



Modelos não-extensivos para misturas líquidas

Ernesto P. Borges

Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, e INCT - Sistemas Complexos

ernesto@ufba.br



Resumo

Desvios da solução ideal de Lewis-Randall costumam ser descritos por modelos de composição local, que admitem que a composição na vizinhança de uma molécula difere da composição global da mistura. As propriedades termodinâmicas dependem de parâmetros binários e usualmente têm a forma $A_{ij} = b_{ij} \exp(-c_{ij}(\Delta a_{ij}/RT))$, sendo $\Delta a_{ij} = a_{ij} - a_{ii}$, e a_{ij} é um parâmetro característico da interação entre as espécies i e j , e b_{ij} é um parâmetro que depende da geometria das moléculas i e j . Nesse trabalho, substituímos os pesos de Boltzmann pelos fatores não extensivos, e com isso obtemos versões generalizadas de três dos principais modelos para cálculos de propriedades termodinâmicas que utilizam a hipótese da composição local: Wilson, NRTL (de Non-Random Two Liquid) e UNIQUAC (de Universal Quasi-Chemical). Comparamos dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita com aqueles calculados por um modelo generalizado. Misturas de etanol-decano e etanol-tolueno são melhor descritas com modelos não-extensivos.

1. Termodinâmica de soluções – alguns conceitos básicos

Seja uma mistura de c diferentes espécies químicas, com frações molares x_i , M uma propriedade molar da mistura, e M_i uma propriedade molar do componente i puro. Define-se propriedade de mistura por

$$\Delta M \equiv M - \sum_i x_i M_i$$

Solução (ou mistura) ideal é aquela em que as diferentes espécies químicas têm mesmo volume, e as interações entre as espécies são iguais. O volume v e a entalpia h de uma mistura de c componentes são dados pelas médias das respectivas propriedades dos componentes puros (na mesma temperatura e pressão), ponderadas pelas frações molares, e assim,

$$\Delta v^{si} = 0, \quad \Delta H^{si} = 0$$

Entretanto, a formação de uma mistura se dá com aumento de entropia (teorema de Gibbs):

$$\Delta S^{si} = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

A energia livre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, para uma solução ideal fica $\Delta G^{si} = RT \sum_i x_i \ln x_i$.

Soluções reais são aquelas em que os volumes das diferentes espécies químicas são diferentes, e/ou as interações entre as espécies diferem.

Propriedades em excesso são definidas para medir desvios do comportamento de solução ideal:

$$M^E = M - M^{si}, \quad \Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{si}$$

sendo M uma propriedade da solução real, e M^{si} a propriedade que essa solução teria se formasse uma mistura ideal, na mesma temperatura e pressão.

Atividade é uma propriedade particularmente importante em termodinâmica química, e representa uma espécie de “concentração efetiva”, definida por

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right) \quad (1)$$

sendo μ_i o potencial químico molar do componente i na mistura, e μ_i^0 o potencial químico molar do componente i puro (em um estado de referência).

Coefficiente de atividade: $\gamma_i \equiv a_i/x_i$. Em uma solução ideal, $\gamma_i = 1, \forall i$. O coeficiente de atividade de um componente é dado em função da energia livre de Gibbs:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial NG^E}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{\neq i}} \quad (2)$$

sendo N_i o número de moles de i na solução, e $N = \sum_i N_i$.

2. Composição local

Diferenças em tamanhos moleculares e em interações intermoleculares levam a inhomogeneidades na solução, e a composição na vizinhança de uma espécie química difere da composição global (bulk) da solução. Sendo x_i a fração molar global da espécie i , e x_{ij} a fração molar local da espécie i na vizinhança de uma molécula da espécie j , e u_{ij} uma medida do potencial molar de interação entre i e j ,

$$\frac{x_{ij}}{x_{jj}} = \frac{x_i \exp_{q_{ij}}(-c_{ij} \frac{u_{ij}}{RT})}{x_j \exp_{q_{ij}}(-c_{ij} \frac{u_{jj}}{RT})} \quad (3)$$

Os modelos extensivos, naturalmente, usam $q_{ij} = 1$. Assumimos, por simplicidade, $q_{ji} = q_{ij}$, e também para o parâmetro empírico $c_{ij} = c_{ji}$.

