



# 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;*

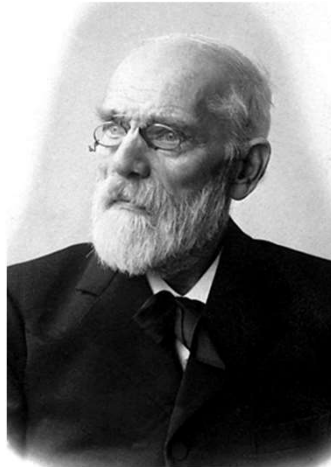
## Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

*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;*

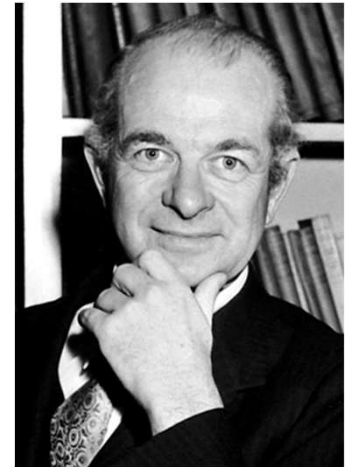
# Interações intermoleculares

Forças de  
van der Waals  
(não específicas)



Johannes D. **VAN DER WAALS**

Ligação de Hidrogênio  
(específicas)



Linus Carl **Pauling**



Fritz W. **LONDON**

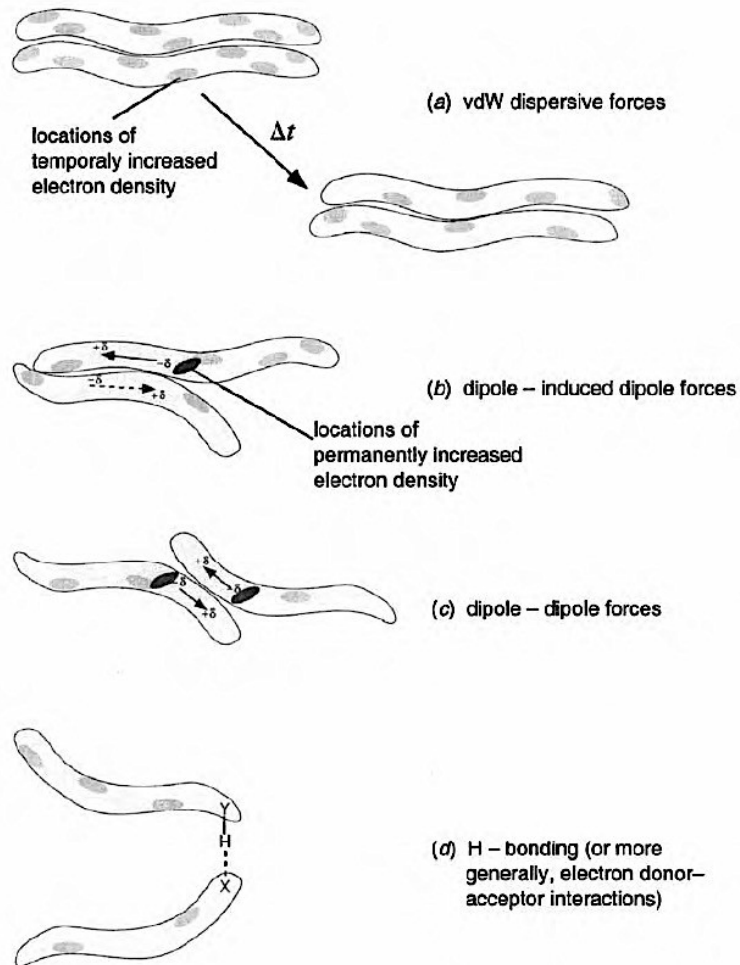


Peter J. W. **DEBYE**



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)

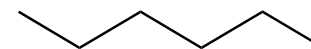
Fortes e “direcionadas”

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

# Classificação compostos orgânicos: interações moleculares

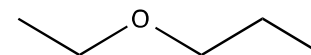
Não-específicas:  
(van der Waals - vdW)

Apolares



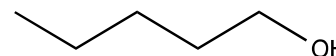
Específicas  
só doador ou acceptor

Monopolares



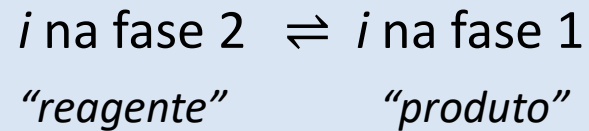
Específicas  
doador e acceptor

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)

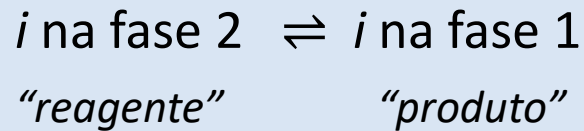
The image features two decorative curved lines, one in the top-left corner and one in the bottom-right corner. Each line is composed of multiple overlapping, semi-transparent bands in shades of light green, teal, and light blue, creating a soft, layered effect.

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:**

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

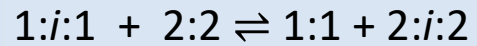
**Energia livre de transferência:**

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

# Exemplos de equilíbrios de partição

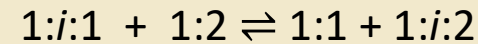
## Absorção:

Fase 1 → Fase 2



## Adsorção:

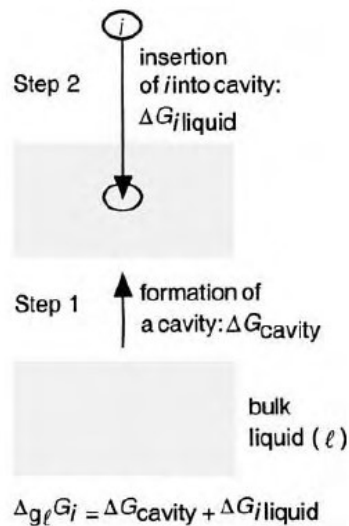
Fase 1 → Interface entre 1e 2



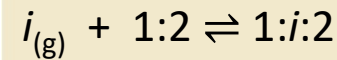
Absorção de  $i$  da fase gasosa por um líquido:



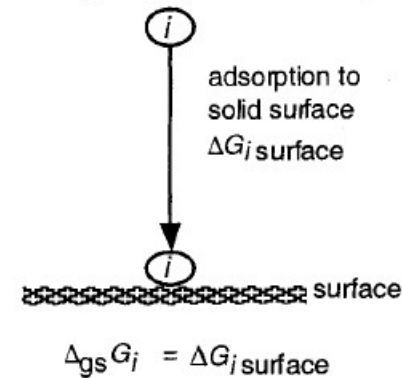
ideal gas (g) (no interactions)



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:

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

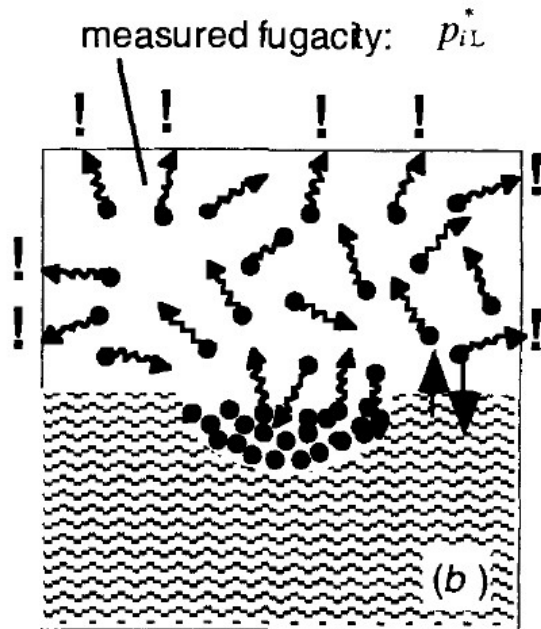
Então:

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



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.

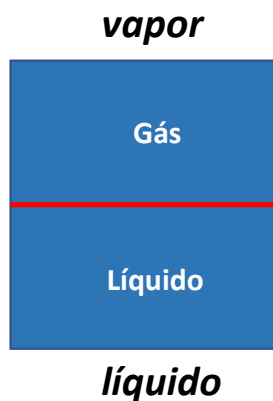
$$F=C-P+2$$

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



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

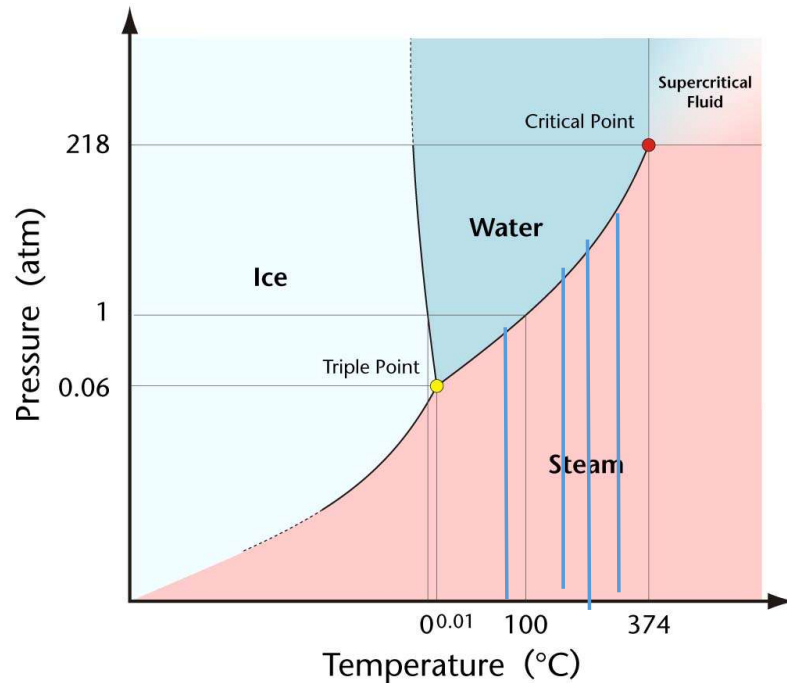
*1 grau de liberdade.*

*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



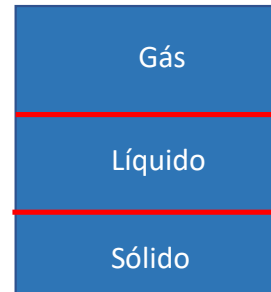
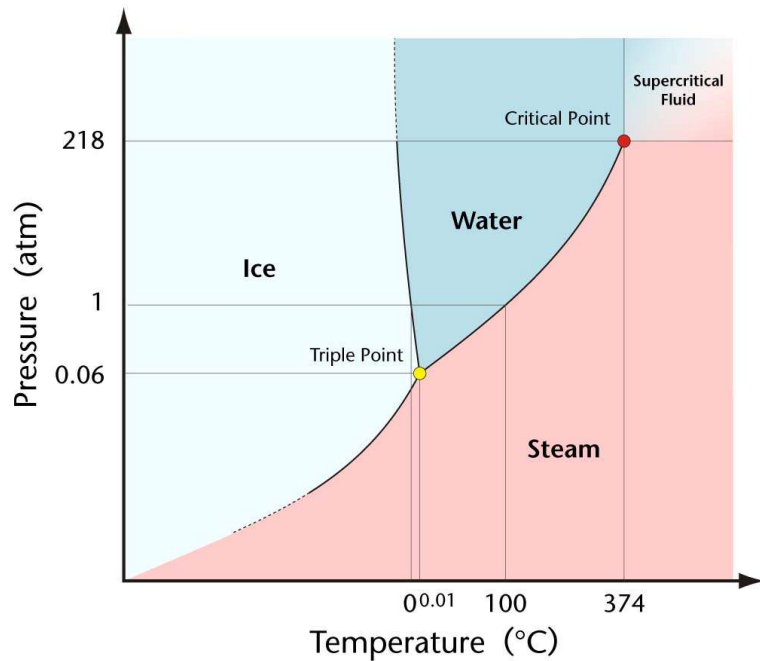
*Se aumentar a temperatura a pressão também sobe*

*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.**

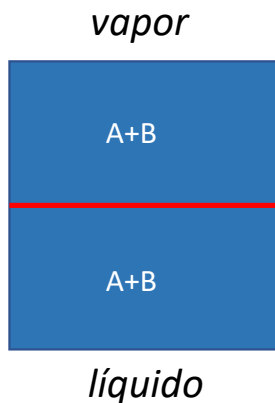
o ponto triplo é uma condição única que é definida a uma pressão e temperatura bastante precisas (um ponto). Para substancias puras.

