0.000	17.020	106.70	-0.57
0.955	0.045	0.598	0.000	17.251	105.10	-0.32
1.000	0.000	0.598	0.000	17.532	103.23	0.00

Tabela A.2.18: Números de onda (σ) das sondas 4-nitroanilina, 4-nitroanisole, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	$\frac{[\sigma_{4\text{-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{4\text{-nitroanilina}})]}{\text{kK}}$	$\frac{[\sigma_{4\text{-nitroanisole}} \pm s(\sigma_{4\text{-nitroanisole}})]}{\text{kK}}$	$\frac{[\sigma_{N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}})]}{\text{kK}}$
0.000	1.000	27.457 ± 0.000	32.418 ± 0.012	25.407 ± 0.000
0.045	0.955	27.417 ± 0.009	32.411 ± 0.012	25.407 ± 0.011
0.090	0.910	27.367 ± 0.000	32.468 ± 0.000	25.409 ± 0.011
0.125	0.875	27.337 ± 0.000	32.465 ± 0.033	25.445 ± 0.008
0.190	0.810	27.273 ± 0.009	32.457 ± 0.012	25.411 ± 0.007
0.250	0.750	27.290 ± 0.025	32.489 ± 0.000	25.445 ± 0.028
0.275	0.725	27.200 ± 0.014	32.429 ± 0.021	25.416 ± 0.012
0.305	0.695	27.206 ± 0.016	32.468 ± 0.017	25.437 ± 0.007
0.375	0.625	27.154 ± 0.022	32.468 ± 0.000	25.458 ± 0.000
0.405	0.595	27.117 ± 0.020	32.492 ± 0.028	25.478 ± 0.021
0.500	0.500	27.100 ± 0.000	32.517 ± 0.012	25.497 ± 0.000
0.575	0.425	27.042 ± 0.000	32.545 ± 0.012	25.519 ± 0.008
0.625	0.375	27.042 ± 0.000	32.559 ± 0.012	25.536 ± 0.000
0.667	0.333	27.008 ± 0.008	32.538 ± 0.012	25.562 ± 0.000
0.750	0.250	26.988 ± 0.008	32.566 ± 0.012	25.602 ± 0.011
0.810	0.190	26.935 ± 0.008	32.651 ± 0.012	25.645 ± 0.008
0.857	0.143	26.954 ± 0.000	32.680 ± 0.000	25.716 ± 0.008
0.919	0.081	26.867 ± 0.012	32.758 ± 0.012	25.747 ± 0.019
0.955	0.045	26.867 ± 0.012	32.787 ± 0.041	25.822 ± 0.008
1.000	0.000	26.810 ± 0.000	32.953 ± 0.013	25.907 ± 0.000

Tabela A.2.19: Número de onda (σ) da sonda 4-nitrofenol a 25.0 °C, número de onda da sonda betaína(30) a 25.0 e 50.0 °C nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	$\frac{[\sigma_{4\text{-nitrofenol}} \pm s(\sigma_{4\text{-nitrofenol}})]}{\text{kK}}$	$\frac{[\sigma_{\text{Betaína(30)} - 25.0\text{ °C}} \pm s(\sigma_{\text{Betaína(30)} - 25.0\text{ °C}})]}{\text{kK}}$	$\frac{[\sigma_{\text{Betaína(30)} - 50.0\text{ °C}} \pm s(\sigma_{\text{Betaína(30)} - 50.0\text{ °C}})]}{\text{kK}}$
0.000	1.000	32.552 ± 0.000	16.013 ± 0.000	15.840 ± 0.007
0.045	0.955	32.390 ± 0.012	17.251 ± 0.017	16.814 ± 0.014
0.090	0.910	32.285 ± 0.057	17.689 ± 0.018	17.143 ± 0.017
0.125	0.875	32.279 ± 0.023	17.905 ± 0.000	17.301 ± 0.000
0.190	0.810	32.141 ± 0.083	18.029 ± 0.019	17.513 ± 0.000
0.250	0.750	32.065 ± 0.012	18.094 ± 0.019	17.699 ± 0.026
0.275	0.725	32.118 ± 0.020	18.132 ± 0.012	17.746 ± 0.014
0.305	0.695	32.020 ± 0.012	18.182 ± 0.000	17.817 ± 0.016
0.375	0.625	31.969 ± 0.061	18.265 ± 0.012	17.844 ± 0.019
0.405	0.595	31.946 ± 0.043	18.258 ± 0.009	17.905 ± 0.000
0.500	0.500	31.945 ± 0.017	18.237 ± 0.019	17.878 ± 0.018
0.575	0.425	31.903 ± 0.019	18.248 ± 0.019	17.857 ± 0.000
0.625	0.375	31.867 ± 0.000	18.232 ± 0.015	17.897 ± 0.013
0.667	0.333	31.874 ± 0.012	18.207 ± 0.019	17.878 ± 0.018
0.750	0.250	31.880 ± 0.023	18.182 ± 0.019	17.825 ± 0.011
0.810	0.190	31.908 ± 0.000	18.087 ± 0.008	17.746 ± 0.024
0.857	0.143	31.935 ± 0.012	18.061 ± 0.019	17.762 ± 0.000
0.919	0.081	31.956 ± 0.025	17.986 ± 0.000	17.712 ± 0.017
0.955	0.045	31.996 ± 0.045	17.860 ± 0.013	17.473 ± 0.008
1.000	0.000	32.010 ± 0.000	17.699 ± 0.000	17.309 ± 0.015

Tabela A.2.20: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e β_{OH} determinados a 25.0 °C, nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm s (\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm s (\pi^*_{\text{NMe}_2})$	$\beta_{\text{OH}} \pm s (\beta_{\text{OH}})$
0.000	1.000	0.709 ± 0.020	0.788 ± 0.000	0.352 ± 0.006
0.045	0.955	0.712 ± 0.020	0.788 ± 0.018	0.429 ± 0.009
0.090	0.910	0.689 ± 0.000	0.787 ± 0.018	0.511 ± 0.029
0.125	0.875	0.690 ± 0.055	0.777 ± 0.014	0.512 ± 0.021
0.190	0.810	0.693 ± 0.020	0.787 ± 0.012	0.578 ± 0.042
0.250	0.750	0.680 ± 0.000	0.777 ± 0.047	0.632 ± 0.006
0.275	0.725	0.705 ± 0.034	0.785 ± 0.021	0.574 ± 0.015
0.305	0.695	0.689 ± 0.029	0.779 ± 0.012	0.643 ± 0.011
0.375	0.625	0.689 ± 0.000	0.773 ± 0.000	0.669 ± 0.030
0.405	0.595	0.678 ± 0.047	0.768 ± 0.036	0.693 ± 0.026
0.500	0.500	0.668 ± 0.020	0.762 ± 0.000	0.707 ± 0.011
0.575	0.425	0.656 ± 0.020	0.756 ± 0.013	0.742 ± 0.012
0.625	0.375	0.650 ± 0.020	0.751 ± 0.000	0.767 ± 0.006
0.667	0.333	0.659 ± 0.020	0.744 ± 0.000	0.753 ± 0.009
0.750	0.250	0.647 ± 0.020	0.732 ± 0.018	0.765 ± 0.013
0.810	0.190	0.612 ± 0.021	0.720 ± 0.013	0.795 ± 0.006
0.857	0.143	0.600 ± 0.000	0.700 ± 0.013	0.796 ± 0.006
0.919	0.081	0.567 ± 0.021	0.691 ± 0.031	0.827 ± 0.014
0.955	0.045	0.555 ± 0.068	0.670 ± 0.013	0.822 ± 0.031
1.000	0.000	0.486 ± 0.021	0.646 ± 0.000	0.901 ± 0.007

Tabela A.2.21: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, β_{NH_2} , α_{OMe} e α_{NMe_2} determinados a 25.0 °C, nas misturas 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

$X_{1\text{-PrOH}}$	X_{MeCN}	$\beta_{\text{NH}_2} \pm s (\beta_{\text{NH}_2})$	$\alpha_{\text{OMe}} \pm s (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{NMe}_2} \pm s (\alpha_{\text{NMe}_2})$
0.000	1.000	0.375 ± 0.000	0.345 ± 0.004	0.329 ± 0.000
0.045	0.955	0.390 ± 0.004	0.541 ± 0.005	0.555 ± 0.004
0.090	0.910	0.409 ± 0.004	0.628 ± 0.003	0.636 ± 0.004
0.125	0.875	0.433 ± 0.003	0.662 ± 0.010	0.684 ± 0.002
0.190	0.810	0.444 ± 0.003	0.680 ± 0.005	0.698 ± 0.004
0.250	0.750	0.450 ± 0.010	0.700 ± 0.003	0.719 ± 0.008
0.275	0.725	0.472 ± 0.004	0.688 ± 0.006	0.719 ± 0.004
0.305	0.695	0.477 ± 0.003	0.707 ± 0.005	0.733 ± 0.002
0.375	0.625	0.504 ± 0.000	0.721 ± 0.002	0.753 ± 0.002
0.405	0.595	0.524 ± 0.008	0.727 ± 0.009	0.756 ± 0.005
0.500	0.500	0.537 ± 0.000	0.731 ± 0.005	0.757 ± 0.004
0.575	0.425	0.566 ± 0.003	0.741 ± 0.005	0.765 ± 0.004
0.625	0.375	0.572 ± 0.000	0.743 ± 0.004	0.766 ± 0.003
0.667	0.333	0.594 ± 0.000	0.732 ± 0.005	0.767 ± 0.003
0.750	0.250	0.615 ± 0.004	0.737 ± 0.005	0.772 ± 0.004
0.810	0.190	0.650 ± 0.003	0.747 ± 0.004	0.766 ± 0.002
0.857	0.143	0.668 ± 0.003	0.752 ± 0.003	0.778 ± 0.004
0.919	0.081	0.710 ± 0.007	0.763 ± 0.004	0.771 ± 0.005
0.955	0.045	0.737 ± 0.003	0.752 ± 0.012	0.767 ± 0.003
1.000	0.000	0.788 ± 0.000	0.776 ± 0.004	0.758 ± 0.000

Tabela A.2.22: Índice de refração de mistura (n_D^E), a 25.0 °C e volume molar (V), volume de mistura (V^E) a 25.00 °C, nas misturas Metanol / Formamida com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$n_D^E - 25.0 \text{ °C} \pm s(n_D^E - 25.0 \text{ °C})$	$V \pm s(V) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V^E \pm s(V^E) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
1.000	0.000	0.00000 \pm 0.00000	40.730 \pm 0.000	0.000 \pm 0.002
0.900	0.100	0.00246 \pm 0.00019	40.295 \pm 0.001	-0.351 \pm 0.002
0.800	0.200	0.00450 \pm 0.00022	40.026 \pm 0.002	-0.536 \pm 0.003
0.700	0.300	0.00620 \pm 0.00052	39.877 \pm 0.001	-0.601 \pm 0.002
0.600	0.400	0.00626 \pm 0.00024	39.704 \pm 0.001	-0.690 \pm 0.002
0.500	0.500	0.00652 \pm 0.00005	39.695 \pm 0.001	-0.616 \pm 0.002
0.400	0.600	0.00571 \pm 0.00014	39.647 \pm 0.001	-0.579 \pm 0.002
0.300	0.700	0.00476 \pm 0.00005	39.632 \pm 0.001	-0.511 \pm 0.002
0.200	0.800	0.00289 \pm 0.00005	39.715 \pm 0.001	-0.344 \pm 0.002
0.100	0.900	0.00094 \pm 0.00010	39.796 \pm 0.001	-0.178 \pm 0.002
0.000	1.000	0.00000 \pm 0.00000	39.891 \pm 0.002	0.000 \pm 0.003

Tabela A.2.23: Volume molar parcial (\bar{V}) e aparente (V_ϕ) a 25.00 °C para os componentes das misturas Metanol / Formamida.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$\bar{V}_{\text{MeOH}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\bar{V}_{\text{Formamida}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_\phi \text{ MeOH} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_\phi \text{ Formamida} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
1.000	0.000	40.73	35.83	40.73	
0.900	0.100	40.66	37.22	40.36	36.59
0.800	0.200	40.49	38.18	40.07	37.23
0.700	0.300	40.28	38.82	39.82	37.78
0.600	0.400	40.07	39.22	39.62	38.23
0.500	0.500	39.86	39.48	39.45	38.61
0.400	0.600	39.68	39.63	39.29	38.93
0.300	0.700	39.48	39.74	39.13	39.21
0.200	0.800	39.26	39.82	38.96	39.45
0.100	0.900	38.94	39.87	38.76	39.67
0.000	1.000	38.47	39.89		39.89

Tabela A.2.24: Densidade de energia coesiva (C), Refracção molar (R), e Pressão interna (p) a 25.0 °C das misturas Metanol / Formamida.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$C / \text{kJ cm}^{-3}$	$C^E / \text{kJ cm}^{-3}$	$R / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	p_i / Jcm^{-3}	p_i^E / Jcm^{-3}
1.000	0.000	0.860	0.000	8.238	173.31	0.00
0.900	0.100	0.931	0.007	8.475	179.52	2.01
0.800	0.200	1.000	0.011	8.728	185.03	3.31
0.700	0.300	1.067	0.013	8.994	189.99	4.07
0.600	0.400	1.134	0.016	9.214	194.64	4.52
0.500	0.500	1.198	0.015	9.473	198.62	4.30
0.400	0.600	1.263	0.015	9.698	202.50	3.97
0.300	0.700	1.326	0.014	9.925	206.22	3.49
0.200	0.800	1.387	0.010	10.156	209.16	2.22
0.100	0.900	1.447	0.005	10.385	212.10	0.96
0.000	1.000	1.506	0.000	10.638	215.35	0.00

Tabela A.2.25: Números de onda (σ) das sondas 4-nitroanilina, 4-nitroanisole, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C nas misturas Metanol / Formamida com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$[\sigma_{\text{4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitroanilina}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{4-nitroanisole}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitroanisole}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina}})] / \text{kK}$
1.000	0.000	27.010 \pm 0.000	32.701 \pm 0.023	25.641 \pm 0.008
0.900	0.100	26.842 \pm 0.014	32.493 \pm 0.028	25.426 \pm 0.007
0.800	0.200	26.692 \pm 0.023	32.410 \pm 0.020	25.219 \pm 0.007
0.700	0.300	26.483 \pm 0.000	32.180 \pm 0.026	25.063 \pm 0.000
0.600	0.400	26.455 \pm 0.000	32.051 \pm 0.017	25.063 \pm 0.000
0.500	0.500	26.256 \pm 0.008	31.923 \pm 0.020	24.647 \pm 0.007
0.400	0.600	26.224 \pm 0.008	31.832 \pm 0.019	24.554 \pm 0.007
0.300	0.700	26.114 \pm 0.008	31.719 \pm 0.012	24.522 \pm 0.000
0.200	0.800	26.082 \pm 0.011	31.666 \pm 0.016	24.288 \pm 0.007
0.100	0.900	26.006 \pm 0.015	31.539 \pm 0.011	24.192 \pm 0.019
0.000	1.000	25.950 \pm 0.013	31.420 \pm 0.011	24.093 \pm 0.007

Tabela A.2.26: Números de onda (σ) da sonda 4-nitrofenol (com as duas bandas características) a 25.0 °C e número de onda da sonda betaína (30) a 25.0 °C nas misturas Metanol / Formamida com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$[\sigma_{\text{4-nitrofenol (banda 1)}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitrofenol}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{4-nitrofenol (banda 2)}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitrofenol}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{Betaína(30) - 25.0 °C}} \pm s(\sigma_{\text{Betaína(30) - 25.0 °C}})] / \text{kK}$
1.000	0.000	32.101 \pm 0.041		19.386 \pm 0.023
0.900	0.100		25.528 \pm 0.008	19.543 \pm 0.009
0.800	0.200		25.332 \pm 0.012	19.631 \pm 0.000
0.700	0.300		25.134 \pm 0.007	19.674 \pm 0.012
0.600	0.400		25.063 \pm 0.000	19.706 \pm 0.009
0.500	0.500		25.063 \pm 0.000	19.701 \pm 0.006
0.400	0.600		24.694 \pm 0.012	19.716 \pm 0.000
0.300	0.700		24.394 \pm 0.007	19.695 \pm 0.004
0.200	0.800		24.399 \pm 0.011	19.698 \pm 0.004
0.100	0.900		24.213 \pm 0.000	19.645 \pm 0.011
0.000	1.000		24.038 \pm 0.000	19.614 \pm 0.007

