

Gases e líquidos, estados, propriedades PVT e equações de estado

Capítulo 3

Sendo uma forma econômica de retratar a realidade, a equação é uma mensagem cifrada, compreensível por quem domina os conceitos nela representados, não importando o idioma de quem a criou nem de quem a lê (Venturoli T. Beleza matemática, Veja, 37 (47), ed. 1881:140-1, 24/11/2004).

Os assuntos deste capítulo são: propriedades PVT dos fluidos e equações de estado (EDE). Destas últimas, são apresentadas as EDE tradicionais e as mais modernas. São comentados os seguintes aspectos: qualidades que uma EDE deve apresentar, importância, classificações, descrições e recomendações de uso. São enfatizados certos aspectos mais importantes, como Teorema (ou Lei, ou Princípio) dos Estados Correspondentes, Equações de Estado Cúbicas; EDE com parâmetros específicos, regras de mistura para adaptar as EDE às misturas. É um dos capítulos mais extensos e apresenta as bases para os assuntos a serem abordados na terceira parte deste livro (Capítulos 6 a 11). Nomenclatura e referências bibliográficas. Os exercícios propostos e resolvidos referentes a este capítulo estão no Capítulo 5.

Sumário

3. Gases e líquidos, estados, propriedades PVT e equações de estado	61
3.1. Estado das substâncias	68
3.2. Descrição de duas experiências simples	68
3.2.1. Primeira experiência: vaporização de um componente puro	68
3.2.2. Segunda experiência: vaporização de misturas	70
3.3. O que acontece com as moléculas na mudança de estado?	71
3.3.1. As forças que atuam nas moléculas	71
3.3.2. Quando um líquido muda de estado: a vaporização	72
3.3.3. Pressão de vapor	73
3.3.4. Temperatura crítica	74
3.4. Definição de alguns termos usuais: gás supercrítico, gás subcrítico, vapor saturado, líquido saturado, líquido comprimido e líquido sub-resfriado	74
3.5. Superfície PVT de substâncias puras	75
3.5.1. Gráficos das superfícies PVT	75
3.5.2. Projeção (ou diagrama) PV	76
3.5.3. Projeção (ou diagrama) PT	78
3.5.4. Região líquido-vapor	79
3.5.5. Comparação entre a projeção (ou diagrama) PT para substâncias puras e para misturas	80
3.6. Importância das propriedades PVT nos cálculos termodinâmicos	80
3.7. Generalidades sobre equações de estado	81
3.7.1. O que são equações de estado?	81
3.7.2. A equação de estado mais simples: a equação dos gases ideais (GI)	82
3.7.3. Classificação das equações de estado	82
3.8. Equações de estado derivadas do teorema dos estados correspondentes (TEC)	87
3.8.1. Teorema dos estados correspondentes original e suas limitações ...	87
3.8.1.1. Correção do teorema dos estados correspondentes	89
3.8.2. Gráfico generalizado do fator de compressibilidade	89
3.8.2.1. Regras de mistura para os gráficos generalizados	90
3.8.2.2. Usos práticos do gráfico generalizado do fator de compressibilidade (cálculo de propriedades volumétricas, extrapolação de dados e identificação do estado de uma substância)	91
3.8.3. Equações analíticas derivadas do teorema dos estados correspondentes	94
3.8.3.1. Equação de estado de Lee e Kesler EDE LK	94
3.8.3.2. Modificação da regra de mistura da EDE LK proposta por Plöcker et al. (1978) ou EDE LKP	96
3.9. Equação de Virial (EDE VIR)	97
3.9.1. Generalidades sobre a EDE VIR	97
3.9.2. Métodos para cálculo dos coeficientes de Virial	99
3.9.2.1. Cálculo do segundo coeficiente de Virial pelo método de Pitzer e Curl	100
3.9.2.2. Cálculo do segundo coeficiente de Virial pelo método de Pitzer e Curl modificado para moléculas polares	101
3.9.2.3. Cálculo do segundo coeficiente de Virial por contribuição de grupos – método de McCann e Danner (1984)	102
3.9.2.4. Cálculo do terceiro coeficiente de Virial	105

