

## Uso da Expansão de Redlich-Kister e do Modelo SMD para Prever Equilíbrio de Fases em Misturas Binárias

Fernando M. Lisboa e Josefredo R. Pliego Jr.

*Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei,  
36301-160 São João del-Rei-MG, Brazil*

Equilíbrio de fases é um tópico clássico em química e de grande importância em processos de separação[1,2]. No caso de sistemas líquidos binários, é bem conhecido que a energia livre de mistura pode ser expressa pela expansão de Redlich-Kister:

$$\frac{\Delta G_{mixt}}{n} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 + x_1 x_2 (A + B(x_1 - x_2) + \dots) \quad (1)$$

O primeiro e segundo termos do lado direito correspondem à energia livre ideal da mistura. Os parâmetros A e B estão relacionados ao desvio da idealidade, e  $x_1$  e  $x_2$  são as frações molares dos respectivos líquidos. Pode-se mostrar que os parâmetros A e B podem ser expressos pela energia livre de solvatação dos componentes, segundo as equações:

$$A = \frac{1}{2} (\Delta G_{solv}^*(1:2) + \Delta G_{solv}^*(2:1) - \Delta G_{solv}^*(1:1) - \Delta G_{solv}^*(2:2)) \quad (2)$$

$$B = \frac{1}{2} (\Delta G_{solv}^*(2:1) - \Delta G_{solv}^*(2:2)) - \frac{1}{2} (\Delta G_{solv}^*(1:2) - \Delta G_{solv}^*(1:1)) + RT \ln \left( \frac{\rho_1 M_2}{\rho_2 M_1} \right) \quad (3)$$

sendo que 1 e 2 são os dois líquidos,  $\rho$  a densidade e M a massa molar. As expressões acima envolvem a solvatação de 1 em 2, de 2 em 1, de 1 em 1 e de 2 em 2. Portanto, inclui informação de como cada componente interage com o outro e consigo mesmo. Essencialmente, esta abordagem utiliza a expansão de Redlich-Kister como uma interpolação para conectar os potenciais químicos de cada componente na fase pura e em diluição infinita. Desta forma, a energia livre de solvatação pode ser obtida por qualquer método que funcione para diluição infinita (e também auto-solvatação). Neste trabalho, utilizamos o modelo SMD, que é um modelo universal, no sentido de que uma vez conhecidas certas propriedades do solvente, este pode ser inserido no modelo. Assim, as equações 1 a 3, juntamente com o modelo de solvatação SMD, foi utilizado para o cálculo da separação de fases de nove misturas líquidas binárias, com um total de 18 pontos de composição de fases. Os resultados teóricos de fração molar do menor componente em cada fase estão apresentados na Figura 1, expresso como -Log da fração molar. Como pode-se observar, há uma boa correlação entre teoria e experimento, com  $R^2$  igual a 0.72, mostrando que o modelo pode ser utilizado para uma rápida previsão semi-quantitativa

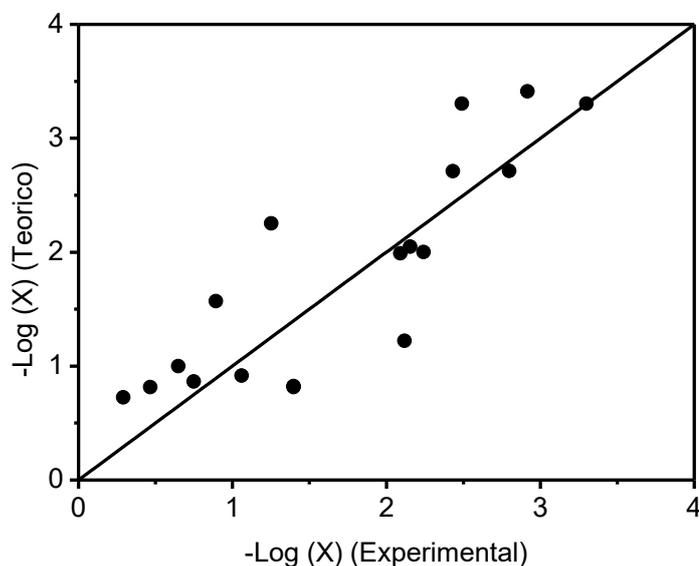


# XIX SBOQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

de composição das fases. Além disso, a presente abordagem expande nossa primeira investigação sobre o uso do modelo SMD e teoria de soluções regulares para prever separação de fases [3].



**Figura 1.** Gráfico do logaritmo na base 10 da fração molar do menor componente em cada fase. Valores teóricos versus experimentais.  $R^2 = 0.72$ .

**Key-words:** solvatação, energia livre de mistura, equilíbrio de fases.

**Support:** This work has been supported by CNPq and FAPEMIG.

**References:**

- [1] Gmehling, J.; Kolbe, B.; Kleiber, M.; Rarey, J.; Chemical Thermodynamics for Process Simulation; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- [2] With, G.d.: Liquid-State Physical Chemistry: Fundamentals, Modeling and Applications. Wiley-VCH, 2013.
- [3] Pliego Jr, J. R. *J. Brazil. Chem. Soc.* 2015, **26**, 1737.