

Equações de estado para líquidos

Capítulo 4

Há tempos, os cientistas especulam se os materiais orgânicos dessa atmosfera foram formados por mares e lagos de metano [...] O metano é um gás altamente inflamável na Terra, mas, na Titã (lua de Saturno), ele é líquido devido ao frio e à intensa pressão atmosférica. Lua de Saturno pode ter vulcão de gelo. Em 8/6/2005 no Notícias Terra <http://noticias.terra.com.br/>.

Neste capítulo são tratadas especificamente as propriedades PVT dos líquidos e equações para sua representação e estimativa. Abordam-se técnicas de cálculo, métodos de correlação, classificações, regras de mistura e recomendações de uso. Nomenclatura e referências bibliográficas. Os exercícios propostos e resolvidos referente a este capítulo estão no Capítulo 5.

Sumário

4. Equações de estado para líquidos	221
4.1. Generalidades	225
4.2. Estimativa da densidade ou do volume específico/molar do líquido saturado	227
4.2.1. Volume molar no ponto de ebulição normal	227
4.2.2. Métodos baseados na curva de coexistência líquido-vapor e na lei do diâmetro retilíneo (LDR)	228
4.2.3. Métodos baseados no teorema dos estados correspondentes para a estimativa da densidade de líquidos saturados	233
4.2.4. Métodos baseados na extrapolação ou interpolação de valores conhecidos da densidade do líquido saturado	234
4.2.5. Métodos baseados em contribuição de grupos	241
4.2.6. Métodos baseados em equações de estado	243
4.3. Estimativa da densidade ou do volume específico do líquido comprimido	247
4.3.1. Métodos baseados no teorema dos estados correspondentes para a estimativa da densidade de líquidos comprimidos	248
4.3.2. Métodos baseados na equação de Tait	250
4.3.3. Outros métodos para avaliar os efeitos da pressão na densidade de líquidos saturados	254
4.4. Estimativa da densidade ou do volume específico de misturas de líquidos	256
4.4.1. Regras de mistura para uso em gráficos generalizados	256
4.4.2. Misturas líquidas na temperatura do ponto de bolha	256
4.4.3. Misturas líquidas comprimidas	257
4.4.4. Limitações das correlações existentes para misturas líquidas comprimidas	258
4.5. Comentários, comparações e recomendações sobre as equações de estado para líquidos	259
4.5.1. Generalidades e classificações dos métodos	259
4.5.2. Métodos do tipo A: métodos gráficos ou tabulares	259
4.5.3. Métodos do tipo B-1-1 e B-2-1: métodos analíticos para substâncias puras e misturas no estado de líquido saturado	260
4.5.4. Métodos do tipo B-1-2 e B-2-2: métodos analíticos para substâncias puras e misturas no estado de líquido comprimido	264
4.5.5. Possibilidades futuras	265
4.6. Nomenclatura	265
4.7. Referências bibliográficas	269
4.8. Exercícios	273

Lista de figuras

- Figura 4.1.** Esquema do espaço PVT mostrando as regiões de líquido comprimido (L), as fronteiras do líquido saturado (LS) e do vapor saturado (VS), a região de equilíbrio líquido-vapor (L+V ou ELV) e também as áreas e fronteiras das regiões de gás e de sólido (as que estão com G e com S). O ponto C é o ponto crítico. 225
- Figura 4.2.** Esquema do espaço PVT – projeções PV (a) e Pp (b), tendo T como líquido comprimido. C é o ponto crítico, P_t é o ponto triplo, T_c é a isoterma crítica, T₁ e T₂ são temperaturas menores do que a crítica. ... 226

