



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.

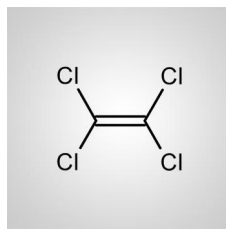
Durante uma operação de manutenção do piso foi utilizando um agente desengordurante contendo tetracloroetileno. Acidentalmente uma bombona 20 litros foi derrubada dentro da piscina

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. $\text{Log Kow (tetracloroetileno)} = 3,40$.



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

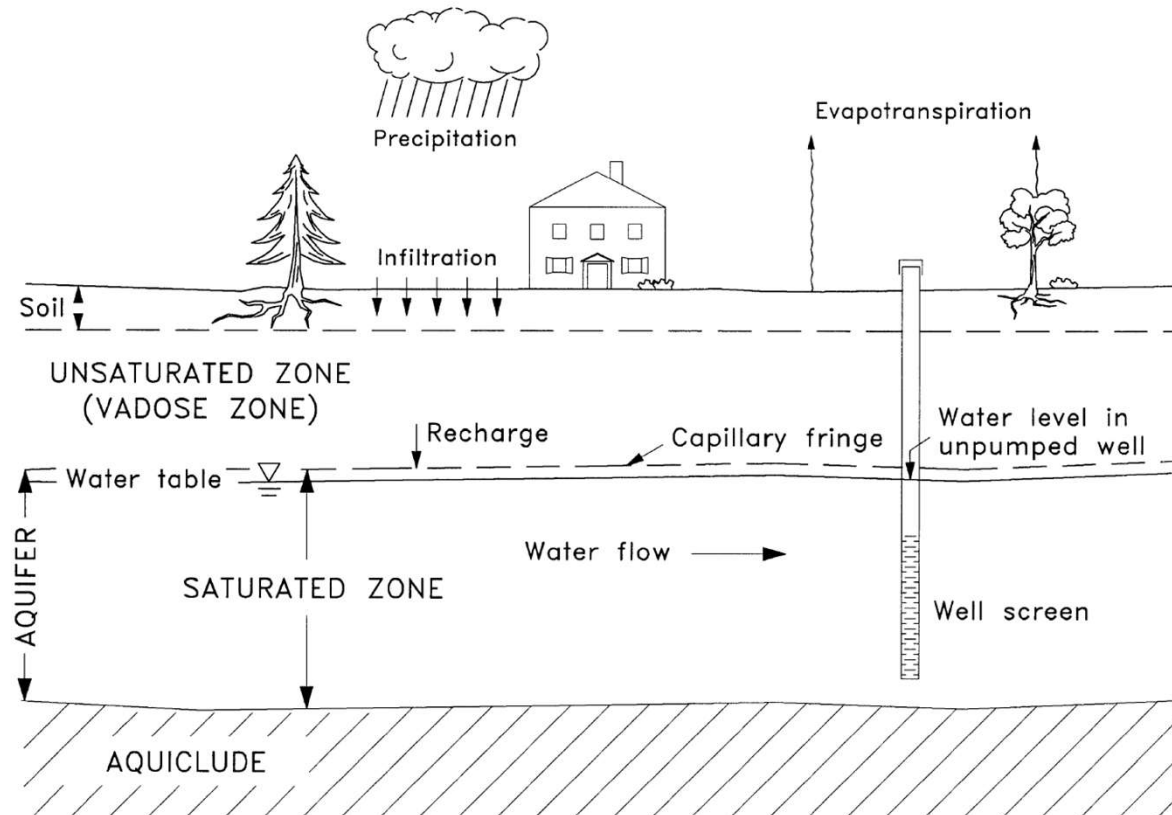
CARCINOGEN STATUS: NTP: Anticipated Human Carcinogen; IARC: Human Limited Evidence,

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

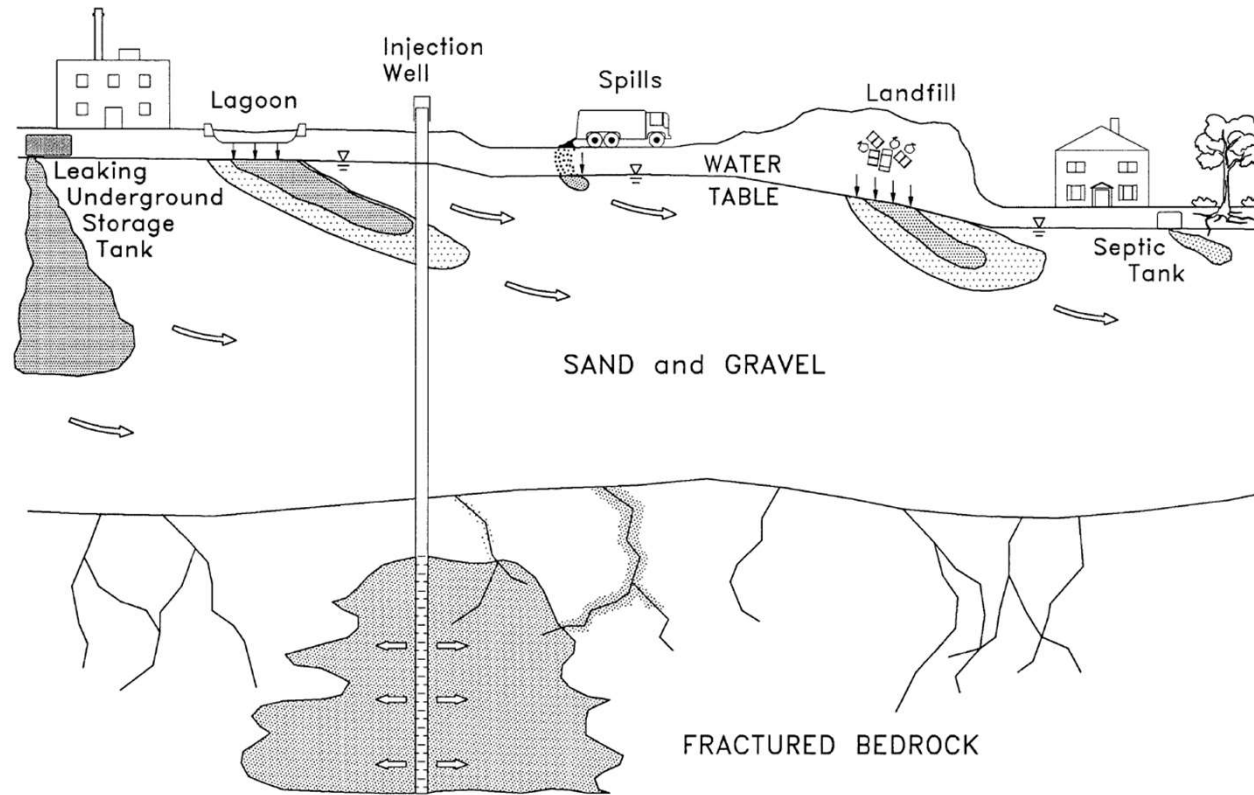
Toxicological effects *Tetrachloroethylene has a low acute inhalation toxicity (LC50 in rodents, >16.6 mg/litre). Acute oral toxicity is also low (LD50 in rodents, >3000 mg/kg bw) (5). The liver, kidneys, blood and central nervous system (CNS) are the target organs for systemic effects.* Hepatic effects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

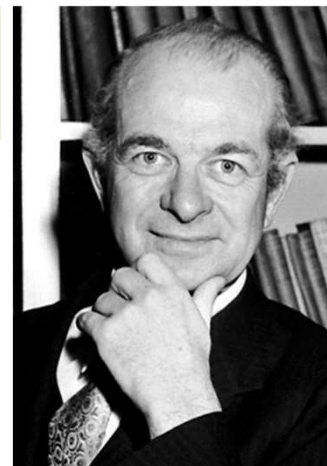
Forças de van der Waals
(não específicas)



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

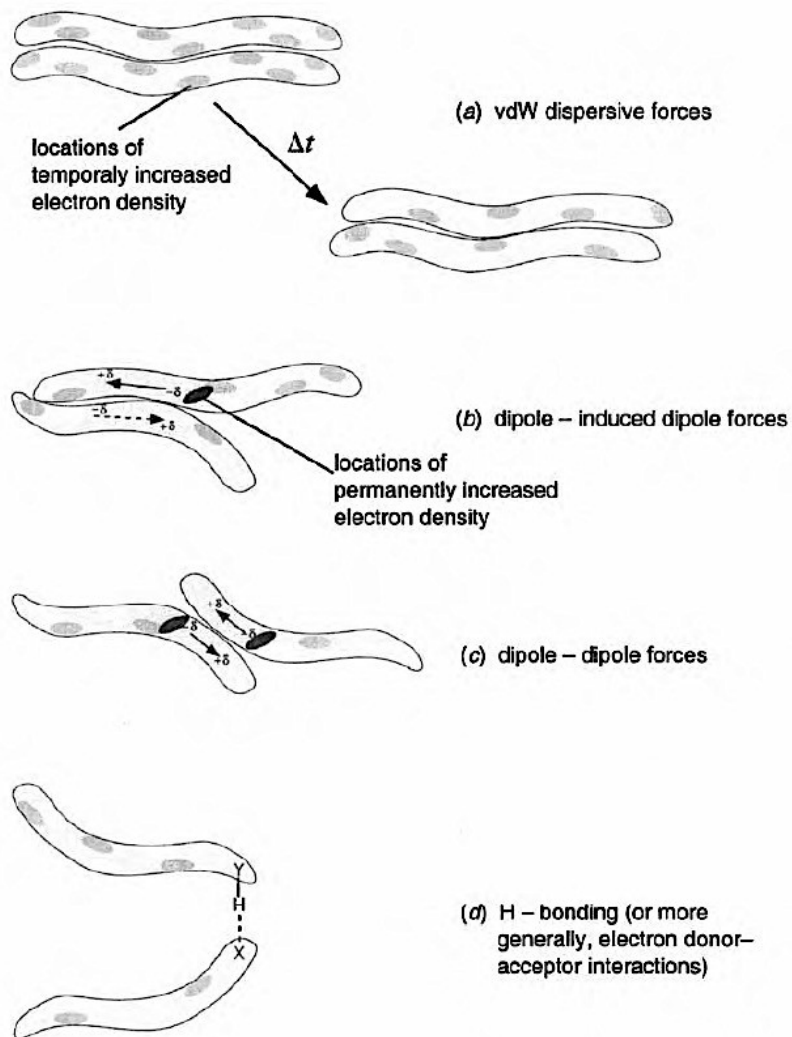
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1936/debye_postcard.jpg



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)

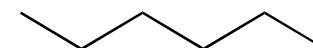
Fortes e “direcionadas”

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

Classificação compostos orgânicos: interações moleculares

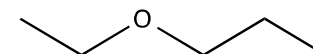
Não-específicas:
(van der Waals - vdW)

Apolares



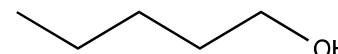
Específicas
só doador ou acceptor

Monopolares



Específicas
doador e acceptor

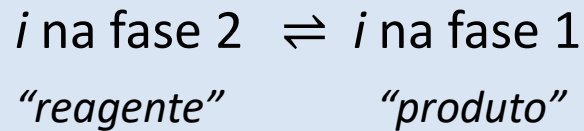
Bipolares



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:

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

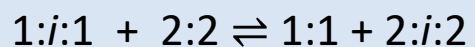
Energia livre de transferência:

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

Exemplos de equilíbrios de partição

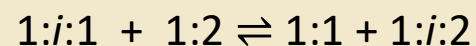
Absorção:

Fase 1 → Fase 2



Adsorção:

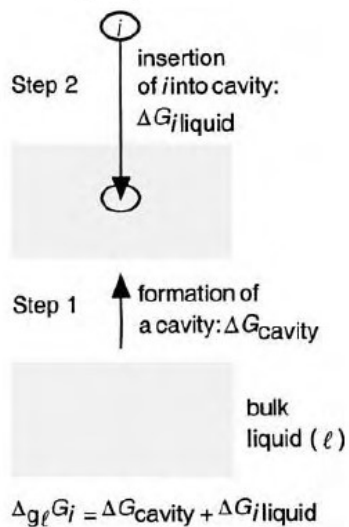
Fase 1 → Interface entre 1e 2



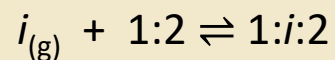
Absorção de i da fase gasosa por um líquido:



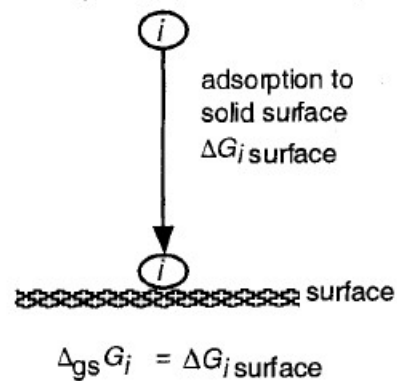
ideal gas (g) (no interactions)



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

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

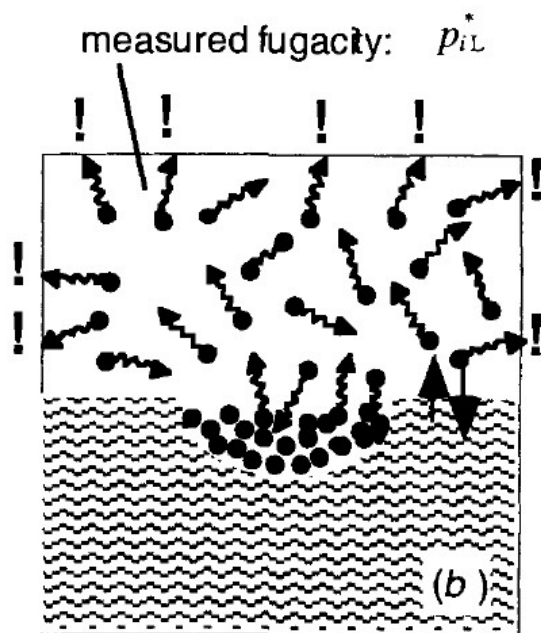
Mas como:

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

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 numero 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.

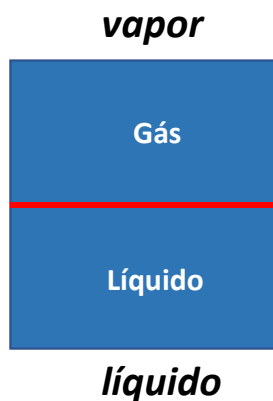
$$F=C-P+2$$

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



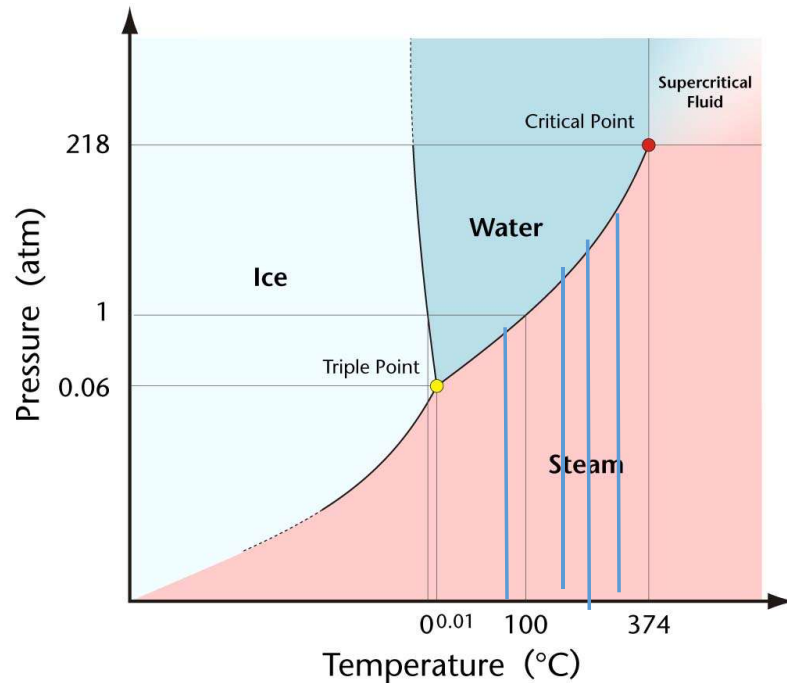
$$[H_2O] \text{ -- } F=C-P+2 \Leftrightarrow F=1-2+2=1$$

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



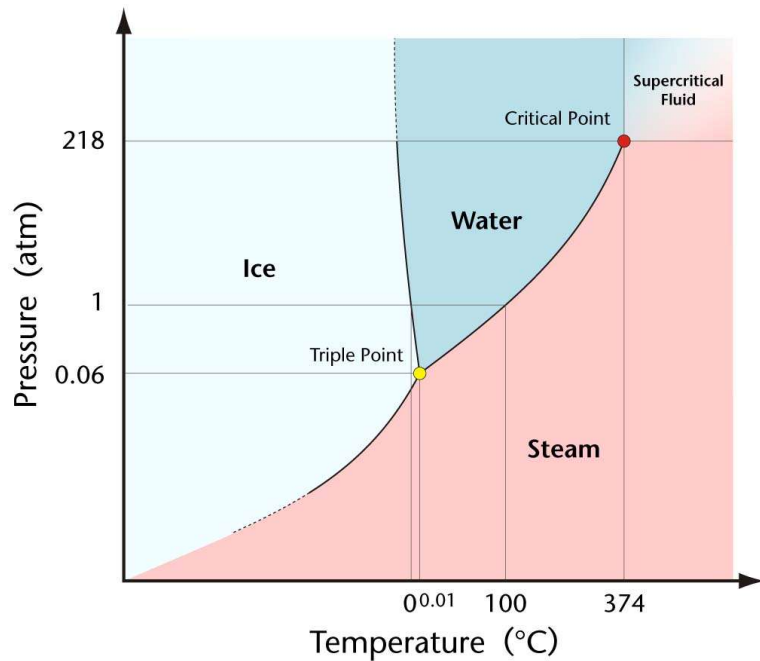
Se aumentar a temperatura a pressão também sobe

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.**

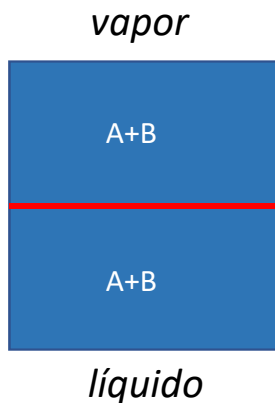
o ponto triplo é uma condição única que é definida a uma pressão e temperatura bastante precisas (um ponto). Para substancias puras.

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

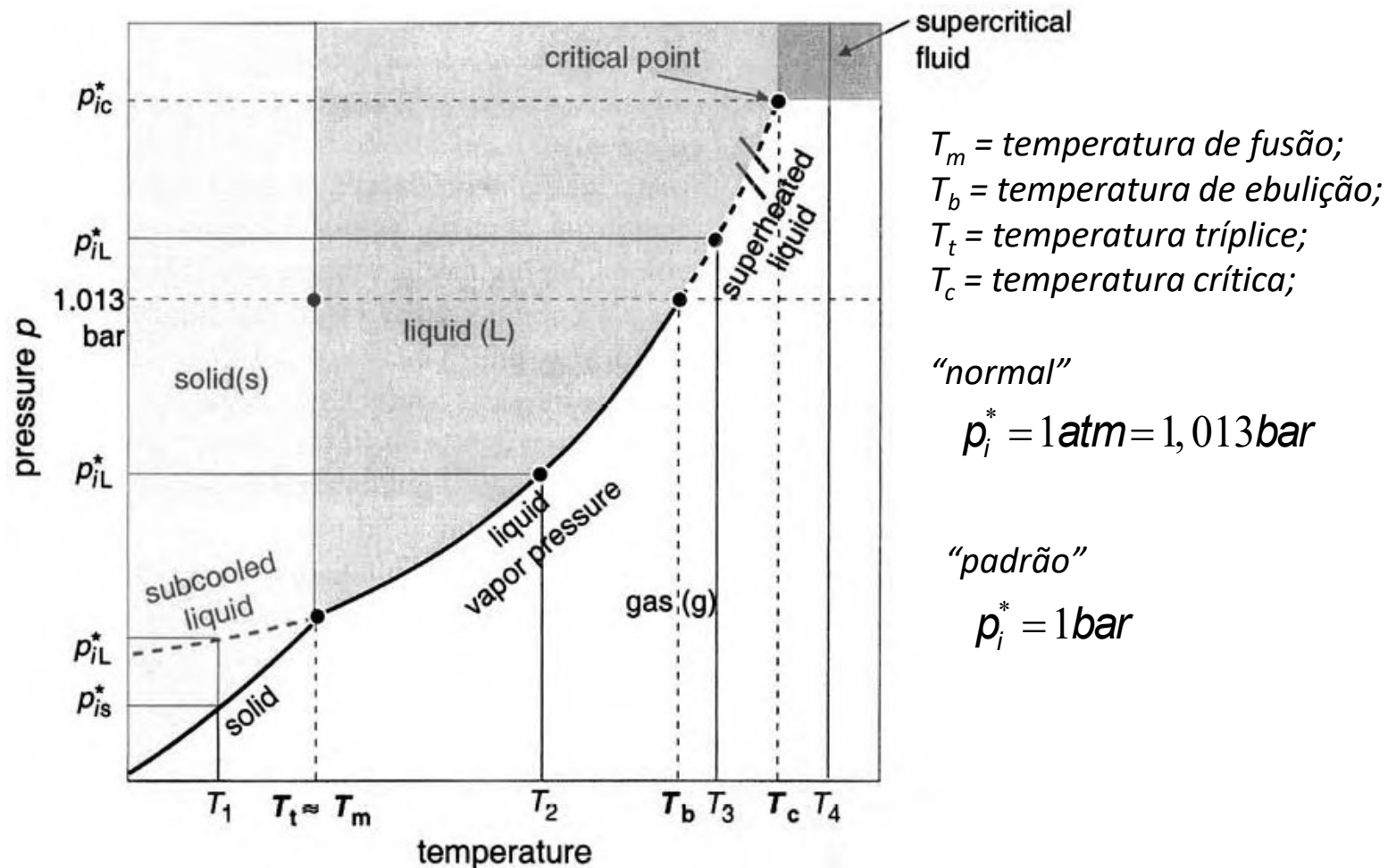
Ponto de ebulição

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
n -Butane (C ₄ H ₁₀)	-138.4	-0.5	152.0	37.84	T_3	gas
n -Decane (C ₁₀ H ₂₂)	-29.7	174.1	344.5	21.04	T_2	liquid
n -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 $p_{ig} = \chi_{ig}p$

