



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Tânia Maria Galo

**Cálculo de Propriedades Termodinâmicas através da Equação
de Estado Cúbica de Patel - Teja e suas modificações**

Nova Friburgo

2020

Tânia Maria Galo

**Cálculo de Propriedades Termodinâmicas através da Equação de Estado
Cúbica de Patel - Teja e suas modificações**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira

Nova Friburgo

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

G178 Galo, Tânia Maria.
Cálculo de propriedades termodinâmicas através da Equação de Estado Cúbica de Patel – Teja e suas modificações / Tânia Maria Galo. - 2020.
85 f. : il.

Orientador: Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Equações de estado – Teses. 2. Termodinâmica – Propriedades – Teses. I. Oliveira, Luiz Nélio Henderson Guedes de II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 519.233:536

Bibliotecária Pâmela Lisboa CRB7/5965

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Tânia Maria Galo

**Cálculo de Propriedades Termodinâmicas através da Equação de Estado
Cúbica de Patel - Teja e suas modificações**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 16 de janeiro de 2020.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira (Orientador)
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Marroni de Sá Rêgo
Instituto Federal do Pará - IFPA

Prof. Dr. Grazione de Souza Boy
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2020

DEDICATÓRIA

Aos meu pais, Silvia e Paulo,
meus incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela dádiva da vida e oportunidades para a realização deste sonho.

A minha família por todo o apoio e incentivo.

Ao meu noivo Flávio pelo carinho, atenção e incentivo incondicional.

Ao professor Nélio, pela dedicação, amizade, confiança e paciência para transmitir seus conhecimentos fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus amigos Anny e Maurício, que estiveram sempre comigo durante essa caminhada de estudos. A Maria, por ser uma amiga muito especial, da república para a vida. Agradeço também a todos os meus amigos do LabMaCC (Breno, Gisiane, Gilza, Adriana, Janaína e Narcisa) que estiveram comigo, me alegrando, dividindo suas experiências e tornando cada instante muito especial.

A todos os professores e funcionários do Instituto Politécnico da UERJ por todo o apoio.

Finalmente, agradeço ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de financiamento 001.

RESUMO

GALO, T. G. *Cálculo de Propriedades Termodinâmicas através da Equação de Estado Cúbica de Patel - Teja e suas modificações*. 2020. 85 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.

A descrição do comportamento preciso de propriedades termodinâmicas de substâncias puras é de grande relevância para a avaliação de uma equação de estado (Equation of State, EOS) de maneira a classificá-la quanto a acurácia, poder preditivo e custo computacional. Mota (2019) propôs modificações nos parâmetros existentes na equação de estado de Patel-Teja a fim de aumentar o poder preditivo de propriedades termodinâmicas dessa equação, assim, aumentando a confiança do emprego dessa *EOS* ao longo da região de saturação. Com esse objetivo, é avaliada aqui a acurácia das modificações dos parâmetros termodinâmicos da equação de estado de Patel-Teja propostas por Mota (2019) com relação as modificações feitas por Forero-Velásquez, a original proposta por Patel-Teja e alguns resultados disponíveis na literatura. As propriedades termodinâmicas investigadas são: volumes de líquido e de vapor saturado, entalpia, entropia e energia interna de vaporização, capacidade calorífica a pressão e vapor constantes, velocidade do som e coeficiente de Joule-Thomson do líquido e do vapor de 22 substâncias puras polares e apolares. Com base nos resultados, pode-se confirmar a validade dos novos parâmetros proposto por Mota (2019) para a predição de propriedades termodinâmicas ao longo da região estudada.

Palavras-chave: Equações de estado. Propriedades termodinâmicas saturadas. Substância pura.

ABSTRACT

GALO, T. G. *Calculation of thermodynamic properties through Patel-Teja Cubic Equation of State and its modifications*. 2020. 85 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.

The description of the precise behavior of thermodynamic properties of pure substances is of great relevance for the evaluation of an Equation of State (EOS) in order to classify to rank with regard to accuracy, predictive power and computational cost. Mota (2019) proposed modifications to the existing parameters in the Patel-Teja equation of state to increase the predictive power of thermodynamic properties of this equation, thus increasing the confidence of this *EOS* along the saturation region. For this purpose, the accuracy of the modifications of the thermodynamic parameters of the Patel-Teja equation of state proposed by Mota with respect to the modifications made by Forero-Velásquez, the original proposed by Patel-Teja and some results available in the literature are evaluated. The thermodynamic properties investigated are: saturated liquid and vapor volumes, enthalpy, entropy and internal vaporization energy, heat capacity at constant pressure and vapor, velocity of sound and Joule-Thomson coefficient of liquid and vapor of 22 pure polar substances and nonpolar. Based on the results, we can confirm the validity of the new parameters proposed by Mota (2019) for the prediction of thermodynamic properties along the studied region.

Keywords: Equations of state. Saturated thermodynamic properties. Pure substance.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	9
1	EQUAÇÕES DE ESTADO	12
1.1	Equação de Estado de um Gás Ideal	12
1.2	Equação de Estado Cúbica	13
1.2.1	<u>Equação de Estado de van der Waals</u>	13
1.2.2	<u>Equação de Estado de Redlich-Kwong</u>	17
1.2.3	<u>Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong</u>	18
1.2.4	<u>Equação de Estado de Peng-Robinson</u>	20
2	EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA DE PATEL-TEJA	22
2.1	Formulação	22
2.2	Generalização dos Parâmetros ζ_c e m	24
2.3	Solução Analítica de Equação de Estado Cúbica - obtenção das raízes	24
2.4	Novos Parâmetros para a Equação de Estado Cúbica de Patel-Teja	27
2.4.1	<u>Novos Parâmetros via Otimização Multiobjetivo</u>	27
3	PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	29
3.1	Volumes de Líquido e de Vapor	29
3.2	Entalpia de Vaporização, ΔH^{vap}	29
3.3	Entropia de Vaporização, ΔS^{vap}	30
3.4	Energia Interna	31
3.5	Calores Específicos a Volume e a Pressão Constantes	31
3.6	Velocidade do Som	33
3.7	Coefficiente Joule-Thomson, μ_{JT}	33
3.8	Substâncias Puras Analisadas	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1	Resultados - volumes de líquido e de vapor	38
4.2	Resultados - entalpia de vaporização	41
4.3	Resultados - entropia de vaporização	44
4.4	Resultados - energia interna de vaporização	48
4.5	Resultados - capacidades caloríficas	50
4.6	Resultados - velocidade do som	60
4.7	Resultados - coeficiente Joule-Thomson	65
4.8	Análise dos resultados obtidos com os disponíveis na literatura	69
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73

REFERÊNCIAS	74
APÊNDICE A – Cálculo de $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ e $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$	78
APÊNDICE B – Cálculo do μ_{JT}	80
APÊNDICE C – Cálculo do $(C_P - C_P^0)$	82

INTRODUÇÃO

Segundo Mak (1988), os cálculos de propriedades termodinâmicas são parte fundamental da engenharia nas indústrias de processos químicos. Vários foram os métodos propostos e empregados nos últimos tempos para o cálculo dessas propriedades. Ainda, segundo Mak (1988), métodos baseados na análise de tabelas ou gráficos são os mais obsoletos e imprecisos, visto que seus resultados são limitados, e em tal caso, essa atividade se caracteriza também por ser demorada e tediosa. Atualmente rotinas computacionais e *softwares* em conjunto com modelos termodinâmicos adequados podem calcular propriedades termodinâmicas de uma substância em minutos.

Modelos Termodinâmicos

Modelos termodinâmicos apropriados são capazes de prever propriedades termodinâmicas com precisão, sendo essas frequentemente difíceis de serem reproduzidas experimentalmente em laboratórios ou em instalações industriais reais. De fato, segundo Patel (1980), o trabalho de projetos na indústria química necessita do conhecimento preciso de propriedades termodinâmicas. Assim, modelos termodinâmicos baseados em equações de estado (*equations of state - EOS*) podem ser utilizados para a predição dessas propriedades de substâncias puras e estendido a misturas se necessário.

Pesquisadores como Hough (1988), Liang et al. (2012) e Whiting e Ackerberg (1978) utilizam do conhecimento de propriedades termodinâmicas, tal como a velocidade do som, para a prevenção de vazamentos em dutos de aço (tubulações), detecção rápida de vazamentos de óleo e gás ao redor de poços submarinos e localização de congelamentos de hidratos e outras obstruções em gasodutos.

Na literatura são reportadas três importantes equações de estado (cúbicas) para modelar processos a alta pressão: a equação de Soave-Redlich-Kowng (SOAVE, 1972), a equação de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) e a equação de Patel-Teja (PATEL; TEJA, 1982). Entre as equações de estado, segundo Deiters e Reuck (1999) as semi-empíricas necessitam de parâmetros, relacionados a cada substância, para sua utilização. Por sua importância para prever diferentes propriedades termodinâmicas, é necessário que a estimação dos parâmetros tenha extrema acurácia.

O processo de estimação de parâmetros de equações de estado é visto como um problema de otimização. Deseja-se minimizar os desvios entre os valores fornecidos pela equação e os dados experimentais. Os valores ótimos dos parâmetros minimizam os desvios da predição da EOS em relação as propriedades de pressão de vapor e densidades líquidas saturadas, satisfazendo a condição de igualdade das fugacidades ao longo da curva de

saturação (PATEL, 1980).

Ao longo das últimas 5 décadas pesquisadores utilizaram métodos de otimização mono-objetivo para encontrar os parâmetros de equações (FORERO; VELÁSQUEZ, 2010; FORERO; VELASQUEZ, 2012; HAGHTALAB et al., 2010; MOHSEN-NIA; MODARRESS; MANSOORI, 2003). Pesquisas recentes demonstram empiricamente certo conflito de modelos termodinâmicos equipados com esses parâmetros encontrados via otimização mono-objetivo para calcular diferentes propriedades termodinâmicas (PUNNAPALA; VARGAS; ELKAMEL, 2013; ABDOLLAHI-DEMNEH et al., 2010).

Esses objetivos conflitantes em relação a acurácia de propriedades termodinâmicas apontam a utilização da otimização global multiobjetivo. Kundu et al. (2018) aplicaram a otimização multiobjetivo para estimação de parâmetros em cálculos de adsorção e equilíbrio de fases. Por outro lado, recentemente Menegazzo et al. (2019) utilizaram a otimização multiobjetivo para ajustar os parâmetros de uma equação de estado aplicada em substâncias auto-associativas, usando uma metodologia que separa o fator de compressibilidade em duas partes, uma física e uma química.

Junior et al. (2019) também aplicaram a otimização multiobjetivo para estimar parâmetros de um modelo multicomponente referente à simulação da destilação de cachaça em alambique, descrito em função das variáveis de controle de processo. Por sua vez, Mota (2019) aplicou a otimização multiobjetivo na estimação de parâmetros da equação de estado de Patel-Teja. Neste trabalho verificou-se o conflito na predição da equação das propriedades de pressão de vapor e volume de líquido saturado. Além disso, essa nova metodologia possibilitou encontrar um conjunto de parâmetros ótimos.

Objetivos

Os diferentes parâmetros encontrados por Mota (2019) podem ser usados para verificar também a predição da equação de estado Patel-Teja para outras propriedades termodinâmicas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é o cálculo de propriedades termodinâmicas, utilizando os parâmetros estimados por Mota (2019) e compará-los aos resultados quando utilizado os parâmetros de Forero-Velasquez, (FORERO; VELÁSQUEZ, 2010), e os de Patel-Teja, (PATEL; TEJA, 1982) e, assim, verificar o poder preditivo dos novos parâmetros propostos por Mota (2019) para a equação de Patel-Teja.

As propriedades termodinâmicas consideradas para tal análise são: volume de líquido saturado, volume de vapor saturado, entalpia de vaporização, entropia de vaporização, energia interna de vaporização, capacidades caloríficas a pressão e a volume constantes, coeficiente de Joule-Thomson e velocidade do som para substâncias puras na região de saturação.

Organização dos Capítulos

O presente trabalho é dividido em introdução, conclusão e em quatro outros capítulos.

O Capítulo 1 apresenta uma revisão sobre o desenvolvimento das principais equações de estado ao longo do tempo, desde a equação de estado mais trivial, a *EOS* dos gases ideais, bem como o desenvolvimento das principais equações de estado cúbicas derivadas da equação de Waals (1873) relatadas pela literatura.

O Capítulo 2 descreve a equação de estado cúbica utilizada nesta dissertação, *EOS* de Patel-Teja, a generalização de seus parâmetros, uma maneira de resolução analítica e a estimação de novos parâmetros para a mesma.

No Capítulo 3 são descritas as propriedades termodinâmicas que serão abordadas para a validação dos novos parâmetros propostos por Mota (2019) para a equação de Patel-Teja, da mesma maneira que todas as expressões e restrições necessárias para suas implementações computacionais.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados das implementações computacionais para as propriedades termodinâmicas utilizando a equação de Patel-Teja com os parâmetros de Patel (1980) e Forero e Velásquez (2010) assim como para os novos três pares de parâmetros obtidos por Mota (2019). Além disso, realizada uma análise gráfica para certos casos de interesse.

Por fim, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, as referências bibliográficas e os Apêndices com algumas expressões desenvolvidas e utilizadas para o cálculo das propriedades termodinâmicas estudadas.

1 EQUAÇÕES DE ESTADO

A relação existente entre a pressão P , o volume v e a temperatura T de substâncias puras, na ausência de forças de campo, pode ser expressa por meio de equações de estado, *EOS*, cuja forma geral é definida por,

$$f(P, v, T) = 0 \quad (1)$$

As *EOS* também podem ser usadas para o cálculo de propriedades termodinâmicas necessárias na engenharia, tais como:

- a) entalpia, entropia, energia interna;
- b) capacidade calorífica;
- c) fugacidades das fases líquida e vapor;
- d) pressões de vapor;
- e) densidades.

1.1 Equação de Estado de um Gás Ideal

À medida que a pressão diminui, as moléculas que constituem um gás se tornam cada vez mais afastadas uma das outras e o volume das próprias moléculas se torna uma fração cada vez menor do volume total ocupado pelo gás. Além disso, as forças de atração entre as moléculas ficam progressivamente menores por causa do aumento da distância entre elas. No limite, quando $P \rightarrow 0$, as moléculas estão separadas por uma distância que tende ao infinito. O volume das moléculas torna-se desprezível em face do volume total do gás e as forças intermoleculares se aproximam de zero. Essas condições definem um *estado de gás ideal* (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007).

Em 1662, o inglês Robert Boyle observou durante suas experiências com uma câmara de vácuo que a pressão dos gases é inversamente proporcional ao seu volume. Em 1802, os franceses J. Charles e J. Gay-Lussac determinaram experimentalmente que a baixas pressões o volume de um gás é proporcional a sua temperatura (CENGEL; BOLES, 2002). Desta forma, há muito tempo relações entre pressão, volume e temperatura são investigadas.

A equação de estado que considera as propriedades P - V - T dos gases ideais é a mais simples encontrada na literatura, sendo definida por

$$PV = RT, \quad (2)$$

onde V é o volume molar e R a constante universal dos gases.

Como observado por Patel (1980), a Eq. (2) descreve o comportamento de um gás ideal a qualquer pressão, ou o comportamento de limitação de um gás real à medida que a pressão tende a zero. No entanto, ela é altamente deficiente na representação do comportamento real de um gás, como no processo de condensação a temperaturas subcríticas.

O fator de compressibilidade, Z , para uma mole de gás ideal pode ser obtido através da Eq. (2),

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1. \quad (3)$$

Assim, o fator de compressibilidade predito para o gás ideal é 1 sendo também independente da temperatura e pressão.

1.2 Equação de Estado Cúbica

As equações de estado cúbicas são usadas para representar o comportamento P - V - T de líquidos e vapores. Uma tal equação terá que abranger uma larga faixa de temperatura e pressão. Também não deve ser complexa de modo a levar a dificuldades numéricas ou analíticas quanto da sua utilização. Equações polinomiais, que são cúbicas no volume molar, apresentam um compromisso entre generalidade e simplicidade, que é adequado a muitas aplicações. As equações cúbicas são, na realidade, as equações mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007).

1.2.1 Equação de Estado de van der Waals

Segundo Smith, Ness e Abbott (2007), a primeira equação de estado cúbica útil foi proposta por Waals (1873):

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (4)$$

Na forma P -explícita, essa equação torna-se

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (5)$$

sendo que os parâmetros a (atrativo) e b (repulsivo) possuem valores positivos que dependem das propriedades críticas das substâncias puras analisadas.

A primeira correção proposta por Waals (1873), segundo Terron (2009), refere-se a previsão de que, sob pressão infinita, o volume de um gás é nulo. Considerando essa correção, obtém-se uma nova equação que leva a um volume positivo finito para o gás a temperatura absoluta de $0K$.

Analisando a Eq. (5), considerando $a = 0$, temos que $P = \frac{RT}{V-b}$, ou seja,

$$V = \frac{RT}{P} + b. \quad (6)$$

Calculando o limite da Eq. (6), quando $P \rightarrow \infty$:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{RT}{P} + b = b.$$

Por outro lado, usando a equação do gás ideal, Eq. (2), nota-se:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{RT}{P} = 0.$$

Então, a equação de Waals (1873) corrige o valor do volume para pressões elevadas. Por essa razão, o termo b é chamado de covolume.

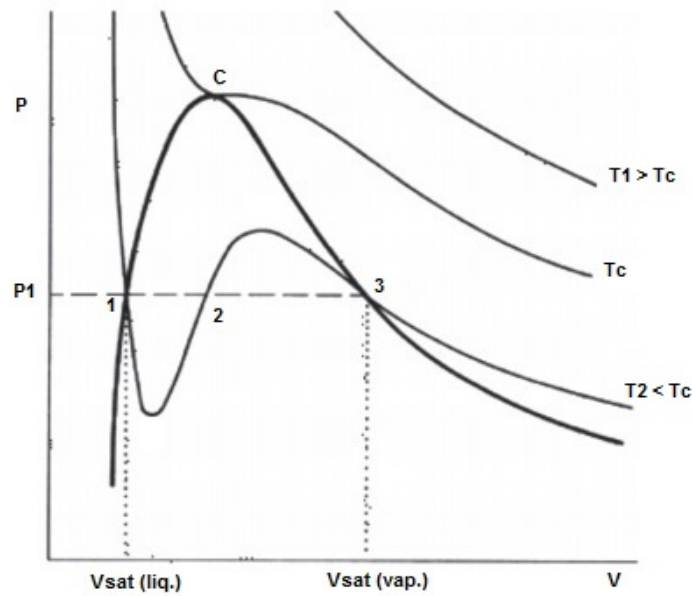
O termo $\frac{a}{V^2}$, na Eq. (5), leva em consideração as forças de atração entre as moléculas, onde é suposto que a resultante de tais forças é proporcional ao quadrado da densidade molar. Nota-se que isso faz a pressão assumir valores menores do que teria na equação dos gases ideais, Eq. (2). Fazendo-se, $a = b = 0$ recuperamos $PV = RT$.

Os parâmetros a e b podem ser determinados via o método do ponto crítico. O ponto crítico, C , mostrado na Figura 1 é um ponto de inflexão horizontal da isoterma crítica T_C , onde as fases líquida e vapor se tornam indistinguíveis. Matematicamente, isto significa:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0, \end{array} \right. \quad (7)$$

onde P_c , T_c e V_c são, respectivamente, a pressão, a temperatura e o volume crítico. Para a

Figura 1 - Isotermas de van der Waals.



Fonte: A autora, 2019.

equação de van der Waals no ponto crítico tem-se:

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}. \quad (8)$$

Calculando-se as derivadas de primeira e segunda ordem para V_c ,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0, \quad (10)$$

Assim, as Eq. (9) e (10) podem ser vistas como duas equações nas duas variáveis a e b , cuja solução fornece:

$$a = \frac{9V_c RT_c}{8} \quad (11)$$

$$b = \frac{V_c}{3}. \quad (12)$$

Substituindo as Eq. (11) e (12) na Eq. (8), obtém-se:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (13)$$

Substituindo as Eq. (11) e (12) na Eq. (13), obtém-se um valor constante para Z_c , fator de compressibilidade crítico:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{\left(\frac{a_c}{27b^2}\right)(3b)}{R\left(\frac{8a_c}{27Rb}\right)} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (14)$$

Esse valor para Z_c é diferente dos valores experimentais, o que caracteriza uma limitação desta equação de estado.

Pela combinação das Eq. (11), (12) e (13), obtém-se:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = 0,421875 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (15)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = 0,125 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (16)$$

A Eq. (5), expandida na forma polinomial cúbica no volume molar possui a seguinte forma:

$$PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0. \quad (17)$$

Reescrevendo a Eq. (17) em termos do fator de compressibilidade Z , tem-se

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0, \quad (18)$$

onde

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} = \frac{27P_r}{64T_r} \quad (19)$$

e

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{1P_r}{8T_r}. \quad (20)$$

Aqui, P_r e T_r indicam, respectivamente, a pressão e a temperatura reduzidas, definidas por:

$$\begin{cases} P_r = \frac{P}{P_c}, \\ T_r = \frac{T}{T_c}. \end{cases} \quad (21)$$

1.2.2 Equação de Estado de Redlich-Kwong

Redlich e Kwong (1949) propuseram uma equação cúbica baseada em várias considerações práticas e teóricas, expressa por (REDLICH; KWONG, 1949):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V + b)}, \quad (22)$$

onde os parâmetros a e b são calculados via o método do ponto crítico, Eq. (9) e (10). Em termos de T_c e P_c os parâmetros a e b são, respectivamente:

$$a = 0,427480 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c}, \quad (23)$$

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (24)$$

A equação de Redlich e Kwong (1949), R-K, possibilitou a observação experimental de uma importante consideração teórica; a altas pressões o volume de todos os gases se aproxima de um valor limite, que é praticamente independente da temperatura, dado por:

$$b = 0,26V_c. \quad (25)$$

A equação de Redlich e Kwong (1949), Eq. (22), fornece resultados satisfatórios acima da temperatura crítica para qualquer pressão. Shah e Thodos (1965) utilizaram a equação de Redlich e Kwong (1949) para prever as propriedades P - V - T do argônio, eles descobriram que a Eq. (22) previu valores precisos para a densidade em uma longa faixa de temperatura

e pressão, válidos tanto para regiões líquidas quanto gasosas.