Considerando $x_{11} + x_{21} = 1$ e $x_{12} + x_{22} = 1$, e que a razão entre duas q -exponenciais pode ser dada por

$$\frac{\exp_q x}{\exp_q y} = \exp_q(x \ominus_q y), \quad (4)$$

sendo $x \ominus_q y$ a q -diferença entre x e y [3], as composições locais, em uma mistura binária, ficam dadas por

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp_{q_{12}}(-c_{12} \Delta q_{12} u_{21}/(RT))}{x_1 + x_2 \exp_{q_{12}}(-c_{12} \Delta q_{12} u_{21}/(RT))} \quad (5)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp_{q_{12}}(-c_{12} \Delta q_{12} u_{12}/(RT))}{x_2 + x_1 \exp_{q_{12}}(-c_{12} \Delta q_{12} u_{12}/(RT))} \quad (6)$$

com

$$\Delta q_{12} u_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{ii}}{1 - (1 - q_{ij}) \frac{c_{ij} u_{ii}}{RT}} \quad (7)$$

e $c_{ij} u_{ii}/(RT) \neq 1/(1 - q_{ij})$.

Esses parâmetros se rearrumam na forma

$$A_{q,ij} \equiv b_{ij} \exp_{q_{ij}}\left(-c_{ij} \frac{\Delta q_{12} u_{ij}}{RT}\right) \quad (8)$$

onde b_{ij} e c_{ij} variam de acordo com o modelo.

É sabido que a Eq. (8), com $q_{ij} = 1$ (os modelos “tradicionais”), não representa adequadamente a dependência com a temperatura, para algumas misturas, e foram propostas, por diversos autores, modificações empíricas para melhorar a capacidade descritiva dos modelos, p. ex. [5, 2, 6, 4]

$$\Delta u_{ij} = \Delta u_{ij}^0 + \Delta u_{ij}^t (T - T_0), \quad (9)$$

$$\Delta u_{ij} = \Delta u_{ij}^0 + \frac{\Delta u_{ij}^t}{T}, \quad (10)$$

$$\Delta u_{ij} = \Delta u_{ij,1} + \Delta u_{ij,2}(T - T_0) + \Delta u_{ij,3} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0\right). \quad (11)$$

Todas as alternativas mantêm a dependência exponencial na Eq. (8), pois estão baseadas nos pesos de Boltzmann. Nosso trabalho propõe os fatores de Tsallis, em substituição, tendo, portanto, uma forma funcional bastante diferente.

3. Modelos não-extensivos para G^E

3.1 q -Wilson

A energia livre de Gibbs em excess, de acordo com o modelo de Wilson [7], é uma modificação empírica da equação de Flory-Huggins, para soluções poliméricas atérmicas, e resulta em

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j A_{q,ij} \right), \quad (12)$$

com $A_{q,ij}$ dado pela Eq. (8), e $b_{ij} = v_j/v_i$, ($c_{ij} = c_{ji} = 1$ para o modelo de Wilson).

3.2 q -NRTL

O modelo NRTL, de *Non Random Two Liquid* [5], considera que, em vez de uma mistura binária de componentes 1 e 2 ser formada a partir dos líquidos puros 1 e 2, ela é formada por dois líquidos hipotéticos, cada um deles sendo uma mistura. Esses líquidos hipotéticos são formados por células, caracterizadas por uma molécula central, e sua vizinhança. Um dos líquidos hipotéticos contém apenas células com moléculas centrais do tipo 1, e o outro, apenas células

do tipo 2. O desenvolvimento do modelo, com a Eq. (3), resulta para uma mistura multicomponente,

$$g^E = \sum_i x_i \frac{\sum_j \Delta_1 a_{ji} A_{q,ji} x_j}{\sum_k A_{q,ki} x_k} \quad (13)$$