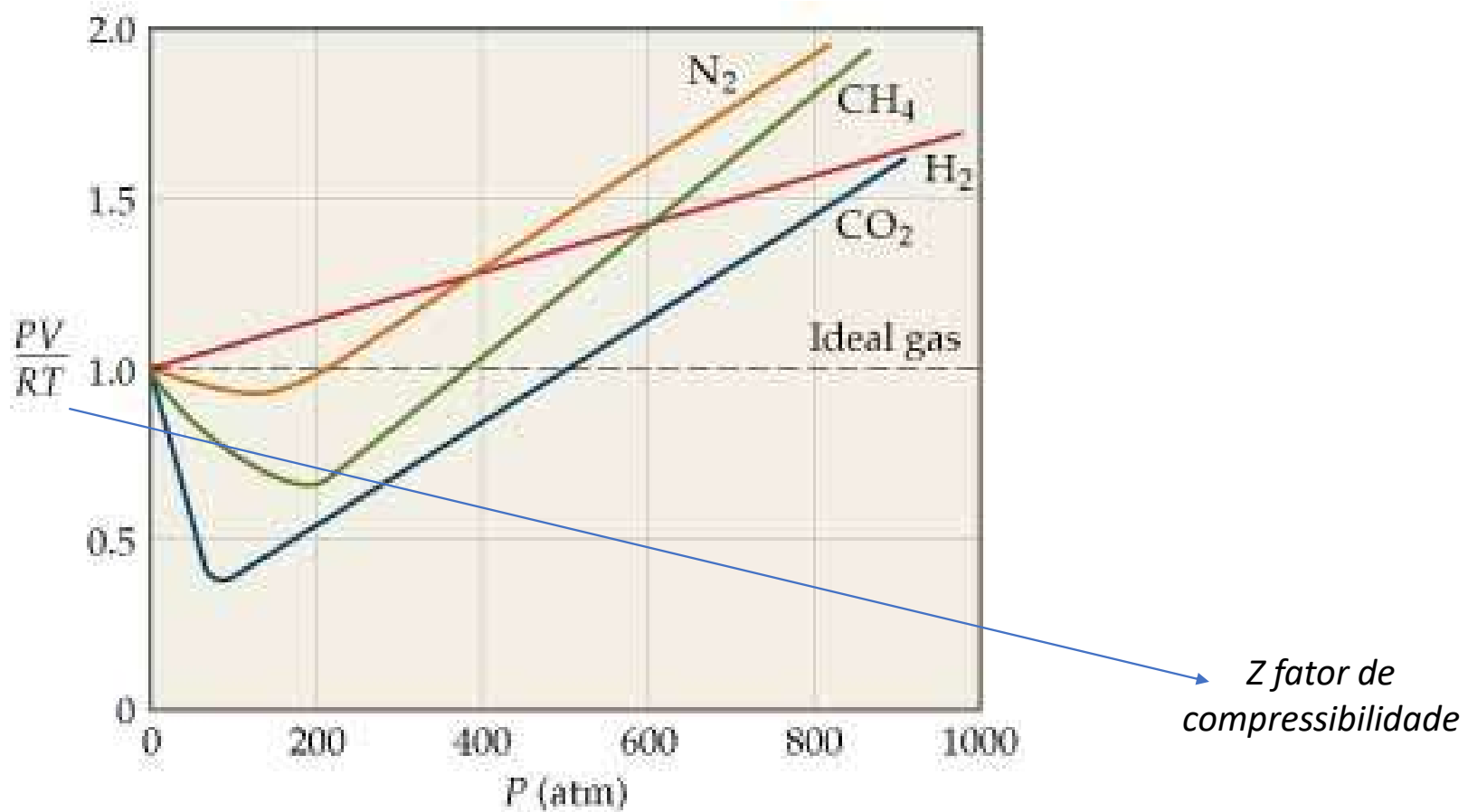
Fugacidade está relacionada com a pressão parcial

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

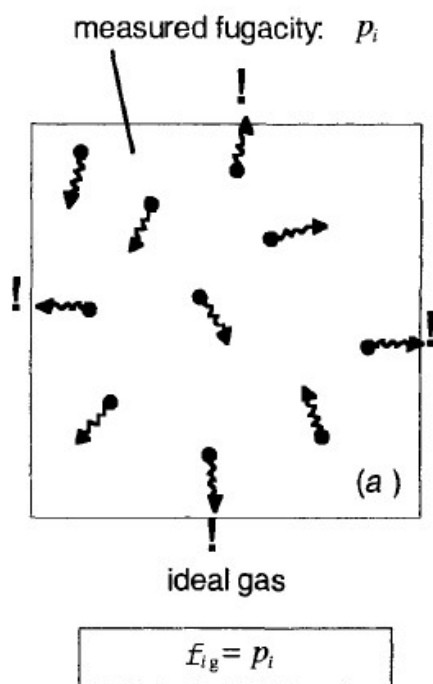


A definição da referênciã é essencial



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:

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

$$\int_{\mu_{ig}^0}^{\mu_{ig}} (d\mu_{ig})_T = \int_{p_i^0}^{p_i} \frac{RT}{p_i} dp_i$$

logo:

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

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: $f_{ig}^0 = p_i^0$

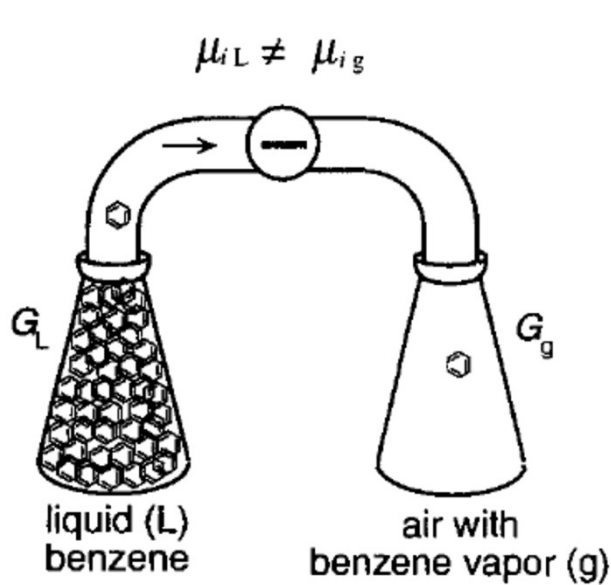
Para misturas de gases: $p_{ig} = \chi_{ig} p$

Onde a fração molar é dada por :

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

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

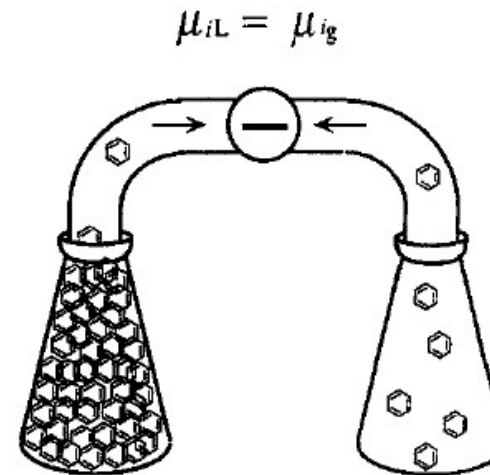
Potencial e equilíbrio químico



\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

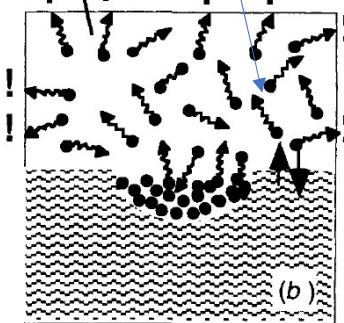
$$f_{iL} = \chi_{iL} f_{iL}^* = \chi_{iL} p_{iL}^*$$

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

Solvente j

Composto i

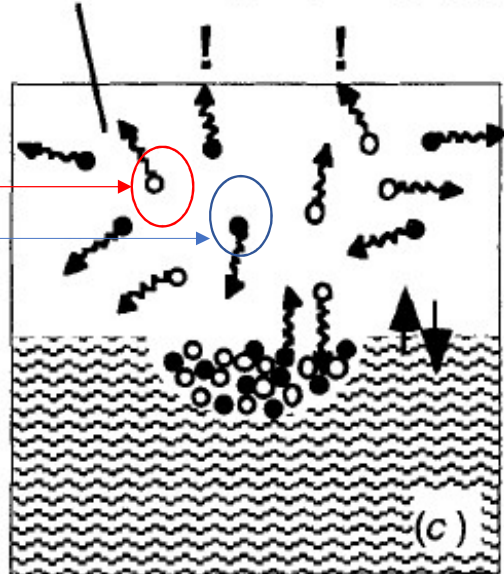
measured fugacity: p_{iL}^*



pure organic liquid i
(reference state)

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

measured fugacity: $\chi_{iL} \cdot p_{iL}^*$



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

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

Situação onde i está
dissolvido em j
(concentração baixa)
solução ideal

Medidos sempre em
relação a uma referencia

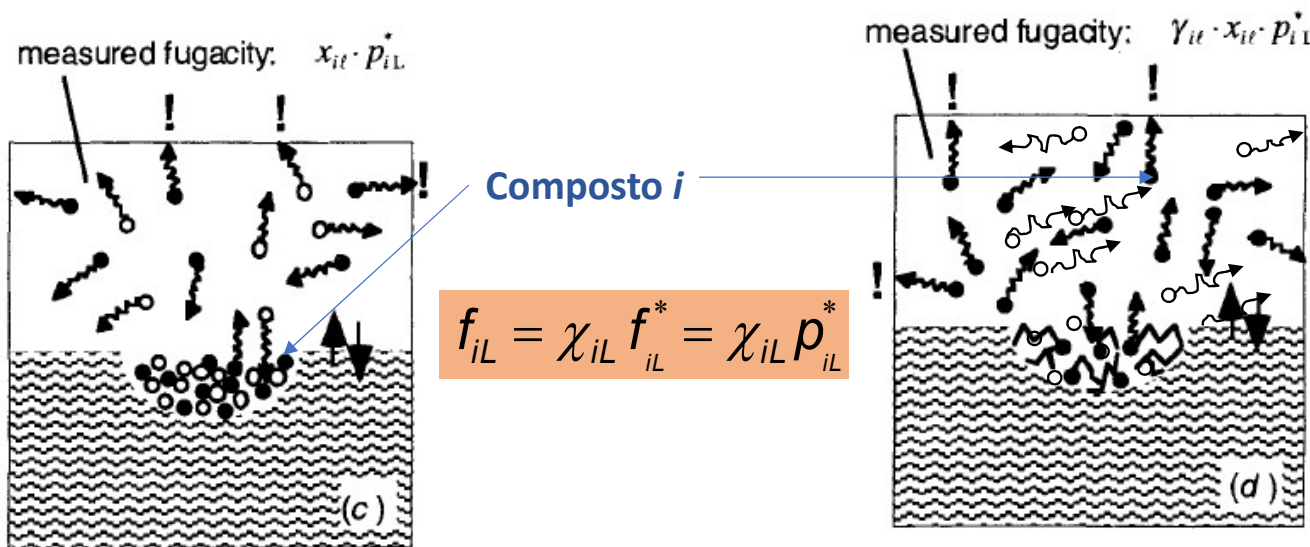
Essa referência/Estado
Padrão corresponde ao
líquido puro

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


$$\Delta G_i$$

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



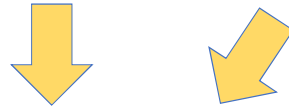
*Soluções ideais muito dissolvidas
não temos variação de entalpia*



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

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>i</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)	$K_{i,12}^a$
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: $\bar{V}_{\text{ideal gas}} = 24.73 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\bar{V}_{\text{hexadecane}} = 0.293 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\bar{V}_{\text{water}} = 0.018 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pressão de vapor

A linha de separação entre líquido e vapor é uma linha de equilíbrio

Deste modo, podemos estabelecer uma relação entre os potenciais químicos entre a **Fase líquida** e a **fase de vapor** da espécie que estamos a estudar,

onde $\chi_{ig} = \frac{p_i}{p^0}$ logo:

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

vapor

Gás

Líquido

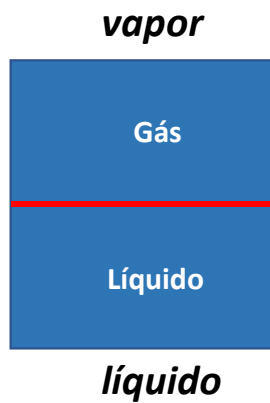
líquido

$$\mu_{ig} = \mu_{iL}^* + RT \ln \frac{p_i}{p^0} + RT \ln \gamma_{ig}$$
$$\frac{f_{iL}}{f_{iL}^*} = \gamma_{iL} \chi_{iL} = a_i$$

O que acontece no equilíbrio ?

Usando o líquido puro como referência e $P^0=1$ bar

Pressão de vapor



No equilíbrio

$$\mu_{ig} = \mu_{iL}$$

$$\mu_{ig} = \mu_{iL}^* + RT \ln \frac{p_i}{p^0} + RT \ln \gamma_{ig}$$

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

~~$$\mu_{iL}^* + RT \ln \frac{p_i}{p^0} + RT \ln \gamma_{ig} = \mu_{iL}^* + RT \ln(\gamma_{iL} \cdot \chi_{iL})$$~~

$$\ln \left[\frac{p_i}{\chi_{iL} p^0} \right] = - \frac{RT \ln \gamma_{ig} - RT \ln \gamma_{iL}}{RT}$$

Pressão de vapor: termodinâmica

$$\ln \left[\frac{p_i}{\chi_{iL} p^0} \right] = - \frac{RT \ln \gamma_{ig} - RT \ln \gamma_{iL}}{RT}$$

$$P_{iL}^* = \frac{p_i}{\chi_{iL}}$$

p_{iL}^* = pressão de vapor saturado

$$\ln \left[\frac{P_{iL}^*}{p^0} \right] = - \frac{RT \ln \gamma_{ig} - RT \ln \gamma_{iL}}{RT}$$

5
3

Pressão de vapor

$$\ln \left[\frac{P_{iL}^*}{p^0} \right] = - \frac{RT \ln \gamma_{ig} - RT \ln \gamma_{iL}}{RT}$$

0

$$RT \ln \gamma_{ig} - RT \ln \gamma_{iL} = \Delta_{gl}G$$

$$\Delta_{gl}G = G_{ig}^E - G_{iL}^E$$

$$- RT \ln \left[\frac{P_{iL}^*}{p^0} \right] = G_{ig}^E$$

$$- RT \ln [P_{iL}^*] = \Delta_{vap}G_i$$

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

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

$$\gamma_{iL} = 1$$

Pois a atividade refere-se ao líquido puro logo $G_{iL}^E = 0$ e o processo de transferência de fase depende apenas G_{ig}^E

G_{ig}^E é **energia necessária** para fazer com que o composto i **transite da fase** líquida para a fase gasosa –

Energia livre de Vaporização ($\Delta_{vap}G_i$)

$\Delta_{vap}G_i$ **será sempre positivo** para temperatura em que a pressão de vapor seja inferior à pressão padrão (1 atm). Por exemplo todas as temperaturas abaixo do ponto de ebulição

Pressão de vapor

$$\Delta_{vap}G_i(T) = \Delta_{vap}H_i(T) - T\Delta_{vap}S_i(T)$$

$$\Delta_{vap}G_i(T_b) = \Delta_{vap}H_i(T_b) - T_b\Delta_{vap}S_i(T_b)$$

$$\Delta_{vap}H_i(T_b) = T_b\Delta_{vap}S_i(T_b)$$

Neste ponto (ponto de ebulição) as moléculas do composto *i* **que se encontram no estado liquido podem "voar" para o estado gasoso**

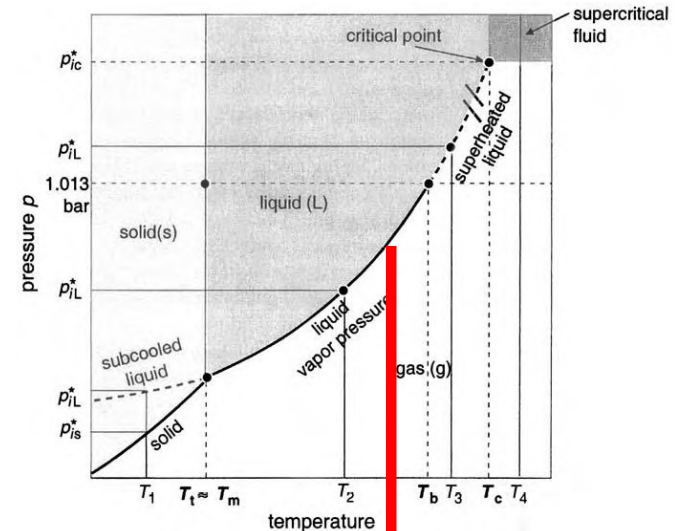
pois o seu

ganho de entropia na vaporização igual as atrações entálpicas

que tentam manter essas moléculas juntas.

A energia livre de vaporização $\Delta_{vap}G_i$ acima do ponto de ebulição será obviamente negativa

pedro vidinha



$$\Delta_{vap}G_i(T_b) = 0$$

Equilíbrio líquido-vapor

Nós podemos tratar a **pressão de vapor como uma constante de equilíbrio** entre duas fases (K_{12}) onde a dependência da pressão de líquido-vapor em relação á temperatura pode ser descrita pela equação de **van't Hoff**

van't Hoff

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}\Delta_{trs}V}$$

Claussius Clapeyron

$$\frac{d \ln p_{iL}^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_i}{RT^2}$$

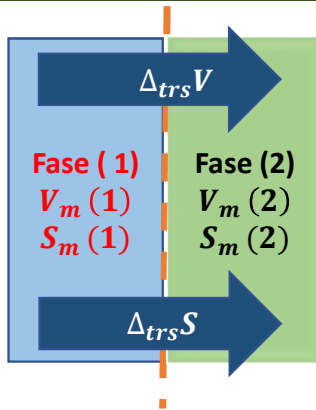
$$dp = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} dT$$

$$dT = \frac{T\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}H} dp$$

- Esta equação é designada por equação de **Claussius Clapeyron**.
- Neste caso a esta equação pode ser integrada assumindo que a $\Delta_{vap}H_i$ é uma constante a uma dada temperatura. Por exemplo no ponto critico $\Delta_{vap}H_i = 0 \rightarrow T_c$
- Incrementa **rapidamente** em temperaturas **perto do ponto de ebulição** e **moderadamente** para temperaturas **baixas**.
- Deste modo, **em uma gama curta de temperaturas** (0°C to 30°C) podemos expressar de uma **forma linear** a dependência da pressão P_{iL}^* em relação à Temperatura.

Termodinâmica de transição de fase

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V}$$

No equilíbrio temos

$$dG_m(1) = V_m(1)dp - S_m(1)dT$$

$$dG_m(2) = V_m(2)dp - S_m(2)dT$$

$$dG_m(1) = dG_m(2)$$

$$V_m(2)dp - S_m(2)dT = V_m(1)dp - S_m(1)dT$$

$$V_m(2)dp - V_m(1)dp = S_m(2)dT - S_m(1)dT$$

$$[V_m(2) - V_m(1)]dp = [S_m(2) - S_m(1)]dT$$

$$\Delta V_m = \Delta_{trs}V \quad \Delta S_m = \Delta_{trs}S$$

$$\Delta V_{trs}dp = \Delta S_{trs}dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}$$



$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}$$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}\Delta_{trs}V}$$

$$dp = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} dT$$

$$dT = \frac{T\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}H} dp$$

Termodinâmica de transição de fase

Para a maioria das substâncias o **volume molar aumenta durante a fusão** então $\Delta_{fus}V$ é geralmente baixo mas positivo;

De notar que a **temperatura de fusão varia pouco com a pressão**

A água é bastante diferente, **o processo de fusão é endotérmico e o volume molar decresce durante a fusão** (água líquida é mais densa que o gelo) então o $\Delta_{fus}V$ é baixo e negativo. Uma aumento na pressão decresce o ponto de fusão do gelo.

Na **fronteira liquido vapor** as entalpias de vaporização, bem como, o volume molar são positivos então o **pressão de vapor aumenta com a temperatura**

Para avaliar este aumento podemos assumir que o **vapor tem um comportamento de gás perfeito**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}\Delta_{trs}V}$$

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}\Delta_{trs}V}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T \frac{RT}{P}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{P\Delta_{trs}H}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{P\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{P\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

Equilíbrio líquido-vapor

Claussius Clapeyron

$$\frac{d \ln (P_{iL}^*)}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_i}{RT^2}$$

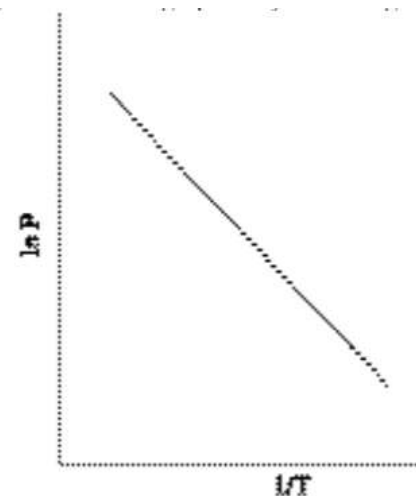
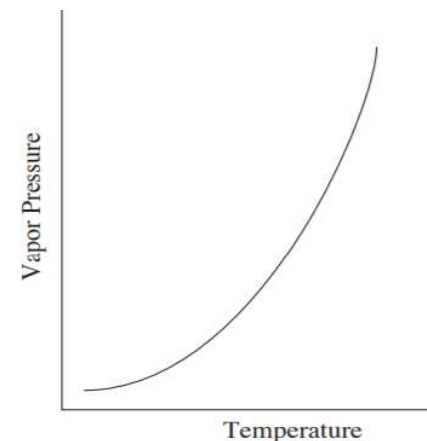
van't Hoff

$$dp = \frac{\Delta_{vap} H}{T \Delta_{vap} V} dT$$

$$\frac{d \ln (K_{i12})}{dT} = \frac{\Delta_{12} H_i}{RT^2}$$

$$\ln \left[\frac{(K_{i12})(T_2)}{(K_{i12})(T_1)} \right] = - \frac{\Delta_{12} H_i}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Versão integrada entre duas temperaturas próximas. Possível pois dentro de uma gama baixa de temperaturas (0-30°C) $\Delta_{12} H_i$ é constante



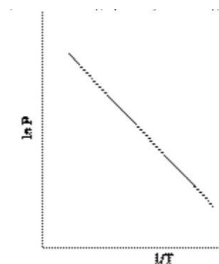
Equilíbrio líquido-vapor

$$\frac{d \ln (P_{iL}^*)}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_i}{RT^2}$$

Versão integrada entre duas temperaturas próximas. Possível pois dentro de uma gama baixa de temperaturas (0-30°C) $\Delta_{12} H_i$ é constante

$$\ln (P_{iL}^*) = -\frac{A}{T} + B$$

$$\Delta_{vap} H_i / T = A$$



- Para **líquidos a correlação gráfica entre** $\ln (P_{iL}^*)$ ou $(\log (P_{iL}^*)/2,303)$ e $\frac{1}{T}$ é praticamente linear dentro de uma gama baixa de temperaturas (0-30°C).
- Deste modo, podemos usar uma **relação mais simples para estimar a pressão de vapor a qualquer temperatura** dentro desta gama.
- pois o **estado de agregação do composto não se altera dentro dessa gama de temperatura** considerada. Por exemplo, o composto não sofre nenhuma transição quando se baixa a temperatura

Equilíbrio líquido-vapor

Caso a **gama de temperatura seja alargada** a equação acima terá de ser modificada para manter linear a relação entre (P_{iL}^*) e $\frac{1}{T}$ e refletir a dependência entre T e $\Delta_{vap}H_i$

$$\ln (P_{iL}^*) = \frac{A}{T + C} + B$$

Equação de Antoine

Equilíbrio líquido-vapor

$$\ln(P_{iL}^*) = \frac{A}{T + C} + B$$

→ °C

Esta ultima equação denomina-se de Antoine e é bastante usada para correlacionar dados experimentais entre pressão de vapor e temperatura. A, B e C são constantes servem para manter a correlação $\ln(P_{iL}^)$ vs $\frac{1}{T}$ linear*

Name	Formula	Parameters for Antoine Eqn.			Temp. Range °C	ΔH_v kJ/mol	$t_b/^\circ\text{C}$
		A [†]	B	C			
Toluene	C ₇ H ₈	13.9320	3056.96	217.625	13—136	33.18	110.6
Water	H ₂ O	16.3872	3885.70	230.170	0—200	40.66	100.0
<i>o</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	14.0415	3358.79	212.041	40—172	36.24	144.4
<i>m</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	14.1387	3381.81	216.120	35—166	35.66	139.1
<i>p</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	14.0579	3331.45	214.627	35—166	35.67	138.3

<https://www.pirika.com/ENG/ChemEng/AntoineTheory.html>

Pontos de ebulição, fusão e críticos

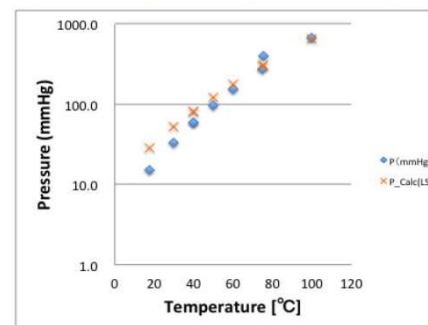
$$\ln P^{\text{sat}}/\text{kPa} = A - \frac{B}{t/^{\circ}\text{C} + C}$$

Latent heat of vaporization at the normal boiling point (ΔH_b), and normal boiling point (t_b)