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

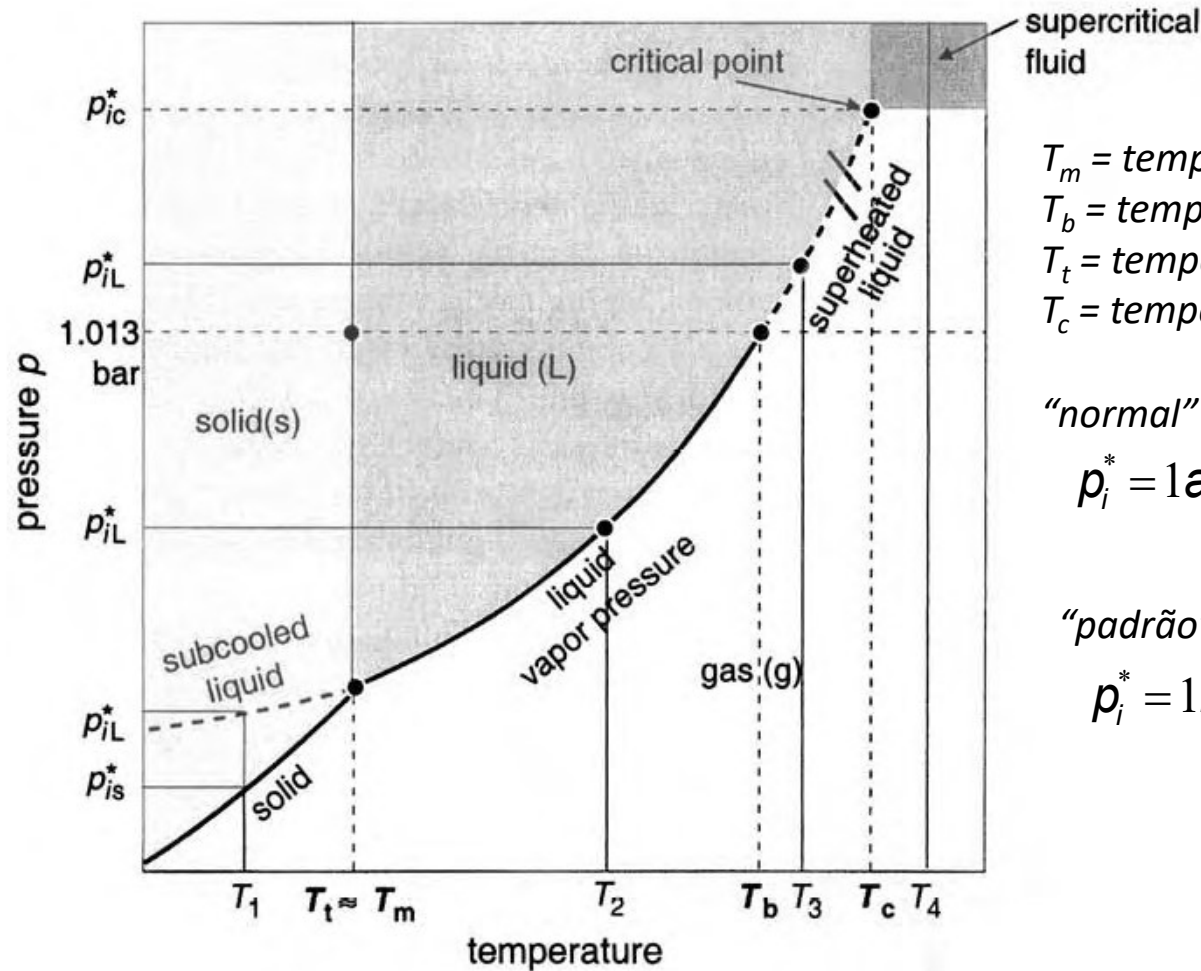
Ponto de  ebulição

Ponto  triplo

Ponto  critico

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

# Diagrama de fase simplificado



$T_m$  = temperatura de fusão;  
 $T_b$  = temperatura de ebulição;  
 $T_t$  = temperatura tríplice;  
 $T_c$  = temperatura crítica;

“normal”

$$p_i^* = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$$

“padrão”

$$p_i^* = 1 \text{ bar}$$

## 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<sup>a</sup>

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 <sub>4</sub> )	-182.5	-164.0	-82.6	46.04	$T_4$	gas
$n$ -Butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-138.4	-0.5	152.0	37.84	$T_3$	gas
$n$ -Decane (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )	-29.7	174.1	344.5	21.04	$T_2$	liquid
$n$ -Eicosane (C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> )	36.8	343.0	496.0	11.60	$T_1$	solid

<sup>a</sup> 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.)