Figura 4.3.	\tilde{v}_b em função de \tilde{v}_c (dados retirados de Reid e Sherwood, 1958 e Reid et al., 1987).....	228
Figura 4.4.	Curva de coexistência do Xe e seu diâmetro (Cornfeld e Carr, 1972). . .	229
Figura 4.5.	Curva de coexistência da água e seu diâmetro (construído com dados de Vukalovitch, 1967), sendo $\tilde{\rho}_c$ a densidade crítica molar real e $\tilde{\rho}'_c$ a densidade crítica molar extrapolada pela LDR	229
Figura 4.6.	Gráfico de $\tilde{\rho}_{ls} = f(T)$ para o n-pentano: comparação entre dados experimentais e equações quadráticas e derivadas do LDR	232
Figura 4.7.	Gráfico de $\rho_{r_b} \times Z_c^{0,77}$ em função de T_r (Lu, 1959; adaptado de Reid e Sherwood, 1966)	234
Figura 4.8.	Gráfico de ρ_{r_b} em função de T_r para $Z_c = 0,27$ (adaptado das tabelas de Hougen et al., 1947)	234
Figura 4.9.	Gráfico da correção de dados lidos no gráfico de ρ_{r_b} em função de T_r para $Z_c = 0,27$ (adaptado das tabelas de Hougen et al., 1947) . . .	234
Figura 4.10.	Gráfico do coeficiente de expansão térmica de 1-Alcanóis de C_1 a C_{10} (a) e N-alcanos de C_5 a C_{16} (b) calculados com a equação 4.62. Nas curvas está anotado o número de átomos de carbono da molécula correspondente (Cibulka, 1993)	239
Figura 4.11.	Desvio porcentual médio absoluto entre dados experimentais da densidade de líquidos saturados e valores calculados com EDE (adaptado de Zabaloy e Vera, 1998; Valderrama e Alfaro, 2000; Hoyos, 2000)	244
Figura 4.12.	Fluxograma mostrando o cálculo da função a_{PR} no ponto normal de ebulição, $a_{PR}^{T_b}$ (Coniglio et al., 2000)	246
Figura 4.13a.	Gráfico generalizado da densidade reduzida em função da temperatura e da pressão reduzidas quando $Z_c \neq 0,27$ (ver Figura 4.13b para as correções D_a e D_b) (Hougen et al., 1947)	248
Figura 4.13b.	Correções D_a e D_b para os gráficos generalizados da densidade reduzida em função da temperatura e da pressão reduzidas quando $Z_c \neq 0,27$ (Hougen et al., 1947)	249
Figura 4.14.	Gráfico de $\rho_{r_b} \times Z_c^{0,77}$ em função de T_r (Lu, 1959; adaptado de Reid e Sherwood, 1966) – Líquido comprimido.....	249
Figura 4.15.	Gráfico generalizado da densidade reduzida em função da temperatura e da pressão reduzidas – Gráfico completo construído com dados tabelados em (Hougen et al., 1947)	250
Figura 4.16.	Desvios médios absolutos (DMA%) entre valores experimentais da densidade do líquido saturado e calculados com os vários modelos - ver Tabelas 4.17 e 4.18 (construídos com dados de Nasrifar e Moshfeghian, 1999r)	262
Figura 4.17.	Desvio porcentual entre valores experimentais de \tilde{v}_b e calculados com vários modelos (dados de D_i % obtidos de Reid e Sherwood, 1958 e de Poling et al., 2001).....	264

Lista de tabelas

Tabela 4.1.	Modelos para cálculo do volume molar na temperatura normal de ebulição \tilde{v}_b	227
Tabela 4.2.	Contribuições de grupos dos métodos aditivos para cálculo do volume molar na temperatura normal de ebulição \tilde{v}_b	227
Tabela 4.3.	As várias formas analíticas da lei do diâmetro retilíneo (LDR)	229
Tabela 4.4.	Modelos para a densidade do líquido saturado baseados na lei do diâmetro retilíneo (LDR) com parâmetros empíricos dependentes da substância.	230
Tabela 4.5.	Métodos para representar e estimar a densidade do líquido saturado tendo como base a lei do diâmetro retilíneo (LDR): métodos cujas equações não incluem parâmetros empíricos dependentes da substância.	231

Tabela 4.6.	Parâmetros das equações quadráticas para densidade do líquido saturado.....	231
Tabela 4.7.	Coeficientes a_j a f_j da equação 4.43.....	236
Tabela 4.8.	Coeficientes da equação COSTALD ou HBT – coeficientes a até h.....	238
Tabela 4.9.	Coeficientes da equação COSTALD ou HBT (equação 4.58) – i até k, e comparação entre dados calculados e experimentais.....	238
Tabela 4.10.	Parâmetros da equação de Cibulka (equação 4.62), intervalos de validade da temperatura (T_{min} $T_{máx}$), informações estatísticas (raiz do desvio médio quadrática, absoluto – RMSD – e relativo – RMSDr, desvio padrão ponderado – S_w) e temperatura do ponto de inflexão, T_{pi} Cibulka (1993)	240
Tabela 4.11.	Contribuições de grupos para o método GCVOL (Ihmels e Gmehling, 2003).....	241
Tabela 4.12.	Modelos considerados na comparação entre dados experimentais e valores calculados com EDE para densidade de líquidos saturados (Zabaloy e Vera, 1998; Valderrama e Alfaro, 2000; Hoyos, 2000)	243
Tabela 4.13.	Trabalhos sobre densidade de líquidos comprimidos baseados na equação de Tait desenvolvidos por Cibulka et al.	252
Tabela 4.14.	Parâmetros da equação de Cibulka (equação 4.93) para a densidade de líquidos comprimidos de algumas substâncias, intervalos de validade da temperatura (T_{min} $T_{máx}$), desvios quadráticos médios relativos – RMSDr (Cibulka, 1994 a 2002).....	253
Tabela 4.15.	Comparação entre os modelos de (1) ⁺ Aalto et al. (Aalto et al., 1996a; Aalto e Keskinen, 1999), (2) ⁺ Chang e Zhao (1990) e (3) ⁺ COSTALP (Thomson et al., 1982).....	255
Tabela 4.16.	Classificação dos métodos para cálculo e representação das propriedades PVT de líquidos.....	259
Tabela 4.17.	Modelos considerados por Nasrifar e Moshfeghian (1999) na comparação entre dados experimentais e valores calculados da densidade do líquido saturado.....	261
Tabela 4.18.	Compostos considerados e intervalos de pressão e de temperatura dos dados da densidade do líquido saturado (Nasrifar e Moshfeghian, 1999).....	262
Tabela 4.19.	Desvio porcentual médio (D%), entre dados experimentais de \tilde{v}_b e calculados com vários modelos.	263
Quadro 4.1.	A equação de estado CORGC.....	263