Tabela A.2.27: Parâmetros solvotômicos de Kamlet-Taft, π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e β_{OH} determinados a 25.0 °C, nas misturas Metanol / Formamida com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm s(\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm s(\pi^*_{\text{NMe}_2})$	$\beta_{\text{OH}} \pm s(\beta_{\text{OH}})$
1.000	0.000	0.591 \pm 0.039	0.721 \pm 0.014	0.725 \pm 0.024
0.900	0.100	0.678 \pm 0.046	0.782 \pm 0.012	
0.800	0.200	0.713 \pm 0.034	0.841 \pm 0.012	
0.700	0.300	0.808 \pm 0.043	0.886 \pm 0.000	
0.600	0.400	0.862 \pm 0.028	0.886 \pm 0.000	
0.500	0.500	0.915 \pm 0.033	1.004 \pm 0.012	
0.400	0.600	0.953 \pm 0.032	1.030 \pm 0.012	
0.300	0.700	1.000 \pm 0.019	1.039 \pm 0.000	
0.200	0.800	1.023 \pm 0.027	1.106 \pm 0.011	
0.100	0.900	1.075 \pm 0.019	1.133 \pm 0.032	
0.000	1.000	1.125 \pm 0.019	1.161 \pm 0.011	

Tabela A.2.28: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, β_{NH_2} , α_{OMe} e α_{NMe_2} determinados a 25.0 °C, nas misturas Metanol / Formamida com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$\beta_{\text{NH}_2} \pm s (\beta_{\text{NH}_2})$	$\alpha_{\text{OMe}} \pm s (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{NMe}_2} \pm s (\alpha_{\text{NMe}_2})$
1.000	0.000	0.621 ± 0.003	0.970 ± 0.008	1.002 ± 0.005
0.900	0.100	0.605 ± 0.003	0.933 ± 0.008	0.979 ± 0.002
0.800	0.200	0.585 ± 0.003	0.922 ± 0.006	0.945 ± 0.002
0.700	0.300	0.606 ± 0.000	0.860 ± 0.008	0.915 ± 0.002
0.600	0.400	0.616 ± 0.000	0.827 ± 0.005	0.921 ± 0.002
0.500	0.500	0.540 ± 0.003	0.787 ± 0.006	0.820 ± 0.002
0.400	0.600	0.518 ± 0.002	0.762 ± 0.006	0.800 ± 0.002
0.300	0.700	0.546 ± 0.000	0.725 ± 0.004	0.789 ± 0.001
0.200	0.800	0.474 ± 0.002	0.710 ± 0.005	0.733 ± 0.002
0.100	0.900	0.468 ± 0.007	0.663 ± 0.004	0.700 ± 0.005
0.000	1.000	0.453 ± 0.002	0.622 ± 0.004	0.670 ± 0.002

Tabela A.2.29: Índice de refração de mistura (n_D^E) a 25.0 °C, volume molar (V) e volume de mistura (V^E) a 25.00 °C nas misturas Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	$n_D^E - 25.0 \text{ °C} \pm s (n_D^E - 25.0 \text{ °C})$	$[V \pm s (V)] / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$[V^E \pm s (V^E)] / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
0.000	1.000	0.00000 ± 0.00000	52.861 ± 0.000	0.000 ± 0.002
0.100	0.900	-0.00010 ± 0.00015	51.325 ± 0.001	-0.239 ± 0.002
0.200	0.800	-0.00075 ± 0.00031	49.855 ± 0.001	-0.411 ± 0.002
0.300	0.700	-0.00166 ± 0.00004	48.465 ± 0.001	-0.504 ± 0.002
0.400	0.600	-0.00209 ± 0.00017	47.083 ± 0.008	-0.590 ± 0.008
0.500	0.500	-0.00167 ± 0.00010	45.761 ± 0.001	-0.615 ± 0.002
0.600	0.400	-0.00169 ± 0.00031	44.461 ± 0.018	-0.617 ± 0.018
0.700	0.300	-0.00157 ± 0.00006	43.248 ± 0.001	-0.534 ± 0.002
0.800	0.200	-0.00121 ± 0.00005	42.131 ± 0.002	-0.354 ± 0.002
0.900	0.100	-0.00094 ± 0.00018	40.958 ± 0.000	-0.229 ± 0.002
1.000	0.000	0.00000 ± 0.00000	39.891 ± 0.002	0.000 ± 0.003

Tabela A.2.30: Volume molar parcial (\bar{V}) e aparente (V_ϕ) a 25.00 °C para os componentes das misturas Formamida / Acetonitrilo.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	$\bar{V}_{\text{Formamida}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\bar{V}_{\text{MeCN}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_\phi_{\text{Formamida}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_\phi_{\text{MeCN}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
0.000	1.000	37.41	52.86		52.86
0.100	0.900	37.88	52.84	37.66	52.61
0.200	0.800	38.30	52.76	37.91	52.36
0.300	0.700	38.68	52.64	38.16	52.12
0.400	0.600	39.00	52.46	38.40	51.87
0.500	0.500	39.27	52.24	38.65	51.62
0.600	0.400	39.49	51.97	38.90	51.37
0.700	0.300	39.67	51.65	39.15	51.13
0.800	0.200	39.79	51.27	39.40	50.88
0.900	0.100	39.87	50.85	39.64	50.63
1.000	0.000	39.89	50.38	39.89	

Tabela A.2.31: Densidade de energia coesiva (C), Refracção molar (R), e Pressão interna (ρ_i) a 25.0 °C das misturas Formamida / Acetonitrilo.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	C / kJ cm^{-3}	C^E / kJ cm^{-3}	R / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	ρ_i / Jcm^{-3}	ρ_i^E / Jcm^{-3}
0.000	1.000	0.582	0.000	11.121	136.88	0.00
0.100	0.900	0.657	-0.018	11.094	143.46	-1.26
0.200	0.800	0.735	-0.032	11.046	150.14	-2.43
0.300	0.700	0.817	-0.043	10.992	156.92	-3.50
0.400	0.600	0.903	-0.049	10.936	164.23	-4.03
0.500	0.500	0.993	-0.051	10.898	172.03	-4.08
0.600	0.400	1.088	-0.049	10.837	180.11	-3.85
0.700	0.300	1.186	-0.043	10.785	188.37	-3.44
0.800	0.200	1.287	-0.034	10.748	196.78	-2.87
0.900	0.100	1.395	-0.018	10.679	205.94	-1.56
1.000	0.000	1.506	0.000	10.638	215.35	0.00

Tabela A.2.32: Números de onda (σ) das sondas 4-nitroanilina, 4-nitroanisole, N,N -dimetil-4-nitroanilina a 25.0°C nas misturas Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	$[\sigma_{\text{4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitroanilina}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{4-nitroanisole}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitroanisole}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina}})] / \text{kK}$
0.000	1.000	27.457 \pm 0.000	32.418 \pm 0.012	25.407 \pm 0.000
0.100	0.900	27.304 \pm 0.014	32.432 \pm 0.012	25.339 \pm 0.012
0.200	0.800	27.037 \pm 0.008	32.244 \pm 0.012	25.142 \pm 0.007
0.300	0.700	26.915 \pm 0.008	32.170 \pm 0.012	25.063 \pm 0.000
0.400	0.600	26.714 \pm 0.008	32.092 \pm 0.000	25.063 \pm 0.000
0.500	0.500	26.539 \pm 0.014	31.928 \pm 0.000	24.712 \pm 0.007
0.600	0.400	26.418 \pm 0.007	31.969 \pm 0.033	24.785 \pm 0.007
0.700	0.300	26.302 \pm 0.011	31.759 \pm 0.012	24.466 \pm 0.007
0.800	0.200	26.183 \pm 0.008	31.686 \pm 0.000	24.331 \pm 0.000
0.900	0.100	26.110 \pm 0.000	31.632 \pm 0.012	24.221 \pm 0.007
1.000	0.000	25.950 \pm 0.013	31.420 \pm 0.011	24.093 \pm 0.007

Tabela A.2.33: Números de onda (σ) da sonda 4-nitrofenol (com as duas bandas características), número de onda da sonda betaina (30) a 25.0°C nas misturas Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	$[\sigma_{\text{4-nitrofenol}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitrofenol}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{4-nitrofenol (banda 2)}} \pm s(\sigma_{\text{4-nitrofenol}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{Betaina(30) - 25.0 }^\circ\text{C}} \pm s(\sigma_{\text{Betaina(30) - 25.0 }^\circ\text{C}})] / \text{kK}$
0.000	1.000	32.552 \pm 0.000		16.013 \pm 0.000
0.100	0.900	31.933 \pm 0.022		18.129 \pm 0.019
0.200	0.800	31.762 \pm 0.026		18.472 \pm 0.014
0.300	0.700	31.674 \pm 0.045	24.260 \pm 0.012	18.710 \pm 0.004
0.400	0.600	31.581 \pm 0.019	24.219 \pm 0.012	18.834 \pm 0.007
0.500	0.500	31.577 \pm 0.032	24.244 \pm 0.014	18.981 \pm 0.008
0.600	0.400	31.458 \pm 0.032	24.208 \pm 0.006	19.133 \pm 0.004
0.700	0.300	31.296 \pm 0.011	24.166 \pm 0.000	19.233 \pm 0.007
0.800	0.200	31.111 \pm 0.057	24.147 \pm 0.007	19.390 \pm 0.004
0.900	0.100	30.834 \pm 0.044	24.103 \pm 0.016	19.423 \pm 0.007
1.000	0.000		24.038 \pm 0.000	19.614 \pm 0.007

Tabela A.2.34: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e β_{OH} determinados a 25.0°C, nas misturas Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X Formamida	X MeCN	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm s (\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm s (\pi^*_{\text{NMe}_2})$	$\beta_{\text{OH}} \pm s (\beta_{\text{OH}})$
0.000	1.000	0.709 ± 0.020	0.788 ± 0.000	0.352 ± 0.006
0.100	0.900	0.703 ± 0.020	0.807 ± 0.020	0.669 ± 0.013
0.200	0.800	0.782 ± 0.020	0.863 ± 0.012	0.656 ± 0.015
0.300	0.700	0.813 ± 0.020	0.886 ± 0.000	0.661 ± 0.023
0.400	0.600	0.845 ± 0.000	0.886 ± 0.000	0.667 ± 0.010
0.500	0.500	0.913 ± 0.000	0.985 ± 0.012	0.584 ± 0.016
0.600	0.400	0.896 ± 0.056	0.964 ± 0.012	0.664 ± 0.024
0.700	0.300	0.984 ± 0.019	1.055 ± 0.012	0.636 ± 0.008
0.800	0.200	1.014 ± 0.000	1.093 ± 0.000	0.690 ± 0.028
0.900	0.100	1.037 ± 0.019	1.125 ± 0.011	0.801 ± 0.023
1.000	0.000	1.125 ± 0.019	1.161 ± 0.011	

Tabela A.2.35: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, β_{NH_2} , α_{OMe} e α_{NMe_2} determinados a 25.0 °C, nas misturas Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X Formamida	X MeCN	$\beta_{\text{NH}_2} \pm s (\beta_{\text{NH}_2})$	$\alpha_{\text{OMe}} \pm s (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{NMe}_2} \pm s (\alpha_{\text{NMe}_2})$
0.000	1.000	0.375 ± 0.000	0.345 ± 0.004	0.329 ± 0.000
0.100	0.900	0.407 ± 0.004	0.688 ± 0.005	0.699 ± 0.005
0.200	0.800	0.433 ± 0.003	0.687 ± 0.004	0.715 ± 0.003
0.300	0.700	0.449 ± 0.000	0.703 ± 0.004	0.739 ± 0.001
0.400	0.600	0.522 ± 0.000	0.699 ± 0.001	0.762 ± 0.001
0.500	0.500	0.460 ± 0.003	0.674 ± 0.001	0.704 ± 0.002
0.600	0.400	0.530 ± 0.003	0.710 ± 0.010	0.749 ± 0.002
0.700	0.300	0.458 ± 0.002	0.663 ± 0.004	0.691 ± 0.002
0.800	0.200	0.454 ± 0.000	0.666 ± 0.001	0.687 ± 0.001
0.900	0.100	0.441 ± 0.002	0.655 ± 0.004	0.667 ± 0.002
1.000	0.000	0.453 ± 0.002	0.622 ± 0.004	0.670 ± 0.002

Tabela A.2.36: Índice de refração de mistura (n_D^E) a 25.0 e 50.0 °C com os respectivos erros associados, volume molar (V) e volume de mistura (V^E) a 25.00 °C nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo.

x_{MeOH}	$x_{1\text{-PrOH}}$	x_{MeCN}	$n_D^{E-25.0\text{ °C}} \pm s (n_D^{E-25.0\text{ °C}})$	$n_D^{E-50.0\text{ °C}} \pm s (n_D^{E-50.0\text{ °C}})$	$V / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V^E / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
0.333	0.333	0.333	0.00650 ± 0.00007	0.00696 ± 0.00004	56,101	-0,144
0.500	0.250	0.250	0.00669 ± 0.00007	0.00787 ± 0.00016	52,258	-0,108
0.500	0.050	0.450	0.00341 ± 0.00010	0.00266 ± 0.00004	47,804	-0,105
0.500	0.150	0.350	0.00548 ± 0.00007	0.00492 ± 0.00006	50,026	-0,112
0.500	0.350	0.150	0.00778 ± 0.00019	0.00729 ± 0.00004	54,588	-0,006
0.250	0.500	0.250	0.00639 ± 0.00005	0.00734 ± 0.00007	60,878	-0,092
0.050	0.500	0.450	0.00399 ± 0.00005	0.00401 ± 0.00004	60,589	-2,807
0.150	0.500	0.350	0.00542 ± 0.00007	0.00462 ± 0.00006	62,198	0,015
0.350	0.500	0.150	0.00704 ± 0.00005	0.00696 ± 0.00007	59,685	-0,072
0.250	0.250	0.500	0.00417 ± 0.00010	0.00424 ± 0.00006	55,349	-0,050
0.450	0.050	0.500	0.00324 ± 0.00005	0.02157 ± 0.00012	48,404	-0,112
0.350	0.150	0.500	0.00522 ± 0.00005	-0.00255 ± 0.00004	52,019	0,062
0.150	0.350	0.500	0.00497 ± 0.00007	-0.00671 ± 0.00006	58,798	-0,042
0.750	0.125	0.125	0.00525 ± 0.00007	0.00537 ± 0.00004	46,461	-0,087
0.125	0.750	0.125	0.00418 ± 0.00007	0.00423 ± 0.00004	67,968	-0,089
0.125	0.125	0.750	0.00270 ± 0.00005	0.00247 ± 0.00004	54,094	-0,036
0.050	0.050	0.900	0.00118 ± 0.00010	0.00082 ± 0.00004	53,357	-0,011
0.050	0.900	0.050	0.00192 ± 0.00005	0.00227 ± 0.00004	72,208	-0,102
0.900	0.050	0.050	0.00247 ± 0.00009	0.00225 ± 0.00010	43,017	-0,040
0.950	0.025	0.025	0.00117 ± 0.00007	0.00067 ± 0.00006	41,868	-0,026
0.025	0.950	0.025	0.00101 ± 0.00010	0.00109 ± 0.00004	73,626	-0,101
0.025	0.025	0.950	0.00066 ± 0.00014	0.00030 ± 0.00004	53,099	-0,015

Tabela A.2.37: Volume molar parcial (\bar{V}) e aparente (V_ϕ) a 25.00 °C para os componentes das misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo.

x_{MeOH}	$x_{1\text{-PrOH}}$	x_{MeCN}	$\bar{V}_{\text{MeOH}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_{1\text{-PrOH}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_{\text{MeCN}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi \text{ MeOH} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi \text{ 1-PrOH} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi \text{ MeCN} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
0.333	0.333	0.333	40.48	75.02	52.81	40.30	74.71	52.43
0.500	0.250	0.250	40.63	75.10	52.68	40.51	74.71	52.43
0.500	0.050	0.450	40.54	75.28	52.82	40.52	73.04	52.63
0.500	0.150	0.350	40.56	75.12	52.79	40.51	74.40	52.54
0.500	0.350	0.150	40.78	75.23	52.46	40.72	75.13	52.82
0.250	0.500	0.250	40.51	75.11	52.77	40.36	74.96	52.49
0.050	0.500	0.450	40.73	75.14	52.86	40.83	75.17	52.90
0.150	0.500	0.350	40.68	75.16	52.43	40.52	75.00	52.38
0.350	0.500	0.150	40.41	75.09	52.95	40.53	74.94	52.76
0.250	0.250	0.500	40.51	75.30	52.82	40.48	72.90	52.64
0.450	0.050	0.500	40.73	75.14	52.86	40.91	75.55	52.98
0.350	0.150	0.500	40.28	75.07	52.97	40.45	75.02	52.78
0.150	0.350	0.500	40.69	75.25	52.30	40.61	74.45	52.16
0.750	0.125	0.125	40.50	75.12	52.55	40.02	75.03	52.15
0.125	0.750	0.125	40.31	75.29	52.86	40.44	74.86	52.81
0.125	0.125	0.750	40.38	75.50	52.85	40.51	74.93	52.85
0.050	0.050	0.900	40.73	75.14	52.86	38.69	75.03	50.82
0.050	0.900	0.050	40.72	75.36	51.93	40.68	74.33	52.05
0.900	0.050	0.050	40.73	75.38	51.74	40.70	74.12	51.83
0.950	0.025	0.025	40.73	75.14	52.86	36.67	75.04	48.80

Tabela A.2.38: Densidade de energia coesiva (C), Refracção molar (R), e Pressão interna (p_i) a 25.0 °C das misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo.

