



QFL1604 – Química Ambiental II

Parte II – Distribuição de Espécies no Meio Ambiente

Prof. Pedro Vidinha

pvidinha@iq.usp.br

Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

- *Interações moleculares;*
- *Exemplos de equilíbrios de partição;*
- *Princípios termodinâmicos envolvidos;*
- *Equilíbrio de pressão de vapor.*

Bibliografia básica:

- Capítulos 3 e 4 do livro “Environmental Organic Chemistry”, 2ª. Edição (Schwarzenbach et al.)

Caso prático 1.

Em uma piscina municipal de 25x2,50x1,30 é aquecida a 28 °C. Esta piscina encontra-se coberta por uma cobertura de vidro retangular de 30x16,5x2,5.

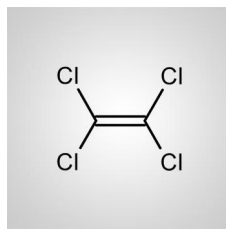
Durante uma operação de manutenção do piso foi utilizando um agente desengordurante contendo tetracloroetileno. Acidentalmente uma bombona 20 litros foi derrubada dentro da piscina

a) Qual a fração molar do tetracloroetileno na piscina e no ar que envolve a piscina?



IDEIAS PARA RESOLVER ISTO ?

T °C	P* (mmHg)
-20,6 s	1
13,8	10
40,1	40
61,3	100
100	400
120,8	760



T °C	C _w (sat)
0	0,24
20	0,225
80	0,2

MW	165,8 gmol ⁻¹
Densidade	1,62 gcm ⁻³
Tfusão	-19°C
Tebulição	120,8 °C

- a) Caso um peixe esteja nadando na piscina qual será a quantidade de tetracloroetileno que este irá acumular no seu tecido adiposo em resultado da exposição ao tetracloroetileno presente na água na piscina. Considere que não existem limitações difusionais entre a água e o tecido adiposo do peixe e considere que o sistema água-tecido adiposo atingiu o equilíbrio. Considere que a massa do peixe é igual a 5 Kg. $\text{Log } K_{ow} (\text{tetracloroetileno}) = 3,40$.



IDEIAS PARA RESOLVER ISTO ?

- a) Imagine que um coelho está dentro do recinto das piscinas. Qual a concentração de tetracloroetileno que poderá acumular no seu tecido adiposo. Considere a massa do coelho igual a 5Kg.
- a) Qual a diferença entre estes dois sistemas em termos de equilíbrio?
- a) Com base na informação toxicológica veja se é possível avaliar qual dos animais será mais afetado pela exposição ao composto. Atenção, nós falámos muito pouco deste tema nas aulas. O objetivo desta pergunta é que vocês sintam as dificuldades de avaliar estes sistemas e que sintam igualmente o impacto dos potenciais danos que um eventual derrame poderá produzir nas nossas vidas.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

[Up to Table of Contents](#)

TETRACHLOROETHYLENE:

IRRITATION DATA:

810 mg/24 hour(s) skin-rabbit severe; 500 mg/24 hour(s) skin-rabbit mild; 162 mg eyes-rabbit mild; 500 mg/24 hour(s) eyes-rabbit mild

TOXICITY DATA:

34200 mg/m³/8 hour(s) inhalation-rat LC₅₀; >10000 mg/kg skin-rabbit LD₅₀ (Dow); 2629 mg/kg oral-rat LD₅₀

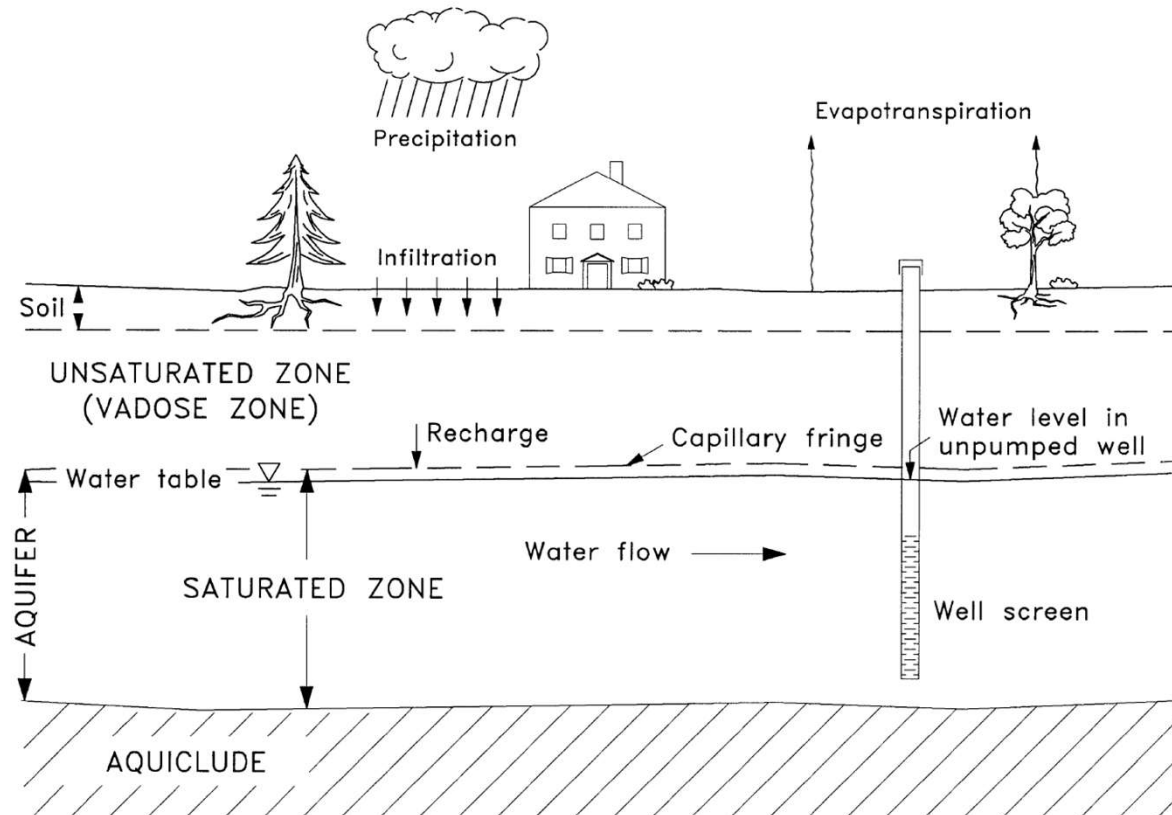
CARCINOGEN STATUS: NTP: Anticipated Human Carcinogen; IARC: Human Limited Evidence,