3.9.3. Regras de mistura da EDE VIRIAL	106
3.10. Equação de Benedict-Webb-Rubin (EDE BWR)	107
3.10.1. EDE BWR original	107
3.10.2. Regras de mistura da EDE BWR	110
3.10.3. EDE BWR generalizada	111
3.10.4. EDE BWRS: modificações devidas a Starling e colaboradores	111
3.11. Equações multiparamétricas	113
3.11.1. Equações obtidas por ajuste de dados experimentais a um modelo arbitrário	113
3.11.2. Equações obtidas por ajuste de dados experimentais a um modelo específico	114
3.11.2.1. Equação de estado do metano usando uma modificação da EDE BWR	114
3.11.2.2. Equação de estado do n-pentano usando a equação de Bender	115
3.12. Equações de estado cúbicas	116
3.12.1. Evolução das EDE cúbicas – primeira etapa: de 1870 a 1980	116
3.12.1.1. Equação de van der Waals original (EDE VDW)	116
3.12.1.2. Modificação proposta por Redlich-Kwong (EDE RK)	118
3.12.1.3. Modificação proposta por Soave (EDE RKS ou SRK) e função α de correção da temperatura.	119
3.12.1.4. Equação de Peng e Robinson (EDE PR)	121
3.12.2. A evolução das EDE cúbicas – segunda etapa: cenário das pesquisas nas décadas de 1980, 1990 e além.....	122
3.12.3. A evolução da função α de correção da temperatura.	123
3.12.4. Equações de estado com translação de volume	124
3.12.4.1. Obtenção da translação pelo método direto	125
3.12.4.2. Obtenção da translação pelo método indireto	128
3.12.4.3. Alguns comentários sobre aplicações das equações de estado cúbicas com translação de volume	132
3.12.5. Regras de mistura	133
3.12.5.1. Regras de mistura clássicas ou regras de van der Waals.	134
3.12.5.2. Regras de mistura baseadas nas propriedades pseudocríticas	135
3.12.5.3. Equações empíricas para cálculo de coeficientes de interação binário	137
3.12.5.4. Regras de mistura clássicas aprimoradas e as de outros tipos	140
3.12.6. Algumas limitações das EDE cúbicas	146
3.12.6.1. Imprecisões nas previsões de grandezas termodinâmicas próximas do ponto crítico e do envelope de saturação	146
3.12.6.2. Imprecisões nas previsões de grandezas termodinâmicas de líquidos e de compostos polares... ..	147
3.12.6.3. Representação dos coeficientes de Virial	147
3.12.7. Resolução de EDE cúbicas	149
3.12.7.1. Métodos algébricos para solução de uma equação polinomial cúbica.	150
3.12.7.2. Métodos numéricos para solução de uma equação polinomial cúbica.	152
3.13. Equações de estado para moléculas complexas – PHCT, SAFT etc.....	154
3.13.1. Equações de estado para moléculas simples	155
3.13.2. Equações de estado para moléculas longas (moléculas encadeadas)	161
3.13.2.1. Teoria da cadeia rígida perturbada (<i>perturbed hard chain theory</i>) ou PHCT	161
3.13.2.2. Teoria da cadeia rígida perturbada simplificada (<i>simplified perturbed hard chain theory</i>) ou SPHCT	163

3.13.2.3.	Teoria da perturbação termodinâmica ou TPT e equações de estado para cadeias de esferas rígidas (<i>hard-sphere chain equation of state</i>) ou EDE CER	163
3.13.2.4.	Teoria da cadeia anisotrópica perturbada (<i>perturbed anisotropic chain theory</i>) ou PACT	166
3.13.3.	Equações de estado para fluidos associantes.	167
3.13.3.1.	Teoria da cadeia associada anisotrópica perturbada (<i>associated perturbed anisotropic chain theory</i>) ou APACT	168
3.13.3.2.	Teoria estatística do fluido associante (<i>statistical associating fluid theory</i>) ou SAFT – EDE SAFT e suas variantes.	169
3.13.3.3.	Equação de estado cúbica ampliada para associação (<i>cubic plus association equation of state</i>) ou EDE CPA.	169
3.13.3.4.	Equações de estado para cadeias heteronucleares (<i>heteronuclear chains equation of state</i>)	175
3.14.	Recomendações, comparações e comentários finais sobre equações de estado.	177
3.14.1.	Diretrizes gerais.	177
3.14.2.	Considerações sobre a capacidade preditiva das equações de estado	177
3.14.3.	Comparação com dados experimentais.	179
3.14.4.	Comparação com dados gerados por simulação molecular.	193
3.14.5.	Comentários finais e perspectivas futuras.	197
3.15.	Nomenclatura.	200
3.16.	Referências bibliográficas.	204
3.17.	Exercícios	220