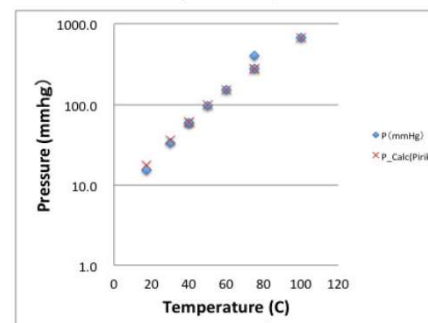
Name	Formula	Parameters for Antoine Eqn.			Temp. Range °C	ΔH_b kJ/mol	t_b /°C
		A†	B	C			
Acetone	C ₃ H ₆ O	14.3145	2756.22	228.060	-26—77	29.10	56.2
Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	15.0717	3580.80	224.650	24—142	23.70	117.9
Acetonitrile*	C ₂ H ₃ N	14.8950	3413.10	250.523	-27—81	30.19	81.6
Benzene	C ₆ H ₆	13.7819	2726.81	217.572	6—104	30.72	80.0
iso-Butane	C ₄ H ₁₀	13.8254	2181.79	248.870	-83—7	21.30	-11.9
n-Butane	C ₄ H ₁₀	13.6608	2154.70	238.789	-73—19	22.44	-0.5
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	15.3144	3212.43	182.739	37—138	43.29	117.6
2-Butanol*	C ₄ H ₁₀ O	15.1989	3026.03	186.500	25—120	40.75	99.5
iso-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	14.6047	2740.95	166.670	30—128	41.82	107.8
tert-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	14.8445	2658.29	177.650	10—101	39.07	82.3
Carbon tetrachloride	CCl ₄	14.0572	2914.23	232.148	-14—101	29.82	76.6
Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	13.8635	3174.78	211.700	29—159	35.19	131.7
1-Chlorobutane	C ₄ H ₉ Cl	13.7965	2723.73	218.265	-17—79	30.39	78.5
Chloroform	CHCl ₃	13.7324	2548.74	218.552	-23—84	29.24	61.1
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	13.6568	2723.44	220.618	9—105	29.97	80.7
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	13.9727	2653.90	234.510	-35—71	27.30	49.2
n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	13.9748	3442.76	193.858	65—203	38.75	174.1
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	13.9891	2463.93	223.240	-38—60	28.06	39.7
Diethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	14.0735	2511.29	231.200	-43—55	26.52	34.4
1,4-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	15.0967	3579.78	240.337	20—105	34.16	101.3
n-Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	14.4575	4680.46	132.100	208—379	57.49	343.6
Ethanol	C ₂ H ₆ O	16.8958	3795.17	230.918	3—96	38.56	78.2
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	13.9726	3259.93	212.300	33—163	35.57	136.2
Ethylene glycol*	C ₂ H ₆ O ₂	15.7567	4187.46	178.650	100—222	50.73	197.3
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	13.8622	2910.26	216.432	4—123	31.77	98.4
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	13.8193	2696.04	224.317	-19—92	28.85	68.7
Methanol	CH ₄ O	16.5785	3638.27	239.500	-11—83	35.21	64.7
Methyl acetate	C ₃ H ₆ O ₂	14.2456	2662.78	219.690	-23—78	30.32	56.9
Methyl ethyl ketone	C ₄ H ₈ O	14.1334	2838.24	218.690	-8—103	31.30	79.6
Nitromethane*	CH ₃ NO ₂	14.7513	3331.70	227.600	56—146	33.99	101.2
n-Nonane	C ₉ H ₂₀	13.9854	3311.19	202.694	46—178	36.91	150.8
iso-Octane	C ₈ H ₁₈	13.6703	2896.31	220.767	2—125	30.79	99.2
n-Octane	C ₈ H ₁₈	13.9346	3123.13	209.635	26—152	34.41	125.6
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	13.7667	2451.88	232.014	-45—58	25.79	36.0
Phenol	C ₆ H ₆ O	14.4387	3507.80	175.400	80—208	46.18	181.8
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	16.1154	3483.67	205.807	20—116	41.44	97.2
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	16.6796	3640.20	219.610	8—100	39.85	82.2

$$\ln(P_{iL}^*) = \frac{A}{T + C} + B$$

When I tried to determine Antoine parameters from vapor pressure experimental data, I got the data like below.



This data is Chloroacetyl chloride, the data next to edge of right is definitely abnormal data. And if I plot vapor pressure source, the error become large at lower temperature area. The non-linear least square method try to reduce largest error



My program to determine Antoine parameters from vapor pressure Data do not affected by these errors.

<https://www.pirika.com/ENG/ChemEng/AntoineTheory.html>

linha

Equilíbrio sólido-vapor

De um modo bastante similar podemos obter derivar uma relação para o equilíbrio sólido vapor (sublimação)

$$\Delta_{sub} G_i = -RT \ln p_{iS}^*$$

Onde:

$$\Delta_{sub} G_i = G_{ig}^E - G_{iS}^E$$

O $\Delta_{sub} G$ também pode ser escrito como:

$$\Delta_{sub} G_i = \Delta_{vap} G_i + \Delta_{fus} G_i$$

Logo:

$$\Delta_{fus} G_i = -G_{iS}^E = \Delta_{sub} G_i - \Delta_{vap} G_i$$

Usando:

$$\Delta_{vap} G_i = -RT \ln p_{iL}^*$$

e

$$\Delta_{sub} G_i = -RT \ln p_{iS}^*$$

A expressão fica:

$$\Delta_{fus} G_i = -RT \ln p_{iS}^* + RT \ln p_{iL}^* = RT \ln \frac{p_{iL}^*}{p_{iS}^*}$$

Ou:

$$p_{iL}^* = p_{iS}^* \cdot e^{\frac{\Delta_{fus} G_i}{RT}}$$

Pressão de vapor: efeito da temperatura

Equilíbrio Sólido-Vapor

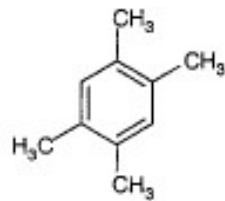
$$\ln p_{iS}^* = -\frac{A}{T} + B$$

$$A = \frac{\Delta_{fus} H_i}{R}$$

$$\Delta_{fus} H_{i(T_m)} = T_m \Delta_{fus} S_{i(T_m)}$$

Questões

Considerando o 1,2,4,5-tetra-metil-benzene (TeMB) – dureno. Calcular a pressão de vapor em atmosferas e pascais a 20 °C utilizando a informação presente na tabela. Expressar este resultado em termos de concentração (a) utilize o conjunto de valores abaixo do ponto de fusão. (b) utilize os valores acima do ponto de fusão. Compare e discuta das diferenças. (c) calcular $\Delta_{fus}H$, $\Delta_{fus}S$, $\Delta_{fus}G$.



1,2,4,5-tetramethylbenzene
(TeMB)

$$M_i = 134.2 \text{ g mol}^{-1}$$

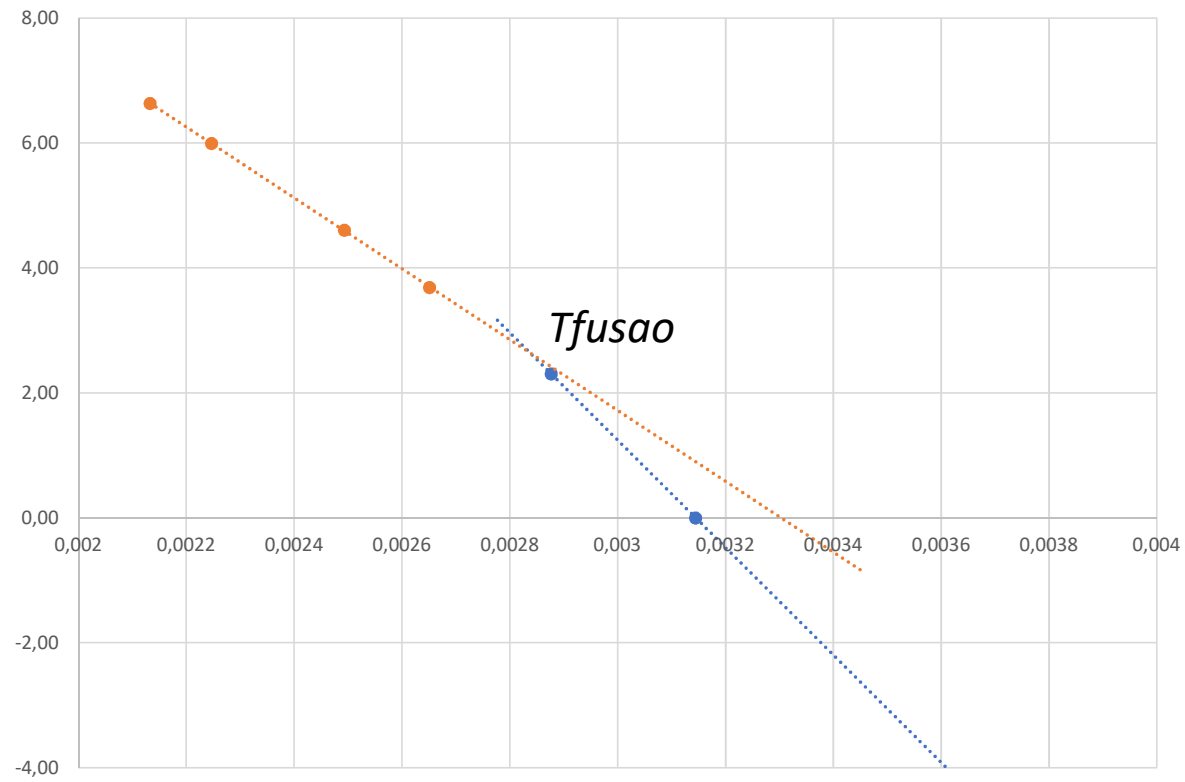
$$T_m = 79.5^\circ\text{C}$$

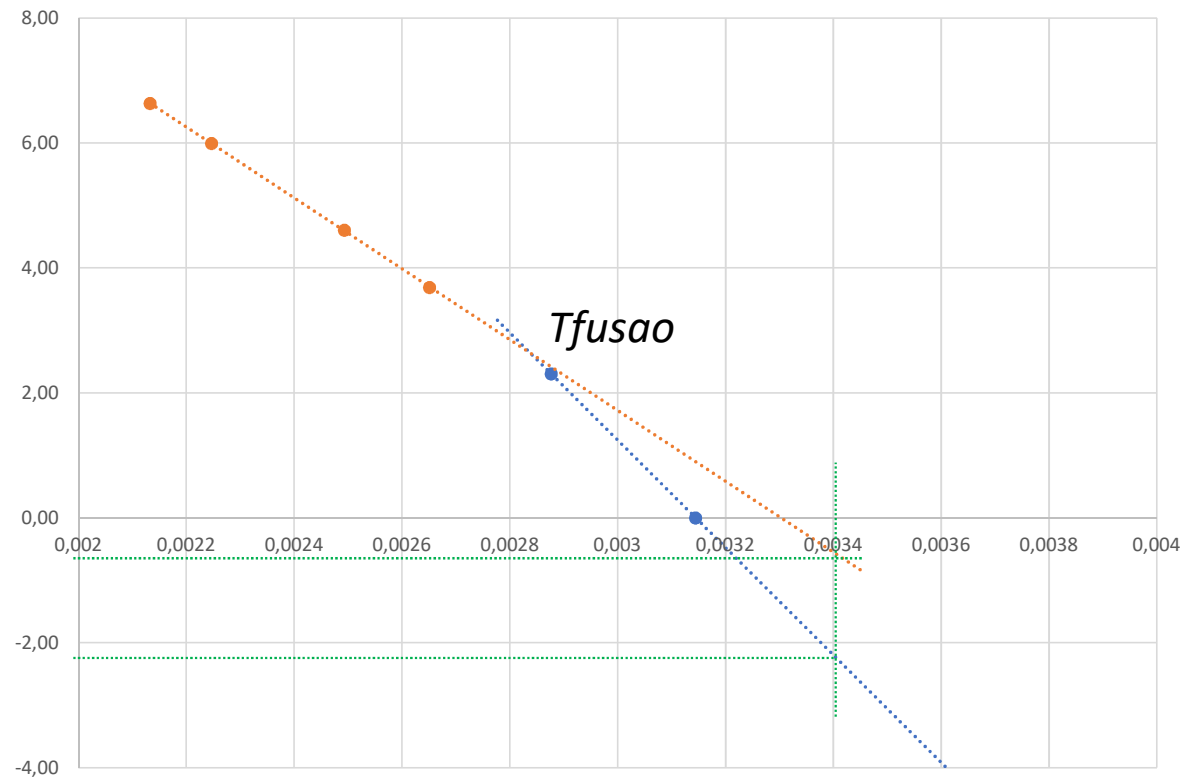
$$T_b = 195.9^\circ\text{C}$$

T (°C)	p_i^* (mm Hg)
45.0 s ^a	1
74.6 s ^a	10
104.2	40
128.1	100
172.1	400
195.9	760

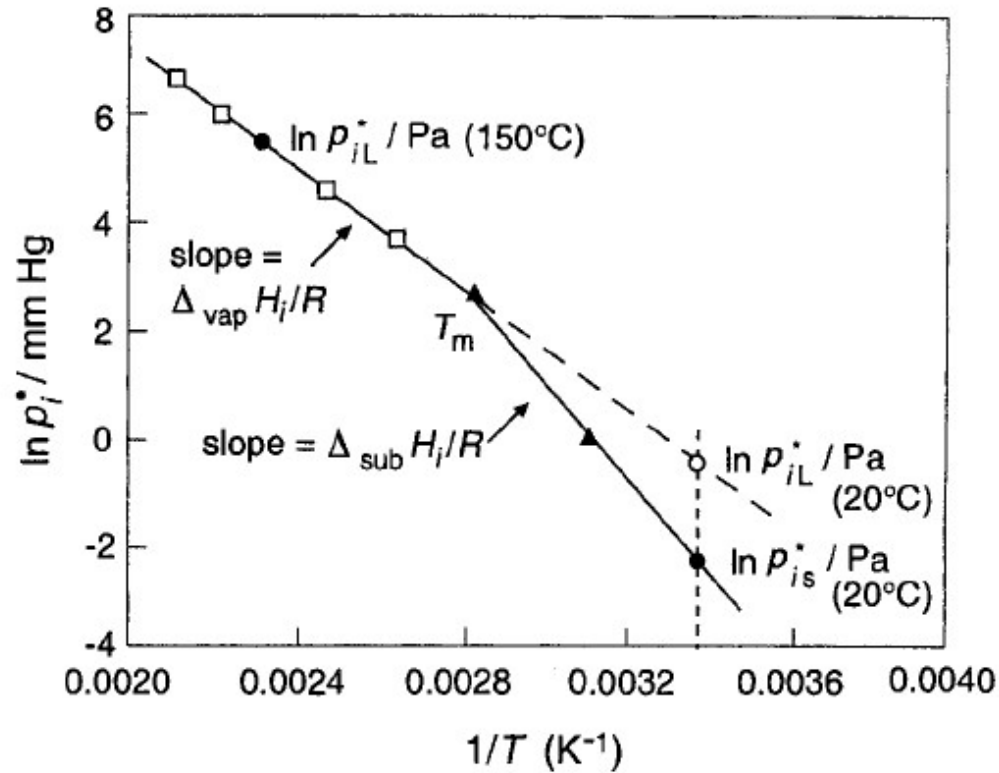
^a Means that TeMB is a solid at these temperatures

- d) calcular a fração molar de uma mistura ideal de TeMB com hidrocarbonetos aromáticos a 20°C, assumindo que a concentração de gás no equilíbrio é de 35 µg/L de ar.





Questões



Problem

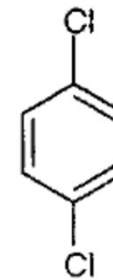
Estimate the free energy ($\Delta_{\text{fus}} G_i$, in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), the enthalpy ($\Delta_{\text{fus}} H_i$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), and the entropy ($\Delta_{\text{fus}} S_i$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) of fusion of TeMB at 20°C using the vapor pressure data given above.

Questões

O 1,4 – diclorbenzeno (1,4-DCB) é utilizado com desinfetante nos banheiros públicos. Pretende-se saber se a quantidade de 1,4-DCB presente no ar do banheiro pode provocar algum problema para a saúde do pessoal que trata da sua limpeza e qual é exposto diariamente a este composto. Calcule a concentração de 1,4-DCB.

$M = 147 \text{ g/mol}$; $T_f = 53 \text{ °C}$ e $T_b = 173,9 \text{ °C}$

$T/\text{°C}$	29.1s	44.4s	54.8	84.8	108.4	150.2
$p_i^*/\text{mm Hg}$	1	4	10	40	100	400



1,4-dichlorobenzene
(1,4-DCB)

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

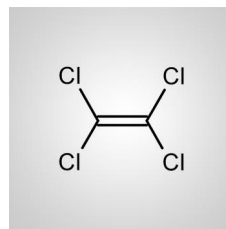
a) Qual a fração molar do tetracloroetileno na piscina e no ar que envolve a piscina?



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

MW	165,8 g mol ⁻¹
Densidade	1,62 g cm ⁻³
Tfusão	-19°C
Tebulição	120,8 °C

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



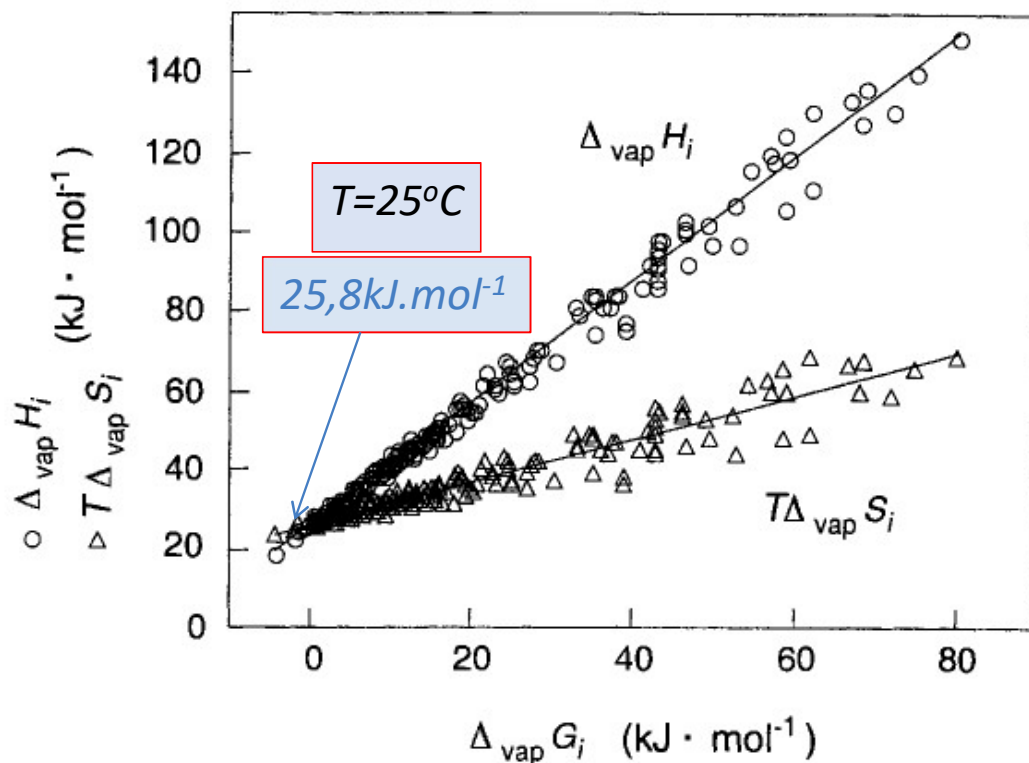
T °C	C _w (sat)
0	0,24
20	0,225
80	0,2

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

Pressão de vapor e as interações intermoleculares

- Vamos ver como a **estrutura química** pode produzir um **impacto na pressão de vapor**.
- Este efeito pode ser visível através da **energia livre de vaporização** ($\Delta_{vap}G_i$) que difere de composto para composto em resultado das diferenças entre as **entalpia de vaporização dessas substâncias**.
- Estas **entalpias de vaporização** refletem o **somatório das interações intermoleculares** que atuam para manter as moléculas de líquido juntas.
- Moléculas com **pressões de vapor baixas** possuem estruturas moleculares responsáveis por manter as moléculas de líquido **mais atraídas**
- Esta relação entre estrutura química e pressão de vapor é reforçada pelo facto de a **entalpia e a entropia de vaporização** estarem diretamente relacionadas.
- A **entalpia de vaporização** reflete a diferença entre os grau de liberdade da molécula no estado gasoso e no estado líquido $\Delta_{vap}S_i = S_{ig} - S_{iL}$

Pressão de vapor e as interações intermoleculares



$\Delta_{\text{vap}} H$ e $\Delta_{\text{vap}} S$
são
determinados pelas
Interações
moleculares

Há uma proporcionalidade entre $\Delta_{\text{vap}} G$ e $\Delta_{\text{vap}} H$!

Regra de Trouton

A **regra de Trouton** diz-nos que a entropia de vaporização molar da maioria dos líquidos no seu ponto de ebulição está compreendida entre **85-88 J/K**. A entropia de vaporização é definida

Isto é, ocorre o mesmo aumento de desordem quando estas substâncias passam da fase líquida para a fase gasosa

A **regra de Trouton** pode ser explicada através da expressão de Boltzmann para a entropia ($S = k \ln W$).

Neste caso, a mudança relativa no **volume livre** é bastante grande e uma mudança praticamente constante para todos os líquidos.

(espaço livre) - Espaço disponível para o movimento das moléculas quando passam de líquido para gás)

Claro que como toda a regra esta também tem exceções.

**Líquidos que fazem ligações fortes e estão por isso mais organizados -
Ligações de hidrogénio**

Regra de Trouton

Table 4.2 Variations in Normal Boiling Points, Liquid Vapor Pressure at 25°C, Observed Enthalpies and Entropies, and Predicted Entropies of Vaporization at the Boiling Point of Substituted Benzenes and Some Other Compounds^a

Compound	Substituent(s) or Formula	T_b (°C)	$\log p_{iL}^*/\text{Pa}$ at 25 °C	Observed $\Delta_{\text{vap}}H_i(T_b)$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{vap}}S_i(T_b)$ (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	Predicted	
						$\Delta_{\text{vap}}S_i(T_b)$ Eq. 4-20 (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_{\text{vap}}S_i(T_b)$ Eq. 4-21 (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)
<i>Substituted Benzenes</i>							
Benzene	-H	80.1	4.10	30.7	86.9	85.3	86.0
Methylbenzene (Toluene)	-CH ₃	110.6	3.57	33.2	86.5	86.0	86.0
Ethylbenzene	-CH ₂ CH ₃	136.2	3.09	35.6	87.0	86.6	86.0
<i>n</i> -Propylbenzene	-(CH ₂) ₂ CH ₂	159.2	2.65	38.2	88.4	87.0	86.4
<i>n</i> -Butylbenzene	-(CH ₂) ₃ CH ₂	183.3	2.15	39.9	87.4	87.5	86.8
Fluorobenzene	-F	84.7	4.00	31.2	87.2	85.5	86.0
Chlorobenzene	-Cl	131.7	3.20	35.2	86.9	86.5	86.0
1,2-Dichlorobenzene	2 <i>x</i> -Cl	180.0	2.26	39.7	87.6	87.4	86.0
1,4-Dichlorobenzene	2 <i>x</i> -Cl	174.0	2.37	38.8	86.8	87.3	86.0
Nitrobenzene	-NO ₂	210.8	1.48	40.8	84.3	88.0	86.0
Aminobenzene (Aniline)	-NH ₂	169.1	1.95	42.4	95.9	96.0	91.0
Hydroxybenzene (Phenol)	-OH	181.8	1.74	45.7	100.5!	100.6	101.0
Benzylalcohol	-CH ₂ OH	205.3	1.18	50.5	105.6!	114.2	101.0
<i>Other Compounds</i>							
<i>n</i> -Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	68.7	4.30	28.9	84.6	85.1	87.2
<i>n</i> -Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	174.1	2.24	38.8	86.8	87.3	88.8
<i>n</i> -Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	287.0	-0.73	53.9	96.2	89.2	91.2
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	78.3	3.90	38.6	115.8!	110.9	116.9
Naphthalene	see Fig. 2.13	218.0	1.75	43.7	89.0	88.1	86.0
Anthracene	see Fig. 2.13	341.0	-1.15	54.8	89.0	90.0	86.0
Phenanthrene	see Fig. 2.13	339.0	-1.14	53.0	86.6	90.0	86.0

^a Data from Lide (1995), and Delle Site (1997).

