

QFL1604 – Química Ambiental II

PARTE 1 – VIDEO 1

Pedro Vidinha

Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

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

- *Revisão de conceitos*
- *Exemplos de equilíbrios de partição;*
- *Equilíbrio de pressão de vapor.*
- *Princípios termodinâmicos envolvidos;*

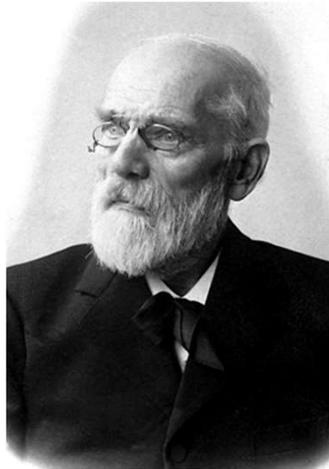
Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

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

- *Revisão de conceitos*
- *Exemplos de equilíbrios de partição;*
 - *Equilíbrio de pressão de vapor.*
 - *Princípios termodinâmicos envolvidos;*

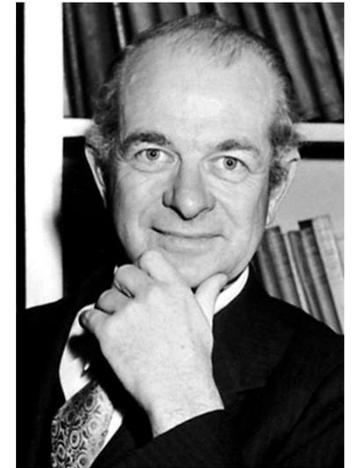
Interações intermoleculares

**Forças de
van der Waals**
(não específicas)



Johannes D. **VAN DER WAALS**

Ligação de Hidrogênio
(específicas)



Linus Carl **Pauling**



Fritz W. **LONDON**

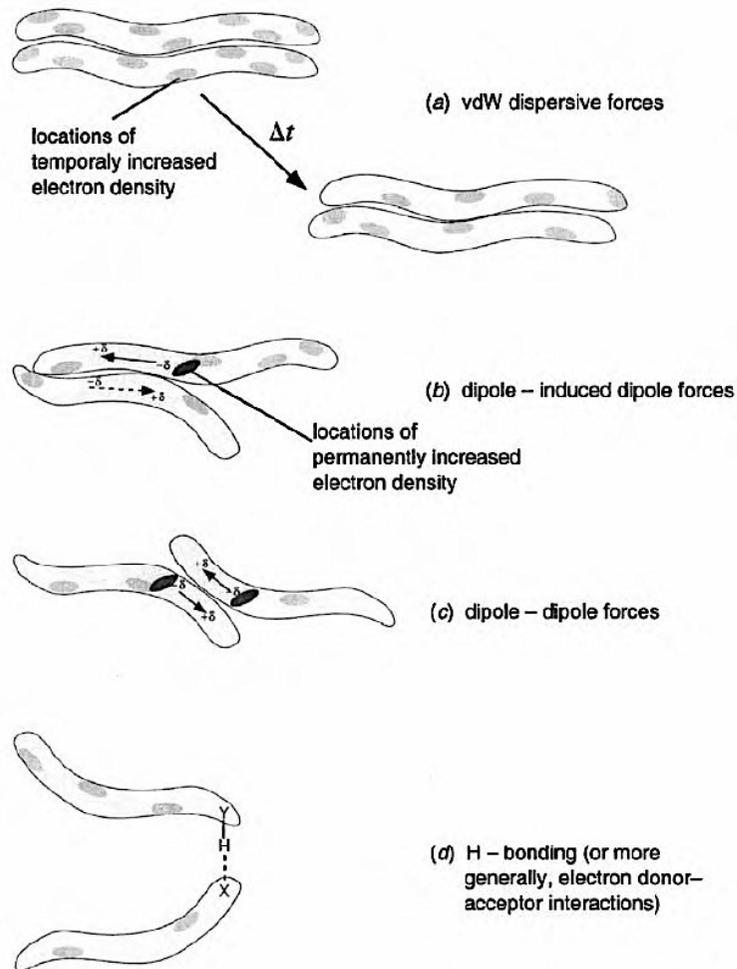


Peter J. W. **DEBYE**



Wilhelmus H. **KEESOM**

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)

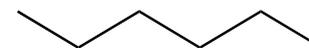
Fortes e “direcionadas”

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

Classificação compostos orgânicos: interações moleculares

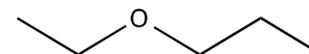
Não-específicas:
(van der Waals - vdW)

Apolares



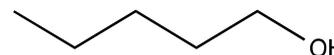
Específicas
só doador ou acceptor

Monopolares



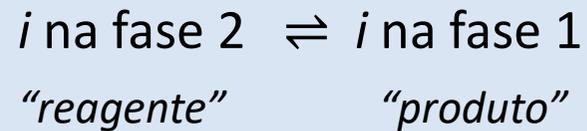
Específicas
doador e acceptor

Bipolares



Introdução ao equilíbrio de partição

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



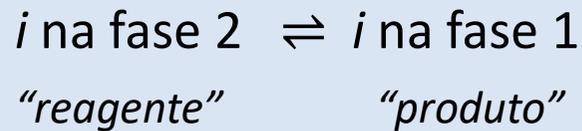
Tela virtual (slides 8-10)

The image features two decorative curved lines, one in the top-left corner and one in the bottom-right corner. Each line is composed of multiple overlapping, semi-transparent bands in shades of light green, teal, and light blue, creating a soft, layered effect.

Tela virtual (slides 8-10)

Introdução ao equilíbrio de partição

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



No equilíbrio:

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

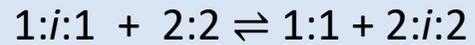
Energia livre de transferência:

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

Exemplos de equilíbrios de partição

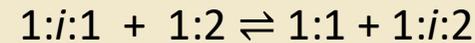
Absorção:

Fase 1 → Fase 2



Adsorção:

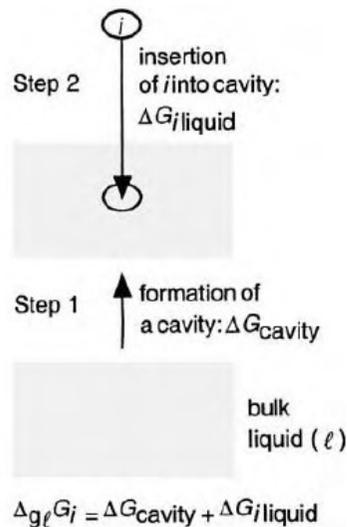
Fase 1 → Interface entre 1e 2



Absorção de i da fase gasosa por um líquido:



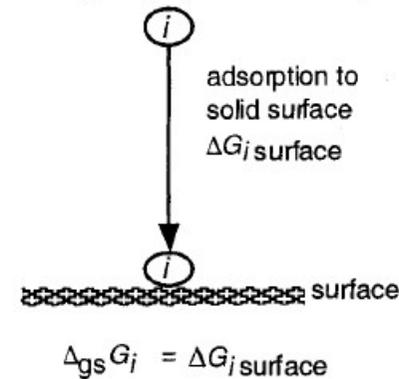
ideal gas (g) (no interactions)



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:

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

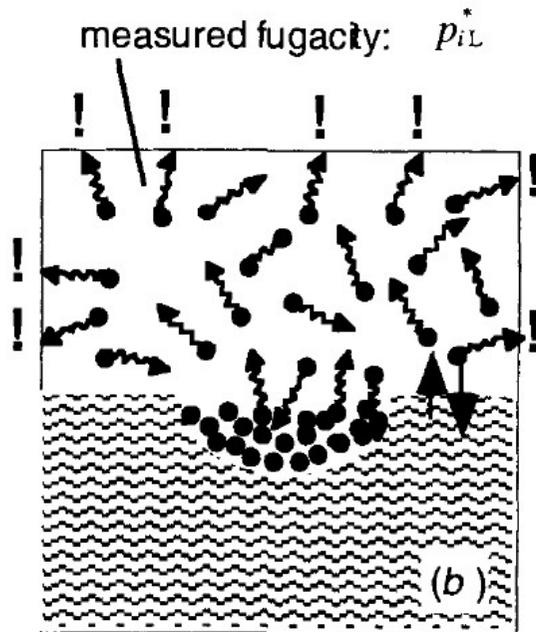
Então:

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



Tela virtual (slide 12 e
13 e 14)

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 – conceitos importantes

- 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



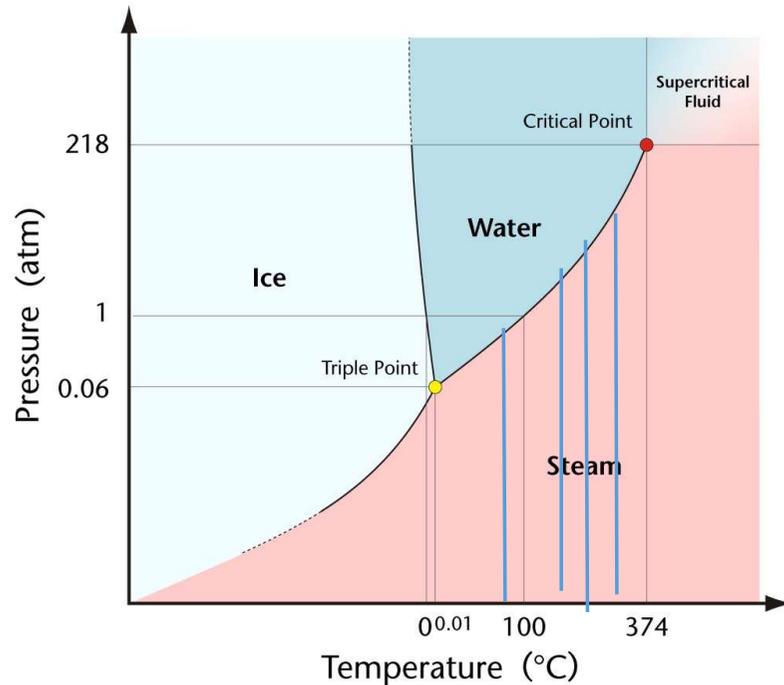
$$[H_2O] \text{ -- } F=C-P+2 \Leftrightarrow F=1-2+2=1$$

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



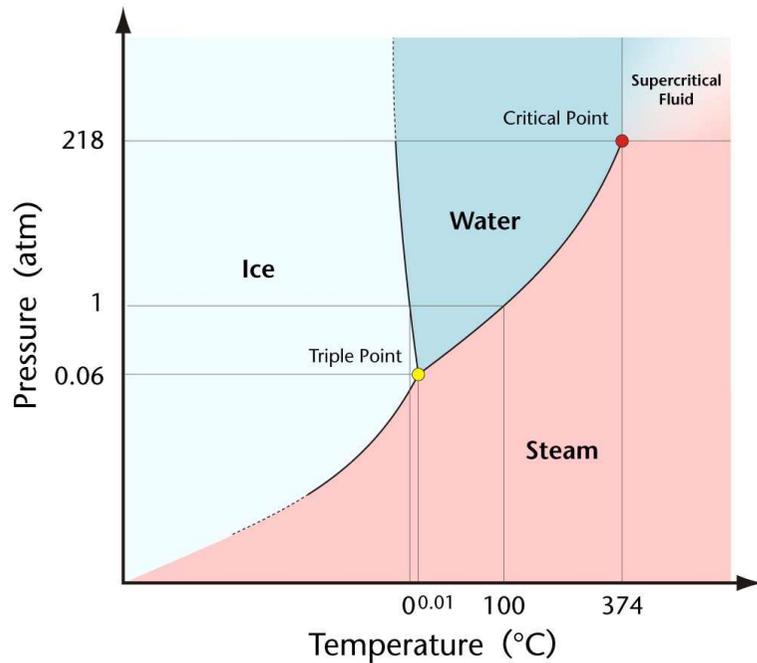
Se aumentar a temperatura a pressão também sobe

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.**

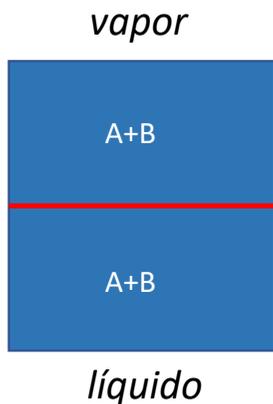
o ponto triplo é uma condição única que é definida a uma pressão e temperatura bastante precisas (um ponto). Para substancias puras.

