

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Estudo e Comparação de três diferentes
Métodos para Cálculo de Pressão de Vapor

Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Autora : Themis Coelho Borges Lima

Orientadora : Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl 

Campinas, julho de 1997

CHAMADA: TUNICAMP

L628e

Ex.

NUMERO BC/ 32130

PROC. 281/97

C D

PREÇO R\$ 11,00

DATA 18/11/97

1º CPD

CM-00102553-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L628e

Lima, Themis Coelho Borges

Estudo e comparação de três diferentes métodos para
cálculo de pressão de vapor / Themis Coelho Borges
Lima.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientadora: Maria Alvina Krähenbühl.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Pressão de vapor. 2. Equações de estado. 3.
Termodinâmica. 4. Entalpia. I. Krähenbühl, Maria
Alvina. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Índice

1	Revisão Bibliográfica	17
1.1	Equações de Estado Cúbicas (EEC)	19
1.2	Equações de pressão de vapor	24
1.2.1	Equações de Ajuste	24
1.2.2	Equações de Predição	26
1.3	Equação de Clausius-Clapeyron	29
1.4	Generalização do Critério de Maxwell para Equações de Estado	31
2	Equações de Ajuste	36
2.1	Equação de Antoine	38
2.1.1	Procedimento de Ajuste	40
2.1.2	Resultados	40
2.1.3	Análise dos Resultados	46
2.2	Equação de Wagner	47
2.2.1	Procedimento de Ajuste	49
2.2.2	Resultados	49
2.2.3	Análise dos Resultados	56
2.3	Equação do DIPPR	58
2.3.1	Resultados	59
2.3.2	Análise dos Resultados	64
2.4	Comparação entre as Equações	65
3	Equação de Clausius-Clapeyron	68
3.1	Origem da equação de Clausius-Clapeyron	68
3.2	Diferenciação e Integração da equação de Clausius-Clapeyron .	72
3.3	Integração da equação de Clausius-Clapeyron para cálculo de pressões de vapor	75
3.3.1	Relações para volumes	75
3.3.2	Relações para entalpia de vaporização	78
3.4	Procedimento de cálculo de pressão de vapor	80
3.4.1	Utilização de relações de entalpia de vaporização	80

3.4.2	Entalpias de vaporização como função de capacidades caloríficas	87
3.5	Cálculo dos desvios	93
3.6	Resultados	96
3.7	Análise dos resultados	98
4	Generalização do Critério de Maxwell para EEC	106
4.1	Introdução	106
4.2	Determinação da relação $\Delta(T)$	110
4.3	Equações de Estado C bicas	115
4.3.1	Equação de Soave-Redlich-Kwong	115
4.3.2	Equação de Peng-Robinson	121
4.3.3	Equação de Van der Waals	127
4.4	Procedimento de Cálculo	130
4.5	Análise dos Resultados	132
A	Referências de Pressões de Vapor Experimentais	137
B	Referências de entalpia de vaporização experimentais	139
C	Constantes ajustadas da eq.(3.42)	141

Lista de Tabelas

2.1	Desvios de pressão de vapor com a equação de Antoine	42
2.2	Pressões de vapor para o dimetil éter com a equação de Antoine	43
2.3	Entalpias de vaporização para o dimetil éter com a eq. de Antoine	44
2.4	Constantes ajustadas da equação de Antoine	45
2.5	Desvios de pressão de vapor com a equação de Wagner, [(*) Pc fixa]	51
2.6	Pressões de vapor para o dimetil éter com a equação de Wagner	52
2.7	Entalpias de vaporização para o dimetil éter com a eq. de Wagner	53
2.8	Constantes ajustadas da equação de Wagner	54
2.9	Pressões críticas calculadas e tabeladas	55
2.10	Desvios de pressão de vapor com a equação do DIPPR	60
2.11	Pressões de vapor para o diemtil éter com a equação do DIPPR	61
2.12	Entalpias de vaporização para o dimetil éter com a eq. do DIPPR	62
2.13	Constantes ajustadas da equação do DIPPR	63
3.1	Desvios percentuais entre as integrais para a acetonitrila	82
3.2	Desvios médios percentuais para as três EEC	82
3.3	Desvios médios de pressão de vapor para a eq. de SRK	84
3.4	Desvios médios de pressão de vapor para a eq. de PR	85
3.5	Desvios médios de pressão de vapor para a eq. de VdW	86
3.6	Desvios de pressão de vapor na região entre a temperatura de ebulição e a temperatura crítica	87
3.7	Desvios médios de pressão de vapor utilizando dados de capacidades caloríficas de líquido e vapor	92
3.8	Desvios de pressão de vapor para o neopentano	95
4.1	Pressões de vapor para o CO com a EEC de SRK	119
4.2	Pressões de vapor para o CO com a EEC de PR	126
4.3	Pressões de vapor para o CO com a EEC de VdW	130

4.4 Desvios médios de pressão de vapor para as três EEC 133

Lista de Figuras

1.1	Diagrama PV para substância pura[7].	18
1.2	Isoterma de um fluido real a baixa temperatura[10].	19
1.3	Isoterma de uma EEC a baixa temperatura[10].	20
1.4	Diagrama de uma substância pura no plano PT[25].	29
1.5	Construção da regra de Maxwell[29].	32
1.6	Caminho para a integral da energia de Helmholtz do ponto (V^L, T) até o ponto (V^V, T)[29].	33
1.7	Diagrama A vs. V[29].	34
2.1	Comportamento da pressão de vapor experimental com a tem- peratura para o benzeno	38
2.2	A, água; B, 2,2,4-trimetil-pentano; C, p-xileno, D, benzeno, E, dietil éter; F, etanol [21].	39
2.3	Comportamento das pressões de vapor com a temperatura para o dim. éter com a eq. de Antoine	46
2.4	Entalpias de vaporização do dim. éter com a eq. de Antoine	47
2.5	Comportamento das pressões de vapor com a temperatura para o dim. éter com a eq. de Wagner	50
2.6	Entalpias de vaporização do dim. éter com a eq. de Wagner	56
2.7	ΔH_v vs. T_r . (a) C_3H_6 , (b) n- C_4H_{10} , (c) C_5H_5N	58
2.8	Comportamento das pressões de vapor com a temperatura para o dim. éter com a eq. do DIPPR	64
2.9	Entalpias de vaporização do dim. éter com a eq. do DIPPR	65
2.10	Esquema do procedimento de ajuste das constantes.	67
3.1	Integração de uma função $F\left(P, \frac{1}{T}\right)$	75
3.2	$\frac{1}{(P_v)_{exp}}$ vs $\Delta V = V^V - V^L$: (a) SRK, (b) PR, (c) VdW.	78
3.3	Comportamento linear de $\frac{1-T_r}{\Delta H_v}$ vs. $(1 - T_r)$	79
3.4	Procedimento de cálculo de pressão de vapor.	99
3.5	$\ln[P_v]$ vs. $1/T$ para C_5H_{12} com a eq. de SRK.	100
3.6	$\ln[P_v]$ vs. $1/T$ para C_5H_{12} com a eq. de PR.	100

3.7	$\ln[P_v]$ vs. $1/T$ para C_5H_{12} com a eq. de VdW.	101
3.8	Δ vs. T para C_5H_{12} : EEC de SRK	101
3.9	Δ vs. T para C_5H_{12} : EEC de PR	102
3.10	Δ vs. T para C_5H_{12} : EEC de VdW	102
3.11	Δ vs. T para C_5H_5N : EEC de SRK	103
3.12	Δ vs. T para C_5H_5N : EEC de PR	103
3.13	Δ vs. T para C_5H_5N : EEC de VdW	104
3.14	$\frac{1}{P_v}$ vs. $\Delta V = V^V - V^L$: (SRK).	104
3.15	$\frac{1}{P_v}$ vs. $\Delta V = V^V - V^L$: (PR).	105
3.16	$\frac{1}{P_v}$ vs. $\Delta V = V^V - V^L$: (VdW).	105
4.1	Regra da igualdade das áreas de Maxwell[10].	107
4.2	Energia de Helmholtz (A) vs. Volume (V) [29].	111
4.3	Ajuste linear de $\frac{-(1-T_r)^2}{\Delta_r}$ vs. $(1 - T_r)$ (a)nitrometano, (b)metano, (c)etanol, (d)tiofeno.	114
4.4	$(P_v)_{calc}$ vs. T e $(P_v)_{exp}$ vs. T com a EEC de SRK:(a)monóxido de carbono, (b)metil cloreto, (c)metano, (d)etanol, (e)tiofeno, (f)piridina.	121
4.5	$(P_v)_{calc}$ vs. T e $(P_v)_{exp}$ vs. T com a EEC de PR:(a)monóxido de carbono, (b)metil cloreto, (c)metano, (d)etanol, (e)tiofeno, (f)piridina.	125
4.6	$(P_v)_{calc}$ vs. T e $(P_v)_{exp}$ vs. T com a EEC de VdW:(a)monóxido de carbono, (b)metil cloreto, (c)metano, (d)etanol, (e)tiofeno, (f)piridina.	129
4.7	Procedimento de cálculo de pressão de vapor.	131

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl pela orientação na elaboração deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, pelo apoio durante a realização do trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À minha família e a Ary A. P. J nior que muito me ajudou na elaboração deste trabalho.

RESUMO

São estudados neste trabalho, três métodos para cálculo de pressão de vapor.

O primeiro procedimento consiste em ajustar os parâmetros das equações de Antoine, de Wagner e do DIPPR, calculadas por regressão de pressões de vapor experimentais, utilizando o método de minimização não-linear de Marquardt. Na equação de Wagner, a pressão crítica é considerada um parâmetro ajustável, obtendo seus valores para algumas substâncias, a partir de dados experimentais. As pressões de vapor calculadas com cada equação são comparadas com valores experimentais e com valores calculados utilizando constantes tabeladas da literatura. Os resultados obtidos com a equação de Wagner devem ser tais que a um certo valor de temperatura reduzida, apresente um mínimo na entalpia de vaporização. A equação de Antoine embora não apresente esse mínimo, é muito utilizada devido à precisão dos resultados obtidos de pressão de vapor. Apesar das faixas de temperatura reduzida terem sido definidas utilizando a equação de Wagner, a equação do DIPPR apresenta um mínimo na entalpia de vaporização na mesma faixa estabelecida, para as substâncias estudadas.

Outro método para calcular pressões de vapor, baseia-se na integração numérica da equação de Clausius-Clapeyron, utilizando as equações e bicas de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Van der Waals e relações para entalpia de vaporização. Neste procedimento é proposta uma relação entre ΔV (diferença entre os volumes das fases vapor e líquida) e pressões de vapor experimentais, devido à natureza e bica das equações em estudo. Para a entalpia de vaporização, são utilizadas as equações generalizadas de Pitzer, a relação do DIPPR, uma relação obtida a partir de dados de capacidades caloríficas de líquido e vapor, e uma relação ajustada com entalpias de vaporização experimentais. A equação ajustada descreve o comportamento de entalpias de vaporização decrescente com o aumento da temperatura, inclusive no ponto crítico, onde $\Delta H_v(T_c) \rightarrow 0$. Os dados experimentais de entalpia de vaporização disponíveis estão em torno da região normal de ebulição, o que leva a eventuais extrapolações da equação em temperaturas elevadas, em especial na região crítica. A equação do DIPPR, que apresenta quatro constantes, específicas para cada substância, bem como a equação ajustada, com duas constantes específicas, podem ser testadas como forma de verificação da equação de Pitzer, que é uma relação generalizada.

O terceiro método consiste na aplicação da generalização do critério de Maxwell proposta em 1967, para as equações de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Van der Waals. Com o critério de Maxwell a região de duas fases não é considerada, podendo obter o comportamento PVT de uma substância

pura com equações de estado, ajustando seus parâmetros de modo a obedecer esse critério. A generalização do critério de Maxwell estabelece que o segmento de pressão de vapor corta a isoterma em áreas que dependem da energia interna e da diferença entre calores específicos das fases líquida e vapor, tendo assim uma descrição mais realista da região de duas fases. O critério generalizado consiste na introdução de um *fator de correção* para a energia livre de Helmholtz da fase líquida, o qual pode ser ajustável aos dados de pressões de vapor experimentais, com a vantagem de não afetar a equação de estado.

ABSTRACT

In this work are studied and compared three methods for vapor pressure calculation. The first procedure consist in to adjust the parameters of the Antoine, Wagner and DIPPR equations, applying the nonlinear minimization method of Marquardt. In the case of Wagner equation we treated the critical pressure as an adjustable parameter and has obtained, from experimental data, it's value for some substances. The calculated vapor pressure with each equation are compared with experimental data and other theoretical determined values from the current literature. The Wagner equation results presents a minimum of vaporization enthalpy at a certain value of the reduced temperature. The Antoine equation do not presents this minimum value, but it is used very often because of it's accuracy. In spite of the temperature range was defined using the Wagner equation, the DIPPR equation presents the minimum of vaporization enthalpy in the same range.

Other method to calculate the vapor pressure is based on the numerical integration of Clausius-Clapeyron equation, using the cubic equations of Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Van der Waals and relations of vaporization enthalpy. Due the cubic nature of applied equations is proposed a relation between ΔV (vapor volume minus liquid volume) and experimental vapor pressures. For the vaporization enthalpy it is used the Pitzer generalized equation, DIPPR equation, an relation obtained from the heat capacity data of liquid and vapor phases and an adjusted relation from the experimental data of vaporization enthalpy. The adjusted equation describe the comportment of vaporization enthalpy decreasing with the rising of the temperature, including at the critical point where $\Delta H_v(T_c) \rightarrow 0$. The available experimental data of vaporization enthalpy are in the region of normal boiling point leading to casual extrapolation of the equation at high temperatures, specially at the critical region. The DIPPR equation with four defined constants for each substance and the adjusted equation with two defined constants can be used as a form of verification of the generalized Pitzer equation.

The third method consist in the application of the generalized Maxwell criterium proposed in 1967, for the equations of Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson and Van der Waals. With the usual Maxwell criterium the two phases region is not considered, and one can obtain the PVT comportment of a pure substance with state equation adjusting it's parameter to obey this criterium. The generalization of Maxwell criterium establish that vapor pressure segment cut the isotherm in areas that depend of the internal energy and of the difference between heat capacity of liquid and vapor phases, describing in a more realistic way the two phases region. This generalization

consist in the introduction of a *correction factor* for the Helmholtz free energy of liquid phase. This correction factor can be adjusted with experimental data of vapor pressure with the advantage of do not affect the state equation.

NOMENCLATURA

- A - energia livre de Helmholtz
 \underline{A} - energia livre de Helmholtz molar
 A_r - energia de Helmholtz reduzida
a - parâmetro do termo atrativo das EEC
b - parâmetro do termo repulsivo das EEC
 cp^L - capacidade calorífica da fase líquida
 cp_o^{id} - capacidade calorífica de vapor ideal
 cp^V - capacidade calorífica da fase vapor
 c_1 a c_5 - constantes da equação de cp^L
 \underline{G} - energia livre de Gibbs molar
 \underline{G}^V - energia de Gibbs molar da fase vapor
 \underline{G}^L - energia de Gibbs molar da fase líquida
H - entalpia
 h_1 a h_4 - constantes da equação do DIPPR para ΔH_v
 k_1 a k_5 - constantes da equação de cp_o^{id}
n - número de moles
P - pressão
 P_c - pressão crítica
 P_{calc} - pressão de vapor calculada
 P_{exp} - pressão de vapor experimental
 P_r - pressão reduzida
 P_{sat} - pressão de vapor saturado
R - constante dos gases ideais
S - entropia
T - temperatura
 T_b - temperatura normal de ebulição
 T_{br} - temperatura normal de ebulição reduzida
 T_c - temperatura crítica
 T_r - temperatura reduzida
 \underline{U} - energia interna molar
 \underline{V} - volume molar
 V_c - volume crítico
 VD^L - volume líquido da equação do DIPPR
 VD_r^L - VD^L reduzido
 VG^L - volume líquido da equação de Gunn-Yamada
 V^L - volume molar de líquido saturado
 V^V - volume molar de vapor saturado
 V_r^V - volume reduzido da fase vapor
 V_r^L - volume reduzido da fase líquida

V_r^o - parâmetro da equação de Gunn-Yamada

V_{sc} - volume de escala

$V_{0,6}$ - volume molar de líquido a $T_r = 0.6$.

w - fator acêntrico

Z - fator de compressibilidade

Z_c - fator de compressibilidade crítico

SÍMBOLOS GREGOS

α - função do fator acêntrico das EEC

α_c - parâmetro de Riedel

δ - parâmetro da equação de Gunn-Yamada

$\overline{\Delta}$ - desvio relativo médio

Δ - desvio de P_{calc} com desvio experimental

$\Delta(T)$ - parâmetro de correção da energia livre de Helmholtz no critério de Maxwell generalizado

ΔH_v - entalpia de vaporização

$\Delta_r(T_r)$ - parâmetro $\Delta(T)$ na forma adimensional

ϵ_P - desvio experimental de pressão de vapor

ϵ_T - desvio experimental de temperatura

Φ - coeficiente de fugacidade

μ - potencial químico

μ_r^L - potencial químico para a fase líquida em função das propriedades reduzidas

μ_r^V - potencial químico para a fase vapor em função das propriedades reduzidas

ρ^L - densidade líquida

σ_p - desvio padrão

$\sigma_{p,i}$ - desvio em cada ponto

INTRODUÇÃO

O cálculo de equilíbrio de fases tem grande interesse na engenharia em processos de separação e purificação.

As equações de estado são muito utilizadas porque uma única equação pode representar simultaneamente as duas fases com facilidade de uso e boa reprodução de resultados experimentais para sistemas contendo compostos apolares ou fracamente polares. A aplicação dessas equações para compostos polares ainda é limitado e vários estudos tem sido feitos para esse propósito. Neste caso, aconselham-se a utilização de coeficientes de atividade e de fugacidade para a predição das propriedades dessas substâncias.

Dentre essas equações, destaca-se a equação de Van der Waals. Por ser a primeira equação a descrever o equilíbrio líquido-vapor, é de grande interesse histórico, apesar de obter resultados de baixa precisão. Em termos qualitativos, essa equação descreve corretamente o comportamento PVT de substâncias a pressões baixas e moderada, e deu origem a outras equações que surgiram, com modificações no termo atrativo da equação de Van der Waals. Os parâmetros da equação de Van der Waals são calculados em condições críticas, que é uma região distante da região desejada. Outros autores propuseram tornar o termo atrativo da equação dependente da temperatura, surgindo diversas modificações, tais como, as equações de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, entre outras. Essas duas equações destacam-se por apresentarem resultados bastante satisfatórios no cálculo de pressões de vapor e na predição de volumes das fases. Para essas equações, existem propostas de outros autores da modificação do parâmetro a do termo atrativo, com vista a melhorar os resultados.

Existem também diversas outras equações com grande aplicação no cálculo de pressões de vapor e com boa reprodução de dados experimentais. Essas equações, aqui denominadas de *Equações de Ajuste*, compreendem as equações de Antoine, de Wagner e do banco de dados do DIPPR, assim chamadas por apresentarem parâmetros ajustáveis por regressão de dados de pressões de vapor experimentais.

Ambrose observou que o comportamento de $\ln(P_v)$ vs. $1/T$ tem a forma de um S , primeiro verificada para os n -alcanos, mas depois válida para as demais substâncias. A equação de Antoine não descreve esse comportamento, mas devido à simplicidade e por apresentar bons resultados de pressões de vapor, é de grande utilização. A equação de Wagner e do DIPPR descrevem esse comportamento.

Waring em 1954, observou que calculando entalpias de vaporização através da equação de Clausius-Clapeyron, utilizando a equação de Wagner, obtém-se um mínimo a um certo valor de temperatura reduzida, e Ambrose em 1978,

verificou que esse valor de temperatura reduzida pode ser definido em função da temperatura de ebulição para várias substâncias. Observou que substâncias com temperatura de ebulição abaixo de 50 K não apresentam mínimo e que para álcoois esse mínimo ocorre a uma temperatura próxima da crítica. Utilizando a equação do DIPPR, verifica-se que essa equação também consegue descrever esse comportamento de entalpias de vaporização, para as mesmas faixas de temperatura reduzida definidas utilizando a equação de Wagner.

A equação de Wagner destaca-se das demais por apresentar a pressão crítica como uma constante ajustável, tendo em vista que valores experimentais de pressão crítica são geralmente de menor precisão que valores de temperatura crítica; ajustando um valor a dados experimentais e utilizando na equação, permite obter resultados significativamente melhores.

O cálculo de pressões de vapor com a equação de Clausius-Clapeyron também é utilizado, com a equação tanto na forma derivada ou integrando-a, utilizando relações para volumes das fases e entalpias de vaporização. A utilização das relações cúbicas neste procedimento envolve alguns ajustes devido à natureza cúbica dessas equações, podendo obter relações a partir de dados experimentais. Para a entalpia de vaporização existem diversas relações, tais como a relação de Pitzer, do DIPPR, equação de Chen, entre outras. Relações de entalpia também podem ser obtidas por ajuste, caso tenha disponibilidade de dados experimentais de entalpia de vaporização. A equação de Pitzer é uma correlação generalizada, válida na faixa de $0.6 < T_r \leq 1.0$, proposta inicialmente para moléculas pequenas e apolares, e posteriormente válida para outras substâncias. A equação do DIPPR, com quatro parâmetros definidos para cada substância, pode ser útil como forma de verificação da equação de Pitzer, comparando os resultados obtidos com ambas.

Em 1967, G. D. Kahl, propôs uma generalização do critério de Maxwell, que consiste em considerar a diferença de calores específicos das fases líquida e vapor e a energia interna. No critério de Maxwell, a região de duas fases não é considerada e o segmento de pressão de vapor corta uma isoterma em áreas iguais, resultando em $c_p^L = c_p^V$. Nitsche, em 1992, utilizando a proposta de Kahl e partindo do cálculo dos potenciais químicos das fases, observou que a diferença entre os calores específicos das fases, não representa um valor insignificante.

Na regra de Maxwell, a utilização de equações de estado para descrever o comportamento PVT de uma substância pura, é feita ajustando parâmetros dessas equações de modo a obedecer a regra de Maxwell das áreas iguais. A generalização desse critério consiste na introdução de um parâmetro para corrigir a energia de Helmholtz da fase líquida de forma que se obtém uma descrição mais realista da região de duas fases. Uma grande vantagem deste

método vem do fato que esse parâmetro introduzido pode ser ajustável a dados experimentais, e não faz parte da equação, ou seja, a equação de estado não é alterada.

Neste trabalho, serão estudadas as equações de ajuste, propondo novas constantes para essas equações, o procedimento de cálculo de pressões de vapor integrando a equação de Clausius-Clapeyron com o auxílio das equações cúbicas de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Van der Waals, e das relações de entalpia de vaporização de Pitzer, do DIPPR, uma relação obtida com dados de capacidades caloríficas das fases e uma equação ajustada a entalpias de vaporização experimentais. O critério de Maxwell generalizado será avaliado utilizando as três equações cúbicas citadas.

O presente trabalho tem por fim, o objetivo maior que consiste na aplicação dos três procedimentos em predição de dados de pressão de vapor ou ainda extrapolação de dados medidos em torno da pressão atmosférica para a região de altas pressões e temperaturas (até o ponto crítico).

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

São conhecidos vários métodos e equações para cálculo de equilíbrio entre os estados líquido e vapor. Um dos métodos, baseia-se na utilização de equações de estado, que são relações Pressão-Volume-Temperatura (PVT). As equações de estado têm grande aplicação em processos de engenharia envolvendo equilíbrio dos estados líquido e vapor, porque uma única equação pode ser utilizada para representar simultaneamente as duas fases, com facilidade de uso e resultados satisfatórios no cálculo de pressões de vapor para compostos apolares e fracamente polares. A utilização das equações de estado para substâncias polares ainda é limitado, mas vários estudos têm sido feitos para aplicar as equações de estado para essas substâncias. Neste caso, é aconselhável a utilização de coeficientes de atividade e fugacidade para predição de propriedades desses compostos[1].

No caso de misturas, a utilização de equações de estado¹ requer regras de mistura, ou seja, expressões para *conectar* os parâmetros da mistura aos parâmetros dos componentes puros e composição da mistura[2]. Aplicando essas regras, Soave[3], observou resultados aceitáveis para misturas de compostos apolares, com exceção do dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). No entanto, na presença de compostos polares e das exceções acima, foram observados desvios grandes no cálculo de pressões de vapor. Para essas misturas, é necessária a introdução de um termo de correção empírico, determinado a partir de dados experimentais, denominado de *parâmetro de interação binária*, que é normalmente independente da temperatura. O número desses parâmetros a serem introduzidos, depende da quantidade de binários presente na mistura, que pode ser calculado da forma $n(n-1)/2$, sendo n o número de componentes presente na mistura[3]. Essa implementação apresentou bons resultados no cálculo de pressões de vapor

¹O estudo das equações de estado para misturas não é o objetivo deste trabalho, será dada apenas uma pequena introdução às suas aplicações.

para sistemas polares, mas quando aplicada a sistemas multicomponentes, os resultados não foram satisfatórios; e para sistemas fortemente polares, é necessária uma extensão maior das regras descritas[2], que não serão comentadas no presente trabalho. Em processos industriais, quando se tem uma mistura de hidrocarbonetos leves ou de compostos apolares, obtém-se bons resultados considerando os parâmetros de interação binária iguais a zero[4].

Segundo Martin[5], o emprego de equações de estado na predição de propriedades de equilíbrio líquido e vapor de substâncias puras, devem satisfazer certas condições, como por exemplo: as derivadas primeira e segunda de um diagrama P vs. V (Fig.1.1) no ponto crítico devem ser nulas, porque o ponto crítico é um ponto de inclinação horizontal e de inflexão. A partir dessa condição, pode-se calcular os parâmetros das Equações de Estado C bicas (EEC), uma vez que a forma das isotermas experimentais (Fig.1.2) não é c bica (Fig.1.3), e essas equações são amplamente utilizadas no cálculo de equilíbrio de fases, por apresentarem resultados de pressões de vapor próximos aos valores experimentais e por darem origem a expressões para entalpia, entropia e coeficientes de fugacidade[6].

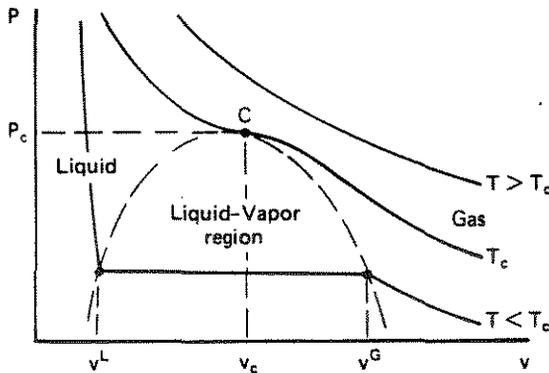


Figura 1.1: Diagrama PV para substância pura[7].