Health effects Effects *on experimental animals and in vitro test systems*

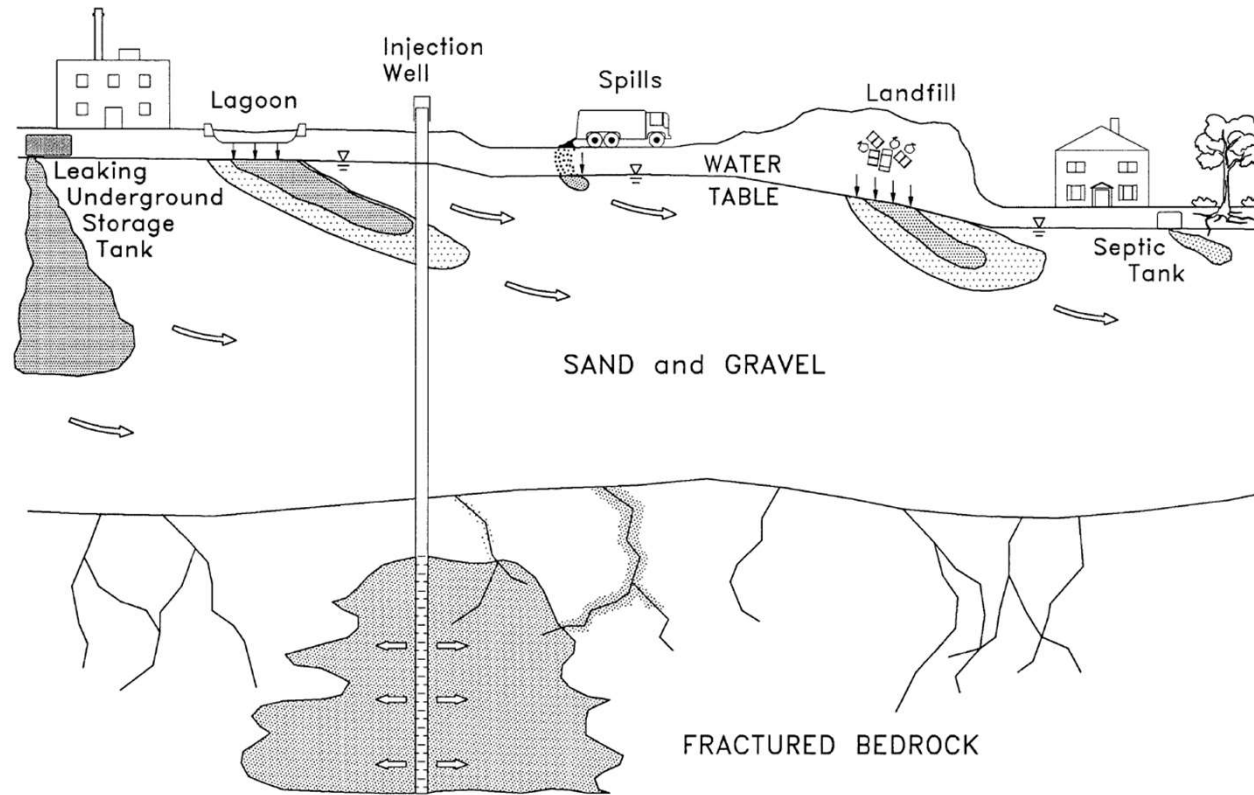
Toxicological effects *Tetrachloroethylene has a low acute inhalation toxicity (LC₅₀ in rodents, >16.6 mg/litre). Acute oral toxicity is also low (LD₅₀ in rodents, >3000 mg/kg bw) (5). The liver, kidneys, blood and central nervous system (CNS) are the target organs for systemic effects.* Hepatic effects occur at lower dose levels in mice than in rats.

Haematotoxicity was observed in an inhalation study in mice at test concentrations of 915 and 1830 mg/m³ (no other concentrations tested) in which the animals were exposed for 6 hours/day, 5 days/week for 7.5 or 11.5 weeks

Transporte Físico em Águas Subterrâneas



Transporte Físico em Águas Subterrâneas



Interações Intermoleculares

Interações moleculares

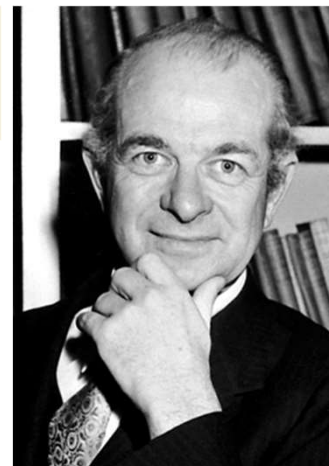
Forças de van der Waals
(não específicas)



Johannes D. VAN DER WAALS

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals_postcard.jpg

Ligação de Hidrogênio
(específicas)



Linus Carl Pauling

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1954/pauling_postcard.jpg



Fritz W. LONDON

<http://www.phy.duke.edu/sites/default/files/smlondon.jpg>



Peter J. W. DEBYE

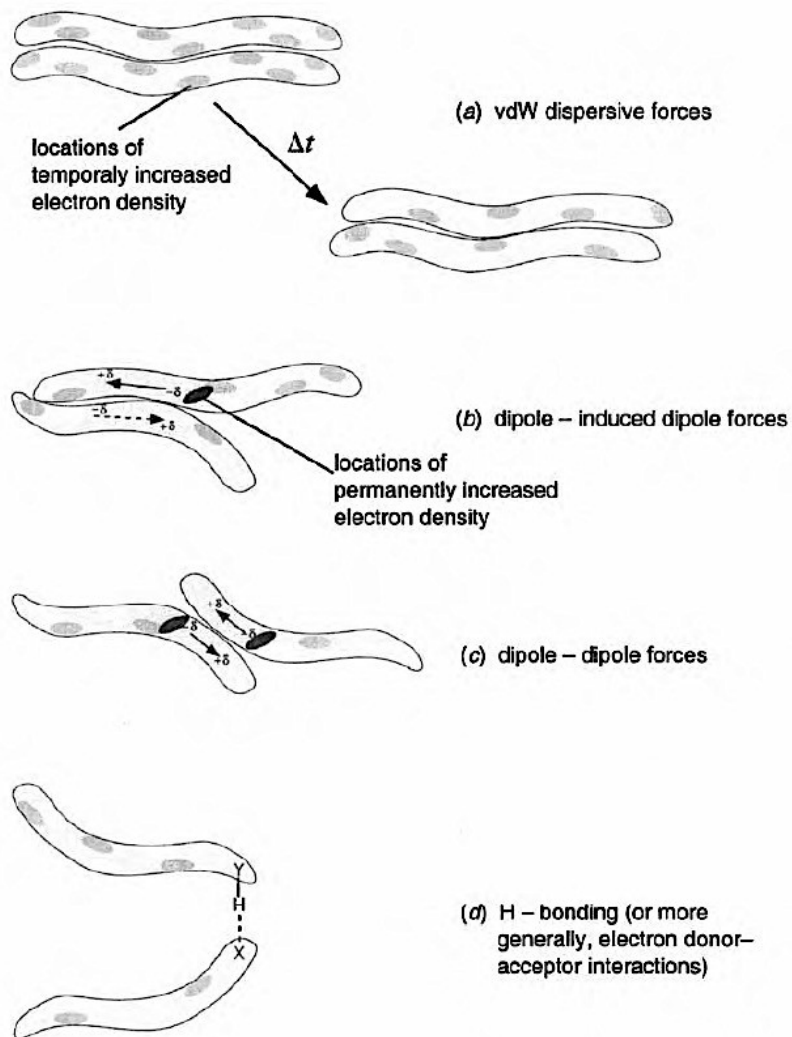
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1936/debye_postcard.jpg



Wilhelmus H. KEESOM

<http://resources.huygens.knaw.nl/bwn1880-2000/lemmata/bwn1/images/KEESOM.jpg>

Interações moleculares



Não-específicas (van der Waals)

Fracas e de curta distância

- *dipolo induzido x dipolo induzido* (London)
- *dipolo x dipolo induzido* (Debye)
- *dipolo x dipolo* (Keesom)

Específicas (ligação de H)

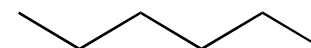
Fortes e “direcionadas”

- doador ou acceptor de H
(doador ou acceptor de e-)

Classificação compostos orgânicos: interações moleculares

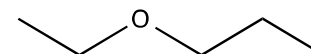
Não-específicas:
(van der Waals - vdW)

Apolares



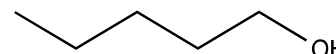
Específicas
só doador ou acceptor

Monopolares



Específicas
doador e acceptor

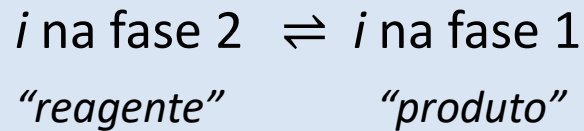
Bipolares



Equilíbrio de Partição

Introdução ao equilíbrio de partição

Partição pode ser pensada como uma “*reação*”:
“*ligações*” (interações) são quebradas e formadas no processo