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

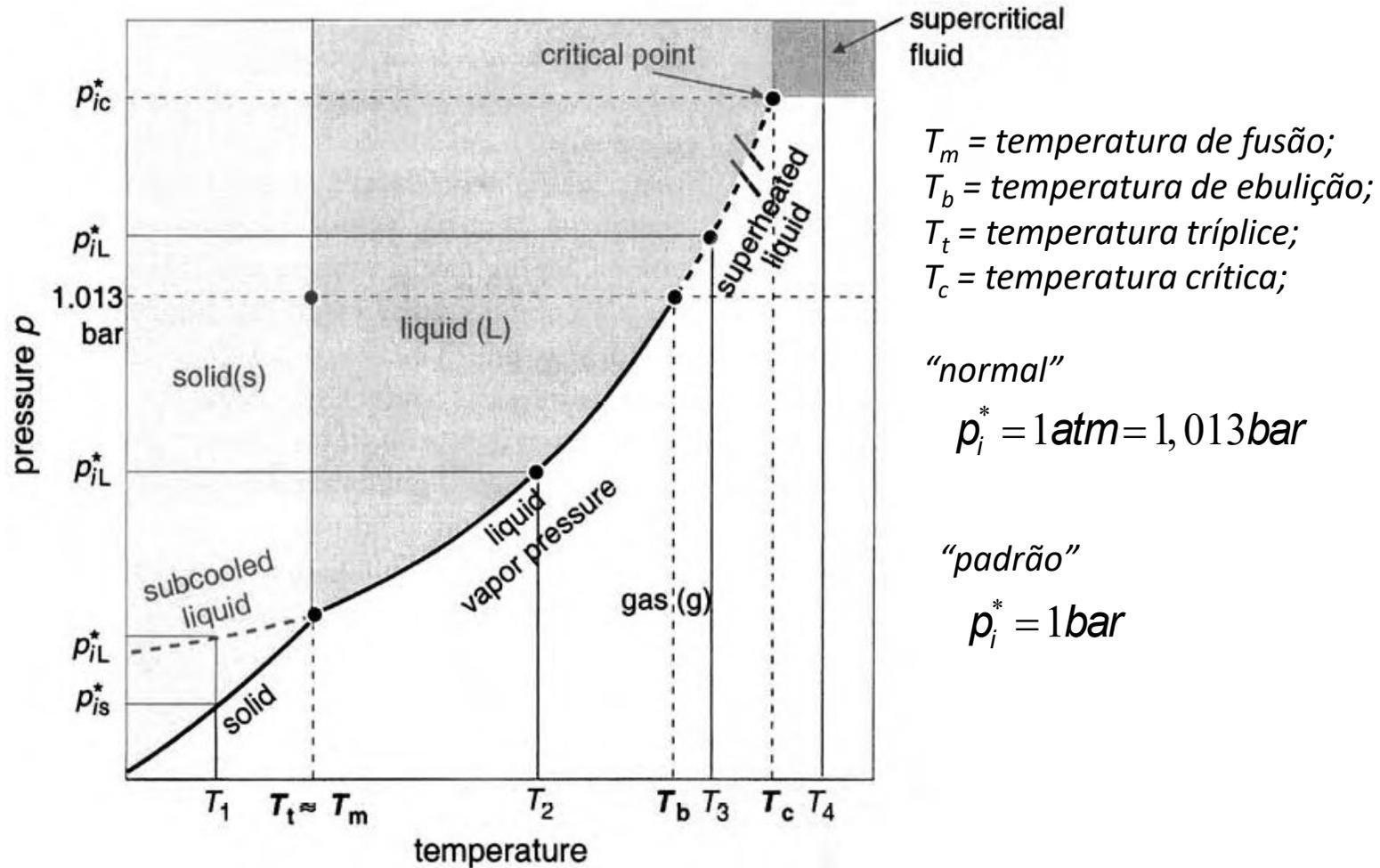
Ponto de ebulição

Ponto triplo

Ponto critico

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

Diagrama de fase simplificado

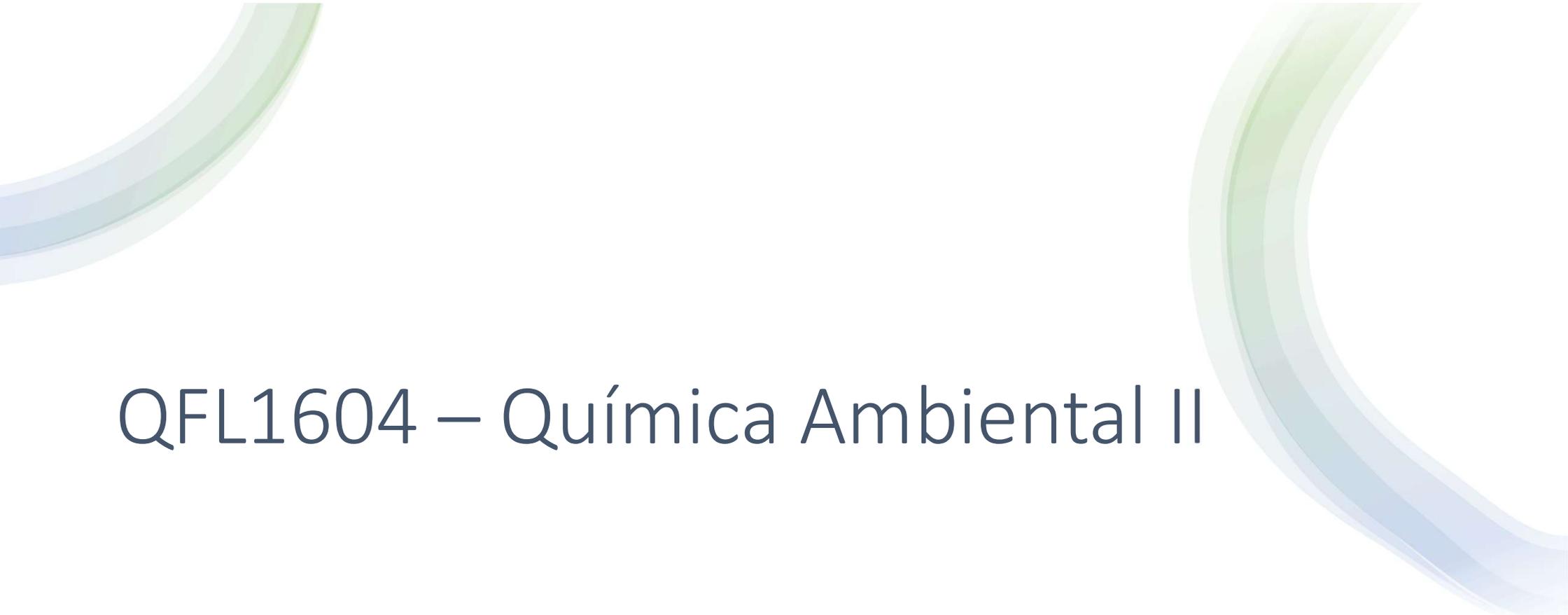


Pontos de fusão, ebulição e crítico

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).



QFL1604 – Química Ambiental II

PARTE 1 – VIDEO 2

Pedro Vidinha

Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

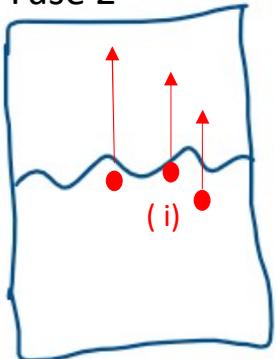
Bibliografia básica:
- Capítulos **3** e **4** do livro “*Environmental Organic Chemistry*”, 2ª. Edição
(Schwarzenbach et al.)

- *Revisão de conceitos;*
- *Exemplos de equilíbrios de partição;*
- *Equilíbrio de pressão de vapor (Parte 1)*
- *Princípios termodinâmicos envolvidos;*

PARTE 1 – VIDEO 2

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \phi$$

Fase 2



Fase 1

(i) irá particionar entre as duas fases até o equilíbrio ser atingido

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \phi$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

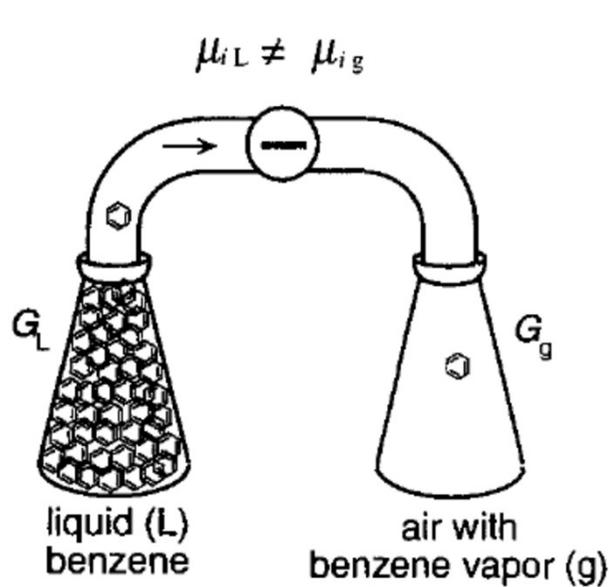
$$\Delta G^{\circ} = \underbrace{\Delta H^{\circ}} - \underbrace{TS}$$

Reflete as interações intermoleculares

Medida grau de liberdade ganho quando a molécula vai da fase líquida para gasosa

Força motriz desta partição é o potencial químico

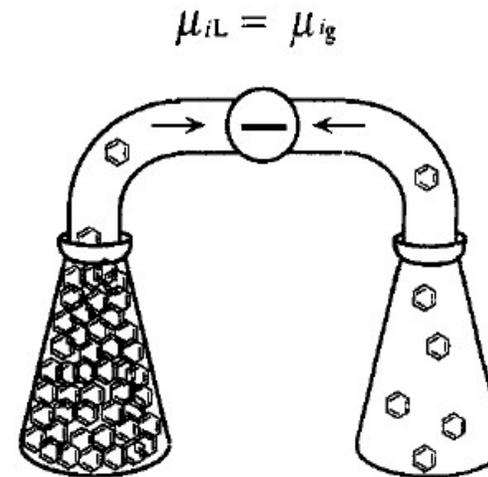
Potencial e equilíbrio químico



→
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 $G_L > G_g$



↔
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

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 para 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 $p_{ig} = \chi_{ig}p$