Para relações PVT explícitas em P , a equação geral para o cálculo de coeficiente de fugacidade (Φ)[8] é

$$\ln \Phi = Z - 1 - \ln Z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV$$

onde Z é o fator de compressibilidade, que pode ser calculado pelas equações

de estado para as fases líquida e vapor. Para a entropia, a equação

$$S - S^{\circ} = \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV + R \ln \frac{V}{V^{\circ}}$$

foi obtida partindo da variação da energia de Helmholtz (A) com o volume (V). E para a entalpia, tem-se a equação

$$H - H^{\circ} = (A - A^{\circ}) + T(S - S^{\circ}) + RT(Z - 1)$$

onde os termos com expoente ($^{\circ}$), correspondem ao estado de gás ideal, a uma pressão de referência P° , tendo então um *estado de referência a uma temperatura T e pressão P°* [8].

Segundo a ref.[9], a região de cálculo dos coeficientes de fugacidade deve ser acima da temperatura de fusão, caso contrário, são encontrados para Φ valores maiores que a unidade, o que não apresenta significado físico em se tratando de substâncias puras, as quais tem Φ sempre menor que 1.

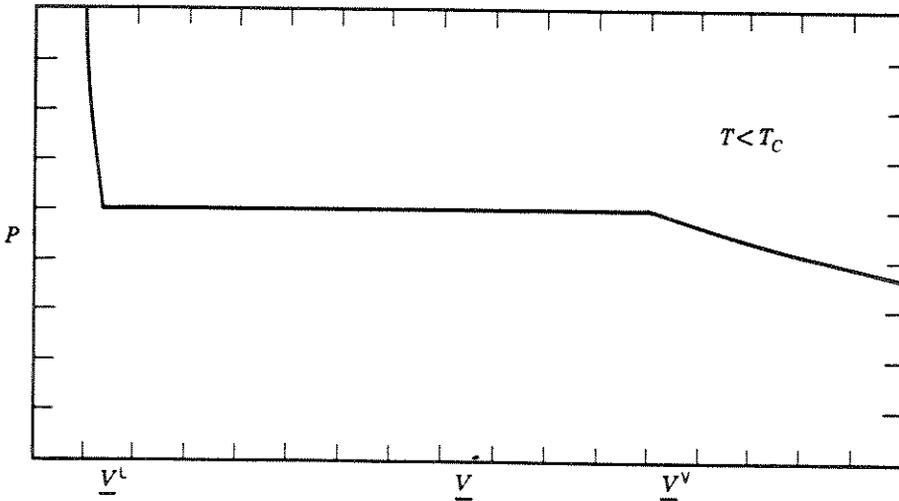


Figura 1.2: Isoterma de um fluido real a baixa temperatura[10].

1.1 Equações de Estado Cúbicas (EEC)

A primeira EEC foi proposta em 1873 por Van der Waals, representando simultaneamente as fases líquida e vapor na forma

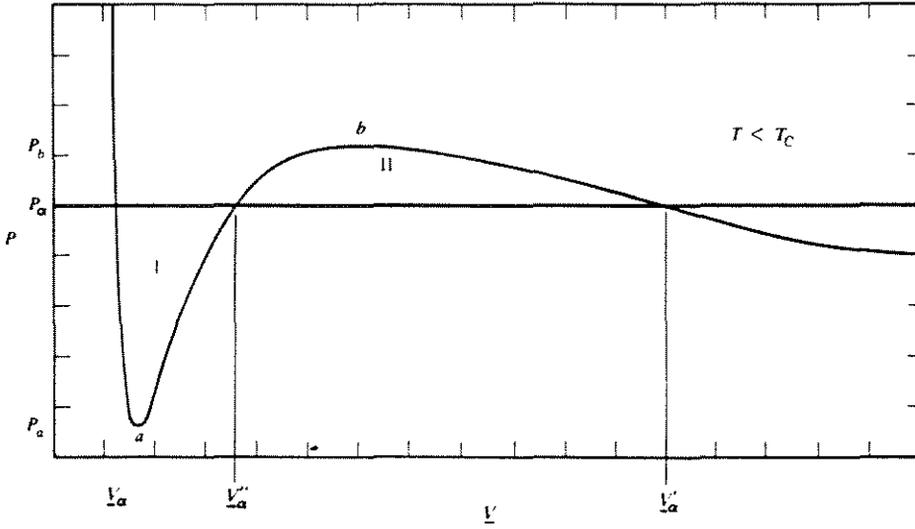


Figura 1.3: Isoterma de uma EEC a baixa temperatura[10].

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.1)$$

onde:

$R \rightarrow$ constante dos gases ideais

$T \rightarrow$ temperatura

$V \rightarrow$ volume molar

$P \rightarrow$ pressão

Segundo o critério de estabilidade termodinâmica, que estabelece que

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

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

obtém-se para as constantes da eq.(1.1), as relações[8]

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (1.2)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (1.3)$$

Sendo que na eq.(1.1), o termo $\frac{RT}{V-b}$ expressa o efeito de repulsão entre as moléculas, onde b é uma correção para o volume ocupado pelas moléculas e o termo $\frac{a}{V^2}$ representa forças atrativas entre as moléculas.

Qualitativamente, a eq.(1.1), apresenta uma descrição correta do comportamento PVT de substâncias nos estados líquido e vapor, a pressões baixas e moderadas[2]. No entanto, a eq.(1.1) não apresenta bons resultados no cálculo de equilíbrio líquido e vapor, porque os parâmetros da equação são calculados nas condições críticas, ((1.2) e (1.3)), que é uma região distante da região desejada[7].

A equação proposta por Van der Waals, eq.(1.1), apesar de não ser muito precisa, é de grande interesse histórico, por ser a primeira equação capaz de prever a transição entre os estados líquido e vapor, servindo de base para originar outras equações[10].

Com uma modificação no termo atrativo da eq.(1.1), tem-se a equação proposta por Redlich-Kwong em 1949

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)T^{0.5}} \quad (1.4)$$

onde

$$a = a_c \frac{RT_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = b_c \frac{RT_c}{P_c}$$

sendo $a_c = 0.42748$, o valor de a no ponto crítico, e $b_c = 0.08664$ [11].

A eq.(1.4) foi aceita apresentando melhores resultados que a eq.(1.1). Esta equação satisfaz nas regiões de baixa e alta densidade. Neste caso, o parâmetro a é dependente da temperatura, o que aumenta a precisão nos cálculos de pressão de vapor[1].

Apesar da eq.(1.4) apresentar bons resultados, esses ainda não eram muito precisos, mas serviu de ponto de partida para outros autores desenvolverem novas equações, geralmente com modificações na dependência da temperatura do termo atrativo, de forma a reproduzir pressões de vapor experimentais. Anderko[1], citou em seu trabalho, alguns autores, entre eles, Tsonopoulos e Prausnitz (1969), Wichterle (1978), Abbott (1979) e Wilson (1964), que trabalharam no ajuste dos parâmetros das equações de estado, especialmente na dependência do parâmetro a com a temperatura, para reproduzir dados de pressões de vapor próximos aos experimentais. Wilson (1964), propôs a seguinte forma para o parâmetro a , dependente da temperatura

$$a = a_c T_r \left[1 + (1.57 + 1.62w) (T_r^{-1}) \right] \quad (1.5)$$

sendo a_c o valor de a no ponto crítico e $T_r = \frac{T}{T_c}$, a temperatura reduzida.

Soave[3], em 1972 propôs outra forma que teve grande sucesso devido à simplicidade e precisão dos resultados, o que originou a equação de Soave-Redlich-Kwong

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T,w)}{V(V+b)} \quad (1.6)$$

onde

$$\alpha = \left[1 + (1 - T_r^{0.5}) f(w)\right]^2 \quad (1.7)$$

$$f(w) = 0.480 + 1.574w - 0.176w^2$$

sendo w o fator acêntrico, específico para cada substância e

$$a = a_c \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (1.8)$$

$$b = b_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.9)$$

com $a_c = 0.42748$ e $b_c = 0.08664$ [3].

Soave obteve as relações (1.6) e (1.7), *forçando* a equação a reproduzir dados de pressão de vapor para substâncias apolares a temperatura reduzida, $T_r = 0.7$ [1].

Com isso, outros autores propuseram novas formas dos parâmetros da equação de Soave para melhor representar os dados a baixa temperatura reduzida. No entanto, nas faixas de temperatura reduzida elevada, a eq.(1.6) não demonstrou ser muito eficiente, e alguns autores propuseram novas formas para melhor representação dos dados nessa faixa, modificando o termo dependente da temperatura[1].

No trabalho de Tsonopoulos e Heidman[12], são apresentadas propostas de outros autores para a dependência de $f(w)$ com w na equação de Soave, tal como a equação de Graboski e Daubert(1978), que foi proposta mediante análise de dados de hidrocarbonetos, e tem a forma

$$f(w) = 0.48508 + 1.55171w - 0.15613w^2$$

que apresentou melhores resultados para $T_r \geq 0.5$.

Tanto a equação de Soave, quanto a de Graboski e Daubert apresentam um máximo na faixa de $4 < w < 5$. Em 1979, Soave propôs outra equação em função do fator acêntrico e que não apresenta máximo:

$$f(w) = 0.47979 + 1.576w - 0.1925w^2 + 0.025w^3$$

Kabadi e Danner(1985)[12], propuseram uma nova equação de α para a água, que reduz o erro de cálculo de pressão de vapor de 5 % para 0.5 % :

$$\alpha = \left[1 + 0.662 \left(1 - T_r^{0.8}\right)\right]^2$$

Peng e Robinson[13], em (1976), baseando-se na avaliação de que o valor do fator de compressibilidade crítico (Z_c), para a maioria das substâncias está na faixa de 0.27 a 0.29, propuseram uma equação reduzindo o fator de compressibilidade crítico (Z_c) da eq.(1.4) que é de 0.333, para 0.307. Esta redução contribui para melhor predição de propriedades volumétricas usando equações de estado, especialmente na região crítica[13].

A equação de Peng e Robinson proposta é da forma

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T, w)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (1.10)$$

onde

$$\alpha = \left[\left(1 + 1 - T_r^{0.5}\right) f(w)\right]^2 \quad (1.11)$$

$$f(w) = 0.37464 + 1.5422w - 0.26992w^2$$

sendo a dado pela eq.(1.8) e b definido na eq.(1.9), com $a_c = 0.45724$ e $b_c = 0.07780$ [11].

Esta forma proposta por Peng e Robinson melhorou os cálculos de densidade líquida em relação à eq.(1.6)[1].

A relação $f(w)$ da equação de Peng e Robinson apresenta um máximo a $w = 2.86$ [12]. Para eliminar o máximo da equação, Peng e Robinson em 1978, propuseram nova relação para $f(w)$, válida para $w > 0.5$:

$$f(w) = 0.379642 + 1.48503w - 0.164423w^2 + 0.016666w^3$$

Para a faixa de $w < 0.5$, o resultado encontrado é o mesmo que o da primeira equação proposta.

Em 1980, Peng e Robinson recomendaram nova equação para $\alpha(T)$ a $T_r \geq 0.85$, com a finalidade de obter melhores predições de pressão de vapor para a água[12] :

$$\alpha = \left[1.008568 + 0.8215 \left(1 - T_r^{0.5}\right)\right]^2$$

Stryjek e Vera[14], observaram que para compostos que apresentam grandes valores de w , o cálculo de pressões de vapor apresenta erros grandes em toda a faixa de temperatura, e que esse erro aumenta consideravelmente a baixas

temperaturas. Com base em seus estudos, propuseram uma relação de $f(w)$ para a equação de Peng e Robinson, da forma :

$$f(w) = f(w_o) + f(w_1)(1 + T_r)^{0.5}(0.7 - T_r)$$

onde

$$f(w_o) = 0.378893 + 1.4897153w - 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$$

com $f(w_1)$ sendo um parâmetro ajustável, específico para cada substância.

Stryjek e Vera[14], apresentaram em seu trabalho, valores para $f(w_1)$ bem como a faixa de temperatura válida, e os valores do fator acêntrico e temperatura e pressão críticos para várias substâncias. Ressaltaram a importância de utilizar os valores tabelados no trabalho para as propriedades das substâncias, quando utilizada a equação de $f(w)$ porposta por eles. Recomendaram para o caso de estudos na região supercrítica ($T_r \geq 1.0$), fazer $f(w) = f(w_o)$, ou seja, fazer $f(w_1) = 0$, para todas as substâncias, pois nessa região, a dependência de $f(w)$ com a temperatura pode ser eliminada.

Além das equações de estado citadas, várias outras foram propostas; não só a dois parâmetros, algumas com modificações nos termos das equações já existentes, visando a redução no valor do fator de compressibilidade crítico, com o objetivo de melhor predição de pressões de vapor e densidades de líquido e vapor.

1.2 Equações de pressão de vapor

Existem também várias outras equações para predição de pressão de vapor. McGarry[15], destacou algumas equações de ajuste e predição de pressões de vapor, que são de grande interesse em projetos de engenharia química. Algumas dessas equações apresentam várias constantes que podem ser calculadas via regressão de dados experimentais ou a partir do ponto crítico.

As equações serão divididas em equações de ajuste, das quais pressões de vapor são obtidas ajustando os parâmetros dessas, e em equações de predição, que são relações empíricas.

1.2.1 Equações de Ajuste

Equação de Antoine (1888)[16]

$$\ln P_{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (1.12)$$

utilizada numa faixa de pressão de 1 a 200 KPa. As constantes A , B e C são ajustáveis e podem se encontradas tabeladas para várias substâncias(vide [8, 17, 18, 19]).

A eq.(1.12) apresenta a vantagem de poder ser escrita tanto na forma explícita em P , eq.(1.12), como explícita em T

$$T = \frac{B}{A - \log P_{sat}} - C$$

com P_{sat} sendo a pressão de saturação.

A equação de Antoine, eq.(1.12), foi desenvolvida a partir da equação de Clausius-Clapeyron.

Equação de Wagner (1973)[20]

$$\ln P_r = \frac{1}{T_r} \left[a\tau + b(\tau)^{1.5} + c(\tau)^{2.5} + d(\tau)^5 \right] \quad (1.13)$$

onde

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$\tau = (1 - T_r)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

A eq.(1.13) foi inicialmente usada para descrever pressões de vapor do argônio e nitrogênio do ponto tríplo ao ponto de temperatura crítica, e de acordo com o que a teoria moderna estabelece[20, 21], apresenta um valor indeterminado para $\frac{d^2P}{dT^2}$ a $T = T_c$. Como consequência, apresenta a desvantagem de não poder ser extrapolada acima da temperatura crítica (T_c)[21].

Na equação de Wagner, eq.(1.13), as constantes a , b , c , e d são ajustáveis, e segundo Ambrose[22], $\ln P_c$ pode também ser tratado como uma constante ajustável, obtendo assim um valor para a pressão crítica (P_c), tendo em vista que valores medidos de P_c são geralmente de menor precisão que os valores medidos de temperatura crítica (T_c).

McGarry[15], apresentou valores encontrados para as constantes de Wagner, incluindo para a pressão crítica, tratada como um parâmetro ajustável, para várias substâncias.

Polinômios de Chebyshev[15]

Foram recomendados por Ambrose[23], para calcular pressões de vapor de líquido do ponto triplo ao crítico com resultados satisfatórios. A aplicação deste método apresenta uma desvantagem em relação aos outros, devido ao elevado n mero de parâmetros utilizados, o que desprende maior tempo e esforço computacional para calcular pressões de vapor, além da necessidade de um n mero significativo de pontos experimentais de pressão de saturação (P_{sat}).

Equação de Kirchhoff-Rankine[21]

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (1.14)$$

A eq.(1.14), proposta por Kirchhoff-Rankine, fornece uma definição teórica melhor que a eq.(1.12), pois foi obtida a partir da condição de que a entalpia de vaporização decresce linearmente com o aumento da temperatura. No entanto, em faixas de pressões médias (1 a 200 KPa), a eq.(1.12) apresentou resultados de pressões de vapor mais precisos que a eq.(1.14), mas em faixas de pressões baixas (10^{-3} a 1000 Pa), os resultados obtidos foram satisfatórios, quando relacionando os coeficientes da equação a outras propriedades termodinâmicas das substâncias[21].

Equação de Frost e Kakwarff[21]

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{DP}{T^2} \quad (1.15)$$

Na eq.(1.15), é necessário procedimentos iterativos para calcular pressões de vapor, porque a pressão P está presente nos dois lados da equação. Mas, comparando os resultados obtidos com a eq.(1.15) com os resultados obtidos utilizando outras equações, o cálculo iterativo não representa um *impedimento* para a utilização desta equação [21].

1.2.2 Equações de Predição

Equação de Riedel (1954)[15]

$$\ln P_r = A - \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + DT_r^6 \quad (1.16)$$

com

$$A = -35Q \quad (1.17)$$

$$B = -36Q \quad (1.18)$$

$$C = 42Q + \alpha_c \quad (1.19)$$

$$D = -Q \quad (1.20)$$

$$Q = 0.0838 (3.758 - \alpha_c) \quad (1.21)$$

As constantes da eq.(1.16) são função do parâmetro α_c , chamado parâmetro de Riedel e definido da forma

$$\alpha_c = \frac{d(\ln P_r)}{d(\ln T_r)} \quad \text{a } T_r = 1 \quad (1.22)$$

Reid[8], apresenta uma nova relação para calcular o parâmetro α_c , no ponto normal de ebulição. A relação é obtida substituindo as eqs.(1.17) a (1.21) na eq.(1.16), na temperatura normal de ebulição (T_b) chegando-se a

$$\alpha_c = \frac{0.3149f(T_{br}) - \ln\left(\frac{101.325}{P_c}\right)}{0.0838f(T_{br}) - \ln(T_{br})} \quad (1.23)$$

onde

$$f(T_{br}) = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42 \ln(T_{br}) - T_{br}^6 \quad (1.24)$$

sendo T_{br} a temperatura de ebulição reduzida e P_c a pressão crítica.

Equação de Miller (1965)[15]

$$\ln P_r = -\frac{A}{T_r} \left[1 - T_r^2 + B(3 + T_r)(1 - T_r)^3 \right] \quad (1.25)$$

com

$$A = 0.4835 + 0.4605h \quad (1.26)$$

$$h = \frac{T_{br} \ln\left(\frac{101.325}{P_c}\right)}{1 - T_{br}} \quad (1.27)$$

$$B = \frac{\frac{h}{A} - (1 + T_{br})}{(3 + T_{br})(1 - T_{br})^2} \quad (1.28)$$

A eq.(1.25) também é conhecida como equação de Riedel-Plank-Miller.

Equação de Thek-Stiel (1966)[15]

$$\ln P_r = Af(T_r) + B \left[\frac{T_r^C - 1}{C} + 0.040 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \quad (1.29)$$

onde

$$A = \frac{(\Delta H_v)_b}{RT_c(1 - T_{br})^{0.375}} \quad (1.30)$$

$$f(T_r) = 1.14893 - \frac{1}{T_r} - 0.11719T_r - 0.03174T_r^2 - 0.375 \ln T_r \quad (1.31)$$

$$B = 1.042\alpha_c - 0.46284A \quad (1.32)$$

$$C = 5.2691 + 2.0753A - 3.1738h \quad (1.33)$$

com α_c definido na eq.(1.23), h dado pela eq.(1.27) e $(\Delta H_v)_b$ a entalpia de vaporização na temperatura normal de ebulição. A eq.(1.29) melhorou a estimativa de pressões de vapor para substâncias polares a temperaturas abaixo da temperatura de ebulição (T_b). Mas, para usar a eq.(1.29), é necessário o conhecimento da temperatura de ebulição (T_b), da temperatura crítica (T_c), da pressão crítica (P_c) e da entalpia de vaporização $(\Delta H_v)_b$. Sendo que $(\Delta H_v)_b$ normalmente é estimado a partir de correlações. Thek e Stiel testaram a eq.(1.29) para cerca de 69 compostos, incluindo substâncias polares e apolares, obtendo desvios médios inferiores a 1 %[8].

Equação de Gomez-Thodos (1977)[15]

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r^C} + DT_r^7 \quad (1.34)$$

com

$$C = 2.4186 - \frac{7.0109}{h} + \frac{380900}{h \exp(123.21/h)} \quad (1.35)$$

$$B = \frac{\ln \left(\frac{101.325}{P_c} \right) - \alpha_c (T_{br}^7 - 1) / 7}{\left[\left(1/T_{br}^C \right) - 1 \right] + C (T_{br}^7 - 1) / 7} \quad (1.36)$$

$$D = \frac{\alpha_c + BC}{7} \quad (1.37)$$

$$A = -(B + D) \quad (1.38)$$

Encontra-se no trabalho de Gomez e Thodos[24], comparações de cálculo de pressões de vapor entre as eqs.(1.16), (1.25) e (1.29) para 138 substâncias. O desvio médio obtido para a eq.(1.16) foi de 1.71% , para a eq.(1.25), o desvio foi de 3.39% e para a eq.(1.29), ficou em torno de 2.28%, utilizando o mesmo n mero de pontos. A eq.(1.25), apresentou um desvio de 1.70%, comparável ao da eq.(1.16), com um n mero menor de pontos.

As eqs.(1.16), (1.25) e (1.29), foram baseadas na integração da equação de Clausius-Clapeyron, que é outro método de cálculo de pressões de vapor e entalpias de vaporização.

1.3 Equação de Clausius-Clapeyron

A equação de Clausius-Clapeyron é outro método de cálculo de pressões de vapor e entalpias de vaporização. Foi deduzida em 1834 por Clapeyron, a partir da equação de Gibbs-Duhem aplicada à energia livre de Gibbs para um sistema de um componente, e posteriormente apresentada por Clausius para aplicação na termodinâmica.

Em um diagrama P vs. T (Fig.1.4), a tangente da curva de transição de fase, pode ser relacionada às descontinuidades em entropia e volume pela equação de Clausius-Clapeyron.

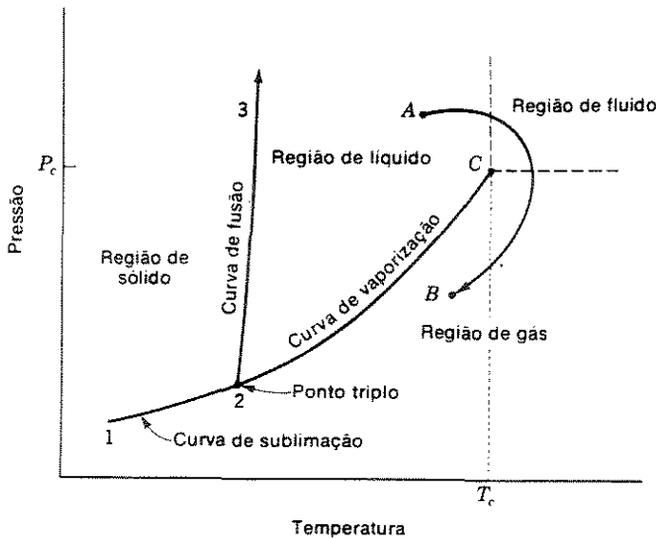


Figura 1.4: Diagrama de uma substância pura no plano PT[25].

Partindo da equação da energia livre de Gibbs (G)[7],

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (1.39)$$

onde μ é o potencial químico, definido como

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.40)$$

sendo que μ representa a energia livre de Gibbs molar.

A equação de Gibbs-Duhem fornece[7]

$$\left[\sum n_i d\mu_i = 0 \right]_{T,P} \quad (1.41)$$

Com a eq.(1.41), assumindo as fases α e β e sabendo que no equilíbrio os potenciais químicos e a energia livre de Gibbs das fases são iguais, chega-se a

$$\underline{V}^\alpha dP - \underline{S}^\alpha dT = \underline{V}^\beta dP - \underline{S}^\beta dT \quad (1.42)$$

Rearranjando,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\underline{S}^\alpha - \underline{S}^\beta}{\underline{V}^\alpha - \underline{V}^\beta} = \frac{\Delta \underline{S}}{\Delta \underline{V}} \quad (1.43)$$

Utilizando a equação da energia livre de Gibbs molar[7],

$$\underline{G} = \underline{H} - T\underline{S} \quad (1.44)$$

e aplicando no equilíbrio para as fases α e β ,

$$\underline{H}^\alpha - T\underline{S}^\alpha = \underline{H}^\beta - T\underline{S}^\beta \quad (1.45)$$

ou

$$\underline{S}^\alpha - \underline{S}^\beta = \frac{\underline{H}^\alpha - \underline{H}^\beta}{T} \Rightarrow \Delta \underline{S} = \frac{\Delta \underline{H}}{T} \quad (1.46)$$

Substituindo a eq.(1.46) na eq.(1.43),

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \underline{H}}{T \Delta \underline{V}} \quad (1.47)$$

que é a equação de Clapeyron.

A equação de Clapeyron, eq.(1.47), é usada em cálculo de mudança de fases, na forma derivada da eq.(1.47) ou na forma integrada resolvendo a equação.

Utilizando a equação de Clausius-Clapeyron para cálculo de equilíbrio líquido-vapor em sua forma derivada, tem-se

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V} \quad (1.48)$$

onde $\frac{dP_{sat}}{dT}$ corresponde à tangente da curva de saturação, ΔH_v é a entalpia de vaporização e ΔV representa a diferença entre o volume do vapor saturado e do líquido saturado.

A eq.(1.48) pode ser escrita em função do fator de compressibilidade (Z), sabendo que

$$\Delta Z = \frac{P\Delta V}{RT} \quad (1.49)$$

ficando a equação na forma

$$\frac{d(\ln P_{sat})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta Z} \quad (1.50)$$

Mosselman[26], apresenta uma forma de transformar a equação de Clausius-Clapeyron em uma equação diferencial exata, utilizando um fator multiplicativo (por exemplo : $\frac{\Delta V}{T}$), para ser integrada independentemente do caminho escolhido no plano P vs. T .

Partindo da proposta acima e utilizando para $\Delta V(P, T)$ uma equação de estado e para $\Delta H_v(P, T)$ uma relação como por exemplo,

$$\Delta H_v = RT_c \left[7.08 (1 - T_r)^{0.354} + 10.95w (1 - T_r)^{0.456} \right] \quad (1.51)$$

proposta por Pitzer[11], tem-se um novo método para cálculo de pressão de vapor, com resultados satisfatórios; mas deve-se observar que a equação de Clausius-Clapeyron é modificada empiricamente e outras relações são também utilizadas, podendo reproduzir resultados não físicos, que não são percebidos[26].