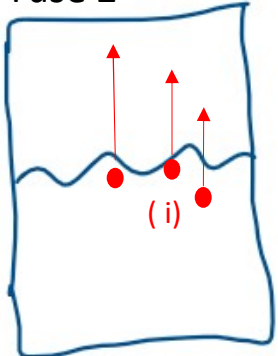
- *Revisão de conceitos;*
- *Exemplos de equilíbrios de partição;*
- *Equilíbrio de pressão de vapor (Parte 1)*
- *Princípios termodinâmicos envolvidos;*

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

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

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

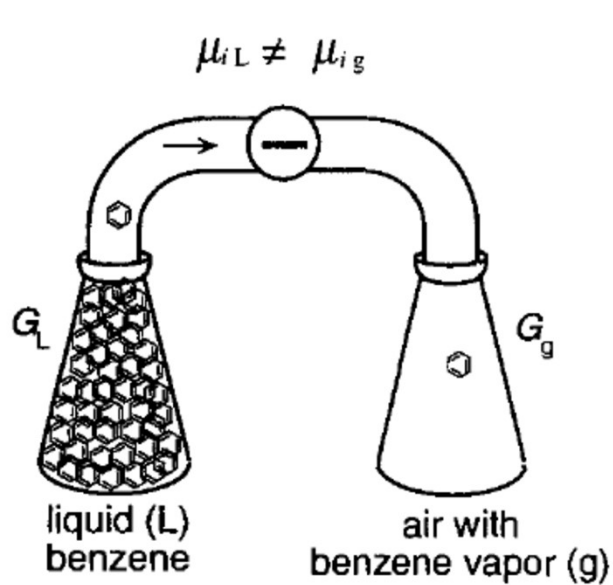
$$\Delta G^\circ = \underbrace{\Delta H^\circ} - \underbrace{TS}$$

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*

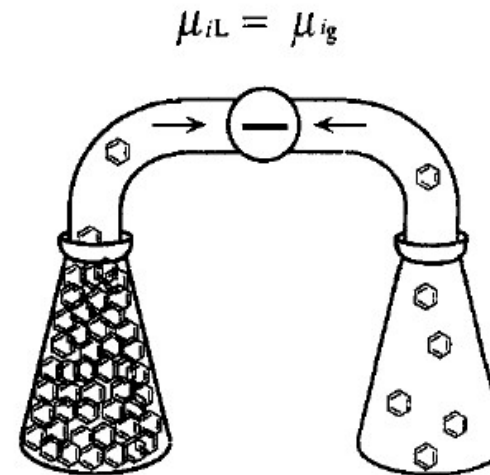
# Potencial e equilíbrio químico



→  
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  $\mu_i$ , 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  $p_{ig} = \chi_{ig}p$

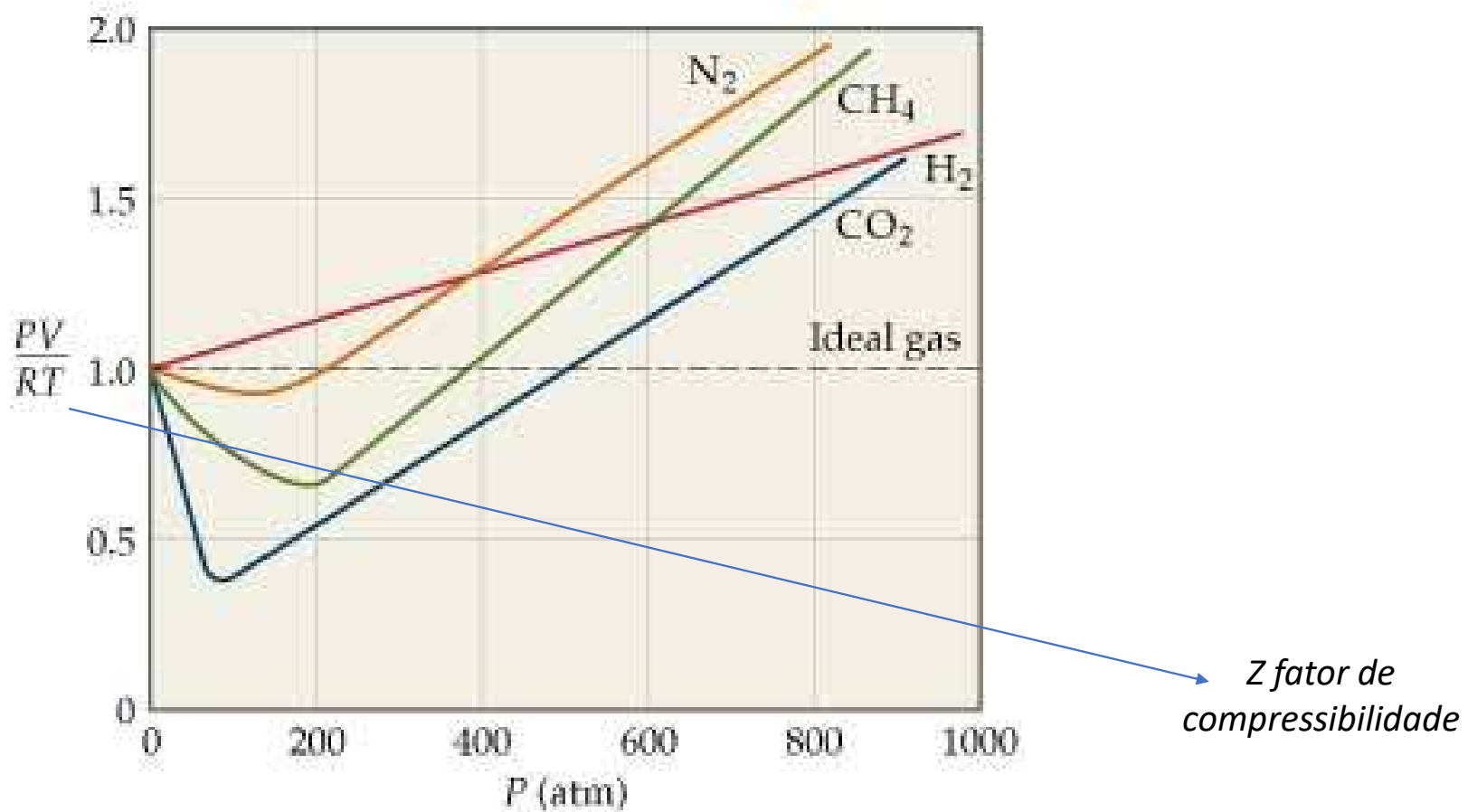
Fugacidade está relacionada com a pressão parcial