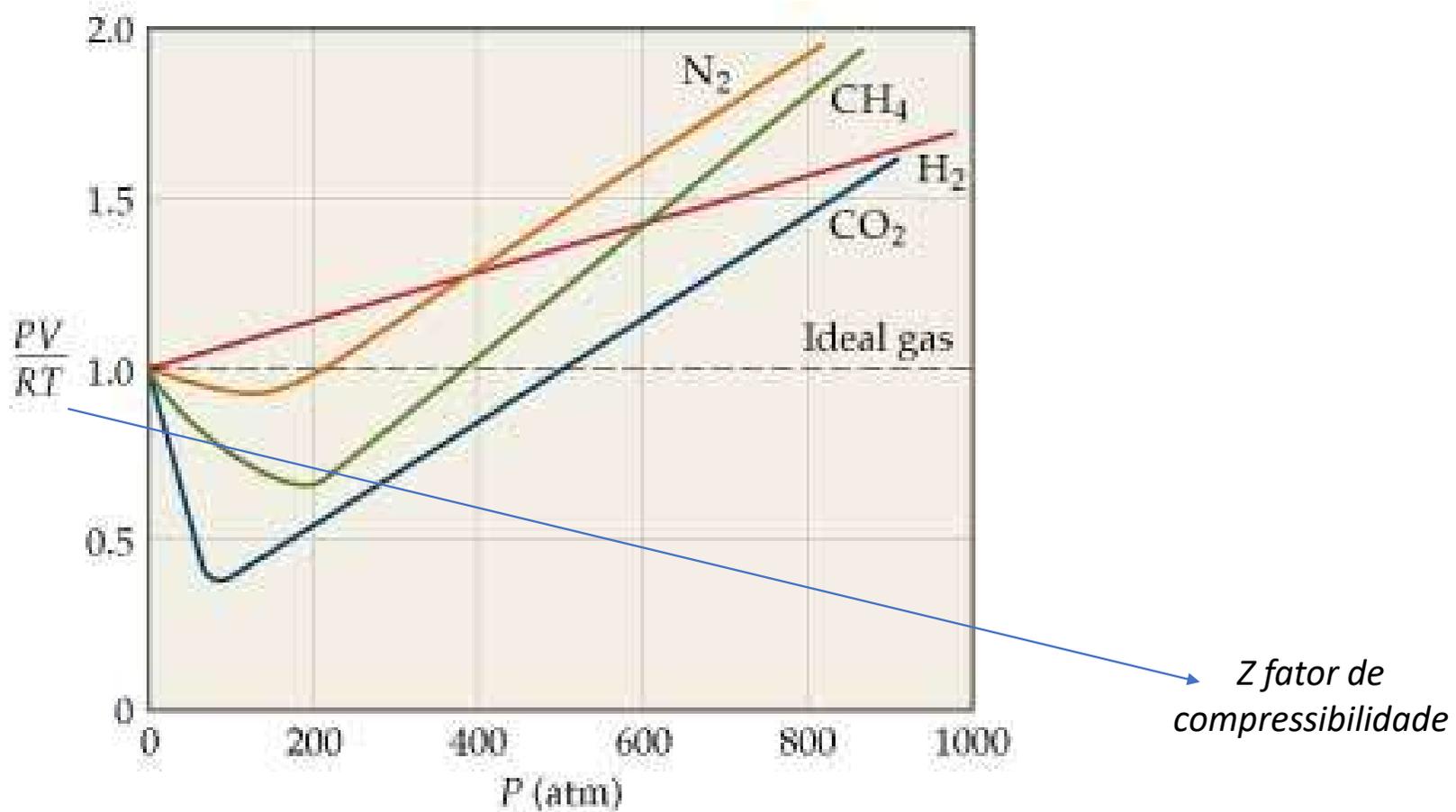
Fugacidade está relacionada com a pressão parcial

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



Tela virtual (slide 29-32)



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

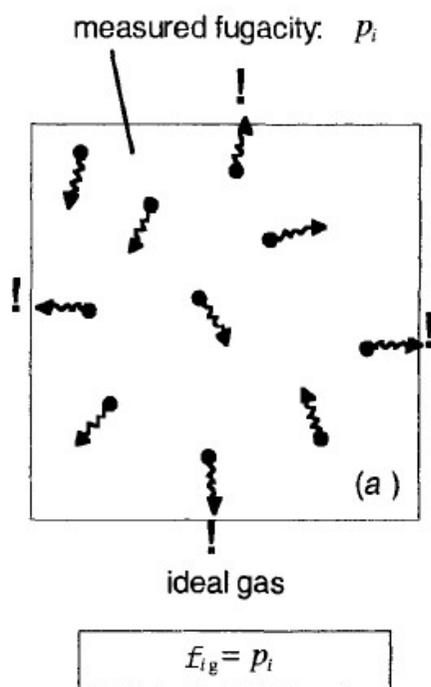


A definição da referênciã é essencial



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

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

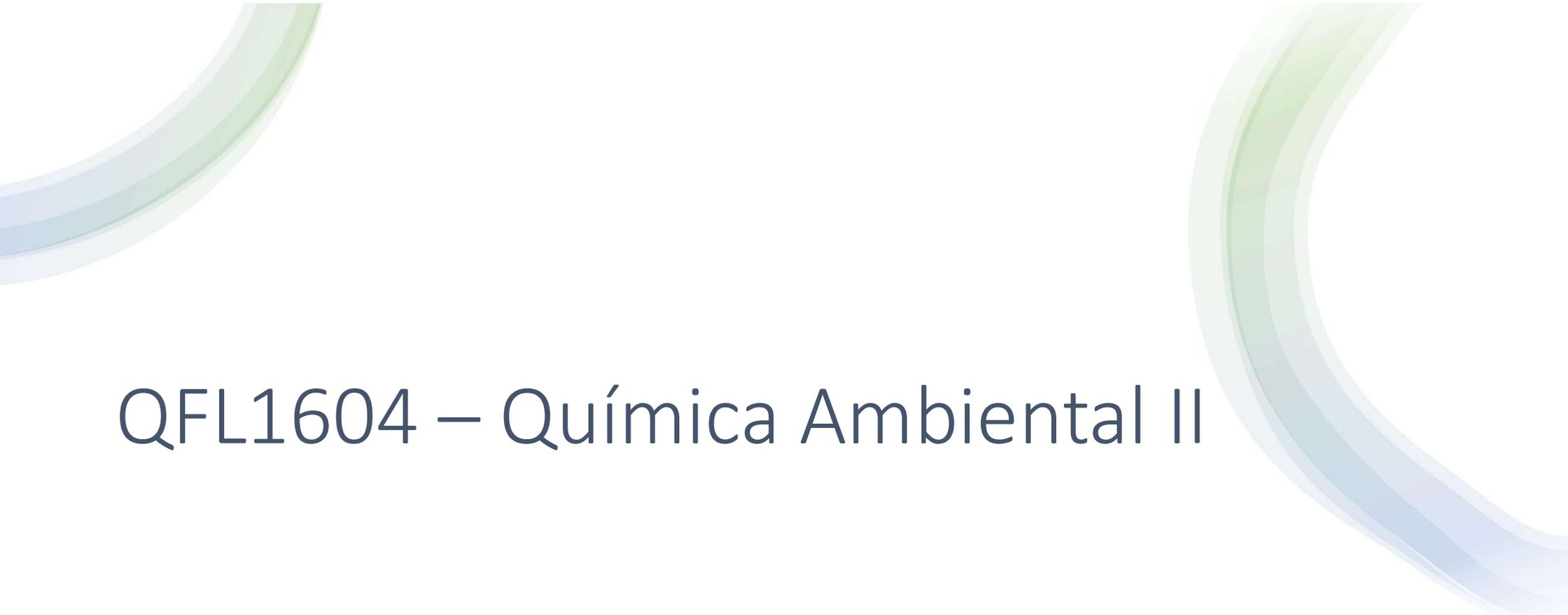
Referência/Estado Padrão: $f_{ig}^0 = p_i^0$

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

Onde a fração molar é dada por :