X_{1-PrOH}	X_{MeCN}	C / kJ cm^{-3}	C^E / kJ cm^{-3}	R / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	p_i / Jcm^{-3}	p_i^E / Jcm^{-3}
0.333	0.333	0.658	-0.022	12.287	132.40	-5.41
0.250	0.250	0.697	-0.028	11.281	140.78	-5.90
0.050	0.450	0.703	-0.019	10.011	150.90	-2.51
0.150	0.350	0.700	-0.023	10.650	145.73	-4.31
0.350	0.150	0.693	-0.033	11.943	135.97	-7.35
0.500	0.250	0.639	-0.020	13.603	123.66	-5.50
0.500	0.450	0.628	-0.013	13.555	124.35	2.48
0.500	0.350	0.619	-0.028	13.914	121.13	-4.38
0.500	0.150	0.659	-0.016	13.310	125.96	-6.84
0.250	0.500	0.639	-0.018	11.982	133.16	-4.41
0.050	0.500	0.690	-0.021	10.151	149.17	-2.41
0.150	0.500	0.661	-0.011	11.130	140.60	-3.98
0.350	0.500	0.619	-0.023	12.937	126.71	-3.85
0.125	0.125	0.769	-0.012	9.764	155.62	-4.37
0.750	0.125	0.617	-0.007	15.560	112.62	-3.58
0.125	0.750	0.612	-0.003	11.564	135.14	-2.08
0.050	0.900	0.594	-0.005	11.301	136.19	-0.83
0.900	0.050	0.606	-0.012	16.730	106.90	-1.51
0.050	0.050	0.821	-0.006	8.846	165.78	-2.20
0.025	0.025	0.840	-0.002	8.538	169.45	-1.20
0.950	0.025	0.602	-0.001	17.120	105.11	-0.71
0.025	0.950	0.588	-0.022	11.211	136.57	-0.38

Tabela A.2.39: Números de onda (σ) das sondas 4-nitroanilina, 4-nitroanisole, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	X_{1-PrOH}	$[\sigma_{4\text{-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{4\text{-nitroanilina}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{4\text{-nitroanisole}} \pm s(\sigma_{4\text{-nitroanisole}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}} \pm s(\sigma_{N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}})] / \text{kK}$
0.333	0.333	27.076 ± 0.008	32.517 ± 0.012	25.497 ± 0.000
0.500	0.050	27.037 ± 0.008	32.496 ± 0.023	25.513 ± 0.008
0.500	0.150	27.100 ± 0.000	32.439 ± 0.012	25.454 ± 0.007
0.500	0.250	27.110 ± 0.008	32.421 ± 0.012	25.402 ± 0.012
0.500	0.350	26.983 ± 0.012	32.568 ± 0.020	25.602 ± 0.000
0.350	0.500	26.993 ± 0.008	32.524 ± 0.023	25.558 ± 0.013
0.250	0.500	26.959 ± 0.008	32.633 ± 0.012	25.625 ± 0.008
0.150	0.500	27.027 ± 0.000	32.588 ± 0.074	25.519 ± 0.008
0.050	0.500	27.071 ± 0.000	32.461 ± 0.012	25.480 ± 0.007
0.450	0.050	27.105 ± 0.000	32.518 ± 0.012	25.445 ± 0.007
0.350	0.150	27.120 ± 0.008	32.616 ± 0.017	25.417 ± 0.014
0.250	0.250	27.159 ± 0.009	32.439 ± 0.024	25.415 ± 0.011
0.150	0.350	27.090 ± 0.008	32.497 ± 0.024	25.454 ± 0.007
0.750	0.125	27.032 ± 0.008	32.658 ± 0.030	25.558 ± 0.008
0.125	0.750	26.929 ± 0.014	32.644 ± 0.012	25.698 ± 0.008
0.125	0.125	27.253 ± 0.009	32.545 ± 0.012	25.398 ± 0.007
0.050	0.050	27.402 ± 0.009	32.432 ± 0.012	25.394 ± 0.011
0.050	0.900	26.843 ± 0.008	32.787 ± 0.018	25.795 ± 0.008
0.900	0.050	27.008 ± 0.008	32.630 ± 0.012	25.602 ± 0.000
0.950	0.025	27.047 ± 0.008	32.816 ± 0.012	25.619 ± 0.008
0.025	0.950	26.856 ± 0.014	32.880 ± 0.012	25.858 ± 0.008
0.025	0.025	27.402 ± 0.009	32.522 ± 0.038	25.398 ± 0.007

Tabela A.2.40: Número de onda (σ) da sonda 4-nitrofenol a 25.0 °C, número de onda da sonda betaína (30) a 25.0 e 50.0 °C nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	$[\sigma_{\text{4-nitrofenol}} \pm S(\sigma_{\text{4-nitrofenol}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{Betaína (30) - 25.0 °C}} \pm S(\sigma_{\text{Betaína (30) - 25.0 °C}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{Betaína (30) - 50.0 °C}} \pm S(\sigma_{\text{Betaína (30) - 50.0 °C}})] / \text{kK}$
0.333	0.333	31.962 ± 0.012	18.748 ± 0.018	18.519 ± 0.000
0.500	0.050	31.976 ± 0.012	19.274 ± 0.015	18.933 ± 0.019
0.500	0.150	31.997 ± 0.012	19.081 ± 0.019	18.757 ± 0.009
0.500	0.250	32.017 ± 0.012	19.011 ± 0.000	18.727 ± 0.000
0.500	0.350	31.956 ± 0.012	18.868 ± 0.000	18.657 ± 0.000
0.350	0.500	31.942 ± 0.012	18.657 ± 0.000	18.243 ± 0.020
0.250	0.500	31.942 ± 0.012	18.645 ± 0.020	18.270 ± 0.019
0.150	0.500	31.867 ± 0.017	18.657 ± 0.000	18.116 ± 0.012
0.050	0.500	31.956 ± 0.012	18.346 ± 0.012	17.905 ± 0.016
0.450	0.050	31.956 ± 0.012	19.249 ± 0.000	18.868 ± 0.015
0.350	0.150	32.017 ± 0.012	19.001 ± 0.014	18.674 ± 0.000
0.250	0.250	32.044 ± 0.012	18.832 ± 0.000	18.450 ± 0.000
0.150	0.350	31.901 ± 0.012	18.657 ± 0.000	18.215 ± 0.000
0.750	0.125	32.015 ± 0.020	19.231 ± 0.000	18.990 ± 0.020
0.125	0.750	31.942 ± 0.012	18.215 ± 0.000	17.934 ± 0.018
0.125	0.125	32.086 ± 0.012	18.657 ± 0.000	18.162 ± 0.018
0.050	0.050	32.335 ± 0.012	18.070 ± 0.018	17.528 ± 0.018
0.050	0.900	32.014 ± 0.027	17.953 ± 0.000	17.689 ± 0.018
0.900	0.050	32.058 ± 0.012	19.370 ± 0.019	19.026 ± 0.020
0.950	0.025	32.067 ± 0.020	19.380 ± 0.000	19.069 ± 0.020
0.025	0.950	31.983 ± 0.012	17.825 ± 0.000	17.460 ± 0.015
0.025	0.025	32.548 ± 0.028	17.668 ± 0.000	17.123 ± 0.000

Tabela A.2.41: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e β_{OH} determinados a 25.0 °C, nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm S(\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm S(\pi^*_{\text{NMe}_2})$	$\beta_{\text{OH}} \pm S(\beta_{\text{OH}})$
0.333	0.333	0.668 ± 0.020	0.762 ± 0.000	0.698 ± 0.009
0.500	0.050	0.677 ± 0.039	0.758 ± 0.013	0.680 ± 0.013
0.500	0.150	0.700 ± 0.020	0.774 ± 0.012	0.640 ± 0.009
0.500	0.250	0.708 ± 0.020	0.789 ± 0.021	0.621 ± 0.009
0.500	0.350	0.647 ± 0.034	0.732 ± 0.000	0.728 ± 0.012
0.350	0.500	0.665 ± 0.039	0.745 ± 0.021	0.712 ± 0.013
0.250	0.500	0.620 ± 0.020	0.726 ± 0.013	0.769 ± 0.009
0.150	0.500	0.638 ± 0.124	0.756 ± 0.013	0.783 ± 0.040
0.050	0.500	0.691 ± 0.020	0.767 ± 0.012	0.672 ± 0.009
0.450	0.050	0.667 ± 0.020	0.777 ± 0.012	0.702 ± 0.009
0.350	0.150	0.627 ± 0.029	0.785 ± 0.024	0.722 ± 0.011
0.250	0.250	0.700 ± 0.040	0.785 ± 0.018	0.616 ± 0.014
0.150	0.350	0.676 ± 0.040	0.774 ± 0.012	0.718 ± 0.014
0.750	0.125	0.609 ± 0.050	0.745 ± 0.013	0.745 ± 0.019
0.125	0.750	0.615 ± 0.021	0.705 ± 0.013	0.774 ± 0.009
0.125	0.125	0.656 ± 0.020	0.790 ± 0.012	0.651 ± 0.009
0.050	0.050	0.703 ± 0.020	0.792 ± 0.018	0.468 ± 0.009
0.050	0.900	0.555 ± 0.029	0.677 ± 0.013	0.813 ± 0.016
0.900	0.050	0.621 ± 0.020	0.732 ± 0.000	0.709 ± 0.009
0.950	0.025	0.544 ± 0.021	0.728 ± 0.013	0.802 ± 0.012
0.025	0.950	0.517 ± 0.021	0.660 ± 0.013	0.877 ± 0.009
0.025	0.025	0.666 ± 0.064	0.790 ± 0.012	0.408 ± 0.024

Tabela A.2.42: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, β_{NH_2} , α_{OMe} e α_{NMe_2} determinados a 25.0 °C, nas misturas Metanol / 1-Propanol / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{1\text{-PrOH}}$	$\beta_{\text{NH}_2} \pm s (\beta_{\text{NH}_2})$	$\alpha_{\text{OMe}} \pm s (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{NMe}_2} \pm s (\alpha_{\text{NMe}_2})$
0.333	0.333	0.546 ± 0.000	0.813 ± 0.005	0.851 ± 0.003
0.500	0.050	0.566 ± 0.003	0.891 ± 0.007	0.951 ± 0.003
0.500	0.150	0.522 ± 0.003	0.843 ± 0.005	0.901 ± 0.004
0.500	0.250	0.500 ± 0.004	0.826 ± 0.004	0.876 ± 0.003
0.500	0.350	0.617 ± 0.000	0.847 ± 0.006	0.898 ± 0.000
0.350	0.500	0.598 ± 0.004	0.800 ± 0.007	0.849 ± 0.003
0.250	0.500	0.634 ± 0.003	0.831 ± 0.005	0.863 ± 0.004
0.150	0.500	0.571 ± 0.003	0.820 ± 0.022	0.839 ± 0.002
0.050	0.500	0.541 ± 0.003	0.732 ± 0.004	0.773 ± 0.003
0.450	0.050	0.517 ± 0.003	0.894 ± 0.004	0.930 ± 0.002
0.350	0.150	0.501 ± 0.005	0.883 ± 0.006	0.878 ± 0.004
0.250	0.250	0.486 ± 0.004	0.803 ± 0.007	0.846 ± 0.003
0.150	0.350	0.525 ± 0.003	0.792 ± 0.007	0.824 ± 0.002
0.750	0.125	0.583 ± 0.003	0.933 ± 0.009	0.954 ± 0.002
0.125	0.750	0.671 ± 0.003	0.766 ± 0.004	0.802 ± 0.002
0.125	0.125	0.446 ± 0.003	0.807 ± 0.004	0.810 ± 0.002
0.050	0.050	0.391 ± 0.004	0.679 ± 0.005	0.702 ± 0.004
0.050	0.900	0.736 ± 0.003	0.767 ± 0.005	0.777 ± 0.002
0.900	0.050	0.608 ± 0.000	0.947 ± 0.005	0.990 ± 0.003
0.950	0.025	0.600 ± 0.003	1.004 ± 0.004	0.996 ± 0.002
0.025	0.950	0.754 ± 0.003	0.774 ± 0.004	0.769 ± 0.002
0.025	0.025	0.392 ± 0.003	0.641 ± 0.012	0.629 ± 0.002

Tabela A.2.43: Índice de refração de mistura (n_D^E) a 25.0 °C, volume molar (V) e volume de mistura (V^E) a 25.00 °C nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	X_{MeCN}	$n_D^E - 25.0 \text{ °C} \pm s (n_D^E - 25.0 \text{ °C})$	$V \pm s (V) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V^E \pm s (V^E) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
0.333	0.333	0.333	0.00530 ± 0.00005	43.783 ± 0.001	-0.666 ± 0.000
0.500	0.250	0.250	0.00396 ± 0.00013	42.897 ± 0.000	-0.656 ± 0.000
0.500	0.150	0.350	0.00438 ± 0.00011	44.367 ± 0.001	-0.483 ± 0.000
0.500	0.050	0.450	0.00542 ± 0.00000	45.838 ± 0.001	-0.309 ± 0.000
0.500	0.350	0.150	0.00508 ± 0.00009	41.569 ± 0.000	-0.687 ± 0.000
0.250	0.500	0.250	0.00306 ± 0.00021	42.664 ± 0.000	-0.679 ± 0.000
0.350	0.500	0.150	-0.12958 ± 0.00004	41.426 ± 0.000	-0.704 ± 0.000
0.150	0.500	0.350	0.00066 ± 0.00013	43.887 ± 0.000	-0.669 ± 0.000
0.050	0.500	0.450	-0.00007 ± 0.00008	45.133 ± 0.001	-0.636 ± 0.000
0.250	0.250	0.500	-0.00175 ± 0.00005	45.999 ± 0.001	-0.587 ± 0.000
0.350	0.150	0.500	0.00319 ± 0.00006	46.162 ± 0.001	-0.507 ± 0.000
0.450	0.050	0.500	0.00343 ± 0.00013	46.475 ± 0.004	-0.278 ± 0.000
0.150	0.350	0.500	0.00067 ± 0.00000	45.871 ± 0.001	-0.631 ± 0.000
0.750	0.125	0.125	0.00390 ± 0.00000	41.708 ± 0.001	-0.434 ± 0.000
0.125	0.750	0.125	0.00194 ± 0.00005	41.158 ± 0.001	-0.459 ± 0.000
0.125	0.125	0.750	0.00090 ± 0.00015	49.373 ± 0.001	-0.350 ± 0.000
0.050	0.050	0.900	0.00045 ± 0.00017	51.464 ± 0.001	-0.142 ± 0.000
0.050	0.900	0.050	0.00039 ± 0.00000	40.359 ± 0.002	-0.222 ± 0.000
0.900	0.050	0.050	0.00262 ± 0.00000	41.024 ± 0.002	-0.270 ± 0.000
0.950	0.025	0.025	0.00538 ± 0.00013	40.896 ± 0.001	-0.117 ± 0.000
0.025	0.950	0.025	0.00009 ± 0.00000	40.137 ± 0.001	-0.100 ± 0.000
0.025	0.025	0.950	0.00077 ± 0.00025	52.184 ± 0.001	-0.049 ± 0.000

Tabela A.2.44: Volume molar parcial (\bar{V}) e aparente (V_ϕ) a 25.00 °C para os componentes das misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo.