Lista de figuras

Figura 3.1.	Variação da temperatura com o tempo no aquecimento de água pura (pressão = 1 atm).	68
Figura 3.2.	Variação da temperatura com o tempo no aquecimento da mistura água-álcool etílico (pressão = 1 atm).	70
Figura 3.3.	Esquema da relação entre a energia intermolecular existente entre duas moléculas (ϕ) e a distância (r) entre elas	72
Figura 3.4.	Esquema de uma superfície PVT (completa e suas projeções PT, TV e PV) de substância pura.	76
Figura 3.5.	Superfície PVT para substância pura: projeção PV.	77
Figura 3.6.	Superfície PVT para substância pura: projeção PT.	78
Figura 3.7.	Superfície PVT para substância pura: região de equilíbrio líquido-vapor com as linhas de título do vapor.	79
Figura 3.8.	Diagrama PT para substâncias puras e para misturas.	80
Figura 3.9.	Fator de compressibilidade para alguns fluidos puros no estado gasoso	88
Figura 3.10.	Fator de compressibilidade de gases (Z_{VS}) e líquidos saturados (Z_{LS}) em função do fator de compressibilidade crítico (Z_c) (Hougen et al., 1959).	88
Figura 3.11.	Temperatura reduzida de saturação (T_{rs}) em função de Z_c para várias pressões reduzidas de saturação P_{SAT} (Hougen et al., 1959).	88
Figura 3.12a.	Gráfico generalizado de $Z = f(T_r, P_r)$ para $Z_c = 0,27$ (Hougen et al., 1959)	90
Figura 3.12b.	Gráfico generalizado de $Z = f(T_r, P_r)$ para $Z_c = 0,27$ (Hougen et al., 1959) – região de baixa pressão	90
Figura 3.13.	Correção para o fator de compressibilidade de gases quando $Z_c \neq 0,27$ (Hougen et al., 1959)	90

Figura 3.14.	Esquema do gráfico generalizado de $Z = f(P_r, T_r)$ para $Z_c = 0,27$: regiões e linhas que identificam o estado das substâncias.	92
Figura 3.15.	Esquema do gráfico generalizado do fator de compressibilidade em função das propriedades reduzidas T_r e P_r para $Z_c = 0,27$: várias isothermas, ponto crítico e envelope de saturação.	92
Figura 3.16.	Correlação de k_{ij} para sistemas hidrocarboneto–hidrocarboneto (Plöcker et al., 1978).....	96
Figura 3.17.	Correlação k_{ij} para sistemas nitrogênio–hidrocarboneto (Plöcker et al., 1978)	96
Figura 3.18.	Correlação de k_{ij} para sistemas dióxido de carbono – hidrocarboneto (Plöcker et al., 1978).....	97
Figura 3.19.	Correlação de k_{ij} para os sistemas hidrogênio – hidrocarboneto (Plöcker et al., 1978)	97
Figura 3.20.	Segundo coeficiente de Virial para alguns gases (Paul, 1951; Prausnitz, 1969; Myers e Seider, 1976).....	97
Figura 3.21.	Segundo coeficiente de Virial para o benzeno – os pontos são os dados experimentais e as curvas, os valores calculados com os modelos (adaptado de Tsonopoulos, 1974).....	100
Figura 3.22.	Terceiro coeficiente de Virial – dados experimentais e valores calculados pela equação de Chueh e Prausnitz (1967a) (adaptado de Prausnitz, 1969).....	105
Figura 3.23.	Valores da correção $\alpha = a/a_c$ para vários hidrocarbonetos (Soave, 1972)	120
Figura 3.24.	Parâmetro S_{RKS} da equação 3.35 em função do fator acêntrico (gráfico construído com valores citados em Soave, 1972)..	120
Figura 3.25.	Comparação entre valores de $\alpha = (T_r)$ calculados com vários modelos: hidrogênio	124
Figura 3.26.	Comparação entre valores de $\alpha = f(T_r)$ calculados com vários modelos: etano.....	124
Figura 3.27.	Esquema mostrando a consideração de translação fixa.....	125
Figura 3.28.	Volume molar do líquido saturado do propano e translação (t) em função da temperatura reduzida (T_r). Dados experimentais, V_{exp} , e valores calculados com a EDE VDW, V_{calc} (dados de Terron, 1988).	126
Figura 3.29.	Classificação das regras de mistura (adaptado de Muhlbauer e Raal, 1995).....	141
Figura 3.30.	Segundo coeficiente de Virial – comparações entre dados experimentais e modelos para estimá-lo (Mak e Lielmezs, 1989).	148
Figura 3.31.	Esquema da resolução de uma EDE cúbica.....	150
Figura 3.32a.	Esquema da solução de uma EDE cúbica (região de equilíbrio líquido-vapor com três raízes).	151
Figura 3.32b.	Esquema da solução de uma EDE Cúbica (Região de Equilíbrio líquido-vapor com três raízes) – Raízes com e sem significado físico.	151
Figura 3.33.	Comparação entre fatores de compressibilidade para a esfera rígida obtida a partir de diferentes equações de estado e por dados gerados por simulação (Sadus, 1994).....	161
Figura 3.34.	Esquema dos possíveis gráficos usados para comparação entre dados experimentais (P_{exp}) e valores calculados com os modelos (P_{calc}): modelos e dados experimentais com ajuste deficitário.	181
Figura 3.35.	Esquema dos possíveis gráficos usados para comparação entre dados experimentais (P_{exp}) e valores calculados com os modelos (P_{calc}): modelos e dados experimentais com ajuste adequado.....	183
Figura 3.36.	Fatores de compressibilidade da amônia – dados experimentais e valores calculados (Tarakad et al., 1979).	187
Figura 3.37.	Fatores de compressibilidade do dióxido de enxofre – dados experimentais e valores calculados (Tarakad et al., 1979).....	187