No equilíbrio:

$$K_{i12} = \frac{[i]_1}{[i]_2} \quad \text{Onde } K_{i12} = \text{constante de equilíbrio de partição}$$

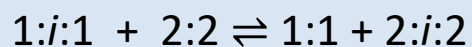
Energia livre de transferência:

$$K_{i12} = a \cdot e^{-\frac{\Delta_{12}G_i}{RT}} \quad \ln K_{i12} = -\frac{\Delta_{12}G_i}{RT} + \ln a$$

Exemplos de equilíbrios de partição

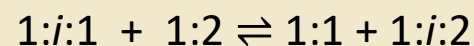
Absorção:

Fase 1 → Fase 2

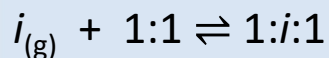


Adsorção:

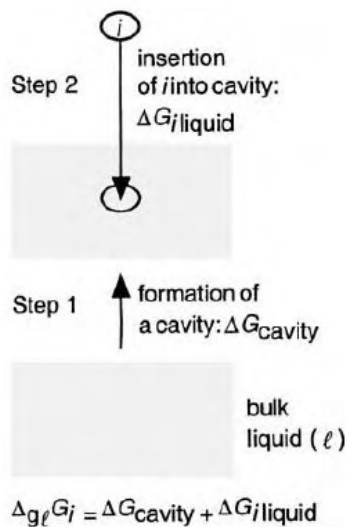
Fase 1 → Interface entre 1e 2



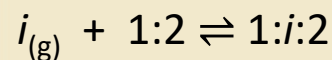
Absorção de i da fase gasosa por um líquido:



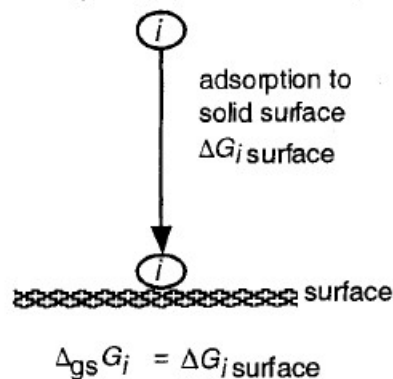
ideal gas (g) (no interactions)



Adsorção de i da fase gasosa na interface ar-sólido:



ideal gas (g) (no interactions)



i = espécie;

1 = fase 1

2 = fase 2

$:$ = "interação"

Absorção de i da fase gasosa por i na fase líquida

Pressão de vapor de líquido puro

$$K_{iaL} = \frac{[i]_1}{[i]_2} = \frac{C_{ia}^{sat}}{C_{iL}} \left(\frac{\text{mol.L}^{-1} \text{ar}}{\text{mol.L}^{-1} \text{Líquido}} \right) \quad K_{iaL} = \text{constante de equilíbrio de partição}$$

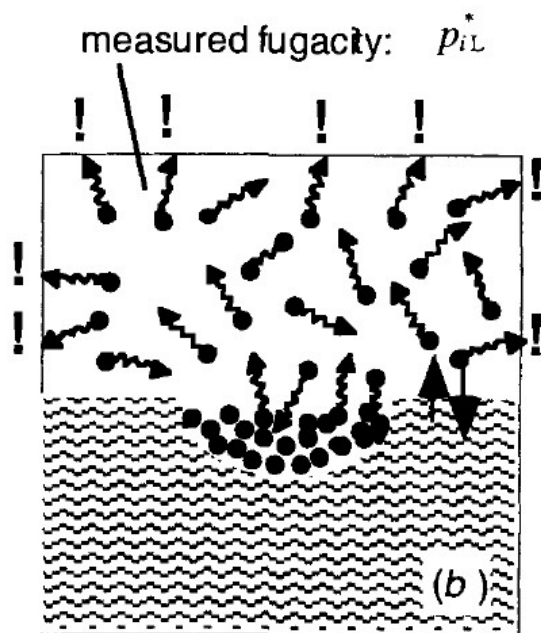
Mas como:

$$C_{iL} = \frac{\rho_{iL}}{M_i} \left(\frac{\text{g.L}^{-1}}{\text{g.mol}^{-1}} \right) \quad \text{e} \quad C_{ia}^{sat} = \frac{p_{iL}^*}{RT} \quad p_{iL}^* = \text{pressão de vapor saturado}$$

Então:

$$K_{iaL} = \frac{M_i}{\rho_{iL} \cdot RT} p_{iL}^*$$

Pressão de vapor



pure organic liquid i
(reference state)

$$\hat{f}_{iL} = \hat{f}_{ig} = p_{iL}^*$$

$$p_i^* = \text{pressão de parcial de } i$$

*Interessante quando estamos a pressões acima de **10 bar** já não podemos considerar uma situação de idealidade na fase gasosa, isto é, sem interações entre as moléculas que se encontram nessa fase*

Importante quando estudamos situações de equilíbrio o onde a fase gasosa está sob pressão

Pressão de vapor

- Se a **entalpia**, que reflete a **interação entre as moléculas no líquido** **vencer o termo da entropia**, (que é uma medida do grau de liberdade ganho quando a molécula vai da fase líquida para gasosa)
- Então a **energia livre resultante é positiva** e conseqüentemente as moléculas tem a tendência em permanecer em um **estado mais condensado** (líquido ou sólido)
- **Uma regra importante** para entender este conceito é a **regra de Gibbs** - que junta a contribuição **entalpia e entrópica** de uma substância

Esta regra diz-nos que o **número de graus de liberdade** é igual ao

número de componentes subtraído o número de fases.

Equilíbrio de fases

Josiah Willard Gibbs – Deduziu um a regra de fases que no estabelece uma relação geral entre a Graus de liberdade (F), o numero de componentes (C) e o número de fases em equilíbrio (F). Deste modo, para um qualquer sistema.

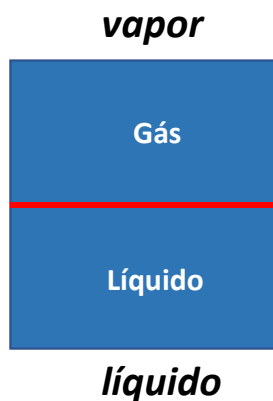
$$F=C-P+2$$

Propriedades extensivas – dependem da dimensão do sistema (volume e massa)

Propriedades intensivas – não dependem da dimensão do sistema

A **Regra de Gibbs** dá-nos quantas variáveis intensivas podemos definir no nosso sistema

Regra de fase – Regra de Gibbs



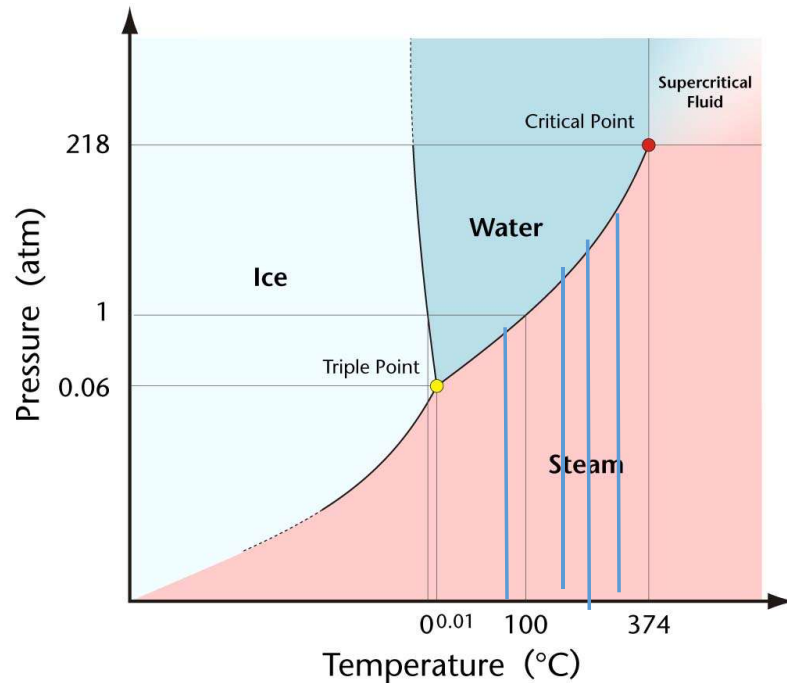
$$[H_2O] \text{ -- } F=C-P+2 \Leftrightarrow F=1-2+2=1$$

1 grau de liberdade.