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*



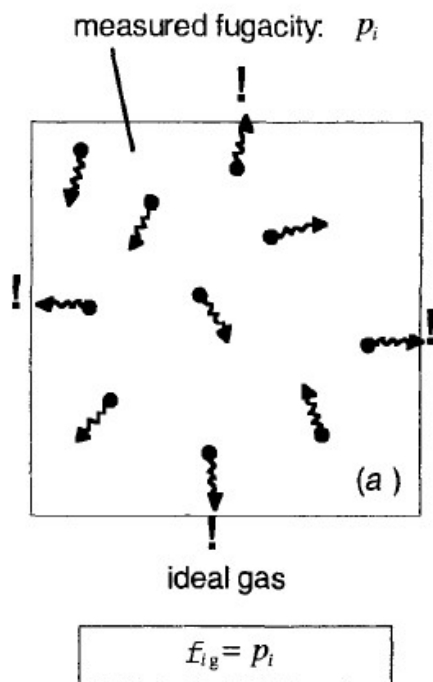
*A definição da referênciã é essencial*



*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,  $\theta$  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 :

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

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



# 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)*

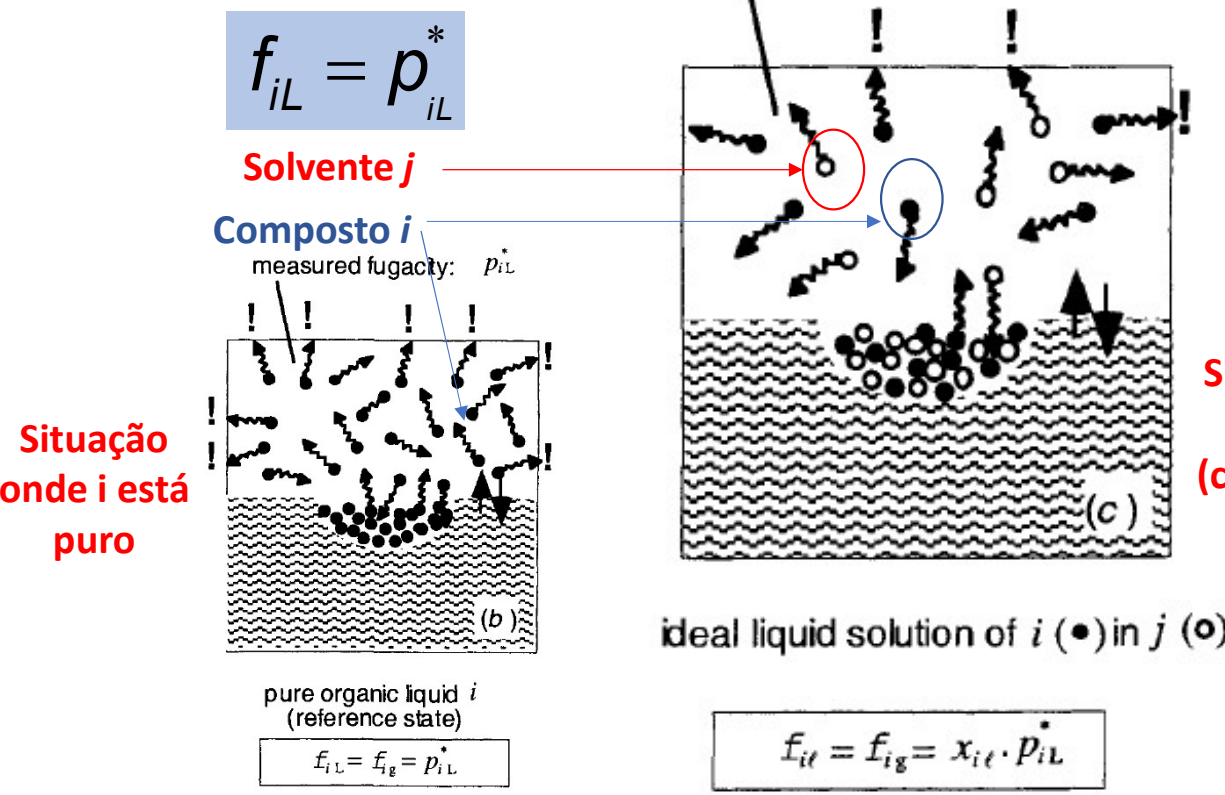
The background features a large, central circle with a gradient from light blue to light green. This circle is surrounded by several other overlapping circles of varying sizes and colors, including shades of blue, green, and purple, creating a layered, abstract effect. The text "IDEAL VS REAL" is centered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

IDEAL VS REAL

# Fugacidade de soluções ideais

Para misturas (soluções ideais), entra a fração molar ( $\chi$ )