X MeOH	X Formamida	X MeCN	\bar{V}_{MeOH} /cm ³ mol ⁻¹	$\bar{V}_{\text{Formamida}}$ /cm ³ mol ⁻¹	\bar{V}_{MeCN} /cm ³ mol ⁻¹	V_ϕ MeOH /cm ³ mol ⁻¹	V_ϕ Formamida /cm ³ mol ⁻¹	V_ϕ MeCN /cm ³ mol ⁻¹
0.333	0.333	0.333	40.10	38.84	52.41	38.60	37.76	50.73
0.500	0.250	0.250	40.27	38.54	52.51	39.42	37.27	50.24
0.500	0.150	0.350	40.43	38.35	52.73	39.76	36.67	51.48
0.500	0.050	0.450	40.47	38.26	52.76	40.11	33.72	52.17
0.500	0.350	0.150	40.15	38.98	52.23	39.36	37.93	48.28
0.250	0.500	0.250	39.86	39.45	52.04	38.01	38.53	50.15
0.350	0.500	0.150	39.85	39.57	51.87	38.72	38.48	48.17
0.150	0.500	0.350	39.81	39.35	52.14	36.27	38.55	50.95
0.050	0.500	0.450	39.73	39.30	52.22	28.00	38.62	51.45
0.250	0.250	0.500	40.19	38.79	52.65	38.38	37.54	51.69
0.350	0.150	0.500	40.31	38.59	52.72	39.28	36.51	51.85
0.450	0.050	0.500	40.47	38.44	52.79	40.11	34.33	52.30
0.150	0.350	0.500	40.03	38.98	52.52	36.52	38.09	51.60
0.750	0.125	0.125	40.57	37.73	52.49	40.15	36.42	49.39
0.125	0.750	0.125	39.33	40.68	51.29	37.05	39.28	49.19
0.125	0.125	0.750	40.24	39.11	52.81	37.93	37.09	52.39
0.050	0.050	0.900	40.34	39.54	52.85	37.89	37.05	52.70
0.050	0.900	0.050	38.86	41.63	50.76	36.28	39.64	48.41
0.900	0.050	0.050	40.65	36.73	52.04	40.43	34.48	47.45
0.950	0.025	0.025	40.73	36.34	51.84	40.61	35.23	48.20

Tabela A.2.45: Densidade de energia coesiva (C), Refracção molar (R), e Pressão interna (p_i) a 25.0 °C das misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo.

X Formamida	X MeCN	C / kJ cm ⁻³	C ^E / kJ cm ⁻³	R / cm ³ mol ⁻¹	p_i / Jcm ⁻³	p_i^E / Jcm ⁻³
0.333	0.333	0.957	-0.024	10.031	174.93	-0.25
0.250	0.250	0.938	-0.014	9.568	175.28	0.57
0.150	0.350	0.841	-0.019	9.418	164.02	2.28
0.050	0.450	0.750	-0.018	9.970	161.30	-2.84
0.350	0.150	1.038	-0.006	9.535	184.39	1.83
0.500	0.250	1.090	-0.024	10.186	184.85	-0.37
0.500	0.150	1.132	-0.009	9.885	190.30	-3.18
0.500	0.350	1.050	-0.036	10.455	179.42	-2.16
0.500	0.450	1.011	-0.047	10.776	174.75	1.44
0.250	0.500	0.851	-0.031	10.207	162.89	-2.71
0.150	0.500	0.794	-0.024	9.767	157.30	-4.09
0.050	0.500	0.735	-0.018	10.134	159.35	2.15
0.350	0.500	0.909	-0.039	10.538	167.28	-2.52
0.125	0.125	0.902	-0.004	8.917	175.28	1.27
0.750	0.125	1.295	-0.015	10.415	200.17	-0.11
0.125	0.750	0.708	-0.024	10.721	149.58	-1.65
0.050	0.900	0.631	-0.012	10.969	141.77	-0.85
0.900	0.050	1.421	-0.006	10.536	209.20	-0.12
0.050	0.050	0.879	0.001	8.512	174.82	1.23
0.025	0.025	0.869	0.000	8.472	175.19	1.75
0.950	0.025	1.463	-0.004	10.588	212.16	-0.18
0.025	0.950	0.606	-0.006	11.067	139.36	-0.39

Tabela A.2.46: Números de onda (σ) das sondas 4-nitroanilina, 4-nitroanisole, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X MeOH	X Formamida	$[\sigma_{4\text{-nitroanilina}} \pm S(\sigma_{4\text{-nitroanilina}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{4\text{-nitroanisole}} \pm S(\sigma_{4\text{-nitroanisole}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}} \pm S(\sigma_{N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}})] / \text{kK}$
0.333	0.333	26.667 ± 0.009	32.113 ± 0.000	24.892 ± 0.017
0.500	0.250	26.686 ± 0.007	32.154 ± 0.000	25.031 ± 0.024
0.500	0.150	26.865 ± 0.022	32.489 ± 0.000	25.190 ± 0.025
0.500	0.050	27.064 ± 0.013	32.489 ± 0.000	25.305 ± 0.016
0.500	0.350	26.488 ± 0.007	32.072 ± 0.000	24.884 ± 0.009
0.250	0.500	26.377 ± 0.029	31.888 ± 0.000	24.656 ± 0.015
0.350	0.500	26.316 ± 0.000	31.926 ± 0.032	24.677 ± 0.021
0.150	0.500	26.511 ± 0.000	31.939 ± 0.011	24.685 ± 0.030
0.050	0.500	26.499 ± 0.027	31.919 ± 0.011	24.717 ± 0.027
0.250	0.250	26.856 ± 0.031	32.154 ± 0.000	25.031 ± 0.023
0.350	0.150	26.945 ± 0.039	32.489 ± 0.000	25.178 ± 0.016
0.450	0.050	27.073 ± 0.018	32.489 ± 0.000	25.308 ± 0.007
0.150	0.350	26.748 ± 0.015	32.134 ± 0.000	24.896 ± 0.010
0.750	0.125	26.852 ± 0.032	32.489 ± 0.000	25.292 ± 0.011
0.125	0.750	26.128 ± 0.014	31.612 ± 0.020	24.366 ± 0.027
0.125	0.125	27.102 ± 0.014	32.489 ± 0.000	25.238 ± 0.022
0.050	0.050	27.281 ± 0.010	32.489 ± 0.000	25.305 ± 0.012
0.050	0.900	25.988 ± 0.000	31.520 ± 0.030	24.199 ± 0.025
0.900	0.050	26.899 ± 0.029	32.531 ± 0.000	25.465 ± 0.024
0.950	0.025	26.940 ± 0.006	32.680 ± 0.000	25.569 ± 0.007
0.025	0.950	25.961 ± 0.000	31.449 ± 0.023	24.136 ± 0.015
0.025	0.025	27.349 ± 0.012	32.489 ± 0.000	25.376 ± 0.006

Tabela A.2.47: Números de onda (σ) da sonda 4-nitrofenol (com as duas bandas características), número de onda da sonda betaina(30) a 25.0 °C nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X MeOH	X Formamida	$[\sigma_{4\text{-nitrofenol}} \pm S(\sigma_{4\text{-nitrofenol}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{4\text{-nitrofenol (banda 2)}} \pm S(\sigma_{4\text{-nitrofenol}})] / \text{kK}$	$[\sigma_{\text{Betaina(30)} - 25.0\text{ }^\circ\text{C}} \pm S(\sigma_{\text{Betaina(30)} - 25.0\text{ }^\circ\text{C}})] / \text{kK}$
0.333	0.333	31.012 ± 0.031	24.773 ± 0.020	19.411 ± 0.016
0.500	0.250		24.975 ± 0.022	19.520 ± 0.023
0.500	0.150		25.042 ± 0.031	19.463 ± 0.000
0.500	0.050	32.129 ± 0.020	25.439 ± 0.031	19.406 ± 0.020
0.500	0.350		24.874 ± 0.004	19.576 ± 0.012
0.250	0.500		24.561 ± 0.019	19.430 ± 0.015
0.350	0.500		24.673 ± 0.020	19.552 ± 0.018
0.150	0.500		24.456 ± 0.021	19.323 ± 0.015
0.050	0.500	31.476 ± 0.015	24.285 ± 0.004	19.125 ± 0.020
0.250	0.250	31.632 ± 0.016	24.728 ± 0.000	19.320 ± 0.011
0.350	0.150		24.999 ± 0.024	19.357 ± 0.013
0.450	0.050	31.915 ± 0.011	25.445 ± 0.000	19.330 ± 0.014
0.150	0.350	31.586 ± 0.000	24.594 ± 0.000	19.137 ± 0.007
0.750	0.125		25.305 ± 0.011	19.538 ± 0.021
0.125	0.750		24.315 ± 0.014	19.481 ± 0.017
0.125	0.125	31.888 ± 0.000		18.811 ± 0.000
0.050	0.050	32.092 ± 0.000		18.208 ± 0.000
0.050	0.900		24.136 ± 0.020	19.516 ± 0.023
0.900	0.050		25.512 ± 0.005	19.481 ± 0.005
0.950	0.025		25.570 ± 0.007	19.433 ± 0.021
0.025	0.950		24.150 ± 0.023	19.496 ± 0.014
0.025	0.025	32.113 ± 0.000		17.745 ± 0.016

Tabela A.2.48: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, π^*_{OMe} , $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ e β_{OH} determinados a 25.0°C, nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm S (\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm S (\pi^*_{\text{NMe}_2})$	$\beta_{\text{OH}} \pm S (\beta_{\text{OH}})$
0.333	0.333	0.836 ± 0.000	0.885 ± 0.014	0.96 ± 0.015
0.500	0.250	0.819 ± 0.000	0.857 ± 0.020	
0.500	0.150	0.680 ± 0.000	0.765 ± 0.021	
0.500	0.050	0.680 ± 0.000	0.748 ± 0.014	0.60 ± 0.010
0.500	0.350	0.853 ± 0.000	0.895 ± 0.007	
0.250	0.500	0.930 ± 0.000	0.966 ± 0.013	
0.350	0.500	0.914 ± 0.053	0.955 ± 0.032	
0.150	0.500	0.909 ± 0.019	0.951 ± 0.027	
0.050	0.500	0.917 ± 0.018	0.950 ± 0.024	0.629 ± 0.009
0.250	0.250	0.819 ± 0.000	0.857 ± 0.019	0.674 ± 0.008
0.350	0.150	0.680 ± 0.000	0.766 ± 0.013	
0.450	0.050	0.680 ± 0.000	0.748 ± 0.006	0.707 ± 0.005
0.150	0.350	0.828 ± 0.000	0.880 ± 0.008	0.6863 ± 0.000
0.750	0.125	0.680 ± 0.000	0.750 ± 0.009	
0.125	0.750	1.045 ± 0.033	1.064 ± 0.028	
0.125	0.125	0.680 ± 0.000	0.758 ± 0.019	0.7204 ± 0.000
0.050	0.050	0.680 ± 0.000	0.748 ± 0.010	0.6181 ± 0.000
0.050	0.900	1.083 ± 0.049	1.107 ± 0.032	
0.900	0.050	0.662 ± 0.000	0.717 ± 0.020	
0.950	0.025	0.600 ± 0.000	0.671 ± 0.006	
0.025	0.950	1.113 ± 0.038	1.131 ± 0.023	
0.025	0.025	0.680 ± 0.000	0.738 ± 0.005	0.608 ± 0.000

Tabela A.2.49: Parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft, β_{NH_2} , α_{OMe} e α_{NMe_2} determinados a 25.0 °C, nas misturas Metanol / Formamida / Acetonitrilo com os respectivos erros associados.

X_{MeOH}	$X_{\text{Formamida}}$	$\beta_{\text{NH}_2} \pm S (\beta_{\text{NH}_2})$	$\alpha_{\text{OMe}} \pm S (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{NMe}_2} \pm S (\alpha_{\text{NMe}_2})$
0.333	0.333	0.478 ± 0.006	0.798 ± 0.003	0.826 ± 0.005
0.500	0.250	0.521 ± 0.009	0.828 ± 0.004	0.880 ± 0.007
0.500	0.150	0.513 ± 0.009	0.919 ± 0.000	0.907 ± 0.006
0.500	0.050	0.481 ± 0.006	0.910 ± 0.003	0.925 ± 0.005
0.500	0.350	0.540 ± 0.003	0.812 ± 0.002	0.854 ± 0.003
0.250	0.500	0.499 ± 0.006	0.733 ± 0.002	0.773 ± 0.005
0.350	0.500	0.529 ± 0.007	0.764 ± 0.010	0.800 ± 0.006
0.150	0.500	0.461 ± 0.011	0.731 ± 0.004	0.760 ± 0.008
0.050	0.500	0.477 ± 0.010	0.694 ± 0.005	0.732 ± 0.007
0.250	0.250	0.459 ± 0.008	0.796 ± 0.002	0.843 ± 0.006
0.350	0.150	0.479 ± 0.006	0.902 ± 0.002	0.885 ± 0.005
0.450	0.050	0.480 ± 0.002	0.898 ± 0.002	0.912 ± 0.003
0.150	0.350	0.450 ± 0.004	0.760 ± 0.001	0.777 ± 0.003
0.750	0.125	0.554 ± 0.004	0.931 ± 0.003	0.946 ± 0.005
0.125	0.750	0.486 ± 0.009	0.659 ± 0.007	0.712 ± 0.007
0.125	0.125	0.444 ± 0.008	0.814 ± 0.000	0.800 ± 0.005
0.050	0.050	0.403 ± 0.004	0.718 ± 0.000	0.706 ± 0.003
0.050	0.900	0.477 ± 0.009	0.637 ± 0.010	0.678 ± 0.007
0.900	0.050	0.598 ± 0.008	0.934 ± 0.001	0.977 ± 0.006
0.950	0.025	0.621 ± 0.003	0.971 ± 0.003	0.993 ± 0.004
0.025	0.950	0.464 ± 0.005	0.612 ± 0.007	0.659 ± 0.004
0.025	0.025	0.404 ± 0.002	0.644 ± 0.003	0.638 ± 0.003

Tabela A.2.50: Conjunto-treino utilizado.