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

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



QFL1604 – Química Ambiental II

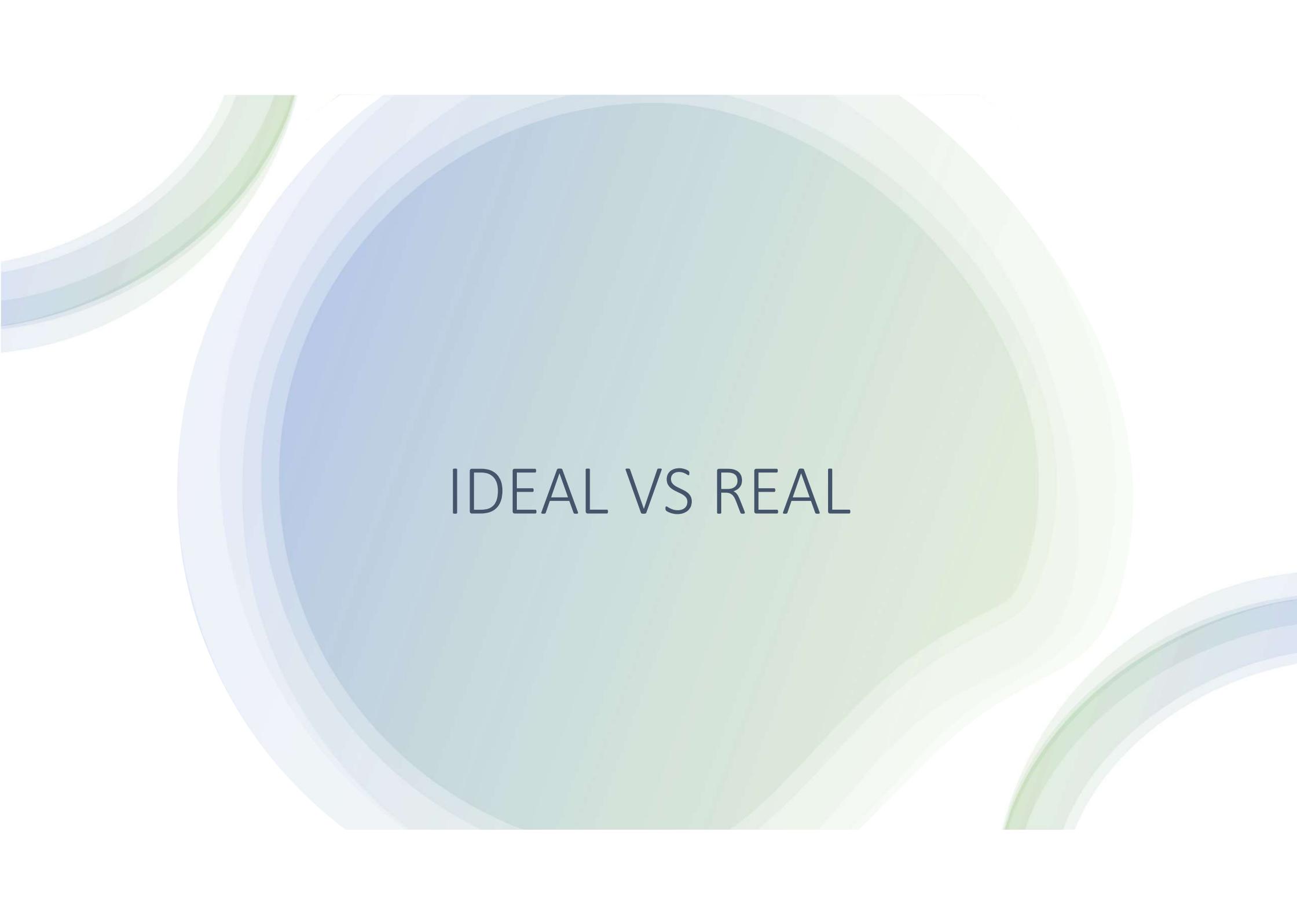
PARTE 1 – VIDEO 3

Pedro Vidinha

Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

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

- *Revisão de conceitos;*
- *Exemplos de equilíbrios de partição;*
- *Equilíbrio de pressão de vapor (Parte 2)*
- *Princípios termodinâmicos envolvidos (Parte 1)*

The background features a large, central circle with a gradient from light blue to light green. This circle is surrounded by several other overlapping circles of varying sizes and colors, including shades of blue, green, and purple, creating a layered, abstract effect. The text "IDEAL VS REAL" is centered within the largest circle.

IDEAL VS REAL

Fugacidade de soluções ideais

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

p^* = pressão de vapor e fugacidade da substância

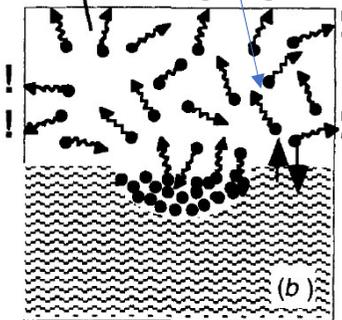
$$f_{iL} = \chi_{iL} f_{iL}^* = \chi_{iL} p_{iL}^*$$

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

Solvente j

Composto i

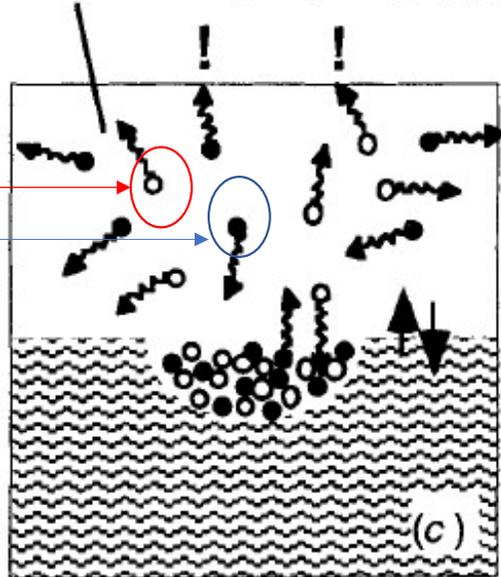
measured fugacity: p_{iL}^*



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

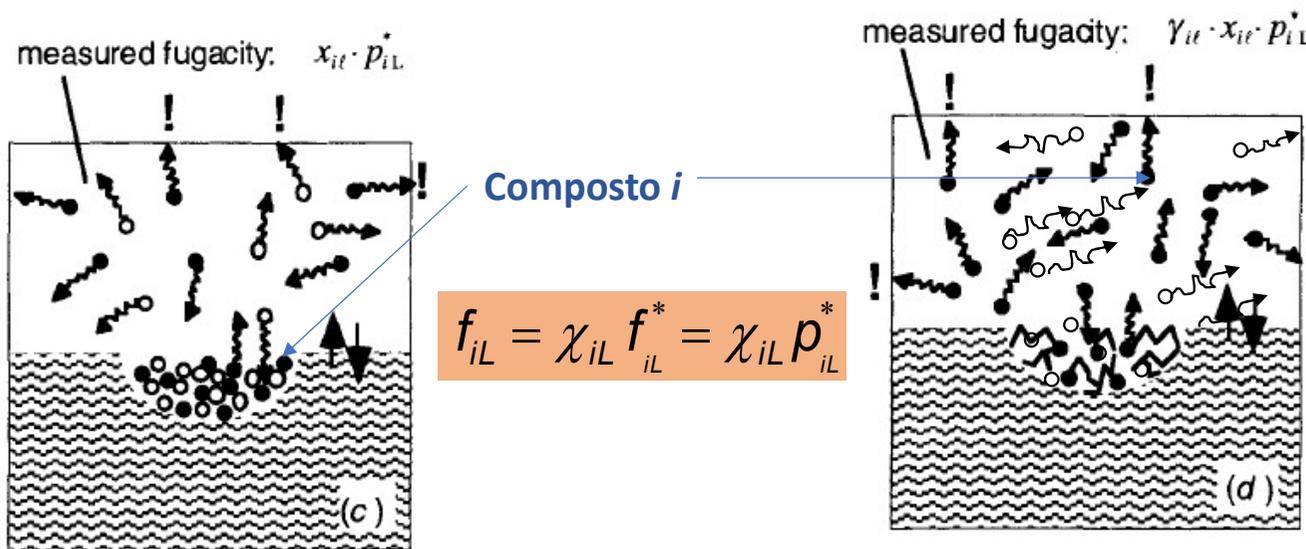
Essa referência/Estado
Padrão corresponde ao
líquido puro

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 (<)

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

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

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_{it} , 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