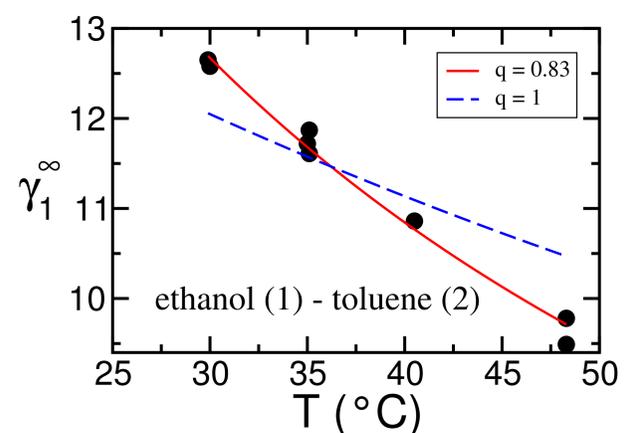
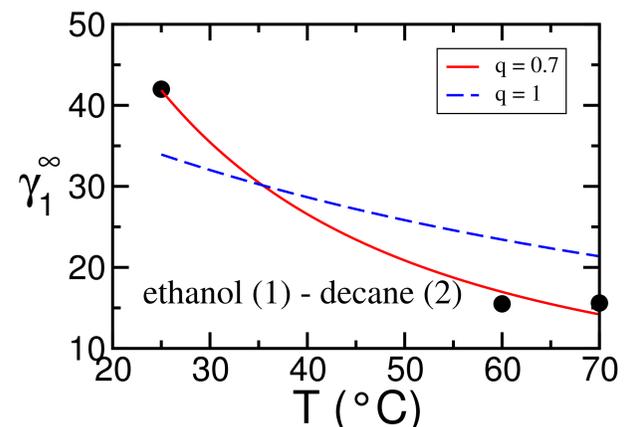
$b_{ij} = 1$ no modelo NRTL, e c_{ij} é chamado α_{ij} , um parâmetro de não aleatoriedade.

3.3 q -Uniquac

O modelo UNIQUAC, de *Universal Quasi-Chemical Theory* [1], usa a teoria quase-química de Guggenheim, e também a hipótese da composição local, Eq. (3), mas substituindo a fração molar pela fração superficial. Um dos termos do modelo independe das interações (chamado termo combinatorio), que é a própria expressão de Guggenheim para soluções atérmicas), e outro que depende das interações (termo residual). Apenas este último é afetado pela composição local, e consequentemente é modificado na presente proposta. A expressão para a energia livre fica dada em termos de funções hipergeométricas, e, por razões de espaço, não a reportamos aqui.

4. Comparação com dados experimentais

Escolhemos o coeficiente de atividade à diluição infinita, (Eq. (2) com $\lim x_1 \rightarrow 0$ e $\lim x_2 \rightarrow 1$), por ser uma propriedade que depende exclusivamente da temperatura, e ilustramos com o modelo q -Wilson, que fica $\ln \gamma_1^\infty = \ln A_{q,12} - A_{q,21} + 1$. Usamos também a simplificação $\Delta q_{12} u_{ij} \approx \Delta_1 u_{ij}$.



Referências

- [1] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly of completely miscible systems. *AIChE J.*, 21(1):116–128, 1975.
- [2] T. F. Anderson and J. M. Prausnitz. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1. Vapor-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17(4):522–561, 1978.
- [3] E. P. Borges. A possible deformed algebra and calculus inspired in nonextensive thermostatics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 340(1-3):95–101, 2004.
- [4] B. L. Larsen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26:2274–2286, 1987.
- [5] H. Renon and J. M. Prausnitz. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, 14(1):135–144, 1968.
- [6] K. A. G. Schmidt, Y. Maham, and A. E. Mather. Use of the NRTL equation for simultaneous correlation of vapour-liquid equilibria and excess enthalpy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(1):61–72, 2007.
- [7] G. M. Wilson. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, 86:127–130, 1964.