*Apenas podemos **variar uma propriedade intensiva** do nosso sistema para definir uma posição de equilíbrio*

Para a pressão igual a 1 atm sabemos que para a água se deslocar para a fase gasosa teremos de definir estabelecer como 100°C

Equilíbrio de fases



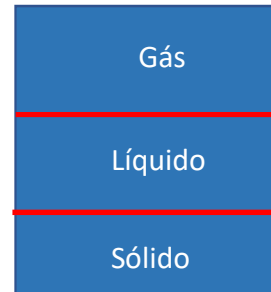
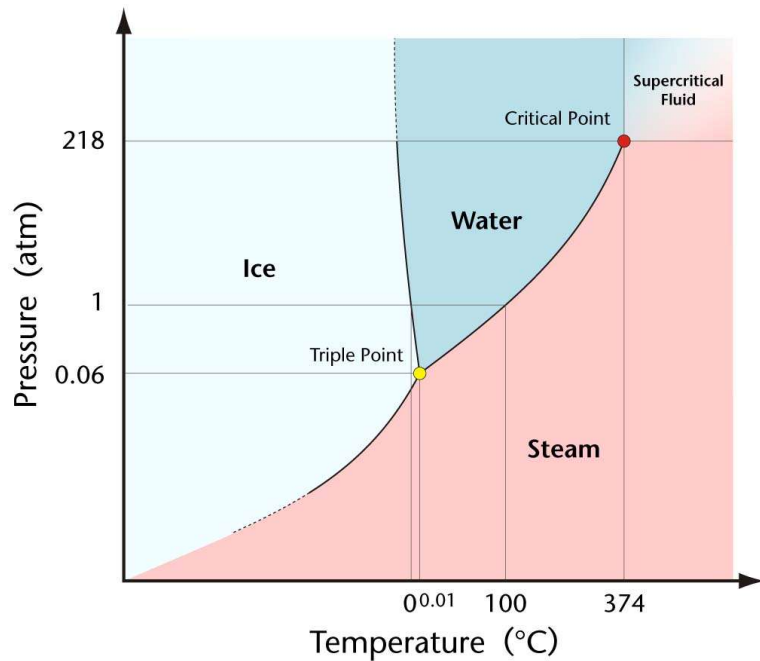
Se aumentar a temperatura a pressão também sobe

Qual é o ponto de ebulição da água?

Resposta: *A pergunta de volta é a que pressão estamos a falar?*

Pois temos um "infinito" número de possibilidades de pressão para a obter o ponto de ebulição da água

Equilíbrio de fases



$$[H_2O] \rightarrow F=C-P+2 \Leftrightarrow F=1-3+2=0$$

O que isto significa que o ponto triplo **não tem qualquer grau de liberdade.**

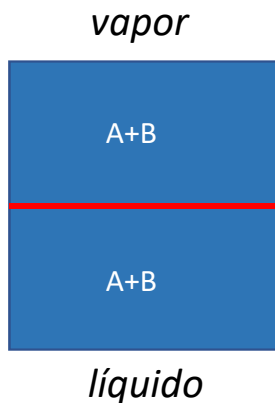
o ponto triplo é uma condição única que é definida a uma pressão e temperatura bastante precisas (um ponto). Para substancias puras.

273,16 K (0.01 °C) (6.11657 mbar; 0.00603659 atm)

Regra de fase – Regra de Gibbs

Se tivermos 2 componentes em um sistema líquido-gás.

$$H_2O - F = C - P + 2 \Leftrightarrow F = 2 - 2 + 2 = 2$$



Temos neste caso **2 graus de liberdade**, isto é, podemos usar tanto temperatura e pressão para fazer com que os componentes A e B possam alterar entre a fase de vapor e a fase líquida.

No fundo a regra de Gibbs diz-nos o número de propriedades intensivas que podem ser alteradas de uma forma independente num sistema em equilíbrio.

Equilíbrio de fases

A relação entre pressão e temperatura vem sob a forma de um **diagrama de fases**

Este diagrama permite **identificar relações** bastante interessantes entre **pressão e temperatura** como:

Ponto de fusão

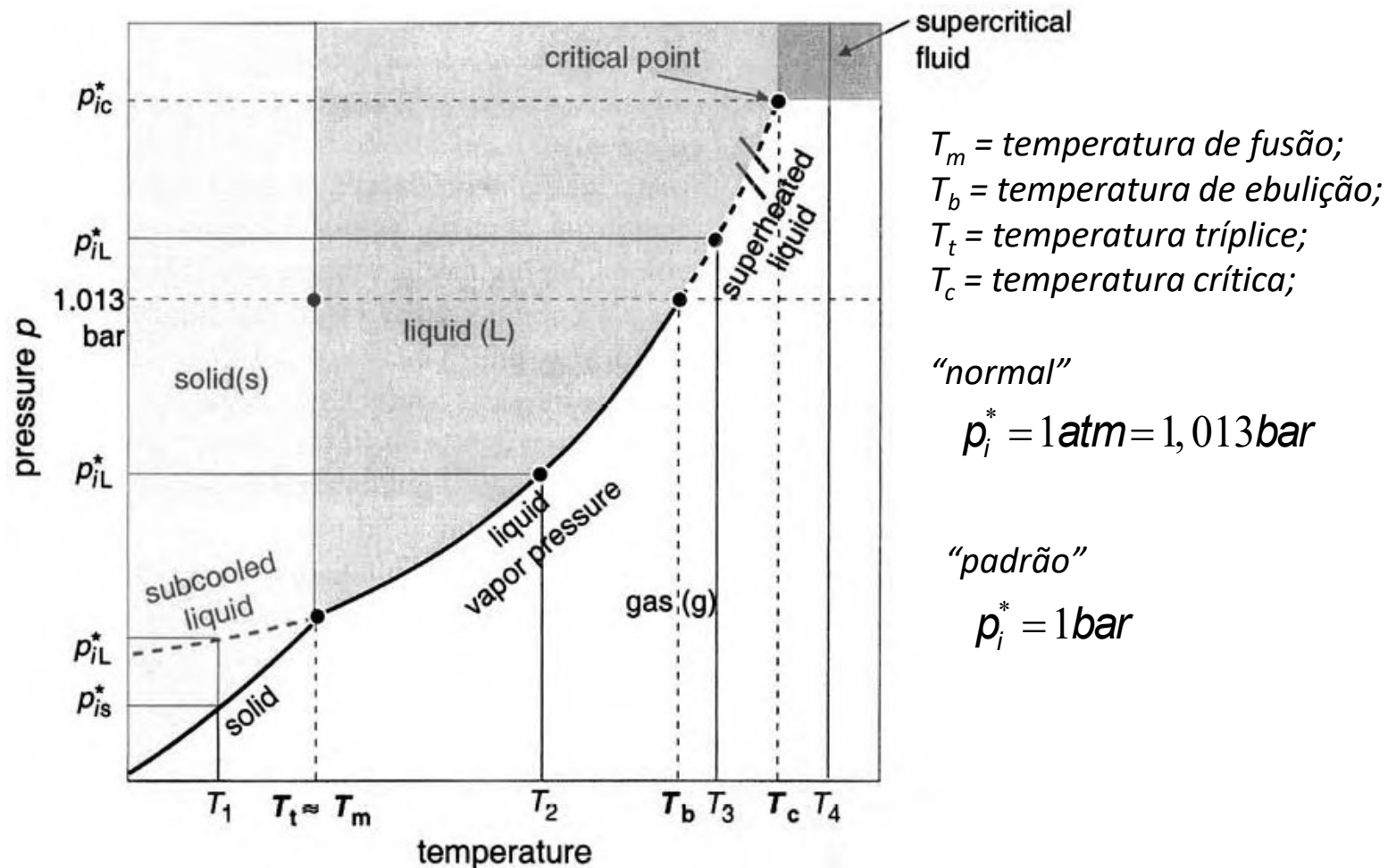
Ponto de ebulição

Ponto triplo

Ponto critico

consequentemente avaliar o **estado de agregação** da substancia

Diagrama de fase simplificado



pedro vidinha

Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

Pontos de fusão, ebulição e crítico

Table 4.1 Normal Melting Points (T_m), Normal Boiling Points (T_b), and Critical Points (T_c, p_{ic}^*) of some *n*-Alkanes. Note that temperatures are given in °C and not in K^a

Compound	T_m (°C)	T_b (°C)	T_c (°C)	p_{ic}^* (bar)	Location of Ambient Temperature (i.e., 25°C in Fig. 4.2 ($T_1 \dots T_4$))	Aggregate State at 25°C
Methane (CH ₄)	-182.5	-164.0	-82.6	46.04	T_4	gas
<i>n</i> -Butane (C ₄ H ₁₀)	-138.4	-0.5	152.0	37.84	T_3	gas
<i>n</i> -Decane (C ₁₀ H ₂₂)	-29.7	174.1	344.5	21.04	T_2	liquid
<i>n</i> -Eicosane (C ₂₀ H ₄₂)	36.8	343.0	496.0	11.60	T_1	solid

^a All data from Lide (1995).

Fugacidade

Formas para determinar o potencial químico

Ao invés de tentar determinar cada μ_i , para cada componente, pode-se usar a "tendência a escapar do sistema" da molécula.

Fugacidade = “*Tendência a escapar*” = mede a tendência relativa de uma molécula a “escapar” de um sistema

Determinando fugacidades relativas é possível inferir potenciais químicos relativos!



Fugacidade

A pressão de um gás não ideal é dada pela **fugacidade** - forças intermolecular estão presentes

A fugacidade não é apenas em função da quantidade de substância e da temperatura mas é igualmente dada em função da composição.

A presença de outros componentes afeta como uma substância poderá particionar entre duas fases.

Na mistura de 2 gases isso poderá ser refletido na pressão total mistura $p_{ig} = \chi_{ig}p$

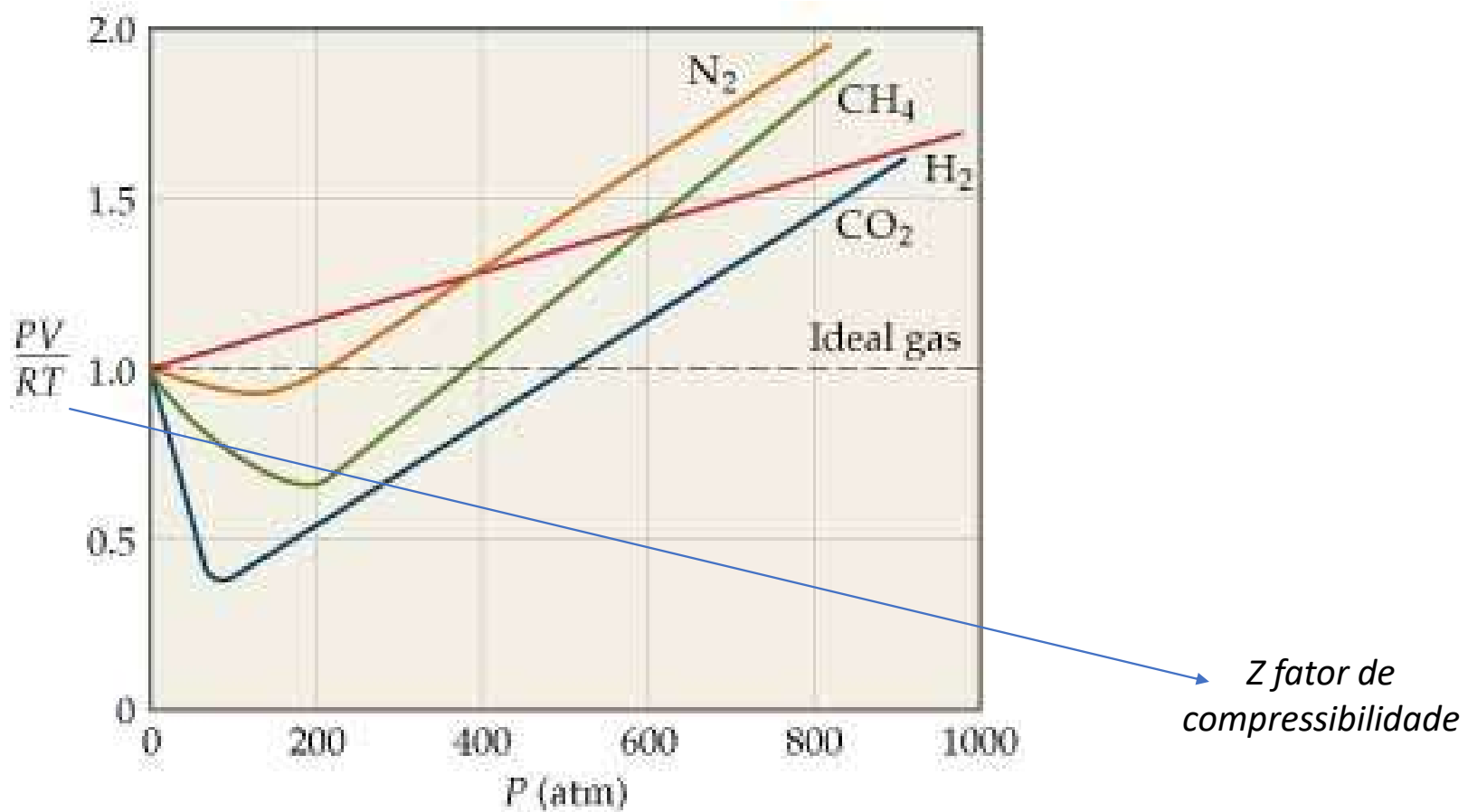
Fugacidade está relacionada com a pressão parcial

Fugacidade $f_{ig} = \theta_{ig}p_i$

Coeficiente de fugacidade

Quando este coeficiente = 1 significa que a fugacidade é igual à pressão parcial do gás (idealidade)

Comportamento não ideal gases



$$P = \frac{nRT}{V - nb}$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

A pressão depende da frequência de colisões e da força de cada colisões.

Ambas situações são reduzidas pelas forças atractivas que actuam com uma força proporcional concentração (n/V) das moléculas na amostra.

Então podemos introduzir um factor de redução da pressão

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

Equação de estado de van der Waals



A pressão de um gás não ideal é dada pela **fugacidade** - forças intermoleculares estão presentes

A fugacidade não é apenas em função da quantidade de substância e da temperatura mas é igualmente dada em função da composição.