X_{MeOH}	X_2^a	X_{MeCN}	π^* médio	β médio	α médio	C	$\log k_{(\text{t-BuBr})}$
1.000	0.000	0.000	0.66	0.672	0.987	0.860	-4.45
0.955	0.000	0.045	0.642	0.685	1.006	0.845	-4.40
0.910	0.000	0.090	0.666	0.655	0.984	0.830	-4.36
0.810	0.000	0.190	0.709	0.588	0.956	0.797	-4.34
0.725	0.000	0.275	0.717	0.575	0.951	0.771	-4.34
0.695	0.000	0.305	0.724	0.573	0.939	0.761	-4.34
0.625	0.000	0.375	0.734	0.557	0.938	0.741	-4.37
0.500	0.000	0.500	0.747	0.546	0.915	0.705	-4.46
0.425	0.000	0.575	0.736	0.544	0.906	0.685	-4.52
0.333	0.000	0.667	0.737	0.521	0.889	0.661	-4.65
0.250	0.000	0.750	0.738	0.507	0.861	0.640	-4.77
0.190	0.000	0.810	0.726	0.506	0.833	0.626	-4.89
0.143	0.000	0.857	0.743	0.465	0.794	0.615	-4.96
0.081	0.000	0.919	0.733	0.454	0.722	0.600	-5.29
0.000	0.000	1.000	0.75	0.363	0.337	0.582	-6.07
0.910	0.090	0.000	0.635	0.696	0.970	0.819	-4.59
0.875	0.125	0.000	0.643	0.694	0.953	0.805	-4.65
0.750	0.250	0.000	0.635	0.708	0.917	0.759	-4.80
0.725	0.275	0.000	0.630	0.717	0.915	0.751	-4.82
0.695	0.305	0.000	0.633	0.716	0.908	0.742	-4.85
0.625	0.375	0.000	0.629	0.731	0.889	0.722	-4.94
0.595	0.405	0.000	0.616	0.742	0.893	0.713	-5.01
0.500	0.500	0.000	0.621	0.745	0.860	0.689	-5.11
0.425	0.575	0.000	0.609	0.759	0.846	0.672	-5.17
0.333	0.667	0.000	0.599	0.780	0.826	0.653	-5.27
0.250	0.750	0.000	0.595	0.791	0.811	0.638	-5.31
0.190	0.810	0.000	0.596	0.794	0.794	0.627	-5.30
0.143	0.857	0.000	0.592	0.804	0.780	0.620	-5.36
0.045	0.955	0.000	0.579	0.829	0.777	0.605	-5.49
0.000	1.000	0.000	0.57	0.845	0.767	0.598	-5.47
0.000	0.090	0.910	0.738	0.460	0.632	0.584	-5.49
0.000	0.125	0.875	0.733	0.472	0.673	0.585	-5.41
0.000	0.190	0.810	0.740	0.511	0.689	0.586	-5.29
0.000	0.275	0.725	0.745	0.523	0.703	0.587	-5.22
0.000	0.305	0.695	0.734	0.560	0.720	0.588	-5.18
0.000	0.405	0.595	0.723	0.608	0.742	0.590	-5.16
0.000	0.500	0.500	0.715	0.622	0.744	0.591	-5.18
0.000	0.667	0.333	0.701	0.673	0.750	0.594	-5.23
0.000	0.625	0.375	0.701	0.670	0.754	0.593	-5.19
0.000	0.750	0.250	0.690	0.690	0.755	0.595	-5.26
0.000	0.810	0.190	0.666	0.722	0.756	0.596	-5.29
0.000	0.919	0.081	0.629	0.769	0.767	0.597	-5.33

^a X_2 – 1-PrOH ou Formamida

Tabela A.2.50: Conjunto-treino utilizado (cont.).

X_{MeOH}	X_2^a	X_{MeCN}	π^* médio	β médio	α médio	C	$\log k_{(\text{t-BuBr})}$
0.000	0.955	0.045	0.613	0.780	0.759	0.598	-5.40
0.500	0.050	0.450	0.717	0.623	0.921	0.703	-4.50
0.500	0.150	0.350	0.737	0.581	0.872	0.700	-4.60
0.500	0.350	0.150	0.690	0.672	0.873	0.693	-4.83
0.350	0.500	0.150	0.705	0.655	0.824	0.659	-5.02
0.150	0.500	0.350	0.697	0.677	0.829	0.619	-5.01
0.350	0.150	0.500	0.706	0.612	0.880	0.661	-4.71
0.150	0.350	0.500	0.725	0.622	0.808	0.619	-4.98
0.750	0.125	0.125	0.677	0.664	0.943	0.769	-4.55
0.050	0.050	0.900	0.747	0.429	0.690	0.594	-5.23
0.900	0.050	0.050	0.677	0.658	0.968	0.821	-4.46
0.025	0.950	0.025	0.588	0.816	0.771	0.602	-5.41
0.025	0.025	0.950	0.728	0.400	0.635	0.588	-5.48
0.900	0.100	0.000	0.730	0.605	0.956	0.931	-4.15
0.800	0.200	0.000	0.777	0.585	0.934	1.000	-3.90
0.600	0.400	0.000	0.874	0.616	0.874	1.134	-3.47
0.300	0.700	0.000	1.020	0.546	0.757	1.326	-2.98
0.000	1.000	0.000	1.143	0.453	0.646	1.506	-2.40
0.000	0.100	0.900	0.755	0.538	0.694	0.657	-4.96
0.000	0.200	0.800	0.822	0.545	0.701	0.735	-4.70
0.000	0.400	0.600	0.865	0.595	0.730	0.903	-4.10
0.333	0.333	0.333	0.885	0.720	0.812	0.957	-3.91
0.500	0.150	0.350	0.765	0.513	0.913	0.841	-4.13
0.500	0.050	0.450	0.748	0.541	0.917	0.750	-4.30
0.350	0.500	0.150	0.955	0.529	0.782	1.132	-3.35
0.250	0.250	0.500	0.857	0.567	0.819	0.851	-4.13
0.350	0.150	0.500	0.766	0.479	0.893	0.794	-4.22
0.450	0.050	0.500	0.748	0.593	0.905	0.735	-4.35
0.150	0.350	0.500	0.880	0.568	0.769	0.909	-4.09
0.750	0.125	0.125	0.750	0.554	0.938	0.902	-4.06
0.125	0.125	0.750	0.758	0.582	0.807	0.708	-4.54
0.050	0.050	0.900	0.748	0.511	0.712	0.631	-5.28
0.900	0.050	0.050	0.717	0.598	0.956	0.879	-4.37
0.950	0.025	0.025	0.671	0.621	0.982	0.869	-4.37
0.025	0.025	0.950	0.738	0.506	0.641	0.606	-5.40

Anexo 3

Ao longo deste trabalho foram introduzidos vários conceitos e parâmetros estatísticos que neste anexo se procuram descrever ainda que não de forma exaustiva.

A.3.1. Parâmetros estatísticos descritivos

Na descrição experimental é referida amiúde a média, que neste trabalho é sempre a média aritmética simples:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{A.3.1})$$

em que n é o número de observações e x_i o valor da observação i .

Outra grandeza referida na descrição do procedimento experimental e na apresentação dos resultados é o desvio padrão, s , que é uma medida da dispersão desses resultados. Embora em rigor, s , se deva usar apenas para amostras com um número, n , de pontos inferior a 30, optou-se neste trabalho por usar sempre s como medida da dispersão, em detrimento de σ , que seria a designação correcta no caso de uma população:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{A.3.2})$$

Uma outra grandeza utilizada para avaliar a variabilidade dos resultados experimentais é o coeficiente de variação também conhecido por desvio padrão relativo que é dado por:

$$CV \text{ ou } s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (\text{A.3.3})$$

e é normalmente expresso em percentagem. Como esta grandeza é adimensional, é possível comparar os coeficientes de variação de variáveis expressas em diferentes unidades.

A.3.2. Detecção de *outliers* em médias – Critério de Peirce

Um dos elementos mais importantes na análise de resultados experimentais é a identificação de valores suspeitos ou *outliers* mesmo antes mesmo de realizar qualquer cálculo. A eliminação dos mesmos previamente à determinação de valores médios de uma determinada grandeza deve ser feita sempre que possível com base num critério estatístico rigoroso. No contexto deste trabalho, este tipo de *outliers* foi eliminado recorrendo ao critério de Peirce, metodologia aplicável no caso de existirem uma ou várias ocorrências suspeitas e que envolve os seguintes passos:

1. Calcular a média (\bar{x}) e o desvio padrão de um conjunto completo de dados;
2. Obter o valor de U correspondente ao número de medidas efectuadas, a partir das tabelas de Peirce. Assumir inicialmente a ocorrência de apenas uma observação duvidosa, ainda que pareçam existir outras;
3. O desvio máximo permitido é dado por: $sU = \left| x_i - \bar{x} \right|_{\max}$;
4. Calcular para cada ocorrência suspeita $\left| x_i - \bar{x} \right|$;
5. Eliminar a medida suspeita se $\left| x_i - \bar{x} \right| > \left| x_i - \bar{x} \right|_{\max}$;
6. Se deste procedimento resultar a rejeição de uma medida e pareça existir um segundo *outlier*, assumir a ocorrência de duas observações suspeitas e, mantendo o valor original do desvio padrão e do número de medidas, encontrar o novo valor de U para o número de medidas e passar para o passo 8;
7. Se mais do que uma medida for rejeitada no passo 5, assumir o valor mais alto de observações suspeitas: por exemplo, se duas medidas forem rejeitadas no passo 5, assumir três observações duvidosas, mantendo os valores originais do desvio padrão e do número original de medidas enquanto o procedimento se justificar;
8. Repetir sequencialmente os passos 2 a 5, aumentando o número de possíveis medidas suspeitas, até que mais nenhuma medida tenha que ser eliminada;
9. Obter os novos valores de média e desvio padrão para o conjunto de dados reduzido.

Tabela A.3.1. -Valores de U tabelados¹.

n Observações	Número de observações duvidosas								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	1.196								
4	1.383	1.078							
5	1.509	1.200							
6	1.610	1.299	1.099						
7	1.693	1.382	1.187	1.022					
8	1.763	1.453	1.261	1.109					
9	1.824	1.515	1.324	1.178	1.045				
10	1.878	1.570	1.380	1.237	1.114				
11	1.925	1.619	1.430	1.289	1.172	1.059			
12	1.969	1.663	1.475	1.336	1.221	1.118	1.009		
13	2.007	1.704	1.516	1.379	1.266	1.167	1.070		
14	2.043	1.741	1.554	1.417	1.307	1.210	1.120	1.026	
15	2.076	1.775	1.589	1.453	1.344	1.249	1.164	1.078	
16	2.106	1.807	1.622	1.486	1.378	1.285	1.202	1.122	1.039
17	2.134	1.836	1.652	1.517	1.409	1.318	1.237	1.161	1.084
18	2.161	1.864	1.680	1.546	1.438	1.348	1.268	1.195	1.123
19	2.185	1.890	1.707	1.573	1.466	1.377	1.298	1.226	1.158
20	2.209	1.914	1.732	1.599	1.492	1.404	1.326	1.255	1.190

A.3.3. Regressão linear / Regressão multiparamétrica

Grande parte do tratamento estatístico deste trabalho envolveu a análise de regressões. As regressões são utilizadas para traduzir a relação entre uma variável y , denominada variável resposta (*output* ou variável dependente) e uma ou mais variáveis independentes ou explicatórias x_i (regressores, *inputs* ou descritores).

As regressões multiparamétricas envolvem combinações lineares de mais do que uma variável, x_i , podendo ser representadas sob a seguinte forma geral:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_i x_i$$

em que $b_0, b_1, b_2, \dots, b_i$ são os $i + 1$ coeficientes a ajustar.

O modelo de regressão linear (múltipla ou simples) assume que:

- i- as variáveis independentes, x_i , estão isentas de incerteza (ou esta é muito diminuta por comparação com a incerteza experimental na variável dependente, y);
- ii- os valores de y são independentes e seguem uma distribuição normal, com média μ e variância constante, σ^2 .

¹ Ross, S.M., Peirce's Criterion for the Elimination of Suspect Experimental Data. *Journal of Engineering Technology*, 2003, 20(2), 38-41

A.3.3.1. Método dos mínimos quadrados

O método utilizado para estimar o valor dos coeficientes da regressão é, no contexto deste trabalho, o método dos mínimos quadrados.

Uma relação linear geral pode dividir-se nas n equações da população que lhe dá origem:

$$\begin{array}{l} 1 \quad y_1 = b_0 + b_1 x_{11} + b_2 x_{21} + \dots + b_i x_{i1} + e_1 \\ 2 \quad y_2 = b_0 + b_1 x_{12} + b_2 x_{22} + \dots + b_i x_{i2} + e_2 \\ \dots \quad \quad \quad \dots \\ n \quad y_n = b_0 + b_1 x_{1n} + b_2 x_{2n} + \dots + b_i x_{in} + e_n \end{array}$$

onde y , x e b têm o mesmo significado que anteriormente e e_n são os erros associados a cada valor observado de y , erros esses que devem ser aleatórios, *i.e.*, independentes, com valor médio nulo, variância constante e normalmente distribuídos.

Assumindo k como o índice associado ao número n de experiências e i como o índice associado ao número de variáveis independentes, pode obter-se a expressão do somatório do quadrado dos resíduos – SSE (Sum of Square of Errors):

$$SSE = \sum_i e_i^2 = \sum_{k=1}^n (y_k - b_0 - b_1 x_{1k} - b_2 x_{2k} - \dots - b_i x_{ik})^2 \quad (\text{A.3.4})$$

$$SSE = \sum_{k=1}^n \left(y_k - b_0 - \sum_{i=1}^n b_i x_{ik} \right)^2 \quad (\text{A.3.5})$$

Os coeficientes da regressão podem ser calculados igualando as derivadas parciais de SSE com respeito a cada um desses coeficientes a zero:

$$\frac{\partial SSE}{\partial b_0} = 0, \quad \frac{\partial SSE}{\partial b_1} = 0 \quad \dots \quad \frac{\partial SSE}{\partial b_n} = 0$$

obtendo-se assim um sistema de $i+1$ equações que pode ser resolvido eficientemente de uma forma matricial, abordagem que é seguida pelos programas informáticos. Assim, partindo da matriz inicial²:

² Letras maiúsculas representam matrizes, minúsculas vectores.

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \mathbf{b} + \mathbf{e}$$

ou

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{i1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{i2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{in} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \dots \\ b_i \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \dots \\ e_n \end{bmatrix}$$

sistema de equações que pode ser transformado em:

$$\mathbf{X}' \mathbf{X} \mathbf{b} = \mathbf{X}' \mathbf{y}$$

onde \mathbf{X}' é a matriz transposta de \mathbf{X} , é possível determinar os coeficientes de ajuste, \mathbf{b} , através de:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{y}$$

onde $(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1}$ é a matriz inversa do produto.

Os valores calculados pela equação modelo, \hat{y} , podem então ser estimados através de:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{y}$$

A matriz $\mathbf{X}(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'$, de dimensões $n \times n$ é chamada matriz “chapéu” ou *hat matrix* e desempenha um importante papel na análise da regressão.

A.3.3.2 - Parâmetros de significância do modelo de regressão

A análise da significância do modelo de regressão pode ser feita a partir das variâncias associadas a SSE , que pode ser re-escrita como:

$$SSE = \sum_{k=1}^n (y_k - \hat{y}_k)^2 \quad (\text{A.3.6})$$

ao somatório total dos quadrados, SST (Sum of Squares Total), que representa a variação total em y ,

$$SST = \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2 \quad (\text{A.3.7})$$

e ainda ao somatório dos quadrados da regressão, *SSR* (Sum of Squares of Regression), que representa a variação em *y* devida à regressão:

$$SSR = \sum_{k=1}^n (\hat{y}_k - \bar{y})^2 \quad (\text{A.3.8})$$

Estas três grandezas estão relacionadas entre si, sendo possível calcular apenas dois destes termos e o terceiro por diferença: $SST = SSR + SSE$. Ou seja, a variabilidade total observada é igual à soma da variabilidade devida à regressão (parte estrutural do modelo) e à variabilidade não explicada pelo modelo (parte estocástica do modelo).

Associadas às grandezas anteriores (*SST*, *SSR*, *SSE*) estão os respectivos graus de liberdade, *f*. No caso do termo *SST*, f_{SST} é *n*-1 (sendo *n* o número de pontos da regressão) pois um grau de liberdade é “usado” ao impor a condição de que os erros têm que ser nulos. O número de graus de liberdade associado ao modelo de regressão f_{SSR} , é igual ao número de coeficientes excluindo o termo constante, e portanto é igual ao número *i* de variáveis independentes. O número de graus de liberdade dos resíduos, f_{SSE} , é obtido por subtração ao número de graus de liberdade total do número de graus de liberdade da regressão, o que equivale à diferença entre o número de pontos *n* e o número de termos no modelo incluindo a constante, ou seja, *p*.

$$f_{SST} = n - 1; \quad f_{SSR} = i; \quad p = i + 1; \quad f_{SSE} = (n - 1) - i = n - (i + 1) = n - p$$

As grandezas anteriormente definidas e os respectivos graus de liberdade permitem calcular as correspondentes variâncias associadas, tais como o erro quadrático médio, *MSE* (Mean Square Error), ou variância dos resíduos:

$$MSE = \frac{SSE}{f_{SSE}} = \frac{SSE}{n - p} \quad (\text{A.3.9})$$

e a média quadrática da regressão, *MSR* (Mean Square of Regression), ou variância da regressão:

$$MSR = \frac{SSR}{f_{SSR}} = \frac{SSR}{i} \quad (A.3.10)$$

O erro quadrático médio e a média quadrática da regressão permitem por sua vez determinar o parâmetro de Fisher-Snedecor:

$$F = \frac{SSR/f_{SSR}}{SSE/f_{SSE}} = \frac{SSR/i}{SSE/(n-1-i)} = \frac{MSR}{MSE} \quad (A.3.11)$$

que é importante na avaliação da significância do modelo e é passível de ser comparado com um valor F crítico (obtido por via da distribuição F), com i e $(n-1-i)$ graus de liberdade, para um determinado nível de confiança, α . Por outras palavras, a hipótese do modelo de regressão não ser significativo pode ser rejeitada a um nível α se $F > F_{crit}$ para $F_{\alpha, i, n-1-i}$. A estatística F é portanto o quociente entre as variabilidades explicada e não explicada em y e a regressão é significativa apenas quando a variabilidade explicada é alta, o que corresponde a um quociente F elevado. De uma forma geral usam-se os níveis confiança de 0.10, 0.05 e 0.01 para determinar os valores de F_{crit} .