Regra de Trouton

Para $T_b = 25^\circ\text{C}$ têm-se: $\Delta_{\text{vap}} H_{i(T_b)} = T_b \Delta_{\text{vap}} S_{i(T_b)} = 25,8 \text{kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{vap}} S_{i(T_b)} = \frac{25,8 \text{kJ.mol}^{-1}}{298} = 86,6 \text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Pontos de ebulição, fusão e críticos

De forma a manter este tipo de correlação linear para todos uma generalidade dos compostos –

Há uma relação entre $\Delta_{\text{vap}}H$ e T_b !

geralmente composto monopolares ou apolares foram introduzidos alguns fatores na relação anterior

Equação de Kistiakowsky:

$$\Delta_{\text{vap}}S_{(T_b)} = (36,6 + 8,31 \cdot \ln T_b) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad T_b \text{ em K}$$

Líquidos orgânicos Bipolares

Equação de Kistiakowsky (modificada por Fishtine):

$$\Delta_{\text{vap}}S_{(T_b)} = K_F(36,6 + 8,31 \cdot \ln T_b) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad T_b \text{ em K}$$

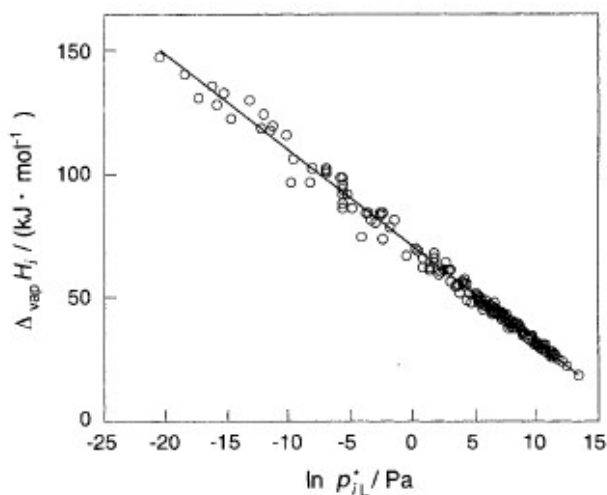
$K_F = 1,0$ (apolares e monopolares), $1,15$ (fenóis), etc

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

Métodos para determinar a pressão de vapor

Há uma proporcionalidade entre $\Delta_{\text{vap}}G$ e $\Delta_{\text{vap}}H$ – Isso gera relação:

$$\Delta_{\text{vap}}H_{i(T1)} = -a \log p_{iL(T1)}^* + b$$



$$\Delta_{\text{vap}}H_{i(298\text{K})} = -8,80(\pm 0,07) \cdot \log p_{iL(298\text{K})}^* + 70,0(\pm 0,2)$$

p_{iL}^* em Pa

$$p_{iL(T)}^* = p_{iL(298\text{K})}^* \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{i(298\text{K})}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{K}} \right]}$$

pedro vidinha

Métodos para determinar a pressão de vapor

ΔH_{vap} é diretamente proporcional a T ($\Delta C_{p,\text{vap}}$ é constante):

$$\Delta_{\text{vap}} H_i(T) \cong \Delta_{\text{vap}} H_i(T_b) + \Delta_{\text{vap}} C_{pi}(T_b) \cdot (T - T_b)$$

Substituindo na eq. de Clausius-Clapeyron e integrando de 1 bar a p_{iL} e de T_b a T:

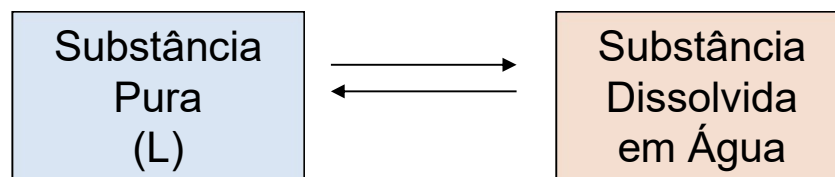
$$\ln p_{iL}^* / \text{bar} \cong -\frac{\Delta_{\text{vap}} S_i(T_b)}{R} \left[\frac{T_b}{T} - 1 \right] + \frac{\Delta_{\text{vap}} C_{pi}(T_b)}{R} \left[\left(\frac{T_b}{T} - 1 \right) - \ln \frac{T_b}{T} \right]$$

Pode-se usar: $\Delta C_p(T_b) = 0,8 \cdot \Delta S_{\text{vap}}(T_b)$ e $\Delta S_{\text{vap}}(T_b) \sim 88 \text{ J/molK}$

$$\ln p_{iL}^* / \text{bar} \cong -K_F (4.4 + \ln T_b) \left[1.8 \left(\frac{T_b}{T} - 1 \right) - 0.8 \ln \frac{T_b}{T} \right]$$

K_F = fator de Fishtine (1 ou maior)

Líquidos orgânicos em água



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

$$\mu_{iw} = \mu_{iL}^* + RT \ln \gamma_{iw} \cdot x_{iw}$$

Diferença de potenciais químicos:

$$\mu_{iw} - \mu_{iL} = RT \ln \gamma_{iw} \cdot x_{iw} - RT \ln \gamma_{iL} \cdot x_{iL}$$

No equilíbrio:

$$\ln \frac{x_{iw}^{\text{sat}}}{x_{iL}} = \frac{RT \ln \gamma_{iL} - RT \ln \gamma_{iw}^{\text{sat}}}{RT}$$

Table 5.1 Mole Fraction of Some Common Organic Liquids Saturated with Water ^a

Organic Liquid <i>i</i>	x_{iL}	Organic Liquid <i>i</i>	x_{iL}
<i>n</i> -Pentane	0.9995	Chlorobenzene	0.9981
<i>n</i> -Hexane	0.9995	Nitrobenzene	0.9860
<i>n</i> -Heptane	0.9993	Aminobenzene	0.9787
<i>n</i> -Octane	0.9994		
<i>n</i> -Decane	0.9994	Diethylether	0.9501
<i>n</i> -Hexadecane	0.9994	Methoxybenzene	0.9924
		Ethyl acetate	0.8620
Trichloromethane	0.9948	Butyl acetate	0.9000
Tetrachloromethane	0.9993	2-Butanone	0.6580
Trichloroethene	0.9977	2-Pentanone	0.8600
Tetrachloroethene	0.9993	2-Hexanone	0.8930
Benzene	0.9975	1-Butanol	0.4980
Toluene	0.9976	1-Pentanol	0.6580
1,3-Dimethylbenzene	0.9978	1-Hexanol	0.7100
1,3,5-Trimethylbenzene	0.9978	1-Octanol	0.8060
<i>n</i> -Propylbenzene	0.9958		

^a Data from a compilation presented by Demond and Lindner (1993).

$$\ln \frac{x_{iw}^{\text{sat}}}{x_{iL}} = \frac{RT \ln \gamma_{iL} - RT \ln \gamma_{iw}^{\text{sat}}}{RT}$$

Considerando as Aproximações: $\chi_{iL} \cong 1$ e $\gamma_{iL} \cong 1$

$$\ln x_{iw}^{\text{sat}} = -\frac{RT \ln \gamma_{iw}^{\text{sat}}}{RT} = -\frac{G_{iw}^{\text{E,sat}}}{RT}$$

Para líquidos:

$$x_{iw}^{\text{sat}} = \frac{1}{\gamma_{iw}^{\text{sat}}}$$

ou

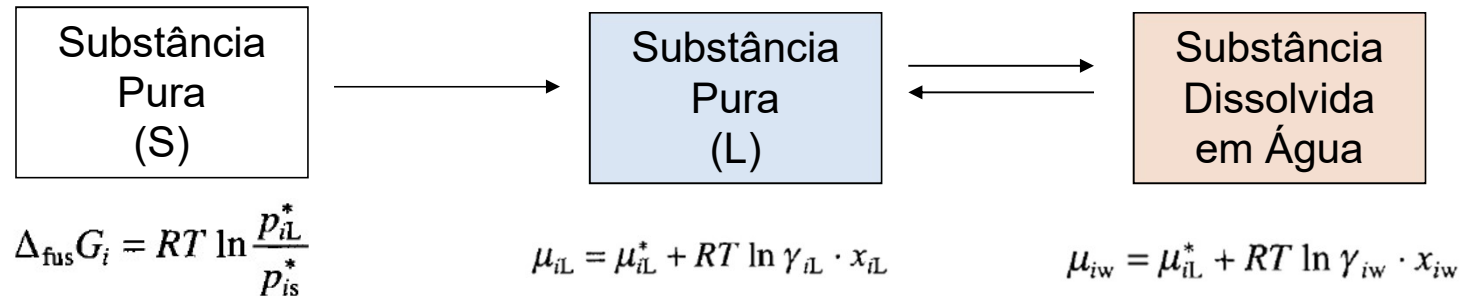
$$C_{iw}^{\text{sat}} = \frac{1}{\bar{V}_w \cdot \gamma_{iw}^{\text{sat}}}$$

ou

$$\gamma_{iw}^{\text{sat}} = \frac{1}{\bar{V}_w \cdot C_{iw}^{\text{sat}}}$$

Onde \bar{V}_w é o volume molar da água (~0,018 L/mol)

Sólidos orgânicos em água



Diferença de potenciais químicos:

$$\begin{aligned} \mu_{iw} - \mu_{iS} &= \mu_{iw} - (\mu_{iL} - \Delta_{\text{fus}} G_i) \\ &= RT \ln \gamma_{iw} \cdot x_{iw} - (RT \ln \gamma_{iL} \cdot x_{iL} - \Delta_{\text{fus}} G_i) \end{aligned}$$

No equilíbrio: Considerando as Aproximações $x_{iL} \cong 1$ e $\gamma_{iL} \cong 1$

$$x_{iw}^{\text{sat}}(s) = \frac{1}{\gamma_{iw}^{\text{sat}}} \cdot e^{-\Delta_{\text{fus}} G_i / RT}$$

Para sólidos:

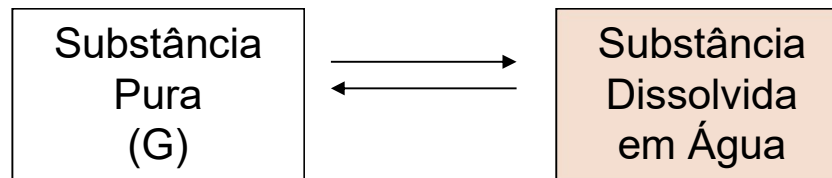
$$x_{iw}^{\text{sat}}(s) = \frac{1}{\gamma_{iw}^{\text{sat}}} \cdot e^{-\Delta_{\text{fus}}G_i/RT} \quad \text{ou} \quad C_{iw}^{\text{sat}}(s) = \frac{1}{\bar{V}_w \cdot \gamma_{iw}^{\text{sat}}} \cdot e^{-\Delta_{\text{fus}}G_i/RT}$$

Onde \bar{V}_w é o volume molar da água (~0,018 L/mol)

$$\gamma_{iw}^{\text{sat}} = \frac{1}{x_{iw}^{\text{sat}}(s)} \cdot e^{-\Delta_{\text{fus}}G_i/RT}$$

$$\gamma_{iw}^{\text{sat}} = \frac{1}{\bar{V}_w \cdot C_{iw}^{\text{sat}}(s)} \cdot e^{-\Delta_{\text{fus}}G_i/RT}$$

Gases orgânicos em água



Pressão parcial da substância: $p_i = \gamma_{iw} \cdot x_{iw} \cdot p_{iL}^*$

$$x_{iw}^{p_i} = \frac{1}{\gamma_{iw}^{p_i}} \cdot \frac{p_i}{p_{iL}^*}$$

$$C_{iw}^{p_i} = \frac{1}{\bar{V}_w \cdot \gamma_{iw}^{p_i}} \cdot \frac{p_i}{p_{iL}^*}$$

$$\gamma_{iw}^{p_i} = \frac{1}{x_{iw}^{p_i}} \cdot \frac{p_i}{p_{iL}^*}$$

$$\gamma_{iw}^{p_i} = \frac{1}{\bar{V}_w \cdot C_{iw}^{p_i}} \cdot \frac{p_i}{p_{iL}^*}$$

Para gases pouco solúveis:

$$C_{iw}^{\text{sat}}(\text{L}) = C_{iw}^{p_i} \cdot \frac{p_{iL}^*}{p_i}$$

Pressão de vapor efeito de temperatura

Equação de van't Hoff (ou Clausius-Clapeyron, neste caso):

$$\frac{d \ln p_{iL}^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_i}{RT^2}$$

ΔH_{vap} é uma função de T;

É zero para T_c e vai aumentando rapidamente quando T se aproxima de T_b

Para $T < T_b$, ΔH_{vap} aumenta lentamente (pode ser considerado constante para pequenos intervalos).

$$\ln p_{iL}^* = -\frac{A}{T} + B$$

$$A = \frac{\Delta_{vap} H_i}{R}$$

Para faixas maiores de temperatura, vale a Equação de Antoine:

$$\ln p_{iL}^* = -\frac{A}{T+C} + B$$

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.

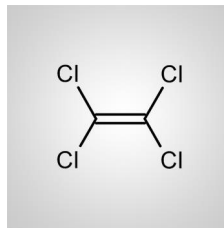
Durante uma operação de manutenção do piso foi utilizando um agente desengordurante contendo tetracloroetileno. Acidentalmente uma bombona 20 litros foi derrubada dentro da piscina

- 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	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

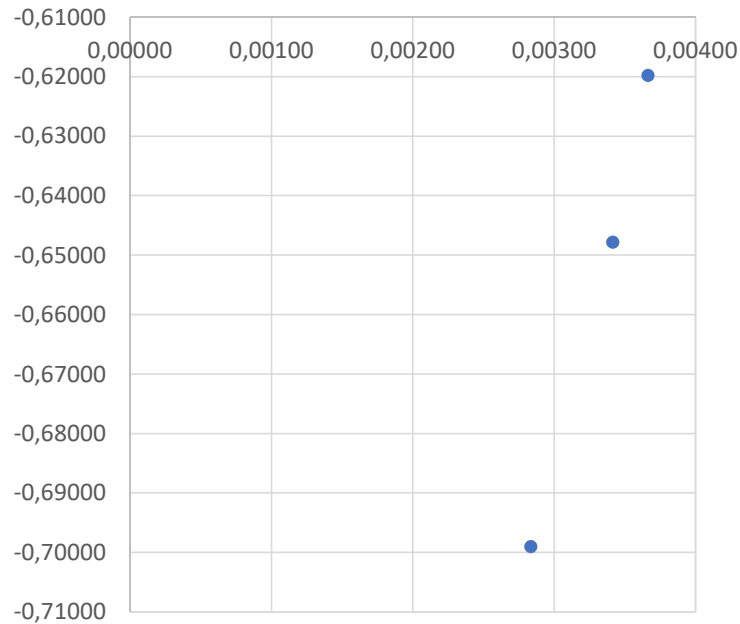
MW	165,8gmol-1
Densidade	1,62gcm-3
Tfusão	-19°C
Tebulição	120,8°C

Pvapor TCE (28 °C)

T °C	C _w (sat)	1/T (k)	log C _w (sat)
0	0,24	0,00366	-0,61979
20	0,225	0,00341	-0,64782
80	0,2	0,00283	-0,69897

coef angular	94,11488478
intercepção	-0,96638168
1/T (28°C)	0,003322259
log C _w (sat)	-0,65370764
C _w (sat)	0,221969018
KH(Sat)	P/C _w (sat) 0,123106 1 atm mol ⁻¹ L
KH(Sat)	0,004988 adimensional

solubilidade



fr	0,929
ciw	0,37 g/L
cia	0,002 g/L

$$f_2 = \frac{C_{iw} V_{iw}}{C_{iw} V_{iw} + C_{ia} V_{ia}}$$

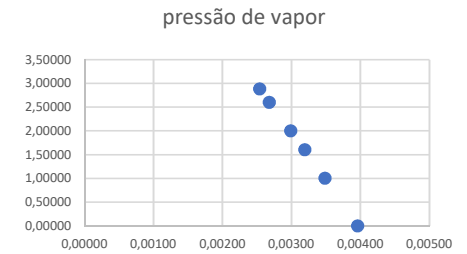
$$f_R = \frac{1}{1 + \frac{C_{ia} V_{ia}}{C_{iw} V_{iw}}}$$

$$f_R = \frac{1}{1 + K_H \cdot \frac{V_{ia}}{V_{iw}}}$$

$$C_{iw} = \frac{f_2 \times M_{total}}{V_{iw}}$$

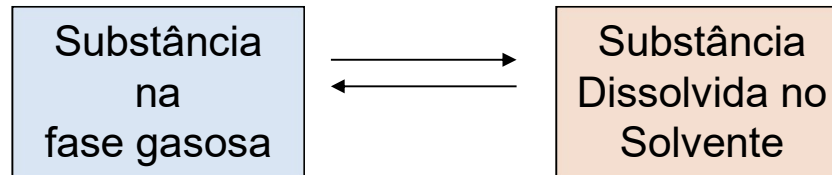
$$C_{aw} = \frac{f_2 \times M_{total}}{V_{ia}}$$

volume piscina	81,25m3	81250L	
volume do ar	1237,5m3	1237500L	
V TCE	20L	Mtotal 32400	
T °C	P* (mmHg)	1/T (k)	Log P*
-20,6	1	0,00396	0,00000
13,8	10	0,00349	1,00000
40,1	40	0,00319	1,60206
61,3	100	0,00299	2,00000
100	400	0,00268	2,60206
120,8	760	0,00254	2,88081
coef angular	-2020,37		
intercepção	8,029574		
1/T (28°C)	0,003322		
LoP*	1,317384		
	20,76751mmHg		
	0,027326atm		
	2732,567Pa		



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

Partição Ar-Solvente ou Ar-Água



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

Considerando γ_{il} uma constante com a concentração:

$$f_{il} = p_i = \gamma_{il} \cdot p_{iL}^* \cdot x_{il} = K'_{iH}(\ell) \cdot x_{il}$$

Essa relação é conhecida como “Lei de Henry”, especialmente se o solvente for água:

$$K'_{iH}(\ell) = \frac{p_i}{x_{il}} = \gamma_{il} \cdot p_{iL}^* = \text{constant}$$

Lei de Henry

A Lei de Henry pode ser expressa em termos de concentração molar:

$$K_{iH}(\ell) = \frac{p_i}{C_{i\ell}} = K'_{iH}(\ell) \cdot \bar{V}_\ell = \gamma_{i\ell} \cdot p_{iL}^* \cdot \bar{V}_\ell$$

$$(\text{bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$$

ou

$$(\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Esse equilíbrio também pode ser escrito usando uma constante adimensional:

$$K_{ial} = \frac{C_{ia}}{C_{i\ell}}$$

como $C_{ia} = p_i / RT$ Logo:

$$K_{ial} = \frac{C_{ia}}{C_{i\ell}} = K_{iH}(\ell) / RT = \gamma_{i\ell} \cdot \bar{V}_\ell \cdot p_{iL}^* / RT$$

K_{ial} é uma constante adimensional

Lei de Henry para água

Quando o solvente é água:

$$K_{iH} = \frac{P_i}{C_{iw}} = \gamma_{iw} \cdot P_{iL}^* \cdot \bar{V}_w$$

$$K_{iaw} = \frac{K_{iH}}{RT}$$

Lembrando que:

$$\gamma_{iw}^I = \gamma_{iw}^{\text{sat}} = 1 / (C_{iw}^{\text{sat}}(\text{L}) \cdot \bar{V}_w)$$

Logo, para líquidos:

$$K_{iH} \cong \gamma_{iw}^{\text{sat}} \cdot P_{iL}^* \cdot \bar{V}_w \cong \frac{P_{iL}^*}{C_{iw}^{\text{sat}}(\text{L})}$$

E para sólidos:

$$K_{iH} \cong \frac{P_{is}^*}{C_{iw}^{\text{sat}}(\text{S})}$$

Fatores que afetam a constante de Henry

- Temperatura

$$\ln K_{ial} = -\frac{\Delta_{al}H_i + RT_{av}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constant}$$

$$\Delta_{al}H_i = \Delta_{vap}H_i - H_{il}^E$$

$$\Delta_{aw}H_i = \Delta_{vap}H_i - H_{iw}^E$$

- Salinidade

$$K_{iaw, \text{saltwater}} = K_{iaw} \cdot 10^{+K_i^s [\text{salt}]_{\text{tot}}}$$

- Matéria Orgânica Dissolvida (DOM)

Table 3.5 Effect of Temperature on Equilibrium Partition Constants as a function of $\Delta_{12}H_i$

$\Delta_{12}H_i$ (kJ · mol ⁻¹)	Factor ^a
-20	0.75
-10	0.86
0	1.00
10	1.16
20	1.33
30	1.53
40	1.77
50	2.04
60	2.36
70	2.72

^a Average "increase" (factor) of K_{i12} per 10°C increase in temperature.

Entalpias de vaporização e de transferência ar-líquido

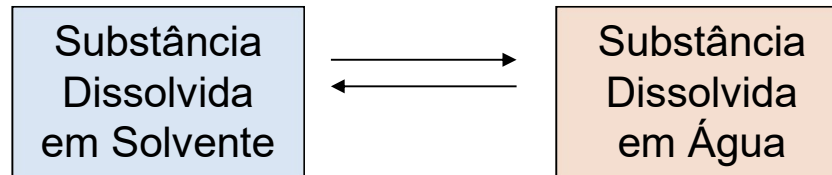
Table 6.3 Experimental Standard Enthalpies of Vaporization ($\Delta_{\text{vap}}H_i$) and Standard Enthalpies of Transfer from Water to Air ($\Delta_{\text{aw}}H_i$) of Selected Organic Compounds at 25°C ^a

Compound Name	$\Delta_{\text{vap}}H_i$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{aw}}H_i$ (kJ·mol ⁻¹)	Compound Name	$\Delta_{\text{vap}}H_i$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{aw}}H_i$ (kJ·mol ⁻¹)
<i>n</i> -Hexane	32	32	2,5-Dichlorobiphenyl	74	47
<i>n</i> -Heptane	37	34	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	78	50
<i>n</i> -Octane	41	36	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	81	52
Cyclohexane	33	33	γ -Hexachlorocyclohexane (γ -HCH)	70	46
Benzene	34	30	Diethylether	27	42, 47
Methylbenzene	38	32	Methyl- <i>t</i> -butylether (MTBE)	30	61
Ethylbenzene	42	39	Methanol	37	45
1,2-Dimethylbenzene	43	33	1-Hexanol	62	68
1,4-Dimethylbenzene	42	33	Cyclohexanol	62	70
Naphthalene	56	45, 47	1-Octanol	71	74
Anthracene	70	27, 47, 48	Phenol	58	48, 57
Phenanthrene	74	30, 47, 60	2-Methylphenol	62	46, 59
Pyrene	87	43, 56	4-Methylphenol	62	49, 60
Dichlorodifluoromethane	21	27	Aminobenzene (Aniline)	52	54
Trichlorofluoromethane	27	23	Butanone	35	42
Dichloromethane	29	30	2-Hexanone	43	49
Trichloromethane	31	35	Hexanol	53	62
Trichloroethene	35	33, 38, 39	Benzaldehyde	49	45, 56
Tetrachloroethene	40	37	Butylacetate	44	52
Chlorobenzene	41	30, 43	Dimethylsulfide	28	30
Hexachlorobenzene	76	49	Diethylsulfide	36	37

^a Data from Abraham et al. (1990), Zhou and Mopper (1990), Kucklick et al. (1991), Ten Hulscher et al. (1992), Dewulf et al. (1995), Dohnal and Fenclovà (1995), Lide (1995), Alaei et al. (1996), Staudinger and Robert (1996), Allen et al. (1998), Goss and Schwarzenbach (1999a).