A equação de Redlich e Kwong (1949) pode ser expressa como um polinômio cúbico em Z ,

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0, \quad (26)$$

onde

$$A = \frac{aP}{R^2T^{2,5}} = 0,42748 \frac{P_r}{T_r^{2,5}}, \quad (27)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0,08664 \frac{P_r}{T_r}, \quad (28)$$

$$Z_c = \frac{1}{3}. \quad (29)$$

Essa equação, como outra qualquer apresenta limitações; pode não levar a previsões acuradas para tipos amplamente diferentes de fluido em faixas extensas das condições de temperatura, pressão e densidade. As inadequações inerentes da equação R-K estão relacionadas ao fato de que contém apenas dois parâmetros e prevê uma compressibilidade crítica universal, $Z_c = \frac{1}{3}$, que é muito maior do que o valor experimental real para qualquer fluido (PATEL, 1980).

1.2.3 Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong

Soave (1972) modificou a equação de Redlich e Kwong (1949). O termo $\frac{a}{\sqrt{T}}$ na Eq. (22) foi substituído por um termo mais geral dependente da temperatura $a[T]$:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a[T]}{V(V + b)}. \quad (30)$$

No ponto crítico, as equações de Redlich e Kwong (1949) e Soave (1972) são idênticas e em temperaturas diferentes da crítica as constantes $a[T]$ e b são dadas por

$$a[T] = a_c \alpha(T), \quad (31)$$

onde

$$a_c = 0,427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (32)$$

e

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (33)$$

Um conjunto de valores de $\alpha(T)$ para um número de hidrocarbonetos foram obtidos satisfazendo o critério da igualdade de fugacidades ($f^L = f^V$). Assim, foi observado que formavam uma família de curvas e cada uma pode ser expressa pela equação

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2. \quad (34)$$

O termo $\alpha(T)$ é o parâmetro de correção, uma função da temperatura para a equação de estado cúbica e m é obtido relacionando $\alpha(T)$ com o fator acêntrico, ω , da substância correspondente. Assim, Soave (1972) obteve

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2. \quad (35)$$

A equação de Soave (1972) pode ser expressa na forma de polinômio cúbico em termos do fator de compressibilidade, idêntica a R-K:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (36)$$

onde

$$A = \frac{a[T]P}{R^2 T^2} = 0,427480 \frac{\alpha(T)P_r}{T_r^2}, \quad (37)$$

$$B = \frac{bP}{RT}. \quad (38)$$

A modificação apresentada por Soave (1972) é uma melhoria da equação de Redlich e Kwong (1949), Eq. (22), não só na previsão de pressões de vapor, mas também nas previsões do equilíbrio líquido-vapor. Os valores calculados para as densidades líquidas saturadas a partir da equação de Soave (1972) são menores que os valores experimentais, exceto para pequenas moléculas como o argônio, nitrogênio e metano à temperaturas muito baixas, onde os valores previstos para a densidade líquida são ligeiramente superiores

(PATEL, 1980). A equação de estado seguinte prevê com mais exatidão as densidades de líquidos saturados.

1.2.4 Equação de Estado de Peng-Robinson

A equação de estado proposta por Peng e Robinson (1976) permite o cálculo de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e misturas, assim como, prever propriedades do equilíbrio de fase. Segundo Terron (2009), para a obtenção de uma nova equação de estado, Peng e Robinson (1976) visaram os seguintes objetivos:

- os parâmetros devem ser expressos em termos de propriedades críticas T_c , P_c e fator acêntrico ω ;
- o modelo deve apresentar melhor desempenho do que as outras equações de estado, na vizinhança do ponto crítico, particularmente para o cálculo de Z_c e densidade do líquido;
- a equação deve ser aplicável em todos os cálculos de todas as propriedades dos fluidos em processos que envolvam gás natural.

A *EOS* proposta por Peng-Robinson expressa em função da pressão é dada por

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a[T]}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (39)$$

onde

$$a[T] = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad (40)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (41)$$

$$z_c = 0,3074. \quad (42)$$

Em temperaturas diferentes da crítica, b permanece inalterado e $a[T]$ é expresso por

$$a[T] = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha[T]. \quad (43)$$

O termo $\alpha[T]$ é uma função adimensional da temperatura reduzida e do fator

acêntrico. Sua forma funcional foi determinada usando pressões experimentais de vapor e satisfazendo a condição de equilíbrio ao longo da curva de pressão de vapor. A relação entre $\alpha[T]$ e T_r é dada por:

$$\alpha[T] = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2, \quad (44)$$

onde m é uma constante(fixa) para cada substância, e é dada por:

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2. \quad (45)$$

A Eq. (39) expressa em função do fator de compressibilidade, $Z = \left(\frac{PV}{RT}\right)$, pode ser escrita como

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (46)$$

onde A e B são,

$$A = \frac{a[T]P}{R^2T^2}, \quad (47)$$

$$B = \frac{bP}{RT}. \quad (48)$$

A equação de Peng e Robinson (1976) é superior a equação de Soave (1972) na representação de pressões de vapor e densidades líquidas. Em geral, ambas as equações preveem bem as propriedades da fase vapor, mas a Eq. (39) é superior na previsão das propriedades da fase líquida, exceto para componentes como o argônio que levam a previsões inapropriadas na região ao longo do ponto crítico (PATEL, 1980) .

2 EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA DE PATEL-TEJA

Patel e Teja (1982) propuseram uma equação de estado com três parâmetros que representa adequadamente o comportamento P - V - T na faixa de baixa e alta pressão e o equilíbrio líquido-vapor.

2.1 Formulação

A equação de estado proposta por Patel e Teja (1982) introduz um novo parâmetro, c , no termo atrativo, para um melhor ajuste da compressibilidade crítica. Essa EOS é dada por

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a[T]}{V(V + b) + c(V - b)} \quad (49)$$

Ao determinar valores para as constantes b e c três equações cúbicas de estado podem ser determinadas a partir da Eq. (49). Se $c = b$ a equação de Patel e Teja (1982) se reduz a equação de Peng e Robinson (1976), Eq. (39), e se $c = 0$ é igual a equação de Redlich e Kwong (1949), Eq. (22), ou Soave (1972), Eq. (30).

Uma previsão aceitável para o comportamento em alta e baixa pressão implica que o fator de compressibilidade crítico da equação deve ser tratado com um parâmetro empírico, diferente em geral do valor experimental Z_c . Também é conhecido que o valor previsto para o fator de compressibilidade crítica, denotado por Patel e Teja (1982) por ζ_c , Eq. (50), não é um importante indicador do desempenho de qualquer equação de estado. Sendo assim, a equação proposta deve satisfazer as seguintes condições (PATEL; TEJA, 1982)

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \zeta_c, \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0, \quad (51)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0. \quad (52)$$

As constantes $a[T]$, b e c da Eq. (49) são:

$$a[T] = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha[T_r], \quad (53)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}, \quad (54)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c}, \quad (55)$$

onde

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c, \quad (56)$$

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c, \quad (57)$$

onde Ω_b é a menor raiz positiva de

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0. \quad (58)$$

A função $\alpha[T_r]$ é dada por

$$\alpha[T_r] = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2. \quad (59)$$

onde m é uma função do fator acêntrico.

Na região crítica ($0,9 < Tr < 1,0$) o valor de ζ_c pode ser melhorado se considerado como uma função linear da temperatura. Assim, quando $T_r = 1$ então $\zeta_c = Z_c$, reproduzindo o valor experimental da compressibilidade crítica,

$$\zeta_c = \zeta_c - 10(\zeta_c - Z_c)(T_r - 0,9). \quad (60)$$

A equação de Patel e Teja (1982), Eq. (49), expressa em função do fator de

compressibilidade é escrita como

$$Z^3 - (1 - C)Z^2 + (A - B^2 - 2BC - B - C)Z - (AB - BC - B^2C) = 0, \quad (61)$$

onde

$$A = \frac{a[T]P}{R^2T^2}, \quad (62)$$

$$B = \frac{bP}{RT}, \quad (63)$$

$$C = \frac{cP}{RT}. \quad (64)$$

2.2 Generalização dos Parâmetros ζ_c e m

Uma maneira de estender a equação de estado cúbica de Patel e Teja (1982) para novas substâncias é generalizar suas constantes. Assim, os parâmetros m e ζ_c podem ser expressos em função de ω por:

$$m = 0,452413 + 1,30982\omega - 0,295937\omega^2, \quad (65)$$

$$\zeta_c = 0,329032 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2. \quad (66)$$

Essa generalização é aplicada apenas a substâncias apolares.

2.3 Solução Analítica de Equação de Estado Cúbica - obtenção das raízes

Existem diferentes métodos algébricos e numéricos para obtenção das raízes de uma equação polinomial cúbica. Segundo Terron (2009), uma equação de estado cúbica genérica em termos de Z , com coeficientes reais C , D e E , pode ser resolvida seguindo os seguintes passos.

Seja

$$f(Z) = Z^3 + CZ^2 + DZ + E, \quad (67)$$

a equação de estado cúbica genérica com coeficientes reais, tal equação possui no mínimo uma raiz real ou três raízes reais. Como as raízes deste polinômio apresentam significado físico deseja-se conhecer somente suas raízes reais. Logo, calcula-se:

$$Q = \frac{3D - C^2}{9}, \quad (68)$$

$$R = \frac{9CD - 27E - 2C^3}{54}, \quad (69)$$

e

$$\Delta = Q^3 + R^2. \quad (70)$$

O domínio das raízes da Eq. (67) é determinado pelo discriminante Δ definido na Eq. (70).

Se $\Delta < 0$, então a equação cúbica possui três raízes reais e distintas. Definindo $\theta = \arccos\left(\frac{R}{\sqrt{-Q^3}}\right)$, as raízes procuradas são expressas por:

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{C}{3}, \quad (71)$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta - 2\pi}{3}\right) - \frac{C}{3}, \quad (72)$$

$$Z_3 = -2\sqrt{Q}\cos\left(\frac{\theta - 4\pi}{3}\right) - \frac{C}{3}. \quad (73)$$

Essa é a situação de equilíbrio líquido-vapor, e somente duas das três raízes terão significado físico, a de menor e a de maior valor, que quando substituídas na Eq. (3) representam o volume de líquido e de vapor saturados, respectivamente, enquanto a intermediária não possuirá significado físico.

Se $\Delta > 0$, então a equação cúbica possui somente uma raiz real, as outras são raízes

imaginárias. A raiz real é determinada por

$$Z_1 = S + T - \frac{C}{3} \quad (74)$$

e as imaginárias por

$$Z_{2,3} = -\frac{(S+T)}{2} - \frac{C}{3} \pm \frac{i\sqrt{3}(S-T)}{2}, \quad (75)$$

sendo $i = \sqrt{-1}$,

$$S = (R + \sqrt{\Delta})^{\frac{1}{3}}, \quad (76)$$

e

$$T = (R - \sqrt{\Delta})^{\frac{1}{3}}. \quad (77)$$

Este caso, no qual existe somente uma raiz real, refere-se às situações monofásicas (gás supercrítico, gás subcrítico ou líquido comprimido ou sub-resfriado) (TERRON, 2009).

Se $\Delta = 0$, então $S = R = T$ e os termos imaginários desaparecem, assim as três raízes são calculadas por:

$$Z_1 = 2R - \frac{C}{3}, \quad (78)$$

$$Z_{2,3} = -\frac{2R}{2} - \frac{C}{3}. \quad (79)$$

Neste caso, a única conclusão a ser tirada dos resultados é que a raiz de menor valor indica o estado líquido e a de maior valor o gasoso (TESTER; MODELL et al., 1997). Pode-se dizer também que nem todas as raízes reais em termos matemáticos tem significado físico, se os valores do volume, V , forem menores que b a raiz não possui significado físico.

2.4 Novos Parâmetros para a Equação de Estado Cúbica de Patel-Teja

Equações de estado cúbicas são muito utilizadas para a determinação de propriedades termodinâmicas devido sua simplicidade matemática. Assim, Mota (2019), Forero e Velásquez (2010) estimaram novos parâmetros ζ_c e m para aumentar o poder preditivo de propriedades termodinâmicas da equação de estado cúbica de Patel e Teja (1982).

Para a determinação desses novos parâmetros ζ_c e m são necessários dados experimentais, no entanto, segundo Forero e Velásquez (2010) a disponibilidade desses dados são escassos. Logo, uma forma de contornar essa dificuldade foi obter dados experimentais “sintéticos” por meio das correlações propostas por Rackett (1970) e Wagner (1977).

A maioria dos parâmetros existentes foram generalizados para substâncias apolares. Forero e Velásquez (2010) estimam novos parâmetros ζ_c e m para 498 substâncias puras, utilizando uma técnica baseada na minimização dos erros da equação de estado para prever pressões de vapor e volumes líquidos saturados.

2.4.1 Novos Parâmetros via Otimização Multiobjetivo

Mota (2019) propõe uma nova abordagem para a estimação de parâmetros baseado na resolução de problemas via otimização multiobjetivo, na busca de conjuntos de soluções melhores que os demais, tais conjuntos compreendidos em uma determinada região em que o(s) melhor(es) resultado(s) foram obtidos de acordo com o conceito de dominância de Pareto.

O problema proposto por Mota (2019) se resume para a função objetivo $f(\vec{x})$ como:

$$\text{minimizar} \quad f(\vec{x}); \quad f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \quad (80)$$

Como problema multiobjetivo para a função objetivo, de forma:

$$\text{minimizar} \quad F(\vec{x}) = [f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x})]^T; \quad F : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2 \quad (81)$$

Otimizando a função

$$\text{minimizar} \quad T(F, \zeta_c) = [t_1(F, \zeta_c), t_2(F, \zeta_c)]^T \quad (82)$$

onde

$$t_1(F, \zeta_c) = \sum_{i=1}^n \frac{|P_i^{exp} - P_i^{calc}|}{P_i^{exp}} \quad (83)$$

e

$$t_2(F, \zeta_c) = \sum_{i=1}^n \frac{|V_i^{exp} - V_i^{calc}|}{V_i^{exp}} \quad (84)$$

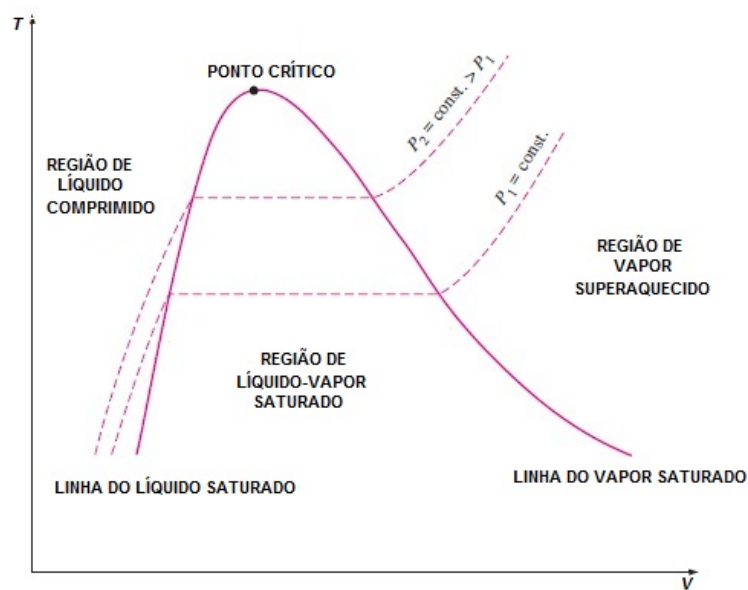
no qual, $t_1(F, \zeta_c)$ descreve a soma dos resíduos para a pressão de vapor e $t_2(F, \zeta_c)$ a soma para o volume de líquido saturado. Assim, Mota (2019) determinou para 260 substâncias puras três novos pares de parâmetros para a equação de estado de Patel e Teja (1982), um que privilegia o menor erro para a pressão de vapor, outro que diminui o desvio para o volume de líquido saturado e um terceiro intermediário a ambas as propriedades.

3 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

3.1 Volumes de Líquido e de Vapor

Durante um processo de ebulição, as fases líquida e de vapor coexistem em equilíbrio e, sob essa condição, o líquido é chamado de líquido saturado e o vapor de vapor saturado (CENGEL; BOLES, 2002), Figura (2).

Figura 2 - Curva de saturação de uma substância pura.



Fonte: A autora, 2019.

Neste trabalho, os resultados para os valores do volume de líquido e de vapor de saturação foram obtidos mediante a solução da Eq.(3) para os fatores de compressibilidade obtidos pelas raízes da Eq.(67) para valores de temperatura e pressão de interesse.

3.2 Entalpia de Vaporização, ΔH^{vap}

A entalpia de vaporização corresponde ao calor de vaporização à pressão constante e tem valor sempre positivo, visto que uma mudança de fase do estado líquido para vapor requer fornecimento de energia. O valor da ΔH^{vap} permite avaliar a intensidade das interações atrativas existentes no líquido. Tal mudança implica em aumento significativo da distância média molecular e do grau de desordem, com conseqüente aumento da entropia do sistema (GEROLA et al., 2010).

A ΔH^{vap} pode ser determinada calculando-se a diferença entre a entalpia no estado de vapor e líquido,

$$\Delta H^{vap} = (H - H^0)^{vapor} - (H - H^0)^{liquido}, \quad (85)$$

onde H^0 é a entalpia no estado ideal. A entalpia de vaporização é utilizada como base de comparações, pois os dados referentes à entalpia no estado de referência muitas das vezes não são especificados.

A entalpia residual é relacionada a equação de estado pela equação:

$$(H - H^0) = RT(Z - 1) + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV. \quad (86)$$

Substituindo a Eq. (49) na Eq. (86), obtém-se

$$(H - H^0) = RT(Z - 1) - \left(T \frac{\partial a}{\partial T} - a \right) \left[\frac{1}{2N} \ln \left(\frac{Z + M}{Z + Q} \right) \right], \quad (87)$$

sendo Z a solução da Eq.(67) para a temperatura e pressão desejada, onde os valores de N , M e Q são dados como,

$$N = \sqrt{bc + \left(\frac{b + c}{2} \right)^2}, \quad (88)$$

$$M = \left(\frac{b + c}{2} - N \right) \frac{P}{RT}, \quad (89)$$

$$Q = \left(\frac{b + c}{2} + N \right) \frac{P}{RT}. \quad (90)$$

3.3 Entropia de Vaporização, ΔS^{vap}

A entropia de vaporização pode ser determinada pela diferença entre a entropia no estado de vapor e líquido,

$$\Delta S^{vap} = (S - S^0)^{vapor} - (S - S^0)^{liquido}. \quad (91)$$

A entropia residual é relacionada a equação de estado pela equação:

$$(S - S^0) = -R \ln \left(\frac{RT}{V} \right) - \int_{\infty}^V \left[\frac{R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV. \quad (92)$$

Substituindo a Eq. (49) na Eq. (92), obtém-se

$$(S - S^0) = -R \ln \left(\frac{P}{Z - B} \right) - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) \left[\frac{1}{2N} \ln \left(\frac{Z + M}{Z + Q} \right) \right] \quad (93)$$

sendo Z a solução da Eq.(67) para a temperatura e pressão desejada, onde os valores N , M e Q são determinados pelas Eq. (88), (89) e (90), respectivamente.

3.4 Energia Interna

A energia interna de um sistema termodinâmico não inclui qualquer energia que ele possa ter em consequência da sua posição ou do seu descolamento, por exemplo. Ela refere-se à energia das moléculas que constitui a substância do corpo, as quais estão em incessantes movimentos e possuem energia cinética de translação, rotação e vibração. A adição de trabalho (ou calor) no sistema aumenta essas atividades de origem molecular, causando um acréscimo dessa energia.

Segundo Smith, Ness e Abbott (2007), a energia interna não possui uma definição precisa sendo considerado um *simples conceito* da termodinâmica, um conceito dito *primitivo*, não podendo ser medido diretamente, com isso, valores absolutos para a energia interna são desconhecidos. Entretanto, *variações* na energia interna são suficientes para uma análise termodinâmica.

A energia interna, U , é uma função de estado, ou seja, só depende das coordenadas termodinâmicas que caracterizam o estado de equilíbrio do sistema.

Matematicamente a energia interna de vaporização, ΔU^{vap} é definida por:

$$\Delta U^{vap} = \Delta H^{vap} - RT(Z - 1) \quad (94)$$

3.5 Calores Específicos a Volume e a Pressão Constantes

Os calores específicos de um gás ideal dependem apenas da temperatura. Entretanto, para uma substância pura qualquer, além da temperatura, os calores específicos dependem do volume ou pressão específica (CENGEL; BOLES, 2002).

A capacidade calorífica a pressão constante, C_P , é uma propriedade dependente da

entalpia sendo definida como:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (95)$$

A capacidade calorífica a volume constante, C_V , é uma propriedade dependente da energia interna sendo definida como:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (96)$$

Segundo Abdollahi-Demneh et al. (2010), exigem-se restrições da temperatura para se evitar valores negativos para as capacidades caloríficas e conseqüentemente valores imaginários para a velocidade do som. Isso se deve ao fato de que temperaturas muito baixas ou próximas do ponto crítico gerarem resultados imprecisos para propriedades termodinâmicas, pois, a existência de qualquer dependência de temperatura no termo co-volume para as equações do tipo van der Waals poder gerar anomalias.

A capacidade calorífica a pressão constante também pode ser expressa em função da primeira e da segunda derivadas da expressão de uma *EOS* com relação a temperatura. Portanto, quanto mais complexa essa *EOS* maior a probabilidade de desvios no comportamento de C_P , sendo assim, foram limitadas a faixa de temperatura reduzida, $0,48 \leq T_r \leq 0,98$, para o estudo dessa propriedade termodinâmica e as faixas que extrapolam esse limite foram descartadas.