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



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

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



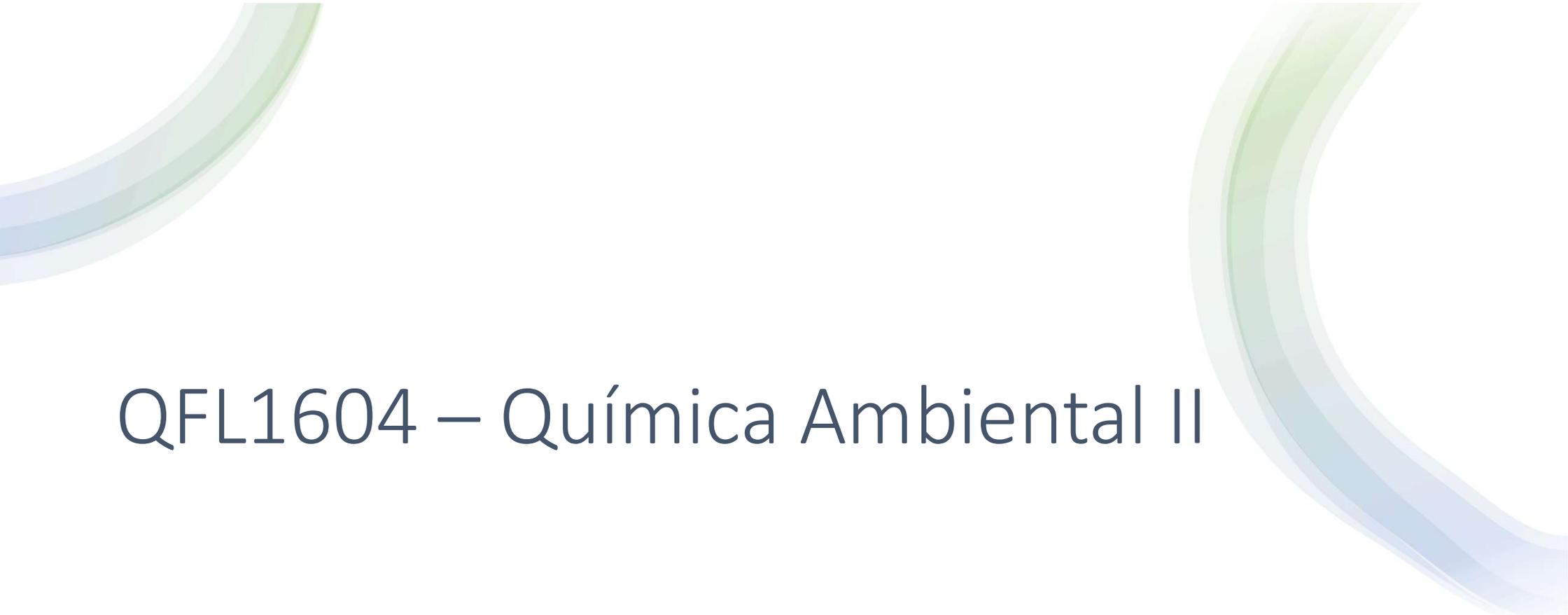
$$T\Delta S_i$$

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.



QFL1604 – Química Ambiental II

PARTE 1 – VIDEO 4

Pedro Vidinha

Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

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

- *Interações moleculares;*
- *Exemplos de equilíbrios de partição;*
- *Equilíbrio de pressão de vapor.*
- ***Princípios termodinâmicos envolvidos (PARTE 1)***

Resumo

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

ou

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

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

entropia padrão
de mistura

$$G_{mix}^E$$

Energia Livre de Excesso
molar parcial

$$G_{mix}^E$$

= 0
Para Líquidos ideais!

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

interações

Graus de
Liberdade

Energia Livre em Excesso

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

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

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

Energia e Processos de Transferência de Fases

Composto (i) particionado entre fases 1 e 2:

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

Diferença de potencial químico:

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

Energia e Processos de Transferência de Fases

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

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

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

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

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

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

Energia e Processos de Transferência de Fases

K' é a constante p/ fração molar!

Como calcular K em função de concentração molar?

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

Substituindo:

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

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

Energia e Processos de Transferência de Fases

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

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

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

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

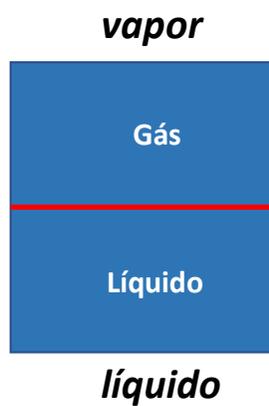
$$\mu_{ig} = \mu_{iL}^* + RT \ln \frac{p_i}{p^0} + RT \ln \gamma_{ig}$$

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

O que acontece no equilíbrio ?

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

Pressão de vapor



No equilíbrio

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

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

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

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

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
6

Pressão de vapor

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

0

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

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

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

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

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



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

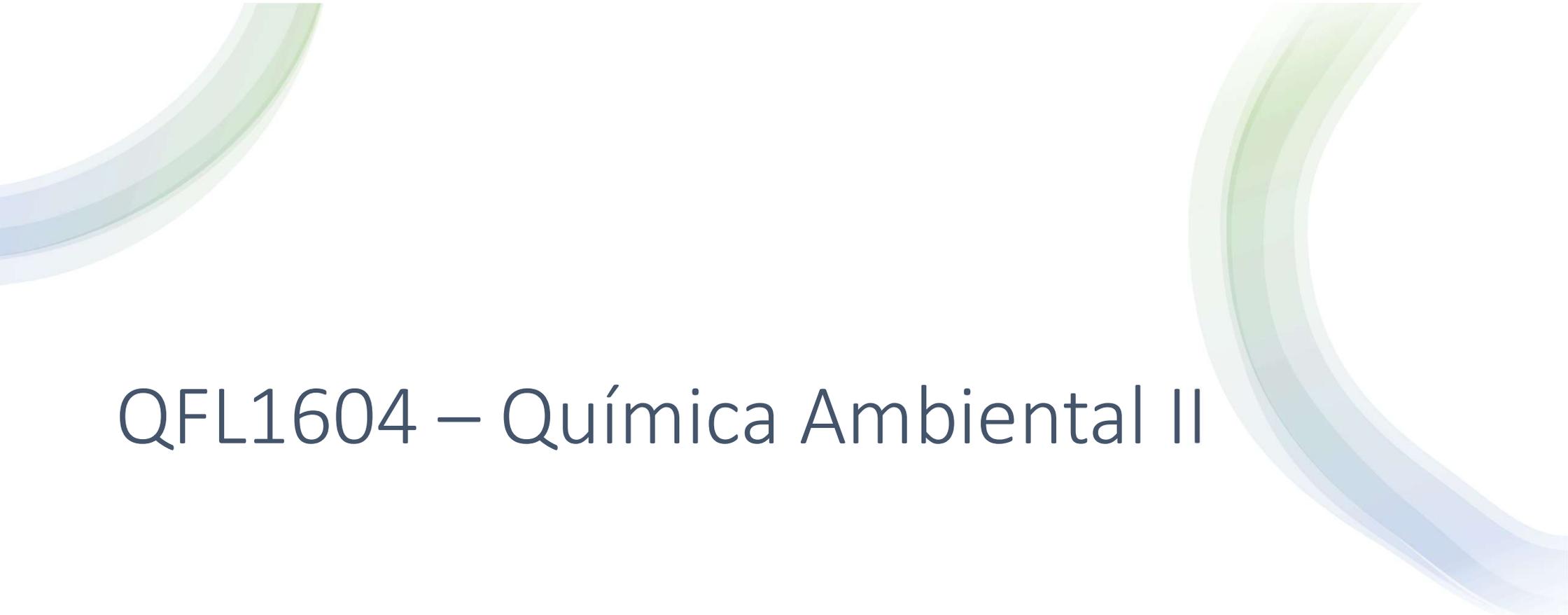
$$\gamma_{iL} = 1$$

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



QFL1604 – Química Ambiental II

PARTE 1 – VIDEO 5

Pedro Vidinha

Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

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

- *Interações moleculares;*
- *Exemplos de equilíbrios de partição;*
- *Equilíbrio de pressão de vapor.*
- ***Princípios termodinâmicos envolvidos (PARTE 2)***

Resumo

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

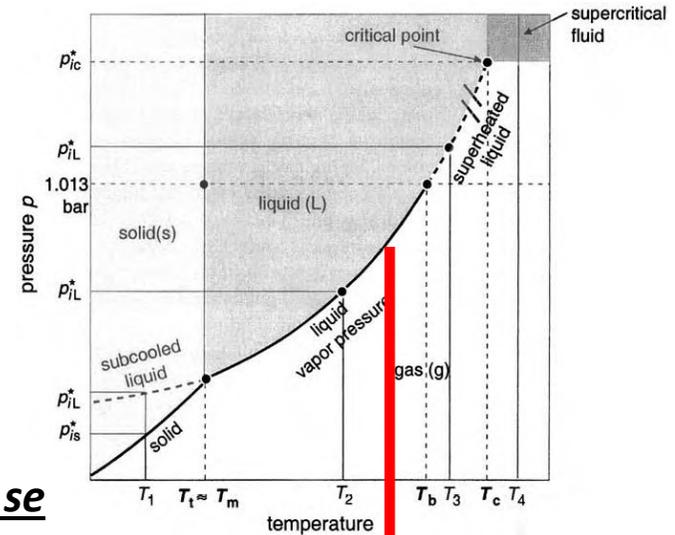
$$\Delta_{vap}G_i(T_b) = \Delta_{vap}H_i(T_b) - T_b\Delta_{vap}S_i(T_b)$$