Pedro Vidinha

Partição Solvente Orgânico-Água



$$K'_{ilw} = \frac{x_{il}}{x_{iw}} = \frac{\gamma_{iw}}{\gamma_{il}}$$

grande

pequeno

Ou, em termos de concentração molar:

$$K_{ilw} = \frac{C_{il}}{C_{iw}} = \frac{\bar{V}_w}{\bar{V}_l} \cdot \frac{\gamma_{iw}}{\gamma_{il}}$$

Pode ser escrito como uma relação de constantes:

$$K_{ilw} = \frac{K_{iaw} (= C_{ia} / C_{iw})}{K_{ial} (= C_{ia} / C_{il})}$$

Posição do Equilíbrio de Partição Solvente-Água

- Partição é determinada por
 - Forças de van der Waals
 - Polaridade/polarizabilidade
 - Ligação de H
- Quanto maior for a similaridade entre soluto e solvente, maior a constante de partição.

Fatores que afetam a constante K_{ilw}

- Temperatura

$$\ln K_{ilw} = -\frac{\Delta_{\ell w} H_i}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constant}$$

$$\Delta_{\ell w} H_i = H_{i\ell}^E - H_{iw}^E$$

- Salinidade

$$K_{ilw,\text{salt}} = K_{ilw} \cdot 10^{+K_i^s[\text{salt}]_{\text{tot}}}$$

Table 3.5 Effect of Temperature on Equilibrium Partition Constants as a function of $\Delta_{12}H_i$

$\Delta_{12}H_i$ (kJ · mol ⁻¹)	Factor ^a
-20	0.75
-10	0.86
0	1.00
10	1.16
20	1.33
30	1.53
40	1.77
50	2.04
60	2.36
70	2.72

^a Average "increase" (factor) of K_{i12} per 10°C increase in temperature.

Constantes de Partição Solvente-Água

Table 7.1 Organic Solvent–Water Partition Constants of a Series of Compounds for Various Organic Solvents at 25°C ^a

Compound <i>i</i> (Solute) (α_i/β_i) ^b	Structure	<i>n</i> -Hexane (0.00/0.00) ^{b,c}	Methylbenzene (Toluene) (0.00/0.14) ^{b,c}	Diethylether (0.00/0.45) ^{b,c}	Trichloromethane (Chloroform) (0.15/0.02) ^{b,c}	<i>n</i> -Octanol (0.37/0.48) ^{b,c}
		log K_{iHW}	log K_{iTW}	log K_{iDW}	log K_{iCW}	log K_{iOW}
<i>n</i> -Octane (0.00/0.00)		6.08	5.98	6.03	6.01	5.53
Chlorobenzene (0.00/0.07)		2.91			3.40	2.78
Methylbenzene (0.00/0.14)		2.83	3.14	3.07	3.43	2.66
Pyridine (0.00/0.52)		-0.21	0.29	0.08	1.43	0.65
Acetone (0.04/0.51)		-0.92	-0.31	-0.21	0.72	-0.24
Aniline (0.26/0.41)		0.01	0.78	0.85	1.23	0.90
1-Hexanol (0.037/0.48)		0.45	1.29	1.80	1.69	2.03
Phenol (0.60/0.31)		-0.89	0.12	1.58	0.37	1.49
Hexanoic Acid (0.60/0.45)		-0.14	0.48	1.78	0.71	1.95

^a Data from Hansch and Leo (1979). ^b (α_i/β_i); Abraham et al. (1994a). ^c The α_i and β_i values correspond to the values of the solvents when present as solute! They are not necessarily identical when the compounds act as solvent. However, they give at least a good qualitative idea of the polar properties of the solvent.

Partição n-octanol – água (Log P)

Quando o solvente é n-octanol, a constante de equilíbrio é chamada de P:

$$P = K_{iow} = \frac{C_{io} (\text{mol} / L_o)}{C_{iw} (\text{mol} / L_w)} = \frac{V_w}{V_o} \cdot \frac{\gamma_{iw}}{\gamma_{io}}$$

\bar{V}_w 0.018 L·mol⁻¹ at 25°C;
 \bar{V}_ℓ 0.13 L·mol⁻¹ ; “molhado”
0.16 L·mol⁻¹ “seco”

- n-octanol é “anfifílico” = grande número e diversos tipos de compostos mensuráveis.
- grande base de dados
- pode ser usado para estimar solubilidade e partição em outros solventes apolares

Partição mistura solventes - água

$$x_{iw} = x_{imix} \cdot \gamma_{imix} \cdot \gamma_{iw}^{-1}$$

$$C_{iw} = C_{imix} \cdot \bar{V}_{mix} \cdot \gamma_{imix} \cdot (\gamma_{iw} \cdot \bar{V}_w)^{-1} \quad \bar{V}_{mix} \cong \frac{\bar{M}_{mix}}{\rho_{mix}}$$

Ignorando efeito de cossolvente:

$$\gamma_{iw} \cong \gamma_{iw}^{\text{sat}} \quad C_{iw} = C_{imix} \cdot \bar{V}_{mix} \cdot \gamma_{imix} \cdot C_{iw}^{\text{sat}} (\text{L})$$

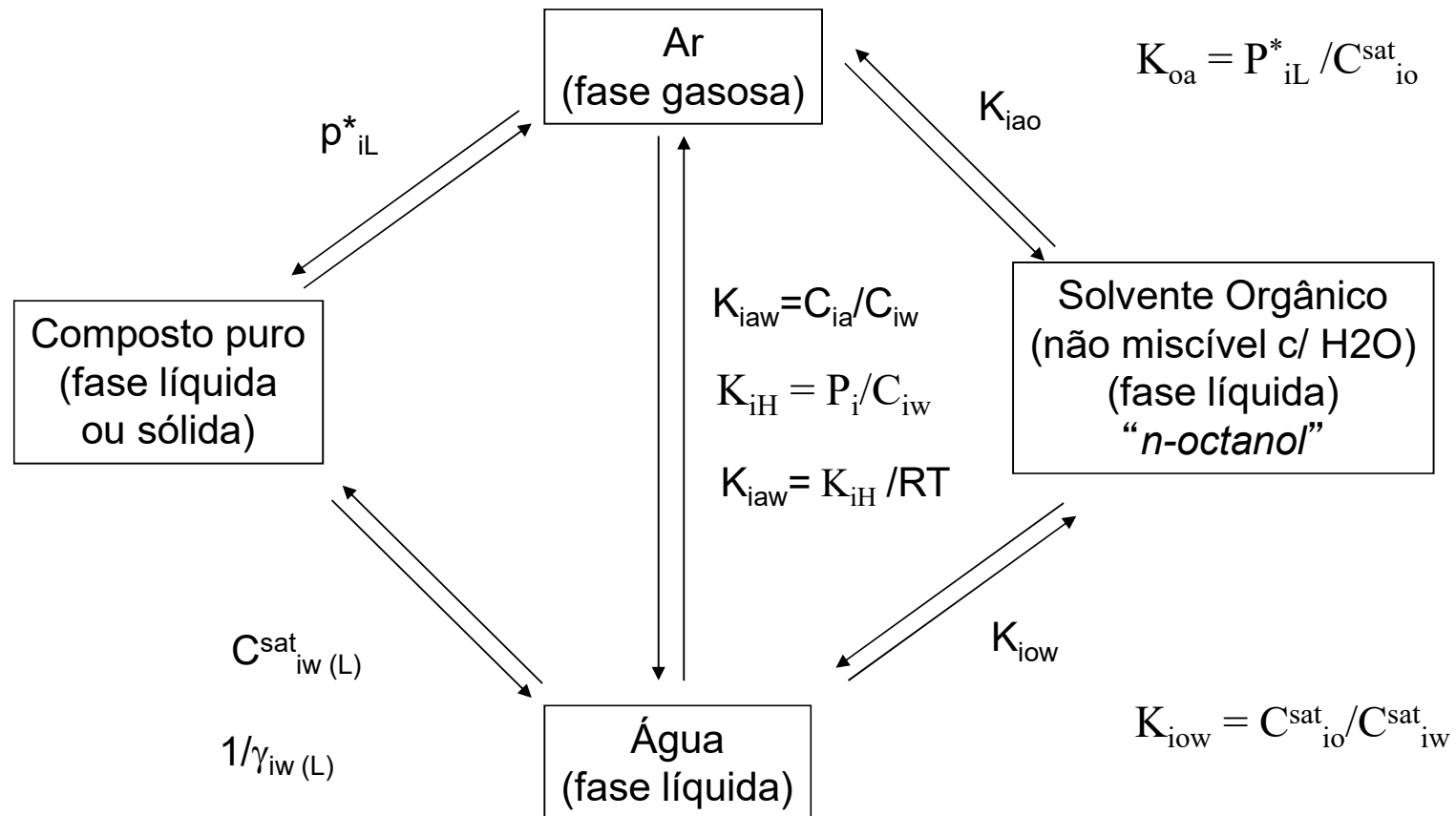
Usando:

$$x_{imix} = C_{imix} \cdot \bar{V}_{mix}$$

$$C_{iw} = x_{imix} \cdot \gamma_{imix} \cdot C_{iw}^{\text{sat}} (\text{L})$$

$$K_{imix w} = \frac{C_{imix}}{C_{iw}} = \frac{1}{\gamma_{imix} \cdot \bar{V}_{mix} \cdot C_{iw}^{\text{sat}} (\text{L})}$$

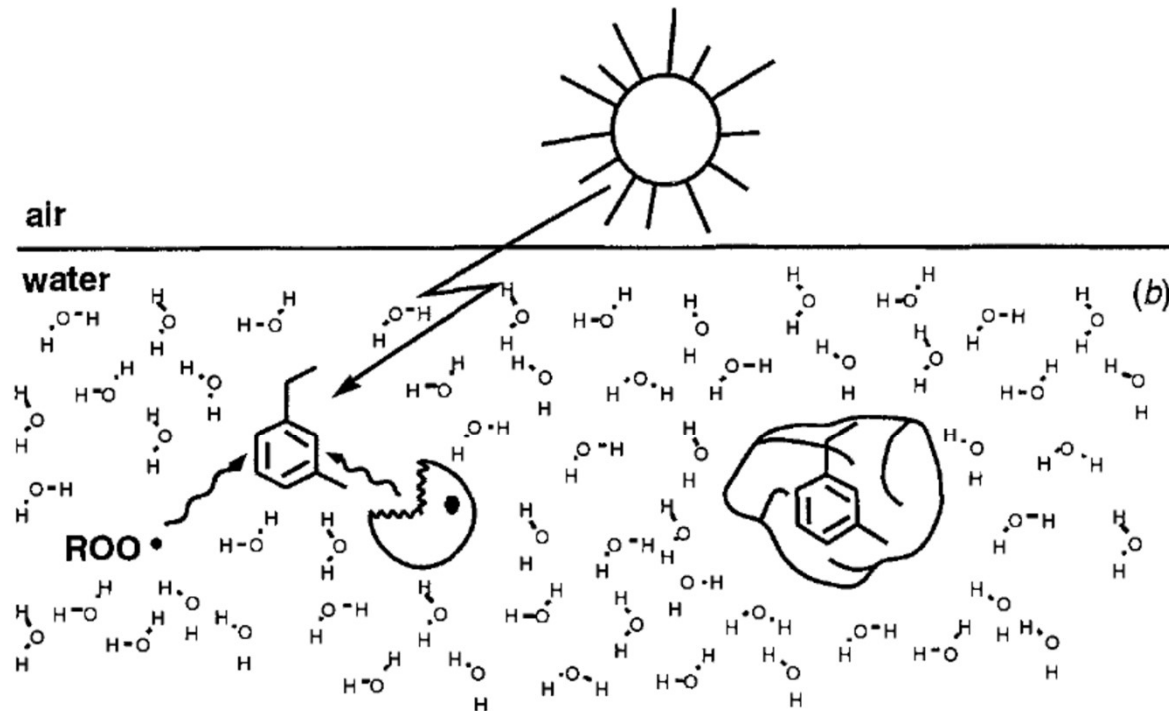
Processos de Partição para um composto i



Sorção

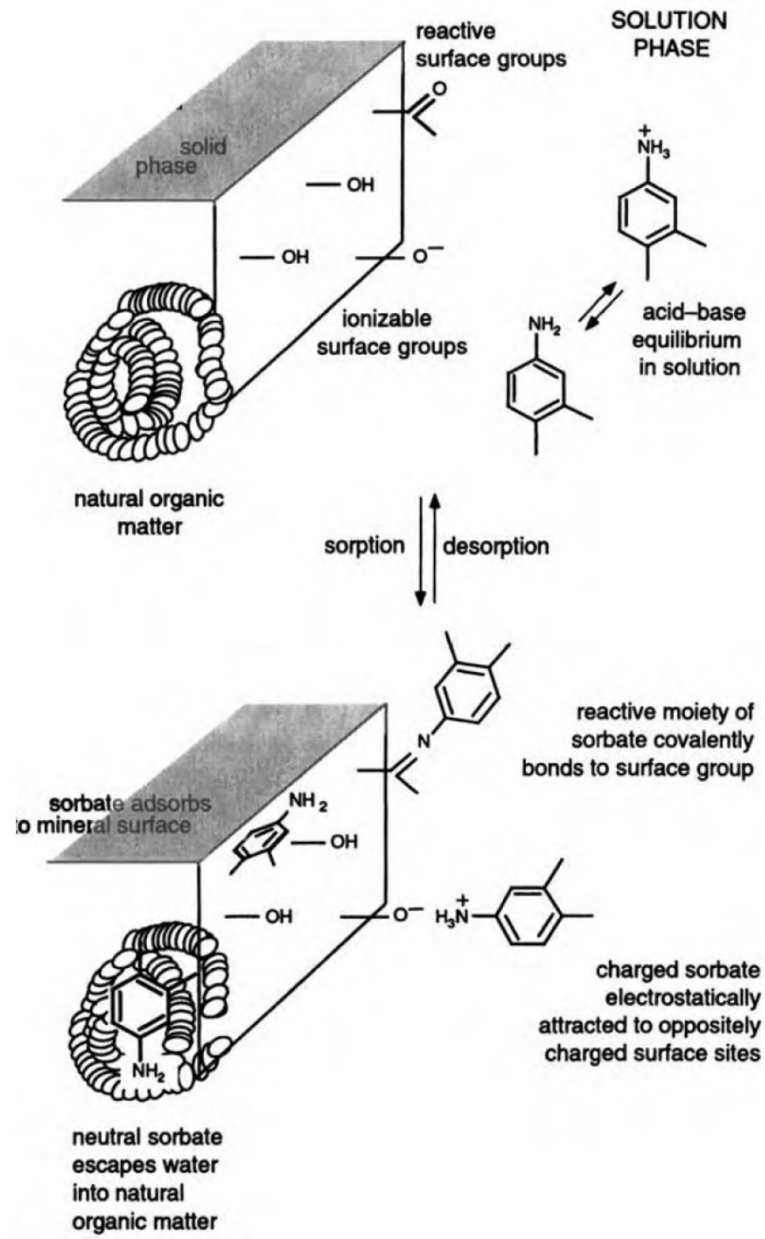
Afeta:

- Reatividade



dissolved organic molecules are more accessible to light, to other dissolved chemicals, and to microorganisms than sorbed molecules

Sorção é um fenômeno complexo!



Equilíbrio de Sorção

$$K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$$

C_{is} = concentração de sorvato (mol/kg sólido)

C_{iw} = concentração outra fase

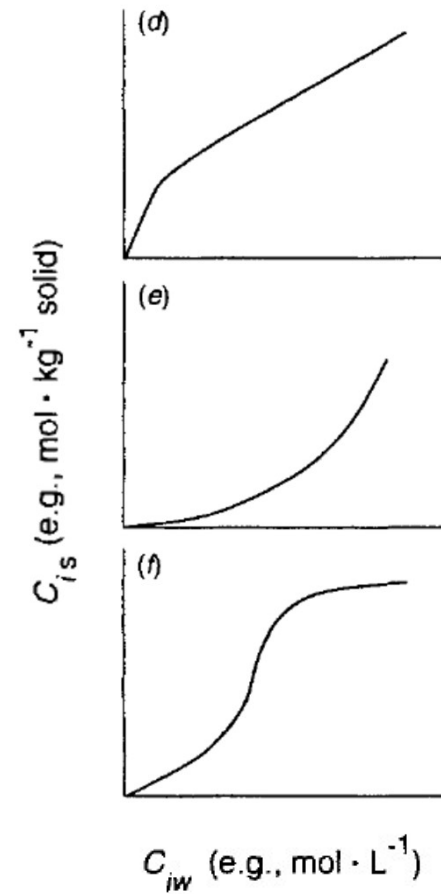
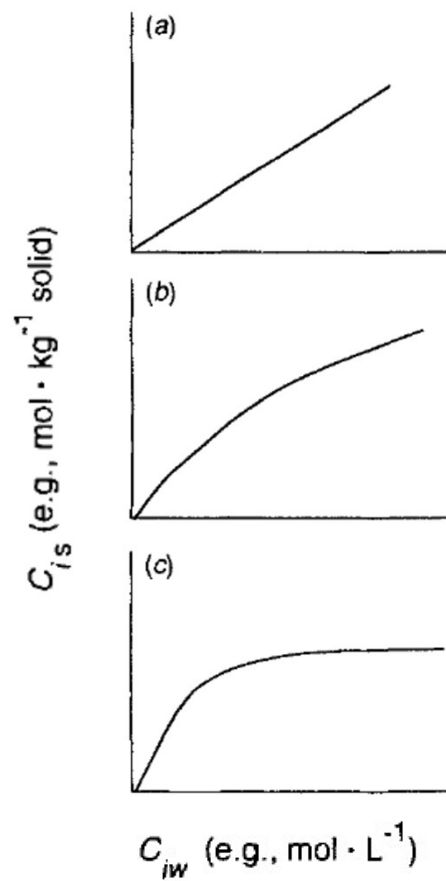
**Normalmente não é válida,
pois K_{id} não é constante!**

Isotermas de Sorção

- Equilíbrio de partição sólido – outra fase;
- Isoterma é gráfico de:
“concentração” de sorvato na fase sólida vs. concentração da espécie na outra fase (a temp. constante)!

$$C_{is} \text{ (e.g., mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{); vs. } C_{iw} \text{ (e.g., mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{).}$$

Isotermas de Sorção



Pedro Vidinha

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

Isotermas de Sorção: Freundlich

- Equação empírica:

$$C_{is} = K_{iF} \cdot C_{iw}^{n_i}$$

Onde:

C_{is} = concentração de adsorvato

K_{iF} = constante de Freundlich ou fator de capacidade

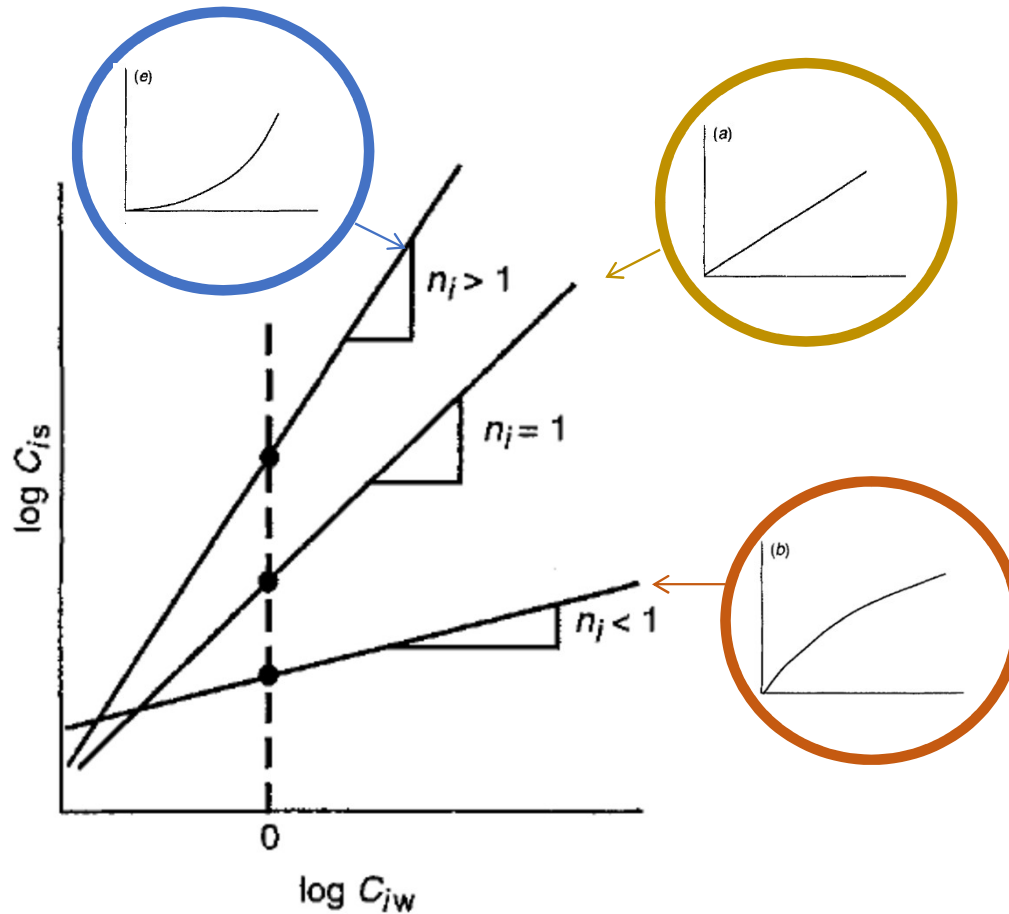
n_i = Expoente de Freundlich;

K_F e n são constantes empíricas específicas para cada adsorvente-soluto a uma dada temperatura.

Linearização:

$$\log C_{is} = n_i \log C_{iw} + \log K_{iF}$$

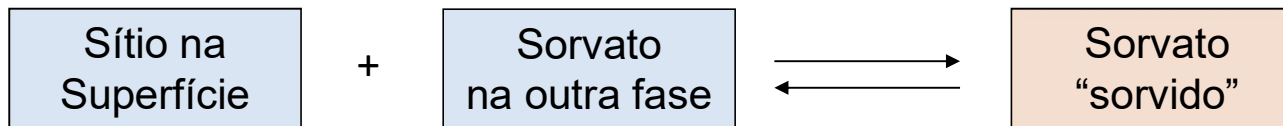
Isotermas de Sorção: Freundlich



$$C_{is} = K_{iF} \cdot C_{iw}^{n_i}$$

$$\log C_{is} = n_i \log C_{iw} + \log K_{iF}$$

Isoterma de Sorção: Langmuir



$$C_{is} = \frac{\Gamma_{\max} \cdot K_{iL} \cdot C_{iw}}{1 + K_{iL} \cdot C_{iw}}$$

Onde:

C_{is} = concentração de adsorvato

K_{iL} = constante de Langmuir

Γ_{\max} = n. total de sítios superficiais ou ;

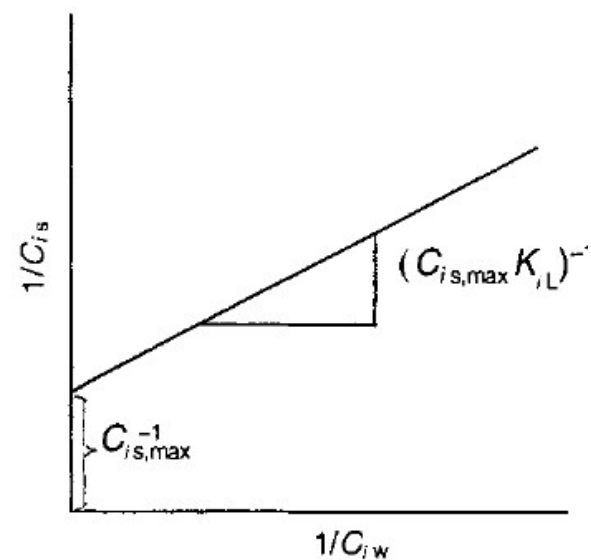
$$\Gamma_{\max} = C_{is, \max.}$$

Concentração máxima de soluto i que pode ser adsorvido no suporte.