1.4 Generalização do Critério de Maxwell para Equações de Estado

A regra de Maxwell da igualdade das áreas, (Fig.1.5), estabelece que, em um diagrama P vs. V , a linha da pressão de vapor corta a isoterma, separando-a em áreas iguais, na região entre os pontos de volume de vapor e volume de líquido, ou seja, na região de duas fases. Skogestad[27], estabeleceu que a região de duas fases é *livre*², o que de fato é considerado quando são

²Podem ser feitas diferentes considerações sobre as variáveis termodinâmicas, assim como sobre as equações de estado.

aplicadas as EEC para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor, conforme se observa nos gráficos de uma isoterma, (Fig.1.2) e no gráfico correspondente para a EEC, (Fig.1.3). Segundo Skogestad[27], aplicando equações de estado, a região de equilíbrio de fases é utilizada para *armazenar* as pressões de vapor.

Assim, as equações de estado são ajustadas de modo a cumprir o critério de Maxwell. Equações de estado, como as eqs.(1.6), (1.10) e outras, são *forçadas* a obedecer a regra da igualdade das áreas, estabelecendo um vínculo para o parâmetro ajustável a , dessas equações, que depende da temperatura.

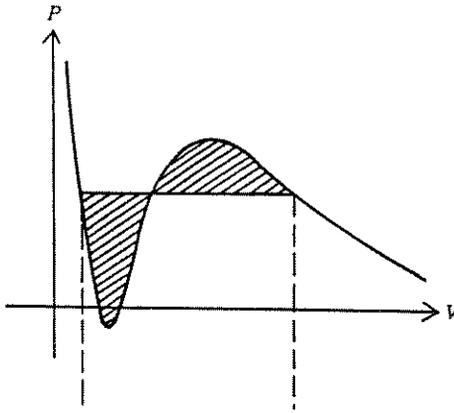


Figura 1.5: Construção da regra de Maxwell[29].

G. D. Kahl[28], chamou a atenção para o fato de que o critério de Maxwell não é único, mas sim um caso particular de um critério mais geral, que se aplica para várias equações de estado.

No critério generalizado de Maxwell, a linha de pressão de vapor corta a isoterma em áreas diferentes, por uma quantidade que depende da energia interna e das diferenças entre os calores específicos do líquido e do vapor. A generalização do critério de Maxwell permite uma descrição mais realista de fluidos de duas fases, aplicando a equação de estado.

O método de Kahl, consiste na introdução de novos parâmetros, dependentes da temperatura, na equação de estado: $\Delta_L(T)$ e $\Delta_V(T)$, $L \equiv$ líquido e $V \equiv$ vapor. Os parâmetros Δ_L e Δ_V não alteram a equação de estado mas, permitindo que $\Delta_L \neq \Delta_V$, o que está ligado ao fato de não existir requerimentos de reversibilidade, esses parâmetros levam à descrição mais realista dos calores específicos de líquido e da entropia de vaporização de alguns metais.

Então, a diferença básica entre o critério de Maxwell e o critério de Maxwell generalizado, está no relaxamento da exigência de reversibilidade. No critério de Maxwell, $\Delta_L = \Delta_V$, ou seja, o sistema é reversível, o que leva

à igualdade das áreas.

Nos próximos capítulos, iremos mostrar como algumas equações de estado se comportam, quando aplicamos o critério generalizado.

Nitsche[29], com base na generalização proposta por Kahl, apresentou um novo procedimento para calcular equilíbrio de fases, utilizando EECs.

A integração do volume na região instável, entre os pontos de volume de líquido e de vapor, é uma aproximação, utilizando EECs. Tal procedimento é possível quando se utilizam equações de estado com grande número de parâmetros.

A proposta de Nitsche, para calcular a integral de $-PdV$, que corresponde à diferença da energia de Helmholtz $[A(V, T)]$ entre a região de líquido e vapor, consiste em seguir um caminho fisicamente acessível, passando pela isoterma crítica, que vai do ponto (V^L, T) ao ponto (V^V, T) , passando em torno da região instável, conforme a Fig.1.6, e que se apresenta em três passos:

- i : aquecimento a volume constante de (V^L, T) a (V^L, T_c) ;
- ii : expansão isotérmica de (V^L, T_c) a (V^V, T_c) e
- iii : resfriamento a volume constante de (V^V, T_c) a (V^V, T) .

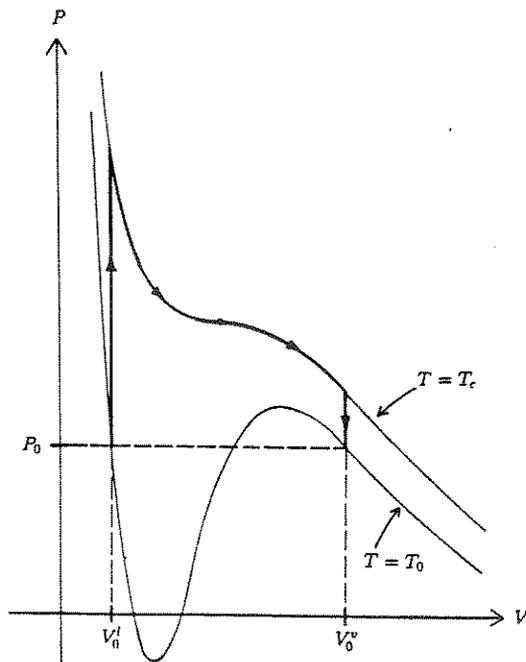


Figura 1.6: Caminho para a integral da energia de Helmholtz do ponto (V^L, T) até o ponto (V^V, T) [29].

Assim, Nitsche obteve uma correção para a energia de Helmholtz (A) da fase líquida, que indica quanto deve mudar a curva da energia de Helmholtz verticalmente com a temperatura, para reproduzir dados de pressão de vapor (Fig.1.7).

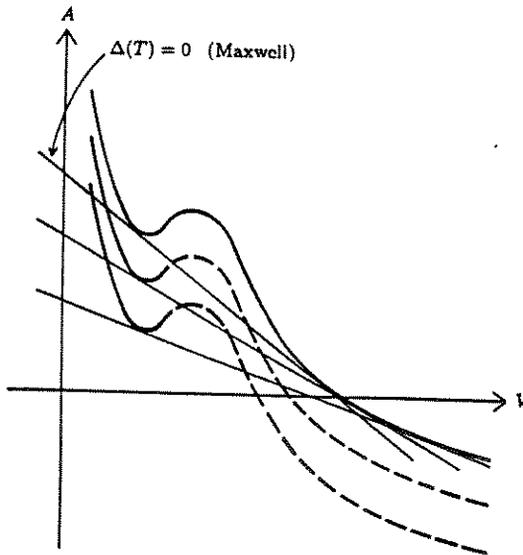


Figura 1.7: Diagrama A vs. V [29].

Uma grande importância desse novo caminho de integração, é tornar possível calcular funções da termodinâmica clássica, como a energia de Helmholtz (A) e a energia de Gibbs(G), uma vez que essas funções só devem ser manipuladas em regiões fisicamente acessíveis.

A proposta deste trabalho, tem por objetivo, avaliar alguns dos métodos citados, como a proposta de Nitsche[29], que será testada para as EEC citadas, eqs.(1.1), (1.6) e (1.10).

Serão feitas também estimativas dos parâmetros das eqs.(1.12) e (1.13), e serão comparados os desvios médios obtidos nos cálculos de pressão de vapor, com os desvios obtidos com os valores desses coeficientes encontrados tabelados. Os desvios médios de pressão, correspondem à diferença entre a pressão de vapor calculada com os parâmetros ajustados e dados experimentais de pressão de vapor.

A equação de Clausius-Clapeyron será trabalhada na forma integrada com o auxílio de EEC e correlações de entalpia de vaporização. Uma nova

correlação para entalpia de vaporização é proposta, em função da temperatura somente, obtida a partir de dados experimentais de ΔH_v ; sendo utilizada na equação de Clausius-Clapeyron para cálculo de pressões de vapor, cujos desvios obtidos em relação aos valores experimentais serão comparados quando se utilizam correlações já existentes de entalpia de vaporização, tal como a proposta por Pitzer, eq.(1.51), entre outras.

Capítulo 2

Equações de Ajuste

Dentre as várias equações de pressão de vapor conhecidas, destacam-se as *Equações de Predição* e as *Equações de Ajuste*. As equações de predição, são aquelas cujas constantes são relações empíricas, calculadas a partir de valores de pressão e temperatura críticos, temperatura de ebulição, e em algumas equações, da entalpia de vaporização; sendo todas essas propriedades constantes e específicas para cada substância. No capítulo 1, são apresentadas algumas equações, denominadas de equações de predição.

O presente capítulo se refere ao estudo das *Equações de Ajuste*, assim denominadas por apresentarem parâmetros ajustáveis, calculados a partir de valores experimentais de pressão de vapor e temperatura. Três equações de ajuste, são aqui destacadas, por serem amplamente utilizadas para cálculos de pressão de vapor, devido à simplicidade dessas e disponibilidade de métodos para calcular seus parâmetros, além de apresentarem resultados de pressões de vapor próximas às experimentais. Busca-se neste trabalho, encontrar a melhor forma de ajustar dados experimentais de pressões de vapor com a temperatura, utilizando técnicas de ajuste, através das seguintes equações : *Equação de Antoine*[16], *Equação de Wagner*[20] e *Equação do DIPPR*[30]; por serem as mais usuais atualmente.

Ao utilizar equações para calcular pressões de vapor, primeiro é necessário conhecer o comportamento de pressões de vapor com a temperatura. Para isto, utiliza-se a equação de Clausius-Clapeyron (*vide dedução no cap.3*), em sua forma derivada,

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V} \quad (2.1)$$

Sabendo que

$$\Delta V = \frac{\Delta ZRT}{P} \quad (2.2)$$

e, para os casos em que a vaporização ocorre em pressões baixas, podem ser feitas aproximações, tais como, o volume molar da fase líquida ser desprezível em relação ao volume molar da fase vapor, cujo comportamento admite-se ser ideal, chegando a :

$$V_v \gg V_l \quad (2.3)$$

o que leva a

$$\Delta V = V_v - V_l \simeq V_v \quad (2.4)$$

e, como o comportamento é considerado ideal,

$$\Delta Z = 1 \quad (2.5)$$

tem-se

$$V_v = \frac{RT}{P} \quad (2.6)$$

Substituindo na eq.(2.1),

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{(RT^2)/P} \quad (2.7)$$

ou

$$\frac{d(\ln P_{sat})}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (2.8)$$

Assumindo na eq.(2.8), a entalpia de vaporização, ΔH_v , independente da temperatura, a integral dessa equação fornece

$$\ln(P_{sat}) = -\frac{\Delta H_v}{RT} + C \quad (2.9)$$

ou

$$\ln(P_{sat}) = A - \frac{B}{T} \quad (2.10)$$

com

$$B = \frac{\Delta H_v}{R} \quad (2.11)$$

Pela eq.(2.10), observa-se que um gráfico de $\ln(P_{sat})$ vs. $\frac{1}{T}$, corresponderia a uma reta, com coeficiente angular $-\frac{\Delta H_v}{R}$.

Fazendo um gráfico de pressões de vapor experimentais, conforme pode ser observado na Fig.2.1 para o benzeno, verifica-se uma forma suave em S ; e se

comparada com o ajuste linear dos pontos experimentais, representado pela curva C, pode-se observar que a curva de pressão de vapor mais se distancia da reta na região de baixos valores de temperatura. Este fato, deve-se à dependência da entalpia de vaporização com a temperatura, especialmente na região de temperaturas menores, condição que não foi considerada para se chegar à eq.(2.10). Analisando um gráfico dos desvios de pressão de vapor calculada com a eq.(2.10), como na Fig.2.2, a visualização da forma em S da curva de pressão de vapor é mais nítida, sendo P' a pressão de vapor experimental e P , a pressão de vapor calculada.

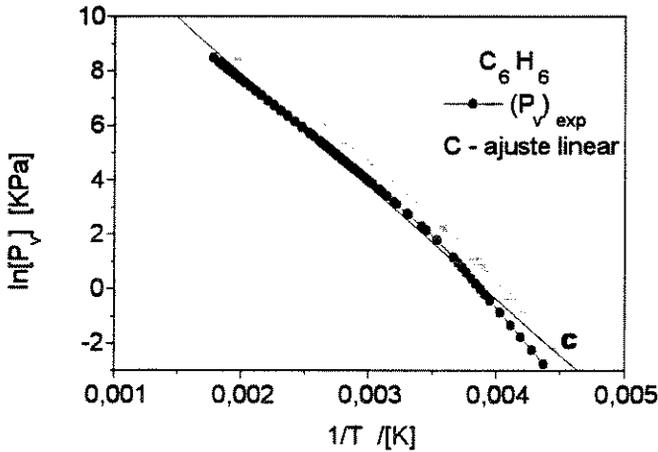


Figura 2.1: Comportamento da pressão de vapor experimental com a temperatura para o benzeno

2.1 Equação de Antoine

Antoine[16], partindo da eq.(2.10), propôs a equação

$$\ln(P_{sat}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.12)$$

onde A , B e C são constantes ajustáveis e T é a temperatura de vaporização.

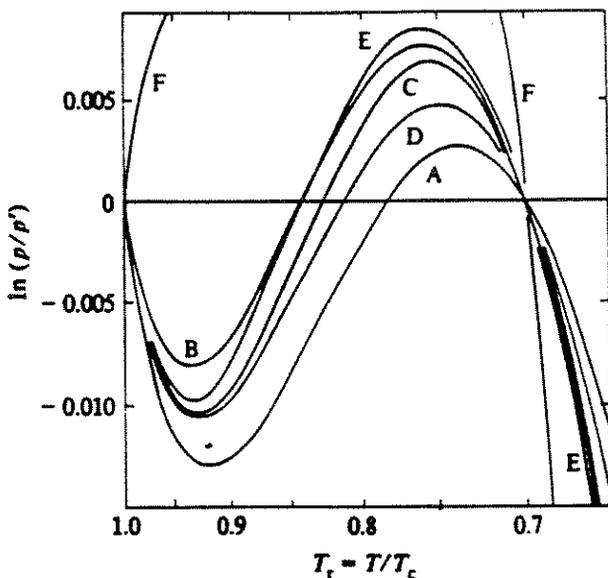


Figura 2.2: A, água; B, 2,2,4-trimetil-pentano; C, p-xileno, D, benzeno, E, dietil éter; F, etanol [21].

A eq.(2.12) apresentou melhores resultados de pressões de vapor em comparação com a eq.(2.10), embora ambas não reproduzam a forma de S das curvas de pressão de vapor. No entanto, a equação de Antoine, eq.(2.12), ainda é muito utilizada devido à sua simplicidade e por poder ser escrita explícita tanto em pressão como em temperatura :

$$T = \frac{B}{A - \ln(P_{sat})} - C \quad (2.13)$$

As constantes da equação de Antoine podem ser encontradas tabeladas para um grande número de substâncias (vide por exemplo : [8, 17, 18, 19]), e podem ser facilmente calculadas a partir de dados experimentais de pressões de vapor.

Segundo Ambrose[21], para se obter melhor ajuste no ponto normal de ebulição, a constante C deve estar entre 0 e -150 K, e observou que a equação de Antoine é insensível a pequenas variações do valor dessa constante. Quando se utilizam compostos orgânicos, Ambrose[21] recomenda usar -43 K para a constante C ; simplificação esta que pode ser utilizada para todos os compostos orgânicos. Thomson[21], propôs regras empíricas para estimar a constante C , e Fishtine[21], propôs regras para selecionar o valor dessa constante.

A entalpia de vaporização pode ser calculada partindo da equação de Clausius-Clapeyron simplificada, da forma da eq.(2.8) :

$$\Delta H_v = RT^2 \frac{d(\ln P_{sat})}{dT} \quad (2.14)$$

onde :

$R \rightarrow$ constante dos gases ideais.

$T \rightarrow$ temperatura de vaporização.

$\frac{d(\ln P_{sat})}{dT} \rightarrow$ derivada de uma equação de pressão de vapor.

Utilizando a equação de Antoine para calcular entalpia de vaporização, a eq.(2.14) fica,

$$\Delta H_v = RT^2 \left[\frac{B}{(T + C)^2} \right] \quad (2.15)$$

2.1.1 Procedimento de Ajuste

O objetivo deste trabalho consiste em ajustar as constantes da eq.(2.12), a partir de dados experimentais de pressão de vapor e temperatura disponíveis para algumas substâncias. O ajuste dos parâmetros é feito utilizando o método de minimização não-linear de Marquardt[31].

No ajuste, são dadas estimativas iniciais para as constantes da equação de Antoine, e o procedimento de ajuste é descrito no esquema dado na Fig.2.10.

2.1.2 Resultados

A Tab.2.1 contém os resultados encontrados dos desvios relativos médios de pressões de vapor para algumas substâncias analisadas, onde :

$$\Delta_1 = \frac{1}{Z} \left[\left| \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right| 100 \right] \quad (2.16)$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{Z} \left[\left| \frac{P_{tab} - P_{calc}}{P_{tab}} \right| 100 \right] \quad (2.17)$$

$$\Delta_3 = \frac{1}{Z} \left[\left| \frac{P_{exp} - P_{tab}}{P_{exp}} \right| 100 \right] \quad (2.18)$$

Sendo que P_{calc} é a pressão de vapor calculada com os coeficientes ajustados,

P_{exp} é a pressão de vapor experimental, (vide Apêndice A) obtida no banco de dados do DIPPR[30], e P_{tab} corresponde à pressão de vapor calculada com os coeficientes tabelados obtidos na ref.[8]; com Z sendo o número de pontos experimentais.

Assim, Δ_1 corresponde ao desvio relativo médio da pressão de vapor calculada com os coeficientes ajustados, com a pressão de vapor experimental; Δ_2 é o desvio entre a pressão calculada com os novos coeficientes e a pressão calculada utilizando valores tabelados para as constantes da equação de Antoine, encontrados em [8]; e por último, Δ_3 que representa o desvio entre a pressão de vapor experimental e a pressão calculada com os coeficientes tabelados em [8].

Na Tab.2.2, encontram-se os resultados obtidos de pressões de vapor (P_{calc}), juntamente com os valores experimentais (P_{exp}) e os calculados com valores disponíveis para as constantes (P_{tab}), utilizando o dimetil éter como exemplo, com $T_f = 131.7\text{K}$, $T_b = 248.3\text{K}$, $T_c = 400.1\text{K}$.

As entalpias de vaporização, calculadas com a eq.(2.15), são apresentadas na Tab.2.3, para o dimetil éter (C_2H_6O), utilizando para as constantes, os valores ajustados e os tabelados, a título de comparação.

Os gráficos das Figs.2.3 e 2.4, apresentam as curvas de pressão de vapor e entalpia de vaporização calculadas, auxiliando na análise do comportamento dessas propriedades com a temperatura.

As constantes da equação de Antoine ajustadas para algumas substâncias, são apresentadas na Tab.2.4, sendo obtidas para a pressão em $mmHg$ e a temperatura em K .

Tabela 2.1: Desvios de pressão de vapor com a equação de Antoine

Substância	$\Delta_1(\%)$	$\Delta_2(\%)$	$\Delta_3(\%)$
CHCl ₃ - CLOROFÓRMIO (15)	0.44	1.22	1.19
CH ₃ F - METIL FLUORETO (28)	2.20	0.73	2.20
CH ₄ O - METANOL (18)	0.06	0.17	0.17
C ₂ H ₄ O - ACETALDEÍDO (19)	2.52	4.51	5.29
C ₂ H ₄ O - ÓXIDO DE ETILENO (18)	0.55	2.24	2.31
C ₂ H ₆ O - DIMETIL ÉTER (24)	0.89	4.35	4.93
C ₂ H ₆ O - ETANOL (57)	0.98	3.48	3.25
C ₃ H ₆ - PROPILENO (108)	2.01	10.62	4.95
C ₃ H ₆ O - ACETONA (77)	1.34	1.08	1.80
C ₃ H ₈ - PROPANO (90)	2.30	2.39	2.62
C ₃ H ₈ O - n-PROPANOL (48)	1.49	1.41	1.79
C ₃ H ₉ N - TRIMETILAMINA (13)	0.27	9.98	8.71
C ₄ H ₄ S - TIOFENO (41)	0.69	0.61	0.58
C ₄ H ₁₀ - n-BUTANO (61)	1.02	2.36	2.29
C ₄ H ₁₁ N - DIETILAMINA (35)	0.44	0.64	0.77
C ₅ H ₅ N - PIRIDINA (46)	0.56	3.12	2.89
C ₅ H ₁₀ O - DIETIL CETONA (14)	2.20	2.19	1.51
C ₆ H ₆ - BENZENO (88)	3.96	7.75	9.08
C ₆ H ₆ O - FENOL (68)	1.98	1.21	2.27
C ₆ H ₇ N - ANILINA (30)	0.72	0.19	0.72
C ₆ H ₁₂ - CICLOHEXANO (93)	1.81	1.90	2.20
C ₆ H ₁₄ - 2,3 DIMETIL BUTANO (14)	0.53	0.94	0.82
C ₇ H ₆ O - BENZALDEÍDO (10)	0.73	4.05	3.29
C ₇ H ₈ - TOLUENO (45)	0.77	0.97	0.90
C ₈ H ₁₀ - ETIL BENZENO (58)	0.60	1.20	0.98
C ₉ H ₂₀ - n-NONANO (38)	0.19	0.37	0.29

Tabela 2.2: Pressões de vapor para o dimetil éter com a equação de Antoine

P_{exp} [KPa]	P_{calc} [KPa]	P_{tab} [KPa]	T [K]
1.1759	1.1678	1.1895	178.20
1.8398	1.8607	1.8811	183.40
4.6836	4.7179	4.7198	194.92
8.1206	8.1355	8.1120	202.48
16.3150	16.2524	16.1863	213.11
21.9100	21.7793	21.7021	218.00
29.5590	29.3295	29.2593	223.24
49.8100	49.3525	49.4091	233.12
76.2060	75.5205	75.9360	241.96
100.850	100.054	100.966	248.23
255.340	265.905	272.910	273.15
362.740	364.222	376.417	282.40
464.070	463.253	481.543	289.95
613.020	599.473	627.316	298.55
758.920	754.313	794.387	306.70
1044.70	1048.86	1115.47	319.28
1328.40	1333.37	1428.95	329.17
1616.10	1624.83	1752.87	337.83
2243.30	2251.46	2457.15	353.25
2715.50	2745.74	3018.93	363.40
3217.10	3239.54	3584.78	372.35
3933.40	3949.63	4405.48	383.72
4398.50	4381.13	4907.74	389.97
5268.90	5140.98	5798.01	400.05

Tabela 2.3: Entalpias de vaporização para o dimetil éter com a eq. de Antoine

$(\Delta H_v)_{\text{tab}}$ [KJ/Kmol]	$(\Delta H_v)_{\text{calc}}$ [KJ/Kmol]	T_r
24021.3	24453.9	0.445
23877.4	24227.9	0.458
23589.8	23779.5	0.487
23421.3	23518.9	0.506
23207.2	23190.0	0.533
23116.7	23051.6	0.545
23024.6	22911.3	0.558
22863.5	22666.9	0.583
22731.9	22468.2	0.605
22644.8	22337.2	0.620
22342.1	21885.2	0.683
22244.7	21740.7	0.706
22170.2	21630.5	0.725
22090.4	21512.8	0.746
22019.3	21408.1	0.767
21917.2	21258.3	0.798
21842.8	21149.6	0.823
21781.6	21060.3	0.844
21680.5	20913.3	0.883
21619.1	20824.2	0.908
21567.8	20750.0	0.931
21506.4	20661.3	0.959
21474.3	20615.0	0.975
21424.8	20543.6	1.000

Tabela 2.4: Constantes ajustadas da equação de Antoine

Substância	A	B	C
CHCl ₃ - CLOROFÓRMIO	16.1668	2764.32	-44.1571
CH ₃ F - METIL FLUORETO	16.5183	1762.64	-16.4993
CH ₄ O - METANOL	18.6367	3662.31	-32.5547
C ₂ H ₄ O - ACETALDEÍDO	17.0006	2998.24	-5.38103
C ₂ H ₄ O - ÓXIDO DE ETILENO	15.8572	2194.07	-45.9171
C ₂ H ₆ O - DIMETIL ÉTER	16.3489	2170.40	-25.1262
C ₂ H ₆ O - ETANOL	18.3396	3506.69	-51.9962
C ₃ H ₆ - PROPILENO	16.1901	1998.10	-17.1090
C ₃ H ₆ O - ACETONA	16.7460	2981.84	-34.4797
C ₃ H ₈ - PROPANO	15.8537	1916.75	-22.8508
C ₃ H ₈ O - n-PROPANOL	17.4423	3125.20	-81.2493
C ₃ H ₉ N - TRIMETILAMINA	15.8359	2224.21	-34.4025
C ₄ H ₄ S - TIOFENO	16.1357	2923.84	-49.5975
C ₄ H ₁₀ - n-BUTANO	16.0284	2317.75	-25.8963
C ₄ H ₁₁ N - DIETILAMINA	16.2133	2691.70	-47.8628
C ₅ H ₅ N - PIRIDINA	16.5875	3427.72	-44.2235
C ₅ H ₁₀ O - DIETIL CETONA	17.1582	3724.22	-21.4458
C ₆ H ₆ -BENZENO	15.2290	2317.09	-82.9518
C ₆ H ₆ O - FENOL	16.3828	3463.87	-99.8581
C ₆ H ₇ N - ANILINA	16.6615	3854.07	-73.1204
C ₆ H ₁₂ - CICLOHEXANO	15.6608	2686.85	-56.0775
C ₆ H ₁₄ - 2,3 DIMETIL BUTANO	16.0396	2807.50	-32.7410
C ₇ H ₆ O - BENZALDEÍDO	16.7249	4013.70	-54.6003
C ₇ H ₈ - TOLUENO	16.2316	3223.47	-47.9366
C ₈ H ₁₀ - ETIL BENZENO	16.2448	3427.27	-52.8976
C ₉ H ₂₀ - n-NONANO	16.1271	3382.98	-67.4776

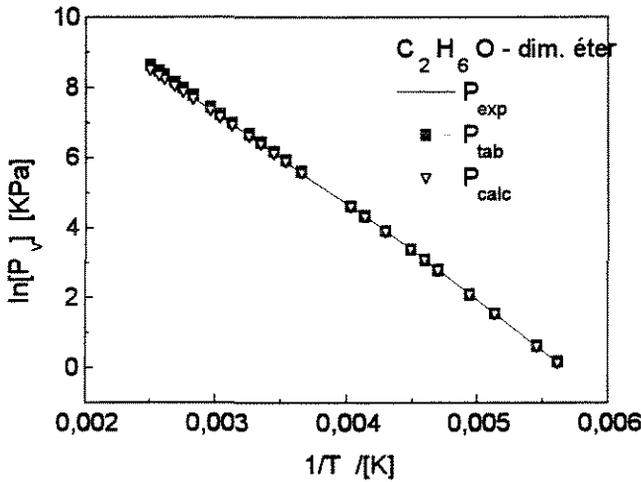


Figura 2.3: Comportamento das pressões de vapor com a temperatura para o dim. éter com a eq. de Antoine

2.1.3 Análise dos Resultados

Conforme pode ser observado pela Tab.2.1, as pressões calculadas com as constantes ajustadas, apresentaram menores desvios relativos médios (Δ_1) para a maioria das substâncias analisadas, apesar de não serem significativamente menores, salvo algumas exceções como o propileno, a trimetilamina, o benzeno, entre outras, que obtiveram pressões de vapor calculadas, mais próximas às experimentais, ou seja, menores desvios em relação aos valores experimentais, se comparados com os desvios entre a pressão calculada com os coeficientes tabelados, e o desvio entre essa pressão e a experimental.