O teste à significância do modelo é normalmente indicado numa tabela de análise de variâncias (ANOVA).

Tabela A.3.2: Tabela ANOVA.

Fonte de variação	Somatório Dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	Probabilidade, P^3
Modelo de Regressão	SSR	i	$MSR = \frac{SSR}{i}$	$\frac{MSR}{MSE}$	$= P(\text{de } F \leq F_{crit})$
Resíduos	SSE	$n - 1 - i$	$MSE = \frac{SSE}{(n-1-i)}$		
Total	SST	$n - 1$			

³ O valor de P mede a probabilidade (a um determinado nível de confiança) de o valor obtido de F ser menor ou igual a um valor F_{crit} . Na prática, $1-P$ afere se a regressão é estatisticamente relevante.

A.3.3.3. Parâmetros de significância dos coeficientes da regressão

O diagnóstico da significância do modelo de regressão nada diz sobre o significado dos coeficientes individuais, informação que é fundamental para a otimização do modelo. A adição ou subtração sucessiva de coeficientes (Forward Selection ou Backward Elimination) é feita por norma com base na significância individual de cada coeficiente.

O desvio padrão associado a cada parâmetros, s_{b_j} , é calculado a partir do elemento j na diagonal da matriz $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$, designado por C_{jj} .

$$s_{b_j} = \sqrt{MSE \times C_{jj}} \quad (\text{A.3.12})$$

A significância deste parâmetro s_{b_j} é determinada através da estatística t . O parâmetro t é por sua vez calculado de acordo com:

$$t = \frac{b_j}{\sqrt{MSE \times C_{jj}}} \quad (\text{A.3.13})$$

Similarmente ao teste F , compara-se o valor de t obtido com o valor t crítico (t_{crit}) para um determinado nível de confiança, α , e de graus de liberdade do desvio padrão, $n-1-i$. É necessário ter em conta unicamente se a tabela de referência da distribuição t é de dois lados, e neste caso o nível de significância é $\alpha/2$, ou de um lado, e neste caso o nível de significância é α .

A tabela seguinte resume os parâmetros normalmente listados para descrever os regressores.

Tabela 3: Tabela de análise à variância dos coeficientes.

Variável	Coefficiente	Desvio Padrão	Estatística t	Probabilidade P ⁴
x_j	b_j	$\sqrt{MSE \times [(X'X)^{-1}]_{jj}}$	$\frac{b_j}{\sqrt{MSE \times [(X'X)^{-1}]_{jj}}}$	$=P(\text{de } t \leq t_{\text{crit}})$

⁴ O valor de P mede a probabilidade (a um determinado nível de confiança) do valor obtido de t ser menor ou igual a um valor t_{crit} . Na prática $1-P$ afere se o coeficiente é estatisticamente relevante.

No contexto deste trabalho, os parâmetros ajustados foram mantidos como parâmetros explicativos da variabilidade em y , sempre que o seu nível de significância era $\geq 95\%$.

A.3.3.4. *Parâmetros de qualidade do modelo de regressão*

Um dos parâmetros mais utilizados, embora nem sempre de uma forma correcta, no diagnóstico da qualidade de uma regressão, é o coeficiente de correlação R , cuja análise deve ser feita com bastante cuidado.

O coeficiente de determinação ou coeficiente de determinação múltipla (no caso de uma regressão multiparamétrica), R^2 , é definido como:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (\text{A.3.14})$$

Este parâmetro varia entre 0 e 1 e pode ser interpretado como a fracção da variabilidade total (SST) explicada pelo modelo da regressão (SSR). Por vezes, $R^2 \times 100$ é mesmo denominado percentagem total de variabilidade explicada pelo modelo. R^2 pode ser também entendido com um indicador da proporção de variabilidade em torno da média das respostas observadas.

No entanto, e como se disse acima, é necessário um cuidado acrescido na análise deste parâmetro, uma vez que é sempre possível aumentar o seu valor adicionando mais um regressor à equação, o que não significa que o modelo passe a ter maior significado, mas apenas que SSR aumenta. Ou seja, no limite, um modelo pode ter um valor de R^2 muito próximo de 1, em consequência da adição sucessiva e artificial de regressores aos quais deixa de ser possível atribuir um significado físico-químico claro, situação que se designa por modelo sobreparametrizado.

Se for tomado em linha de conta na análise, o número de graus de liberdade (*i.e.*, o número de pontos experimentais e o número de parâmetros da regressão), pode ainda ser definido o coeficiente de determinação ajustado R^2_{ajust} . Enquanto o valor de R^2 aumenta com a adição de parâmetros, R^2_{ajust} , pode, aumentar ou não, dando indicação de que um novo parâmetro melhora ou, pelo contrário, sobreparametriza o modelo.

$$R_{\text{ajust.}}^2 = 1 - \frac{MSE}{SST/n-1} = 1 - \frac{SSE/(n-p)}{SST/(n-1)} = 1 - \frac{(n-1)}{(n-p)}(1-R^2) \quad (\text{A.3.15})$$

Quando se avalia o modelo de regressão, R^2 e $R_{\text{ajust.}}^2$ devem ter magnitude comparável: se diferirem substancialmente o modelo estará sobreparametrizado.

No que diz respeito ao ajuste, um dos parâmetros utilizados para avaliar a sua qualidade é o desvio padrão (standard error) da regressão:

$$s = \sqrt{MSE} \quad (\text{A.3.16})$$

Como é evidente, quanto menor for este valor melhor é o ajuste.

Outros dois parâmetros com um significado estatístico semelhante ao desvio padrão da regressão e que tal como este são medidas do ajuste entre valores previstos pela regressão e valores experimentais, são os chamados erro médio, AE , (Average Error) e erro absoluto médio, AAE (Absolute Average Error):

$$AE = \frac{\sum_{k=1}^n (y_k - \hat{y}_k)}{n} = \frac{\sum_k e_k}{n} \quad (\text{A.3.17})$$

$$AAE = \frac{\sum_{k=1}^n |y_k - \hat{y}_k|}{n} = \frac{\sum_k |e_k|}{n} \quad (\text{A.3.18})$$

Também no caso destes parâmetros, quanto menor for o seu valor, melhor é o ajuste.

A.3.3.5. Resíduos, resíduos Studentized e detecção de outliers em regressões

Numa regressão, a diferença entre um determinado valor, y_k , e a resposta prevista pelo modelo, \hat{y}_k , é, como se viu, denominada resíduo. Estes resíduos são também importantes na avaliação das regressões e a sua análise pode ser feita através de:

- a) representação gráfica da probabilidade normal dos resíduos;
- b) representação gráfica dos resíduos vs. respostas previstas;
- c) análise de *outliers* usando limites e valores de corte.

As regressões lineares baseiam-se, como se referiu, na distribuição normal dos resíduos. Este pressuposto pode ser verificado representando os resíduos individuais $e_1, e_2 \dots e_n$, ordenados por ordem crescente, em função da probabilidade cumulativa. Esta representação deve ser linear ou apresentar uma ligeira forma em S nos extremos. Uma forma em S pronunciada indicia a possibilidade de ocorrência de *outliers*.

É também útil representar os resíduos em função das respostas previstas. Se não houver correlação entre ambos, a representação deverá assemelhar-se a uma banda com uma variação em torno do valor esperado da média dos resíduos, ou seja, zero. Quando tal não sucede, significa que a variância não é constante e depende da resposta.

Quando se faz uma análise de resíduos é por vezes conveniente utilizar os **resíduos padrão**, d_k , obtidos a partir da divisão do resíduo pelo desvio padrão da regressão.

$$d_k = \frac{e_k}{\sqrt{MSE}} = \frac{e_k}{s} \quad (\text{A.3.19})$$

Este escalonamento dos resíduos em unidades de desvio padrão, pode ser utilizado para definir os valores limite para se considerar um dado ponto como um *outlier*. Um valor de corte de $d_k > 2$ é usualmente utilizado para identificar *outliers* de entre os resíduos padrão.

Para conjuntos de dados mais pequenos é mais apropriado utilizar os **resíduos Studentized**, obtidos dividindo o resíduo pelo seu desvio padrão. Neste cálculo é utilizada a diagonal do elemento k da matriz “chapéu” h_{kk} :

$$r_k = \frac{e_k}{\sqrt{MSE(1-h_{kk})}} \quad (\text{A.3.20})$$

Dado que as variâncias dos resíduos de pontos remotos tende a ser pequena, os resíduos *Studentized* de pontos fora do centróide⁵ dos dados tornam-se maiores.

Esses pontos remotos podem afectar significativamente o ajuste em especial para conjuntos de dados pequenos e designam-se neste caso por pontos alavanca ou pontos influentes. É interessante fazer a regressão sem estes pontos e verificar se o novo modelo com $n-1$ pontos consegue prever a observação removida. Esta é a ideia por detrás do somatório do quadrado dos resíduos da previsão, PRESS (*predictive residual sum of squares*), também intitulados **resíduos suprimidos** ou *deleted residuals*, $e_{(k)}$:

$$e_{(k)} = \frac{e_k}{(1 - h_{kk})} \quad (\text{A.3.21})$$

Um outro tipo de resíduos baseado nos resíduos PRESS e denominados **resíduos *Studentized* externos** ou *externally Studentized residuals*, t_k , é também utilizado para detectar *outliers* e pontos influentes. t_k é calculado de acordo com a variância $s_{(k)}^2$ obtida quando se ajustam os dados sem o respectivo ponto.

$$s_{(k)}^2 = \frac{[(n-p)MSE - e_k^2/(1-h_{kk})]}{n-p-1} \quad (\text{A.3.22})$$

$$t_k = \frac{e_k}{\sqrt{s_{(k)}^2(1-h_{kk})}} \quad (\text{A.3.23})$$

Outra medida estatística para avaliar a influência de pontos, suspeitos no resultado de uma regressão é a **distância de Cook**, distância quadrática entre a resposta estimada para um determinado ponto e baseada no conjunto total de pontos e a resposta obtida retirando o referido ponto.

$$D_k = \frac{r_k^2}{i} \frac{h_k}{(1-h_{kk})} \quad (\text{A.3.24})$$

⁵ Centróide é o ponto no interior duma forma geométrica que define o seu centro geométrico.

em que i é o número de parâmetros ajustados no modelo. Pontos com $D_k > 4/(n-i-1)$ são normalmente considerados *outliers*.

Outro parâmetro estatístico definido para detectar a influência de uma observação suspeita na resposta ajustada ou prevista, é o **parâmetro DFFITS** (*difference in fits*):

$$\text{DFFITS}_k = \left(\frac{h_k}{(1-h_{kk})} \right)^{1/2} t_k \quad (\text{A.3.25})$$

Um valor de corte usado frequentemente para considerar um ponto como *outlier* é $2\sqrt{i/n}$. Pontos com valores de DFFITS altos, maiores que $2\sqrt{i/n}$, têm um efeito significativo nos valores ajustados.

A.3.3.6. Multicolinearidade

As variáveis independentes num modelo de regressão devem ser o mais possível ortogonais, ou seja, não deve existir uma relação linear entre as mesmas, sob pena de ocorrer um problema de multicolinearidade que afecta as estimativas da regressão pelo método dos mínimos quadrados, tornando-as instáveis devido ao aumento das variâncias dos coeficientes e tornando o modelo inadequado como modelo de regressão.

O teste mais simples para avaliar a existência de multicolinearidade é a construção da matriz de intercorrelação entre parâmetros. Matricialmente isto é feito verificando a matriz diagonal $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ em que a diagonal r_{ij} contém os valores da correlação entre os regressores x_i e x_j .

Analiticamente podem calcular-se os coeficientes de determinação simples entre duas variáveis x e y através da relação:

$$r_{x,y}^2 = \frac{\left(\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \right)^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \times \sum_i (y_i - \bar{y})^2} = \frac{s_{x,y}^2}{s_{xx} \times s_{yy}} = \frac{b^2 \times s_{xx}}{s_{yy}} \quad (\text{A.3.26})$$

em que b é o coeficiente angular da regressão linear simples. Considera-se que dois parâmetros estão intercorrelacionados se $r_{x,y}^2 > 0.5$.

A.3.3.7. Validação do modelo de regressão – teste Q^2

Para além da identificação e exclusão de possíveis *outliers* e/ou pontos influentes, da avaliação da significância estatística da regressão e dos coeficientes das variáveis independentes, a avaliação final da robustez do modelo e da sua capacidade preditiva não fica completa sem recorrer a procedimentos de validação adequados.

No caso da validação interna do modelo de regressão, uma das técnicas de validação mais usada é a validação cruzada, com o recurso ao teste Q^2 . Este parâmetro é determinado utilizando os valores observados (y_k), os valores estimados (ou previstos) pelo modelo (\hat{y}_k) e os valores médios do conjunto de observações (\bar{y}), segundo a relação A.2.37:

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^n (y_k - \hat{y}_k)^2}{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (\text{A.3.27})$$

Existem duas abordagens ao teste Q^2 : a *Leave-Many-Out* (LMO) e a *Leave-One-Out* (LOO).

Na abordagem de *Leave-Many-Out* (deixar vários de fora), o conjunto de observações é dividido em diversos sub-conjuntos de dimensões aproximadas. Em seguida procede-se sucessivamente à remoção de cada um dos sub-conjuntos, sendo realizado um novo ajuste com os restantes e uma previsão dos valores que ficaram de fora através desse novo ajuste. Determina-se assim para cada caso um valor de Q^2 e por fim um valor de Q^2_{LMO} médio que deve ser o mais alto possível para que o modelo possa ser considerado robusto.

A abordagem do *Leave-One-Out* (deixar um de fora) é semelhante à anterior, com a diferença de que em vez de ser retirado um grupo de observações é removida, sucessivamente, uma única observação determinando-se de novo vários Q^2 e o valor médio de Q^2_{LOO} deve também ser tão elevado quanto possível.

Em estudos em que existe um elevado número de observações é ainda possível, e recomendável, dividir o conjunto inicial de pontos em dois conjuntos de igual variabilidade, quer na variável dependente quer nas independentes: um conjunto de treino (*training set*) e um conjunto de teste (*test set*). O conjunto de treino é usado para estabelecer a equação modelo e o conjunto de teste, independente do primeiro, é utilizado para testar o modelo, possibilitando assim uma validação externa e portanto uma avaliação da verdadeira capacidade preditiva do modelo.

Esta validação externa pode ser realizada de modo semelhante à validação cruzada interna, embora a expressão para o cálculo de Q seja ligeiramente diferente:

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{teste} (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{teste} (y_i - \bar{y}_{treino})^2} \quad (\text{A.3.28})$$

y_i são os valores de y observados para o conjunto de teste, \hat{y}_k os valores estimados para as observações do conjunto de teste com base no modelo anteriormente estabelecido e \bar{y}_{treino} o valor médio da variável y para o conjunto de observações do conjunto de treino.