A presença de outros componentes afeta como uma substância poderá particionar entre duas fases.

Na mistura de 2 gases isso poderá ser refletido na pressão total mistura $p_{ig} = \chi_{ig}p$

Fugacidade está relacionada com a pressão parcial

Fugacidade $f_{ig} = \theta_{ig}p_i$

Coeficiente de fugacidade

Quando este coeficiente = 1 significa que a fugacidade é igual à pressão parcial do gás (idealidade)

Fugacidade pode ser relacionada com a expressão do potencial químico

$$\mu_{ig} - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^\circ} \right)$$

$$f_{ig} = \theta_{ig} P_i$$

$$\mu_{ig} - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{P_i \theta_{ig}}{P^\circ} \right)$$

$$\mu_{ig} - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{f_i}{P^\circ} \right)$$

Em química ambiental os estados de referencia

Estado puro do liquido

Estado de diluição infinita

Elementos em sua forma fundamental

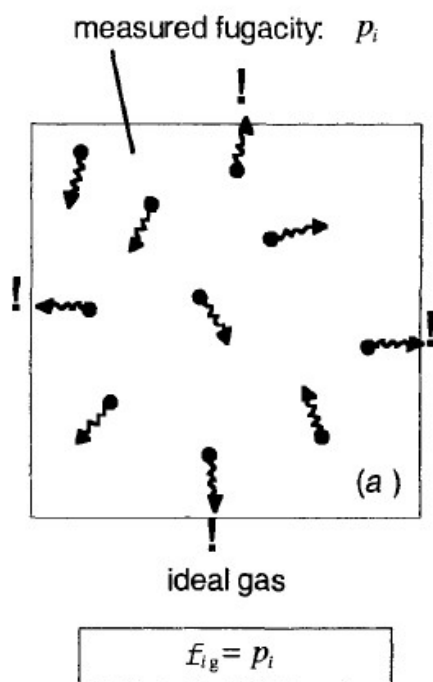


A definição da referêcia é essencial



Em condições padrão a fugacidade e a pressão parcial são iguais pois as condições padrão estão na idealidade

Fugacidade de gases ideais



Para $T = \text{cte}$, têm-se:

$$(d\mu_{ig})_T = \frac{V}{n_{ig}} dp_i \quad \text{e} \quad \frac{V}{n_{ig}} = \frac{RT}{p_i} \quad \text{logo:}$$

$$(d\mu_{ig})_T = \frac{RT}{p_i} dp_i$$

proporcionais!

Valor absoluto não pode ser medido!

É definir uma REFERÊNCIA ou VALOR PADRÃO:

$$\mu_i = \mu_i^0 \quad \text{para} \quad p_i = p_i^0 \quad (\text{normalmente 1 bar})$$

$$\int_{\mu_{ig}^0}^{\mu_{ig}} (d\mu_{ig})_T = \int_{p_i^0}^{p_i} \frac{RT}{p_i} dp_i \quad \text{logo:} \quad \mu_{ig} = \mu_{ig}^0 + RT \ln \left[\frac{p_i}{p_i^0} \right]$$

Fugacidade de gases ideais

Para gases reais:

$$f_{ig} = \theta_{ig} p_i$$

f é a fugacidade do gás, θ é o coeficiente de fugacidade

$$\mu_{ig} = \mu_{ig}^0 + RT \ln \left[\frac{f_i}{p_i^0} \right]$$

Referência/Estado Padrão: $f_{ig}^0 = p_i^0$

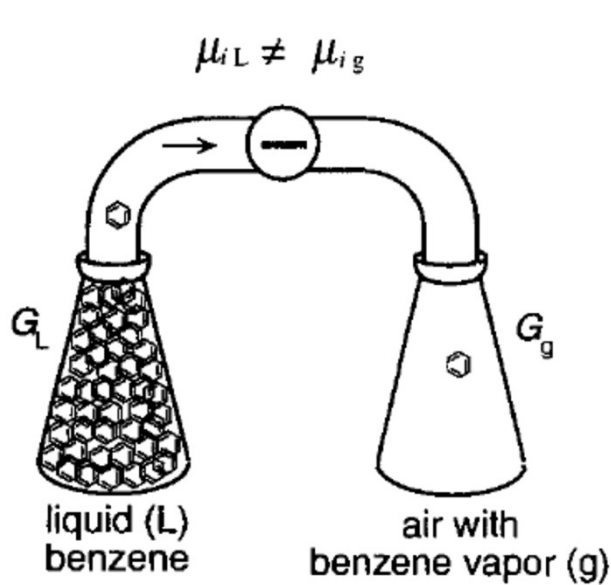
Para misturas de gases: $p_{ig} = \chi_{ig} p$

Onde a fração molar é dada por :

$$\chi_{ig} = \frac{n_{ig}}{\sum_i n_{jg}}$$

$$f_{ig} = \theta_{ig} \chi_{ig} p \cong p_i$$

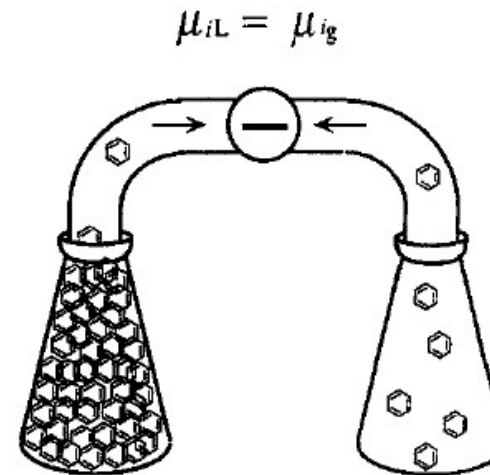
Potencial e equilíbrio químico



\longrightarrow
 direction of flow since

$$\left(\frac{\partial G_L}{\partial n_{iL}} \right) \mu_{iL} > \mu_{ig} \left(= \frac{\partial G_g}{\partial n_{ig}} \right)$$

not because $G_L > G_g$



\longleftrightarrow
 no net flow since

$$\left(\frac{\partial G_L}{\partial n_{iL}} \right) \mu_{iL} = \mu_{ig} \left(= \frac{\partial G_g}{\partial n_{ig}} \right)$$