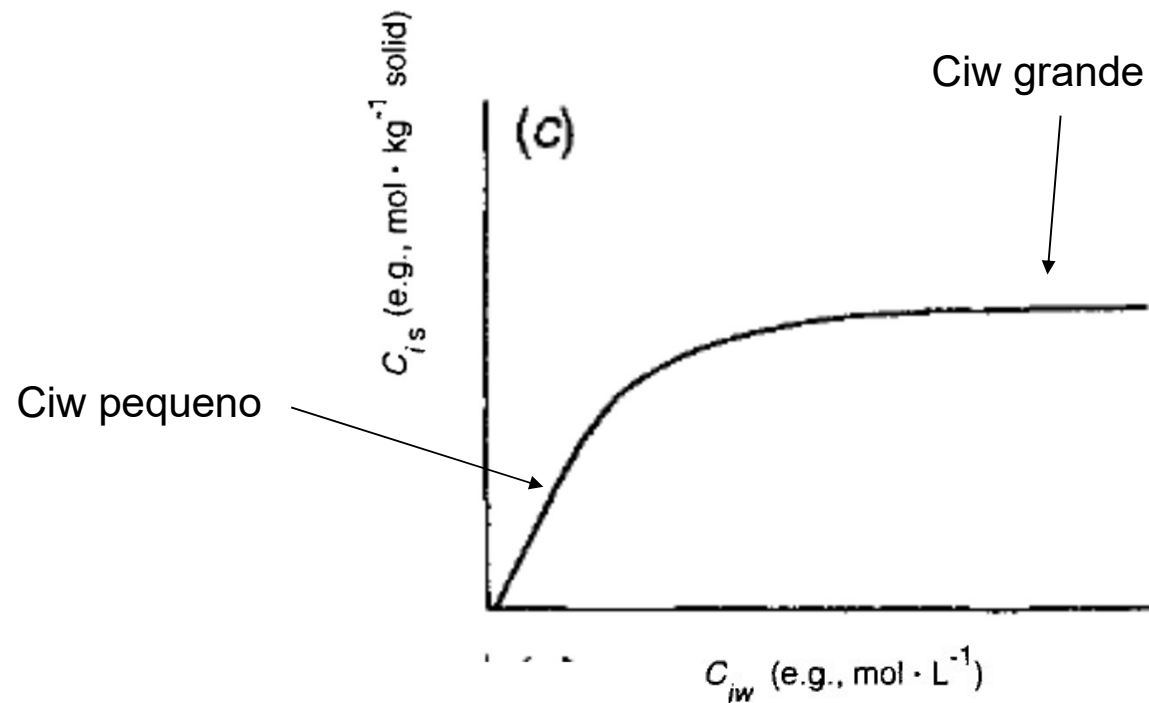
Isoterma de Sorção: Langmuir

Linearização:

$$\frac{1}{C_{is}} = \left(\frac{1}{C_{is,max} \cdot K_{iL}} \right) \frac{1}{C_{iw}} + \frac{1}{C_{is,max}}$$



Isoterma de Sorção: Langmuir



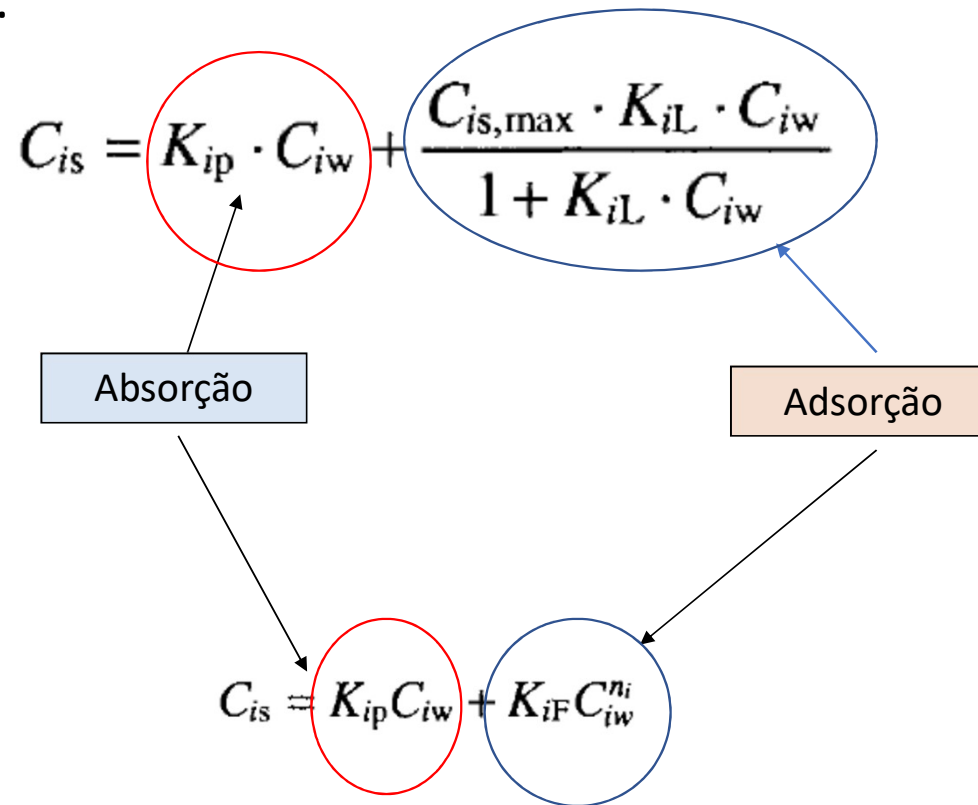
$$C_{is} = \frac{\Gamma_{\max} \cdot K_{iL} \cdot C_{iw}}{1 + K_{iL} \cdot C_{iw}}$$

Pedro Vidinha

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

Isoterma de Sorção: Langmuir

- Muitos casos exigem a combinação de isotermas para serem descritos:



Coeficiente de Distribuição Sólido-Água

$$K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$$

- Normalmente ele depende da concentração da espécie:

$$K_{id} = K_{iF} \cdot C_{iw}^{n_i-1}$$

- Mas é constante para faixas pequenas de concentração

Frações Dissolvidas e Sorvidas de uma espécie

$$f_{iw} = \frac{C_{iw} \cdot V_w}{C_{iw} V_w + C_{is} M_s}$$

V_w = volume de água;

M_s = massa de sólidos

Substituindo $K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$

$$f_{iw} = \frac{C_{iw} V_w}{C_{iw} V_w + K_{id} C_{iw} M_s} = \frac{V_w}{V_w + K_{id} M_s}$$

Frações Dissolvidas e Sorvidas de uma espécie

$$f_{iw} = \frac{C_{iw}V_w}{C_{iw}V_w + K_{id}C_{iw}M_s} = \frac{V_w}{V_w + K_{id}M_s}$$

r_{sw} = razão sólido/água: M_s/V_w :

$$f_{iw} = \frac{1}{1 + (M_s / V_w) K_{id}} = \frac{1}{1 + r_{sw} \cdot K_{id}}$$

$$f_{is} = 1 - f_{iw}$$

Se estes dois termos forem grandes = f_{iw} será pequeno!

Frações de Volume de Sólidos (Porosidade)

$$\phi = \frac{V_w}{V_{tot}} = \frac{V_w}{V_w + V_s} \leftarrow M_s / \rho_s$$

$$\phi = \frac{V_w}{V_w + M_s / \rho_s} = \frac{1}{1 + r_{sw} / \rho_s}$$

$$r_{sw} = \rho_s \frac{1 - \phi}{\phi}$$

Densidade “Global” (bulk density)

$$\rho_b = M_s / V_{\text{tot}} = \rho_s (1 - \phi).$$

$$\phi = \frac{V_w}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_w}{V_w + V_s}$$

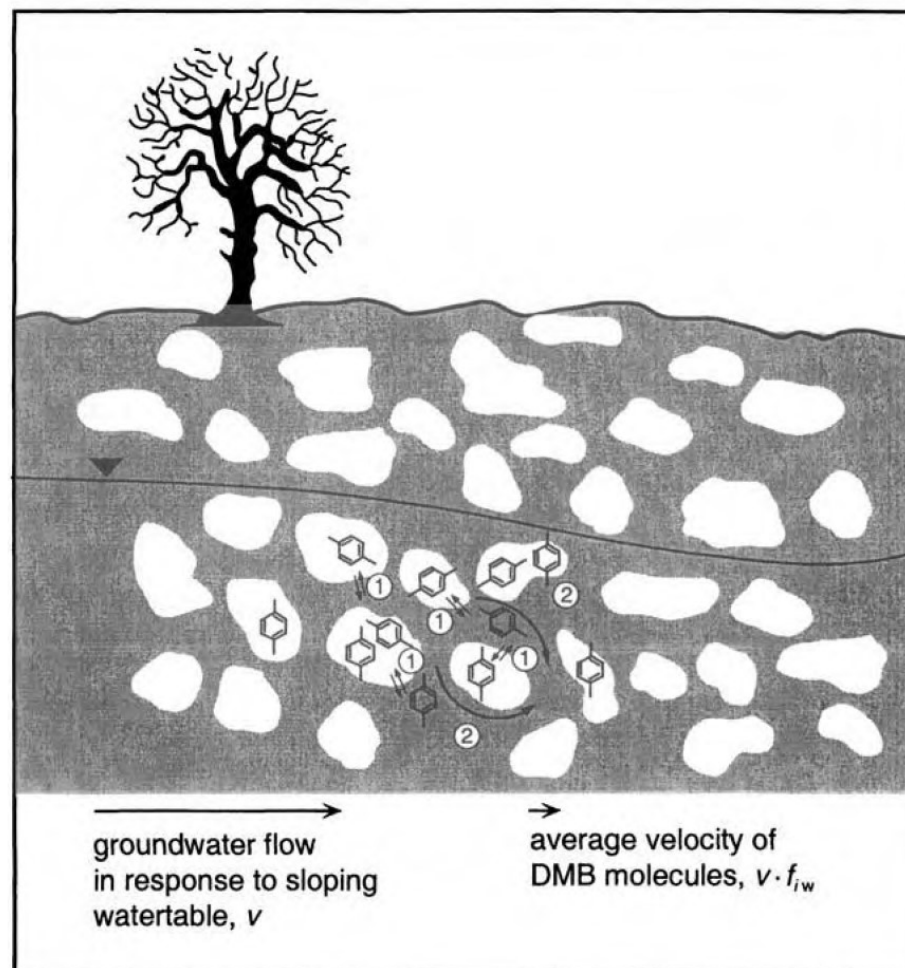
$$r_{\text{sw}} = \rho_b / \phi.$$

$$\phi = \frac{V_w}{V_w + M_s / \rho_s} = \frac{1}{1 + r_{\text{sw}} / \rho_s}$$

$$r_{\text{sw}} = \rho_s \frac{1 - \phi}{\phi}$$

$$r_{\text{sw}} = \rho_s \frac{1 - \phi}{\phi}$$

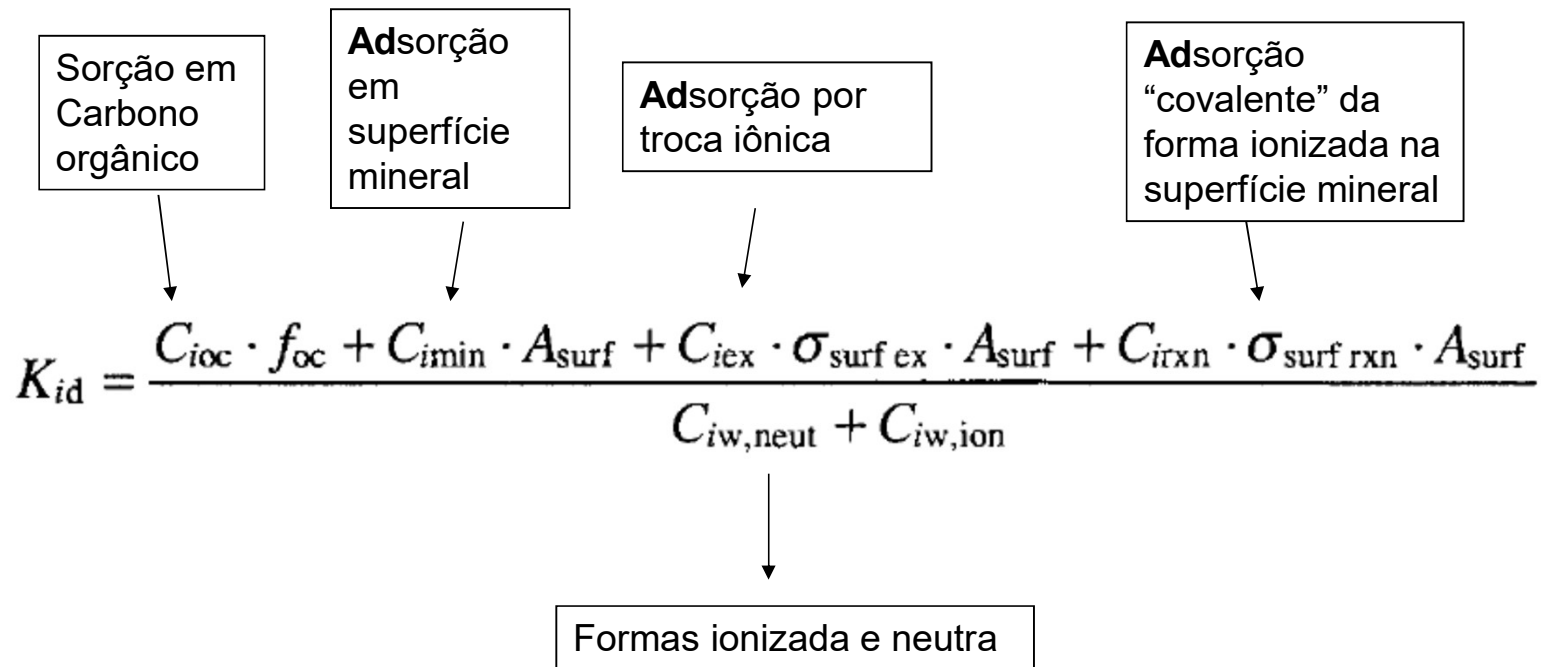
Retardação



Pedro Vidinha

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

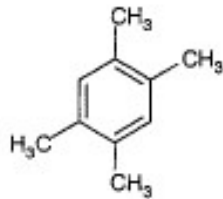
Natureza Complexa de K_{id}



Slides de apoio

Questões

Considerando o 1,2,4,5-tetra-metil-benzene (TeMB) – dureno. Calcular a pressão de vapor em atmosferas pascais a 20 °C utilizando a informação presente na tabela. Expressar este resultado em termos de concentração (a) utilize o conjunto de valores abaixo do ponto de fusão. (b) utilize os valores acima do ponto de fusão. Compare e discuta das diferenças. (c) calcular $\Delta_{fus}H$, $\Delta_{fus}S$, $\Delta_{fus}G$.



1,2,4,5-tetramethylbenzene
(TeMB)

$$M_i = 134.2 \text{ g mol}^{-1}$$

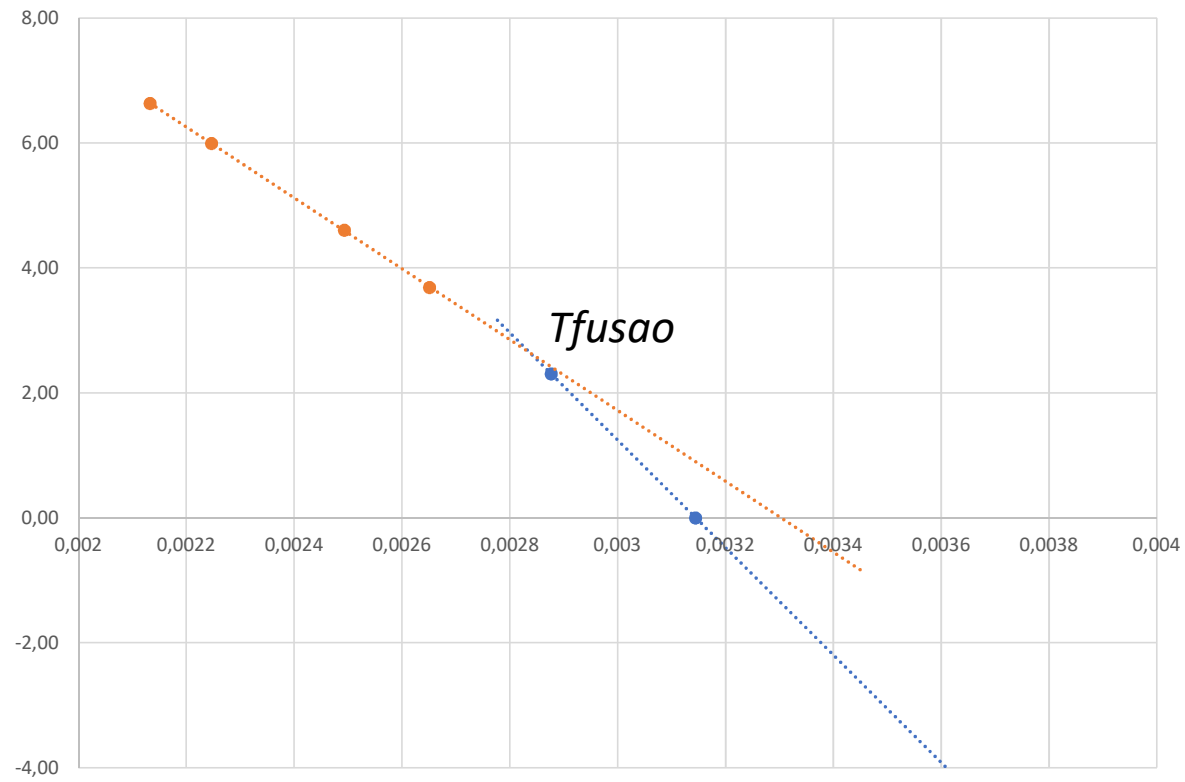
$$T_m = 79.5^\circ\text{C}$$

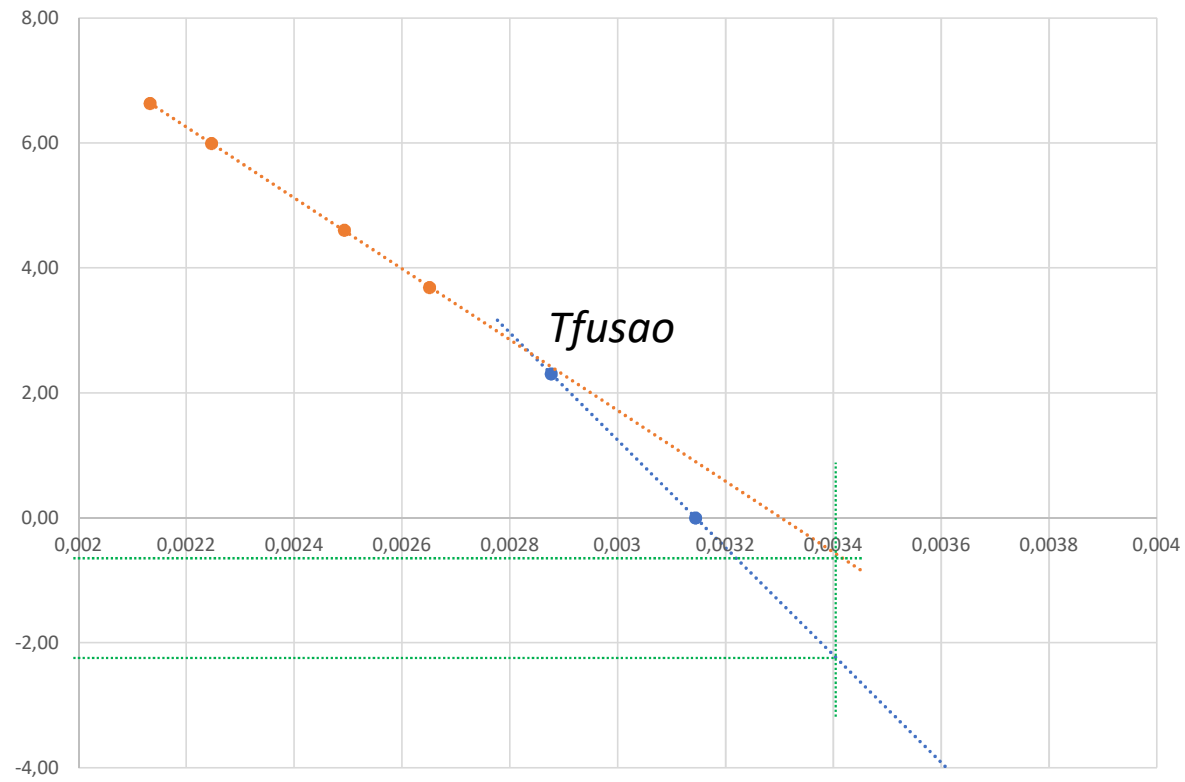
$$T_b = 195.9^\circ\text{C}$$

T (°C)	p_i^* (mm Hg)
45.0 s ^a	1
74.6 s ^a	10
104.2	40
128.1	100
172.1	400
195.9	760

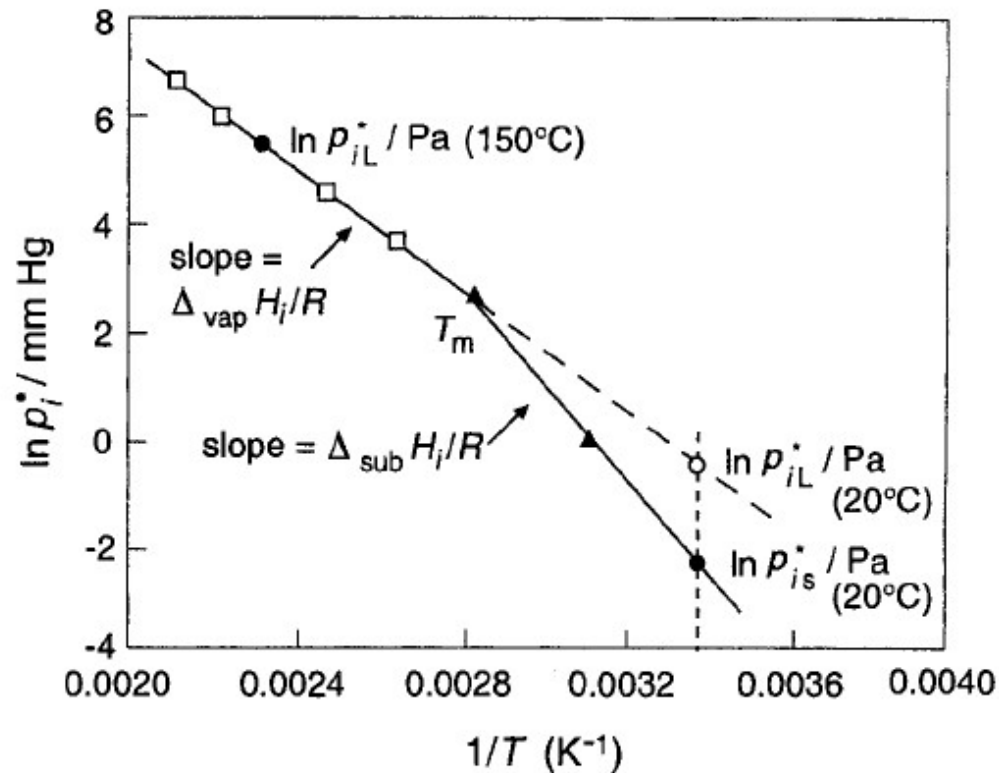
^a Means that TeMB is a solid at these temperatures

d) calcular a fração molar de uma mistura idela de TeMB com hidrocarbonetos aromáticos a 20°C, assumindo que a concentração de gás no equilíbrio é de 35 µg/L de ar.