$p^*$  = pressão de vapor e fugacidade da substância



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

Medidos sempre em relação a uma referencia

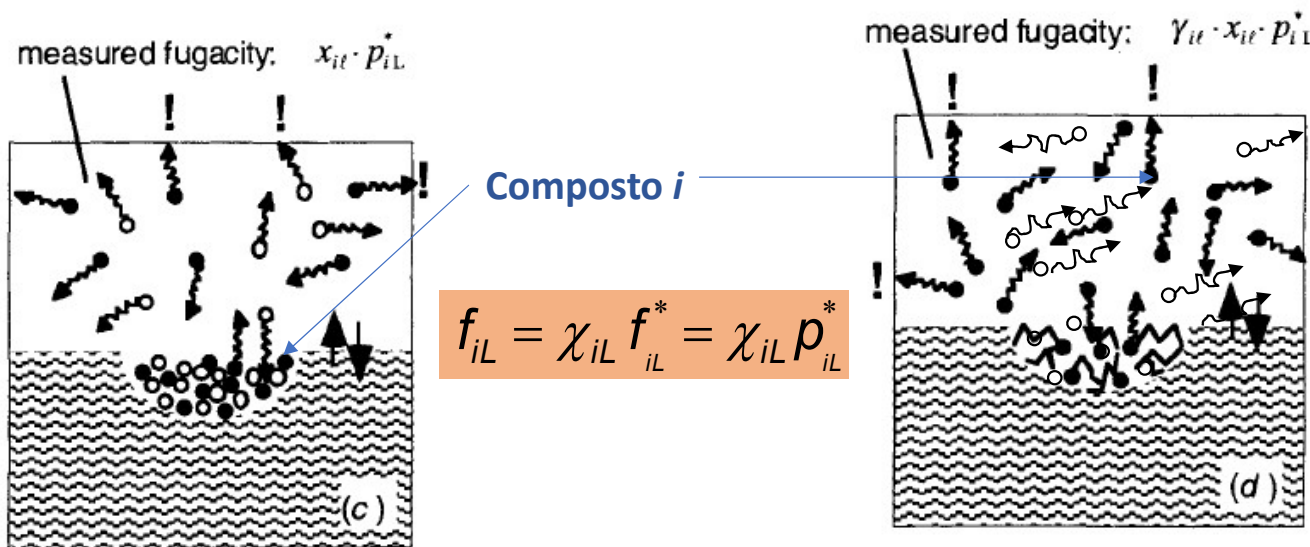
Essa referência/Estado Padrão corresponde ao líquido puro

Nas soluções ideais não consideram interações intermoleculares

## Fugacidade de soluções reais

Para misturas reais (**soluções reais**), entra a fração molar ( $\chi$ ) 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

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

$\mu_{iL}^*$  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<sup>a</sup>,  $\gamma_{it}$ , 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 <sub>16</sub> H <sub>34</sub> ) (apolar)	~ 1	~ 1	~ 1	35
Trichloromethane (CHCl <sub>3</sub> ) (monopolar, H-donor)	1.8	0.8	0.3	4.5
Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) (bipolar)	12	5.4	n.a. <sup>b</sup>	1
Water (bipolar)	460000	2500	130	3.6

<sup>a</sup>Data from Gmehling et al. (1994). <sup>b</sup>n.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*



$$\Delta G_i$$

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



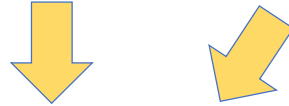
*Soluções ideais muito dissolvidas  
não temos variação de entalpia*



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

# 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.<sup>a</sup> All Data at 25°C. Reference: Pure Liquid Organic Compound.

Phase Compound (i)	$G_{i\text{phase}}^E$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	=	$H_{i\text{phase}}^E$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-	$T S_{i\text{phase}}^E$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S_{i\text{phase}}^E$ (J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Gas Phase</b>						
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
<b>Hexadecane</b>						
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
<b>Water</b>						
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

<sup>a</sup> 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<sup>-1</sup>phase 1/mol · L<sup>-1</sup>phase 2)

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

<sup>a</sup> 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

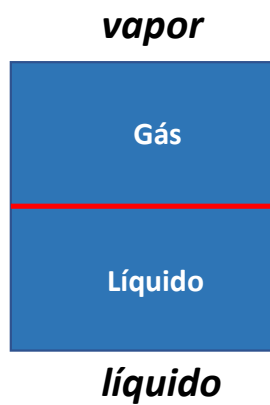
$$\mu_{ig} = \mu_{iL}^* + RT \ln \frac{p_i}{p^0} + RT \ln \gamma_{ig}$$

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

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

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

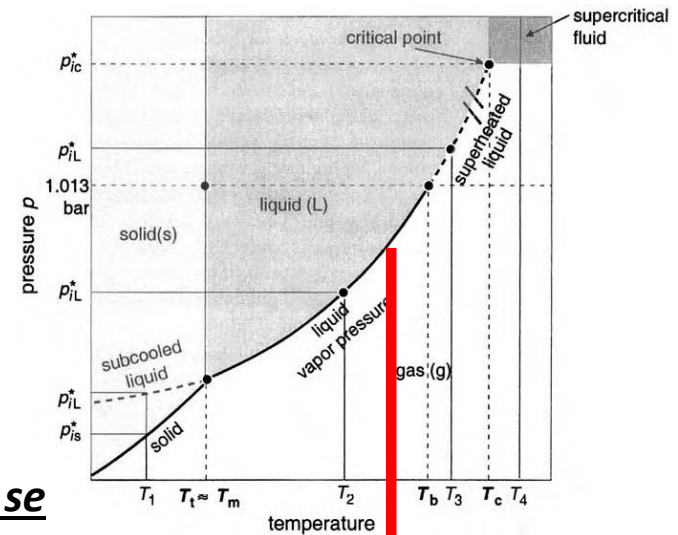
$$\Delta_{vap}G_i(T_b) = \Delta_{vap}H_i(T_b) - T_b\Delta_{vap}S_i(T_b)$$