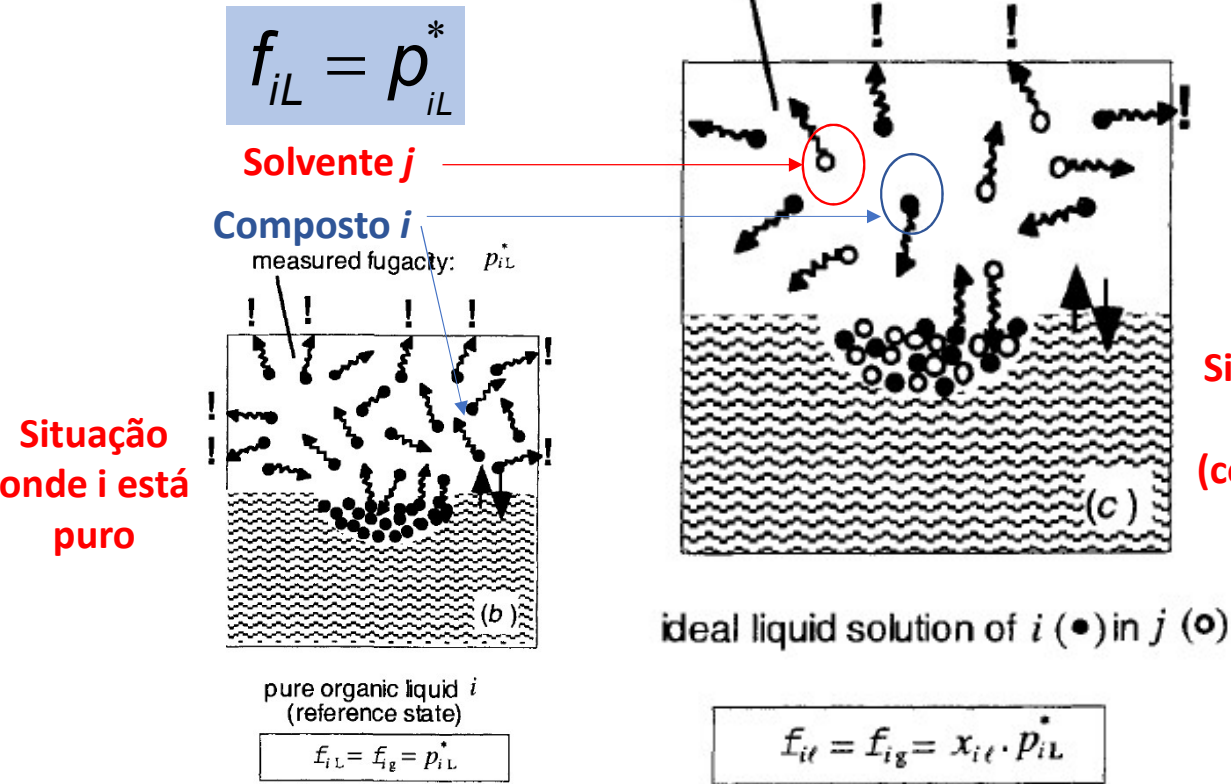
note: $G_L > G_g$

Fugacidade de soluções ideais

Para misturas (soluções ideais), entra a fração molar (χ)

p^* = pressão de vapor e fugacidade da substância

$$f_{iL} = \chi_{iL} f_{iL}^* = \chi_{iL} p_{iL}^*$$



Medidos sempre em relação a uma referencia

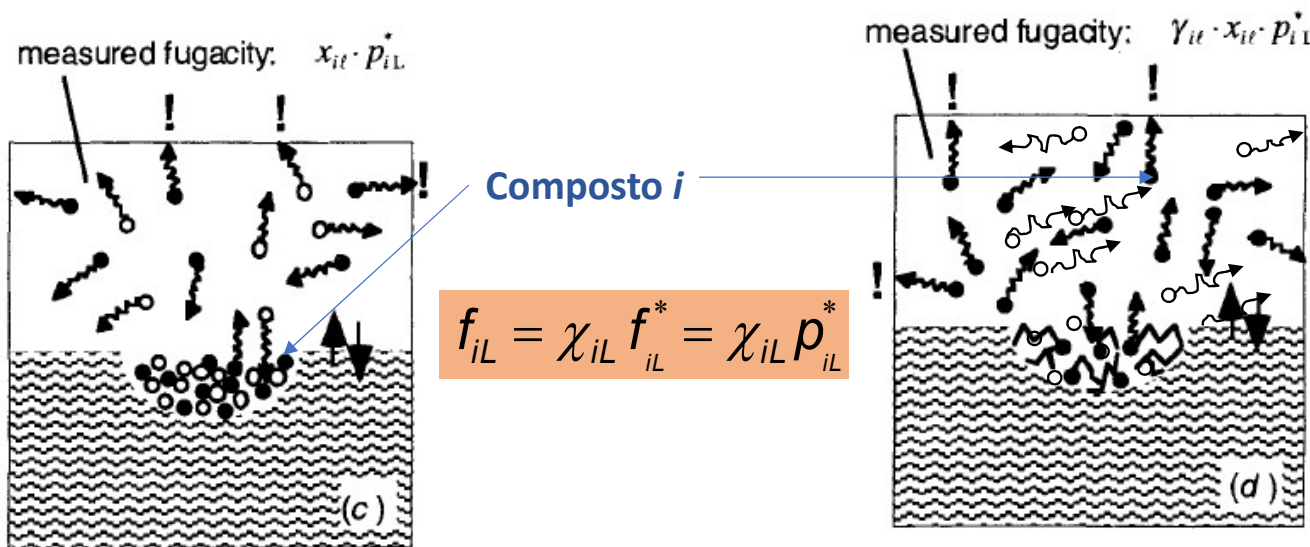
Essa referência/Estado Padrão corresponde ao líquido puro

Nas soluções ideais não consideram interações intermoleculares

Fugacidade de soluções reais

Para misturas reais (**soluções reais**), entra a fração molar (χ) e coeficiente de atividade

Fugacidade de sólidos



$$f_{iL} = \chi_{iL} f_{iL}^* = \chi_{iL} p_{iL}^*$$

$$f_{iL} = \gamma_{iL} \chi_{iL} f_{iL}^* = \gamma_{iL} \chi_{iL} p_{iL}^*$$

$$f_{is} = \gamma_{is} p_{is}^*$$

ideal liquid solution of i (•) in j (◦)

nonideal liquid solution of i (•) in e.g., water (<)

$$f_{iL} = f_{iG} = x_{iL} \cdot p_{iL}^*$$

$$f_{iL} = f_{iG} = \gamma_{iL} \cdot x_{iL} \cdot p_{iL}^*$$

Soluções ideais

Soluções reais

γ = coeficiente de atividade

p^* = pressão de vapor para a substância pura

Coeficiente de Atividade e Potencial Químico

$$\mu_{iL} = \mu_{iL}^* + RT \ln \left[\frac{f_{iL}}{p_{iL}^*} \right]$$

Onde:

$$f_{iL} = \gamma_{iL} \chi_{iL} p_{iL}^*$$

Logo:
$$\mu_{iL} = \mu_{iL}^* + RT \ln(\gamma_{iL} \cdot \chi_{iL})$$

μ_{iL}^* é aproximadamente igual a: $\mu_{iL}^* \cong \Delta_f G_{iL}^0$

Pois a energia livre de formação padrão do líquido puro é definida a 1 bar, não p_i^*

A razão:

$$\frac{f_{iL}}{f_{iL}^*} = \gamma_{iL} \chi_{iL} = a_i$$

$$f_{iL} = p_{iL}^*$$

$$f_{iL} = \gamma_{iL} \chi_{iL} p_{iL}^*$$

É definida como a_i atividade do composto i , ou seja, quão ativo é um composto comparado ao seu estado padrão

Coeficiente de Atividade

Table 3.2 Activity Coefficients ^a, γ_{if} , of Hexane (apolar), Benzene (monopolar), Diethylether (monopolar), and Ethanol (bipolar) in Different Solvents at Infinite Dilution at 25°C. Reference: Pure Liquid Organic Compound.

Solvent (Polarity)	Solute			
	Hexane (apolar)	Benzene (monopolar, H-acceptor)	Diethylether (monopolar, H-acceptor)	Ethanol (bipolar)
<i>n</i> -Hexadecane (<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄) (apolar)	~ 1	~ 1	~ 1	35
Trichloromethane (CHCl ₃) (monopolar, H-donor)	1.8	0.8	0.3	4.5
Ethanol (C ₂ H ₅ OH) (bipolar)	12	5.4	n.a. ^b	1
Water (bipolar)	460000	2500	130	3.6

^aData from Gmehling et al. (1994). ^bn.a. = not available.