Os valores específicos C_P e C_V podem ser relacionados e determinados por:

$$C_P - C_V = - \frac{\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_V \right]^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (97)$$

onde

$$C_P = C_P^0 + T \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV - \frac{T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} - R, \quad (98)$$

sendo C_P^0 a capacidade calorífica no estado de gás ideal a pressão constante. C_P^0 é uma função da temperatura definida como

$$C_P^0 = R(a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4), \quad (99)$$

sendo que os valores para as constantes a_i , $i = 1, 2, 3, 4$, são obtidos a partir de Poling et al. (2001).

A capacidade calorífica a volume constante é determinada por

$$C_V = C_V^0 + T \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV. \quad (100)$$

Na Eq.(100), C_V^0 é a capacidade calorífica no estado de gás ideal a volume constante, dada por

$$C_V^0 = C_P^0 - R. \quad (101)$$

Neste trabalho, a Eq. (98) é calculada por

$$(C_P - C_P^0) = \left[\frac{\partial (H - H^0)}{\partial T} \right]_P. \quad (102)$$

3.6 Velocidade do Som

A velocidade do som, V_S , é uma propriedade termodinâmica com vasta aplicação na indústria do petróleo, como relatado na Introdução deste trabalho e é definida por

$$V_S = \sqrt{-\frac{C_P}{C_V} \frac{V^2}{M_w} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}, \quad (103)$$

onde M_w é o peso molecular da substância analisada.

O cálculo da velocidade do som é um dos testes que mais exigem alto desempenho de uma equação de estado, pois utiliza as capacidades caloríficas a pressão e a volume constante, que estão definidas em termos de uma derivada de segunda ordem.

3.7 Coeficiente Joule-Thomson, μ_{JT}

Quando um fluido passa por uma restrição (como um meio poroso no interior de um tubo, um tubo capilar ou uma válvula comum), a pressão diminui. A entalpia do fluido permanece aproximadamente constante durante todo o processo de estrangulamento, sua temperatura pode sofrer uma grande queda, permanecer inalterada ou até mesmo

aumentar durante o processo, (CENGEL; BOLES, 2002).

O efeito Joule-Thomson, μ_{JT} , descreve a variação da temperatura de um fluido quando ele escoar através de uma válvula ou *plug* poroso, considerando desprezível a transferência de calor com as vizinhanças. A mudança de temperatura experimentada pelo fluido durante a expansão depende não só das pressões inicial e final, mas também da maneira como a expansão é realizada, da natureza do fluido e das condições da expansão (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007). Assim:

- $\mu_{JT} < 0$, a temperatura aumenta .
- $\mu_{JT} = 0$, a temperatura permanece constante .
- $\mu_{JT} > 0$, a temperatura diminui .

O coeficiente Joule-Thomson pode ser descrito por:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H . \quad (104)$$

μ_{JT} também pode ser expresso em termos do volume, calor específico e temperatura,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right], \quad (105)$$

matematicamente $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ é equivalente a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left[\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \right].$$

3.8 Substâncias Puras Analisadas

A Tabela 1 mostra as fórmulas químicas, as propriedades críticas (T_c , P_c e Z_c) e a massa molar (M_W) das 22 substâncias puras polares e apolares analisadas neste trabalho.

- As substância polares são: água, amônia, etanol, metanol, monóxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.
- As substância apolares são: argônio, benzeno, dióxido de carbono, etano, hidrogênio, metano, neon, nitrogênio, n-butano, n-heptano, n-hexano, n-octano, n-pentano, oxigênio, propano e propileno.

As propriedades críticas e a massa molar são dados de entrada essenciais para a estimação das propriedades termodinâmicas necessárias para a avaliação do poder preditivo dos parâmetros propostos por Mota (2019). Em razão do pequeno número de substâncias analisadas, este trabalho não avaliará o poder preditivo das propriedades termodinâmicas com relação as substâncias serem polares ou apolares, mas para as substâncias puras em geral.

Tabela 1 - Propriedades físicas das substâncias puras

no.	Substância	Fórmula	T_c/K	P_c/MPa	Z_c	$M_W/gmol^{-1}$
01	água	H_2O	647,096	22,064	0,229	18,015
02	amônia	NH_3	405,65	11,28	0,242	17,031
03	argônio	Ar	150,86	4,898	0,291	39,948
04	benzeno	C_6H_6	562,05	4,895	0,268	78,112
05	dióxido de Carbono	CO_2	304,21	7,383	0,274	44,010
06	etano	C_2H_6	305,32	4,872	0,279	30,069
07	etanol	C_2H_5OH	514,0	6,137	0,241	46,068
08	hidrogênio	H_2	33,19	1,313	0,305	2,016
09	metano	CH_4	190,564	4,599	0,286	16,042
10	metanol	CH_3O	512,5	8,084	0,222	32,042
11	monóxido de carbono	CO	132,92	3,499	0,299	28,010
12	neon	Ne	44,4	2,653	0,3	20,180
13	nitrogênio	N_2	126,2	3,4	0,289	28,013
14	n-butano	C_4H_{10}	425,12	3,796	0,274	58,122
15	n-heptano	C_7H_{16}	540,2	2,74	0,261	100,202
16	n-hexano	C_6H_{14}	507,6	3,025	0,266	86,175
17	n-octano	C_8H_{18}	568,7	2,49	0,256	114,229
18	n-pentano	C_5H_{12}	469,7	3,37	0,27	72,149
19	oxigênio	O_2	154,58	5,043	0,288	31,999
20	propano	C_3H_8	369,83	4,248	0,276	44,096
21	propileno	C_3H_6	364,85	4,6	0,281	42,080
22	sulfeto de hidrogênio	H_2S	373,53	8,964	0,284	34,081

Fonte: (GREEN, 2008)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são mostrados os resultados numéricos obtidos para a predição das propriedades termodinâmicas analisadas no Capítulo 3 para as 22 substâncias puras da Tabela 1.

Os resultados foram obtidos a partir da resolução de uma equação de estado que é um modelo termodinâmico capaz de prever propriedades termodinâmicas com grande precisão. Em especial, a utilização dos parâmetros propostos por Mota (2019) para a resolução da equação de estado de Patel-Teja, Eq. (49), são apresentadas neste capítulo.

O objetivo deste capítulo é mostrar o desempenho para a predição de propriedades termodinâmicas quando utilizados os parâmetros propostos por Mota (2019) obtidos via otimização multiobjetivo aplicados a equação de estado de Patel-Teja. Para isso, realizou-se uma avaliação dos resultados obtidos quando empregados os parâmetros propostos por Patel e Teja (1982) e Forero e Velásquez (2010) para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Tal como, com resultados disponíveis na literatura, seção 4.8.

Todos os resultados foram obtidos usando o *software Wolfran* e foram comparados aos dados experimentais obtidos da literatura, GREEN (2008), em mesmas condições de pressão e temperatura, através do cálculo do desvio médio relativo percentual, Eq. (106):

$$AAD(\%) = \left(\frac{100}{n} \right) \sum_{i=1}^n \frac{|exp_i - calc_i|}{exp_i}. \quad (106)$$

onde para um determinado dado i , $calc_i$ é o valor calculado e exp_i é valor experimental para a substância analisada.

Graficamente, também foram feitas comparações a partir dos erros, *Erro*, Eq. (107):

$$Erro = exp_i - calc_i. \quad (107)$$

A Tabela 2, mostra os parâmetros ζ_c e m utilizados neste trabalho estimados por Mota (2019), Patel e Teja (1982) e Forero e Velásquez (2010), respectivamente.

Tabela 2 - Parâmetros ζ_c e m

Substância	^a V^{sat}		^a Intermediário		^a P^{sat}		^b PT		^c Forero - Velásquez	
	m	ζ_c	m	ζ_c	m	ζ_c	m	ζ_c	m	ζ_c
água	0,715466	0,271449	0,711265	0,273073	0,725052	0,276541	0,689803	0,269	0,718303	0,275
amônia	0,643602	0,283554	0,670482	0,290037	0,717267	0,301404	0,627090	0,282	-	-
argônio	0,445842	0,327645	0,423150	0,321745	0,412091	0,318630	0,450751	0,328	0,466113	0,328
benzeno	0,715263	0,313131	0,732781	0,317342	0,783301	0,328799	0,704657	0,310	0,719798	0,312
dióxido de carbono	0,718655	0,311822	0,734843	0,315224	0,738815	0,316050	0,707727	0,309	0,733560	0,310
etano	0,586064	0,323257	0,572864	0,319565	0,557225	0,315281	0,561567	0,317	0,588274	0,323
etanol	1,194339	0,293452	1,212421	0,297091	1,296152	0,312520	1,230395	0,300	1,185526	0,291
hidrogênio	0,095583	0,338338	0,082710	0,333102	0,024805	0,311188	-	-	-	-
metano	0,467387	0,327666	0,431710	0,318383	0,391338	0,306705	0,455336	0,324	0,468132	0,326
metanol	0,990041	0,275294	0,968549	0,271051	0,912304	0,260005	0,972708	0,272	0,993221	0,275
monóxido de carbono	0,536651	0,328497	0,529537	0,326515	0,516349	0,322824	0,535060	0,328	0,545619	0,329
neon	0,457527	0,338380	0,445954	0,335265	0,383972	0,318136	-	-	-	-
nitrogênio	0,520442	0,330106	0,498000	0,323889	0,468583	0,315741	0,516798	0,329	0,523263	0,328
n-butano	0,715724	0,316249	0,729584	0,319863	0,761640	0,327911	0,678389	0,309	0,717615	0,316
n-heptano	0,877071	0,304378	0,909881	0,312096	0,968219	0,325122	0,868856	0,305	0,878022	0,304
n-hexano	0,834170	0,308627	0,830381	0,308563	0,822312	0,308426	0,801605	0,305	0,81935	0,306
n-octano	0,928335	0,301211	0,961445	0,308795	1,041300	0,325869	0,918544	0,301	0,928158	0,301
n-pentano	0,773635	0,312615	0,788057	0,316285	0,799237	0,319133	0,746470	0,306	0,770322	0,311
oxigênio	0,504394	0,333630	0,480539	0,326203	0,433100	0,311599	0,487035	0,327	0,495347	0,330
propano	0,659821	0,319833	0,664551	0,321082	0,668339	0,322138	0,648049	0,317	0,657228	0,319
propileno	0,642478	0,320283	0,661030	0,325192	0,682318	0,330611	0,661305	0,324	-	-
sulfeto de hidrogênio	0,586324	0,323014	0,598357	0,325967	0,620526	0,331533	0,583165	0,320	0,576648	0,320

Fonte: ^a (MOTA, 2019); ^b (PATEL; TEJA, 1982); ^c (FORERO; VELÁSQUEZ, 2010).

4.1 Resultados - volumes de líquido e de vapor

As Tabelas 3 e 4 mostram os resultados obtidos para o volume de líquido e de vapor saturados para as substâncias puras analisadas e calculadas pelos parâmetros de Mota (2019), colunas 4, 5 e 6, Patel e Teja (1982), coluna 7, e Forero e Velásquez (2010), coluna 8.

Para o volume de líquido saturado, V^{liq} , os resultados mostrados na coluna 4 da Tabela 3 evidenciam o poder preditivo do parâmetro V^{sat} para a estimação dessa propriedade termodinâmica. Por exemplo, para a substância pura água o desvio médio relativo percentual, $AAD \%$, é igual a 1,69207%, para o parâmetro V^{sat} , resultado este com maior acurácia do que os obtidos pelos parâmetros de Patel e Teja (1982) e Forero e Velásquez (2010), respectivamente 1,93997% e 2,74364%.

As substâncias puras argônio, etano, monóxido de carbono e oxigênio foram as únicas em que os V^{liq} estimado pelos parâmetros de Forero e Velásquez (2010) foram melhores do que os estimados pelos parâmetros de Mota (2019).

A partir dos dados mostrados na Tabela 3, podemos afirmar que os parâmetros V^{sat} propostos por Mota (2019) são os que melhor predizem o volume de líquido na região de saturação.

A Figura 3 mostra os comportamentos das curvas do volume de líquido calculada e a experimental ao longo da curva de saturação, assim como, as curvas dos erros obtidas por cada parâmetro estudado, para a substância pura metano. As curvas na Figura 3, evidenciam o poder preditivo do parâmetro V^{sat} de Mota (2019) já mostrados na Tabela 3. Percebe-se ainda a tendência das curvas calculadas convergirem e reproduzirem o comportamento da curva dos dados experimentais.

Os parâmetros analisados neste trabalho não foram ajustados para a predição de propriedades termodinâmicas próximas do ponto crítico. Logo, é possível observar que as curvas do volume de líquido calculadas e as dos erros, Figura 3, apresentam um comportamento anômalo próximo a região crítica.

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para o volume de vapor saturado. Entre os resultados para o V^{vap} os alcançados pelos parâmetros propostos por Mota (2019) apresentam maior acurácia. Nota-se ainda a importância de escolher entre V^{sat} , Intermediário e P^{sat} o parâmetro que melhor se ajusta para a predição do volume de vapor saturado da substância pura de interesse.

Por exemplo, para o etanol o parâmetro P^{sat} mostra resultados mais precisos para estimação do volume de vapor saturado; 3,82511%. Por outro lado, para a substância monóxido de carbono V^{sat} é o parâmetro que apresenta resultado mais preciso; 0,717551%. Logo, para a obtenção de resultados mais acurados para o volume de vapor saturado de uma determinada substância pura é necessário a escolha do parâmetro de Mota (2019) que melhor ajusta essa propriedade termodinâmica.

Tabela 3 - AAD% Volume de líquido

Substância	n	T_r	Volume de líquido - AAD (%)				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	38	0,42 - 0,99	1,69207	2,03599	3,43207	1,93997	2,74364
amônia	21	0,48 - 0,97	1,21472	3,80785	9,5388	1,28314	-
argônio	33	0,56 - 0,99	2,37191	3,28679	4,14152	2,34448	2,34329
benzeno	17	0,55 - 0,98	1,53202	3,00804	8,09361	1,8382	1,6006
dióxido de carbono	18	0,71 - 0,99	1,57408	1,79964	2,0178	1,92691	1,90286
etano	17	0,45 - 0,99	1,78509	2,04588	2,96104	2,51293	1,78087
etanol	15	0,57 - 0,99	1,88365	3,13013	10,0116	4,3825	2,03631
hidrogênio	18	0,45 - 0,97	5,97389	7,21911	15,3688	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	2,46624	3,63584	7,99026	2,63447	2,4702
metanol	14	0,58 - 0,97	2,01506	2,81295	7,77562	2,55988	2,04882
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	2,31085	2,44033	3,01275	2,3259	2,27722
neon	20	0,56 - 0,99	2,74818	2,87106	7,31826	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	2,2276	2,93914	5,39257	2,25866	2,33073
n-butano	16	0,43 - 0,97	1,44351	2,30382	6,02911	2,95441	1,45287
n-heptano	15	0,45 - 0,98	1,4414	4,1128	10,1373	1,42673	1,49689
n-hexano	17	0,50 - 0,98	1,2556	1,25956	1,26803	1,77721	1,62832
n-octano	14	0,49 - 0,95	1,27569	4,00329	12,3227	1,27809	1,28706
n-pentano	19	0,41 - 0,99	1,36738	2,61781	3,89936	2,49792	1,39183
oxigênio	21	0,35 - 0,98	2,37823	2,53449	7,1935	2,40855	2,03435
propano	15	0,39 - 0,96	1,43651	1,5694	1,95537	1,75455	1,46687
propileno	15	0,41 - 0,99	1,42358	3,13946	5,51043	2,55169	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	1,4811	1,94648	4,37601	1,93247	1,88622

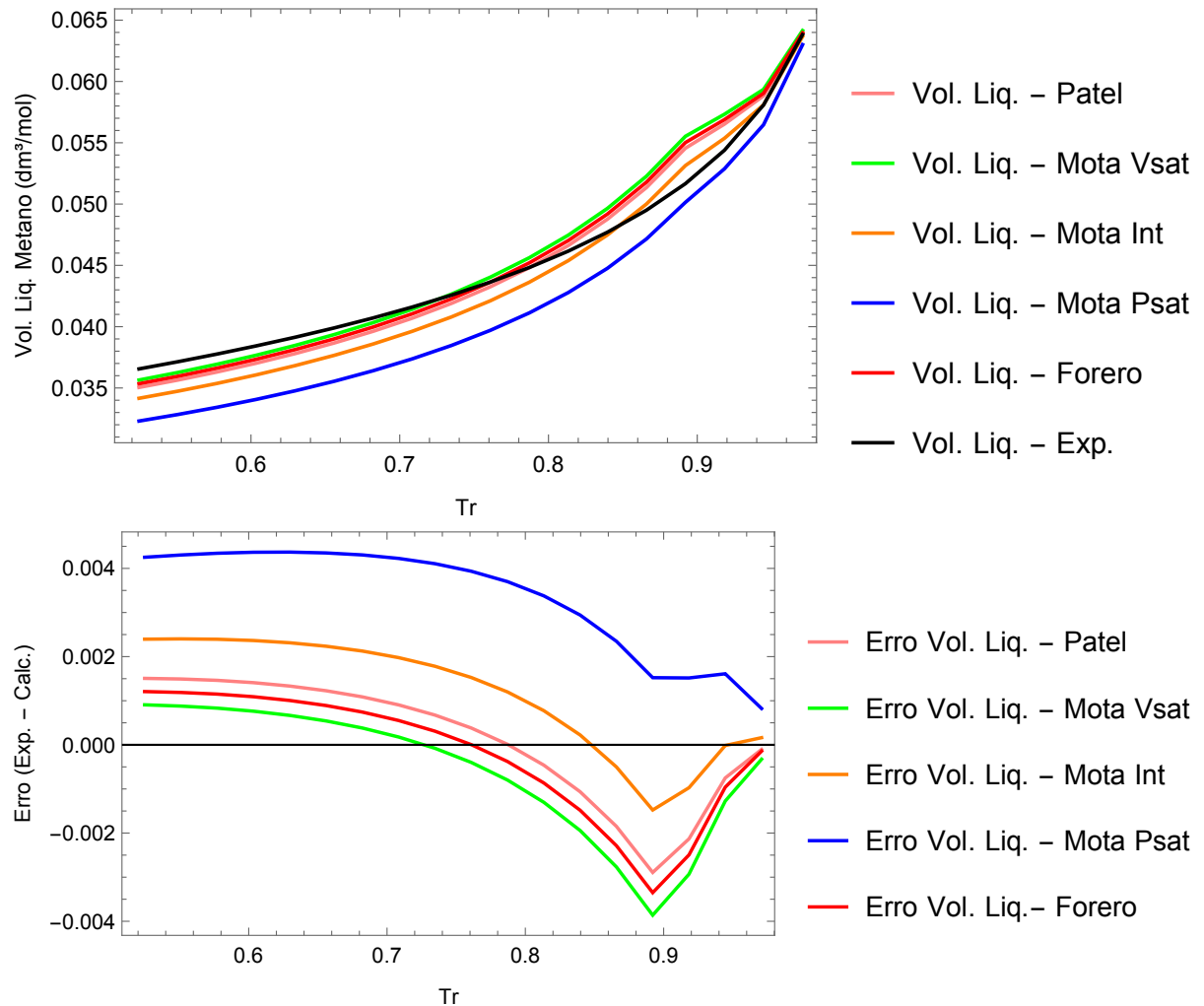
Fonte: A autora, 2019.

Tabela 4 - AAD% Volume de vapor

Substância	n	T_r	Volume de vapor - AAD (%)				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	38	0,42 - 0,99	1,77974	1,80538	1,85657	1,74634	1,8339
amônia	21	0,48 - 0,97	2,09124	2,21877	2,45525	2,07707	-
argônio	33	0,56 - 0,99	1,06573	0,933404	0,933942	1,06857	1,04071
benzeno	17	0,55 - 0,98	1,31342	1,30267	1,49848	1,37098	1,35078
dióxido de carbono	18	0,71 - 0,99	1,85568	1,91044	1,9307	1,84821	1,89766
etano	17	0,45 - 0,99	1,1922	1,14499	1,11485	1,11398	1,18798
etanol	15	0,57 - 0,99	3,88422	3,85683	3,82511	3,84513	3,9118
hidrogênio	18	0,45 - 0,97	1,36867	1,11593	0,727136	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	1,03383	0,909384	1,19036	0,962475	0,991163
metanol	14	0,58 - 0,97	4,81441	4,74905	4,57837	4,76416	4,80655
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	0,717551	0,737199	0,82904	0,718311	0,719309
neon	20	0,56 - 0,99	1,02745	0,915559	0,98527	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	0,861493	0,769591	0,923548	0,842685	0,81171
n-butano	16	0,43 - 0,97	0,872989	0,921897	1,02926	0,788664	0,866897
n-heptano	15	0,45 - 0,98	0,950469	1,05496	1,36387	0,963043	0,944546
n-hexano	17	0,50 - 0,98	1,12787	1,1276	1,12707	1,0976	1,10496
n-octano	14	0,49 - 0,95	0,704252	0,806051	1,12334	0,707549	0,702744
n-pentano	19	0,41 - 0,99	1,16338	1,2121	1,25003	1,07585	1,14233
oxigênio	21	0,35 - 0,98	0,767127	0,624222	0,760502	0,633127	0,693136
propano	15	0,39 - 0,96	0,72299	0,733923	0,743299	0,698865	0,715314
propileno	15	0,41 - 0,99	1,31331	1,4162	1,52976	1,3887	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	0,936622	1,00378	1,13126	0,886105	0,892087

Fonte: A autora, 2019.

Figura 3 - Comportamento do volume de líquido (metano).



Fonte: A autora, 2019.

De acordo com os resultados e as curvas obtidas para o volume de líquido saturado o parâmetro que melhor ajusta a pressão de vapor proposto por Mota (2019) não é indicado para o cálculo do V^{liq} .

4.2 Resultados - entalpia de vaporização

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a entalpia de vaporização calculadas utilizando os parâmetros propostos por Mota (2019), Patel e Teja (1982), Forero e Velásquez (2010).