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

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

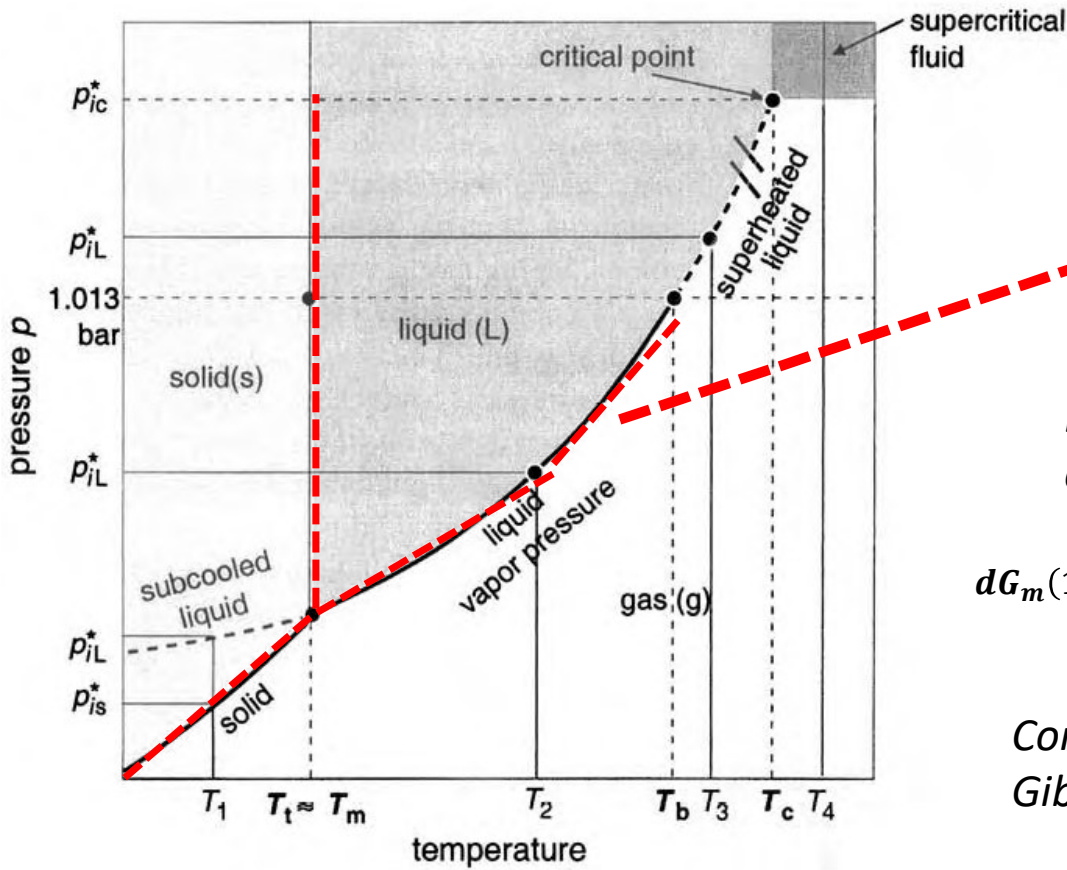
pois o seu **ganho de entropia na vaporização igual às atrações entálpicas** que tentam manter essas moléculas juntas.

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

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - dTS$$

$$dG = dH - Tds - SdT$$

$$H = U + pV$$

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

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

$$dU = q + W$$

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

$$W = -pdV$$

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

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

$$dG = Vdp - SdT$$

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

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

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

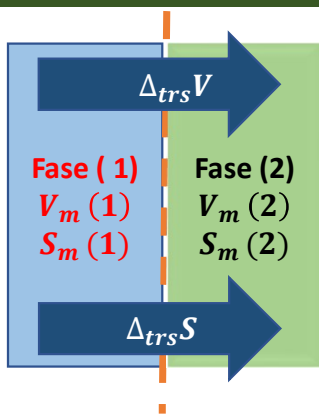
$$dG = -SdT \quad \text{Pressão constante}$$

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

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

# 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**

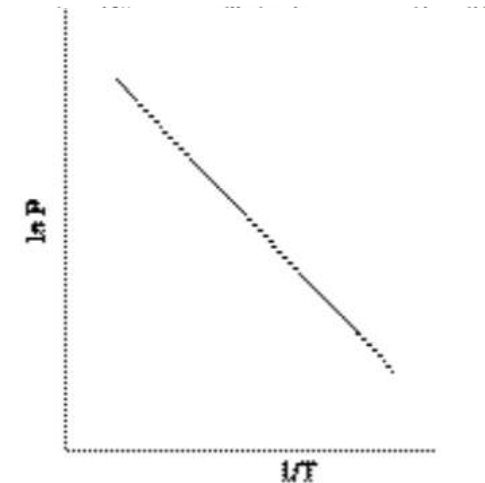
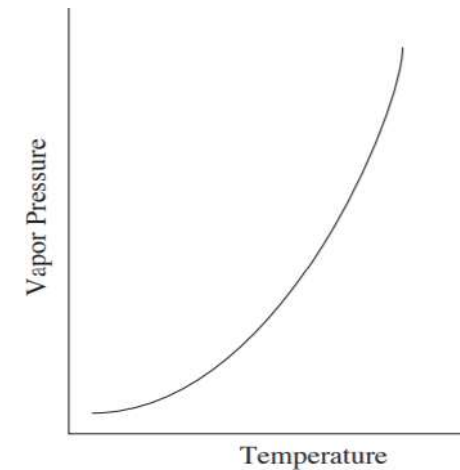
$$d(\ln P_{iL}^*) = -\frac{\Delta_{vap}H_i}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right)$$