Figura 3.38.	Fatores de compressibilidade da mistura de dióxido de carbono + n-propano – dados experimentais e valores calculados (Tarakad et al., 1979).....	190
Figura 3.39.	Desvios médios absolutos entre valores calculados com equações de estado e dados experimentais de fatores de compressibilidade de várias misturas de gás natural (construída a partir de dados de Tarakad et al., 1979).....	190
Figura 3.40.	Desvios médios absolutos globais entre valores calculados com equações de estado e dados experimentais de fatores de compressibilidade para as várias misturas de gás natural (construída a partir de dados de Tarakad et al., 1979). ...	191
Figura 3.41.	Desvio porcentual médio quadrático global, DMQ%global, para vários modelos, originados da comparação de valores calculados com dados experimentais de volume molar.....	193
Figura 3.42.	Comparação entre valores do fator de compressibilidade de m-esferas rígidas calculados com EDE e provenientes de simulação molecular	196
Figura 3.43.	Contribuições das interações entre as moléculas as quais, combinadas, formam uma equação de estado (notar que $Z_{\text{esfera rígida}} = Z_{\text{repulsão}} + Z_{\text{atração}}$ – ver item 3.13.1).	197
Figura 3.44.	Algoritmo mostrando as inter-relações entre as várias equações de estado	199

Lista de tabelas

Tabela 3.1.	Condições que as equações de estado devem satisfazer	83
Tabela 3.2.	Qualidades que as equações de estado devem apresentar	84
Tabela 3.3.	Classificação segundo o tipo de modificação imposta à equação do gás ideal (GI)	85
Tabela 3.4.	Classificação segundo o tipo de representação e o número de parâmetros	85
Tabela 3.5.	Classificação segundo o tipo de abordagem de obtenção (ver Capítulo 2 – item 2.5.3)	86
Tabela 3.6.	Fator de compressibilidade no ponto crítico para várias substâncias (Hougen et al., 1959)	88
Tabela 3.7.	Constantes das equações 3.42 a 3.45 para a substância simples e para a substância-referência (Lee e Kesler, 1975).....	95
Tabela 3.8.	Principais informações da literatura sobre coeficientes de virial	97
Tabela 3.9.	Valores das constantes da equação de Pitzer e Curl para cálculo do segundo coeficiente de Virial.....	100
Tabela 3.10.	Cálculo dos coeficientes da equação 3.64 (Tsonopoulos, 1974; Vetere, 1974)	101
Tabela 3.11.	Parâmetros a e b da equação 3.65 (Tsonopoulos, 1974, 1975 e 1978).....	102
Tabela 3.12.	Coeficientes para a equação 3.71 (McCann e Danner, 1984)	103
Tabela 3.13.	Constantes para a EDE BWR ⁺ - (Reid e Sherwood, 1966)	108
Tabela 3.14.	Literatura sobre compilação de valores e métodos de obtenção das constantes da EDE BWR original.	109
Tabela 3.15.	Parâmetros A _j e B _j da EDE BWRS (Starling e Ham, 1972a, b).....	112
Tabela 3.16.	Coeficientes da equação 3.148 para o ar.....	114
Tabela 3.17.	Parâmetros para as equações 3.149 e 3.150, para o metano (Kedge e Trebble, 1999).	115
Tabela 3.18.	Parâmetros das equações 3.151 e 3.152 para o n-pentano (Cibulka et al., 2001)	115
Tabela 3.19.	Função f($\bar{v}$) para as equações de estado cúbicas VDW, RK, RKS e PR.	121