A Tab.2.2, permite a visualização em cada ponto de temperatura, para o dimetil éter, e o gráfico da Fig.2.3, confirma o comportamento da pressão de vapor calculada com a temperatura, mais próximo dos pontos experimentais, especialmente na região de maiores valores de temperaturas.

Como se observa pela Tab.2.3 e Fig.2.4, a qualidade dos ajustes leva a discrepâncias pouco consideráveis entre os valores calculados de entalpias de vaporização utilizando as diferentes constantes A , B e C testadas. É importante observar que apesar da discrepância entre os valores encontrados para as entalpias de vaporização (*vide* Tab.2.3), ambas apresentam comportamento semelhante em relação à temperatura reduzida (Fig.2.4).

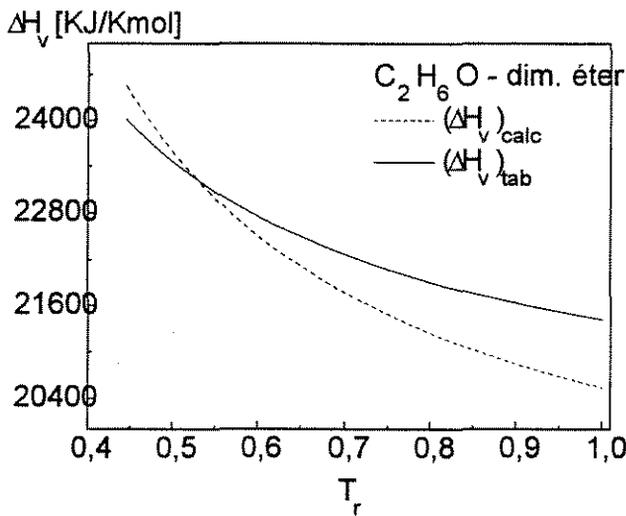


Figura 2.4: Entalpias de vaporização do dim. éter com a eq. de Antoine

2.2 Equação de Wagner

A equação de Wagner para calcular pressões de vapor, foi proposta inicialmente a partir de pressões de vapor experimentais do nitrogênio e argônio.

O objetivo de Wagner em seu trabalho[20], era propor uma equação para calcular pressões de vapor próximas às experimentais, especialmente na região crítica, onde ocorrem os maiores desvios de pressões de vapor calculadas.

De acordo com a teoria moderna[20, 21], equações de pressão de vapor apresentam um valor indeterminado para $\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)$ no ponto crítico.

E, segundo o critério de Plank, $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} = 0$, sendo α o parâmetro de Riedel definido por[20] :

$$\alpha = \frac{T}{P} \left(\frac{dP}{dT} \right)$$

Partindo de dados experimentais do nitrogênio e do argônio, e analisando equações de pressão de vapor existentes, a proposta de Wagner era desenvolver uma equação para calcular pressões de vapor que reproduzissem os dados experimentais, na faixa de temperatura do ponto de ebulição até o ponto crítico, utilizando o mínimo possível de variáveis para não dificultar eventuais extrapolações, e que representasse as derivadas $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ e $\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)$.

Entretanto, analisando o comportamento do parâmetro α com a tem-

peratura para o nitrogênio e argônio, observa-se um mínimo na curva, pouco abaixo da temperatura crítica[20]. Com base nessas curvas e na extrapolação acima da temperatura crítica, Wagner destacou a possibilidade de se fazer uma aproximação tangencial na isoterma crítica, o que levou a

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} \rightarrow \infty \quad (2.19)$$

e

$$\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{T_c} \rightarrow \infty \quad (2.20)$$

Assim, uma equação para calcular pressões de vapor é proposta por Wagner, utilizando somente dados experimentais de pressões de vapor e temperatura, sem considerar qualquer restrição nas derivadas, e é da forma

$$\ln\left(\frac{P}{P_c}\right) = \frac{1}{T_r} \left[n_1\tau + n_2\tau^{1.5} + n_3\tau^3 + n_4\tau^6 \right] \quad (2.21)$$

conhecida como forma (3 - 6), com

$$\tau = 1 - T_r$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

sendo os coeficientes n_1 a n_4 calculados para cada substância.

Wagner, em[20], comparou os resultados obtidos com a eq.(2.21), com outras equações de pressão de vapor, entre elas, a equação de Riedel, que apresenta $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} = 0$, obtendo menores desvios relativos de pressões de vapor calculadas para o nitrogênio e argônio. Verificou que sua equação, com poucas variáveis, apresentou melhores resultados que equações com grande número de parâmetros, especialmente em casos de extrapolação dos dados experimentais disponíveis.

Embora tenha sido obtida a partir de dados experimentais do nitrogênio e argônio, a eq.(2.21) é válida também para outras substâncias, obtendo pressões de vapor mais próximas às experimentais.

Ambrose[22], utilizando a equação de Wagner e pressões de vapor experimentais de algumas substâncias, apresentou valores ajustados para as constantes da eq.(2.21).

2.2.1 Procedimento de Ajuste

A utilização da equação de Wagner, na forma (2.5 – 5)

$$\ln\left(\frac{P}{P_c}\right) = \frac{1}{T_r} [n_1\tau + n_2\tau^{1.5} + n_3\tau^{2.5} + n_4\tau^5] \quad (2.22)$$

recomendada por diversos autores[21], apresentou melhores resultados de pressões de vapor em relação à equação na forma (3 – 6), eq.(2.21).

Ambrose [32], tendo em vista que valores experimentais de pressão crítica geralmente são de baixa precisão, propôs considerar $\ln(P_c)$ como mais um parâmetro ajustável da equação. Tratando a pressão crítica como um coeficiente da equação, ajustado a partir de dados experimentais, a equação de Wagner permite melhores resultados de pressão de vapor calculada e conseqüentemente, melhores estimativas de pressão crítica.

McGarry[15], apresentou valores para os coeficientes da equação de Wagner da forma (3 – 6), incluindo a pressão crítica, ajustados para um grande número de substâncias.

Aqui, a equação de Wagner é trabalhada na forma

$$P_v = \exp\left[n_5 + \frac{(n_1\tau + n_2\tau^{1.5} + n_3\tau^{2.5} + n_4\tau^5)}{T_r}\right] \quad (2.23)$$

com $n_5 = \ln(P_c)$.

A eq.(2.23) apresenta cinco parâmetros ajustáveis, cujos ajustes são feitos utilizando o método de minimização não-linear de Marquardt[31].

O esquema do procedimento de ajuste dos parâmetros se encontra na Fig.2.10.

2.2.2 Resultados

A Tab.2.5 contém os resultados encontrados dos desvios relativos médios de pressão de vapor, para as substâncias analisadas, onde Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 são dados pelas eqs.(2.16), (2.17) e (2.18), respectivamente, sendo os coeficientes da equação de Wagner encontrados tabelados em [15, 22], e a pressão crítica em [15, 30, 32].

No procedimento utilizado neste trabalho para ajustar as equações, (Fig.2.10), algumas das substâncias analisadas apresentaram desvios muito grandes de pressões críticas calculadas, fazendo neste caso, a pressão crítica fixa, ou seja, não considerando um parâmetro ajustável, ficando essas substâncias com os quatro coeficientes da eq.(2.22) a serem ajustados. As substâncias calculadas dessa forma, estão marcadas na Tab.2.5 com um (*).

Na Tab.2.6, são apresentadas as pressões de vapor calculadas em cada ponto, com as constantes ajustadas para o dimetil éter, utilizando a forma (2.5 – 5), eq.(2.22), juntamente com os valores de pressões de vapor experimentais[30] e as pressões calculadas com os coeficientes ajustados por McGarry[15], com a forma (3 – 6), eq.(2.21), para verificação dos ajustes feitos, e na Tab.2.7, tem-se as entalpias de vaporização calculadas com a nova pressão de vapor e com a pressão de vapor obtida com os coeficientes tabelados em [15].

A Fig.2.5 apresenta o comportamento das pressões de vapor calculadas com as pressões de vapor experimentais e as pressões de vapor obtidas utilizando as constantes ajustadas por McGarry[15], para o dimetil éter; e na Fig.2.6, tem-se o comportamento de entalpia de vaporização.

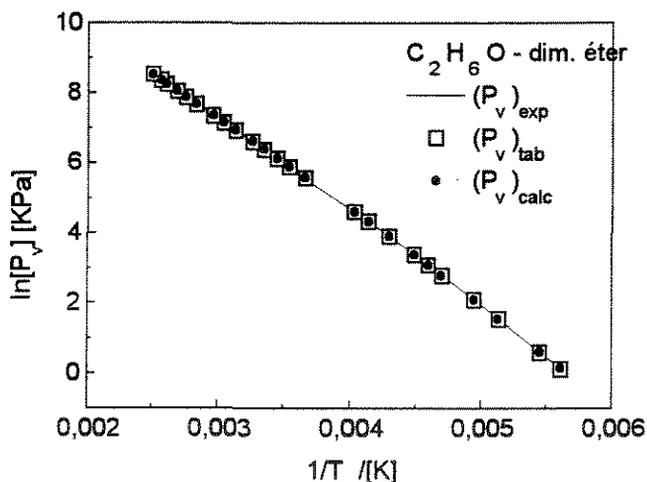


Figura 2.5: Comportamento das pressões de vapor com a temperatura para o dim. éter com a eq. de Wagner

Os coeficientes ajustados da equação de Wagner, são apresentados na Tab.2.8 para as substâncias analisadas, sendo obtidas para a pressão em KPa e a temperatura em K , e na Tab.2.9 tem-se as pressões críticas calculadas e tabeladas.

Tabela 2.5: Desvios de pressão de vapor com a equação de Wagner, [(*) Pc fixa]

Substância	$\Delta_1(\%)$	$\Delta_2(\%)$	$\Delta_3(\%)$
CHCl ₃ - CLOROFÓRMIO (15)*	0.50	1.68	1.93
CH ₃ F - METIL FLUORETO (28)	1.70	10.37	9.65
CH ₄ O - METANOL (18)	0.06	0.18	0.18
C ₂ H ₄ O - ACETALDEÍDO (19)*	2.25	6.25	5.61
C ₂ H ₄ O - ÓXIDO DE ETILENO (18)*	0.47	0.70	0.71
C ₂ H ₆ O - DIMETIL ÉTER (24)	0.70	0.96	1.22
C ₂ H ₆ O - ETANOL (57)	0.27	0.47	0.42
C ₃ H ₆ - PROPILENO (108)	0.41	4.00	3.31
C ₃ H ₆ O - ACETONA (77)	1.30	0.94	1.53
C ₃ H ₈ - PROPANO (90)	2.14	1.35	1.56
C ₃ H ₈ O - n-PROPANOL (48)	0.45	0.98	0.98
C ₃ H ₉ N - TRIMETILAMINA (13)	0.19	0.35	0.35
C ₄ H ₄ S - TIOFENO (41)	0.30	0.68	0.77
C ₄ H ₁₀ - n-BUTANO (61)	0.62	0.53	0.61
C ₄ H ₁₁ N - DIETILAMINA (35)	0.36	0.30	0.50
C ₅ H ₅ N - PIRIDINA (46)	0.29	0.26	0.37
C ₅ H ₁₀ O - DIETIL CETONA (14)*	0.77	2.27	1.51
C ₆ H ₆ -BENZENO (88)	1.75	6.25	8.75
C ₆ H ₆ O - FENOL (68)	1.72	11.53	16.43
C ₆ H ₇ N - ANILINA (30)*	0.54	0.93	0.95
C ₆ H ₁₂ - CICLOHEXANO (93)	1.01	1.73	1.95
C ₆ H ₁₄ - 2,3 DIMETIL BUTANO (14)	0.28	0.27	0.49
C ₇ H ₆ O - BENZALDEÍDO (10)	0.08	0.53	0.52
C ₇ H ₈ - TOLUENO (45)	0.36	0.07	0.36
C ₈ H ₁₀ - ETIL BENZENO (58)	0.07	0.12	0.16
C ₉ H ₂₀ - n-NONANO (38)	0.08	2.59	2.53

Tabela 2.6: Pressões de vapor para o dimetil éter com a equação de Wagner

P_{exp} [kPa]	P_{calc} [kPa]	P_{tab} [kPa]	T [K]
1.1759	1.1668	1.1360	178.20
1.8398	1.8568	1.8193	183.40
4.6836	4.7081	4.6621	194.92
8.1206	8.1276	8.0869	202.48
16.3150	16.2684	16.2579	213.11
21.9100	21.8196	21.8326	218.00
29.5590	29.4079	29.4510	223.24
49.8100	49.5412	49.6407	233.12
76.2060	75.8474	75.9616	241.96
100.850	100.491	100.562	248.23
255.340	266.529	265.259	273.15
362.740	364.561	361.921	282.40
464.070	463.082	458.792	289.95
613.020	598.322	591.458	298.55
758.920	751.771	741.709	306.70
1044.70	1043.22	1026.74	319.28
1328.40	1324.61	1301.99	329.17
1616.10	1613.15	1584.65	337.83
2243.30	2235.91	2197.49	353.25
2715.50	2730.91	2688.17	363.40
3217.10	3230.10	3186.91	372.53
3933.40	3958.94	3923.01	383.72
4398.50	4410.13	4383.85	389.97
5268.90	5228.46	5231.44	400.05

Tabela 2.7: Entalpias de vaporização para o dimetil éter com a eq. de Wagner

$(\Delta H_v)_{\text{tab}}$ [KJ/Kmol]	$(\Delta H_v)_{\text{calc}}$ [KJ/Kmol]	T_r
24714.8	24364.3	0.445
24503.1	24189.8	0.458
24047.9	23815.0	0.487
23760.4	23578.6	0.506
23373.0	23259.8	0.533
23201.7	23118.8	0.545
23023.4	22971.8	0.558
22702.5	22706.5	0.583
22433.3	22482.5	0.605
22253.3	22331.6	0.620
21636.5	21880.1	0.683
21451.6	21631.9	0.706
21320.4	21507.1	0.725
21193.9	21379.2	0.746
21098.2	21272.7	0.767
21001.1	21138.8	0.798
20972.4	21062.4	0.823
20985.9	21019.1	0.844
21114.1	21007.7	0.883
21286.6	21058.5	0.908
21513.5	21155.6	0.931
21945.0	21385.5	0.959
22293.0	21597.5	0.975
23602.7	22515.4	1.000

Tabela 2.8: Constantes ajustadas da equação de Wagner

Substância	n_1	n_2	n_3	n_4
CHCl ₃ - CLOROFÓRMIO	-15.3751	22.9694	-24.2981	14.8799
CH ₃ F - METIL FLUORETO	-10.7299	10.0040	-8.70361	1.38858
CH ₄ O - METANOL	-6.39563	-3.22319	0.497904	-1.33233
C ₂ H ₄ O - ACETALDEÍDO	-6.77058	-1.84831	5.19443	-8.51496
C ₂ H ₄ O - ÓXIDO DE ETILENO	1.78416	-21.0612	21.9679	-21.1788
C ₂ H ₆ O - DIMETIL ÉTER	-6.79119	1.34521	-2.00248	-1.43834
C ₂ H ₆ O - ETANOL	-8.42229	0.365401	-3.60131	-0.891474
C ₃ H ₆ - PROPILENO	-6.81616	1.92591	-2.13270	-1.54690
C ₃ H ₆ O - ACETONA	-7.04633	0.336043	-0.769549	-3.48489
C ₃ H ₈ - PROPANO	-7.75314	4.35778	-4.96683	1.03946
C ₃ H ₈ O - n-PROPANOL	-8.98803	3.42206	-10.1089	6.65567
C ₃ H ₉ N - TRIMETILAMINA	-12.1053	12.0654	-9.83170	1.33991
C ₄ H ₄ S - TIOFENO	-6.70426	0.808006	-0.728549	-4.93471
C ₄ H ₁₀ - n-BUTANO	-6.81794	1.02911	-0.905572	-3.68250
C ₄ H ₁₁ N - DIETILAMINA	-6.52253	-0.726756	0.197391	-8.81528
C ₅ H ₅ N - PIRIDINA	-7.03541	1.37745	-2.19923	-2.35556
C ₅ H ₁₀ O - DIETIL CETONA	-65.6747	166.615	-213.839	272.771
C ₆ H ₆ - BENZENO	-4.15159	-6.99011	10.7005	-24.7684
C ₆ H ₆ O - FENOL	-5.31900	-4.97063	5.30962	-18.5108
C ₆ H ₇ N - ANILINA	-8.44564	3.55785	-5.65038	1.12978
C ₆ H ₁₂ - CICLOHEXANO	-6.36260	-0.639312	1.76548	-9.97478
C ₆ H ₁₄ - 2,3 DIMETIL BUTANO	-6.97518	0.960971	-1.07220	-5.03989
C ₇ H ₆ O - BENZALDEÍDO	-7.84734	2.44128	-3.23271	-2.67407
C ₇ H ₈ - TOLUENO	-7.32913	1.65742	-2.07836	-3.38802
C ₈ H ₁₀ - ETIL BENZENO	-7.54792	1.81041	-2.52218	-3.29328
C ₉ H ₂₀ - n-NONANO	-5.28354	-4.94643	3.62345	-11.6650

Tabela 2.9: Pressões críticas calculadas e tabeladas

Substância	$(P_c)_{\text{calc}}$	$(P_c)_{\text{dip}}$	$(P_c)_{\text{Garry}}$	$(T_c)_{\text{dip}}$
CHCl ₃ - CLOROFÓRMIO	-	5472.00	5365.76	536.40
CH ₃ F - METIL FLUORETO	6448.75	5876.85	5557.36	317.70
CH ₄ O - METANOL	7092.63	8097.00	8085.05	512.64
C ₂ H ₄ O - ACETALDEÍDO	-	5550.00	5572.90	466.00
C ₂ H ₄ O - ÓXIDO DE ETILENO	-	7190.00	7194.10	469.15
C ₂ H ₆ O - DIMETIL ÉTER	5232.89	5370.00	5236.10	400.10
C ₂ H ₆ O - ETANOL	6110.90	6148.00	6130.87	513.92
C ₃ H ₆ - PROPILENO	4673.82	4665.00	4605.23	365.57
C ₃ H ₆ O - ACETONA	4692.09	4701.00	4699.93	508.20
C ₃ H ₈ - PROPANO	4307.83	4249.00	4255.76	369.82
C ₃ H ₈ O - n-PROPANOL	5199.91	5175.00	5151.11	536.78
C ₃ H ₉ N - TRIMETILAMINA	5319.56	4070.00	4083.96	433.25
C ₄ H ₄ S - TIOFENO	5684.93	5690.00	5694.50	579.35
C ₄ H ₁₀ - n-BUTANO	3781.73	3797.00	3790.62	425.18
C ₄ H ₁₁ N - DIETILAMINA	3650.36	3710.00	3705.40	496.60
C ₅ H ₅ N - PIRIDINA	5634.30	5633.67	5645.00	619.95
C ₅ H ₁₀ O - DIETIL CETONA	-	3738.89	3738.90	560.95
C ₆ H ₆ - BENZENO	4677.15	4898.00	4895.60	562.16
C ₆ H ₆ O - FENOL	5057.98	6130.00	6130.20	694.25
C ₆ H ₇ N - ANILINA	-	5310.00	5309.40	699.00
C ₆ H ₁₂ - CICLOHEXANO	4048.65	4073.00	4075.26	553.58
C ₆ H ₁₄ - 2,3 DIMETIL BUTANO	3076.65	3126.77	3145.80	499.98
C ₇ H ₆ O - BENZALDEÍDO	4650.06	4650.00	4650.00	695.00
C ₇ H ₈ - TOLUENO	4110.03	4106.00	4106.45	591.80
C ₈ H ₁₀ - ETIL BENZENO	3601.97	3606.00	3601.90	617.20
C ₉ H ₂₀ - n-NONANO	2081.44	2305.60	2310.20	595.65

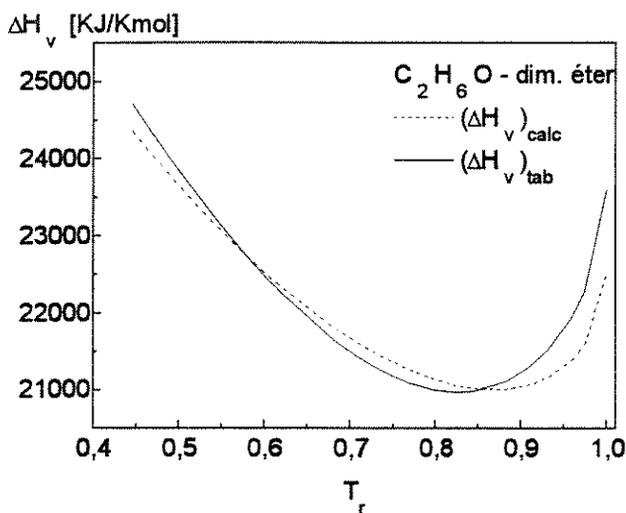


Figura 2.6: Entalpias de vaporização do dim. éter com a eq. de Wagner

2.2.3 Análise dos Resultados

As pressões calculadas com a equação de Wagner utilizando coeficientes ajustados neste trabalho, apresentaram desvios relativos médios (Δ_1), menores para a maioria das substâncias analisadas.

No entanto, as pressões críticas encontradas por McGarry[15], foram mais próximas das pressões críticas encontradas no banco de dados do DIPPR[30], se comparado com os valores de pressões críticas obtidas dos ajustes no presente trabalho; sendo a pressão crítica e a temperatura crítica encontradas no banco de dados do DIPPR[30], consideradas neste trabalho, os valores experimentais dessas propriedades.

É importante lembrar que para algumas substâncias, marcadas com (*) na Tab.2.5, só foi possível o ajuste das constantes da equação de Wagner, fixando a pressão crítica, e não considerando como uma constante ajustável, conforme proposto por Ambrose[22].

McGarry[15], com base no trabalho de Waring[33] e com a equação de Wagner na forma (3 – 6) e a eq.(2.14) para calcular entalpias de vaporização, verificou que o comportamento dessa propriedade com a temperatura reduzida, apresenta um mínimo a um certo valor de T_r , e classificou uma faixa de temperatura reduzida de acordo com a temperatura normal de ebulição, em que as substâncias, com exceção dos álcoois, apresentam um valor mínimo de entalpia de vaporização. O procedimento utilizado por McGarry consiste

em diferenciar a eq.(2.14),

$$\Delta H = RT^2 \frac{d(\ln P)}{dT}$$

fazendo

$$\frac{\partial \left(RT^2 \frac{d(\ln P)}{dT} \right)}{\partial T} = 0$$

obtendo assim uma temperatura reduzida que corresponde a um valor mínimo de ΔH_v .

Para o dimetil éter, que apresenta o comportamento de entalpias de vaporização na Fig.2.6, observa-se um mínimo na temperatura reduzida de 0.82 para $(\Delta H_v)_{tab}$ e de 0.88 para $(\Delta H_v)_{calc}$. E, segundo a faixa obtida por McGarry, a temperatura normal de ebulição do dimetil éter, compreende um valor mínimo de ΔH_v para uma temperatura reduzida na faixa de $0.78 < T_r < 0.85$. Então, segundo a faixa de McGarry, os valores para as entalpias de vaporização calculadas, apresentam uma temperatura reduzida mínima fora dessa faixa. Mas, é importante lembrar que McGarry utilizou a equação de Wagner na forma (3 – 6) e no presente trabalho foi utilizada a forma (2.5 – 5). Seguindo o procedimento de McGarry, utilizando a forma (2.5 – 5), obtém-se para o dimetil éter, uma temperatura reduzida de 0.87 a 0.88, que corresponde ao valor encontrado para a entalpia de vaporização calculada com as constantes ajustadas, utilizando a eq.(2.14). Na Fig.2.7, tem-se o comportamento de ΔH_v utilizando as constantes obtidas por McGarry com a forma (3 – 6) e as constantes ajustadas neste trabalho com a forma (2.5 – 5) para três substâncias. Seguindo a análise de McGarry, as substâncias da Fig.2.7 apresentam entalpias de vaporização mínima nas faixas $0.78 < T_r < 0.85$ para o propileno (Fig.2.7(a)) e n-butano (Fig.2.7(b)), e $0.82 < T_r < 0.88$ para a piridina (Fig.2.7(c)); obtidas de acordo com a temperatura normal de ebulição. Os resultados apresentados nos gráficos são de $T_r = 0.81$ para o propileno, 0.84 para o n-butano e 0.86 para a piridina, que estão dentro da faixa estabelecida por McGarry. Utilizando a forma (2.5 – 5) e as constantes ajustadas, obtém-se $T_r = 0.83$ para o propileno, 0.82 para o n-butano e 0.88 para a piridina, que estão dentro da faixa de McGarry.