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

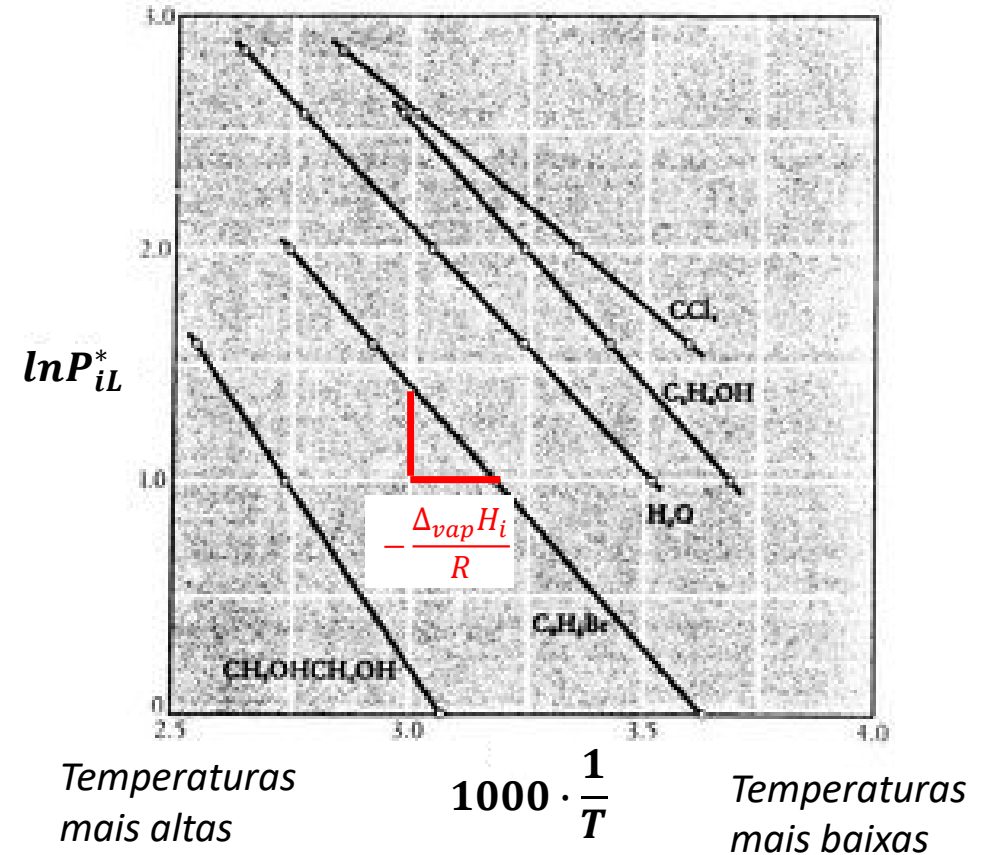
$$\ln(P_{iL}^*) = -\frac{B}{T} + A$$

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

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

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

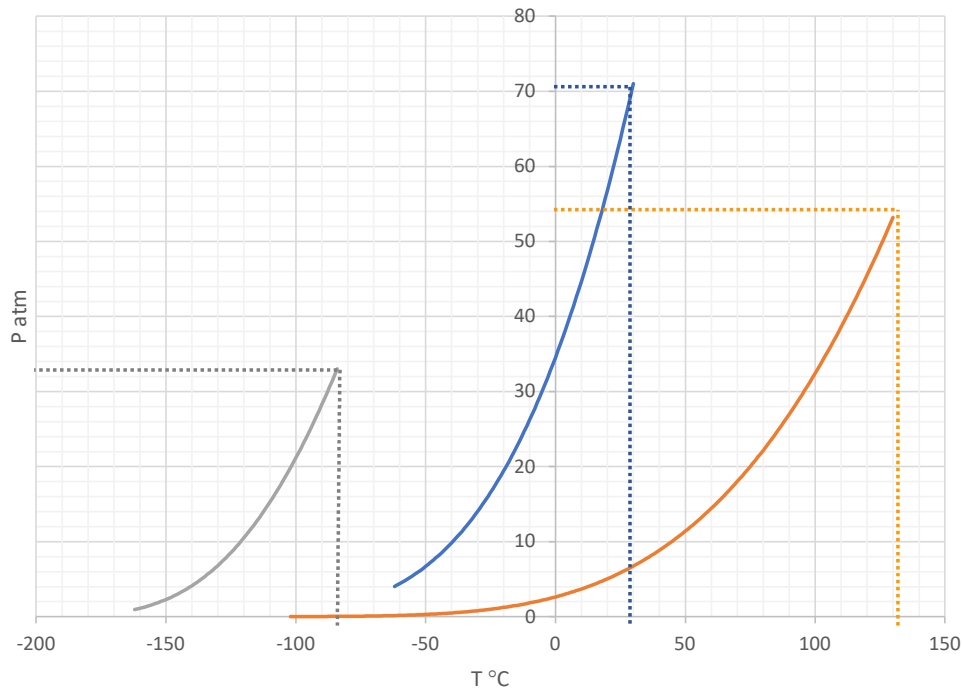
→ °C

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

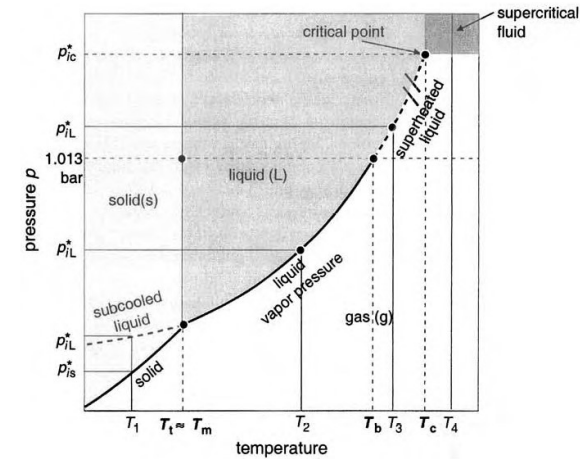
Name	Formula	Parameters for Antoine Eqn.			Temp. Range °C	$\Delta H_v$ kJ/mol	$t_n$ /°C
		A <sup>†</sup>	B	C			
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	13.9320	3056.96	217.625	13—136	33.18	110.6
Water	H <sub>2</sub> O	16.3872	3885.70	230.170	0—200	40.66	100.0
<i>o</i> -Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14.0415	3358.79	212.041	40—172	36.24	144.4
<i>m</i> -Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14.1387	3381.81	216.120	35—166	35.66	139.1
<i>p</i> -Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	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>



— CO<sub>2</sub>  
— DME  
— CH<sub>4</sub>

Se colocarmos uma temperatura de 25 °C e subirmos a pressão acima das 70 atm o CO<sub>2</sub> vai liquefazer. Como o DME está abaixo do CO<sub>2</sub> ele também será liquefeito.

Deste modo, podemos separar o CH<sub>4</sub>. Nestas condições de pressão temperatura estará sempre como gás pois está acima do seu ponto crítico.

Para separar o CO<sub>2</sub> do DME basta manter a Temperatura a 25 °C e descer a pressão do sistema para 30-40 atm onde o CO<sub>2</sub> 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

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

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

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