A.3.3.8. Metodologia para a construção de equações modelo

Tendo em conta o que foi anteriormente apresentado e discutido, é fácil perceber que o estabelecimento de uma regressão multiparamétrica tem de envolver uma metodologia segura de forma a garantir que se desenvolve um modelo robusto do ponto de vista estatístico (e físico-químico) e com boa capacidade preditiva. No contexto deste trabalho pode dividir-se esta metodologia em 3 etapas principais:

1^a – Análise e preparação dos dados (por forma a garantir a sua de homogeneidade, representatividade e assegurar que os dados estão normalizados). Este procedimento envolve ainda a eliminação de pontos experimentais anómalos, *i.e.*, pontos que se encontram fora do padrão de distribuição dos restantes. Esta identificação pode ser feita com base em testes estatísticos puros como o critério de Peirce, utilizado neste trabalho para a rejeição de valores díspares para o cálculo de médias, ou utilizando métodos gráficos como histogramas, gráficos de dispersão (*scattering plots*), *etc.* A análise de dados passa também pela avaliação prévia da existência de intercorrelações entre os descritores a usar no modelo de regressão que devem ser “resolvidas” antes de iniciar o processo de construção do modelo.

2^a - Construção de um pré-modelo

3^a - Validação do pré-modelo

A validação do pré-modelo é de importância fundamental e podemos dividi-la em três níveis:

a) Detecção de *outliers*

A detecção de *outliers* após o ajuste é feita recorrendo ao conjunto de métodos gráficos ou analíticos já referenciados. Os métodos gráficos incluem representações de y_k vs. \hat{y}_k , de resíduos vs. número de ordem (ou de resíduos vs. y) e ainda gráficos de probabilidade normal de resíduos. Entre os métodos analíticos destacam-se a análise da magnitude dos resíduos quer sejam simples, suprimidos, *Studentized* ou outros. Nos métodos analíticos inclui-se também o cálculo de parâmetros como a distância de Cook ou o parâmetro DFFITS.

b) Validação interna

A validação interna pressupõe na maior parte dos casos a divisão do conjunto total de observações em dois conjuntos com variabilidade similar: o conjunto de treino e o conjunto de teste.

O conjunto de treino serve para construir a equação modelo que é submetida a uma verificação da adequação a um modelo linear que se assume como estando subjacente à relação entre a variável dependente e as variáveis independentes, o que é feito através de uma análise de resíduos. Esta verificação de conformidade implica que os resíduos tenham uma distribuição aleatória, uma média nula e uma variância constante. A não verificação destas condições implica a construção de um novo modelo, quer seja por escolha de outros descritores, por transformação de variáveis ou mesmo por utilização de funções não lineares.

O conjunto de treino é submetido também a um conjunto de testes estatísticos clássicos, nomeadamente à avaliação dos seguintes parâmetros:

- coeficiente de determinação ($R^2 > 0.6$)
- desvio padrão do ajuste ($s < |y_{k(\text{Max})} - y_{k(\text{Min})}|$)
- teste *F* (Fisher-Snedecor) ($> 95\%$)
- teste *t* de *Student* aos coeficientes ($> 95\%$)
- intercorrelação entre descritores ($r < 0.5$)
- coeficientes de determinação parciais ($r^2 > 0.6$)

Mas também a testes de validação cruzada:

- Q^2_{LMO} (*Leave-Many-Out*) > 0.6
- Q^2_{LOO} (*Leave-One-Out*) > 0.6

c) Validação Externa

A validação externa é feita usando os coeficientes do modelo estabelecido com base no conjunto de treino e as variáveis independentes, x_i , das observações do conjunto de teste e efectuando a previsão de \hat{y}_k para o conjunto de teste. Uma análise simples para avaliar o poder preditivo do modelo pode ser realizada representando graficamente os valores de y_k vs. \hat{y}_k para o conjunto de teste.

Para este mesmo conjunto de teste são calculados os parâmetros estatísticos clássicos, a saber: R^2 , s , F , t e ainda o parâmetro R^2_0 (R^2_0 é o coeficiente de determinação da regressão para o conjunto de teste que passa pela origem). É também realizado um teste de validação cruzada externa, Q^2_{ext} e são calculados os valores de AE e AAE , conforme descrito anteriormente.

Neste caso os valores de referência para considerar que o modelo tem uma boa capacidade preditiva são:

- $R^2 > 0.6$
- $0.85 < m < 1.15$ (m - declive da recta de y_k vs \hat{y}_k para o conjunto de teste)
- $Q^2_{ext} > 0.5$
- $\frac{R^2 - R^2_0}{R^2} < 0.1$
- AE e AAE tendencialmente baixos

A.3.4. Métodos iterativos

Para além dos métodos de regressão multilinear foram utilizados métodos iterativos no caso de funções não lineares como as usadas nos modelos de solvatação preferencial. A formulação matemática destes métodos está claramente para além do âmbito deste trabalho mas é interessante perceber o seu fundamento.

O termo método iterativo refere-se a um conjunto vasto de técnicas que usam sucessivas aproximações para obter soluções mais precisas para um sistema linear ou não linear. O ritmo a que o método iterativo converge para uma solução depende grandemente da matriz de valores iniciais e das eventuais restrições impostas. Para

além disso, e porque um simples processo de tentativa e erro seria demasiado moroso (especialmente quando existem demasiadas variáveis e restrições), os algoritmos destes métodos analisam as respostas e a sua variação conforme os *inputs* seleccionados.

No caso do *software* utilizado neste trabalho, o *add-in* Solver® do programa Microsoft Excel®, utiliza-se um algoritmo denominado Gradiente Reduzido Generalizado (GRG2) desenvolvido por Leon Lasdon e Allan Waren, para o caso de sistemas não lineares como os que foram utilizados nos métodos iterativos apresentados. A resolução deste algoritmo envolve o ajuste de valores, com imposição inicial ou não de restrições e um valor para o qual a função converge e que depende evidentemente dos valores ajustados. Por cada valor ajustável, calcula-se uma derivada parcial, e medindo o ritmo de variação em relação a cada *input*, é possível calcular um conjunto de derivadas parciais tendentes para zero que formam o vector gradiente da função objectivo. As derivadas ou gradientes são fundamentais nos métodos iterativos, pois fornecem indicações sobre a forma de ajustar cada um dos valores.

O problema dos métodos iterativos é a possibilidade de existência de pontos óptimos, locais, onde as derivadas parciais do valor de optimização também são zero. O gráfico da função de optimização nestes casos terá muitos picos e vales com alturas e depressões diferentes. Quando se inicia a iteração com determinados valores de partida o algoritmo converge para um determinado pico ou vale próximo do ponto de partida, mas o programa não tem forma de reconhecer se se trata do pico (ou vale) mais alto (ou mais baixo) *i.e.*, se se trata da verdadeira solução. A única forma de ultrapassar este aspecto passa sempre por aplicar algum conhecimento externo ao problema, quer seja por estimativa, quer por nova experimentação, ou em alternativa por poder iniciar-se o algoritmo de ajuste com valores iniciais muito diferentes em várias corridas para verificar se o sistema converge para um máximo (ou mínimo) absoluto.

Yan, X., Su X. G., *Linear Regression Analysis: Theory and Computing.*, World Scientific: Singapura, 2009.

Billo, E. J., *Excel for Chemists : a Comprehensive Guide*, Wiley-VCH: New York, 1997.

Steppan, D., Werner, J., Yeater, B., *Essential Regression and Essential Experimental Design*, 1998, disponível em: <http://www.jowerner.homepage.t-online.de/download.htm>

Massart, D. L., Vandeginste, B. M. G., Deming, S. N., Michotte, Y., Kaufman, L., *Chemometrics: A Textbook*, Elsevier: Amsterdão, 1988.

Índice de Tabelas

Tabela I.1: Classificação molecular de solventes.	7
Tabela I.2: Resumo dos trabalhos publicados sobre as propriedades físicas das misturas estudadas no âmbito desta tese.	10
Tabela I.3: Estudos de estruturação na formamida.	20
Tabela I.4: Parâmetros de estruturação dos solventes utilizados.	31
Tabela II.1: Escalas de polaridade de solvente mais usadas.	44
Tabela II.2: Propriedades e equações usadas para a determinação de β .	60
Tabela II.3: Propriedades e equações usadas para a determinação de α .	63
Tabela II.4: Relações entre escalas solvatocrômicas determinadas por Marcus.	67
Tabela II.5: Estudos solvatocrômicos já realizados nas misturas analisadas neste trabalho.	70
Tabela III.1: Tabela resumo de alguns modelos de solvatação preferencial para misturas binárias.	88
Tabela V.1: Correlações multiparamétricas do tipo: $A = A_0 + b B + c C + d D + e E + f F + g G$	160
Tabela VI.1: Características dos reagentes	179
Tabela VI.2: Misturas binárias preparadas e respectivas fracções molares.	181
Tabela VI.3: Misturas binárias com formamida e respectivas fracções molares.	181
Tabela VI.4: Misturas ternárias preparadas e respectivas fracções molares.	182
Tabela VI.5: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.00 °C.	187
Tabela VI.6: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/1-Propanol à temperatura de 25.00 °C.	187
Tabela VI.7: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Acetonitrilo/1-Propanol à temperatura de 25.00 °C	188
Tabela VI.8: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Formamida à temperatura de 25.00 °C.	188
Tabela VI.9: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Acetonitrilo/Formamida à temperatura de 25.00°C.	189
Tabela VI.10: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo à temperatura de 25.00 °C.	189
Tabela VI.11: Densidade média e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo à temperatura de 25.00 °C.	190
Tabela VI.12: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Acetonitrilo para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	194
Tabela VI.13: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/1-Propanol para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	194
Tabela VI.14: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Acetonitrilo/1-Propanol para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	195
Tabela VI.15: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Formamida para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	195
Tabela VI.16: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Acetonitrilo/Formamida para a temperatura de 25.0 °C.	196
Tabela VI.17: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	196

Tabela VI.18: Índice de refração médio e desvio padrão associado para a mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo para a temperatura de 25.0 °C.	197
Tabela VI.19: Valores de absorvância correspondentes às bandas características do dicromato de potássio em ácido perclórico 0.001M nas concentrações indicadas.	198
Tabela VI.20: Esquema de utilização dos espectrofotômetros durante o trabalho experimental.	201
Tabela VI.21: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína(30) na mistura Metanol/Acetonitrilo para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	203
Tabela VI.22: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/Acetonitrilo para a temperatura de 25.0 °C.	204
Tabela VI.23: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/Acetonitrilo para a temperatura de 25.0 °C.	204
Tabela VI.24: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína(30) na mistura Metanol/1-Propanol para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	205
Tabela VI.25: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/1-Propanol para a temperatura de 25.0 °C.	205
Tabela VI.26: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/1-Propanol para a temperatura de 25.0 °C.	206
Tabela VI.27: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína(30) na mistura Acetonitrilo/1-Propanol para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	206
Tabela VI.28: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Acetonitrilo/1-Propanol para a temperatura de 25.0 °C.	207
Tabela VI.29: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina na mistura Acetonitrilo/1-Propanol para a temperatura de 25.0 °C.	207
Tabela VI.30: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína(30) na mistura Metanol/Formamida para a temperatura de 25.0 °C.	208
Tabela VI.31: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/Formamida para a temperatura de 25.0 °C.	208
Tabela VI.32: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/Formamida para a temperatura de 25.0 °C.	208
Tabela VI.33: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína(30) na mistura Acetonitrilo/Formamida para a temperatura de 25.0°C.	209
Tabela VI.34: Comprimentos de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Acetonitrilo/Formamida para a temperatura de 25.0 °C.	209
Tabela VI.35: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina na mistura Acetonitrilo/Formamida para a temperatura de 25.0 °C.	209

Tabela VI.36: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína(30) na mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo para as temperaturas de 25.0 °C e 50.0 °C.	210
Tabela VI.37: Comprimentos de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo para a temperatura de 25.0 °C.	211
Tabela VI.38: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo para a temperatura de 25.0 °C.	212
Tabela VI.39: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para a betaína(30) na mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo para a temperatura de 25.0 °C.	213
Tabela VI.40: Comprimentos de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol na mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo para a temperatura de 25.0 °C.	214
Tabela VI.41: Comprimento de onda médio e desvio padrão associado para as sondas 4-nitroanisole e <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina na mistura Metanol/Formamida/ Acetonitrilo para a temperatura de 25.0 °C.	215
Tabela VI.42: Constantes de velocidade da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano(<i>t</i> -BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Acetonitrilo e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	235
Tabela VI.43: Constantes de velocidade da solvólise do 2-iodo-2-metilpropano (<i>t</i> -BuI) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Acetonitrilo e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	235
Tabela VI.44: Constantes de velocidade da solvólise do 3-bromo-3-etilpentano (3-Br-3-EtPe) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Acetonitrilo e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	236
Tabela VI.45: Constantes de velocidade da solvólise do 3-iodo-3-etilpentano (3-I-3EtPe) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Acetonitrilo e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	236
Tabela VI.46: Constantes de velocidade da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (<i>t</i> -BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	237
Tabela VI.47: Constantes de velocidade da solvólise do 2-iodo-2-metilpropano (<i>t</i> -BuI) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	237
Tabela VI.48: Constantes de velocidade da solvólise do 3-bromo-3-etilpentano (3-Br-3-EtPe) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	238

Tabela VI.49: Constantes de velocidade da solvólise do 3-iodo-3-etilpentano (3-I-3-EtPe) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	238
Tabela VI.50: Constantes de velocidade da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (<i>t</i> -BuBr) a 25.00 °C para a mistura Acetonitrilo/1-Propanol e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	239
Tabela VI.51: Constantes de velocidade da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (<i>t</i> -BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Formamida e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	239
Tabela VI.52: Constantes de velocidade da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (<i>t</i> -BuBr) a 25.00 °C para a mistura Acetonitrilo/Formamida e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	240
Tabela VI.53: Constantes de velocidade da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (<i>t</i> -BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/1-Propanol/Acetonitrilo e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	240
Tabela VI.54: Constantes de velocidade da solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (<i>t</i> -BuBr) a 25.00 °C para a mistura Metanol/Formamida/Acetonitrilo e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo, logaritmos das constantes de velocidade e desvios padrão associados.	241
Tabela VII.1: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os índices de refração de excesso das misturas binárias estudadas, a 25.0 °C.	251
Tabela VII.2: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os índices de refração de excesso das misturas binárias estudadas, a 50.0 °C.	252
Tabela VII.3: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os índices de refração de excesso das três misturas ternárias estudadas.	256
Tabela VII.4: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os volumes molares de excesso das misturas binárias, a 25.0 °C.	262
Tabela VII.5: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para os volumes molares de excesso das misturas ternárias, a 25.0 °C.	262
Tabela VII.6: Volumes molares a diluição infinita de cada um dos componentes em cada uma das misturas binárias, obtidos por via dos volumes molares parciais \bar{v}^∞ e dos volumes molares aparentes v_i^∞ e respectivos desvios em relação aos volumes molares dos componentes puros (entre parêntesis).	279
Tabela VII.7: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para a pressão interna de excesso a 25.0 °C para as misturas binárias estudadas.	286
Tabela VII.8: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para a densidade de energia coesiva de excesso a 25.0 °C para as misturas binárias estudadas.	292