Os resultados exibidos na Tabela 5 evidenciam que os parâmetros propostos por Forero e Velásquez (2010) geraram resultados insatisfatórios quando comparados aos obtidos utilizando-se os parâmetros de Mota (2019) e Patel e Teja (1982) para o cálculo

da entalpia de vaporização, ΔH^{vap} .

É possível observar que entre os resultados obtidos para a ΔH^{vap} , com a utilização da equação de estado de Patel e Teja (1982), os parâmetros propostos por Mota (2019) apresentaram os melhores resultados para a maioria das substâncias estudadas, Tabela 5, colunas 4, 5 e 6.

Entre os parâmetros V^{sat} e P^{sat} propostos por Mota (2019) há oposição ao preverem ΔH^{vap} para a maioria das substâncias da Tabela 5. Por exemplo, para o etanol o resultado encontrado pelo parâmetro que minimiza o V^{sat} , 1,38956%, é melhor do que o estimado pelo parâmetro que minimiza a P^{sat} , 1,84949%. Para o metano o melhor resultado estimado para a entalpia de vaporização é calculado pelo parâmetro P^{sat} , 0,984719%, e o menos preciso por V^{sat} , 1,19244%. Portanto, é possível afirmar que entre os parâmetros V^{sat} e P^{sat} existe uma oposição ao preverem ΔH^{vap} .

Para as substâncias apolares argônio, benzeno, nitrogênio e oxigênio os parâmetros *Intermediário* foram os mais eficiência para a determinação de ΔH^{vap} .

A Figura 4 descreve o comportamento das curvas de entalpia de vaporização calculadas com relação a experimental, assim como as curvas dos erros para o metano ao longo da região de saturação.

Todas as curvas calculadas tendem a reproduzir o comportamento da curva experimental para a entalpia de vaporização do metano, Figura 4. Assim, os parâmetros de Mota (2019) são os mais indicados para o cálculo desta propriedade termodinâmica, como pode ser visto pelo comportamento das curvas referentes aos erros.

Durante o estudo do comportamento da estimação da entalpia de vaporização, através de uma análise gráfica, é possível verificar uma mudança ao longo da faixa de temperatura reduzida da equação que melhor prediz essa propriedade. O parâmetro P^{vap} é o melhor no geral para essa propriedade, mas é possível ver uma alternância a partir de T_r aproximadamente igual a 0,8, para o parâmetro estimado por Forero e Velásquez (2010).

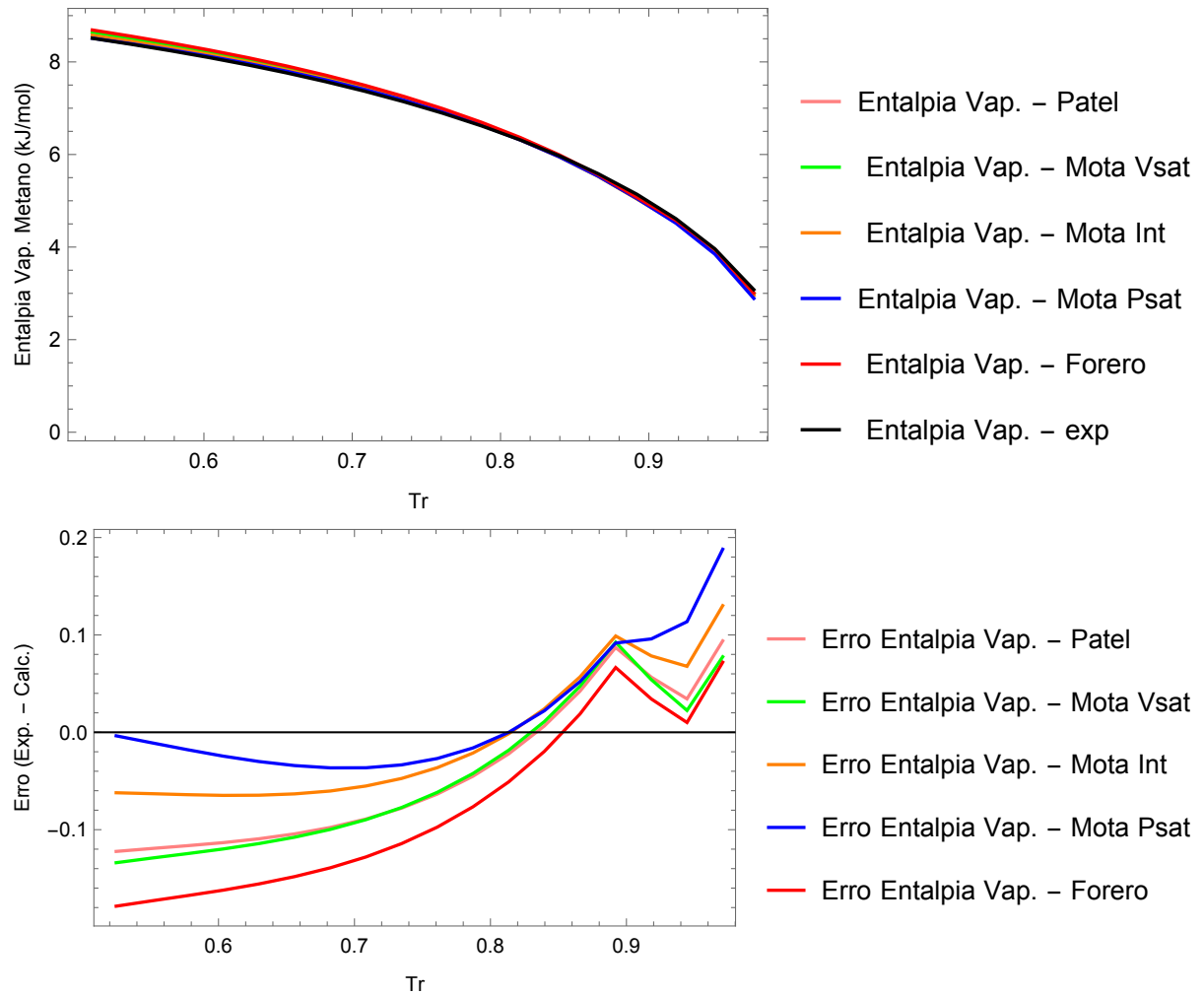
Portanto, é possível afirmar que os resultados obtidos neste trabalho para a estimação de propriedade termodinâmicas, neste caso a entalpia de vaporização, utilizando os novos parâmetros de Mota (2019), tem maior acurácia com relação aos disponíveis na literatura e aqui comparados.

Tabela 5 - AAD% Entalpia de vaporização

Substância	n	T_r	$\Delta H^{vap} - AAD$ (%)				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	38	0,42 - 0,99	2,51512	1,77036	1,82205	1,57192	1,75184
amônia	21	0,48 - 0,97	2,85336	2,89662	3,08079	2,62514	-
argônio	33	0,56 - 0,99	0,965758	0,93616	0,94456	1,09058	1,97802
benzeno	17	0,55 - 0,98	1,06763	1,03192	1,20582	1,121	1,23684
dióxido de carbono	18	0,71 - 0,99	0,990068	1,09346	1,121	0,991371	2,16147
etano	17	0,45 - 0,99	0,729729	0,75149	0,798935	0,756696	0,843367
etanol	15	0,57 - 0,99	1,38956	1,45123	1,84949	1,53412	1,39073
hidrogênio	18	0,45 - 0,97	4,60474	4,5881	4,34132	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	1,19244	1,04176	0,984719	1,20229	1,43988
metanol	14	0,58 - 0,97	6,73269	6,52536	5,93611	6,5284	7,03327
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	0,867342	0,88741	0,934965	0,875993	1,11079
neon	20	0,56 - 0,99	3,32968	3,20835	2,99317	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	0,754842	0,710643	0,754713	0,759426	1,26451
n-butano	16	0,43 - 0,97	1,05241	1,06299	1,18039	0,874294	1,17496
n-heptano	15	0,45 - 0,98	2,52299	2,49925	2,59224	2,36965	2,57371
n-hexano	17	0,50 - 0,98	1,84954	1,67678	1,39046	1,22217	1,63563
n-octano	14	0,49 - 0,95	2,05733	1,98474	2,03516	1,94606	2,07133
n-pentano	19	0,41 - 0,99	1,55495	1,49484	1,45031	1,65823	1,65024
oxigênio	21	0,35 - 0,98	0,738643	0,671357	0,834611	0,898097	0,840768
propano	15	0,39 - 0,96	0,863431	0,861727	0,853586	0,844706	0,88202
propileno	15	0,41 - 0,99	1,43443	1,3355	1,23541	1,41801	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	0,960585	1,01503	1,13229	1,27552	0,999564

Fonte: A autora, 2019.

Figura 4 - Comportamento da entalpia de vaporização (metano).



Fonte: A autora, 2019.

4.3 Resultados - entropia de vaporização

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos utilizando os parâmetros propostos por Mota (2019), Forero e Velásquez (2010) e Patel e Teja (1982) para o cálculo da entropia de vaporização, ΔS^{vap} , para as substâncias puras analisadas.

Assim como para as outras propriedades termodinâmicas estudadas (volume de líquido e de vapor saturados e entalpia de vaporização), os parâmetros propostos por Mota (2019) são os que apresentam, para a maior parte das substâncias aqui estudadas, os melhores resultados para o cálculo da ΔS^{vap} , colunas 4, 5 e 6.

Tabela 6 - AAD% Entropia de vaporização

Substância	n	T_r	$\Delta S^{vap} - AAD$ (%)				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	38	0,42 - 0,99	2,2276	1,68954	1,76544	1,46857	1,69518
amônia	21	0,48 - 0,97	2,6367	2,72338	3,01364	2,36993	-
argônio	33	0,56 - 0,99	1,03051	0,994616	0,993818	1,11906	1,82366
benzeno	17	0,55 - 0,98	1,00724	0,976846	1,16177	1,05069	1,14644
dióxido de carbono	18	0,71 - 0,99	0,9375	1,04707	1,07575	0,930704	1,93014
etano	17	0,45 - 0,99	0,773319	0,772459	0,812776	0,772824	0,860018
etanol	15	0,57 - 0,99	1,42116	1,47082	1,8027	1,51646	1,37788
hidrogênio	18	0,45 - 0,97	4,47514	4,43263	4,13142	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	1,2284	1,08763	0,999938	1,22186	1,39653
metanol	14	0,58 - 0,97	6,65749	6,43587	5,81583	6,44980	6,90153
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	0,875152	0,888781	0,925759	0,880506	1,03627
neon	20	0,56 - 0,99	3,06784	2,9431	2,69823	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	0,792698	0,73205	0,748044	0,791588	1,14383
n-butano	16	0,43 - 0,97	1,0197	1,04776	1,18866	0,791364	1,11646
n-heptano	15	0,45 - 0,98	2,39364	2,41347	2,56821	2,21385	2,44777
n-hexano	17	0,50 - 0,98	1,6867	1,55286	1,30715	1,12842	1,50453
n-octano	14	0,49 - 0,95	1,94074	1,90114	2,03635	1,81187	1,95538
n-pentano	19	0,41 - 0,99	1,49584	1,45149	1,42644	1,56287	1,57173
oxigênio	21	0,35 - 0,98	0,759592	0,684426	0,79856	0,820567	0,80859
propano	15	0,39 - 0,96	0,820033	0,827603	0,827451	0,791672	0,831975
propileno	15	0,41 - 0,99	1,36401	1,29009	1,23452	1,38883	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	0,885574	0,953114	1,09437	1,13589	0,905985

Fonte: A autora, 2019.

Os parâmetros de Patel e Teja (1982) possuem maior poder preditivo para a entropia de vaporização do que os propostos por Forero e Velásquez (2010), considerando as substâncias estudadas neste trabalho. Por exemplo, para o n-butano os desvios médios relativos percentuais são iguais a 0,791364% para Patel e Teja (1982) e 1,11646% para Forero e Velásquez (2010).

As melhores previsões para a entropia de vaporização utilizando os parâmetros V^{sat} foram obtidas para as substâncias polares monóxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, respectivamente, 0,875152% e 0,885574%.

Os desvios médios relativos percentuais para o metanol foram os mais elevados para a propriedade termodinâmica ΔS^{vap} . Para os parâmetros de Mota (2019) foram obtidos 6,65749%, 6,43587 e 5,81583%, respectivamente, para V^{sat} , *Intermediário* e P^{sat} . Para Patel e Teja (1982) foi obtido 6,44980% e para Forero e Velásquez (2010) 6,90153%.

Da mesma maneira que para entalpia de vaporização, para a estimação da entropia de vaporização é observado uma oposição ao predizer essa propriedade termodinâmica considerando os parâmetros V^{sat} e P^{sat} propostos por Mota (2019). Por exemplo, para o dióxido de carbono 0,9375% é o desvio médio relativo percentual obtido por V^{sat} e 1,07575% o obtido por P^{sat} .

Os resultados obtidos para a entropia de vaporização mostrados pela Tabela 6 evidenciam a boa previsão dessa propriedade termodinâmica. O melhor resultado para a previsão da ΔS^{vap} para o metano foi obtido quando utilizou-se o parâmetro de Mota (2019) que minimizam a P^{sat} , *AAD %* aproximadamente igual a 1,00%.

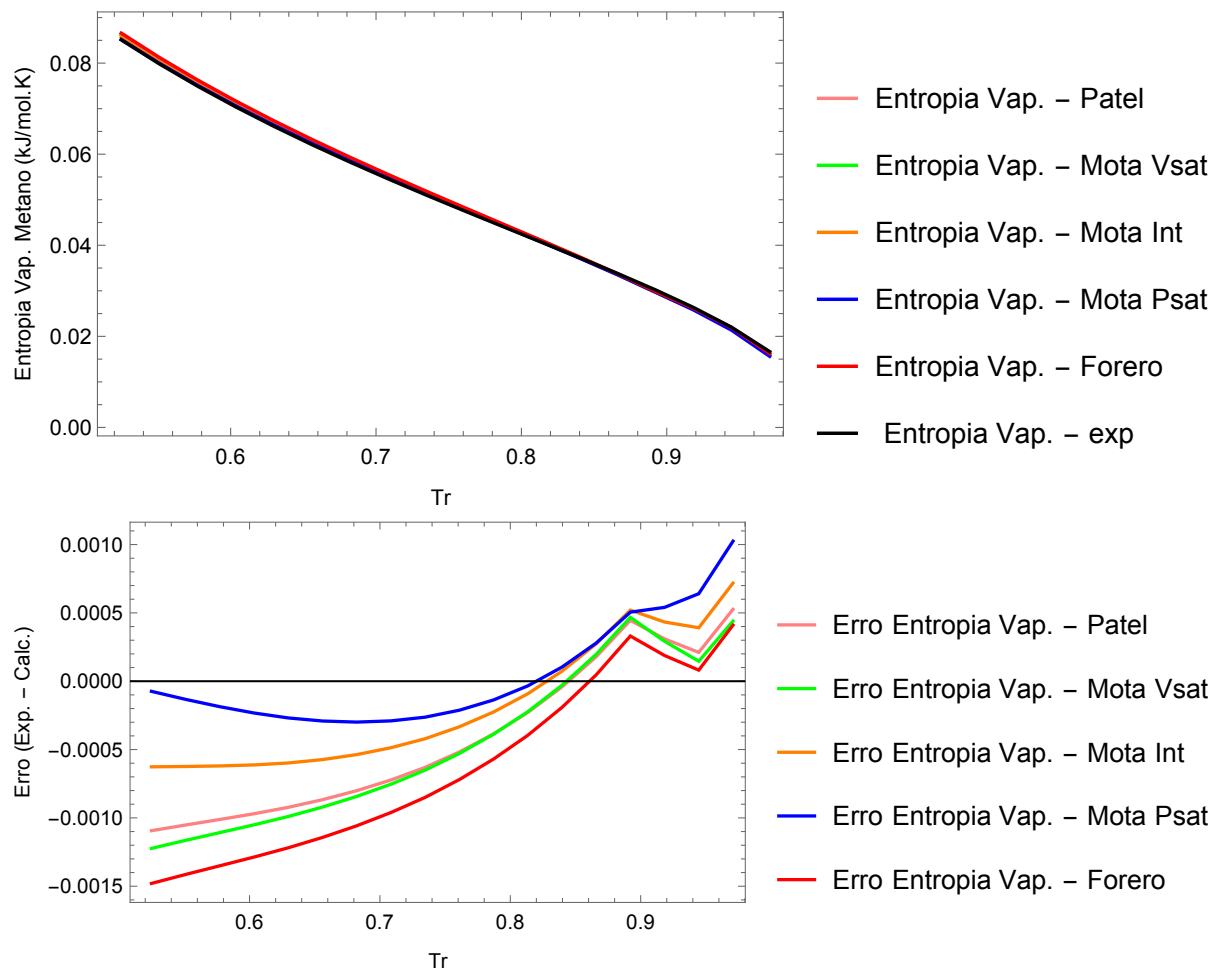
A Figura 5 mostra o comportamento das curvas da entropia de vaporização calculadas com relação a experimental, assim como as curvas dos erros para o metano ao longo da região crítica.

Todas as curvas obtidas tendem a reproduzir o comportamento da curva experimental para a entropia de vaporização do metano. Assim, novamente os parâmetros de Mota (2019) são os mais indicados para o cálculo desta propriedade termodinâmica.

É visível que os menores erros são obtidos quando utilizado os parâmetros propostos por Mota (2019). Tal como para a entalpia de vaporização, quando a temperatura reduzida aproxima-se da região crítica há uma mudança no parâmetro que melhor prediz a ΔS^{vap} . Sabe-se que os parâmetros propostos por Mota (2019) não foram ajustados para a previsão de propriedades termodinâmicas próximas a região crítica, por isso, a curva dos erros apresentam tal comportamento próximo a essa região.

Por tanto, é possível afirmar que os parâmetros P^{vap} e *Intermediário* propostos por Mota (2019) são os que possuem a maior acurácia para a estimação da entropia de vaporização para as substâncias puras analisadas.

Figura 5 - Comportamento dos desvio em relação aos dados experimentais da entropia de vaporização (metano).



Fonte: A autora, 2019.

4.4 Resultados - energia interna de vaporização

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para a energia interna de vaporização, ΔU^{vap} , calculados pelos parâmetros propostos por Mota (2019), colunas 4, 5 e 6, Forero e Velásquez (2010), coluna 7, e por Patel e Teja (1982), coluna 8.

Para as substâncias apolares argônio, nitrogênio, oxigênio e propileno, os melhores resultados para a energia interna de vaporização foram calculados quando utilizado os parâmetros *Intermediário* de Mota (2019), respectivamente, 0,842962%, 0,639847%, 0,636076% e 1,3026%.

Apesar do melhor resultado calculado para a ΔU^{vap} da substância pura etanol tenha sido obtida quando utilizado o parâmetro proposto por Forero e Velásquez (2010), 1,3788%, podemos afirmar que o resultado para essa propriedade termodinâmica quando utilizado o parâmetro V^{sat} de Mota (2019) também obteve bons resultados, 1,40491%.

A Figura 6 mostra o comportamento das curvas de energia interna de vaporização, ΔU^{vap} e dos erros entre os resultados obtidos neste trabalho e os dados experimentais para o metano para cada parâmetro analisado.

As curvas obtidas para a ΔU^{vap} do metano mostrado na Figura 6 para cada parâmetro estudado são capazes de captar e reproduzir o comportamento da curva dos dados experimentais.

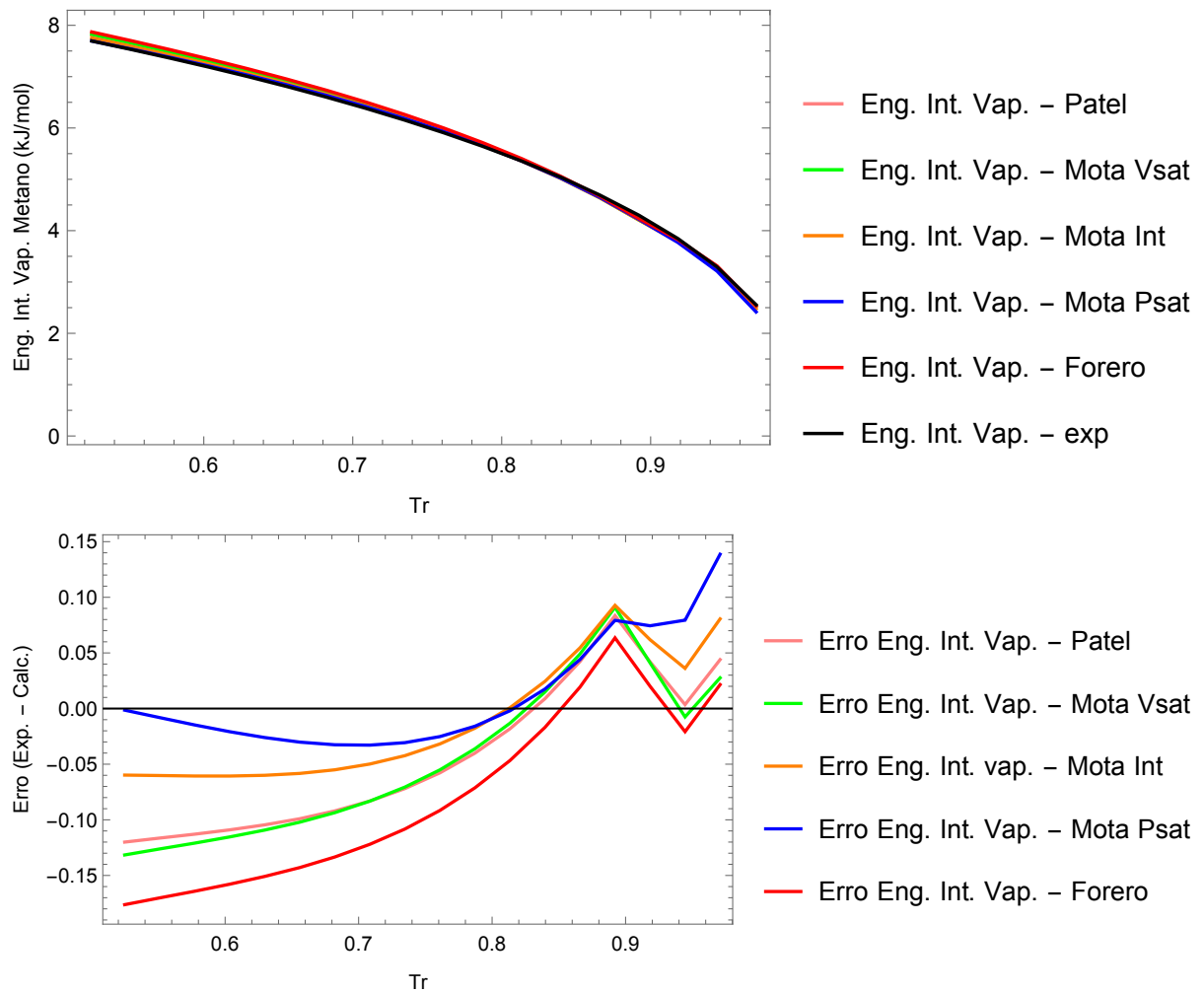
Os melhores resultados foram obtidos, curvas da Figura 6, quando utilizados os parâmetros P^{sat} e *Intermediario* de Mota (2019). No entanto, quanto mais próximo da região crítica o parâmetro proposto por Forero e Velásquez (2010) apresentam maior acurácia com relação aos demais. Novamente isso se deve ao fato dos parâmetros propostos por Mota (2019) não serem ajustados para a predição de propriedades termodinâmicas próximas a região crítica.