Tabela 3.20.	Parâmetros das equações 3.225 a 3.227 para substâncias puras (Kutney et al., 1997).....	129
Tabela 3.21.	Algumas EDE cúbicas com translação de volume - translação obtida pelo método indireto.....	130
Tabela 3.22.	Valores das constantes χ_k da equação 3.237	131
Tabela 3.23.	Constantes A_i ($i = 0$ a 5) da equação 3.251	131
Tabela 3.24.	Parâmetros das equações 3.257, 3.259 e 3.260 (Magoulas e Tassios, 1990)	133
Tabela 3.25.	Coeficientes de interação binários da regra de mistura clássica para as várias EDE e sistemas diferentes.....	134
Tabela 3.26.	Valores de ω , Ω_{ai} e Ω_{bi} para algumas substâncias (Chueh e Prausnitz, 1967a, b, c; Prausnitz e Chueh, 1968).	136
Tabela 3.27.	Valores do parâmetro de interação, k_{ij} , para alguns binários (Chueh e Prausnitz, 1967a, b, c)	137
Tabela 3.28.	Resumo das correlações para coeficientes binários de interação: os coeficientes $C_{ij}+$	138
Tabela 3.29.	Valores das constantes B_i ($i = 1$ a 6) da equação 3.282.	140
Tabela 3.30.	Equações de cálculo dos parâmetros das equações de estado cúbicas para misturas nas regras clássicas aprimoradas	142
Tabela 3.31.	Fatores de compressibilidade críticos calculados com EDE e valores experimentais.	146
Tabela 3.32.	Valores das constantes A a H da equação 3.299 (Mak e Lielmezs, 1989) .	148
Tabela 3.33.	Valores de u , w , Ω_a , Ω_b , e as equações de cálculo dos termos α , para as EDE VDW, RK, RKS, PR	149
Tabela 3.34.	Algoritmo de cálculo para obtenção das raízes de uma EDE cúbica pelo método de Newton-Raphson.....	153
Tabela 3.35.	Sumário das modificações do termo atrativo das EDE cúbicas – equação 3.342.	156
Tabela 3.36.	Sumário das modificações do termo repulsivo das EDE cúbicas – equação 3.342.	158
Tabela 3.37.	Sumário das modificações simultâneas dos termos atrativo e repulsivo das EDE cúbicas	159
Tabela 3.38.	EDE PHCT	162
Tabela 3.39.	Trabalhos envolvendo extensões da EDE SPHCT e cálculos práticos.....	163
Tabela 3.40.	EDE SPHCT	164
Tabela 3.41.	Cálculos práticos da EDE SPHCT.....	164
Tabela 3.42.	EDE CER original.....	165
Tabela 3.43.	EDE CER para dímeros ou EDE TPT-D	165
Tabela 3.44.	Equação de estado SAFT original.....	170
Tabela 3.45.	Equação de estado SSAFT.	171
Tabela 3.46.	Equação de estado HS-SAFT.....	171
Tabela 3.47.	Equação de estado LJ-SAFT.....	172
Tabela 3.48.	Equação de estado SW-SAFT	172
Tabela 3.49.	Equação de estado VR-SAFT	173
Tabela 3.50.	Aplicações da equação de estado SAFT original e suas variantes....	173
Tabela 3.51.	Dois modelos com graus de preditividade diferentes.....	178
Tabela 3.52.	Trabalhos relevantes sobre revisões, análises de desempenho e comparações envolvendo equações de estado	184
Tabela 3.53.	Equações de estado para estimar densidade e fugacidade na fase gasosa: hierarquia de emprego, modelos e sistemas estudados.....	188
Tabela 3.54.	Modelos e estudados no trabalho de Trebble e Bishnoi (1986).	191
Tabela 3.55.	Vantagens e desvantagens das EDE cúbicas (adaptado de Valderrama, 2003).....	194
Tabela 3.56.	EDE cúbicas: recomendações de uso para diversas propriedades de fluidos puros	194
Tabela 3.57.	EDE cúbicas e regras de mistura: recomendações de uso para misturas de naturezas diversas.....	195