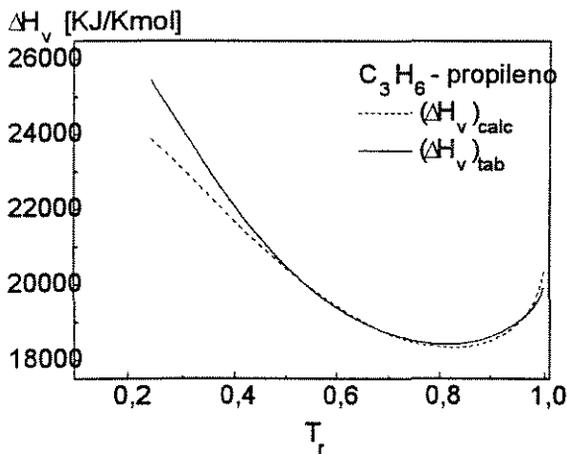


Fig.2.7(a)

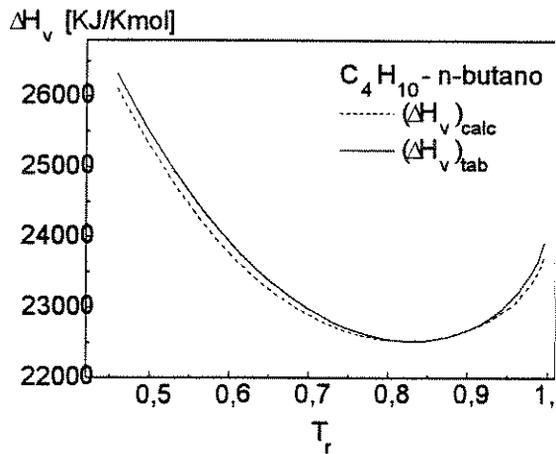


Fig.2.7(b)

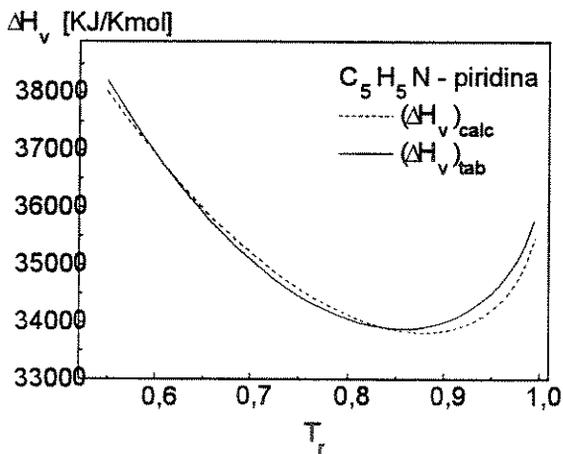


Figura 2.7: ΔH_v , vs. T_r . (a) C_3H_6 , (b) $n-C_4H_{10}$, (c) C_5H_5N

2.3 Equação do DIPPR

A equação do banco de dados do DIPPR[30] para calcular pressões de vapor é da forma,

$$P_v = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \right] \quad (2.24)$$

onde as constantes A , B , C , D e E são os parâmetros ajustáveis, e são

encontrados tabelados para grande número de substâncias no banco de dados do DIPPR.

O procedimento de ajuste das constantes é o mesmo descrito para as equações de Antoine e de Wagner, cujo esquema é dado na Fig.2.10.

A constante E da eq.(2.24) é fixa, ou seja, não é considerada um parâmetro ajustável; utilizando para essa constante, o valor tabelado no banco de dados do DIPPR[30].

Fazendo E uma constante ajustável seguindo o mesmo procedimento utilizado para as duas equações descritas anteriormente, o método não converge, pois o valor ajustado para essa constante com o método de Marquardt e os dados experimentais é maior que o tabelado, gerando um valor para a expressão dentro da exponencial da eq.(2.24), muito elevado, extrapolando o limite de exponenciação. A minimização gera resultados que não torna possível a exponenciação.

2.3.1 Resultados

Os resultados encontrados dos desvios relativos médios de pressões de vapor, utilizando a equação do DIPPR são apresentados na Tab.2.10, com os desvios definidos nas eqs.(2.16), (2.17) e (2.18).

As pressões de vapor obtidas com as constantes ajustadas, as pressões calculadas com as constantes encontradas no banco do DIPPR[30] e as pressões experimentais em cada ponto, são dadas na Tab.2.11 para o dimetil éter, permitindo avaliar o ajuste em cada ponto, e na Tab.2.12, as entalpias de vaporização.

As Figs.2.8 e 2.9 apresentam o comportamento das pressões de vapor e entalpias de vaporização calculadas, utilizando a equação do DIPPR, permitindo a análise dos resultados obtidos.

Na Tab.2.13, estão as constantes ajustadas com a equação do DIPPR para as substâncias especificadas, obtidas com a pressão em Pa e a temperatura em K .

Tabela 2.10: Desvios de pressão de vapor com a equação do DIPPR

Substância	Δ_1 (%)	Δ_2 (%)	Δ_3 (%)
CHCl ₃ - CLOROFÓRMIO (15)	0.50	0.79	0.92
CH ₃ F - METIL FLUORETO (28)	2.16	0.54	2.08
CH ₄ O - METANOL (18)	0.06	0.27	0.29
C ₂ H ₄ O - ACETALDEÍDO (19)	2.24	1.69	2.71
C ₂ H ₄ O - ÓXIDO DE ETILENO (18)	0.49	0.31	0.62
C ₂ H ₆ O - DIMETIL ÉTER (24)	0.72	0.25	0.70
C ₂ H ₆ O - ETANOL (57)	0.31	0.22	0.44
C ₃ H ₆ - PROPILENO (108)	0.56	0.03	0.57
C ₃ H ₆ O - ACETONA (77)	1.28	0.20	1.28
C ₃ H ₈ - PROPANO (90)	2.06	1.13	1.54
C ₃ H ₈ O - n-PROPANOL (48)	0.67	0.38	0.68
C ₃ H ₉ N - TRIMETILAMINA (13)	0.24	1.26	1.35
C ₄ H ₄ S - TIOFENO (41)	0.40	0.71	0.83
C ₄ H ₁₀ - n-BUTANO (61)	0.62	0.37	0.54
C ₄ H ₁₁ N - DIETILAMINA (35)	0.45	0.30	0.48
C ₅ H ₅ N - PIRIDINA (46)	0.29	0.16	0.35
C ₅ H ₁₀ O - DIETIL CETONA (14)	0.89	2.18	1.62
C ₆ H ₆ - BENZENO (88)	3.29	7.64	8.86
C ₆ H ₆ O - FENOL (68)	3.59	9.79	12.01
C ₆ H ₇ N - ANILINA (30)	0.54	0.81	0.95
C ₆ H ₁₂ - CICLOHEXANO (93)	1.18	2.13	2.25
C ₆ H ₁₄ - 2,3 DIMETIL BUTANO (14)	0.28	0.11	0.35
C ₇ H ₆ O - BENZALDEÍDO (10)	0.10	4.53	4.31
C ₇ H ₈ - TOLUENO (45)	0.37	0.18	0.45
C ₈ H ₁₀ - ETIL BENZENO (58)	0.10	0.09	0.13
C ₉ H ₂₀ - n-NONANO (38)	0.19	0.61	0.64

Tabela 2.11: Pressões de vapor para o diemtil éter com a equação do DIPPR

P_{exp} [KPa]	P_{calc} [KPa]	P_{tab} [KPa]	T [K]
1.1759	1.1705	1.1753	178.20
1.8398	1.8587	1.8658	183.40
4.6836	4.7005	4.7158	194.92
8.1206	8.1096	8.1331	202.48
16.3150	16.2341	16.2741	213.11
21.9100	21.7801	21.8297	218.00
29.5590	29.3671	29.4285	223.24
49.8100	49.5196	49.6070	233.12
76.2060	75.8801	75.9948	241.96
100.850	100.591	100.726	248.23
255.340	267.109	267.351	273.15
362.740	365.335	365.636	282.40
464.070	463.958	464.328	289.95
613.020	599.191	599.677	298.55
758.920	752.449	753.107	306.70
1044.70	1043.14	1044.26	319.28
1328.40	1323.51	1325.27	329.17
1616.10	1610.91	1613.55	337.83
2243.30	2231.76	2237.06	353.25
2715.50	2726.39	2734.63	363.40
3217.10	3226.62	3238.61	372.35
3933.40	3959.45	3978.36	383.72
4398.50	4413.96	4438.01	389.97
5268.90	5234.11	5269.12	400.05

Tabela 2.12: Entalpias de vaporização para o dimetil éter com a eq. do DIPPR

$(\Delta H_v)_{\text{tab}}$ [KJ/Kmol]	$(\Delta H_v)_{\text{calc}}$ [KJ/Kmol]	T_r
24224.3	24238.4	0.445
24078.9	24093.2	0.458
23759.1	23773.7	0.487
23551.5	23566.2	0.506
23263.4	23278.1	0.533
23132.7	23147.3	0.545
22994.2	23008.6	0.558
22737.9	22751.8	0.583
22515.1	22528.1	0.605
22361.4	22373.7	0.620
21798.6	21805.6	0.683
21614.8	21618.7	0.706
21477.7	21478.5	0.725
21337.9	21334.4	0.746
21223.9	21215.4	0.767
21089.5	21071.5	0.798
21025.4	20998.0	0.823
21004.7	20967.4	0.844
21064.5	21005.2	0.883
21183.7	21106.2	0.908
21350.5	21254.0	0.931
21658.0	21533.2	0.959
21878.3	21735.5	0.975
22319.9	22144.2	1.000

Tabela 2.13: Constantes ajustadas da equação do DIPPR.

Substância	A	B	C	D	E
CHCl ₃ - CLOROFÓRMIO	-129.627	-422.782	27.6306	-5.43555D-2	1.0
CH ₃ F - METIL FLUORETO	151.216	-4709.84	-23.8387	5.21924D-2	1.0
CH ₄ O - METANOL	36.7021	-5176.86	-1.65972	-1.58793D-6	2.0
C ₂ H ₄ O - ACETALDEÍDO	33.4542	-3145.40	-2.33199	6.79430D-3	1.0
C ₂ H ₄ O - ÓXIDO DE ETILENO	114.492	-6533.80	-14.2277	8.16895D-16	6.0
C ₂ H ₆ O - DIMETIL ÉTER	44.6597	-3525.93	-3.43626	5.20611D-17	6.0
C ₂ H ₆ O - ETANOL	74.2754	-7174.76	-7.28305	2.90812D-6	2.0
C ₃ H ₆ - PROPILENO	57.3272	-3384.34	-5.78121	1.04543D-5	2.0
C ₃ H ₆ O - ACETONA	70.3465	-5653.25	-7.30552	6.44734D-6	2.0
C ₃ H ₈ - PROPANO	67.0025	-3710.26	-7.37368	1.37800D-5	2.0
C ₃ H ₈ O - n-PROPANOL	86.0039	-8404.53	-8.75916	6.63111D-18	6.0
C ₃ H ₉ N - TRIMETILAMINA	100.345	-5176.45	-13.3751	1.84939D-2	1.0
C ₄ H ₄ S - TIOFENO	89.9897	-6862.40	-10.2504	7.84363D-6	2.0
C ₄ H ₁₀ - n-BUTANO	68.2879	-4407.44	-7.37304	1.02344D-5	2.0
C ₄ H ₁₁ N - DIETILAMINA	53.8821	-5174.92	-4.59554	1.22936D-17	6.0
C ₅ H ₅ N - PIRIDINA	74.0053	-6839.40	-7.63527	4.31784D-6	2.0
C ₅ H ₁₀ O - DIETIL CETONA	-1752.56	61094.2	279.024	-3.73916D-4	2.0
C ₆ H ₆ - BENZENO	199.907	-11272.2	-27.1871	2.46098D-5	2.0
C ₆ H ₆ O - FENOL	138.086	-12556.6	-16.1830	1.46014D-17	6.0
C ₆ H ₇ N - ANILINA	51.2643	-7358.49	-3.85461	-3.73254D-18	6.0
C ₆ H ₁₂ - CICLOHEXANO	175.433	-9041.05	-25.3339	2.91997D-2	1.0
C ₆ H ₁₄ - 2,3 DIMETIL BUTANO	77.2637	-5691.08	-8.51763	7.96611D-6	2.0
C ₇ H ₆ O - BENZALDEÍDO	89.0102	-8671.17	-9.68985	4.61280D-6	2.0
C ₇ H ₈ - TOLUENO	83.3251	-6994.23	-9.15772	6.21376D-6	2.0
C ₈ H ₁₀ - ETIL BENZENO	87.3210	-7653.68	-9.65439	5.78648D-6	2.0
C ₉ H ₂₀ - n-NONANO	80.2919	-8030.70	-8.25042	1.56143D-17	6.0

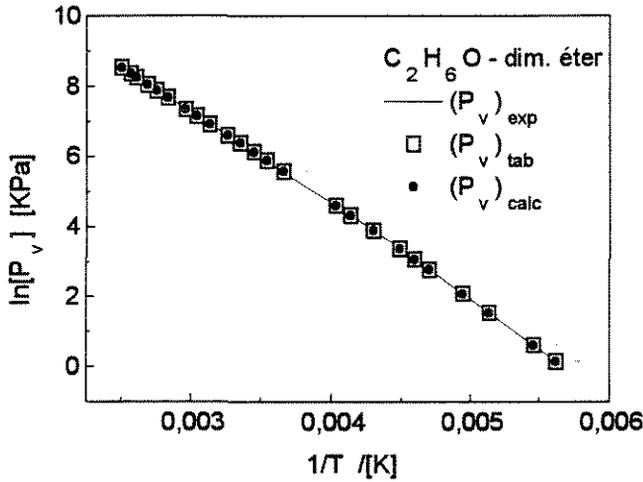


Figura 2.8: Comportamento das pressões de vapor com a temperatura para o dim. éter com a eq. do DIPPR

2.3.2 Análise dos Resultados

Os desvios obtidos de pressão de vapor utilizando a equação do DIPPR, apresentaram pouca diferença entre si, exceto para algumas substâncias, entre elas, o benzeno e o fenol, que apresentaram desvios bem menores com a pressão de vapor calculada com os coeficientes ajustados neste trabalho. Um problema encontrado com essa equação, foi a necessidade de fixar a constante E da equação, caso contrário, o método não convergia. A pequena diferença entre os desvios encontrados com a equação do DIPPR, se deve ao fato de que os dados experimentais, foram obtidos do banco de dados do DIPPR, ou seja, os mesmos dados utilizados para calcular os coeficientes da equação de pressão de vapor, encontrados tabelados nesse banco.

As entalpias de vaporização calculadas utilizando as constantes ajustadas e as constantes tabeladas[30], (Fig.2.9), para o dimetil éter, apresentam comportamento semelhante, com um mínimo na temperatura reduzida de 0.82, de acordo com os resultados obtidos por McGarry[15], utilizando a equação de Wagner na forma (3 – 6).

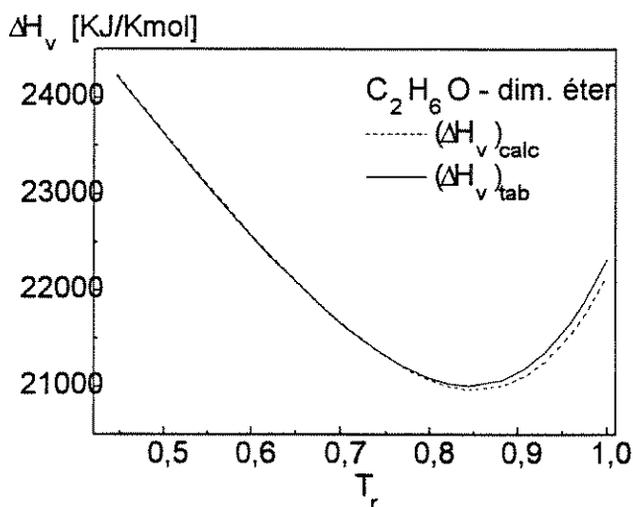


Figura 2.9: Entalpias de vaporização do dim. éter com a eq. do DIPPR

2.4 Comparação entre as Equações

O esquema do procedimento de ajuste de constantes das equações utilizadas, está representado na Fig.2.10.

Comparando os resultados obtidos dos desvios das pressões de vapor calculadas com as novas constantes e as pressões experimentais, para as três equações testadas, observa-se que a equação de Wagner apresenta os menores desvios para a maioria das substâncias analisadas. Os desvios de pressão com a equação de Wagner não ultrapassam 2 % para todas as substâncias, enquanto com as outras equações, tem-se desvios de até 4 %. Fazendo uma média dos desvios obtidos para todas as substâncias, tem-se para a equação de Antoine, o valor de 1.16 %, para a equação do DIPPR, 0.88 %, e para a equação de Wagner, 0.70 %. A equação de Antoine apresentou os maiores desvios relativos de pressões de vapor; a equação de Wagner e a equação do DIPPR, apresentaram pequena variação no desvio relativo médio entre as substâncias analisadas, sendo que para ambas, esse valor não chegou a 1 %.

A equação de Antoine não descreve a forma em S do comportamento de $\ln[P]$ vs. $1/T$, mas é muito utilizada devido à sua simplicidade e obtenção de pressões de vapor calculadas próximas às experimentais. Como consequência, entalpias de vaporização não apresentam mínimo a um certo valor de temperatura reduzida, obtido com a eq.(2.14), contrária às equações de Wagner e DIPPR que apresentam um valor mínimo de ΔH_v para uma

faixa de T_r que varia com a temperatura normal de ebulição, segundo o trabalho de McGarry[15], utilizando a equação de Wagner na forma (3 – 6). A equação do DIPPR, embora não tenha sido utilizada para a obtenção das faixas de temperatura reduzida, apresenta resultados dentro dessa faixa obtida com a equação de Wagner. Como exemplo, para as mesmas substâncias das Figs.2.7(a), (b) e (c), utilizando a equação do DIPPR, obtém-se $T_r = 0.83$ para o propileno, com as constantes ajustadas e tabeladas[30]; para o n-butano, $T_r = 0.82$, utilizando as constantes tabeladas e $T_r = 0.81$ com as constantes ajustadas; e para a piridina, $T_r = 0.86$ com as constantes tabeladas e $T_r = 0.88$ com as constantes ajustadas; podendo verificar que estão dentro da faixa definida na Fig.2.7.

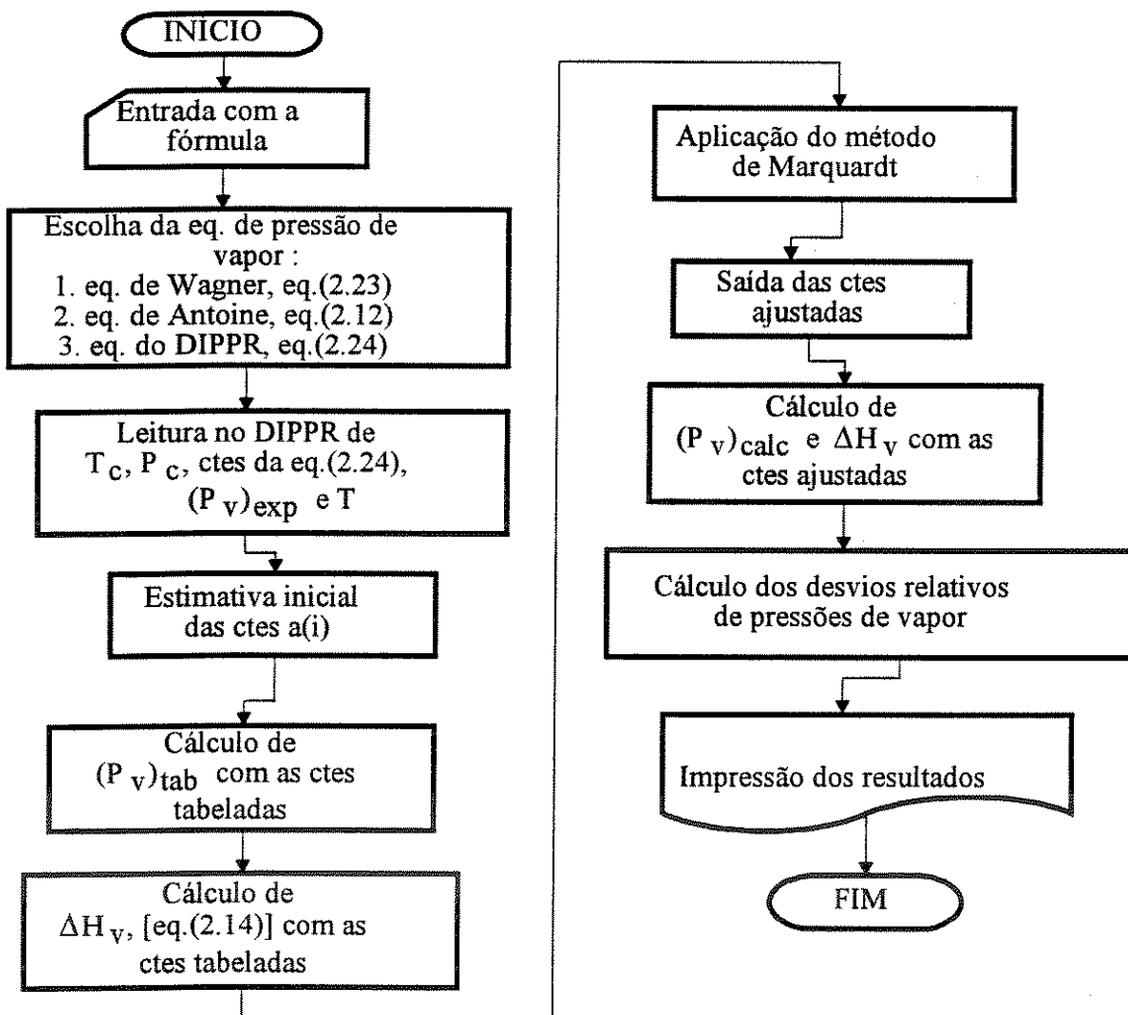


Figura 2.10: Esquema do procedimento de ajuste das constantes.

Capítulo 3

Equação de Clausius-Clapeyron

3.1 Origem da equação de Clausius-Clapeyron

A equação de Clausius-Clapeyron, utilizada para cálculos de equilíbrio de fases, foi deduzida a partir da equação de Gibbs-Duhem aplicada a energia livre de Gibbs para um sistema de um componente da seguinte forma [10] :

$\bar{\theta}_i \equiv$ propriedade parcial molar

$$\bar{\theta}_i = \left(\frac{\partial (n\theta)}{\partial (n_i)} \right)_{T,P,n_j} \quad (3.1)$$

$$\theta = \sum_{i=1}^k x_i \bar{\theta}_i \quad (3.2)$$

onde:

θ corresponde a uma propriedade termodinâmica extensiva

$\underline{\theta}$ propriedade molar

$\bar{\theta}_i$ propriedade parcial molar

n número de moles totais

n_i número de moles do componente i

x_i fração molar do componente i

k número de componentes

Multiplicando a eq.(3.2) pelo número total de moles, n :

$$n\theta = \sum_{i=1}^k n_i \bar{\theta}_i \quad (3.3)$$

diferenciando a eq.(3.3),

$$d(n\theta) = \sum_{i=1}^k n_i d\bar{\theta}_i + \sum_{i=1}^k \bar{\theta}_i dn_i \quad (3.4)$$

Considerando : $n\underline{\theta} = n\underline{\theta}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, n_k)$, então,

$$d(n\underline{\theta}) = \left(\frac{\partial(n\underline{\theta})}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial(n\underline{\theta})}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial(n\underline{\theta})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (3.5)$$

Substituindo a eq.(3.4) na eq.(3.5) e considerando a eq.(3.1),

$$\sum_{i=1}^k n_i d\bar{\theta}_i - n \left(\frac{\partial(\underline{\theta})}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT - n \left(\frac{\partial(\underline{\theta})}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP = 0 \quad (3.6)$$

A eq.(3.6) é conhecida como a equação de *Gibbs-Duhem*.

A temperatura e pressão constantes, a eq.(3.6) fica

$$\left[\sum_{i=1}^k n_i d\bar{\theta}_i \right]_{T, P} = 0 \quad (3.7)$$

Aplicando a equação de Gibbs-Duhem, eq.(3.6), na equação da energia livre de Gibbs (G), para o componente k , com $\theta = G$, sabendo que[10]:

$$d\underline{G} = \underline{V}dP - \underline{S}dT$$

$$\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial T} \right)_P = -\underline{S}$$

$$\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial P} \right)_T = \underline{V}$$

e que

$$\underline{S} = \frac{S}{n}$$

$$\underline{V} = \frac{V}{n}$$

tem-se

$$d\bar{G}_k = \frac{1}{n_k} \left(-SdT + VdP - \sum_{i=1}^k n_i d\bar{G}_i \right) \quad (3.8)$$

Como no equilíbrio de fases, a energia livre de Gibbs (G) é mínima, $d\underline{G} = 0$. Então, aplicando a eq.(3.8) no equilíbrio a temperatura e pressão constantes, segue que $\sum_{i=1}^k n_i d\bar{G}_i = 0$, o que corresponde à equação de Gibbs-Duhem, eq.(3.7).

Sabe-se que no equilíbrio de duas fases, que ocorre sempre a temperatura e pressão constantes, cada propriedade extensiva representa a soma das propriedades das fases individualmente. Fazendo um exemplo para a entropia,

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta = 0$$

onde α e β se referem às duas fases em equilíbrio.

Tem-se para a entropia, uma relação da forma [10],

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{G}_i dn_i \quad (3.9)$$

sendo :

$dU \rightarrow$ variação da energia interna

$dV \rightarrow$ variação do volume

$n_i \rightarrow$ número de moles do componente i

$k \rightarrow$ número de componentes

$\bar{G}_i \rightarrow$ energia livre de Gibbs molar

$P \rightarrow$ pressão

$T \rightarrow$ temperatura

Admitindo, que cada fase apresente energia interna, volume e número de moles fixados. No equilíbrio, essas propriedades são escritas na forma

$$dU^\beta = -dU^\alpha$$

$$dV^\beta = -dV^\alpha$$

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha$$

Substituindo na eq.(3.9),

$$dS = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\bar{G}_i^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\bar{G}_i^\beta}{T^\beta} \right) dn_i^\alpha = 0$$

A condição de equilíbrio descreve que a diferencial da entropia deve ser zero em relação a todas as variáveis independentes[10]. Assim,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U^\alpha} \right)_{V^\alpha, n_i^\alpha} = 0 \Rightarrow T^\alpha = T^\beta$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V^\alpha} \right)_{U^\alpha, n_i^\alpha} = 0 \Rightarrow \frac{P^\alpha}{T^\alpha} = \frac{P^\beta}{T^\beta}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i^\alpha} \right)_{V^\alpha, U^\alpha} = 0 \Rightarrow \bar{G}_i^\alpha = \bar{G}_i^\beta$$

Para uma pequena variação na temperatura e pressão, a energia livre de Gibbs das fases fica,

$$d\bar{G}_i^\alpha = d\bar{G}_i^\beta$$

Sabendo que

$$d\underline{G} = \underline{V}dP - \underline{S}dT$$

tem-se

$$\underline{V}^\alpha dP - \underline{S}^\alpha dT = \underline{V}^\beta dP - \underline{S}^\beta dT \quad (3.10)$$

Rearranjando,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\underline{S}^\alpha - \underline{S}^\beta}{\underline{V}^\alpha - \underline{V}^\beta} = \frac{\Delta\underline{S}}{\Delta\underline{V}} \quad (3.11)$$

Com a equação da energia de Gibbs molar[10],

$$\underline{G} = \underline{H} - T\underline{S} \quad (3.12)$$

aplicada no equilíbrio de fases,

$$\underline{H}^\alpha - T\underline{S}^\alpha = \underline{H}^\beta - T\underline{S}^\beta$$

ou

$$\underline{S}^\alpha - \underline{S}^\beta = \frac{\underline{H}^\alpha - \underline{H}^\beta}{T} \Rightarrow \Delta\underline{S} = \frac{\Delta\underline{H}}{T} \quad (3.13)$$

Substituindo a eq.(3.13), na eq.(3.11), tem-se

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\underline{H}}{T\Delta\underline{V}} \quad (3.14)$$

que é a equação proposta por Clapeyron.