Tabela 7 - AAD% Energia interna de vaporização

Substância	n	T_r	$\Delta U^{vap} - AAD$ (%)				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	38	0,42 - 0,99	2,85606	2,01092	2,0946	1,74164	2,00338
amônia	21	0,48 - 0,97	3,12478	3,15283	3,31462	2,87788	-
argônio	33	0,56 - 0,99	0,934484	0,842962	0,85556	1,12577	2,25171
benzeno	17	0,55 - 0,98	1,27108	1,32844	1,58481	1,27871	1,54142
dióxido de carbono	18	0,71 - 0,99	1,19134	1,28877	1,31769	1,20424	2,52408
etano	17	0,45 - 0,99	0,692628	0,716946	0,767324	0,727948	0,834532
etanol	15	0,57 - 0,99	1,40491	1,46625	1,84033	1,52709	1,3788
hidrogênio	18	0,45 - 0,97	5,49457	5,46325	5,131	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	1,17828	0,98825	0,921535	1,16307	1,49025
metanol	14	0,58 - 0,97	7,04192	6,82239	6,19664	6,82352	7,37527
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	0,794055	0,819305	0,877091	0,803988	1,07054
neon	20	0,56 - 0,99	3,7722	3,64178	3,26274	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	0,784648	0,639847	0,688392	0,774224	1,42137
n-butano	16	0,43 - 0,97	1,24458	1,24976	1,37886	1,03773	1,38767
n-heptano	15	0,45 - 0,98	2,82467	2,79177	2,87942	2,63712	2,88676
n-hexano	17	0,50 - 0,98	2,17926	1,98452	1,65634	1,47349	1,94195
n-octano	14	0,49 - 0,95	2,3042	2,20755	2,23754	2,17331	2,32138
n-pentano	19	0,41 - 0,99	1,63237	1,55349	1,49685	1,76034	1,74474
oxigênio	21	0,35 - 0,98	0,760539	0,636076	0,806399	0,916366	0,862325
propano	15	0,39 - 0,96	1,0528	1,04924	1,03818	1,03497	1,0762
propileno	15	0,41 - 0,99	1,43095	1,3026	1,18423	1,40393	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	1,15803	1,20997	1,32821	1,53123	1,21283

Fonte: A autora, 2019.

Figura 6 - Comportamento dos desvio em relação aos dados experimentais da energia interna de vaporização (metano).



Fonte: A autora, 2019.

4.5 Resultados - capacidades caloríficas

As Tabelas 8 e 9 mostram os resultados obtidos para a capacidade calorífica a pressão constante no líquido e no vapor, respectivamente, das substâncias estudadas neste trabalho.

Nota-se que os melhores resultados para o cálculo da capacidade calorífica a pressão constante no líquido, C_P^{liq} , foram obtidos quando utilizados os parâmetros propostos por Patel e Teja (1982) e por Mota (2019), que minimizam a P^{sat} .

Tabela 8 - AAD% Capacidade calorífica a pressão constante do líquido

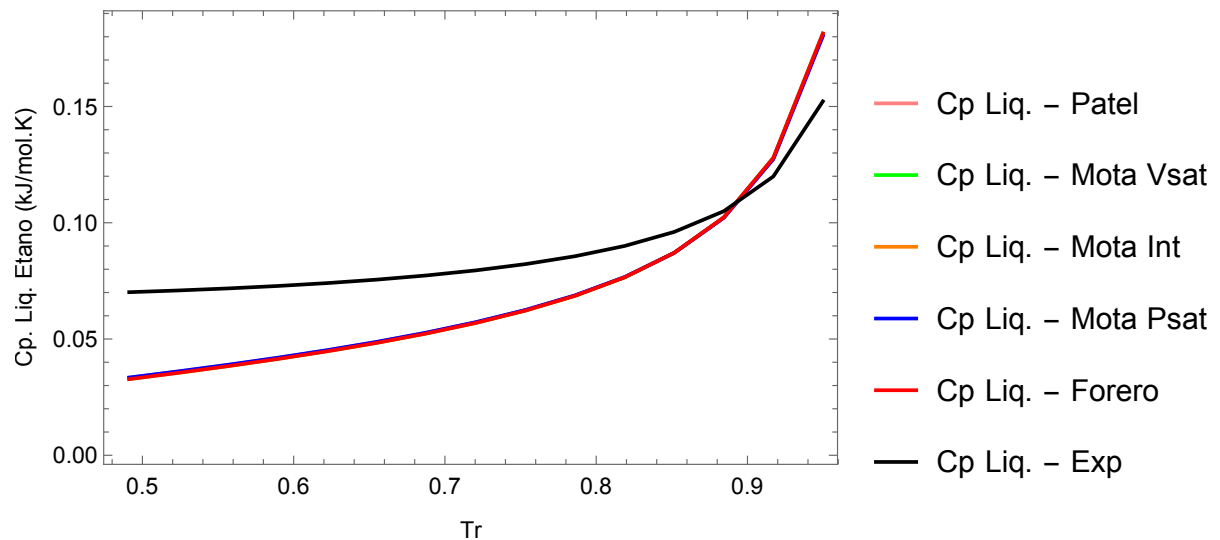
Substância	n	T_r	$C_P^{liq} - AAD$ (%)				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	30	0,52 - 0,98	37,3197	37,1965	37,4505	36,7806	37,3236
amônia	21	0,48 - 0,97	38,5279	39,049	39,9556	38,1731	-
argônio	32	0,56 - 0,98	24,8354	24,4311	24,2303	24,9027	25,0973
benzeno	17	0,55 - 0,98	20,6348	20,7822	21,2125	20,5463	20,6759
dióxido de carbono	17	0,71 - 0,97	26,5445	26,6883	26,7257	26,4511	26,6077
etano	15	0,49 - 0,95	28,3736	28,1664	27,9212	27,9899	28,4085
etanol	14	0,57 - 0,96	41,2584	41,4626	42,4538	41,6886	41,1802
hidrogênio	17	0,48 - 0,97	51,6997	51,9209	52,7436	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	22,5055	21,906	21,2202	22,2937	22,4918
metanol	13	0,61 - 0,97	34,0048	33,6775	32,8226	33,7375	34,0776
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	27,3427	27,2303	27,0226	27,3168	27,4581
neon	19	0,56 - 0,97	19,4374	19,1971	17,9196	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	28,5203	28,1122	27,5815	28,4529	28,5451
n-butano	14	0,50 - 0,97	22,0429	22,1819	22,5047	21,6595	22,0655
n-heptano	14	0,49 - 0,98	18,8006	19,0272	19,4359	18,7202	18,8129
n-hexano	17	0,50 - 0,98	19,245	19,2113	19,1401	18,9805	19,1302
n-octano	14	0,49 - 0,95	18,472	18,659	19,1217	18,3967	18,4727
n-pentano	15	0,51 - 0,96	20,3718	20,4915	20,584	20,1442	20,3497
oxigênio	16	0,48 - 0,98	27,8911	27,4242	26,5018	27,5377	27,7053
propano	12	0,51 - 0,96	25,4654	25,358	25,4178	25,2086	25,3258
propileno	12	0,49 - 0,95	27,9463	28,183	28,4803	28,1963	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	32,2742	32,4821	32,8666	32,2203	32,1072

Fonte: A autora, 2019.

Os resultados obtidos, $AAD(\%)$, por cada parâmetro estudado neste trabalho para as substâncias analisadas são análogos. Por exemplo, o parâmetro P^{sat} de Mota (2019) é o que melhor prediz C_P^{liq} para o monóxido de carbono, $AAD(\%) = 27,0226\%$. No entanto, os resultados obtidos pelos demais parâmetros também se encontram nesta faixa de desvio médio relativo percentual, Tabela 8.

As curvas para C_P^{liq} calculadas e experimental para o etano são mostradas pela Figura (7).

Figura 7 - Capacidade calorífica a pressão constante (etano - líquido).



Fonte: A autora, 2019.

As curvas obtidas para C_P^{liq} , Figura 7, mostram que os desvios entre os dados estimados e o experimental são elevados, no entanto, elas tendem a reproduzir o comportamento da curva experimental. É salientado ainda que as curvas obtidas pelos parâmetros de Mota (2019), Forero e Velásquez (2010) e Patel e Teja (1982) são praticamente coincidentes.

Os melhores resultados para C_P^{vap} são alcançados quando utilizados os parâmetros propostos por Mota (2019), no qual P^{sat} destacou-se sobre os demais, coluna 6 da Tabela 9.

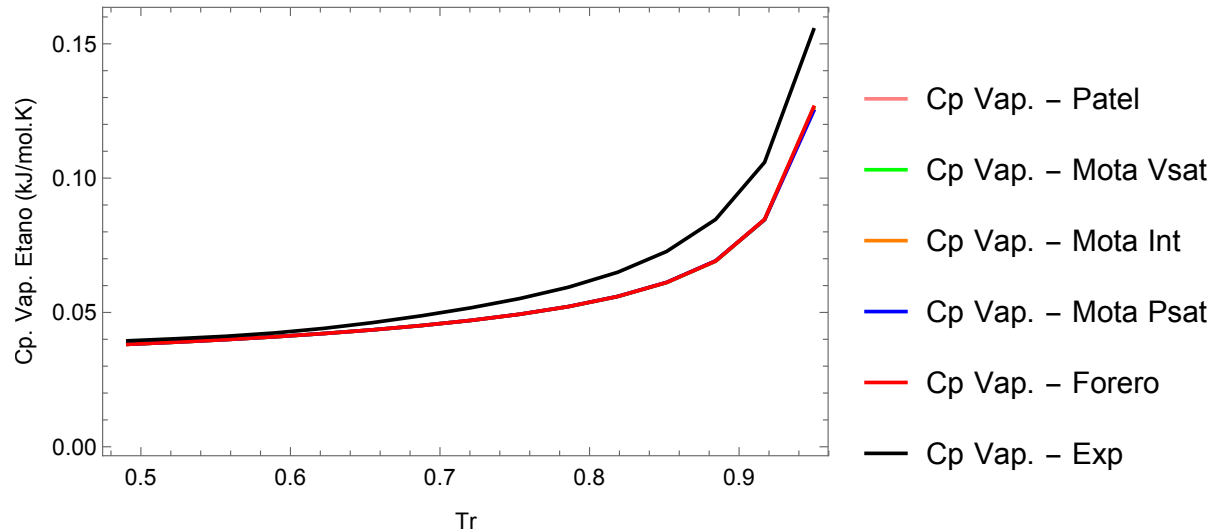
Tabela 9 - AAD% Capacidade calorífica a pressão constante do vapor

Substância	n	T_r	$C_P^{vap} - AAD$ (%)				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	30	0,52 - 0,98	31,2428	31,3569	31,3256	31,4564	31,347
amônia	21	0,48 - 0,97	24,2337	24,1674	24,0593	24,3775	-
argônio	32	0,56 - 0,98	15,4304	15,6093	15,6747	15,3037	14,7922
benzeno	17	0,55 - 0,98	6,21101	6,10293	5,75077	6,25563	6,1071
dióxido de carbono	17	0,71 - 0,97	20,0698	19,9319	19,8973	20,1137	19,4646
etano	15	0,49 - 0,95	9,97151	9,97571	9,98609	10,008	9,92957
etanol	14	0,57 - 0,96	15,862	15,8456	15,7285	15,8061	15,8475
hidrogênio	17	0,48 - 0,97	10,2973	10,3436	10,6538	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	12,8453	13,1039	13,3173	12,8951	12,7073
metanol	13	0,61 - 0,97	67,6518	67,7028	67,8379	67,696	67,6222
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	10,7114	10,7557	10,8363	10,7171	10,499
neon	19	0,56 - 0,97	20,154	20,2324	20,6238	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	10,646	10,7553	10,9004	10,6567	10,4221
n-butano	14	0,50 - 0,97	5,68073	5,65201	5,57688	5,83306	5,65431
n-heptano	14	0,49 - 0,98	4,29237	4,20663	4,03608	4,36054	4,27867
n-hexano	17	0,50 - 0,98	4,34265	4,37649	4,44766	4,55682	4,41885
n-octano	14	0,49 - 0,95	3,506	3,49835	3,46959	3,53161	3,50408
n-pentano	15	0,51 - 0,96	5,10935	5,0973	5,08825	5,13964	5,09462
oxigênio	16	0,48 - 0,98	11,7688	11,8515	12,0305	11,7436	11,7435
propano	12	0,51 - 0,96	7,00706	7,02373	7,01319	7,06131	7,02351
propileno	12	0,49 - 0,95	6,6806	6,67286	6,65724	6,62282	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	12,0381	11,9787	11,878	11,9106	12,0455

Fonte: A autora, 2019.

Os desvios médios relativos percentuais para as C_P^{vap} mais elevados foram atingidos para as substâncias polares água e metanol, respectivamente, 31,2428% obtido pelo parâmetro V^{sat} proposto por Mota (2019) e 67,6222% obtido pelo parâmetro proposto por Forero e Velásquez (2010). As curvas referentes a C_P^{vap} experimental e calculadas para o etano podem ser observadas na Figura 8.

Figura 8 - Capacidade calorífica a pressão constante (etano - vapor).



Fonte: A autora, 2019.

As curvas obtidas para C_P^{vap} , Figura 8, mostram que elas tendem a reproduzir o comportamento da curva experimental. No entanto, de acordo que a temperatura aproxima-se da região crítica há um distanciamento entre essas curvas e os desvios médios relativos percentuais aumentam.

Para a predição de C_P é necessário as derivadas de primeira e segunda ordem da equação de estado de Patel e Teja (1982), Eq. (49), com relação a temperatura, portanto, quanto mais complexa for a equação de estado estudada maior a probabilidade de anomalias no comportamento desta propriedade termodinâmica.

As Tabelas 10 e 11 mostram os resultados obtidos para a capacidade calorífica a volume constante no líquido e no vapor para as substâncias puras da Tabela 1.

Tabela 10 - AAD% Capacidade calorífica a volume constante para o líquido

Substância	n	T_r	$C_V^{liq} - AAD (\%)$				Forero - Velásquez
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	
água	30	0,52 - 0,98	85,5882	85,1701	85,7095	84,2047	85,431
amônia	21	0,48 - 0,97	76,6637	78,0269	80,3694	75,5752	-
argônio	32	0,56 - 0,98	74,5275	72,4718	71,4958	75,0841	76,9829
benzeno	17	0,55 - 0,98	24,7077	25,0269	25,9696	24,537	24,8809
dióxido de carbono	17	0,71 - 0,97	69,5964	70,3836	70,5776	69,1172	70,8376
etano	15	0,49 - 0,95	48,5285	47,943	47,2384	47,3913	48,7003
etanol	14	0,57 - 0,96	74,862	75,2745	77,2923	75,7491	74,7227
hidrogênio	17	0,48 - 0,97	24,371	25,7737	32,1691	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	49,3873	47,3266	45,0686	48,7335	49,5802
metanol	13	0,61 - 0,97	84,0097	83,3115	81,4663	83,4339	84,2078
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	60,0129	59,5855	58,7926	59,9227	60,7534
neon	19	0,56 - 0,97	72,1559	71,0174	64,9459	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	61,7954	60,3652	58,4787	61,5735	62,272
n-butano	14	0,50 - 0,97	27,0412	27,3355	28,0265	26,1234	27,1183
n-heptano	14	0,49 - 0,98	19,7842	20,1798	20,8979	19,5976	19,8165
n-hexano	17	0,50 - 0,98	20,9379	20,8528	20,6724	20,3247	20,6942
n-octano	14	0,49 - 0,95	19,2314	19,5823	20,4546	19,0606	19,2351
n-pentano	15	0,51 - 0,96	23,4884	23,7285	23,9135	23,0203	23,4661
oxigênio	16	0,48 - 0,98	59,8347	58,3517	55,3452	58,8767	59,3545
propano	12	0,51 - 0,96	36,3767	36,1239	36,2664	35,7512	36,0552
propileno	12	0,49 - 0,95	42,0924	42,7322	43,4772	42,8347	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	65,3122	65,9558	67,1257	65,3539	64,8533

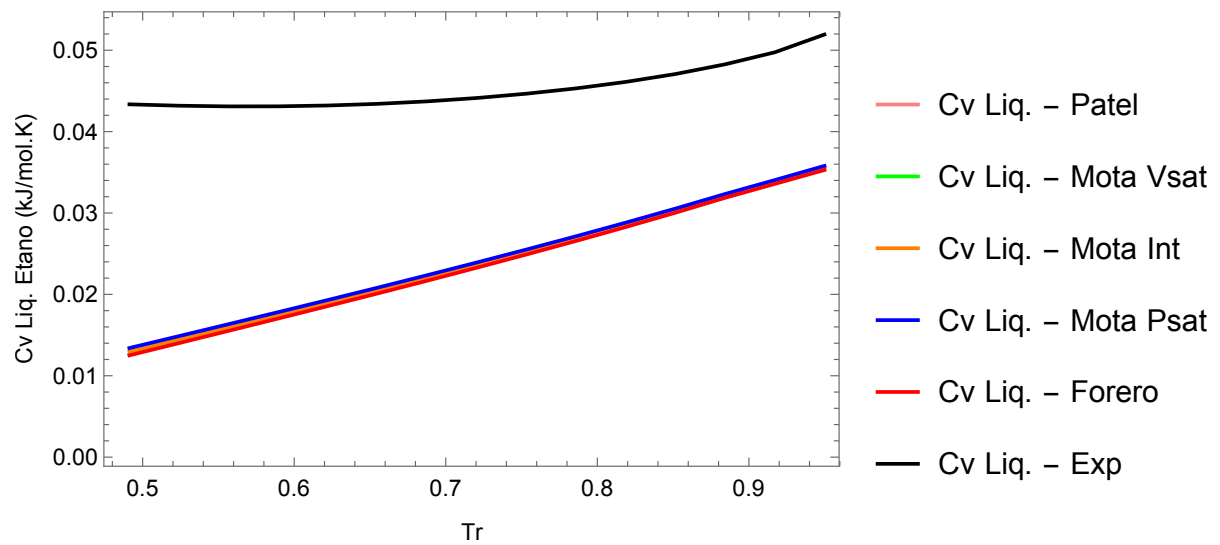
Fonte: A autora, 2019.

Os parâmetros P^{sat} de Mota (2019) e os de Patel e Teja (1982) apresentam os melhores resultados para a estimação de C_V^{liq} . Contudo, assim como para o cálculo de C_P é necessário a utilização de derivadas de primeira e segunda ordem da Eq. (49) com relação a temperatura, propiciando o acúmulo de erros adquiridos da resolução dessas derivadas, logo os $AAD\%$ mostrados na Tabela 10 apresentam valores elevados.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 10 para os parâmetros de Mota (2019), colunas 4, 5 e 6, percebe-se que estes são equivalentes aos resultados obtidos quando utilizados os parâmetros de Patel e Teja (1982) e Forero e Velásquez (2010), colunas 7 e 8, respectivamente. A substância pura apolar n-octano obteve o melhor resultado entre as demais substâncias estudadas para a predição da capacidade calorífica a volume constante no líquido.

A Figura 9, mostra as curvas comportamentais para a C_V^{liq} experimental e as calculadas empregando os parâmetros estudados para a substância pura etano, considerando a mesma faixa de temperatura e o número de dados da Tabela 10.

Figura 9 - Capacidade calorífica a volume constante (etano - líquido).



Fonte: A autora, 2019.

Com base nas curvas mostradas acima é possível afirmar que estas apresentam desvios elevados apesar de tenderem para a experimental da substância pura etano.

A Tabela 11 a seguir mostra os resultados obtidos para a capacidade calorífica a volume constante no vapor para cada parâmetro estudado neste trabalho. Os parâmetros que apresentaram os melhores resultados para C_V^{vap} , foram P^{sat} proposto por Mota (2019), coluna 6, e por Patel e Teja (1982), coluna 7 da Tabela 11.