3.1. Estado das substâncias

A experiência de viver nos diz que habitamos em um Universo composto de materiais diversos, sendo alguns líquidos, outros sólidos e outros gasosos. Sob condições ambientes de pressão e temperatura (por exemplo, 1 atm e 25°C), a água é líquida, o ácido benzóico é sólido e o ar é gasoso. Mantendo a pressão constante (1 atm, no caso) e resfriando-a até 0°C, a água passará para o estado sólido, formando o gelo. Se a água for aquecida a 100°C, iniciar-se-á sua evaporação. Assim, o ácido benzóico também funde a certa temperatura e, se esta aumentar, ele passará para o estado gasoso. As constatações anteriores podem ser observadas, na prática, sem grande dificuldade. Já com técnicas e equipamentos adequados, vê-se que o oxigênio torna-se líquido ou sólido quando submetido a altas pressões e temperaturas bem baixas. São usadas, como exemplo, substâncias puras, mas situações semelhantes ocorrem quando existem misturas: soluções líquidas, misturas de gases, líquidos ou sólidos.

Desse modo, é evidente para o observador comum verificar as substâncias apresentarem-se em determinado estado (sólido, líquido ou gasoso) dependendo da pressão (P) e da temperatura (T) às quais estão submetidas. Além de P e T, outras variáveis influem, como, por exemplo, volume e quantidade de matéria (massa ou mol). No caso de misturas, as concentrações das espécies que a formam serão outras variáveis a considerar. No entanto, isso também vem sendo constatado na prática.

Neste capítulo, vamos tecer algumas considerações sobre os estados das substâncias. Primeiramente vamos analisar o que acontece realizando duas experiências bem simples que podem ser feitas sem muitas dificuldades descritas a seguir.

3.2. Descrição de duas experiências simples

As duas experiências em questão envolvem uma substância pura (primeira experiência) e uma mistura (segunda experiência). Com a observação dos resultados serão introduzidos vários conceitos importantes da Termodinâmica Química.

3.2.1. Primeira experiência: vaporização de um componente puro

Um recipiente de vidro cheio de água pura (cerca de 1 kg de água), em temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), é colocado em um forno aquecido ($T > 300^\circ\text{C}$) que consome 5 kW de potência. A pressão dentro do forno é a atmosférica (1 atm). A água será aquecida e, depois de certo tempo, ferverá. Enquanto ainda fria, colocamos um termômetro na água, de modo a observarmos a variação da temperatura (T) durante o processo de aquecimento. Com os dados da temperatura em função do tempo, constrói-se o gráfico da Figura 3.1.

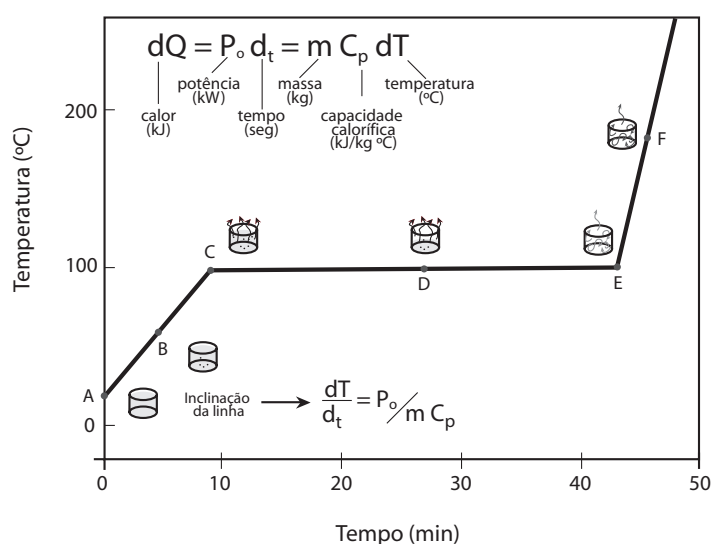


Figura 3.1. Variação da temperatura com o tempo no aquecimento de água pura (pressão = 1 atm).

Observando-se, então, o gráfico resultante, pode-se comentar o que acontece nos pontos marcados de A até F:

- Ponto A: o recipiente com água acabou de ser colocado no forno. O líquido está na temperatura ambiente (mais ou menos 20°C), mas, com a adição de calor, não ficará