Tabela VII.9: Parâmetros de ajuste da melhor equação polinomial para a densidade de energia coesiva de excesso a 25.0 °C para as misturas ternárias.	294
Tabela VII.10: Parâmetros de ajuste para a 4-nitroanilina a 25.0 °C.	305
Tabela VII.11: Parâmetros de ajuste para o 4-nitroanisole a 25.0 °C.	307
Tabela VII.12: Parâmetros de ajuste para a <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C.	310
Tabela VII.13: Parâmetros de ajuste para o 4-nitrofenol a 25.0 °C.	311
Tabela VII.14: Parâmetros de ajuste para a betaína (30) a 25.0 °C.	314
Tabela VII.15: Parâmetros de ajuste para a betaina (30) a 50.0 °C.	317
Tabela VII.16: Parâmetros de ajuste para a 4-nitroanilina com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	326
Tabela VII.17: Parâmetros de ajuste para a 4-nitroanilina sem os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	327
Tabela VII.18: Parâmetros de ajuste para o 4-nitroanisole com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	330
Tabela VII.19: Parâmetros de ajuste para o 4-nitroanisole sem os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	330
Tabela VII.20: Parâmetros de ajuste para a <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	333
Tabela VII.21: Parâmetros de ajuste para a <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina sem os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	333
Tabela VII.22: Parâmetros de ajuste para o 4-nitrofenol com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	336
Tabela VII.23: Parâmetros de ajuste para o 4-nitrofenol sem os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	336
Tabela VII.24: Parâmetros de ajuste para a betaina (30) com os termos relativos à contribuição ternária, a 25.0 °C.	339
Tabela VII.25: Parâmetros de ajuste para a betaina (30) com os termos relativos à contribuição ternária, a 50.0 °C.	342
Tabela VII.26: Parâmetros de ajuste para a betaina (30) sem os termos relativos à contribuição ternária, a 50.0 °C.	342
Tabela VII.27: Comparação dos parâmetros determinados com base nas misturas estudadas e os valores publicados, para os solventes puros.	360
Tabela VII.28: Matrizes de intercorrelação entre os parâmetros da equação TAKA nas várias misturas estudadas.	366
Tabela VII.29: Intervalos de variação dos parâmetros da equação TAKA nas várias misturas estudadas.	367
Tabela VII.30: Matriz de intercorrelação entre os parâmetros da equação TAKA para as 115 fracções molares estudadas.	369
Tabela VII.31: Matriz de intercorrelação entre os parâmetros da equação TAKA para as 77 fracções molares seleccionadas.	369
Tabela VII.32: Comparação dos coeficientes da equação TAKA obtidos para o <i>t</i> -BuBr em misturas e em solventes puros.	373
Tabela VII.33: Correlações de constantes de velocidade obtidas em solventes puros por outros autores, para os substratos estudados neste trabalho.	376
Tabela VII.34: Informação retirada dos parâmetros macroscópicos para as misturas estudadas.	381
Tabela VII.35: Informação retirada dos parâmetros de solvatação para as misturas estudadas.	384

Índice de Figuras

Figura I.1: Representação esquemática a 2D da estrutura tridimensional da água líquida	16
Figura I.2: Algumas das estruturas propostas para o metanol (A) Tetrâmero em cadeia, (B) tetrâmero em anel, (C) Hexâmero em anel.	18
Figura I.3: Modelos de estrutura do 1-propanol líquido na forma <i>cis</i> e <i>trans</i> . As linhas ponteadas representam as ligações por pontes de hidrogénio.	19
Figura I.4: Modelos de estrutura da formamida líquida: em cadeia (A), dímeros em anel (B) e uma mistura e cadeias e anéis (C)	21
Figura I.5: Representação esquemática do arranjo tridimensional das moléculas de acetonitrilo.	23
Figura II.1: Diagrama de energia de Gibbs para o equilíbrio $A \rightleftharpoons B$.	48
Figura II.2: Diagrama de energia de Gibbs para a reacção $R \rightarrow P$.	48
Figura II.3: Efeito da polaridade do solvente na energia de transição electrónica entre o estado fundamental e o estado excitado de um soluto dipolar	50
Figura II.4: Estrutura molecular e características particulares da betaína(30)	53
Figura II.5: Influência do solvente na banda de transferência de carga intramolecular da betaína(30)	54
Figura II.6: Escala E_T^N e posição de alguns solventes nesta escala adimensional	55
Figura II.7: Representação da betaína penta- <i>t</i> -butil substituída	55
Figura II.8: Molécula sonda tipo para indicadores de dipolaridade /polarizabilidade (a) estado fundamental, (b) estado excitado	56
Figura II.9: Representação do método de comparação solvatocrómica, ° - solventes sem interacções específicas, * - solvente com interacções específicas	61
Figura II.10: Transição electrónica da 4-nitroanilina	61
Figura II.11: Transição electrónica da merocianina de Brooker	64
Figura III.1: Diagrama relacionando as energias de solvatação, solução e rede cristalina.	82
Figura III.2: Modelos esquemáticos multizona para a solvatação. i) solvente pouco ordenado ii) solvente altamente ordenado.	84
Figura III.3: Modelo esquemático para a solvatação preferencial. A: solvente binário sem solvatação preferencial, B: solvatação preferencial por parte de um dos componentes da mistura binária ao soluto s.	86
Figura III.4: E_T vs. fracção molar (1) MeOH/THF e (2) H ₂ O/MeOH. Pormenor da determinação gráfica dos valores de y_1 .	91
Figura III.5: Diferentes tipos de interacções entre as sondas solvatocrómicas e os solventes traduzidas em perfis de energia de transição vs. fracção molar do componente mais polar: (a) – sem ligações de hidrogénio; (b) – essencialmente por ligações de hidrogénio; (c) e (d) – mistura de enriquecimento dieléctrico e ligações de hidrogénio.	96
Figura III.6: Modelos para a solvatação do Na ⁺ com n=4 (a) monodentada-monodentada (b) monodentada-bidentada (c) bidentada-bidentada.	102
Figura IV.1: Perfil reaccional, com o pormenor do estado energético relativo ao complexo activado (estado de transição) e respectivos níveis vibracionais.	130

Figura IV.2: Perfil energético de uma reacção em dois solventes diferentes A e B.	134
Figura IV.3: Esquema representando as funções de transferência entre dois “estados” diferentes.	135
Figura IV.4: Esquema mecanístico da etapa solvolítica em reacções de halogeneto de alquilo terciário.	137
Figura IV.5: Mecanismo de par iónico	137
Figura IV.6: Perfil energético para a ionização de RX em solventes menos (1) e mais (2) polares	139
Figura IV.7: Esquema dos estados de transição no caso de (A)-participação nucleofílica do solvente e (B)-solvatação nucleofílica	143
Figura VI.1: Densímetro utilizado, com as várias unidades e o banho de termostatização.	183
Figura VI.2: Representação esquemática da unidade de célula e dos seus elementos principais.	184
Figura VI.3: Pormenor do refractómetro.	191
Figura VI.4: Montagem experimental utilizada nas medidas de índice refracção	191
Figura VI.5: Imagem obtida da ocular do refractómetro: na zona superior, objectiva com a zona de separação claro/escuro; na zona inferior, as duas escalas referidas.	192
Figura VI.6: Espectrofotómetro Shimadzu e correspondente acessório de controlo de temperatura.	199
Figura VI.7: Espectrofotómetro Jasco-V-530 com módulo de termostatização.	200
Figura VI.8: Espectrofotómetro Thermo Unicam Nicolet Evolution 300.	201
Figura VI.9: Banho termostático, cabeça termostática, suporte e células condutimétricas.	219
Figura VI.10: Pormenor da célula, manga e invólucro de vidro.	220
Figura VI.11: Elementos de leitura: caixa de comutação (primeiro plano) e medidor LCR digital (em segundo plano).	221
Figura VI.12: Elementos de controlo, UPS (lado esquerdo) e computador/monitor e teclado (lado direito)	222
Figura VI.13: Montagem experimental utilizada na técnica condutimétrica.	223
Figura VI.14: Banho termostático Julabo do novo sistema condutimétrico.	225
Figura VI.15: Módulo de comutação da National Instruments.	227
Figura VI.16: Painel frontal do <i>software</i> de controlo.	228
Figura VI.17: Painel frontal do <i>software</i> de controlo, com o registo gráfico dos valores experimentais.	229
Figura VI.18: Fluxograma da rotina de selecção e escolha de dados para células (x – é a variável respeitante ao numero da célula).	230
Figura VI.19: Diagrama de blocos da rotina de selecção e escolha de dados para as células em ambiente LABVIEW.	230
Figura VI.20: Diagrama de blocos da rotina de leitura e escrita de dados condutâncias vs. tempo em ambiente LABVIEW.	231
Figura VI.21: Fluxograma da rotina de leitura e escrita de dados condutâncias vs. tempo (x – é a variável respeitante ao numero da célula).	232
Figura VI.22: Montagem experimental do novo sistema condutimétrico.	233
Figura VII.1: Variação do índice de refracção médio em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	246
Figura VII.2: Variação do índice de refracção médio em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 50.0 °C.	246

Figura VII.3: Variação do índice de refração médio em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	247
Figura VII.4: Variação do índice de refração médio em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 50.0 °C.	247
Figura VII.5: Variação do índice de refração médio em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	248
Figura VII.6: Variação do índice de refração de excesso em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	249
Figura VII.7: Variação do índice de refração de excesso em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias, a 50.0 °C.	250
Figura VII.8: Variação do índice de refração de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	255
Figura VII.9: Variação do índice de refração de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 50.0 °C.	255
Figura VII.10: Variação do índice de refração de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	256
Figura VII.11: Variação do volume molar em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	258
Figura VII.12: Variação do volume molar em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	259
Figura VII.13: Variação do volume molar em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	259
Figura VII.14: Variação do volume molar de excesso em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	260
Figura VII.15: Variação do volume molar de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	261
Figura VII.16: Variação do volume molar de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	261
Figura VII.17: Variação do volume molar parcial do MeOH em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	269
Figura VII.18: Variação do volume molar parcial do MeOH em função da fracção molar na mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	269
Figura VII.19: Variação do volume molar parcial do MeOH em função da fracção molar na mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	270
Figura VII.20: Variação do volume molar parcial do 1-PrOH em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.	271
Figura VII.21: Variação do volume molar parcial do 1-PrOH em função da fracção molar na mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	272

Figura VII.22: Variação do volume molar parcial do MeCN em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.	273
Figura VII.23: Variação do volume molar parcial do MeCN em função da fracção molar na mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	273
Figura VII.24: Variação do volume molar parcial do MeCN em função da fracção molar na mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	274
Figura VII.25: Variação do volume molar parcial da Formamida em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.	275
Figura VII.26: Variação do volume molar parcial da Formamida em função da fracção molar na mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	275
Figura VII.27: Variação do volume molar aparente do MeOH em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.	276
Figura VII.28: Variação do volume molar aparente do 1-PrOH em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.	277
Figura VII.29: Variação do volume molar aparente do MeCN em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.	277
Figura VII.30: Variação do volume molar aparente da Formamida em função da fracção molar do segundo componente nas várias misturas binárias, a 25.0 °C.	278
Figura VII.31: Variação da refração molar em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias, a 25.0 °C.	280
Figura VII.32: Variação da refração molar em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	281
Figura VII.33: Variação da refração molar em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	281
Figura VII.34: Variação da pressão interna em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	283
Figura VII.35: Variação da pressão interna em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	283
Figura VII.36: Variação da pressão interna em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN a 25.0 °C.	284
Figura VII.37: Variação da pressão interna de excesso em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	285
Figura VII.38: Variação da densidade de energia coesiva obtida com os volumes e entalpias de excesso face à obtida sem os volumes e entalpias de excesso.	287
Figura VII.39: Variação da densidade de energia coesiva obtida com os volumes de excesso face à obtida sem os volumes e entalpias de excesso.	287
Figura VII.40: Variação da densidade de energia coesiva em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	289
Figura VII.41: Variação da densidade de energia coesiva em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN a 25.0 °C.	289

Figura VII.42: Variação da densidade de energia coesiva em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN a 25.0 °C.	290
Figura VII.43: Variação da densidade de energia coesiva de excesso em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	291
Figura VII.44: Variação da densidade de energia coesiva de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	293
Figura VII.45: Variação da densidade de energia coesiva de excesso em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	293
Figura VII.46: Variação da densidade de energia coesiva com a pressão interna para a totalidade das misturas estudadas.	294
Figura VII.47: Variação da diferença entre a densidade de energia coesiva e a pressão interna em função da fracção molar do segundo componente das misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	295
Figura VII.48: Variação do volume livre em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	297
Figura VII.49: Volume livre em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	297
Figura VII.50: Parâmetro de solvatação preferencial do metanol em função da fracção molar do acetonitrilo para a mistura Metanol/Acetonitrilo a 25.0 °C, usando como sonda a 4-nitroanilina.	301
Figura VII.51: Variação do número de onda da 4-nitroanilina em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	304
Figura VII.52: Variação do número de onda do 4-nitroanisole em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	307
Figura VII.53: Variação do número de onda da <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	309
Figura VII.54: Variação do número de onda do 4-nitrofenol em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	311
Figura VII.55: Variação do número de onda da betaína (30) em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 °C.	314
Figura VII.56: Variação do número de onda da betaína (30) em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 50.0 °C.	317
Figura VII.57: Variação do número de onda da betaína (30) em função da fracção molar do segundo componente para as misturas binárias indicadas, a 25.0 e 50.0 °C – efeito da temperatura.	318
Figura VII.58: Variação do número de onda da 4-nitroanilina a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.	328
Figura VII.59: Variação do número de onda da 4-nitroanilina a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN.	329
Figura VII.60: Variação do número de onda da 4-nitroanisole a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.	331

Figura VII.61: Variação do número de onda da 4-nitroanilina a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN.	332
Figura VII.62: Variação do número de onda da <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.	334
Figura VII.63: Variação do número de onda da <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN.	335
Figura VII.64: Variação do número de onda do 4-nitrofenol a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.	338
Figura VII.65: Variação do número de onda da betaína (30) a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.	340
Figura VII.66: Variação do número de onda da betaína (30) a 25.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN.	341
Figura VII.67: Variação do número de onda da betaína (30) a 50.0 °C em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN.	343
Figura VII.68: Comparação entre os números de onda das sondas <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina e 4-nitroanilina, a 25.0 °C, para os solventes estudados no presente trabalho.	345
Figura VII.69: Comparação entre os números de onda das sondas 4-nitroanilina e 4-nitrofenol, a 25.0 °C, para os solventes estudados no presente trabalho.	346
Figura VII.70: Variação do parâmetro π^*_{OMe} em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.	348
Figura VII.71: Variação do parâmetro $\pi^*_{\text{NMe}_2}$ em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C..	348
Figura VII.72: Variação do parâmetro $\pi^*_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	350
Figura VII.73: Variação do parâmetro $\pi^*_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	350
Figura VII.74: Variação do parâmetro β_{OH} em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.	351
Figura VII.75: Variação do parâmetro β_{NH_2} em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.	352
Figura VII.76: Variação do parâmetro $\beta_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	354
Figura VII.77: Variação do parâmetro $\beta_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	354
Figura VII.78: Variação do parâmetro α_{OMe} em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.	355
Figura VII.79: Variação do parâmetro α_{NMe_2} em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias, a 25.0 °C.	356

Figura VII.80: Variação do parâmetro $\alpha_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.0 °C.	357
Figura VII.81: Variação do parâmetro $\alpha_{\text{médio}}$ em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.0 °C.	357
Figura VII.82: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise do <i>t</i> -BuBr em função da fracção molar do segundo componente para as várias misturas binárias estudadas, a 25.00 °C.	361
Figura VII.83: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise do <i>t</i> -BuBr em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/1-PrOH/MeCN, a 25.00 °C.	362
Figura VII.84: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise do <i>t</i> -BuBr em função da fracção molar para a mistura ternária MeOH/Formamida/MeCN, a 25.00 °C.	362
Figura VII.85: Comparação entre os valores do logaritmo da constante de velocidade calculada e experimental.	371
Figura VII.86: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise dos vários substratos na mistura binária metanol/1-propanol em função da fracção molar 1-propanol.	375
Figura VII.87: Variação do logaritmo da constante de velocidade da solvólise dos vários substratos na mistura binária metanol/acetonitrilo em função da fracção molar de acetonitrilo.	375
Figura VII.88: Comparação dos valores do logaritmo da constante de velocidade de <i>t</i> -BuBr obtidos experimentalmente com os valores determinados a partir dos coeficientes da tabela VII.33 (N = 115).	377
Figura VII.89: Comparação dos valores do logaritmo da constante de velocidade de <i>t</i> -BuI obtidos experimentalmente com os valores determinados a partir dos coeficientes da tabela VII.33 (N = 20).	377
Figura VII.90: Comparação dos valores do logaritmo da constante de velocidade de 3-Br-3-EtPe obtidos experimentalmente com os valores determinados a partir dos coeficientes da tabela VII.33 (N = 20).	377
Figura VII.91: Comparação dos valores do logaritmo da constante de velocidade de 3-I-3-EtPe obtidos experimentalmente com os valores determinados a partir dos coeficientes da tabela VII.33 (N = 20).	377
Figura VII.92: Interação formamida - 4-nitrofenol com transferência protónica.	379
Figura VII.93: Mecanismos de interação formamida – 4-nitrofenol.	380