Tabela 11 - AAD% Capacidade calorífica a volume constante para o vapor

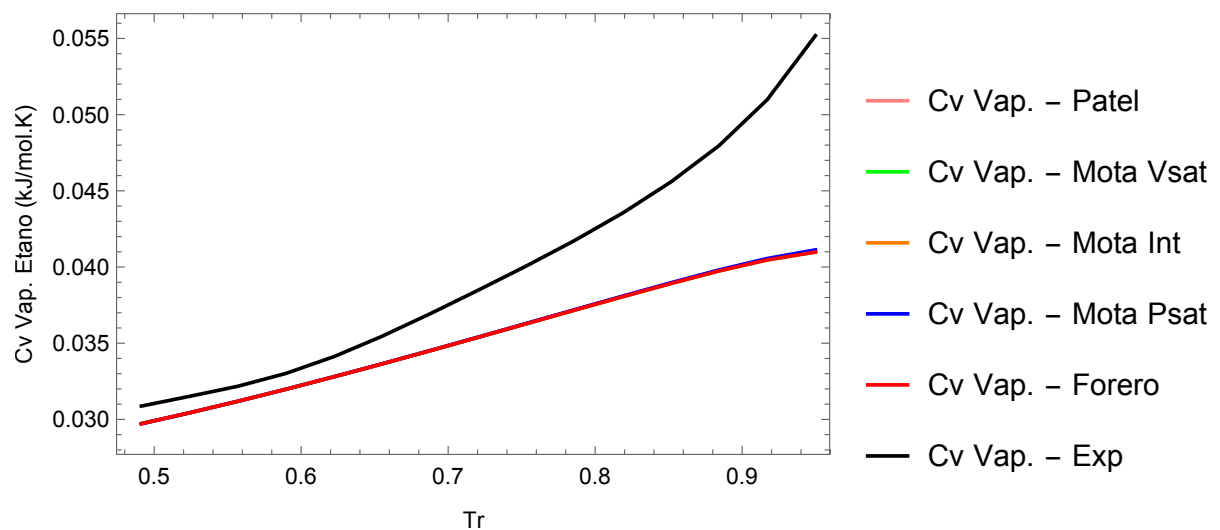
Substância	n	T_r	$C_V^{vap} - AAD$ (%)				Forero - Velásquez
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	
água	30	0,52 - 0,98	32,0563	32,0362	32,0689	31,9805	32,0523
amônia	21	0,48 - 0,97	24,647	24,7094	24,8177	24,6004	-
argônio	32	0,56 - 0,98	23,3007	23,1238	23,0395	23,3466	23,5009
benzeno	17	0,55 - 0,98	5,101	5,12056	5,17833	5,09008	5,10958
dióxido de carbono	17	0,71 - 0,97	25,5263	25,6156	25,6377	25,4705	25,652
etano	15	0,49 - 0,95	9,87489	9,8467	9,81291	9,82066	9,88245
etanol	14	0,57 - 0,96	16,9923	17,0142	17,1196	17,0383	16,9839
hidrogênio	17	0,48 - 0,97	16,0323	16,0906	16,3592	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	15,735	15,5859	15,4225	15,6868	15,7463
metanol	13	0,61 - 0,97	66,0722	66,0444	65,9719	66,0495	66,0786
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	15,1378	15,1044	15,0426	15,1306	15,1913
neon	19	0,56 - 0,97	30,445	30,3534	29,8672	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	14,1975	14,096	13,9629	14,1816	14,2261
n-butano	14	0,50 - 0,97	4,63829	4,65248	4,68574	4,59611	4,64145
n-heptano	14	0,49 - 0,98	3,04045	3,05806	3,0901	3,03374	3,04151
n-hexano	17	0,50 - 0,98	3,49924	3,49572	3,48827	3,4726	3,48812
n-octano	14	0,49 - 0,95	2,42162	2,43303	2,46123	2,41669	2,42169
n-pentano	15	0,51 - 0,96	3,92845	3,93877	3,94674	3,90858	3,9271
oxigênio	16	0,48 - 0,98	15,4221	15,3213	15,1195	15,3547	15,3879
propano	12	0,51 - 0,96	6,42257	6,40957	6,41686	6,39076	6,40592
propileno	12	0,49 - 0,95	5,96761	5,99614	6,0293	5,9989	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	14,2586	14,301	14,3785	14,258	14,2275

Fonte: A autora, 2019.

Os desvios médios relativos percentuais mostrados na Tabela 11 apresentam bons resultados para a maioria das substâncias puras estudadas. Com destaque para o n-heptano, n-hexano, n-octano e n-pentano que apresentaram os resultados mais significativos entre os demais estimados.

A Figura 10 a seguir mostra as curvas calculadas e a experimental para a capacidade calorífica a volume constante no vapor para o etano. Com a elevação das temperaturas reduzidas é possível perceber que os desvios entre as curvas calculadas e a experimental tende a aumentar, ou seja, os parâmetros não são bons para a estimação dessa propriedade termodinâmica próximas a região crítica.

Figura 10 - Capacidade calorífica a volume constante (etano - vapor).

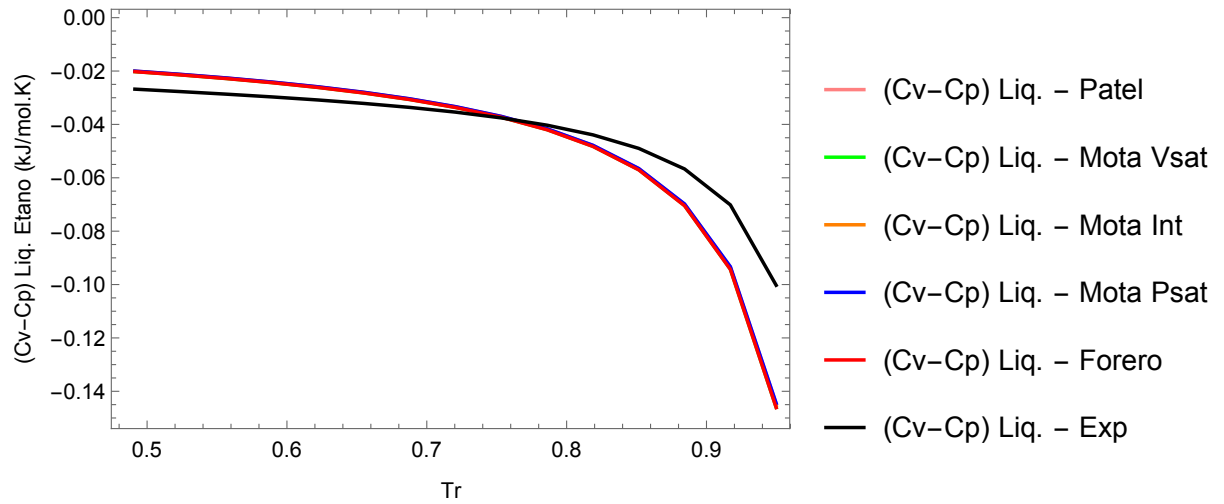


Fonte: A autora, 2019.

As Figuras 11 e 12 mostram as curvas referentes a diferenças entre C_V e C_P no líquido e no vapor para a substância pura etano.

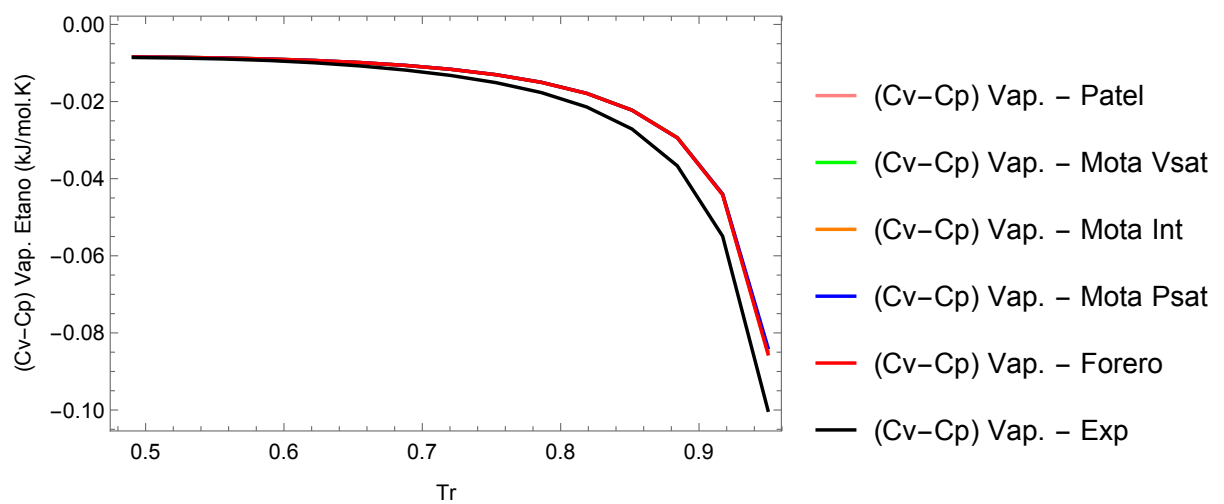
As curvas obtidas pelas Figuras 11 e 12 mostram que as diferenças entre C_V e C_P , ($C_V - C_P$), tendem a reproduzir o comportamento da curva experimental, mesmo com o fato das curvas estimadas para C_V não convergirem. Novamente é constatado que a medida que a temperatura aproxima-se da temperatura crítica os desvios entre essas diferenças também tende a aumentar.

Figura 11 - Diferença $C_V - C_P$ (etano - líquido).



Fonte: A autora, 2019.

Figura 12 - Diferença $C_V - C_P$ (etano - vapor).



Fonte: A autora, 2019.

4.6 Resultados - velocidade do som

Na Seção 3.5, as condições para a predição das capacidades caloríficas a pressão e a volume constantes foram definidas, ou seja, faixas de temperatura que extrapolam as estipuladas por Abdollahi-Demneh et al. (2010) foram desconsideradas. Assim, para o cálculo da velocidade do som, V_S , que é uma propriedade termodinâmica dependente das capacidades caloríficas, C_P e C_V , essas faixas de temperatura definidas por Abdollahi-Demneh et al. (2010) serão novamente consideradas.

As Tabelas 12 e 13 mostram os resultados obtidos para a velocidade do som no líquido e no vapor para as substâncias puras estudadas neste trabalho quando calculadas utilizando os parâmetros estimados por Mota (2019), Patel e Teja (1982) e Forero e Velásquez (2010).

Os resultados mostrados nas colunas 4, 5 e 6 da Tabela 12, para a velocidade do som no líquido, calculados pelos novos parâmetros propostos por Mota (2019) apresentaram resultados significativos para as substâncias analisadas. Portanto, podemos afirmar que esses novos parâmetros quando comparados aos demais predizem a V_S^{liq} com maior precisão.

Para a substância pura metano, os resultados calculados empregando os parâmetros *Intermediário*, 5, 31121%, e P^{sat} , 5, 15045%, propostos por Mota (2019), colunas 5 e 6 da Tabela 12, tem maior acurácia do que os calculados pelos demais parâmetros de Patel e Teja (1982), 5, 82032%, e Forero e Velásquez (2010), 6, 52312%.

A Figura 13 mostra as curvas calculadas e a experimental para a velocidade do som no líquido, assim como as curvas referentes aos erros obtidas para a substância pura etano.

As curvas que representam os erros, Figura 13, obtidas pelas diferenças entre a velocidade do som no líquido experimental e as calculadas, evidenciam com sutileza que a obtida quando considerado o parâmetro P^{sat} , de Mota (2019), apresenta o pior desempenho quando comparada as demais. Contudo, salienta-se que todas as curvas calculadas pelos parâmetros estudados tem o mesmo comportamento, sendo praticamente coincidentes.

Os melhores resultados para a predição da velocidade do som no vapor, V_S^{vap} , foram alcançados quando considerados os novos parâmetros propostos por Mota (2019), colunas 4, 5 e 6 da Tabela 13. Entre esses parâmetros P^{sat} destacou-se com relação a V^{sat} e ao *Intermediário*.

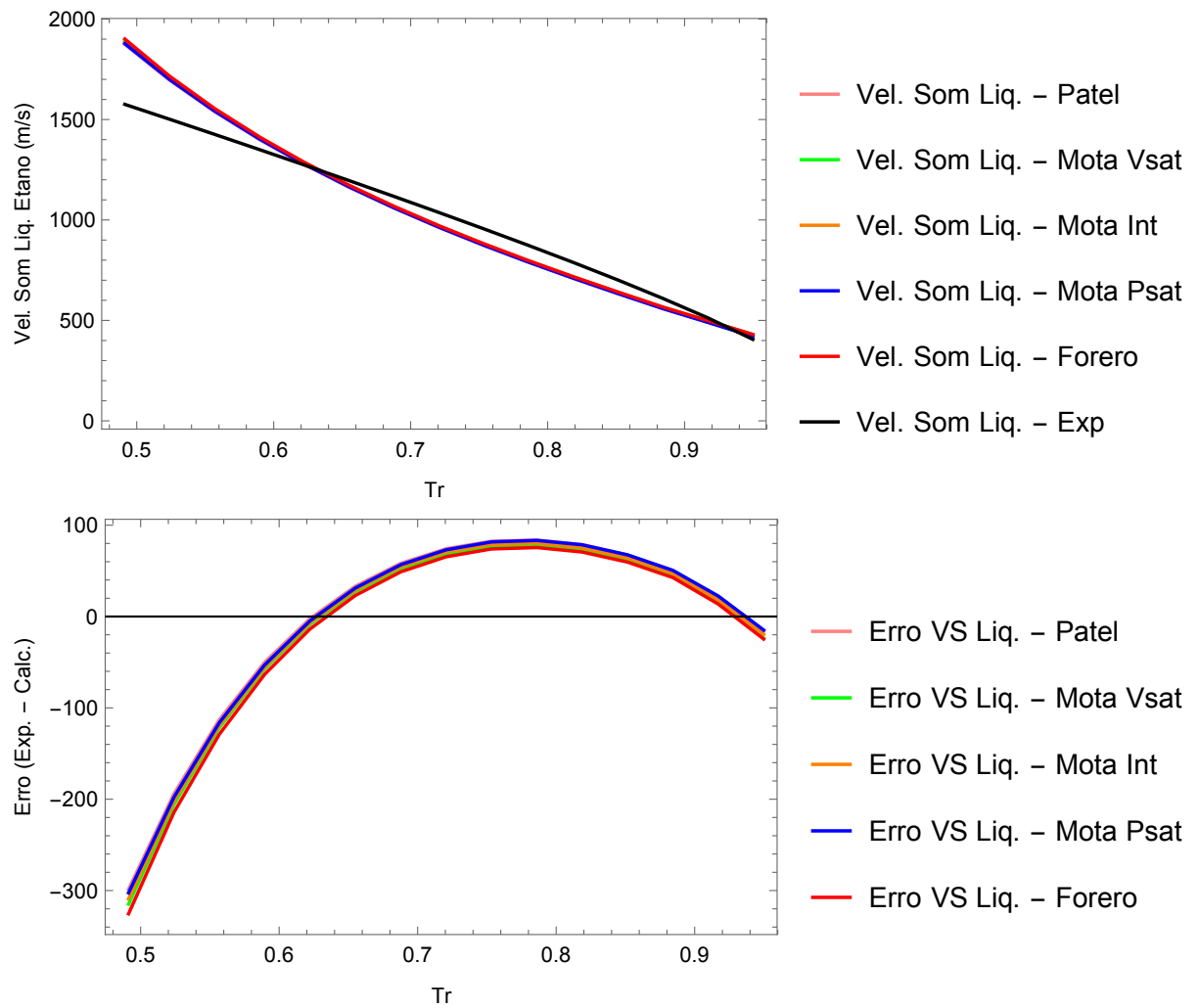
A Figura 14 mostra o comportamento das curvas calculadas e a experimental ao longo da região de saturação para o etano. Assim como as curvas referentes aos erros obtidas para os parâmetros de Mota (2019), Forero e Velásquez (2010) e Patel e Teja (1982).

Tabela 12 - AAD% Velocidade do som para o líquido

Substância	n	T_r	$V_S^{liq} - AAD (\%)$				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	Forero - Velásquez	
água	30	0,52 - 0,98	308,027	243,731	677,283	204,92	267,811
amônia	21	0,48 - 0,97	88,3259	97,6593	131,634	80,8363	-
argônio	32	0,56 - 0,98	52,05	44,5855	41,5648	54,6688	65,2864
benzeno	17	0,55 - 0,98	13,9587	14,0189	14,0158	13,7859	13,4689
dióxido de carbono	17	0,71 - 0,97	30,1195	32,248	32,7894	28,9885	34,68
etano	15	0,49 - 0,95	7,44273	7,49847	7,56937	7,53373	7,46123
etanol	14	0,57 - 0,96	83,0964	84,6376	97,4744	87,2574	83,1847
hidrogênio	17	0,48 - 0,97	6,43051	6,89964	9,08214	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	6,09959	5,31121	5,15045	5,82032	6,52312
metanol	13	0,61 - 0,97	252,218	212,599	175,657	216,919	281,485
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	15,8423	15,2523	14,1942	15,7314	17,4374
neon	19	0,56 - 0,97	51,6319	47,6792	31,7191	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	17,5253	15,4907	13,0334	17,228	19,1175
n-butano	14	0,50 - 0,97	14,2504	14,3008	14,3203	14,7323	14,0695
n-heptano	14	0,49 - 0,98	14,7609	15,3885	16,2575	15,2699	14,6208
n-hexano	17	0,50 - 0,98	14,5167	14,7004	15,0911	15,3067	14,6215
n-octano	14	0,49 - 0,95	13,71	14,1909	15,0827	14,0534	13,6711
n-pentano	15	0,51 - 0,96	16,4389	16,5658	16,6603	16,2582	16,2131
oxigênio	16	0,48 - 0,98	16,0071	14,293	11,1948	15,2686	15,6895
propano	12	0,51 - 0,96	10,3957	10,3775	10,3823	10,4137	10,3481
propileno	12	0,49 - 0,95	7,85763	7,61201	7,47503	7,54125	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	29,3453	30,5325	32,7858	30,2562	28,7662

Fonte: A autora, 2019.

Figura 13 - Velocidade do som (etano - líquido).



Fonte: A autora, 2019.

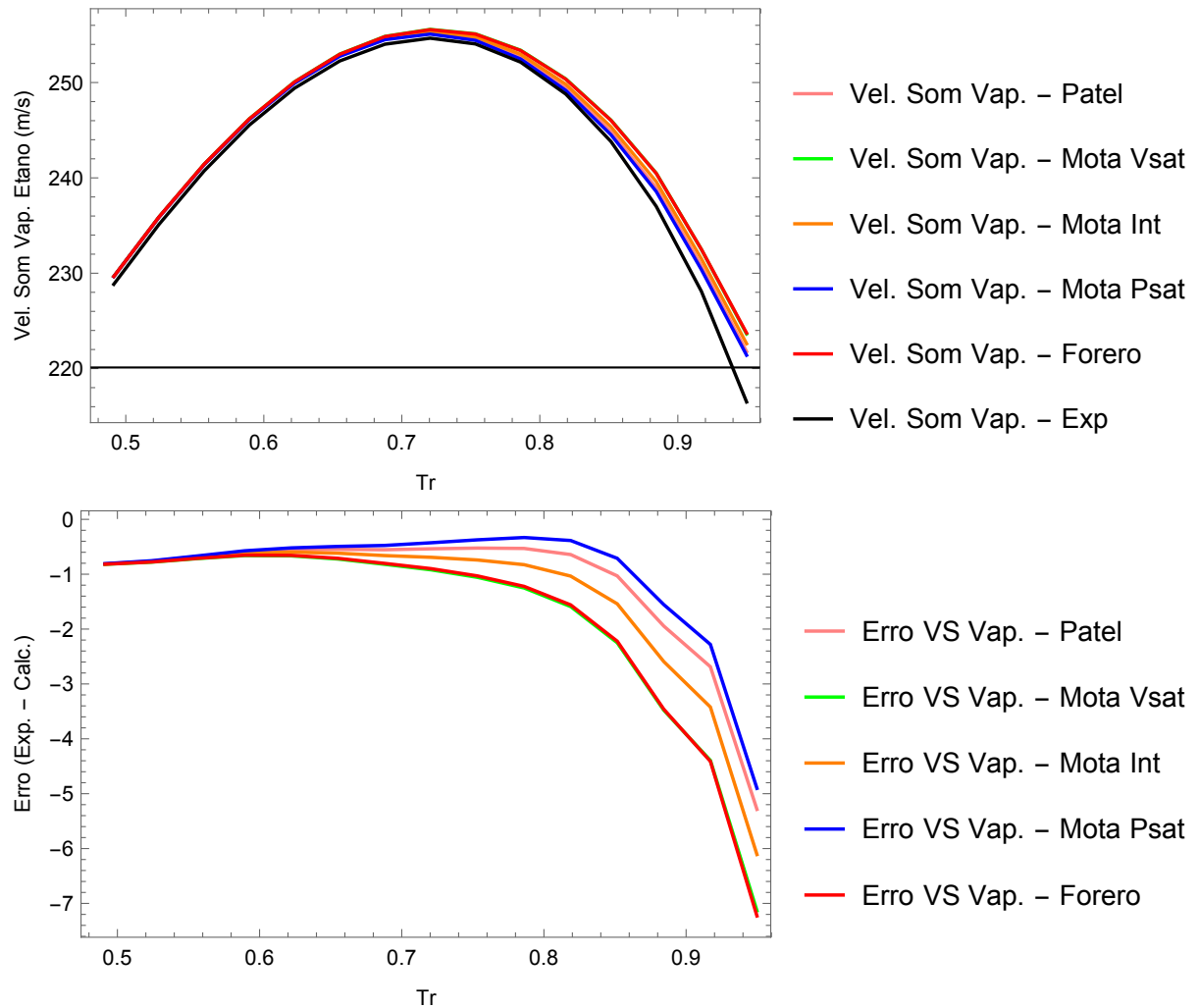
Tabela 13 - AAD% Velocidade do som para o vapor

Substância	n	T_r	$V_S^{vap} - AAD (\%)$				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	30	0,52 - 0,98	4,22095	4,21729	4,40519	3,95165	4,31636
amônia	21	0,48 - 0,97	3,11059	3,41963	3,95676	2,97365	-
argônio	32	0,56 - 0,98	7,45759	6,90684	6,63429	7,56065	7,8675
benzeno	17	0,55 - 0,98	0,626982	0,540726	0,644439	0,734249	0,666113
dióxido de carbono	17	0,71 - 0,97	4,79936	5,1209	5,19953	4,56526	4,93872
etano	15	0,49 - 0,95	0,776963	0,621352	0,439208	0,507083	0,774903
etanol	14	0,57 - 0,96	1,47093	1,39104	1,05976	1,32135	1,52902
hidrogênio	17	0,48 - 0,97	5,74422	6,05471	7,40606	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	2,88873	2,28999	1,57373	2,67071	284602
metanol	13	0,61 - 0,97	6,49873	6,26821	5,6657	6,31629	6,50818
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	3,63766	3,52311	3,31336	3,61115	3,7493
neon	19	0,56 - 0,97	8,97164	8,69271	7,19123	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	3,26894	2,89317	2,40029	3,20565	3,25
n-butano	14	0,50 - 0,97	0,400777	0,4418	0,602113	0,394407	0,391681
n-heptano	14	0,49 - 0,98	0,760719	0,941905	1,23841	0,800609	0,745844
n-hexano	17	0,50 - 0,98	0,656766	0,66306	0,676418	0,65294	0,639677
n-octano	14	0,49 - 0,95	0,532404	0,674962	1,04547	0,543322	0,527174
n-pentano	15	0,51 - 0,96	0,494711	0,552	0,623491	0,41487	0,469712
oxigênio	16	0,48 - 0,98	3,66867	3,24712	2,41673	3,33347	3,49019
propano	12	0,51 - 0,96	0,240487	0,150114	0,196734	0,137007	0,144031
propileno	12	0,49 - 0,95	0,30472	0,496034	0,706988	0,453527	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	2,35076	2,50978	2,80526	2,25499	2,20727

Fonte: A autora, 2019.