A eq.(3.14), apresentada por Clausius para aplicação na termodinâmica, conhecida como *equação de Clausius-Clapeyron*, aplicada na vaporização, fica:

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{\Delta\underline{H}_v}{T\Delta\underline{V}} \quad (3.15)$$

onde

P_s → pressão de saturação

$\Delta\underline{H}_v$ → entalpia de vaporização molar

T → temperatura

$\Delta\underline{V}$ → diferença entre os volumes molares do vapor e do líquido saturados.

3.2 Diferenciação e Integração da equação de Clausius-Clapeyron

Uma equação diferencial exata tem a forma[34] :

$$f(x, y) dx + g(x, y) dy = 0$$

ou

$$f(x, y) + g(x, y) \frac{dy}{dx} = 0$$

onde existe uma função $F(x, y)$ tal que:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = f$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = g$$

e

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial g}{\partial x} \quad (3.16)$$

o que leva a

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$$

Aplicando na equação de Clausius-Clapeyron, eq.(3.15), com

$$f(x, y) = f(P, T) = \Delta \underline{H}_v(P, T)$$

$$g(x, y) = g(P, T) = -T \Delta \underline{V}(P, T)$$

tem-se

$$\Delta \underline{H}_v(P, T) - T \Delta \underline{V}(P, T) \frac{dP}{dT} = 0 \quad (3.17)$$

Para que a eq.(3.17) seja uma diferencial exata, é necessário que satisfaça as condições (3.16), ou seja,

$$\frac{\partial(\Delta \underline{H}_v(P, T))}{\partial P} = \frac{\partial(-T \Delta \underline{V}(P, T))}{\partial T} \quad (3.18)$$

Verificando se é válida a igualdade da eq.(3.18), resolve-se cada termo separadamente :

$$\frac{\partial(-T \Delta \underline{V})}{\partial T} = -\Delta \underline{V} - T \frac{\partial(\Delta \underline{V})}{\partial T} \quad (3.19)$$

Com o auxílio de equações da termodinâmica clássica [10],

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad (3.20)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.21)$$

Substituindo a eq.(3.21) na eq.(3.20),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ou

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial P}\right)_T = \Delta V - T \left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right)_P \quad (3.22)$$

Comparando as eqs.(3.19) e (3.22), verifica-se que a equação de Clausius-Clapeyron em sua forma tradicional, não satisfaz a condição (3.16), e portanto não é uma equação diferencial exata.

Mosselman[26], apresenta uma forma de transformar a equação de Clausius-Clapeyron em uma equação diferencial exata, utilizando fatores de integração[34], para que a equação seja integrada independentemente do caminho escolhido no plano P vs. T , de forma que

$$\mu f + \mu g \frac{dy}{dx} = 0 \quad (3.23)$$

onde μ representa um fator de integração, também chamado multiplicador de Euler.

A eq.(3.23), deve satisfazer

$$\frac{\partial(\mu f)}{\partial y} = \frac{\partial(\mu g)}{\partial x} \quad (3.24)$$

com $\mu = \mu(x, y)$

Fazendo

$$\mu = \frac{\Delta V(P, T)}{T}$$

e multiplicando a eq.(3.15) por μ , chega-se a

$$\frac{\Delta V}{T} dP = \frac{\Delta H_v}{T^2} dT$$

$$\frac{dT}{T^2} = -d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\Delta \underline{H}_v(P, T) + \frac{\Delta V(P, T)}{T} \frac{dP}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 0 \quad (3.25)$$

Para verificar se a eq.(3.25) é uma diferencial exata, é necessário que satisfaça a igualdade

$$\frac{\partial(\Delta \underline{H}_v)}{\partial P} = \frac{\partial\left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (3.26)$$

Resolvendo as diferenciais da eq.(3.26),

$$\left(\frac{\partial(\Delta \underline{H})}{\partial P}\right)_T = \Delta \underline{V} - T \left(\frac{\partial(\Delta \underline{V})}{\partial T}\right)_P \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\partial\left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\frac{\partial(T)}{T^2}} = \Delta \underline{V} - T \left(\frac{\partial(\Delta \underline{V})}{\partial T}\right) \quad (3.28)$$

Comparando as eqs.(3.27) e (3.28), verifica-se satisfeita a igualdade da eq.(3.26); portanto a eq.(3.25) é uma diferencial exata.

Assim, tem-se uma função F tal que

$$F = \int fdP + gd\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.29)$$

Com a equação de Clausius-Clapeyron, tem-se a diferencial

$$\frac{\Delta \underline{V}(P, T)}{T} dP + \Delta \underline{H}_v(P, T) d\left(\frac{1}{T}\right) = 0 \quad (3.30)$$

Integrando a eq.(3.30), de um ponto $(P_o, \frac{1}{T_o})$ até um ponto $(P, \frac{1}{T})$, seguindo os caminhos **A - B - C** ou **A - D - C** demonstrado na Fig.3.1, obtêm-se as equações :

$$\int_{P_o}^P \frac{\Delta \underline{V}(P, T_o)}{T_o} dP + \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \Delta \underline{H}_v(P, T) d\left(\frac{1}{T}\right) = 0 \quad (3.31)$$

$$\int_{P_o}^P \frac{\Delta \underline{V}(P, T)}{T} dP + \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \Delta \underline{H}_v(P_o, T) d\left(\frac{1}{T}\right) = 0 \quad (3.32)$$

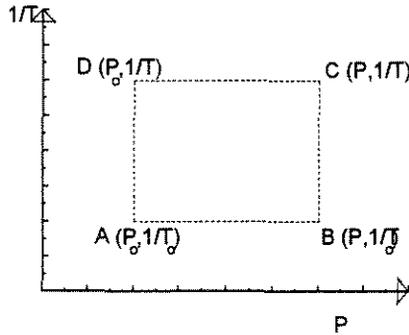


Figura 3.1: Integração de uma função $F\left(P, \frac{1}{T}\right)$.

3.3 Integração da equação de Clausius-Clapeyron para cálculo de pressões de vapor

Para resolver as integrais das eqs.(3.31) e (3.32), é necessário utilizar relações para ΔV , que corresponde à diferença entre os volumes molares das fases líquida e vapor, e para a entalpia de vaporização, ΔH_v .

O objetivo deste trabalho consiste na aplicação das equações cúbicas de Soave-Redlich-Kwong[3], Peng-Robinson[13] e Van der Waals[10], e na utilização de relações de entalpia de vaporização, na forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron, para o cálculo de pressões de vapor.

É proposto um ajuste de ΔV com pressões de vapor experimentais, devido à natureza cúbica das equações utilizadas.

Para a entalpia de vaporização, utilizam-se além de duas relações existentes, um ajuste de dados de entalpias de vaporização experimentais com a temperatura, de onde obtém-se uma relação para ΔH_v visando melhores estimativas de pressões de vapor. A entalpia de vaporização é também obtida neste trabalho, a partir de dados de capacidade calorífica de líquido e vapor.

3.3.1 Relações para volumes

A utilização de EEC na integração da equação de Clausius-Clapeyron requer um ajuste, pois EEC não apresentam formas explícitas em volume (V).

A relação geral para uma EEC é

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (3.33)$$

sabendo que

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (3.34)$$

Resolvendo a equação cúbica da forma da eq.(3.33), a raiz encontrada de maior valor corresponde ao volume do vapor saturado, a de menor valor, representa o volume de líquido saturado, e a raiz de valor intermediário, não apresenta significado físico, pois situa-se na região de duas fases.

As constantes α , β e γ na eq.(3.33) são específicas para cada equação utilizada.

Fazendo como exemplo, para a equação de Peng-Robinson[13] :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T,w)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (3.35)$$

substituindo a eq.(3.34),

$$P = \frac{RT}{\frac{ZRT}{P} - b} - \frac{a(T,w)}{\frac{ZRT}{P} \left(\frac{ZRT}{P} + b \right) + b \left(\frac{ZRT}{P} - b \right)}$$

e assumindo que $B = \frac{bP}{RT}$ e $A = \frac{aP}{(RT)^2}$, a equação na forma cúbica fica

$$Z^3 + Z^2(-1+B) + Z(A-2B-3B^2) + (-AB+B^2+B^3) = 0 \quad (3.36)$$

Com $\alpha = -1+B$, $\beta = (A-2B-3B^2)$ e $\gamma = (-AB+B^2+B^3)$, chega-se à equação geral, eq.(3.33).

Seguindo o mesmo procedimento para a equação de Soave-Redlich-Kwong[3], a relação na forma cúbica fica,

$$Z^3 - Z^2 + Z(A-B-B^2) - AB = 0 \quad (3.37)$$

Neste caso, $\alpha = -1$, $\beta = (A-B-B^2)$ e $\gamma = -AB$. Os parâmetros A e B , já definidos.

Para a equação de Van der Waals[10], obtém-se a relação

$$Z^3 + Z^2(-1-B) + AZ - AB = 0 \quad (3.38)$$

com $\alpha = (-1-B)$, $\beta = A$ e $\gamma = -AB$.

Portanto, com as relações específicas para cada equação de estado cúbica, e dispondo de dados experimentais de pressões de vapor e temperaturas, obtém-se os volumes do vapor e do líquido saturados e, conseqüentemente, obtém-se ΔV , uma vez que

$$\Delta V = V^V - V^L$$

onde V^V corresponde ao volume do vapor saturado e V^L , ao volume do líquido saturado.

Assim, tem-se disponível valores de ΔV , obtidos de pressões de vapor experimentais (Apêndice A). O objetivo agora é encontrar uma equação que relacione o volume com essas propriedades, para ser introduzida na eq.(3.32). Como a equação vai ser integrada, a relação a ser proposta deve ser tal que possa ser integrada diretamente. Um gráfico do comportamento de pressões de vapor experimentais com os volumes calculados pelas EEC, (Figs.3.2(a), (b) e (c)), é útil para verificar a possibilidade de se fazer um ajuste linear da forma

$$\Delta V = A + \frac{B}{P_s} \quad (T \equiv cte) \quad (3.39)$$

onde $\Delta V(P, T) \sim \Delta V(P)$.

As constantes A e B da eq.(3.39) representam os coeficientes lineares e angulares respectivamente, sendo específicos para cada substância, e para cada uma das EEC utilizadas.

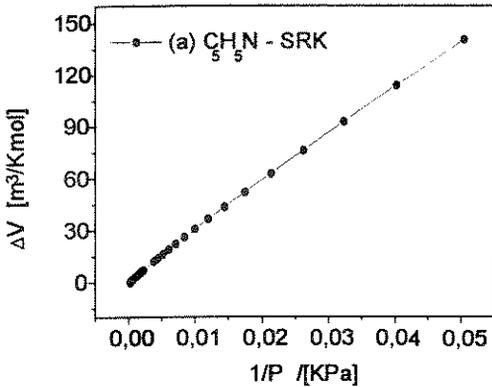


Fig.3.2(a)

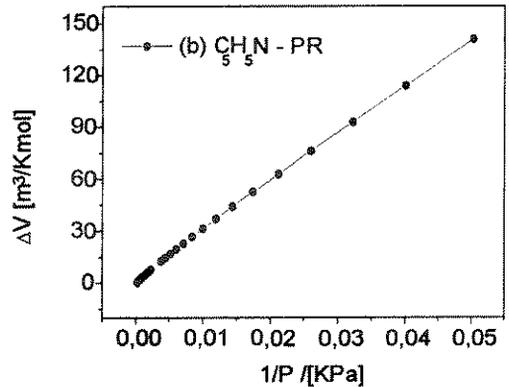


Fig.3.2(b)

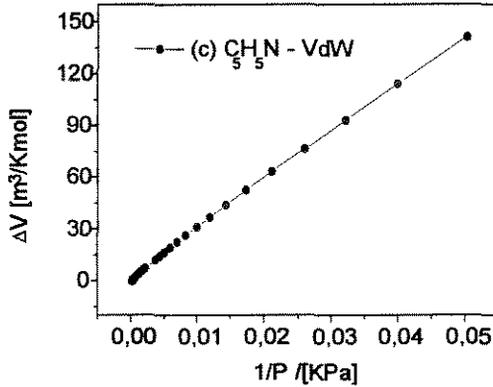


Figura 3.2: $\frac{1}{(P_V)_{exp}}$ vs $\Delta V = V^V - V^L$: (a) SRK, (b) PR, (c) VdW.

3.3.2 Relações para entalpia de vaporização

Devido à pouca disponibilidade de dados experimentais de entalpia de vaporização, pode-se utilizar relações existentes, tais como :

Relação do DIPPR[30]

$$\Delta H_v = h_1 (1 - T_r)^{(h_2 + h_3 T_r + h_4 T_r^2)} \quad (3.40)$$

Onde as constantes h_1 , h_2 , h_3 e h_4 são específicas para cada substância e encontradas no banco de dados do DIPPR[30] para várias substâncias.

Relação de Pitzer[11]

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08 (1 - T_r)^{0.354} + 10.95w (1 - T_r)^{0.456} \quad (3.41)$$

válida na região

$$0.6 < T_r \leq 1.0$$

onde:

R → constante dos gases ideais

T_c → temperatura crítica

w → fator acêntrico

T_r → temperatura reduzida, $T_r = \frac{T}{T_c}$

A relação de Pitzer foi inicialmente proposta para moléculas pequenas e apolares; posteriormente válida para outras substâncias.

Ajuste de ΔH_v experimentais

Além das duas relações citadas para cálculo de entalpia de vaporização, neste trabalho é proposta uma nova relação, obtida de dados experimentais de ΔH_v encontrados para algumas substâncias em torno do ponto normal de ebulição (vide Apêndice B).

Uma análise do comportamento da entalpia de vaporização com a temperatura reduzida, é útil para definir uma equação que relacione as duas variáveis. Verifica-se um ajuste linear de entalpias de vaporização com a temperatura reduzida, obtendo uma relação da forma

$$\Delta H_v = \frac{1 - T_r}{A + B(1 - T_r)} \quad (3.42)$$

onde as constantes A e B são específicas para cada substância, calculadas por regressão linear de

$$\frac{1 - T_r}{\Delta H_v} \text{ vs. } (1 - T_r) \quad (3.43)$$

As constantes ajustadas da eq.(3.42) estão tabeladas no Apêndice C para as substâncias analisadas.

O gráfico da Fig.3.3 apresenta o comportamento linear descrito pela eq.(3.43) para algumas substâncias.

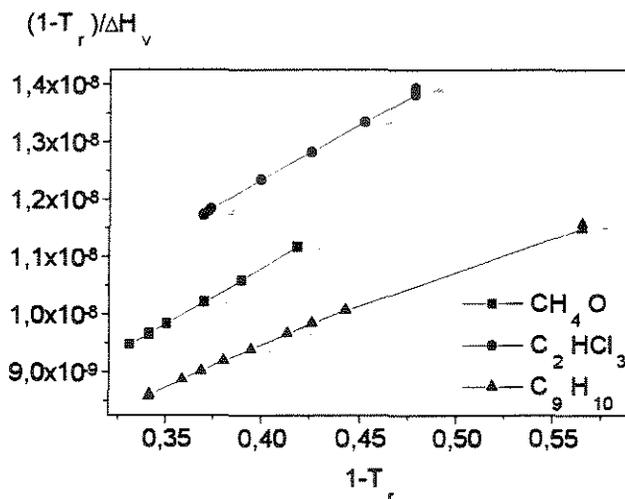


Figura 3.3: Comportamento linear de $\frac{1 - T_r}{\Delta H_v}$ vs. $(1 - T_r)$

Verifica-se que a eq.(3.42) descreve o comportamento decrescente de entalpias de vaporização com o aumento da temperatura, inclusive no ponto crítico, onde $\Delta H_v(T_c) \rightarrow 0$.

As constantes A e B da eq.(3.42) são ajustadas com os dados experimentais de ΔH_v com T_r pelo método de minimização não-linear de Marquardt[31].

A partir de capacidades caloríficas das fases líquida e vapor

Pode-se obter uma relação para a entalpia de vaporização com a relação

$$\Delta H_v = \int \Delta c_p dT = \int (c_p^V - c_p^L) dT \quad (3.44)$$

onde tem-se relações para c_p^V com comportamento de vapor ideal a uma pressão P_o , e para c_p^L na pressão atmosférica, no banco de dados do DIPPR[30], na forma

$$c_p^L = c_1 + c_2 T + c_3 T^2 + c_4 T^3 + c_5 T^4 \quad (3.45)$$

e

$$c_{p_o}^{id} = k_1 + k_2 \left[\frac{\frac{k_3}{T}}{\sinh\left(\frac{k_3}{T}\right)} \right]^2 + k_4 \left[\frac{\frac{k_5}{T}}{\cosh\left(\frac{k_5}{T}\right)} \right]^2 \quad (3.46)$$

Neste caso, $\Delta H_v = \Delta H_v(P, T)$.

3.4 Procedimento de cálculo de pressão de vapor

3.4.1 Utilização de relações de entalpia de vaporização

Quando se utilizam para a entalpia de vaporização, relações como as definidas pelas eqs.(3.40), (3.41) e (3.42), o cálculo de pressões de vapor consiste em resolver a eq.(3.32)

$$\int_{P_o}^P \frac{\Delta V(P, T)}{T} dP + \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \Delta H_v(P_o, T) d\left(\frac{1}{T}\right) = 0$$

onde para a função $\Delta V(P, T)$ é utilizada a relação (3.39), ajustada para três EEC.

A pressão de vapor é calculada por um procedimento iterativo, partindo de valores experimentais, com incrementos de $\pm 0.1\%$, até que seja satisfeita a condição

$$\int_{P_o}^P \frac{\Delta V(P, T)}{T} dP + \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \Delta H_v(P_o, T) d\left(\frac{1}{T}\right) \leq 10^{-2} \quad (3.47)$$

As integrais da eq.(3.47) são calculadas numericamente, utilizando o método de Simpson[31]. O esquema do procedimento é dado no diagrama de blocos da Fig.3.4.

A tolerância arbitrada de 10^{-2} parece, a princípio, um valor elevado, mas levando em consideração que os valores resultantes das integrais da eq.(3.47) são da ordem de 10^3 , a tolerância de 10^{-2} representa um erro percentual pequeno entre as integrais, da ordem de 10^{-4} . Entretanto, se os limites das integrais são muito próximos, o resultado das integrações é um valor pequeno e, neste caso, a tolerância de 10^{-2} pode representar um valor elevado, dando origem a grandes desvios entre as integrais.

Na Tab.3.1, são apresentados os valores das integrais da eq.(3.47) em cada ponto, com os respectivos desvios, fazendo como exemplo para a acetoni-trila, utilizando a EEC de SRK[3] e a relação de entalpia de vaporização do DIPPR[30], eq.(3.40). Verifica-se nesta tabela, que os limites de integração 433.25 e 433.31 K, são valores próximos, o que resulta num desvio da ordem de 10^{-1} , ou seja, um valor bem maior que aqueles encontrados nos outros intervalos de temperatura; mas neste caso, o valor do desvio é aceitável para se proceder aos cálculos de pressões de vapor.

Na Tab.3.2, são apresentados os valores obtidos dos desvios médios entre as integrais para algumas substâncias, utilizando as três EEC, e as eqs.(3.40), (3.41) e (3.42) para a entalpia de vaporização, correspondente a Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 respectivamente. O subscrito (*S*) se refere à EEC de SRK, (*P*) à equação de Peng-Robinson e (*V*) à de Van-der-Waals. E as Tabs.3.3, 3.4 e 3.5 contém os desvios relativos médios de cada equação cúbica para as substâncias analisadas.

Tabela 3.1: Desvios percentuais entre as integrais para a acetonitrila

INTEGRAL 1 [m ³ /Kmol]	INTEGRAL 2 [J/Kmol]	Δ (%)	T (K)
4522.11831	-4522.11224	1.34d-4	373.33
3861.66495	-3861.65897	1.55d-4	393.07
1772.76876	-1772.76530	1.95d-4	403.18
1652.60067	-1652.59088	5.92d-4	413.33
2217.65087	-2217.64119	4.37d-4	428.27
685.751101	-685.744557	9.54d-4	433.25
8.11424388	-8.10520202	1.12d-1	433.31
1288.85811	-1288.85202	4.73d-4	443.22
971.512426	-971.506136	6.48d-4	451.23
909.054552	-909.050007	5.00d-4	459.22
850.058738	-850.052189	7.70d-4	467.20
806.345387	-806.337109	1.03d-3	475.31

Tabela 3.2: Desvios médios percentuais para as três EEC

Substância	$(\Delta_1)_S$	$(\Delta_2)_S$	$(\Delta_3)_S$	$(\Delta_1)_P$	$(\Delta_2)_P$	$(\Delta_3)_P$
CH ₄ O - metanol	1.38d-2	1.61d-2	1.83d-2	1.68d-2	1.44d-2	1.82d-2
CH ₅ N - metilamina	9.72d-5	1.43d-4	1.28d-4	1.01d-4	1.20d-4	1.05d-4
C ₂ H ₃ N - acetonitrila	9.03d-3	5.44d-3	6.79d-3	3.82d-3	4.87d-3	1.00d-2
C ₂ H ₄ O - acetaldeído	7.90d-4	6.78d-4	6.92d-4	6.73d-4	5.64d-4	4.70d-4
C ₄ H ₆ - etil acetileno	3.17d-4	3.95d-4	3.08d-4	3.13d-4	3.08d-4	2.99d-4
C ₅ H ₁₀ O - dietil cetona	8.60d-4	9.83d-4	1.28d-3	9.17d-4	1.02d-3	1.27d-3

Cont. Tab.3.2

Substância	$(\Delta_1)_V$	$(\Delta_2)_V$	$(\Delta_3)_V$
CH ₄ O - metanol	1.42d-2	1.53d-2	1.55d-2
CH ₅ N - metilamina	8.22d-5	1.20d-4	1.38d-4
C ₂ H ₃ N - acetonitrila	4.38d-3	9.39d-3	8.20d-3
C ₂ H ₄ O - acetaldeído	8.72d-4	5.72d-4	7.52d-4
C ₄ H ₆ - etil acetileno	4.72d-4	4.37d-4	3.00d-4
C ₅ H ₁₀ O - dietil cetona	7.57d-4	6.25d-4	1.20d-3

OBS. : Os desvios na Tab.3.2 correspondem à utilização das equações :

- $(\Delta_1)_S$: EEC de SRK, $(\Delta H_v)_{dippr}$; $(\Delta_2)_S$: SRK, $(\Delta H_v)_{pitzer}$;
 $(\Delta_3)_S$: SRK, $(\Delta H_v)_{ajuste}$.

- $(\Delta_1)_P$: EEC de PR, $(\Delta H_v)_{dippr}$; $(\Delta_2)_P$: PR, $(\Delta H_v)_{pitzer}$;
 $(\Delta_3)_P$: PR, $(\Delta H_v)_{ajuste}$.
- $(\Delta_1)_V$: EEC de VdW, $(\Delta H_v)_{dippr}$; $(\Delta_2)_V$: VdW, $(\Delta H_v)_{pitzer}$;
 $(\Delta_3)_V$: VdW, $(\Delta H_v)_{ajuste}$.

Os desvios apresentados na Tab.3.1 são calculados a partir da eq.(3.32) da seguinte forma :

$$\int_{P_o}^P \frac{\Delta V(P, T)}{T} dP = - \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \Delta H_v(P_o, T) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

sendo o desvio relativo (Δ) igual a :

$$\Delta = \left(\frac{\left| \int \frac{\Delta V}{T} \right| - \left| \int \Delta H_v \right|}{\left| \int \Delta H_v \right|} \right) \cdot 100$$

na Tab.3.2, tem-se o desvio médio ($\bar{\Delta}$),

$$\bar{\Delta} = \frac{\Delta}{Z}$$

onde Z é o número de pontos experimentais.

Observando as faixas de temperaturas reduzidas para as substâncias nas Tabs.3.3, 3.4 e 3.5, verifica-se que algumas são analisadas em regiões abaixo do ponto normal de ebulição, o qual apresenta $T_r \simeq 0.6$. Calculando para algumas dessas substâncias, pressões de vapor na região entre a temperatura de ebulição e a temperatura crítica, verifica-se uma redução considerável nos desvios relativos médios, conforme pode ser observado na Tab.3.6 para algumas substâncias. Percebe-se então que melhores estimativas de pressões de vapor, são obtidas utilizando dados a partir da pressão atmosférica.

Os desvios apresentados na Tab.3.6 correspondem a :

- **SD** : EEC de SRK, $(\Delta H_v)_{dippr}$; **SP** : SRK, $(\Delta H_v)_{pitzer}$; **ST** : SRK, $(\Delta H_v)_{ajuste}$.
- **PD** : EEC de PR, $(\Delta H_v)_{dippr}$; **PP** : PR, $(\Delta H_v)_{pitzer}$; **PT** : PR, $(\Delta H_v)_{ajuste}$.
- **VD** : EEC de VdW, $(\Delta H_v)_{dippr}$; **VP** : VdW, $(\Delta H_v)_{pitzer}$; **VD** : VdW, $(\Delta H_v)_{ajuste}$.