Questões



Problem

Estimate the free energy ($\Delta_{\text{fus}}G_i$, in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), the enthalpy ($\Delta_{\text{fus}}H_i$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), and the entropy ($\Delta_{\text{fus}}S_i$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) of fusion of TeMB at 20°C using the vapor pressure data given above.

Questões

P 4.1 A Solvent Spill

You teach environmental organic chemistry and for a demonstration of partitioning processes of organic compounds you bring a glass bottle containing 10 L of the common solvent tetrachloroethene (perchloroethene, PCE) into your class room. After closing the door you stumble and drop the bottle. The bottle breaks and the solvent is spilled on the floor. Soon you can smell the solvent vapor in the air. (The odor threshold of PCE is between 8 and 30 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$). Answer the following questions:

- (a) What is the maximum PCE concentration that you can expect in the air in the room ($T = 20^\circ\text{C}$)? How much of the solvent has evaporated if you assume that

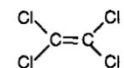
the air volume is 50 m^3 ? (Neglect any adsorption of PCE on the walls and on the furniture).

- (b) If the same accident happened in your sauna (volume 15 m^3 , $T = 80^\circ\text{C}$), what maximum PCE concentration would you and your friends be exposed to there?

In the *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Lide, 1995) you find the following vapor pressure data for PCE:

$T/^\circ\text{C}$	25	50	75	100
p_i^*/kPa	2.42	8.27	22.9	54.2

All other necessary data can be found in Appendix C.



tetrachloroethene
(PCE)

Questões

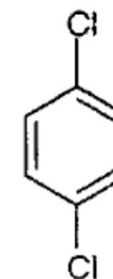
P 4.4 A Public Toilet Problem

Pure 1,4-dichlorobenzene (1,4-DCB) is still used as a disinfectant and airfreshener in some public toilets. As an employee of the health department of a large city you are asked to evaluate whether the 1,4-DCB present in the air in such toilets may pose a health problem to the toilet personnel who are exposed to this compound for several hours every day. In this context you are interested in the maximum possible 1,4-DCB concentration in the toilet air at 20°C. Calculate this concentration in g per m³ air assuming that

- You go to the library and get the vapor pressure data given below from an old edition of the *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.
- You have no time to look for vapor pressure data, but you know the boiling point ($T_b = 174.0^\circ\text{C}$) and the melting point ($T_m = 53.1^\circ\text{C}$) of 1,4-DCB.

Compare the two results. What would be the maximum 1,4-DCB concentration in the air of a public toilet located in Death Valley (temperature 60°C)? Any comments?

$T/^\circ\text{C}$	29.1s	44.4s	54.8	84.8	108.4	150.2
$p_i^*/\text{mm Hg}$	1	4	10	40	100	400

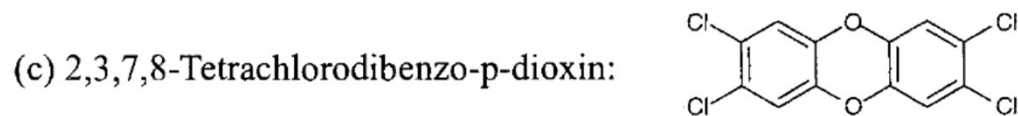
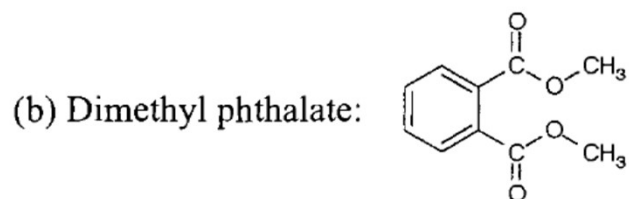
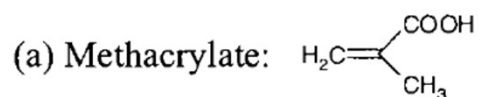


1,4-dichlorobenzene
(1,4-DCB)

Questões

P 4.6 *Estimating Vapor Pressure Data*

Since you live in a cold area, you are more interested in the vapor pressure of organic compounds at 0°C as compared to 25°C. Estimate the vapor pressures at 0°C from (i) the p_i^* values given in Appendix C for 25°C, and (ii) only using the T_m and T_b values (also given in Appendix C) for the following compounds:



• Processos adsorção

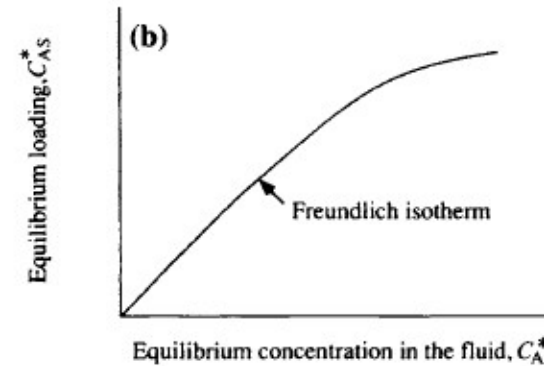
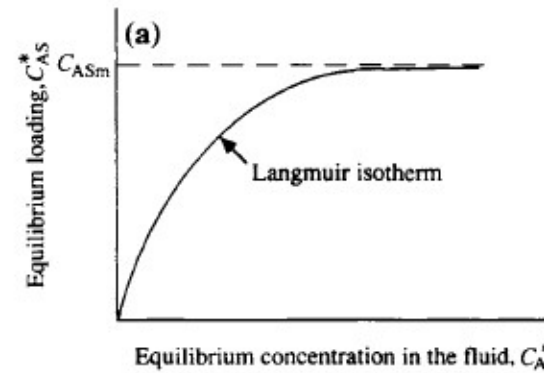
C^* = Kg de adsorvido/Kg de adsorvente

C = Kg de soluto/ m^3 de fluido

Para que é que serve?

Determinar qual o adsorvente mais adequado ao nosso processo

Darem uma previsão da performance do nosso processo de adsorção



• Processos adsorção

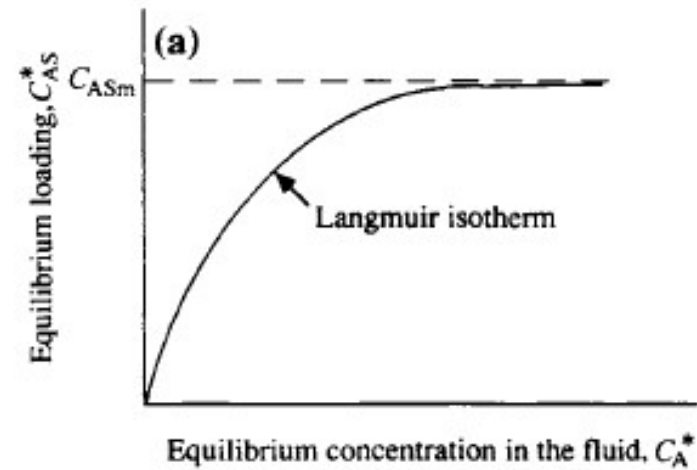
Langmuir

1916 - Irving Langmuir

Publicou um modelo isotermico para a adsorção de gases a sólidos.

É um modelo semi –empirico baseado em :

- Toda a adsorção ocorre através do mesmo mecanismo.
- Superfície do adsorvente é uniforme
- Todos os sitios de adsorção são equivalentes .
- Moléculas adsorvidas não interagem



MODELO MONOCAMADA

- Processos adsorção
Langmuir

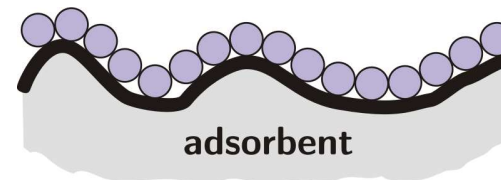
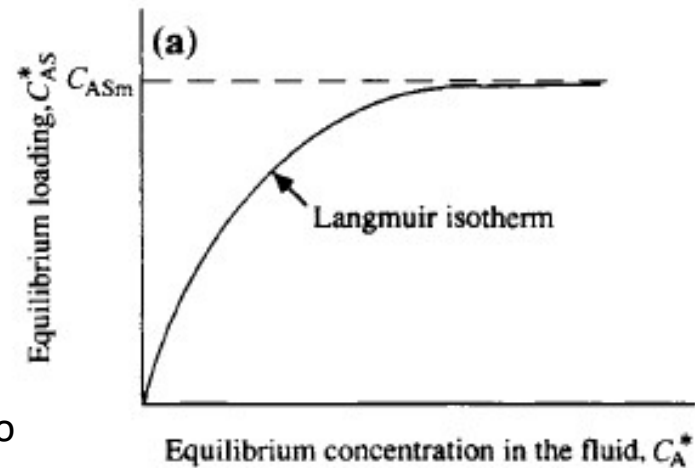
$$C_{AS}^* = \frac{C_{ASm} K_A C_A^*}{1 + K_A C_A^*} .$$

C_{AS}^* = Concentração do soluto A adsorvido no suporte.

C_{ASm}^* = Concentração máxima de soluto A que pode ser adsorvido no suporte.

C_A^* = Concentração do soluto A que pode ser adsorvido no suporte.

K_A = Constante de equilíbrio



• Processos adsorção

Langmuir

$$CAS = \frac{CAS_{max} * K * CA}{1 + K * CA}$$

CAS = Concentração do soluto A adsorvido no suporte.

CAS_{max} = Concentração máxima de soluto A que pode ser adsorvido no suporte.

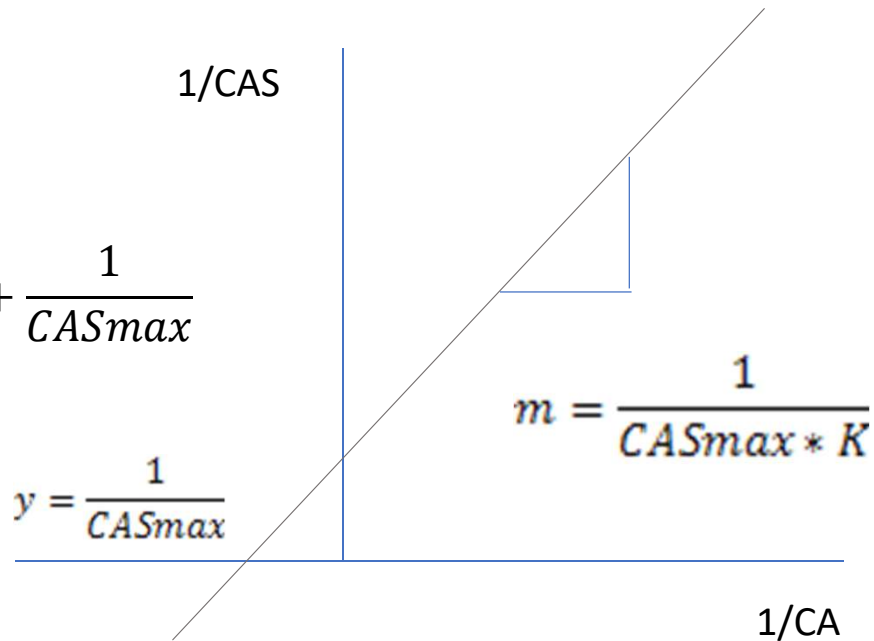
CA = Concentração do soluto A que pode ser adsorvido no suporte.

K = Constante de equilíbrio

Linerização Lineweaver–Burk

$$\frac{1}{CAS} = \frac{1}{CA} * \frac{1}{CAS_{max} * K} + \frac{1}{CAS_{max}}$$

$$y = \frac{1}{CAS_{max}}$$



• Processos adsorção

Freundlich

CAS - Concentração do soluto A adsorvido no suporte.

CA - Concentração do soluto A que pode ser adsorvido no suporte.

K_f e **n** são constantes empíricas específicas para cada para adsorvente-soluto a uma dada temperatura.

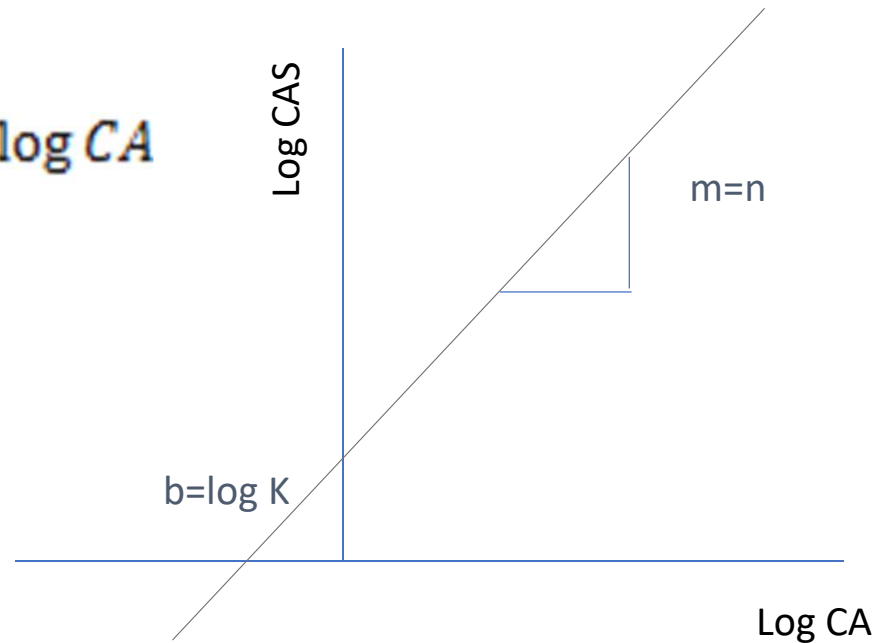
$$CAS = K_f * CA^n$$

$$\log CAS = \log K_f + n \log CA$$

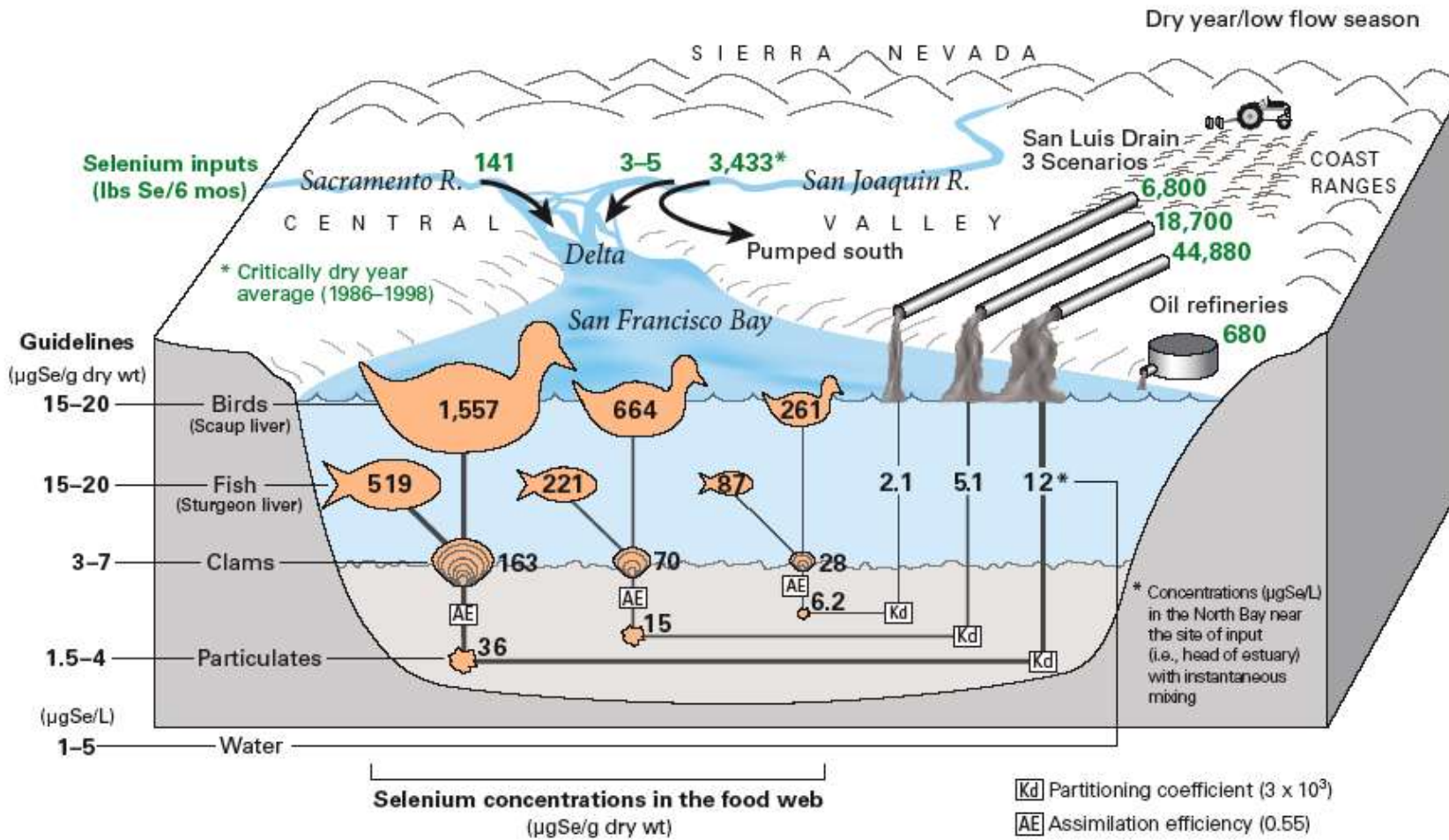
Considera-se

$n < 1$ é adsorção favorável

$n > 1$ não favorável



Bioacumulação



Three scenarios of potential selenium discharges and bioaccumulation that could result from a proposed extension of the San Luis Drain, California. The DYMBAM model was used as part of a larger model to develop the scenarios of effects in the San Francisco Bay, California (figure taken from [USGS Fact Sheet 2004-3091](#)).

Coeficiente de Distribuição Sólido-Água

$$K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$$

- Normalmente ele depende da concentração da espécie:

$$K_{id} = K_{iF} \cdot C_{iw}^{n_i-1}$$

- Mas é constante para faixas pequenas de concentração

Partição n-octanol – água (Log P)

Quando o solvente é n-octanol, a constante de equilíbrio é chamada de P:

$$P = K_{iow} = \frac{C_{io} (\text{mol} / L_o)}{C_{iw} (\text{mol} / L_w)} = \frac{V_w}{V_o} \cdot \frac{\gamma_{iw}}{\gamma_{io}}$$

\bar{V}_w 0.018 L·mol⁻¹ at 25°C;
 \bar{V}_ℓ 0.13 L·mol⁻¹ ; “molhado”
0.16 L·mol⁻¹ “seco”

- n-octanol é “anfifílico” = grande número e diversos tipos de compostos mensuráveis.
- grande base de dados
- pode ser usado para estimar solubilidade e partição em outros solventes apolares

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?

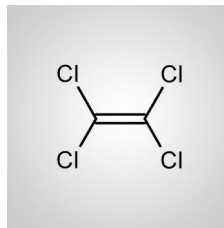


c) Caso um peixe esteja nadando na piscina qual será a quantidade de tetracloroetileno que este irá acumular no seu tecido adiposo em resultado da exposição ao tetracloroetileno presente na água na piscina.

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. $\log K_{ow}$ (cloroetileno) = 3,40

T °C	P* (mmHg)
-20,6	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

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

Pvapor TCE (28 °C)

fr	0,929				
ciw	0,37	g/L			
cia	0,002	g/L			

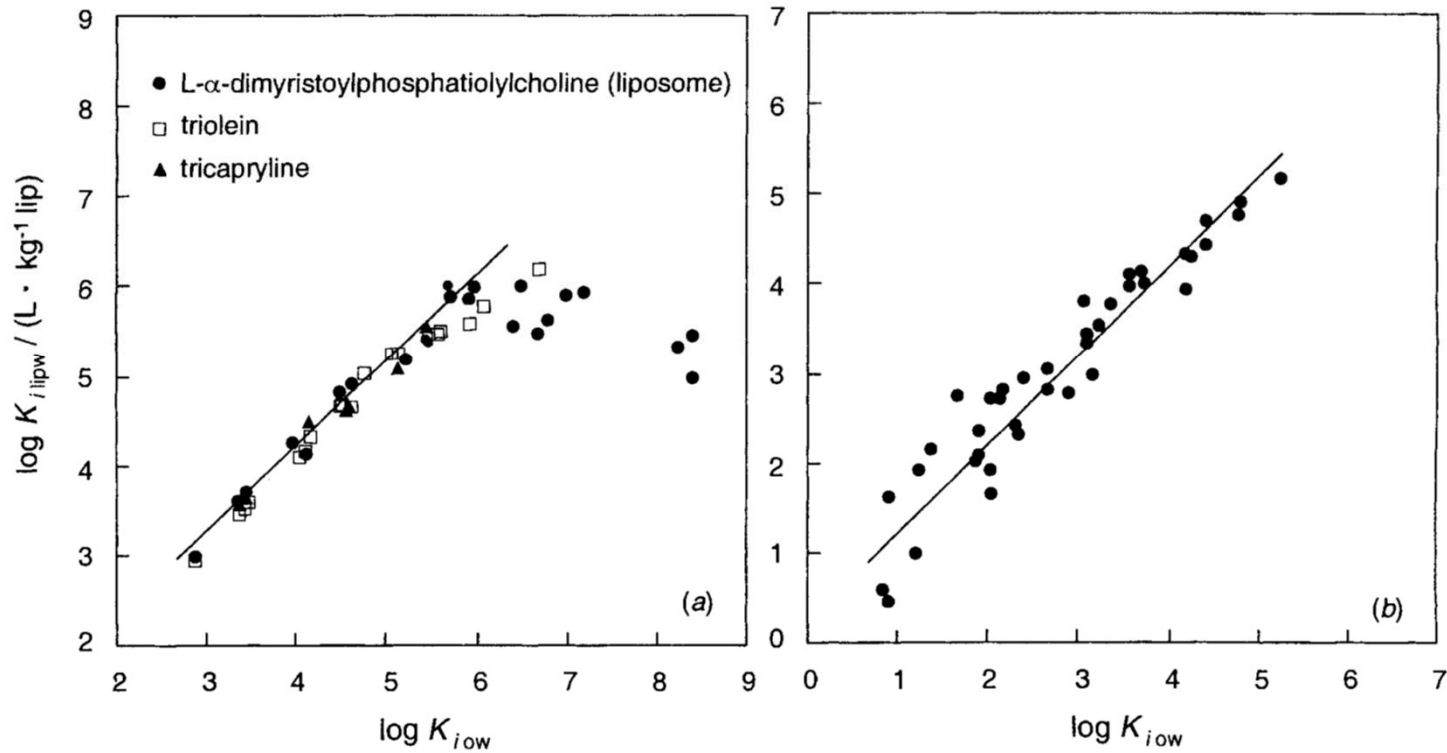
Caso um peixe esteja nadando na piscina qual será a quantidade de tetracloroetileno que este irá acumular no seu tecido adiposo em resultado da exposição ao tetracloroetileno presente na água na piscina.