Nota-se pelas curvas, calculadas e experimental, presentes na Figura 14 que os parâmetros são precisos para o cálculo da velocidade do som no vapor. No entanto, quando a temperatura aproxima-se da temperatura crítica comportamentos anômalos começam a aparecer, ocasionando o aumento dos erros, principalmente para os parâmetros propostos por Forero e Velásquez (2010) e V^{sat} , proposto por Mota (2019).

Figura 14 - Velocidade do som (etano - vapor).



Fonte: A autora, 2019.

Para a substância pura etano, o parâmetro P^{sat} estimado por Mota (2019) obteve o melhor resultado para o cálculo da V_s^{vap} , ou seja, é o parâmetro que possui maior acurácia para o cálculo dessa propriedade termodinâmica.

4.7 Resultados - coeficiente Joule-Thomson

Para o estudo do coeficiente de Joule-Thomson no líquido e no vapor calculados pelos parâmetros estudados neste trabalho novamente foram consideradas as faixas de temperatura definidas por Abdollahi-Demneh et al. (2010), uma vez que esta propriedade termodinâmica é dependente da capacidade calorífica a pressão constante.

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos para o coeficiente de Joule-Thomson no líquido, μ_{JT}^{liq} , para as substâncias puras estudadas quando utilizados os parâmetros propostos por Mota (2019), colunas 4, 5 e 6, Patel e Teja (1982) e Forero e Velásquez (2010), colunas 7 e 8, respectivamente.

Os parâmetros propostos por Mota (2019) foram sutilmente mais eficientes para a predição do μ_{JT}^{liq} quando comparados aos resultados obtidos pelos demais parâmetros, Tabela 14. Percebe-se também que todos os desvios médios relativos percentuais estimados para o coeficiente Joule-Thomson são expressivos.

Para a substância pura etano, os desvios médios relativos percentuais obtidos quando considerados os parâmetros de Mota (2019) foram respectivamente iguais a 17,5741%, 17,4796% e 17,387% para V^{sat} , *Intermediário* e P^{sat} . E 17,6386% e 17,216% para os parâmetros de Patel e Teja (1982) e Forero e Velásquez (2010). Sendo assim, podemos afirmar que não há um parâmetro que se sobressai sobre o demais.

A Figura 15 mostra o comportamento das curvas calculadas pelos parâmetros e a experimental para o etano. Todas as curvas calculadas são praticamente coincidentes, isso também é evidenciado pelos resultados já mostrados na Tabela 14. Nota-se ainda que, apesar dos elevados desvios as curvas calculadas pelos parâmetros tendem a reproduzir o comportamento da curva experimental.

A Tabela 15 mostra os resultados obtidos para o coeficiente de Joule-Thomson no vapor, μ_{JT}^{vap} , calculados pelos parâmetros propostos por Mota (2019), Patel e Teja (1982), Forero e Velásquez (2010). Observa-se que para essa propriedade termodinâmica os parâmetros propostos por Forero e Velásquez (2010) foram moderadamente melhores que os demais.

Para o etano, o melhor resultado para o μ_{JT}^{vap} foi estimado pelo parâmetro P^{sat} proposto por Mota (2019), 17,313%. Contudo, os resultados mostrados na Tabela 15 evidenciam que nenhum parâmetro destacou-se sobre os demais para o cálculo do μ_{JT}^{vap} , por exemplo, o resultado obtido pelo parâmetro de Forero e Velásquez (2010) corresponde a 17,4106%.

Tabela 14 - AAD% Coeficiente de Joule-Thomson para o líquido

Substância	n	T_r	$\mu_{JT}^{liq} - AAD$ (%)				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	Forero - Velásquez	
água	30	0,52 - 0,98	222,323	228,733	239,23	217,387	234,639
amônia	21	0,48 - 0,97	156,8	169,524	192,741	153,859	-
argônio	32	0,56 - 0,98	177,918	171,501	167,957	177,623	174,739
benzeno	17	0,55 - 0,98	11,0046	11,1429	11,3224	10,7558	10,4182
dióxido de carbono	17	0,71 - 0,97	122,704	125,869	126,634	119,696	117,354
etano	15	0,49 - 0,95	17,5741	17,4796	17,387	17,6386	17,216
etanol	14	0,57 - 0,96	176,37	182,907	211,715	188,256	172,046
hidrogênio	17	0,48 - 0,97	254,036	245,957	214,117	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	154,896	146,018	134,285	151,049	152,16
metanol	13	0,61 - 0,97	389,964	370,413	321,272	374,924	387,415
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	169,856	167,43	162,922	169,216	169,35
neon	19	0,56 - 0,97	3506,55	3451,06	3141,8	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	149,316	142,708	134,167	148,097	145,957
n-butano	14	0,50 - 0,97	110,717	114,059	121,472	104,77	110,282
n-heptano	14	0,49 - 0,98	18,107	18,9711	20,2466	18,8584	17,9053
n-hexano	17	0,50 - 0,98	112,025	112,211	112,613	109,686	109,693
n-octano	14	0,49 - 0,95	980,757	1056,28	1224,66	987,961	977,897
n-pentano	15	0,51 - 0,96	117,075	120,84	123,775	110,428	115,192
oxigênio	16	0,48 - 0,98	315,018	299,176	268,631	299,766	306,523
propano	12	0,51 - 0,96	137,348	134,893	136,212	132,005	133,966
propileno	12	0,49 - 0,95	114,27	119,124	124,498	117,733	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	7,33756	7,07793	6,61028	6,30938	7,21972

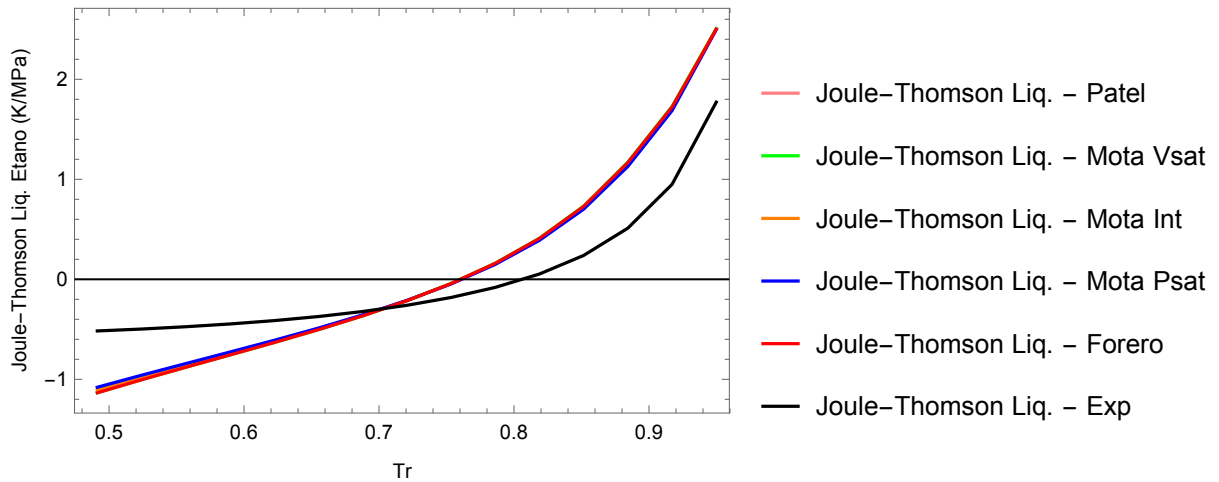
Fonte: A autora, 2019.

Tabela 15 - AAD% Coeficiente de Joule-Thomson para o vapor

Substância	n	T_r	$\mu_{JT}^{vap} - AAD$ (%)				
			Este Trabalho				
			V^{sat}	Intermediário	P^{sat}	PT	Forero - Velásquez
água	30	0,52 - 0,98	38,0778	38,2842	38,3082	38,3567	38,309
amônia	21	0,48 - 0,97	41,2647	41,2826	41,3333	41,4415	-
argônio	32	0,56 - 0,98	10,2191	10,2732	10,2837	10,1382	9,83233
benzeno	17	0,55 - 0,98	19,5939	19,7276	20,0055	19,4031	19,1992
dióxido de carbono	17	0,71 - 0,97	10,6775	10,6584	10,6535	10,667	10,4719
etano	15	0,49 - 0,95	17,5257	17,4203	17,313	17,4226	17,4106
etanol	14	0,57 - 0,96	26,3553	26,42	26,5824	26,4032	26,2447
hidrogênio	17	0,48 - 0,97	20,2316	19,9878	19,2272	-	-
metano	18	0,52 - 0,98	13,2812	13,2703	13,1737	13,2133	13,0624
metanol	13	0,61 - 0,97	50,2483	50,2442	50,2385	50,2487	50,2216
monóxido de carbono	30	0,54 - 0,98	12,7378	12,727	12,707	12,7304	12,5692
neon	19	0,56 - 0,97	9,52033	9,53799	9,70078	-	-
nitrogênio	31	0,50 - 0,98	13,0191	12,9797	12,9392	13,0018	12,7108
n-butano	14	0,50 - 0,97	23,5384	23,6795	23,9576	23,6536	23,4139
n-heptano	14	0,49 - 0,98	32,6211	32,871	33,2293	33,0362	32,5261
n-hexano	17	0,50 - 0,98	29,3256	29,4526	29,7225	29,8617	29,3917
n-octano	14	0,49 - 0,95	34,4307	34,5868	34,7979	34,7644	34,3981
n-pentano	15	0,51 - 0,96	25,368	25,5163	25,6339	25,1542	25,187
oxigênio	16	0,48 - 0,98	16,1136	15,9611	15,7046	15,853	15,9561
propano	12	0,51 - 0,96	17,299	17,2086	17,2533	17,1468	17,1586
propileno	12	0,49 - 0,95	19,2742	19,417	19,5533	19,2163	-
sulfeto de hidrogênio	19	0,50 - 0,97	20,5118	20,5227	20,5634	20,2676	20,4284

Fonte: A autora, 2019.

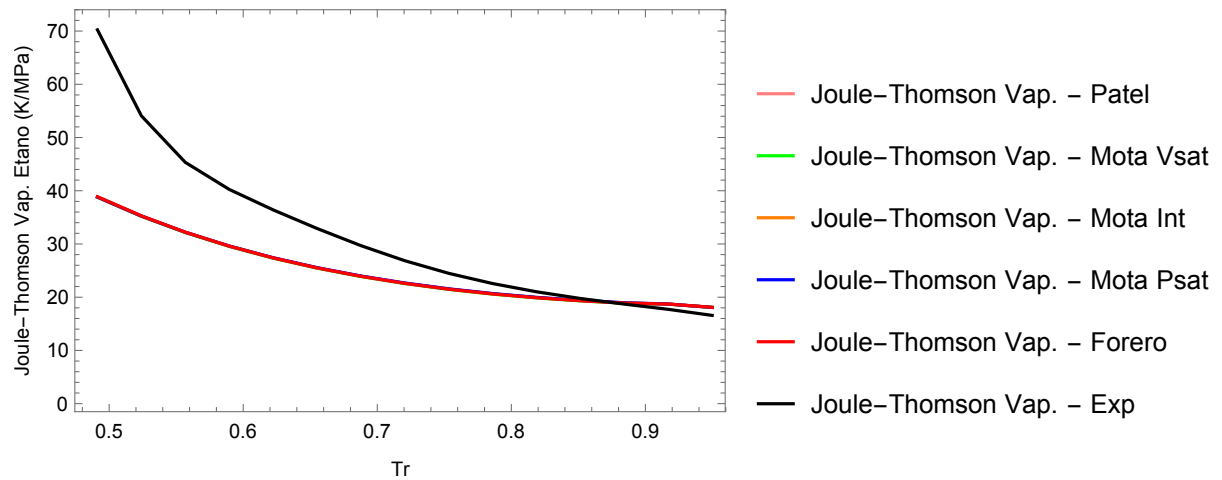
Figura 15 - Coeficiente Joule-Thomson etano - líquido).



Fonte: A autora, 2019.

A Figura 16 mostra o comportamento ao longo da região de saturação das curvas calculadas e da experimental do coeficiente de Joule-Thomson no vapor para o etano.

Figura 16 - Coeficiente Joule-Thomson (etano - vapor).



Fonte: A autora, 2019.

As curvas obtidas para o μ_{JT}^{vap} , Figura 16, tendem a reproduzir o comportamento da curva experimental, havendo a convergência em regiões próxima a crítica. No entanto, nenhum dos parâmetros apresentam curvas que se destacam sobre as demais.

4.8 Análise dos resultados obtidos com os disponíveis na literatura

Nesta seção 4.8, os resultados encontrados para as propriedades termodinâmicas estimadas pelo emprego dos novos parâmetros propostos por Mota (2019) na equação de Patel e Teja (1982), Eq. (49), serão novamente avaliados, agora essa análise será feita com relação a resultados de outras equações de estado encontradas na literatura.

Os trabalhos disponíveis na literatura e considerados para a análise de validação dos resultados estimados pelos parâmetros de Mota (2019) foram respectivamente os de Geană e Feroiu (2000), Nasrifar (2010), Forero e Velasquez (2013), Forero e Velasquez (2014) e Ghoderao, Dalvi e Narayan (2018), Tabelas (16) a (19). Deve-se compreender que para as substâncias encontradas nos trabalhos citados a cima o número de dados, n , e a faixa de temperatura, T_r , na região de saturação não são exatamente iguais as utilizadas para o estudo feito nas seções anteriores deste capítulo.

Tabela 16 - Propriedades termodinâmicas saturadas para o propileno ($n = 59$) e oxigênio ($n = 53$), n dados experimentais.

propileno $T_r = [0, 24 - 1, 00]$ - AAD (%)									
EDE	V^l	V^v	ΔH^{vap}	C_P^l	C_P^v	V_S^l	V_S^v	μ_{JT}^l	μ_{JT}^v
SRK	7,6	2,9	1,9	6,7	6,5	17,5	1,2	444,0	16,9
PR	6,0	7,8	2,5	5,9	7,0	17,1	0,5	386,0	16,4
PRSV	6,4	1,1	2,0	5,5	6,9	17,6	0,6	404,0	16,3
SW	2,9	6,9	1,7	6,8	6,7	17,1	0,9	411,0	16,5
C-1	5,5	6,1	2,3	5,8	7,1	16,6	0,4	378,0	16,2
TBS	3,3	14,7	7,7	14,8	8,6	16,0	1,3	274,0	17,9
GEOS3C	4,0	2,6	1,5	3,4	7,8	6,2	1,2	29,0	16,2
oxigênio $T_r = [0, 35 - 1, 00]$ - AAD (%)									
EDE	V^l	V^v	ΔH^{vap}	C_P^l	C_P^v	V_S^l	V_S^v	μ_{JT}^l	μ_{JT}^v
SRK	4,2	3,7	2,8	10,7	10,9	18,1	2,8	70,9	12,4
PR	9,1	2,8	2,1	7,3	11,7	17,3	1,9	66,8	12,2
PRSV	9,0	1,4	1,9	7,4	11,7	17,4	1,8	61,1	12,1
SW	3,7	1,6	2,1	11,6	10,9	18,0	3,1	61,1	12,2
C-1	2,6	1,4	1,9	7,3	11,7	10,3	2,2	39,6	12,4
TBS	2,1	1,6	1,8	6,7	12,1	7,3	2,0	25,1	12,1
GEOS3C	2,8	1,5	2,1	6,1	12,9	12,3	2,0	15,8	12,0

Fonte: Geană e Feroiu (2000)

A Tabela 16 mostra os resultados para o volume de líquido e de vapor saturados, entalpia de vaporização, capacidade calorífica a pressão constante, velocidade do som e coeficiente de Joule-Thomson no líquido e no vapor para as substâncias puras propileno e oxigênio, obtidos quando calculados pelas equações de estado de SRK (Soave (1972)), PR (Peng e Robinson (1976)), PRSV (Stryjek e Vera (1986)), SW (Schmidt e Wenzel

(1980)), C-1 (Freze et al. (1983)), TBS (Salim e Trebble (1991a), Salim e Trebble (1991b)) e GEOS3C (Geană e Feriu (2000)).

Para a substância propileno, os resultados obtidos quando utilizados os parâmetros de Mota (2019) para o cálculo do volume de líquido, 1, 42358%, volume de vapor, 1, 31331%, entalpia de vaporização, 1, 23541%, capacidade calorífica a pressão constante no vapor, 6, 65724%, velocidade do som no líquido, 7, 47503%, velocidade do som no vapor, 0, 30472%, e coeficiente de Joule-Thomson no líquido, 114, 27%, e no vapor, 19, 2742%, foram melhores ou com pequenas desvios com relação aos da literatura. No entanto, para a capacidade calorífica a pressão constante no líquido, 27, 9463%, o resultado é insatisfatório aos da Tabela 16.

Para a substância oxigênio, os resultados obtidos quando utilizados os parâmetros de Mota (2019) para o cálculo do volume de líquido, 2, 37823%, volume de vapor, 0, 624222%, entalpia de vaporização, 0, 671357%, capacidade calorífica a pressão constante no vapor, 11, 7688%, velocidade do som no líquido, 11, 1948%, velocidade do som no vapor, 2, 41673%, e coeficiente de Joule-Thomson no vapor, 15, 7046% foram melhores ou semelhantes aos da literatura. No entanto, para a capacidade calorífica a pressão constante no líquido, 26, 5018%, e coeficiente de Joule-Thomson no líquido, 268, 631%, os resultados são insatisfatórios aos da Tabela 16.

Tabela 17 - Precisão das *EOS* na previsão das propriedades saturadas do hidrogênio ($T_r : [0, 42 - 0, 97]$, $n = 22$ dados experimentais)

EDE	AAD (%)					
	V^l	V^v	ΔH^{vap}	ΔS^{vap}	C_P^l	C_P^v
RKS	8,04	8,82	7,68	7,67	86,25	17,57
RKMC	7,52	1,74	1,88	2,18	25,38	16,45
RKSW	8,04	8,82	7,68	7,67	86,25	17,57
PR	14,45	5,65	5,96	6,32	73,76	17,83
PRMC	15,41	2,09	2,64	2,88	28,88	17,19
PRTCC	14,88	1,44	2,06	2,28	36,33	17,07
PRGGPR	15,01	9,99	7,03	7,04	80,82	17,54
PTV	9,44	44,96	19,49	19,23	109,44	16,32
NB	10,35	6,39	7,10	7,28	84,16	17,79

Fonte: Nasrifar (2010)

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos para as propriedades termodinâmicas: volume de líquido e de vapor saturados, entalpia e entropia de vaporização e capacidade calorífica a pressão constante no líquido e no vapor, para a substância pura hidrogênio, calculadas pelas equações de RKS (Soave (1972)), RKMC (Mathias e Copeman (1983)), RKSW (Nasrifar e Bolland (2004)), PR (Peng e Robinson (1976)), PRMC (Mathias e Copeman (1983)), PRTCC (Twu, Coon e Cunningham (1995)), PRGGPR (Gasem et al.

(2001)), PTV (Valderrama (1990)) e NB (Nasrifar e Bolland (2006)).

Os resultados obtidos para essas propriedades calculadas com os parâmetros de Mota (2019) foram melhores ou semelhantes aos da Tabela 17. Por exemplo, 5,97389% para V^{liq} ; 0,727136% para V^{vap} ; 4,34132% para ΔH^{vap} ; 4,13142% para a ΔS^{vap} ; 51,6997% para C_P^l e 10,2973% para C_P^v . Assim, para a substância hidrogênio é comprovada a melhoria da predição dessas propriedades quando utilizados os novos parâmetros propostos por Mota (2019).

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos para o volume de vapor saturado e para a entalpia de vaporização estimados por Forero e Velasquez (2013) utilizando as equações de estado de PRG (Gasem et al. (2001)), PR (Peng e Robinson (1976)) e VTPR (Ahlers e Gmehling (2001)) para algumas substâncias puras analisadas neste trabalho.

Tabela 18 - Desvios previstos para o volume de vapor saturado e entalpia de vaporização avaliadas para quatro *EOS*.