Tabela 3.3: Desvios médios de pressão de vapor para a eq. de SRK

SUBSTÂNCIA	Δ_1 (%)	Δ_2 (%)	Δ_3 (%)	T_r
CHCl ₃ (15) - CLOROFÓRMIO	0.85	0.74	0.82	0.49-0.62
CH ₄ O (18) - METANOL	1.42	1.50	1.46	0.58-0.78
CH ₅ N (10) - METILAMINA	8.81	8.89	8.58	0.44-0.62
C ₂ HCl ₃ (17) - TRICLOROETILENO	3.11	3.11	3.10	0.51-0.63
C ₂ H ₃ N (13) - ACETONITRILA	1.04	1.16	1.83	0.65-0.87
C ₂ H ₄ O (19) - ACETALDEÍDO	3.42	2.47	3.16	0.59-0.82
C ₂ H ₄ O (18) - ÓXIDO DE ETILENO	1.43	1.43	2.21	0.45-0.61
C ₂ H ₆ O (24) - DIMETIL ÉTER	9.52	9.75	9.67	0.45-1.00
C ₃ H ₆ O (15) - n-PROPIONALDEÍDO	0.34	0.52	0.32	0.56-0.63
C ₄ H ₄ O (19) - FURANO	2.21	2.14	2.91	0.56-0.99
C ₄ H ₄ S (41) - TIOFENO	7.94	7.75	7.90	0.41-0.99
C ₄ H ₆ (16) - ETIL ACETILENO	1.91	1.79	1.72	0.46-0.64
C ₄ H ₁₀ O (40) - sec-BUTANOL	3.17	3.14	3.27	0.59-1.00
C ₄ H ₁₀ O (26) - terc-BUTANOL	2.32	2.73	2.54	0.65-1.00
C ₄ H ₁₁ N (11) - n-BUTILAMINA	0.27	0.57	0.28	0.56-0.66
C ₅ H ₅ N (46) - PIRIDINA	1.94	1.74	2.31	0.55-0.99
C ₅ H ₁₀ O (14) - DIETIL CETONA	2.00	1.89	2.11	0.55-0.69
C ₅ H ₁₂ (44) - NEOPENTANO	1.51	1.44	1.31	0.59-1.00
C ₆ H ₆ (88) - BENZENO	4.67	4.83	4.91	0.41-1.00
C ₆ H ₁₂ (93) - CICLOHEXANO	3.38	3.40	3.44	0.42-1.00
C ₆ H ₁₂ O (24) - 3-HEXANONA	1.51	1.43	1.51	0.50-0.72
C ₆ H ₁₄ (14) - 2,3-DIMETIL BUTANO	5.15	4.97	4.87	0.57-0.99
C ₆ H ₁₄ (42) - n-HEXANO	2.51	2.49	2.64	0.57-0.99
C ₆ H ₁₄ O (13) - 2-HEXANOL	4.77	4.79	4.84	0.53-0.71
C ₇ H ₁₆ (79) - n-HEPTANO	2.90	2.88	2.97	0.51-1.00
C ₈ H ₁₈ (52) - n-OCTANO	3.42	3.35	3.57	0.52-1.00
C ₉ H ₁₀ (39) - INDANO	0.67	0.63	0.69	0.51-0.70
C ₉ H ₂₀ (38) - n-NONANO	2.82	2.81	2.96	0.52-0.86

Tabela 3.4: Desvios médios de pressão de vapor para a eq. de PR

SUBSTÂNCIA	Δ_1 (%)	Δ_2 (%)	Δ_3 (%)	T_r
CHCl ₃ (15) - CLOROFÓRMIO	0.85	0.74	0.82	0.49-0.62
CH ₄ O (18) - METANOL	1.42	1.49	1.45	0.58-0.78
CH ₅ N (10) - METILAMINA	8.81	8.88	8.58	0.44-0.62
C ₂ HCl ₃ (17) - TRICLOROETILENO	3.11	3.11	3.10	0.51-0.63
C ₂ H ₃ N (13) - ACETONITRILA	0.97	1.15	1.77	0.65-0.87
C ₂ H ₄ O (19) - ACETALDEÍDO	3.40	2.46	3.14	0.59-0.82
C ₂ H ₄ O (18) - ÓXIDO DE ETILENO	1.43	1.43	2.21	0.45-0.61
C ₂ H ₆ O (24) - DIMETIL ÉTER	9.52	9.75	9.67	0.45-1.00
C ₃ H ₆ O (15) - n-PROPIONALDEÍDO	0.34	0.51	0.32	0.56-0.63
C ₄ H ₄ O (19) - FURANO	2.17	2.11	2.88	0.56-0.99
C ₄ H ₄ S (41) - TIOFENO	7.94	7.75	7.90	0.41-0.99
C ₄ H ₆ (16) - ETIL ACETILENO	1.91	1.79	1.72	0.46-0.64
C ₄ H ₁₀ O (40) - sec-BUTANOL	3.16	3.12	3.27	0.59-1.00
C ₄ H ₁₀ O (26) - terc-BUTANOL	2.29	2.69	2.52	0.65-1.00
C ₄ H ₁₁ N (11) - n-BUTILAMINA	0.27	0.56	0.28	0.56-0.66
C ₅ H ₅ N (46) - PIRIDINA	1.93	1.73	2.30	0.55-0.99
C ₅ H ₁₀ O (14) - DIETIL CETONA	2.00	1.89	2.12	0.55-0.69
C ₅ H ₁₂ (44) - NEOPENTANO	1.49	1.43	1.31	0.59-1.00
C ₆ H ₆ (88) - BENZENO	4.67	4.83	4.91	0.41-1.00
C ₆ H ₁₂ (93) - CICLOHEXANO	3.38	3.40	3.44	0.42-1.00
C ₆ H ₁₂ O (24) - 3-HEXANONA	1.51	1.43	1.51	0.50-0.72
C ₆ H ₁₄ (14) - 2,3-DIMETIL BUTANO	5.13	4.95	4.85	0.57-0.99
C ₆ H ₁₄ (42) - n-HEXANO	2.49	2.48	2.63	0.57-0.99
C ₆ H ₁₄ O (13) - 2-HEXANOL	4.76	4.79	4.84	0.53-0.71
C ₇ H ₁₆ (79) - n-HEPTANO	2.90	2.87	2.96	0.51-1.00
C ₈ H ₁₈ (52) - n-OCTANO	3.41	3.35	3.57	0.52-1.00
C ₉ H ₁₀ (39) - INDANO	0.67	0.63	0.69	0.51-0.70
C ₉ H ₂₀ (38) - n-NONANO	2.82	2.80	2.95	0.52-0.86

Tabela 3.5: Desvios médios de pressão de vapor para a eq. de VdW

SUBSTÂNCIA	Δ_1 (%)	Δ_2 (%)	Δ_3 (%)	T_r
CHCl ₃ (15) - CLOROFÓRMIO	0.83	0.76	0.80	0.49-0.62
CH ₄ O (18) - METANOL	1.54	1.55	1.58	0.58-0.78
CH ₅ N (10) - METILAMINA	8.83	8.93	8.61	0.44-0.62
C ₂ HCl ₃ (17) - TRICLOROETILENO	3.12	3.11	3.10	0.51-0.63
C ₂ H ₃ N (13) - ACETONITRILA	1.46	1.14	2.23	0.65-0.87
C ₂ H ₄ O (19) - ACETALDEÍDO	3.60	2.52	3.34	0.59-0.82
C ₂ H ₄ O (18) - ÓXIDO DE ETILENO	1.45	1.45	2.24	0.45-0.61
C ₂ H ₆ O (24) - DIMETIL ÉTER	9.54	9.77	9.68	0.45-1.00
C ₃ H ₆ O (15) - n-PROPIONALDEÍDO	0.36	0.56	0.34	0.56-0.63
C ₄ H ₄ O (19) - FURANO	1.82	1.80	2.60	0.56-0.99
C ₄ H ₄ S (41) - TIOFENO	7.95	7.76	7.91	0.41-0.99
C ₄ H ₆ (16) - ETIL ACETILENO	1.92	1.80	1.73	0.46-0.64
C ₄ H ₁₀ O (40) - sec-BUTANOL	3.09	3.03	3.20	0.59-1.00
C ₄ H ₁₀ O (26) - terc-BUTANOL	2.58	3.08	2.72	0.65-1.00
C ₄ H ₁₁ N (11) - n-BUTILAMINA	0.25	0.66	0.29	0.56-0.66
C ₅ H ₅ N (46) - PIRIDINA	1.89	1.70	2.26	0.55-0.99
C ₅ H ₁₀ O (14) - DIETIL CETONA	1.94	1.93	2.07	0.55-0.69
C ₅ H ₁₂ (44) - NEOPENTANO	1.41	1.35	1.29	0.59-1.00
C ₆ H ₆ (88) - BENZENO	4.68	4.84	4.92	0.41-1.00
C ₆ H ₁₂ (93) - CICLOHEXANO	3.39	3.40	3.45	0.42-1.00
C ₆ H ₁₂ O (24) - 3-HEXANONA	1.54	1.48	1.54	0.50-0.72
C ₆ H ₁₄ (14) - 2,3-DIMETIL BUTANO	5.05	4.89	4.81	0.57-0.99
C ₆ H ₁₄ (42) n-HEXANO	2.48	2.47	2.62	0.57-0.99
C ₆ H ₁₄ O (13) 2-HEXANOL	4.82	4.87	4.89	0.53-0.71
C ₇ H ₁₆ (79) n-HEPTANO	2.92	2.90	2.99	0.51-1.00
C ₈ H ₁₈ (52) n-OCTANO	3.43	3.36	3.58	0.52-1.00
C ₉ H ₁₀ (39) INDANO	0.69	0.65	0.71	0.51-0.70
C ₉ H ₂₀ (38) n-NONANO	2.87	2.86	3.00	0.52-0.86

Tabela 3.6: Desvios de pressão de vapor na região entre a temperatura de ebulição e a temperatura crítica

SUBSTÂNCIA	SD	SP	ST	PD	PP	PT	VD	VP	VT
C ₂ H ₆ O (15) - DIM. ÉTER	2.86	3.00	4.29	2.83	2.97	4.24	2.70	2.70	3.87
C ₄ H ₄ S (14) - TIOFENO	3.00	2.64	4.20	3.01	2.59	4.16	2.99	2.76	4.27
C ₅ H ₅ N (38) - PIRIDINA	1.02	0.91	1.66	1.01	0.88	1.63	0.88	0.78	1.45
C ₆ H ₆ (51) - BENZENO	0.84	0.85	1.15	0.83	0.83	1.15	0.77	0.79	1.09
C ₆ H ₁₂ (54) - CICLOHEXAN	1.78	1.75	1.96	1.76	1.73	1.96	1.74	1.72	1.92
C ₆ H ₁₂ O (8) - 3, HEXANONA	0.09	0.20	0.13	0.07	0.19	0.12	0.21	0.32	0.25
C ₉ H ₁₀ (8) - INDANO	0.12	0.15	0.19	0.11	0.14	0.18	0.20	0.24	0.27
C ₉ H ₂₀ (9) - n-NONANO	0.36	0.54	0.97	0.37	0.49	0.90	0.50	0.98	1.46

3.4.2 Entalpias de vaporização como função de capacidades caloríficas

Tem-se da eq.(3.26) a igualdade,

$$\frac{\partial(\Delta H_v)}{\partial P} = \frac{\partial\left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Integrando de P_o a $P_1 = P_{atm}$, com $T = T_o \equiv cte$:

$$\Delta H_v(P_1, T_o) - \Delta H_v(P_o, T_o) = \int_{P_o}^{P_1} \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P dP$$

ou

$$\Delta H_v(P_o, T_o) = \Delta H_v(P_1, T_o) + \int_{P_1}^{P_o} \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P dP \quad (3.48)$$

Sabendo que

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} \right]_P = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \Delta H_v}{\partial P} \right]_T \quad (3.49)$$

a substituição da eq.(3.26) na eq.(3.49), leva a

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} \right]_P = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P \quad (3.50)$$

integrando de P_o a P_1 , a T constante,

$$\left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T}\right)_{P_1} - \left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T}\right)_{P_o} = \int_{P_o}^{P_1} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P dP \quad (3.51)$$

integrando em T :

$$\Delta H_v(P_1, T) - \Delta H_v(P_o, T) = \int_{T_o}^T \left\{ \int_{P_o}^{P_1} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P dP \right\} dT \quad (3.52)$$

Como

$$\Delta H_v = \int \Delta c_p dT$$

a eq.(3.52), fica

$$\int_{T_o}^T \Delta c_{p_1} dT - \int_{T_o}^T \Delta c_{p_o} dT = \int_{T_o}^T \left\{ \int_{P_o}^{P_1} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P dP \right\} dT$$

e integrando de $\frac{1}{T_o}$ a $\frac{1}{T}$,

$$\begin{aligned} \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \left[\int_{T_o}^T \Delta c_{p_o} dT \right] d\left(\frac{1}{T}\right) &= \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \left[\int_{T_o}^T \Delta c_{p_1} dT \right] d\left(\frac{1}{T}\right) + \\ &+ \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \left\{ \int_{T_o}^T \left[\int_{P_o}^{P_1} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P dP \right] dT \right\} d\left(\frac{1}{T}\right) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Calculando o segundo termo do lado direito da eq.(3.53) :

$$\begin{aligned} \int_{P_1}^{P_o} \left\{ \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{P,T} dP - \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{P,T=T_o} dP \right\} d\left(\frac{1}{T}\right) &= \\ = \int_{P_1}^{P_o} \left\{ \frac{\Delta V(P, T)}{T} - \frac{\Delta V(P, T_o)}{T_o} - \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{P,T=T_o} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right) \right\} dP \end{aligned} \quad (3.54)$$

Com $\Delta H = \int \Delta c_p dT$, tem-se

$$\Delta H_v(P_o, T) - \Delta H_v(P_o, T_o) = \int_{T_o}^T \Delta c_{p_o} dT$$

$$\Delta H_v(P_o, T) = \Delta H_v(P_o, T_o) + \int_{T_o}^T \Delta c_{p_o} dT$$

Substituindo na eq.(3.32), tem-se uma equação da forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_{P_o}^P \Delta V(P, T) + \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \left[\int_{T_o}^T \Delta c_{p_o} dT \right] d\left(\frac{1}{T}\right) = \\ = \Delta H_v(P_o, T_o) \left[\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \quad (3.55)$$

Substituindo a eq.(3.54) na eq.(3.53), e a equação resultante na eq.(3.55), utilizando a eq.(3.48), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_{P_o}^P \Delta V(P, T) + \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \left[\int_{T_o}^T \Delta c_{p_1} dT \right] d\left(\frac{1}{T}\right) + \\ + \int_{P_1}^{P_o} \left\{ \frac{\Delta V(P, T)}{T} - \frac{\Delta V(P, T_o)}{T_o} - \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P, T=T_o} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right\} dP = \\ = \left\{ \Delta H_v(P_1, T_o) + \int_{P_1}^{P_o} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta V}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P dP \right\} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned}$$

Lembrando que

$$\int_{P_1}^{P_o} = \int_{P_1}^P + \int_P^{P_o}$$

a equação resultante é :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_{P_1}^P \Delta V(P, T) + \int_{\frac{1}{T_o}}^{\frac{1}{T}} \left[\int_{T_o}^T \Delta c_{p_1} dT \right] d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T_o} \int_{P_1}^{P_o} \Delta V(P, T_o) = \\ = \Delta H_v(P_1, T_o) \left[\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \quad (3.56)$$

Δc_{p_1} é obtido a partir de

$$\left(\frac{\partial (\Delta H_v)}{\partial T} \right)_P = \Delta c_p \quad (3.57)$$

Com a condição,

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} \right]_P = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \Delta H_v}{\partial P} \right]_T$$

e com a eq.(3.26),

$$\left(\frac{\partial(\Delta H_v)}{\partial P} \right)_T = \Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P$$

chega-se a

$$\left(\frac{\partial \Delta c_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta V}{\partial T^2} \right)_P \quad (3.58)$$

integrando em relação à pressão

$$c_{p1} = c_{p0} - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

A relação obtida para ΔV , eq.(3.39), tem a forma,

$$\Delta V = A + \frac{B}{P_s}$$

Com isso,

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0$$

Assim, tem-se que

$$c_{p1} = c_{p0}^{id} \quad (3.59)$$

e,

$$\Delta c_{p1} = c_{p0}^{id} - c_{p1}^L$$

Integrando a eq.(3.56) após as substituições dos termos, obtém-se uma equação da forma :

$$\frac{AP_s}{T} + \frac{B \ln(P_s)}{T} - \frac{AP_1}{T} - \frac{B \ln(P_1)}{T} + f(c_{p0}^{id}) - f(c_p^L) + \frac{AP_1}{T_0} + \frac{B \ln(P_1)}{T_0} =$$

$$= \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \left[\Delta H_v (P_1, T_o) - f^o (c_{p_o}^{id}) + f^o (c_p^L) \right] + \left(\frac{AP_o}{T_o} + \frac{B \ln (P_o)}{T_o} \right) \quad (3.60)$$

onde :

$$f (c_{p_o}^{id}) = k_1 \ln \left(\frac{1}{T} \right) + k_2 \ln \left[\sinh \left(\frac{k_3}{T} \right) \right] - k_4 \ln \left[\cosh \left(\frac{k_5}{T} \right) \right] -$$

$$- k_1 \ln \left(\frac{1}{T_o} \right) - k_2 \ln \left[\sinh \left(\frac{k_3}{T_o} \right) \right] + k_4 \ln \left[\cosh \left(\frac{k_5}{T_o} \right) \right]$$

$$f (c_p^L) = c_1 \ln \left(\frac{1}{T} \right) - c_2 \frac{T}{2} - c_3 \frac{T^2}{6} - c_4 \frac{T^3}{12} - c_5 \frac{T^4}{20} - c_1 \ln \left(\frac{1}{T_o} \right) + c_2 \frac{T_o}{2} + c_3 \frac{T_o^2}{6} + c_4 \frac{T_o^3}{12} + c_5 \frac{T_o^4}{20}$$

$$f^o (c_{p_o}^{id}) = k_1 T_o + k_2 k_3 \coth \left(\frac{k_3}{T_o} \right) - k_4 k_5 \tanh \left(\frac{k_5}{T_o} \right)$$

e

$$f^o (c_p^L) = c_1 T_o + c_2 \frac{T_o^2}{2} + c_3 \frac{T_o^3}{3} + c_4 \frac{T_o^4}{4} + c_5 \frac{T_o^5}{5}$$

A eq.(3.60) é então utilizada para calcular pressões de vapor, fazendo uma regressão linear entre o lado esquerdo dessa equação e $\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right)$, utilizando pressões de vapor experimentais. Calcula-se o valor de P_o com o termo $\left(\frac{AP_o}{T_o} + \frac{B \ln (P_o)}{T_o} \right)$, que representa o coeficiente linear da reta.

O termo $\left[\Delta H_v (P_1, T_o) - f^o (c_{p_o}^{id}) + f^o (c_p^L) \right]$ representa o coeficiente angular. Com a regressão, obtém-se o valor de $\Delta H_v (P_1, T_o)$, uma vez que $f^o (c_{p_o}^{id})$ e $f^o (c_p^L)$ são definidos pelas constantes específicas das equações de capacidades caloríficas de líquido e vapor[30] e pela temperatura T_o . Tendo calculado o valor de pressão P_o , os demais são calculados por iteração dos valores experimentais, para uma faixa de temperatura definida.

A Tab.3.7 contém os desvios médios de pressão de vapor encontrados para algumas substâncias, calculando a entalpia de vaporização a partir de dados de capacidade calorífica das fases líquida e vapor, e para a função $\Delta V (P, T)$, a eq.(3.39) ajustada para as três equações cúbicas descritas.

Obs. : * na Tab.3.7 representa substâncias calculadas na região $(T_b - T_c)$

Tabela 3.7: Desvios médios de pressão de vapor utilizando dados de capacidades caloríficas de líquido e vapor

SUBSTÂNCIA	SRK	PR	VdW	T _r
CHCl ₃ (15) - CLOROFÓRMIO	1.60	1.60	1.55	0.49-0.62
CH ₄ O (18) - METANOL	1.41	1.41	1.52	0.58-0.78
CH ₅ N (10) - METILAMINA	6.46	6.45	6.52	0.44-0.62
C ₂ HCl ₃ (17) - TRICLOROETILENO	3.12	3.12	3.06	0.51-0.63
C ₂ H ₃ N (13) - ACETONITRILA	3.01	2.32	2.04	0.65-0.87
C ₂ H ₄ O (19) - ACETALDEÍDO	2.44	2.43	2.59	0.59-0.82
C ₂ H ₄ O (18) - ÓXIDO DE ETILENO	2.24	2.22	2.25	0.45-0.61
C ₂ H ₆ O (15) - DIM.ÉTER*	8.32	8.58	10.79	0.62-1.0
C ₃ H ₆ O (15) - n-PROPIONALDEÍDO	0.70	0.71	0.66	0.56-0.63
C ₄ H ₄ O (19) - FURANO	3.45	3.56	4.43	0.56-0.99
C ₄ H ₄ S (14) - TIOFENO*	5.95	6.13	5.66	0.62-0.99
C ₄ H ₆ (16) - ETIL ACETILENO	2.41	2.41	2.43	0.46-0.64
C ₄ H ₁₀ O (23) - sec-BUTANOL*	4.09	4.02	3.05	0.70-1.0
C ₄ H ₁₀ O (26) - terc-BUTANOL	3.21	3.21	3.24	0.65-1.00
C ₄ H ₁₁ N (11) - n-BUTILAMINA	1.11	1.13	1.05	0.56-0.66
C ₅ H ₅ N (46) - PIRIDINA	5.10	5.09	5.10	0.55-0.99
C ₅ H ₁₀ O (14) - DIETIL CETONA	1.35	1.35	1.38	0.55-0.69
C ₅ H ₁₂ (44) - NEOPENTANO	4.95	5.11	5.91	0.59-1.00
C ₆ H ₆ (51) - BENZENO*	5.53	5.72	6.32	0.63-1.0
C ₆ H ₁₂ (54) - CICLOHEXANO*	3.37	3.49	3.82	0.64-1.0
C ₆ H ₁₂ O (24) - 3-HEXANONA	3.00	3.00	2.99	0.50-0.72
C ₆ H ₁₄ (14) - 2,3-DIM. BUTANO	4.14	4.16	4.21	0.57-0.99
C ₆ H ₁₄ (42) - n-HEXANO	5.38	5.37	5.37	0.57-0.99
C ₆ H ₁₄ O (13) - 2-HEXANOL	6.70	6.69	6.87	0.53-0.71
C ₇ H ₁₆ (28) - n-HEPTANO*	6.99	7.28	10.06	0.69-1.0
C ₉ H ₁₀ (39) - INDANO	1.96	1.97	1.91	0.51-0.70
C ₉ H ₂₀ (9) - n-NONANO*	0.58	0.61	0.46	0.71-0.86

3.5 Cálculo dos desvios

Os desvios experimentais de pressões de vapor (ϵ_P) e temperaturas (ϵ_T), são normalizados de acordo com a região de cálculo da seguinte forma[35] :

- $T \leq T_b \Rightarrow$ constante :

$$\epsilon_T [K] = 0.01$$

$$\epsilon_P [KPa] = 0.1$$

- $T_b < T < T_c \Rightarrow$ interpolação linear :

$$\epsilon_T = 0.1 - \frac{0.09(T_c - T)}{(T_c - T_b)}$$

$$\epsilon_P = 5.0 - \frac{4.9(T_c - T)}{(T_c - T_b)}$$

- $T = T_c \Rightarrow$ constante :

$$\epsilon_T = 0.1$$

$$\epsilon_P = 5.0$$

O desvio padrão é dado por

$$\sigma_p = \left(\frac{\sum_{i=1}^Z \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2}{Z - 1} \right)^{0.5}$$

com Z = número de pontos experimentais.

O desvio em cada ponto definido por[35]

$$\sigma_{p,i} = \epsilon_P + P_{\text{exp}} \sigma_p + \left(\frac{dP_{\text{calc}}}{dT} \right) \epsilon_T$$

Obtém-se uma relação para ΔV na forma da eq.(3.39), ajustada às pressões de vapor calculadas, podendo assim obter a relação :

$$\frac{dP_{\text{calc}}}{dT} = \frac{\Delta H_v(T)}{T \Delta V(P_{\text{calc}}, T)}$$

Calcula-se o desvio Δ , definido da forma :

$$\Delta = \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{\sigma_{p,i}} \quad (3.61)$$

A Tab.3.8 contém as pressões de vapor calculadas e as experimentais em cada ponto, com os respectivos valores de Δ calculado pela eq.(3.61), para o neopentano, utilizando a equação de Soave-Redlich-Kwong[3] para ΔV , e para a entalpia de vaporização, a equação do DIPPR, eq.(3.40)[30] e a relação obtida a partir de dados de capacidade calorífica das fases líquida e vapor, sendo para o neopentano : $T_c = 433.78 \text{ K}$; $P_c = 3199.0 \text{ KPa}$; $T_b = 282.65 \text{ K}$.