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

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

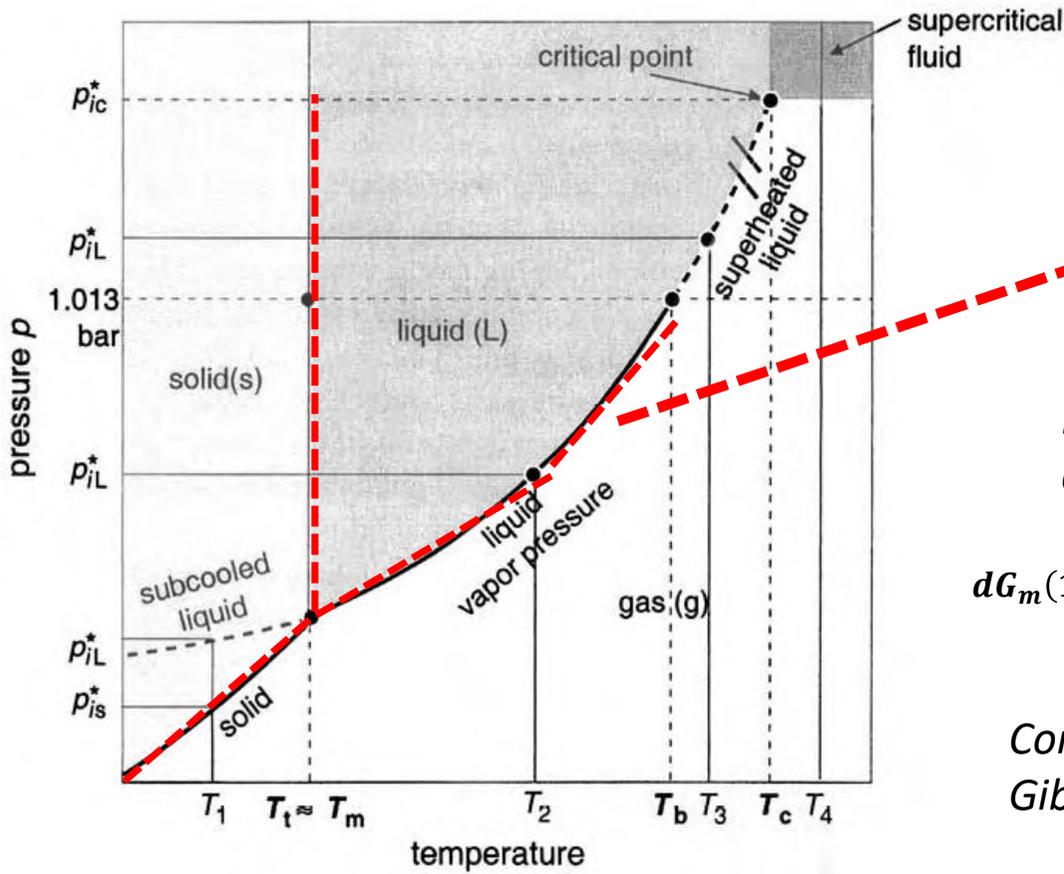
pois o seu **ganho de entropia na vaporização igual às atrações entálpicas** que tentam manter essas moléculas juntas.

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



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

Termodinâmica de transição de fase



Duas fases coexistem com a temperatura do sistema

$$G_i(1) = G_i(2)$$

$$\Delta_{trs}G_i(T) = 0$$

*Este gráfico correlaciona **temperatura** e **pressão** então a energia livre de Gibbs deverá acompanhar essa correlação.*

$$dG_m(1) = V_m(1)dp - S_m(1)dT \quad dG_m(2) = V_m(2)dp - S_m(2)dT$$

Como chegar a esta relação entre a energia molar de Gibbs pressão e Temperatura?

Termodinâmica de transição de fase

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - dTS$$

$$dG = dH - Tds - SdT$$

$$H = U + pV$$

$$dG = d(U + pV) - Tds - SdT$$

$$dG = dU + dpV - Tds - SdT$$

$$dU = q + W$$

$$dG = q + W + d(pV) - Tds - SdT$$

$$W = -pdV$$

$$ds = \frac{Q}{T}$$

$$dG = \cancel{Tds} - \cancel{pdV} + Vdp + \cancel{pdV} - \cancel{Tds} - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = Vdp \quad \text{Temperatura constante}$$

$$G(f) - G(i) = V(P_f - P_i)$$

$$G_m(P_f) - G_m(P_i) = V_m(P_f - P_i)$$

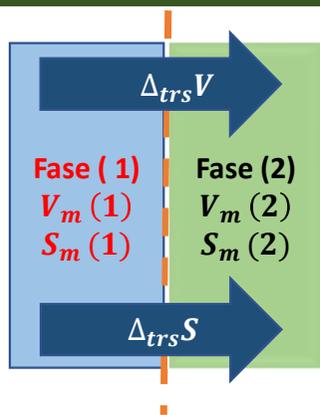
$$dG = -SdT \quad \text{Pressão constante}$$

$$G(f) - G(i) = -S(T_f - T_i)$$

$$G_m(T_f) - G_m(T_i) = -S_m(T_f - T_i)$$

Termodinâmica de transição de fase

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$



No equilíbrio temos

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

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

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

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

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

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

$$\Delta V_m dp = \Delta S_m dT$$

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

Por outro lado, sabemos que:

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

Sabendo que:

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

Claperyon

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T_{trs}} \frac{\Delta_{trs}H}{\Delta_{trs}V}$$

A equação de Claperyon mostra que o coeficiente angular de uma curva de equilíbrio de um digrama PT corresponde a uma variação de entalpia e de volume de transição de fase

Propriedades mensuráveis

Equilíbrio líquido-vapor

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

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

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

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

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

1

Volume molar do líquido é muitíssimo menor do que o gás

$$V_m(g) \gg V_m(l)$$

$$V_m(l) \cong 0$$

2

Assumindo um comportamento ideal da fase gasosa

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

$$P^{sat} = P_{iL}^*$$

$$\frac{dP_{iL}^*}{dT} = \frac{P_{iL}^* \Delta_{vap}H_i}{RT^2}$$

$$\frac{dP_{iL}^*}{P_{iL}^*} = \frac{\Delta_{vap}H_i}{RT^2} dT$$

$$d(\ln P_{iL}^*) = -\frac{\Delta_{vap}H_i}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right)$$

3

$\Delta_{vap}H_i$ é uma constante com a Temperatura

$$\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P_{iL}^*) = -\frac{\Delta_{vap}H_i}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Claussius-Claperyon

Equilíbrio líquido-vapor

A **dependência** da **pressão de líquido-vapor** em relação á **temperatura** pode ser descrita pela **equação Claussius Clapeyron**

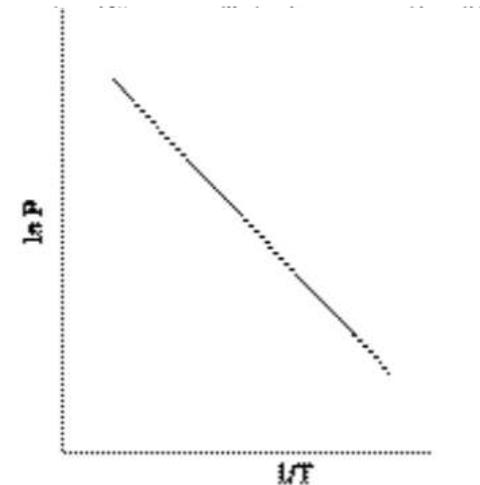
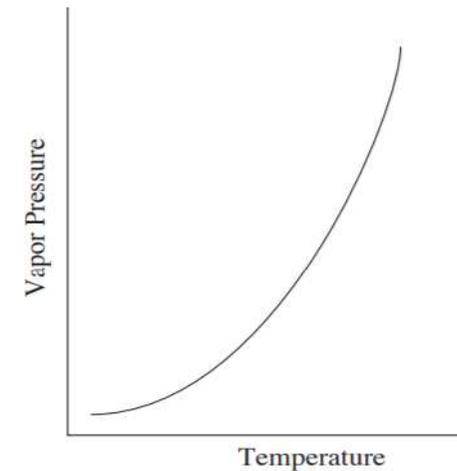
$$d(\ln P_{iL}^*) = -\frac{\Delta_{vap}H_i}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Nós podemos tratar a **pressão de vapor como uma constante de equilíbrio** entre duas fases (K_{12}) onde

$$d(\ln K_{i12}) = -\frac{\Delta_{vap}H_i}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right)$$