Substância	n	T_r	$V^v - AAD(\%)$			$\Delta H^{vap} - AAD(\%)$
			PRG	PR	VTPR	PRG
argônio	13	0,56 - 0,95	1,92	1,17	0,83	1,50
dióxido de carbono	17	0,72 - 0,99	0,78	1,13	1,02	1,94
etano	19	0,55 - 0,94	1,07	2,10	2,32	1,68
hidrogênio	19	0,44 - 0,97	10,67	6,02	5,30	7,74
metano	20	0,56 - 0,95	2,03	1,52	1,08	2,30
monóxido de carbono	13	0,53 - 0,98	1,69	2,26	1,70	2,03
neon	16	0,56 - 0,90	1,89	1,70	1,19	1,57
nitrogênio	12	0,52 - 0,95	1,39	1,26	0,94	1,06
n-butano	26	0,56 - 0,90	0,76	2,05	1,93	1,54
n-heptano	58	0,72 - 0,99	1,22	2,22	2,23	1,02
n-hexano	55	0,57 - 0,97	0,99	1,65	1,67	1,13
n-octano	59	0,53 - 0,98	1,07	1,86	1,83	1,09
n-pentano	53	0,39 - 0,97	0,74	1,64	1,60	0,95
oxigênio	19	0,39 - 0,97	2,74	1,52	1,24	1,68
propano	44	0,52 - 0,95	1,12	2,44	2,32	0,91
sulfeto de hidrogênio	37	0,51 - 0,99	0,89	1,22	1,23	1,24

Fonte: (FORERO; VELASQUEZ, 2013)

Os resultados mostrados na tabela acima, Tabela 18, são compatíveis aos obtidos quando utilizados os parâmetros de Mota (2019) para a maioria das substâncias analisadas. Apenas, o dióxido de carbono apresentou um pequeno desvio para o V^{vap} , 1,85568% e as substâncias apolares n-heptano, n-hexano, n-pentano e n-octano para a ΔH^{vap} , respectivamente, 2,49925%, 1,39046%, 1,45031% e 1,98474%. Portanto, é possível afirmar e validar a acurácia dos resultados obtidos pelos parâmetros propostos por Mota (2019) para a estimação de propriedades termodinâmicas saturadas.

A Tabela 19 mostra os resultados obtidos por Ghoderao, Dalvi e Narayan (2018) para a entalpia de vaporização calculados pelas equações de estado de GDN (Ghoderao, Dalvi e Narayan (2018)), HKM1 (Haghtalab et al. (2010)) e MPR (Haghtalab, Mahmoodi e Mazloumi (2011)).

Tabela 19 - $AAD(\%)$ da Entalpia de vaporização calculada para várias equações de estado.

Substância	n	T_r	$\Delta H^{vap} - AAD(\%)$		
			GDN	HKM1	MPR
água	25	0,42 - 0,98	1,50	4,25	3,69
amônia	21	0,48 - 0,98	1,02	3,13	2,90
argônio	14	0,56 - 0,99	3,79	2,32	3,29
benzeno	19	0,50 - 0,98	2,72	1,84	2,16
dióxido de carbono	18	0,71 - 0,99	4,28	2,28	2,45
etano	15	0,41 - 0,99	5,55	4,03	4,38
etanol	50	0,50 - 0,99	5,46	6,30	6,02
metano	20	0,50 - 0,99	4,05	2,98	3,98
metanol	23	0,40 - 0,99	4,34	9,82	8,97
monóxido de carbono	13	0,53 - 0,98	3,11	2,08	2,85
neon	20	0,56 - 0,99	3,47	2,49	4,15
nitrogênio	13	0,52 - 0,99	3,71	2,34	3,07
n-butano	20	0,42 - 0,99	2,93	1,68	2,21
n-heptano	24	0,43 - 0,98	1,47	0,87	1,87
n-hexano	22	0,41 - 0,97	2,23	1,13	1,74
n-octano	24	0,41 - 0,99	1,87	1,08	2,32
n-pentano	22	0,40 - 0,98	2,45	1,14	1,84
oxigênio	20	0,42 - 0,97	2,71	1,03	1,85
sulfeto de hidrogênio	19	0,51 - 0,99	2,39	1,20	1,53

Fonte: (GHODERAO; DALVI; NARAYAN, 2018)

Novamente avaliando os resultados obtidos para as propriedades termodinâmicas quando utilizados os parâmetros propostos por Mota (2019), com os resultados disponíveis na literatura, Tabela 19, percebe-se uma melhora significativa na predição dessas propriedades. Constata-se por exemplo pelos resultados obtidos para a entalpia de vaporização das substâncias puras benzeno, etanol, metano, nitrogênio e oxigênio, respectivamente, 0,990068%, 1,38956%, 0,984719%, 0,710643% e 0,671357%, ou seja, mais precisos.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram calculadas as propriedades termodinâmicas saturadas de 22 substâncias puras. Para tanto, foi utilizado o modelo de equação de estado cúbica de Patel e Teja (1982), Eq. (49), original e suas modificações propostas por Forero e Velásquez (2010) e por Mota (2019), sendo este último o motivador deste trabalho.

As previsões obtidas para as modificações dos parâmetros termodinâmicos, ζ_c e m , propostas por Mota (2019) foram comparadas com os dados experimentais e com as previsões obtidas por Patel e Teja (1982) e Forero e Velásquez (2010) considerando para isso as mesmas faixas de temperatura e número de dados experimentais analisados. Foram também comparadas a alguns resultados disponíveis na literatura para outras equações de estado e nessa situação o número de dados experimentais e a faixa de temperatura eram diferentes para algumas substâncias.

Ao longo da região de saturação, verificou-se que os novos três pares de parâmetros termodinâmicos definidos por (V^{sat} , *Intermediário* e P^{sat}) propostos por Mota (2019) são mais precisos para a estimação de praticamente todas as propriedades termodinâmicas avaliadas, em especial para os volumes de líquido e de vapor saturados, para a entalpia, entropia e energia interna de vaporização. No entanto, a partir das estimativas das capacidades caloríficas, C_P e C_V , os resultados não são mais tão precisos como anteriormente para as propriedades termodinâmicas citadas.

Apesar dos parâmetros não apresentarem ganhos tão significativos a partir dos cálculos das capacidades caloríficas, podemos afirmar que os novos parâmetros propostos por Mota (2019) mostraram resultados com maior acurácia para o cálculo de propriedades termodinâmicas delas relacionadas, como por exemplo, para a velocidade do som no líquido e no vapor e para o coeficiente de Joule-Thomson no vapor.

Como perspectivas para trabalhos futuros, deseja-se utilizar a otimização multi-objeto, para a estimação de novos parâmetros que minimizem os desvios das capacidades caloríficas. Assim, pretende-se obter resultados mais acurados para estas propriedades termodinâmicas como também para as propriedades delas dependentes.

Pretende-se também ampliar o estudo do poder preditivo dos parâmetros propostos por Mota (2019) para outras substâncias puras e misturas. Tal como, ampliar a faixa de temperatura que os parâmetros são válidos para a predição de propriedades termodinâmicas de substâncias monofásicas e na região crítica.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI-DEMNEH, F. et al. Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state: Part I. Saturated thermodynamic properties of 102 pure substances. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 288, n. 1-2, p. 67–82, 2010.
- AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of an universal group contribution equation of state: I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng–Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 191, n. 1-2, p. 177–188, 2001.
- CENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. Thermodynamics: An Engineering Approach. *Sea*, v. 1000, p. 8862, 2002.
- DEITERS, U. K.; REUCK, K. D. Remarks on publications dealing with equations of state. *Fluid phase equilibria*, v. 161, n. 1, p. 205–219, 1999.
- FORERO, L.; VELASQUEZ, J. The Patel - Teja and the Peng - Robinson EoSs performance when Soave alpha function is replaced by an exponential function. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 332, p. 55–76, 2012.
- _____. A modified Patel–Teja cubic equation of state: Part I–Generalized model for gases and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 342, p. 8–22, 2013.
- _____. A modified Patel-Teja cubic equation of state. Part II: Parameters for polar substances and its mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Science BV, Amsterdam, Netherlands, v. 364, p. 75–87, 2014.
- FORERO, L. A.; VELÁSQUEZ, J. A. A method to estimate the Patel- Teja equation of state constants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 55, n. 11, p. 5094–5100, 2010.
- FREZE, R. et al. Vapour-liquid equilibria calculations for normal fluid systems using a new cubic equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 15, n. 1, p. 33–66, 1983.
- GASEM, K. et al. A modified temperature dependence for the Peng–Robinson equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 181, n. 1-2, p. 113–125, 2001.
- GEANĂ, D.; FEROIU, V. Thermodynamic properties of pure fluids using the GEOS3C equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 174, n. 1-2, p. 51–68, 2000.
- GEROLA, A. P. et al. Determinação da entalpia de vaporização de líquidos pelo método do isoteniscópio de Smith e Menzies. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 482–488, 2010.
- GHODERAO, P. N.; DALVI, V. H.; NARAYAN, M. A four-parameter cubic equation of state for pure compounds and mixtures. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 190, p. 173–189, 2018.
- GREEN, D. Perry’s Chemical Engineers’. 2008.

HAGHTALAB, A. et al. A new three-parameter cubic equation of state for calculation physical properties and vapor–liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 293, n. 2, p. 209–218, 2010.

HAGHTALAB, A.; MAHMOODI, P.; MAZLOUMI, S. H. A modified Peng–Robinson equation of state for phase equilibrium calculation of liquefied, synthetic natural gas, and gas condensate mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 89, n. 6, p. 1376–1387, 2011.

HOUGH, J. E. Leak testing of pipelines uses pressure and acoustic velocity. *Oil Gas J.:(United States)*, v. 86, n. 47, 1988.

JUNIOR, A. M. S. et al. A new pot still distillation model approach with parameter estimation by multi-objective optimization. *Computers & Chemical Engineering*, Elsevier, p. 106570, 2019.

KUNDU, P. K. et al. Genetic algorithm for multi-parameter estimation in sorption and phase equilibria problems. *Chemical Engineering Communications*, Taylor & Francis, v. 205, n. 3, p. 338–349, 2018.

LIANG, X. et al. Approach to improve speed of sound calculation within PC-SAFT framework. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 51, n. 45, p. 14903–14914, 2012.

MAK, P. C.-N. *Thermodynamic properties from cubic equations of state*. Tese (Doutorado) — University of British Columbia, 1988.

MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng–Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 13, p. 91–108, 1983.

MENEGAZZO, T. A. et al. Application of an equation of state incorporating association to alcohols up to decanol. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 482, p. 24–37, 2019.

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; MANSOORI, G. A cubic hard-core equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 206, n. 1-2, p. 27–39, 2003.

MOTA, B. T. *Estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos via otimização multiobjetivo*. Tese (Doutorado) — UERJ, 2019.

NASRIFAR, K. Comparative study of eleven equations of state in predicting the thermodynamic properties of hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 35, n. 8, p. 3802–3811, 2010.

NASRIFAR, K.; BOLLAND, O. Square-well potential and a new α function for the Soave-Redlich- Kwong equation of state. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 43, n. 21, p. 6901–6909, 2004.

_____. Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 51, n. 3-4, p. 253–266, 2006.

PATEL, N. C. *The calculation of thermodynamic properties and phase equilibria using a new cubic equation of state*. Tese (Doutorado) — © Navin C. Patel, 1980.

PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 37, n. 3, p. 463–473, 1982.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.

POLING, B. E. et al. *The properties of gases and liquids*. [S.l.]: Mcgraw-hill New York, 2001. v. 5.

PUNNAPALA, S.; VARGAS, F. M.; ELKAMEL, A. Parameter Estimation in Phase Equilibria Calculations Using Multi-Objective Evolutionary Algorithms. *Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering: Developments and Applications*, Wiley Online Library, p. 247–265, 2013.

RACKETT, H. G. Equation of state for saturated liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 15, n. 4, p. 514–517, 1970.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.

SALIM, P. H.; TREBBLE, M. A. A modified Trebble—Bishnoi equation of state: thermodynamic consistency revisited. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 65, p. 59–71, 1991.

_____. Thermodynamic property predictions from the Trebble—Bishnoi—Salim equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 65, p. 41–57, 1991.

SCHMIDT, G.; WENZEL, H. A modified van der Waals type equation of state. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 35, n. 7, p. 1503–1512, 1980.

SHAH, K.; THODOS, G. A comparison of equations of state. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 57, n. 3, p. 30–37, 1965.

SMITH, J.; NESS, H. V.; ABBOTT, M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª edição. *LTC, Rio de Janeiro*, v. 200, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering science*, Elsevier, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

STRYJEK, R.; VERA, J. PRSV: An improved Peng—Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The canadian journal of chemical engineering*, Wiley Online Library, v. 64, n. 2, p. 323–333, 1986.

TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. [S.l.]: Manole, 2009.

TESTER, J. W.; MODELL, M. et al. *Thermodynamics and its Applications*. [S.l.]: Prentice Hall PTR, 1997.

TWU, C. H.; COON, J. E.; CUNNINGHAM, J. R. A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 105, n. 1, p. 49–59, 1995.

VALDERRAMA, J. O. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures. *Journal of chemical engineering of Japan*, The Society of Chemical Engineers, Japan, v. 23, n. 1, p. 87–91, 1990.

WAALS, J. D. Van der. *On the continuity of the gas and liquid state*. Tese (Doutorado) — Doctoral Dissertation, Leiden, 1873.

WAGNER, W. *A new correlation method for thermodynamic data applied to the vapor pressure curve of argon, nitrogen and water*. [S.l.]: IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, Department of Chemical . . . , 1977.

WHITING, W. B.; ACKERBERG, R. C. Prediction of acoustic velocities in nonideal gaseous mixtures. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 24, n. 2, p. 341–343, 1978.

APÊNDICE A – Cálculo de $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ e $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Para o cálculo de algumas propriedades termodinâmicas, tais como a entalpia de vaporização e as capacidades caloríficas são necessárias o conhecimento das derivadas da Eq. (49) com relação à temperatura e ao volume constante. Assim,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{a(2V+b+c)}{[V(V+b)+c(V-b)]^2} \quad (108)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} - \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{V(V+b)+c(V-b)} \quad (109)$$

onde,

$$\alpha = \left[1 + F \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2 \quad (110)$$

e $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)$ pode ser determinado seguindo os seguintes passos: como $a = a_c \alpha$ e a_c é uma constante, $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)$ é determinado derivando-se a Eq. (110) em função de T ,

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right) = a_c \alpha'. \quad (111)$$

Assim,

$$\alpha' = 2 \left[1 + F \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right] \left[1 + F \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]' \quad (112)$$

e

$$\left[1 + F \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]' = -F \left(\sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)' = \left(-\frac{F}{2T_c} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}}\right). \quad (113)$$

Substituindo-se a Eq. (113) na Eq.(112), obtém-se

$$\alpha' = - \left[1 + F \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right] \left(\frac{F}{T} \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right). \quad (114)$$

Logo, $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)$ é expresso por:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right) = -a_c \sqrt{\alpha} \left(\frac{F}{T} \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right). \quad (115)$$

APÊNDICE B – Cálculo do μ_{JT}

Seja a entalpia, H , definida por:

$$H = U + PV \quad (116)$$

Diferenciando-se a Eq. (116), obtém-se

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (117)$$

onde

$$dU = TdS - PdV. \quad (118)$$

substituindo-se a Eq. (118) na Eq. (117), obtém:

$$dH = TdS + VdP. \quad (119)$$

A partir da diferencial exata da função termodinâmica da entalpia, $H = f(T, P)$, tem-se:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP. \quad (120)$$

Para processos isentálpicos ($dH = 0$), escreve-se o coeficiente Joule-Thomson, μ_{JT} , como:

$$\mu_{JT} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{c_p}. \quad (121)$$

Diferenciando-se a Eq. (119) com relação a P , ($T = \text{const.}$):

$$\left(\frac{dH}{dP} \right)_T = T \left(\frac{dS}{dP} \right)_T + V \left(\frac{dP}{dP} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \quad (122)$$

como

$$\left(\frac{dS}{dP} \right)_T = - \left(\frac{dV}{dT} \right)_P. \quad (123)$$

A Eq. (122) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P. \quad (124)$$

Utilizando-se as relações de Maxwell, o coeficiente de Joule-Thomson pode ser definido por:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P - V \right] = \frac{V}{c_P} [T\alpha - 1] = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (125)$$

sendo α o coeficiente de expansão térmico isobárico.

É possível escrever

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_P} \left[T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} + V \right]. \quad (126)$$

APÊNDICE C – Cálculo do $(C_P - C_P^0)$

Sabe-se que C_P é uma propriedade termodinâmica dependente da H , por tanto, $(C_P - C_P^0)$ pode ser determinado como:

$$(C_P - C_P^0) = \left[\frac{\partial (H - H^0)}{\partial T} \right]_P \quad (127)$$

com relação a T e V , mantendo-se a P constante. Como

$$(H - H^0) = PV - RT - \left[T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) - a \right] \left[\frac{1}{2N} \ln \left(\frac{V + m}{V + q} \right) \right], \quad (128)$$

então

$$\left[\frac{\partial (H - H^0)}{\partial T} \right]_P = P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - R - \frac{[T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) - a]'}{2N} \ln \left(\frac{V + m}{V + q} \right) - \frac{[T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) - a]}{2N} \left[\ln \left(\frac{V + m}{V + q} \right) \right]' \quad (129)$$

onde tem-se que:

$$x_1 = \left[T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) - a \right]' = -T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)' \quad (130)$$

com

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)' = \frac{a_c [m(1 + m)]}{2T^2} \sqrt{\frac{T}{T_c}} \quad (131)$$

e

$$x_2 = \left[\ln \left(\frac{V + m}{V + q} \right) \right]' = \left(\frac{q - m}{V^2 + Vm + Vq + mq} \right) \left(\frac{dV}{dT} \right)_P. \quad (132)$$

Substituindo as Eq. (130) e (132) na Eq. (129), obtém-se

$$\left[\frac{\partial (H - H^0)}{\partial T} \right]_P = P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - R - \frac{x_1}{2N} \ln \left(\frac{V + m}{V + q} \right) - \frac{[T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) - a]}{2N} x_2. \quad (133)$$

Sabe-se que

$$q - m = \left(\frac{b+c}{2}\right) + N - \left(\frac{b+c}{2}\right) + N = 2N \quad (134)$$

e substituindo a Eq.(134) na Eq.(133),

$$\left[\frac{\partial(H - H^0)}{\partial T}\right]_P = P \left(\frac{dV}{dT}\right)_P - R - \frac{x_1}{2N} \ln\left(\frac{V+m}{V+q}\right) - \frac{T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right) - a}{V^2 + Vm + Vq + mq} \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \quad (135)$$

que é o equivalente de

$$\left[\frac{\partial(H - H^0)}{\partial T}\right]_P = \left(P - \frac{T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right) + a}{V^2 + Vm + Vq + mq}\right) \left(\frac{dV}{dT}\right)_P - \frac{x_1}{2N} \ln\left(\frac{V+m}{V+q}\right) - R. \quad (136)$$

Substituindo a Eq.(49) na Eq.(136)

$$\left[\frac{\partial(H - H^0)}{\partial T}\right]_P = \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{V^2 + Vb + Vc - bc}\right) \left(\frac{dV}{dT}\right)_P - \frac{x_1}{2N} \ln\left(\frac{Z+M}{Z+Q}\right) - R. \quad (137)$$

como

$$dV = \left(\frac{dV}{dP}\right)_T dP + \left(\frac{dV}{dT}\right)_P dT \quad (138)$$

Considerando-se o V constante, $dV = 0$, tem-se:

$$\left(\frac{dV}{dP}\right)_T dP + \left(\frac{dV}{dT}\right)_P dT = 0 \quad (139)$$

ou seja,

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = -\frac{\left(\frac{dP}{dT}\right)_V}{\left(\frac{dP}{dV}\right)_T}. \quad (140)$$

Utilizando-se as derivadas da Eq. (49) com relação ao volume e a temperatura

constante, Eq. (141) e (142):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{R}{V-b} - \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{V^2 + Vb + Vc - bc} \quad (141)$$

e

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} - \frac{a(2V+b+c)}{(V^2 + Vb + Vc - bc)^2} \quad (142)$$

Substituindo-se a Eq. (141) na primeira parte da Eq. (137), obtém-se

$$\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{V^2 + Vb + Vc - bc}\right) \left(\frac{R}{V-b} - \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{V^2 + Vb + Vc - bc}\right) \quad (143)$$

resultando em

$$\frac{-R^2T}{(V-b)^2} + \frac{2RT\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{(V-b)(V^2 + Vb + Vc - bc)} - \frac{T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)^2}{(V^2 + Vb + Vc - bc)^2}. \quad (144)$$

Multiplicando-se o numerador e o denominador da primeira parcela da Eq. (137) por

$$\left[-\frac{(V-b)(V^2 + Vb + Vc - bc)}{R^2Tb}\right] \quad (145)$$

Obtém-se para o numerador e para o denominador as seguintes expressões:

$$\frac{V^2 + Vb + Vc - bc}{b(V-b)} - \frac{2\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{Rb} + \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)^2(V-b)}{R^2b(V^2 + Vb + Vc - bc)} \quad (146)$$

e

$$\frac{V^2 + Vb + Vc - bc}{(V-b)Rb} - \frac{a(2V+b+c)(V-b)}{R^2Tb(V^2 + Vb + Vc - bc)}. \quad (147)$$

O numerador e o denominador expressos em função de A , B e Z são, respectiva-

mente:

$$\left(\frac{B \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{bR}\right)^2 \frac{Z - B}{B(Z^2 + ZB + ZC - BC)} \quad (148)$$

e

$$\frac{Z^2 + ZB + ZC - BC}{RB(Z - B)} - \frac{A(2Z + B + C)(Z - B)}{R[B(Z^2 + ZB + ZC - BC)]}. \quad (149)$$

Admitindo-se:

$$M_1 = \frac{Z^2 + ZB + ZC - BC}{Z - B} \quad (150)$$

e

$$N_1 = \frac{B \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{Rb}. \quad (151)$$

A Eq. (151) será dada por

$$\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)}{Rb} = \frac{N_1}{B}. \quad (152)$$

Assim, a primeira parcela da Eq. (137) poderá ser expressa por:

$$\frac{R(M_1 - N_1)^2}{M_1^2 - A(2Z + B + C)}. \quad (153)$$

Por tanto,

$$(C_P - C_P^0) = \left[\frac{R(M_1 - N_1)^2}{M_1^2 - A(2Z + B + C)} \right] + \frac{T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)'}{2N} \ln \left(\frac{Z + M}{Z + Q} \right) - R \quad (154)$$