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. $\log Kow$ (cloroetileno) = 3,40

peixe			coelho		
$\log (Kow)$	3,4				
Kow	2511,886432				
[i]octanol	930,94g/ml		4,64g/ml		
[i] lipidos = [i]octanol					
densidade triolein	0,9078g/ml	densidade triolein	0,9078g/ml		
	1025,49g/glip		5,11g/glip		

Correlação entre $K_{lip/w}$ e $K_{io/w}$

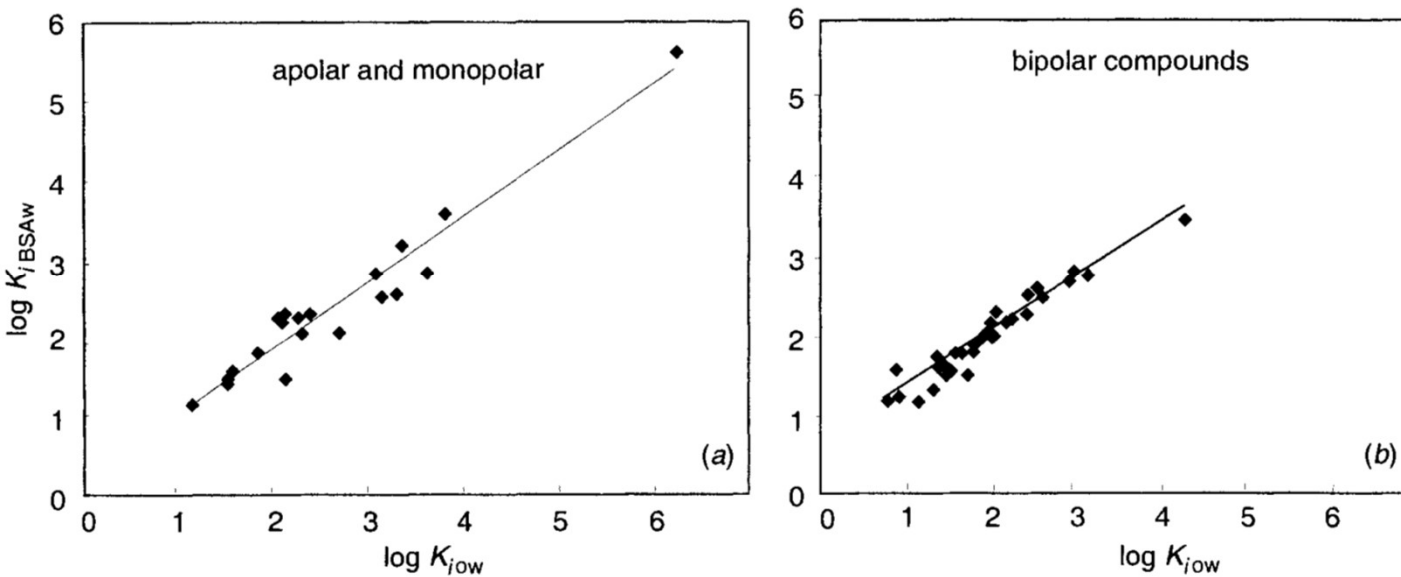


$$\log K_{lip/w} = 0,91 * \log K_{io/w} + 0.50$$

coeficiente de partição entre a fração lipídica e água e sua correlação com o coeficiente de partição octanol água

Correlação entre $K_{\text{prot/w}}$ e K_{iow}

Albumina sérica bovina \rightarrow BSA – foi a proteína que foi usada como padrão para fazer esta correlação



$$\log K_{i\text{protw}} = (\sim 0.7) \log K_{iow}$$

coeficiente de partição entre a fração proteica e água e sua correlação com o coeficiente de partição octanol água

Modelo para estudar a bioacumulação em organismos

$$K_{\text{ibio}} = \frac{f_{\text{lip}} \cdot C_{\text{ilip}}^* + f_{\text{prot}} \cdot C_{\text{iprot}}^* + f_{\text{lig}} \cdot C_{\text{ilig}}^* + f_{\text{cut}} \cdot C_{\text{icut}}^* + \dots}{C_{\text{imed}}}$$

C_{imed} – concentração de i no meio;

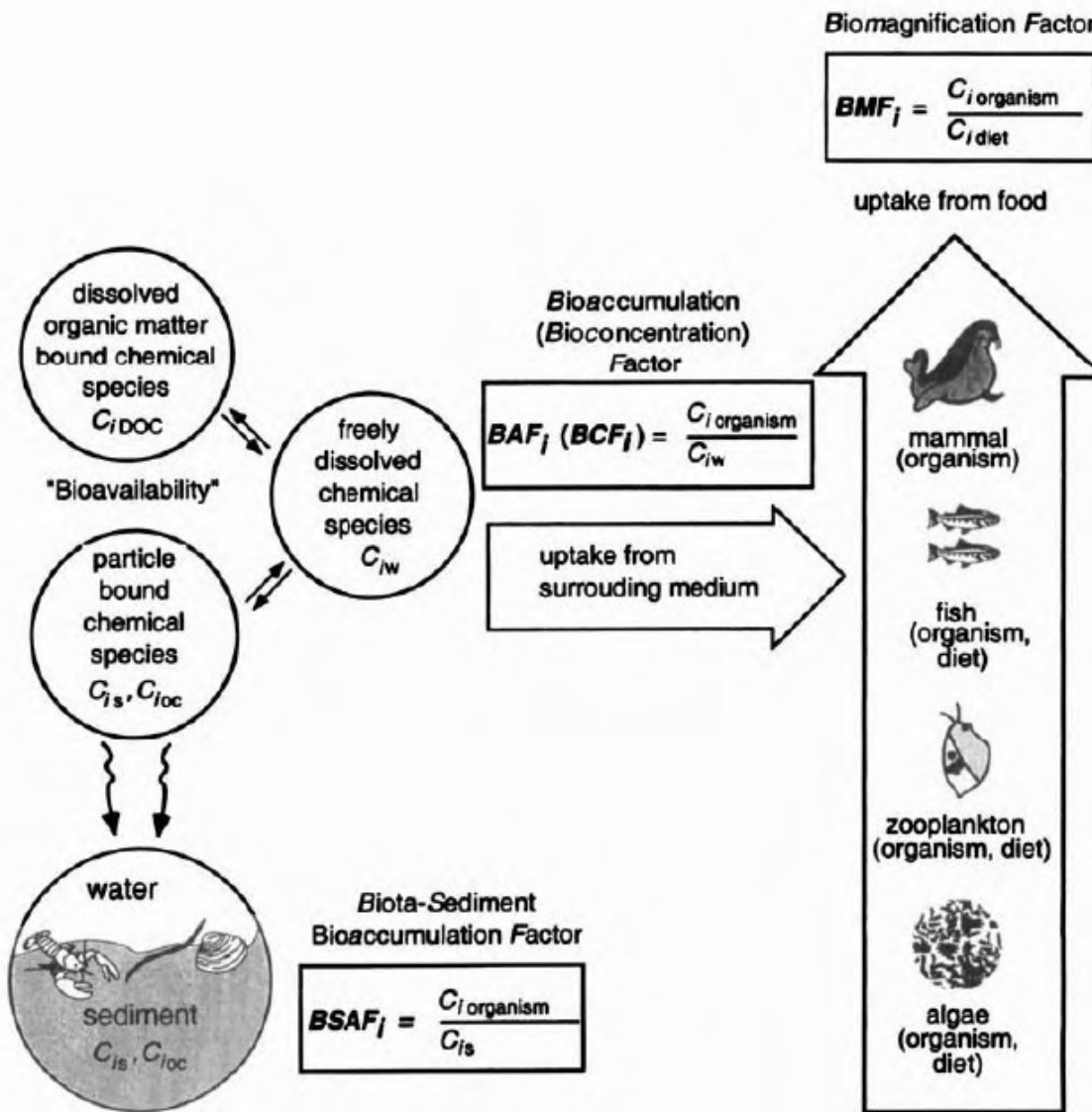
$$K_{\text{ibio}} = f_{\text{lip}} \cdot K_{\text{ilipmed}} + f_{\text{prot}} \cdot K_{\text{iprotmed}} + f_{\text{lig}} \cdot K_{\text{iligmed}} + f_{\text{cut}} \cdot K_{\text{icutmed}} + \dots$$

$$C_{\text{ilip}} / C_{\text{imed}} = K_{\text{ilipmed}}$$

$$C_{\text{ibio}}^* = TBP_i \text{ (e.g., in mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dry organism)} = K_{\text{ibio}} \cdot C_{\text{imed}}$$

C_{ibio} – concentração de i no organismo, ou melhor a concentração máxima que o organismo poderá conter dentro dele levando apenas em consideração as condições de equilíbrio entre o meio e as frações celulares para qual o composto i poderá se particionar

Este valor também é denominado de **TBPi**, ou seja, *theoretical bioaccumulation potential – potencial de bioacumulação teórico*



Caso exista uma correspondência direta entre o que é particionado para a fração lipídica e o organismo, ou seja, se a bioacumulação foi maioritariamente na fração lipídica podemos fazer as seguintes correlações:

$$K_{i\text{bio},\text{lip}} = K_{i\text{lipmed}}$$

$$C_{i\text{bio},\text{lip}}^* = TBP_{i\text{lip}} \text{ (e.g., in mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ lip)} = K_{i\text{lipmed}} \cdot C_{i\text{med}}$$

$$BAF_i = \frac{C_{i\text{organism}}}{C_{i\text{med}}}$$

FATOR DE BIOACUMULAÇÃO

Quando temos sólidos em suspensão – ou matéria orgânica dissolvia (DOC) (dissolved organic carbon)

$$f_{iw} = \frac{C_{iw} \cdot V_w}{C_{iw} V_w + C_{is} M_s} \quad f_{iw} = \frac{C_{iw} V_w}{C_{iw} V_w + K_{id} C_{iw} M_s} = \frac{V_w}{V_w + K_{id} M_s}$$

$$C_{is} / C_{iw} = K_{id}$$

constante de equilíbrio entre *i* adsorvido e *i* presente na água – constante de adsorção nos sólidos

$$f_{iw} = \frac{1}{1 + (M_s / V_w) K_{id}} = \frac{1}{1 + r_{sw} \cdot K_{id}} \quad f_{is} = 1 - f_{iw}$$

Se estes dois termos forem grandes = f_{iw} será pequeno!

r_{sw} = razão sólido/água

A relação r_{sw} pode ser defenida em termos de concetração de carbono total dissolvido – [DOC]

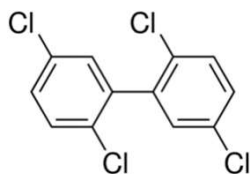
$$K_{iDOC} = \frac{(1 - f_{iw})}{f_{iw} [\text{DOC}]}$$

Problema 1 - A acumulação de vários tipos PCB (policlorobifenilas) foi estudada em 3 espécies diferentes de fitoplanton incluindo a *Anabaena* sp. O BAFi (ou BCFi) foram determinados após 12 dias de exposição e deram os seguintes valores: $2,5 \times 10^4$ L.Kg⁻¹ para o PCB52 (2,2',5,5'-tetraclorobifenil) e $7,3 \times 10^4$ L.Kg para o PCB180 (2,2,3,4,4,5,5- heptaclorobifenil). O conteúdo da *Anabaena* sp após o tempo de exposição foi de 5,3% e a fração molar de lipídios $f_{lip}=0,053$ Kg_{lip}.Kg⁻¹. A concentração do carbono total dissolvido (DOC) na cultura foi de 74 mg C/L⁻¹

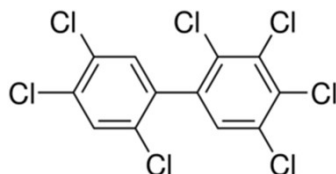
Estimar o valor da constante de bioacumulação ($K_{bio,i}$) para o PCB52 e PCB180 para *Anabaena* sp e compara com os com os valores de BAFi descritos acima. Assumir que devido ao elevado conteúdo lipídio da *Anabaena* sp. o impacto do conteúdo de proteínas no processo adsorção é perfeitamente negligenciável. Discutir a diferença.

Problema 2 - O coeficiente de partição planta-ar para o PCB52 e joio é igual a 3×10^6 L.Kg⁻¹ (peso seco) (25°C). Assumindo que o joio contém aproximadamente 2% de lipídios, 20% de proteína e 4% de Cutina. Estimar a constante de bioacumulação (K_{bio}). $\text{Log } K_{iow} = 6,11$ e $\text{Log } K_{iaw} = -1,70$

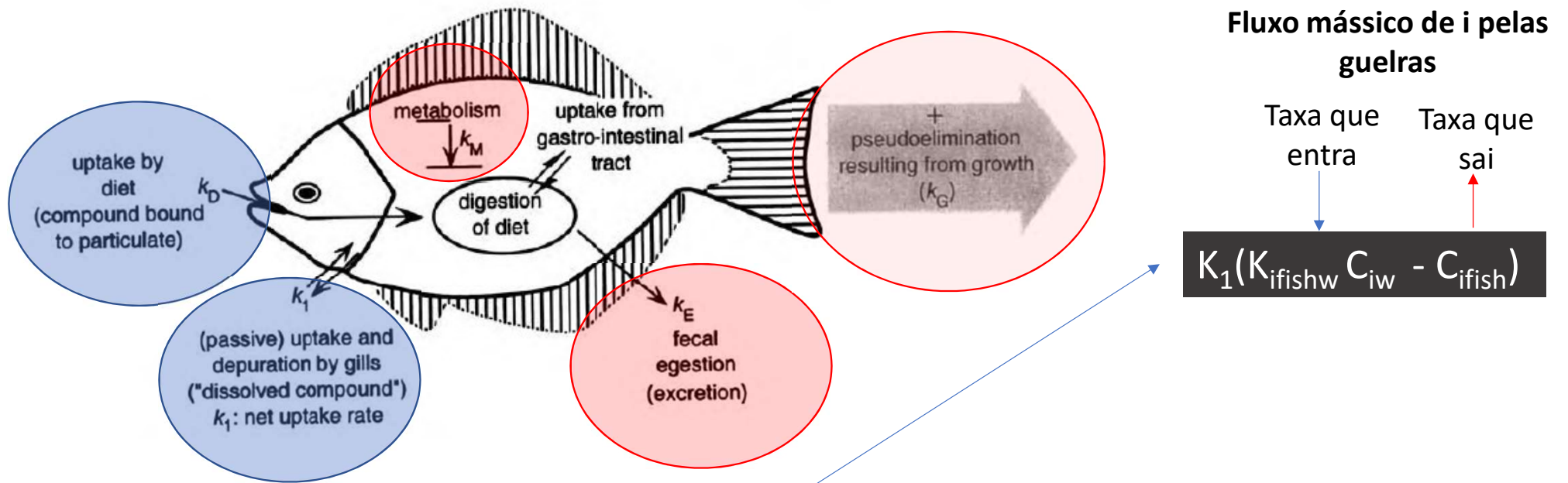
2,2,5,2 – tetrachlorobifenil (PCB52)



2,2,3,4,4,5,5- heptaclorobifenil (PCB180)



Bioacumulação em sistemas aquáticos



BALANÇO DE MASSAS AO ORGANISMO

$$\frac{dC_{ifish}}{dt} = \underbrace{k_l(K_{ifishw} C_{iw} - C_{ifish})}_{\text{gill exchange}} + \underbrace{k_D(K_{ifish diet} C_{diet})}_{\text{uptake with food}} - \underbrace{k_E(K_{ifish excreta} C_{iexcreta})}_{\text{excretion}} - \underbrace{k_M C_{ifish}}_{\text{metabolism}} - \underbrace{k_G C_{ifish}}_{\text{growth}}$$

ACUMULAÇÃO = ENTRADAS - SAIDAS

BALANÇO DE MASSAS AO ORGANISMO

$$\frac{dC_{i\text{fish}}}{dt} =$$

$$k_1(K_{i\text{fish}w}C_{iw} - C_{i\text{fish}}) + k_D(K_{i\text{fish diet}}C_{\text{diet}})$$

gill exchange uptake with food

$$- k_E(K_{i\text{fish excreta}}C_{i\text{excreta}}) - k_M C_{i\text{fish}} - k_G C_{i\text{fish}}$$

excretion metabolism growth

ACUMULAÇÃO

=

ENTRADAS

-

SAIDAS

Envolvendo Cinética de adsorção

$$\frac{dC_{i\text{fish}}}{dt} = 0$$

BALANÇO DE MASSAS AO ORGANISMO

$$C_{i\text{fish}}^{\infty} = \frac{(k_1 K_{i\text{fish}w} C_{iw} + k_D K_{i\text{fish diet}} C_{\text{diet}} - k_E K_{i\text{fish excreta}} C_{i\text{excreta}})}{(k_1 + k_M + k_G)}$$

ACUMULAÇÃO

=

ENTRADAS

-

SAIDAS

Estado estacionário – a concentração de i dentro do organismo não varia no tempo

$$C_{ifish}^{\infty} = (k_1 K_{ifishw} C_{iw} + k_D K_{ifish diet} C_{diet} - k_E K_{ifish excreta} C_{iexcreta}) / (k_1 + k_M + k_G)$$

$$BAF_{ifish}^{\infty} = C_{ifish}^{\infty} / C_{iw}^{\infty}$$

Dividir tudo C_{iw}

$$C_{idiet} / C_{iw} = BAF_{idiet}$$

$$= (k_1 K_{ifishw} + k_D K_{ifish diet} BAF_{idiet} - k_E K_{ifish excreta} C_{iexcreta} / C_{iw}) / (k_1 + k_M + k_G)$$

FATOR DE BIOACUMULAÇÃO NO PEIXE

Assumindo que entrada e saída é feita apenas pelas guelras temos

$$BAF_{ifish}^{\infty} = (k_1 K_{ifishw}) / (k_1) = K_{ifishw} = C_{ifish}^{\infty} / C_{iw}^{\infty}$$

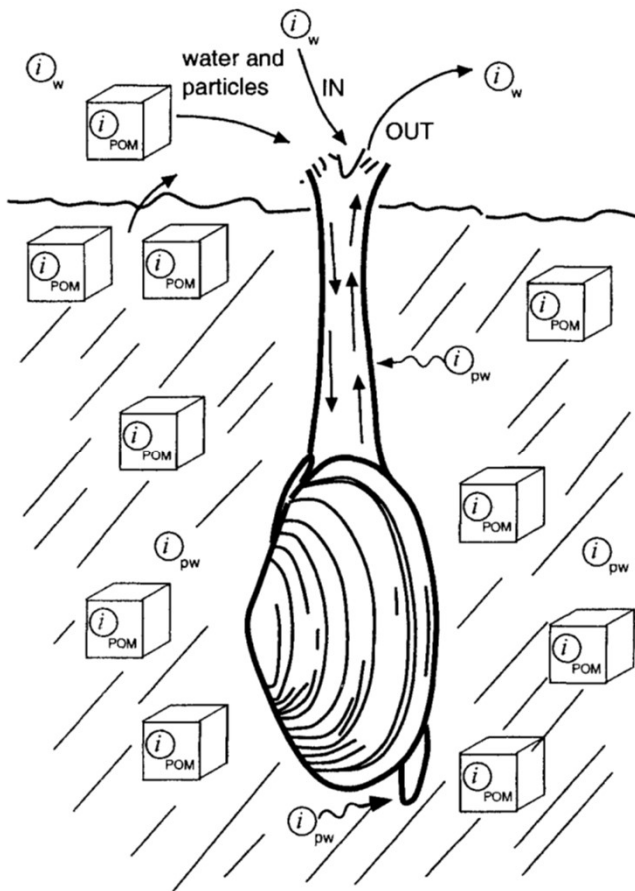
Se o peixe só acumular na gordura então a relação abaixo é perfeitamente válida para determinar o BAFi

Assumindo que entrada e saída é feita mas o metabolismo têm um papel importante na eliminação (e.g mecanismo de destoxificação)

$$\log K_{lip/w} + 0,91 * \log K_{io/w} + 0.50$$

$$BAF_{ifish}^{\infty} = (k_1 K_{ifishw}) / (k_M) < [(k_1 K_{ifishw}) / (k_1) = K_{ifishw}]$$

Avaliação da bioacumulação: sedimentos biota



Bioacumulação a partir da água

$$TBP_{ilip} \text{ (from water)} = K_{ilipw} \cdot C_{iw}$$

TBPI - theoretical bioacumulation potential

$$\log K_{lip/w} + 0,91 \cdot \log K_{io/w} + 0.50$$

Bioacumulação a partir dos sedimentos (e.g partículas em suspensão)

$$K_{id} = \frac{C_{ioc} \cdot f_{oc} + C_{imin} \cdot A_{surf} + C_{iex} \cdot \sigma_{surf\ ex} \cdot A_{surf} + C_{irxn} \cdot \sigma_{surf\ rxn} \cdot A_{surf}}{C_{iw,neut} + C_{iw,ion}}$$

Se só considerarmos a fração orgânica dos sólidos dissolvidos então:

$$K_{ioc} = \frac{K_{id}}{f_{oc}} = \frac{C_{ioc}}{C_{iw}}$$

$$f_{oc} = \frac{\text{mass of organic carbon}}{\text{total mass of sorbent}} \text{ (kg oc} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ solid)}$$

Se só considerarmos a fração orgânica dos sólidos dissolvidos então:

$$K_{id} = \frac{C_{ioc} \cdot f_{oc} + C_{imin} \cdot A_{surf} + C_{iex} \cdot \sigma_s}{C_{iw,neut}}$$

$$K_{ioc} = \frac{K_{id}}{f_{oc}} = \frac{C_{ioc}}{C_{iw}}$$

Por analogia :

$$C_{ipw} = \frac{C_{ised}}{f_{oc} K_{ioc}} = \frac{C_{ioc}}{K_{ioc}}$$

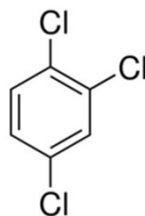
$$TBP_{ilip} \text{ (from sediment)} = K_{ilipw} \cdot C_{ipw}$$

$$TBP_{ilip} \text{ (from sediment)} = \frac{K_{ilipw}}{K_{ioc}} \cdot C_{ioc}$$

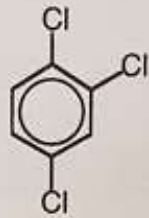
$$K_{ilipoc} = \frac{C_{ilip}}{C_{ioc}}$$

$$K_{ilipoc} = \frac{K_{ilipw}}{K_{ioc}}$$

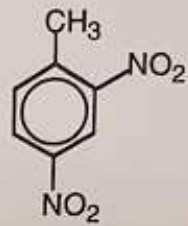
1 – Estimar a bioconcentração de um composto utilizando o coeficiente de partição água-octanol.
Vamos estimar a concentração máxima de 1,2,4-triclorobenzeno(1,2,4-TCB) na água de um tanque de cultura de trutas onde uma análise revelou que a concentração deste composto na água era de C_w 10nM.



$K_{ow} = 1 \times 10^4$; $PM = 181,5 \text{ g.mol}^{-1}$



1,2,4-TCB
4.00



2,4-DNT
1.98

log K_{ow}
LC₅₀ (14 day, exp)

1.3 x 10⁻⁵ mol·L⁻¹

6.9 x 10⁻⁵ mol·L⁻¹

Compound	LC ₅₀ (14 days, guppies) (μmol·L ⁻¹)	log K _{ow}
Toluene	740	2.69
1,3-Dimethylbenzene	355	3.15
Chlorobenzene	170	2.92
1,2-Dichlorobenzene	40	3.38
1,4-Dichlorobenzene	27	3.38
1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	3.7	4.55
1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	3.7	4.65
Pentachlorobenzene	0.70	5.03
Nitrobenzene	500	1.83
2-Nitrotoluene	240	2.30
4-Nitrotoluene	270	2.39
2-Chloronitrobenzene	190	2.26
4-Chloronitrobenzene	38	2.35
3,5-Dichloronitrobenzene	30	3.13
1,2-Dinitrobenzene	7	1.58
1,4-Dinitrobenzene	2.3	1.47

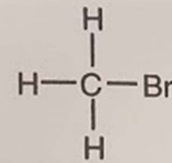
Tentar estabelecer uma relação entre o coeficiente de partição octanol água e o Ld50 e explicar porquê que o compostos com mais tóxicos terem um log Kow mais elevado?

2- Estimar o KH (atm.L.mol⁻¹) e KH (constante de Henry) para os seguintes compostos.
 Cloro benzeno (liquido): fluoreno (sólido) e o brometano (gas).



Fluorene

mw	166.2 g·mol ⁻¹
T _m	113.0°C
T _b	295.0°C
C _w ^{sat} (s, 25°C)	1.1 x 10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹



bromomethane
CH₃Br

mw	94.9 g·mol ⁻¹
T _m	-93.6°C
T _b	3.6°C
P ^o (L, 25°C)	1.8 atm
C _w ^{sat} (1 atm, 25°C)	1.6 x 10 ⁻¹ mol·L ⁻¹

Answer (a)



chlorobenzene

mw	112.6 g·mol ⁻¹
T _m	-45.6°C
T _b	132.0°C
P ^o (25°C)	1.6 x 10 ⁻² atm
C _w ^{sat} (25°C)	4.5 x 10 ⁻³ mol·L ⁻¹