Resumo

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i x_i)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

Componente
da solução

Componente
puro

Desvio da
idealidade

*Este desvio está associado
a uma energia.*

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)$$

Real

*Onde esta é a diferença em
relação a uma situação
ideal.*

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i)$$

ideal

Equilíbrio

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)$$

Real

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i)$$

ideal


$$\Delta G_i$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i$$



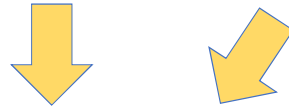
*Soluções ideais muito dissolvidas
não temos variação de entalpia*



$$\Delta G_i = - T \Delta S_i$$

Equilíbrio

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i)$$



$$\Delta G_i = -T\Delta S_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)$$



$$T\Delta S_i$$



$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i)$$



$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$$

Equilíbrio

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i)$$



$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)$$



$$T\Delta S_i$$

Entropia da mistura



$$\Delta H_i - T\Delta S_i$$

Energia que envolve o grau de liberdade de i mas as interações de i com a sua vizinhança.

$$\mu_{iL} = \mu_{iL}^* + RT \ln(\gamma_{iL} \cdot \chi_{iL})$$

ou

$$\mu_{iL} = \mu_{iL}^* + RT \ln \chi_{iL} + RT \ln \gamma_{iL}$$

$$T \cdot S_{mix}^{ideal}$$

entropia padrão
de mistura

$$G_{mix}^E$$

Energia Livre de Excesso
molar parcial

$$G_{mix}^E$$

= 0
Para Líquidos ideais!

$$G_{iL}^E = RT \ln \gamma_{iL} = H_{iL}^E - T \cdot S_{iL}^E$$

interações

Graus de
Liberdade

Energia Livre em Excesso

Table 3.3 Excess Free Energies, Enthalpies, and Entropies of Hexane (apolar), Benzene (monopolar), Diethylether (monopolar), and Ethanol (bipolar) in the Ideal Gas Phase, in Hexadecane, and in Water at Infinite Dilution.^a All Data at 25°C. Reference: Pure Liquid Organic Compound.

Phase Compound (i)	$G_{i\text{phase}}^E$ (kJ·mol ⁻¹)	=	$H_{i\text{phase}}^E$ (kJ·mol ⁻¹)	-	$T S_{i\text{phase}}^E$ (kJ·mol ⁻¹)	$S_{i\text{phase}}^E$ (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)
Gas Phase						
Hexane	4.0	=	31.6	-	27.6	92.6
Benzene	5.3	=	33.9	-	28.6	96.0
Diethylether	0.8	=	27.1	-	26.3	88.2
Ethanol	6.3	=	42.6	-	36.3	122.0
Hexadecane						
Hexane	-0.2	=	0.6	-	0.8	2.7
Benzene	0.4	=	3.5	-	3.1	9.7
Diethylether	0.0	=	1.9	-	1.9	6.4
Ethanol	8.8	=	26.3	-	17.5	58.7
Water						
Hexane	32.3	=	-0.4	+	32.7	-109.7
Benzene	19.4	=	2.2	+	17.2	-58.4
Diethylether	12.0	=	-19.7	+	31.7	-106.3
Ethanol	3.2	=	-10.0	+	13.2	-44.3

^a Data from Abraham et al. (1990) and Lide (1995).

Energia e Processos de Transferência de Fases

Composto (i) particionado entre fases 1 e 2:

$$\mu_{i1} = \mu_{iL}^* + RT \ln \gamma_{i1} + RT \ln \chi_{i1} \quad \mu_{i2} = \mu_{iL}^* + RT \ln \gamma_{i2} + RT \ln \chi_{i2}$$

Diferença de potencial químico:

$$\mu_{i1} - \mu_{i2} = RT \ln \frac{\chi_{i1}}{\chi_{i2}} + RT \ln \frac{\gamma_{i1}}{\gamma_{i2}}$$

Energia e Processos de Transferência de Fases

$$\mu_{i1} = \mu_{iL}^* + RT \ln \gamma_{i1} + RT \ln \chi_{i1}$$

$$\mu_{i2} = \mu_{iL}^* + RT \ln \gamma_{i2} + RT \ln \chi_{i2}$$

No equilíbrio: $\mu_{i1} - \mu_{i2} = 0$

$$RT \ln \frac{\chi_{i1}}{\chi_{i2}} = -RT \ln \frac{\gamma_{i1}}{\gamma_{i2}}$$

$$G_i = RT \ln(\gamma_i)$$



$$\ln \frac{\chi_{i1}}{\chi_{i2}} = \ln K'_{12}$$

Constante de
partição de *i*
entre 1 e 2

$$\ln K'_{12} = - (RT \ln \gamma_{i1} - RT \ln \gamma_{i2})$$

$$\ln K'_{12} = - \frac{\Delta_{12} G_i}{RT} = - \frac{(RT \ln \gamma_{i1} - RT \ln \gamma_{i2})}{RT}$$

$$\ln K'_{12} = - \frac{\Delta_{12} G_i}{RT}$$

Pedro Vidin

$$\Delta_{12} G_i = G_{i1}^E - G_{i2}^E$$

Energia e Processos de Transferência de Fases

K' é a constante p/ fração molar!

Como calcular K em função de concentração molar?

$$K_{12} = \frac{C_{i1}}{C_{i2}} \quad \text{logo: } \ln K_{12} = \ln \frac{C_{i1}}{C_{i2}} \quad \text{onde: } C_{iL} = \frac{\chi_{iL} (\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})}{\bar{V}_L (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})}$$
$$\bar{V}_L = \sum_j \chi_j \bar{V}_j$$

Substituindo:

$$\ln K_{12} = \ln \frac{\chi_{i1} \bar{V}_2}{\chi_{i2} \bar{V}_1} = \ln \frac{\chi_{i1}}{\chi_{i2}} + \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - \frac{(RT \ln \gamma_{i1} - RT \ln \gamma_{i2})}{RT} \Delta_{12} G_j$$

$$K_{12} = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} e^{-\frac{(RT \ln \gamma_{i1} - RT \ln \gamma_{i2})}{RT}} = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} e^{-\frac{\Delta_{12} G_j}{RT}}$$

Energia e Processos de Transferência de Fases

Table 3.4 Air–Hexadecane, Air–Water, and Hexadecane–Water Equilibrium Partitioning of Hexane, Benzene, Diethylether, and Ethanol: Free Energies, Enthalpies, and Entropies of Transfer, as well as Partition Constants Expressed on a Molar Base (i.e., mol · L⁻¹phase 1/mol · L⁻¹phase 2)

Phase 1/Phase 2 Compound (<i>i</i>)	$\Delta_{12}G_i$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{12}H_i$ (kJ·mol ⁻¹)	$T\Delta_{12}S_i$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{12}S_i$ (kJ·mol ⁻¹)	K_{i12}^a
Air/Hexadecane					
Hexane	4.2 =	31.0 –	26.8	89.9	2.2×10^{-3}
Benzene	4.9 =	30.4 –	25.5	85.6	1.7×10^{-3}
Diethylether	0.8 =	25.2 –	24.4	81.9	8.7×10^{-3}
Ethanol	-2.5 =	16.3 –	18.8	73.3	3.3×10^{-2}
Air/Water					
Hexane	-28.3 =	32.0 –	60.3	202.3	6.5×10^1
Benzene	-14.1 =	29.7 –	43.8	147.0	2.1×10^1
Diethylether	-11.2 =	46.8 –	58.8	194.6	6.6×10^{-2}
Ethanol	3.1 =	52.6 –	49.5	166.3	2.0×10^{-4}
Hexadecane/Water					
Hexane	-32.5 =	1.0 –	33.5	112.4	3.0×10^4
Benzene	-19.0 =	1.3 –	20.3	68.1	1.3×10^2
Diethylether	-12.0 =	21.6 –	33.6	112.8	7.7×10^0
Ethanol	5.6 =	36.3 –	30.7	103.0	6.4×10^{-3}

^a Eq. 3-13 with const. = \bar{V}_1 / \bar{V}_2 ; molar volumes at 25°C and 1 bar: $\bar{V}_{\text{ideal gas}} = 24.73 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\bar{V}_{\text{hexadecane}} = 0.293 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\bar{V}_{\text{water}} = 0.018 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$