4.1. Generalidades

Em livros-textos de Termodinâmica Química, principalmente naqueles voltados para a área didática, o tópico equações de estado para líquidos está quase sempre relegado a segundo plano. Enquanto várias páginas são dedicadas às equações de estado para gases, as relativas aos líquidos recebem algumas poucas citações. No entanto, tal assunto deveria ser mais contemplado pelos autores, pois, como afirma a literatura (Spencer e Adler, 1978; Lee e Liu, 1995; Nasrifar et al., 1999b, 2000b, entre outros), valores precisos da densidade de líquidos (ρ) são dados necessários em muitos problemas de Engenharia Química como cálculos relacionados a processo industrial (projeto, simulação e otimização), projeto e dimensionamento de equipamentos e tubulações industriais, cálculo de outras propriedades e medição da vazão de líquidos. Além disso, relações P-V-T para líquidos também ocupam um importante lugar no campo de pesquisas da Termodinâmica (Watson, 1943).

A literatura vem afirmando, de longa data (Reid e Sherwood, 1958, 1966; Reid et al., 1977, 1987; Poling et al., 2001), a medição das propriedades volumétricas de líquidos (densidade ou volume específico em função de pressão e temperatura) ser uma tarefa muito mais fácil do que fazer o mesmo para os gases. Conseqüentemente, obtenção de dados e correlações da densidade de líquidos vem sendo objeto de grande quantidade de estudos realizados desde meados do século XIX (década de 1870). Por essa razão, ao contrário do que acontece com outras propriedades, para as quais as informações são escassas, para a densidade de líquidos, as informações (dados experimentais e correlações) são abundantes (Spencer e Adler, 1978).

Existem, assim, extensas compilações desses dados para líquidos puros ou misturas. Valores para pelo menos uma temperatura são encontrados em Dean (1999), Lide (1999) e Perry et al. (1997, 1999). Outras coletâneas de dados ou revisões da bibliografia sobre dados experimentais estão em Spencer e Adler (1978), Tekac et al. (1985) e Vargaftik et al. (1996); assim como estão bem definidos os vários equipamentos e técnicas experimentais para obtenção das propriedades citadas e precisão dos dados obtidos (Tekac et al., 1985). Apesar dessa prodigalidade de informações, podem não existir dados experimentais nas exatas condições de uma certa necessidade (valores da densidade em temperaturas ou pressões determinadas para uma certa substância pura ou mistura). Nesses casos, poderia ser usada uma correlação suficientemente precisa e fiel tanto na representação dos dados de ρ quanto em sua estimativa, e isto aconteceria em toda a extensão da região líquida (desde o ponto de congelamento até o ponto crítico). Para se ter uma idéia da extensão do problema (obtenção de uma equação de estado para a região líquida), observe o esquema mostrado na Figura 4.1 (semelhante ao mostrado na Figura 3.4).

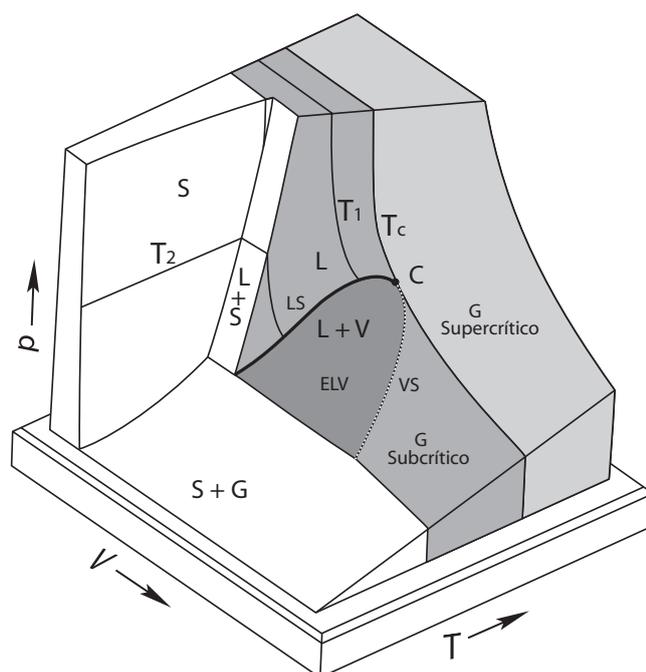


Figura 4.1. Esquema do espaço PVT mostrando regiões de líquido comprimido (L), fronteiras do líquido saturado (LS) e do vapor saturado (VS), região de equilíbrio líquido-vapor (L+V ou ELV) e, também, áreas e fronteiras das regiões de gás e sólido (as que estão com G e S). O ponto C é o ponto crítico.