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

Claussius Clapeyron



$$d(\ln P_{iL}^*) = -\frac{\Delta_{vap}H_i}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Para **líquidos** a correlação gráfica entre $\ln(P_{iL}^*)$ ou $\frac{1}{T}$ é linear

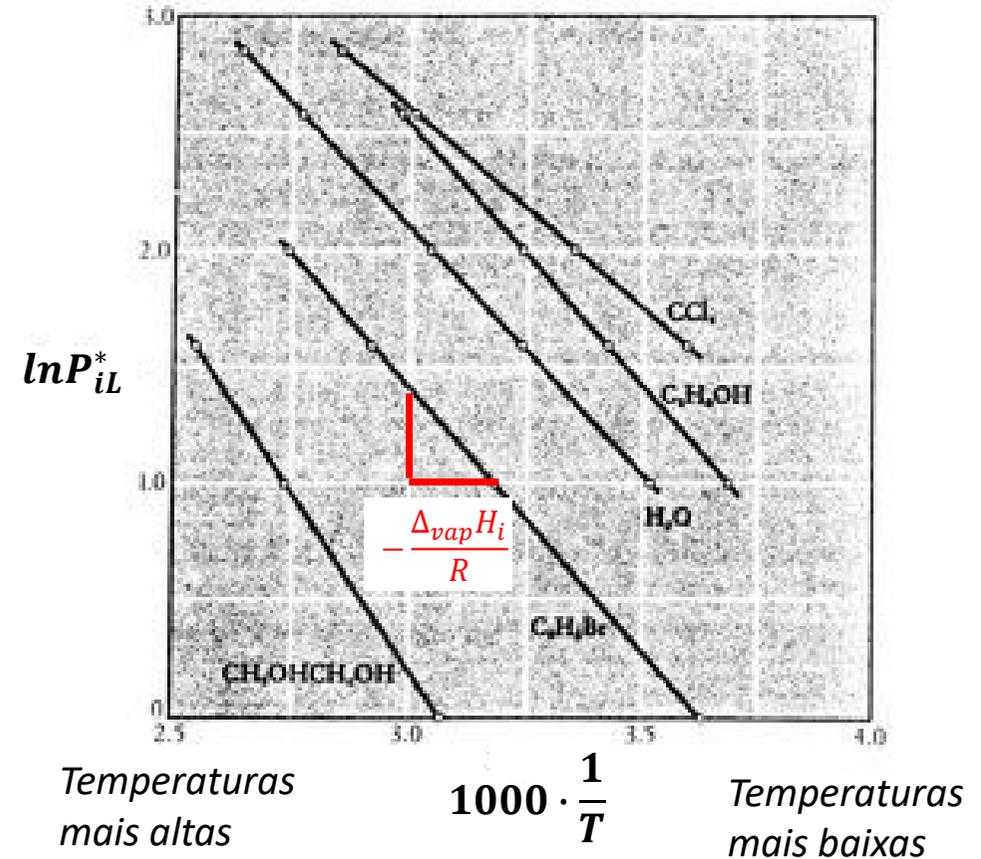
$$\ln(P_{iL}^*) = -\frac{B}{T} + A$$

$$\Delta_{vap}H_i/R = B$$

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 $\Delta_{vap}H_i$

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

Equação de Antoine



Equilíbrio líquido-vapor

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

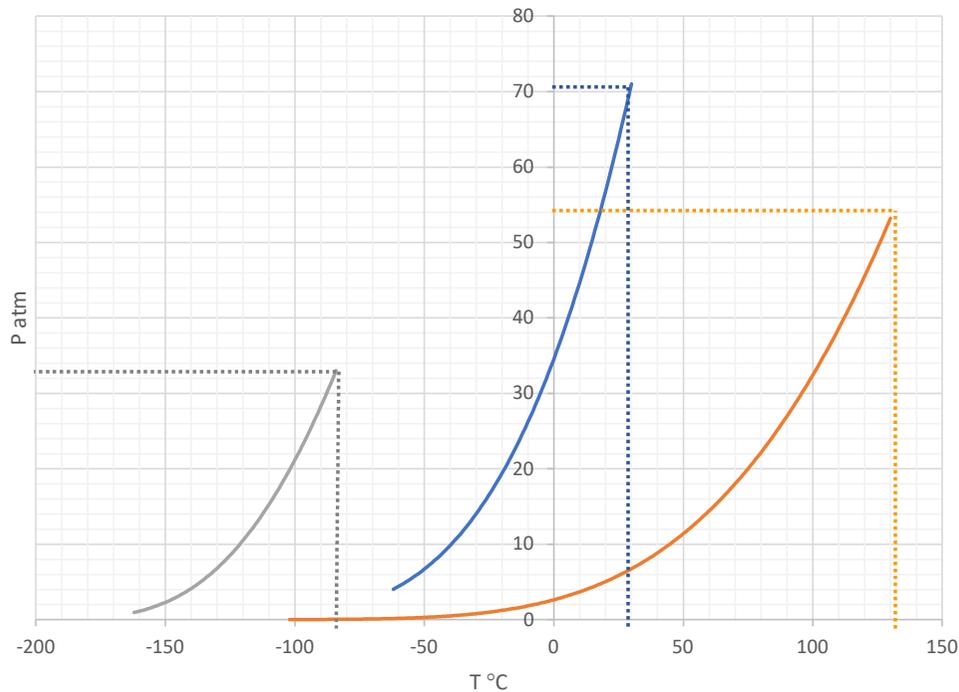
→ °C

Esta última 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

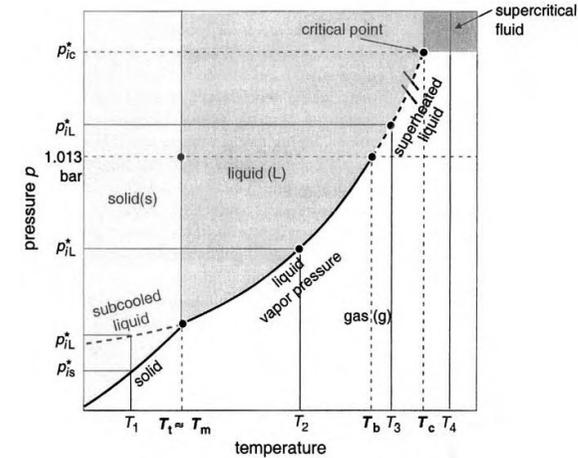
Name	Formula	Parameters for Antoine Eqn.			Temp. Range °C	ΔH_v kJ/mol	t_n /°C
		A†	B	C			
Toluene	C ₇ H ₈	13.9320	3056.96	217.625	13—136	33.18	110.6
Water	H ₂ O	16.3872	3885.70	230.170	0—200	40.66	100.0
<i>o</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	14.0415	3358.79	212.041	40—172	36.24	144.4
<i>m</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	14.1387	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

Exemplo prático

Separar misturas de vários componentes com base na pressão de vapor de cada um deles



<http://ddbonline.ddbst.com/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe?component=Carbon+dioxide>



— CO₂
— DME
— CH₄

Se colocarmos uma temperatura de 25 °C e subirmos a pressão acima das 70 atm o CO₂ vai liquefazer. Como o DME está abaixo do CO₂ ele também será liquefeito.

Deste modo, podemos separar o CH₄. Nestas condições de pressão temperatura estará sempre como gás pois está acima do seu ponto crítico.

Para separar o CO₂ do DME basta manter a Temperatura a 25 °C e descer a pressão do sistema para 30-40 atm onde o CO₂ está gasoso e o DME permanece líquidos

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

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

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

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