Tabela 3.8: Desvios de pressão de vapor para o neopentano

T [K]	P_{exp} [KPa]	$(P_{\text{calc}})_{\text{DIP}}$ [KPa]	$(P_{\text{calc}})_{c_p}$ [KPa]	$(\Delta)_{\text{DIP}}$	$(\Delta)_{c_p}$
259.32	39.997	40.018	45.094	-2.27d-2	-2.02
259.75	42.197	40.744	45.756	1.52	-1.34
262.75	46.45	47.976	50.621	-1.46	-1.45
265.15	52.529	51.380	54.891	9.87d-1	-7.30d-1
267.83	57.417	58.687	59.999	-1.01	-7.32d-1
268.02	57.828	57.864	60.368	-2.82d-2	-7.15d-1
271.57	66.661	66.788	67.871	-8.75d-2	-2.97d-1
272.15	69.821	68.219	69.264	1.06	1.31d-1
272.85	70.133	71.787	70.767	-1.09	-1.48d-1
276.25	80.753	80.173	79.153	3.35d-1	3.26d-1
277.85	85.030	85.896	83.346	-4.76d-1	3.26d-1
280.38	93.366	93.646	90.334	-1.41d-1	5.36d-1
282.65	101.35	101.671	97.180	-1.49d-1	6.80d-1
282.88	102.35	102.219	97.844	6.04d-2	7.27d-1
287.25	119.99	120.214	112.323	-8.33d-2	1.04
287.62	120.81	121.598	113.657	-2.91d-1	9.59d-1
292.64	143.27	144.477	132.780	-3.61d-1	1.17
297.71	169.05	170.611	155.113	-3.86d-1	1.30
302.82	198.52	200.378	180.701	-3.85d-1	1.41
307.99	232.06	234.357	210.597	-4.03d-1	1.45

Cont. Tab.3.8 - desvios encontrados para C_5H_{12} - NEOPENTANO

T [K]	P_{exp} [KPa]	$(P_{\text{calc}})_{\text{DIP}}$ [KPa]	$(P_{\text{calc}})_{c_p}$ [KPa]	$(\Delta)_{\text{DIP}}$	$(\Delta)_{c_p}$
313.20	270.07	272.643	245.092	-3.86d-1	1.46
323.15	355.55	362.113	324.609	-7.46d-1	1.36
330.15	426.98	431.005	392.956	-3.82d-1	1.24
343.15	585.96	595.450	552.373	-6.62d-1	8.98d-1
348.15	657.60	658.700	626.766	-6.88d-2	7.35d-1
353.15	735.83	735.424	708.380	2.28d-2	5.86d-1
358.15	820.43	818.698	798.564	8.76d-2	4.19d-1
363.15	912.13	908.180	897.645	1.80d-1	2.50d-1
368.15	1010.7	1004.57	1005.66	2.54d-1	7.87d-2
373.15	1117.3	1107.52	1121.78	3.68d-1	-6.33d-2
378.15	1231.6	1218.18	1247.71	4.60d-1	-2.07d-1
383.15	1354.9	1336.05	1385.02	5.90d-1	-3.52d-1
388.15	1486.4	1462.41	1531.65	6.87d-1	-4.83d-1
393.15	1628.1	1596.23	1687.75	8.36d-1	-5.82d-1
398.15	1779.8	1739.47	1854.25	9.71d-1	-6.66d-1
403.15	1939.7	1891.69	2028.94	1.06	-7.33d-1
408.15	2111.5	2050.74	2215.28	1.24	-7.84d-1
413.15	2295.1	2220.12	2410.31	1.42	-8.02d-1
418.15	2491.5	2399.17	2613.95	1.61	-7.86d-1
423.15	2700.5	2587.98	2824.74	1.82	-7.36d-1
428.15	2924.0	2784.36	3043.28	2.22	-6.53d-1
431.15	3069.6	2964.33	3178.89	1.60	-5.70d-1
433.15	3165.7	3088.69	3268.59	1.14	-5.20d-1

obs. : $(P_{\text{calc}})_{\text{dip}}$, $(\Delta)_{\text{dip}} \rightarrow$ eq.(3.40) para ΔH_v ; $(P_{\text{calc}})_{c_p}$, $(\Delta)_{c_p} \rightarrow$ eq.(3.44) para ΔH_v .

3.6 Resultados

A equação de Clausius-Clapeyron, eq.(3.15), pode ser escrita na forma

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_v}{\Delta Z R T^2} \quad (3.62)$$

onde $\Delta V = \frac{\Delta Z R T}{P}$. Integrando a eq.(3.62) assumindo ΔH_v independente da temperatura e comportamento ideal, o que leva a $\Delta Z = 1$, obtém-se a equação

$$\ln P = -\frac{\Delta H_v}{R} + C \quad (3.63)$$

ou

$$\ln P = A + \frac{B}{T} \quad (3.64)$$

com

$$B = -\frac{\Delta H_v}{R}$$

A eq.(3.64) descreve um comportamento linear de $\ln P_v$ vs. $1/T$, utilizando a equação de Clausius-Clapeyron. No entanto, segundo Ambrose[21], o comportamento de $\ln P_v$ vs. $1/T$ apresenta a forma de um S , estabelecido a princípio como uma característica das curvas de pressão de vapor dos n-alcenos, mas depois verificada a validade para as demais substâncias. Essa curva que se forma na região de baixa temperatura é devido à dependência da entalpia de vaporização com a temperatura, o que não é considerado na equação de Clausius-Clapeyron simplificada, eq.(3.64).

As Figs.3.5, 3.6 e 3.7 apresentam o comportamento de $\ln P_v$ vs. $1/T$, utilizando pressões de vapor experimentais e calculadas com as três equações cúbicas para o neopentano, e a relação ajustada para a entalpia de vaporização.

O comportamento de Δ , eq.(3.61), com a temperatura está representado nas Figs.3.8 a 3.13 utilizando duas substâncias como exemplo, para as três EEC e as quatro relações de entalpia de vaporização testadas, onde:

- $(\Delta H_v)_{dip} \rightarrow \text{eq.}(3.40)$

- $(\Delta H_v)_{pit} \rightarrow \text{eq.}(3.41)$

- $(\Delta H_v)_{aj} \rightarrow \text{eq.}(3.42)$

- $(\Delta H_v)_{cp} \rightarrow \text{eq.}(3.44)$

Os pontos nos gráficos das Figs.3.8 a 3.13 que situam-se na região $-1 \leq \Delta \leq 1$ são considerados termodinamicamente consistentes, pois estão dentro da faixa de erros experimentais de pressão de vapor, conforme descreve a eq.(3.61).

Para verificar se as pressões de vapor calculadas descrevem comportamento com volume conforme as pressões experimentais, por uma relação linear da forma

$$\Delta V = A + \frac{B}{P_{calc}} \quad (3.65)$$

os gráficos das Figs.3.14 a 3.16 descrevem esse comportamento para as três equações cúbicas.

3.7 Análise dos resultados

Comparando os resultados obtidos com as diferentes equações de entalpia de vaporização utilizadas, verifica-se que a relação de Pitzer, eq.(3.41), apresenta os menores desvios, compatíveis com a equação do DIPPR[30], eq.(3.40), e a equação ajustada com dados experimentais de entalpia de vaporização, eq.(3.42), e consideravelmente menor que os resultados obtidos utilizando relações de capacidades caloríficas. Contudo, em geral, é possível utilizar os resultados obtidos com as eqs.(3.40) e (3.42) como formas de verificação, independentes, da eq.(3.41), visto que a equação ajustada e a relação do DIPPR apresentam coeficientes definidos para cada substância, enquanto a relação de Pitzer é uma forma generalizada de cálculo de entalpias de vaporização.

Uma possível origem para as diferenças entre os desvios relativos obtidos com a eq.(3.42) e com a eqs.(3.40) e (3.41), pode estar relacionada com o menor número de parâmetros, e outro fato importante a considerar é a pequena quantidade de dados experimentais de entalpia de vaporização disponível, o que torna necessária uma extrapolação da equação, apoiada na concordância da eq.(3.42) com o comportamento de ΔH_v com a temperatura, inclusive no ponto crítico, onde $\Delta H_v(T_c) \rightarrow 0$.

O ajuste feito entre ΔV calculado com as equações de estado cúbicas e as pressões de vapor experimentais, definido pela eq.(3.39), mostrou ser possível calcular pressões de vapor com desvios pequenos em relação às pressões de vapor experimentais, levando em consideração a simplicidade da equação e o pequeno número de parâmetros dessa equação. As constantes são calculadas para cada substância e ajustada aos dados experimentais disponíveis. Entre as equações cúbicas, os resultados dos desvios de pressão de vapor variaram pouco de maneira geral entre as substâncias analisadas, sendo a equação de Peng-Robinson[13] que apresentou os menores desvios para a maioria das substâncias.

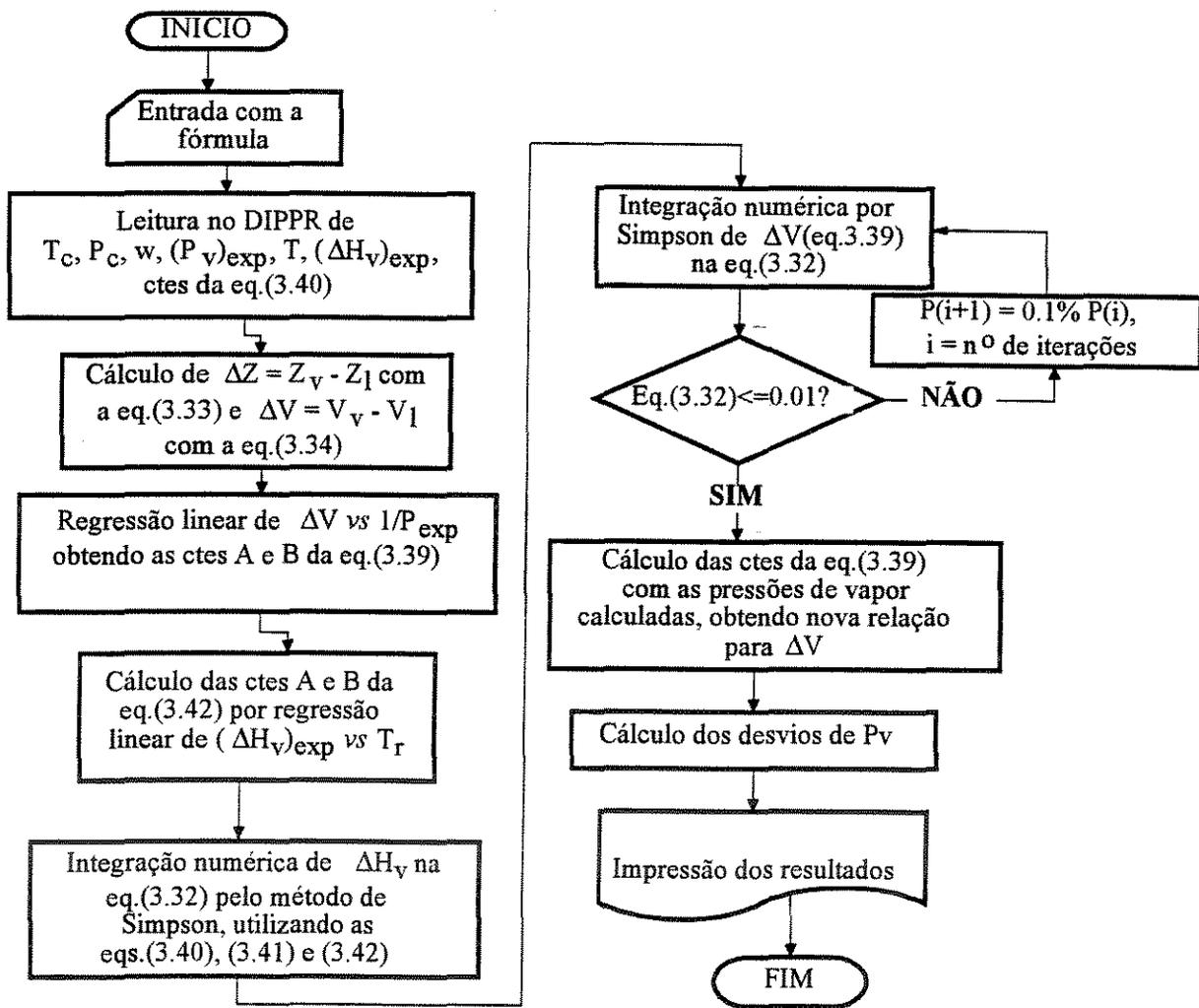


Figura 3.4: Procedimento de cálculo de pressão de vapor.

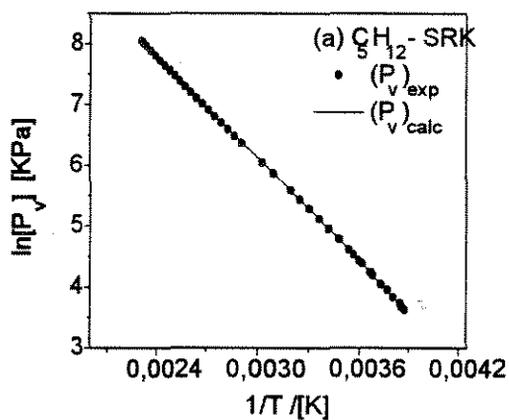


Figura 3.5: $\ln[P_v]$ vs. $1/T$ para C_5H_{12} com a eq. de SRK.

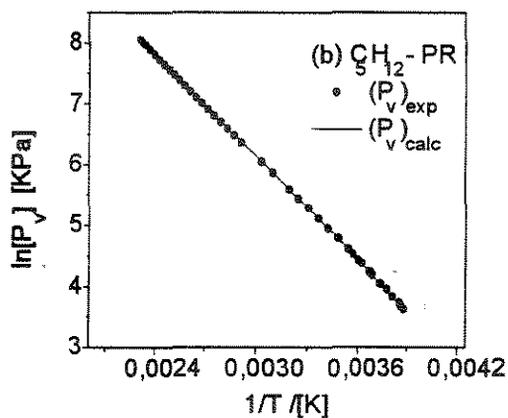


Figura 3.6: $\ln[P_v]$ vs. $1/T$ para C_5H_{12} com a eq. de PR.

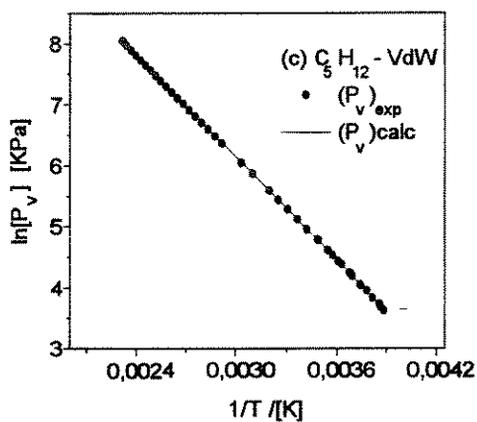


Figura 3.7: $\ln[P_v]$ vs. $1/T$ para C_5H_{12} com a eq. de VdW.

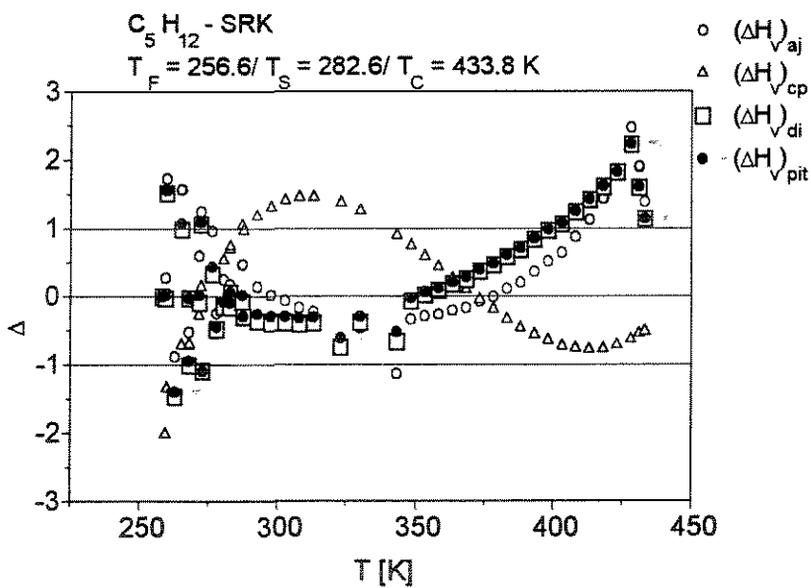


Figura 3.8: Δ vs. T para C_5H_{12} : EEC de SRK

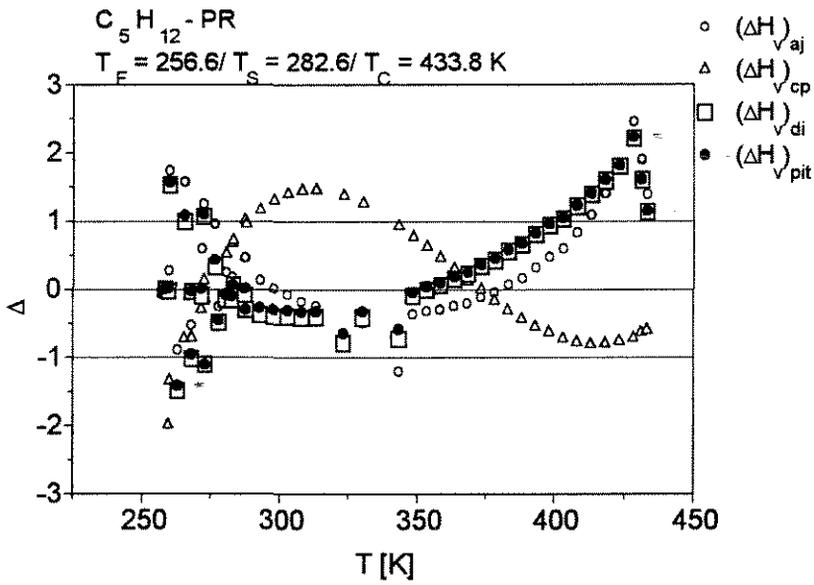


Figura 3.9: Δ vs. T para C_5H_{12} : EEC de PR

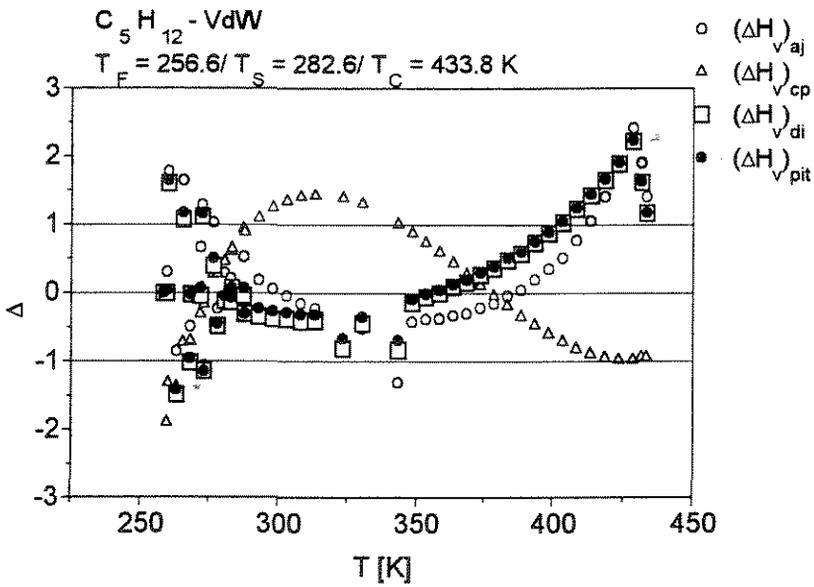


Figura 3.10: Δ vs. T para C_5H_{12} : EEC de VdW

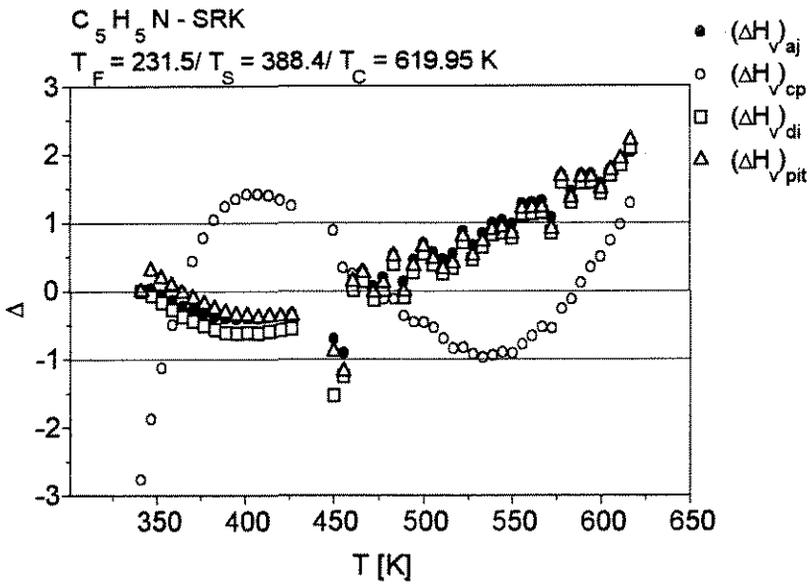


Figura 3.11: Δ vs. T para C_5H_5N : EEC de SRK

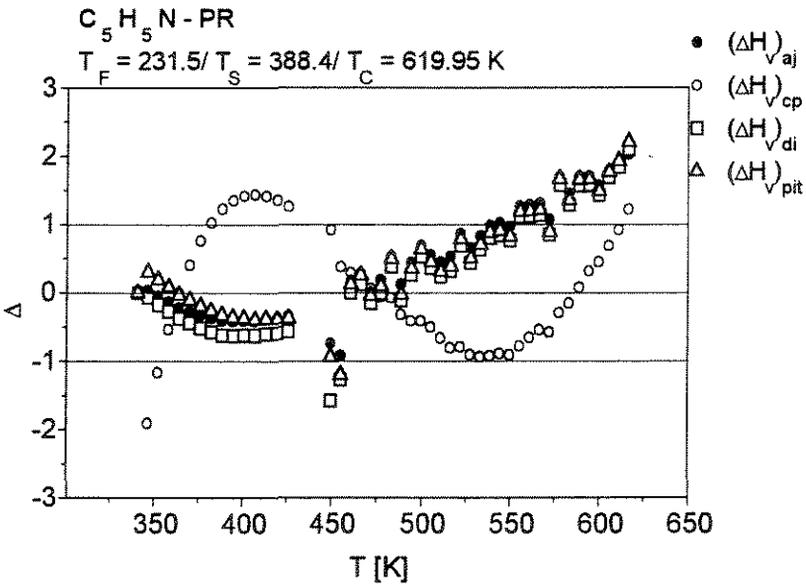


Figura 3.12: Δ vs. T para C_5H_5N : EEC de PR

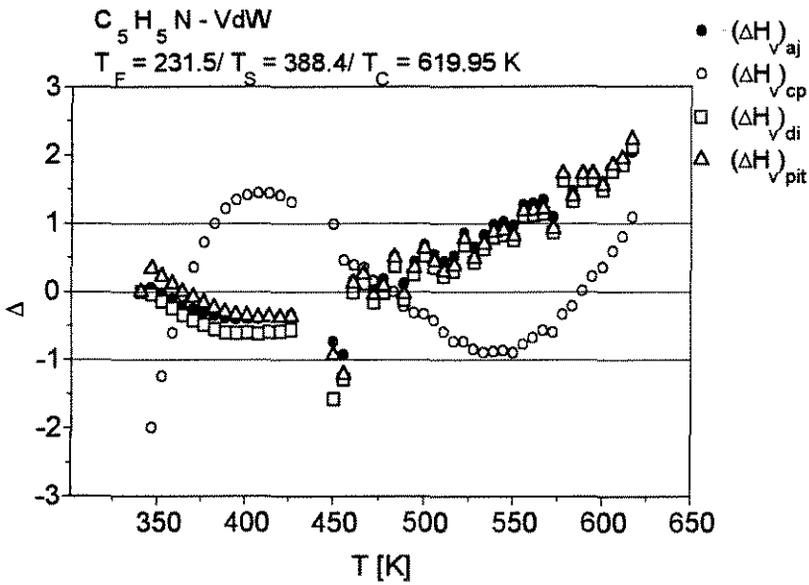


Figura 3.13: Δ vs. T para C_5H_5N : EEC de VdW

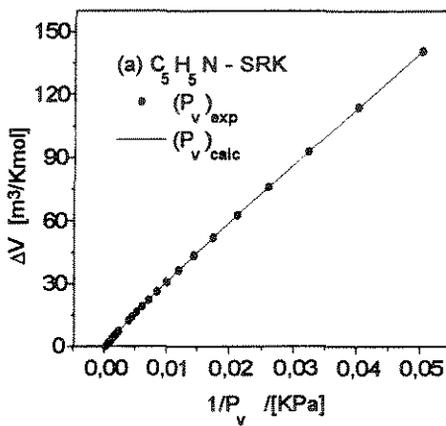


Figura 3.14: $\frac{1}{P_v}$ vs. $\Delta V = V^V - V^L$: (SRK).

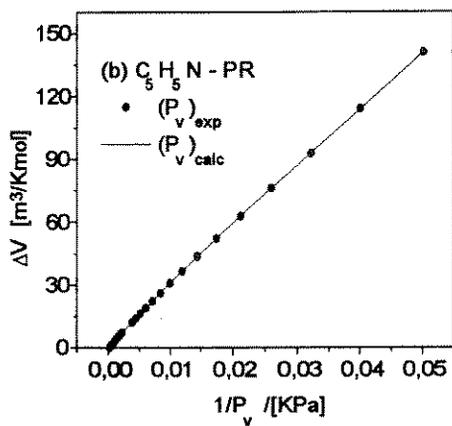


Figura 3.15: $\frac{1}{P_v}$ vs. $\Delta V = V^V - V^L$: (PR).

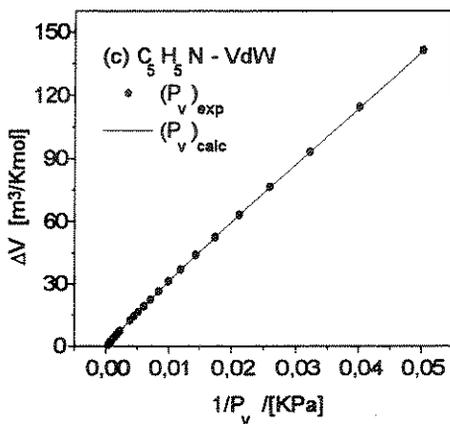


Figura 3.16: $\frac{1}{P_v}$ vs. $\Delta V = V^V - V^L$: (VdW).

Capítulo 4

Generalização do Critério de Maxwell para EEC

4.1 Introdução

A regra definida por Clerk-Maxwell em 1875[29], denominada *Critério de Maxwell*, estabelece que num diagrama P vs. V definido por uma EEC, a pressão de vapor é o segmento que corta a isoterma em áreas iguais, passando pelos pontos de volume do vapor e volume do líquido, sendo constante entre esses pontos. A Fig.4.1 contém a representação da regra definida por Maxwell. A exigência de igualdade das áreas marcadas na Fig.4.1 pode ser verificada com o auxílio da equação da energia livre de Gibbs[10],

$$d\underline{G} = \underline{V}dP - \underline{S}dT \quad (4.1)$$

Integrando a eq.(4.1) entre dois pontos, ao longo de uma isoterma,

$$\Delta\underline{G} = \int_{P_1}^{P_2} \underline{V}dP \quad (4.2)$$

Como, $\Delta\underline{G} = \underline{G}^V - \underline{G}^L$ e no equilíbrio entre as fases líquida e vapor, $\underline{G}^V = \underline{G}^L$, a eq.(4.2) no equilíbrio é igual a zero :

$$\Delta\underline{G} = \int_{P_1}^{P_2} \underline{V}dP = 0 \quad (4.3)$$

Aplicando a eq.(4.3), na isoterma da Fig.4.1, entre os pontos a , b e α , tem-se

$$\Delta\underline{G} = \int_{P_\alpha}^{P_a} V_\alpha dP + \int_{P_a}^{P_b} V_\alpha^2 dP + \int_{P_b}^{P_\alpha} V_\alpha^1 dP = 0 \quad (4.4)$$

Para satisfazer a eq.(4.4), as áreas I e II devem ser iguais. A área I é dada por :

$$\int_{V_\alpha}^{V_\alpha^2} (P_\alpha - P_\alpha) dV \quad (4.5)$$

e a área II :

$$\int_{V_\alpha^1}^{V_\alpha^2} (P_b - P_\alpha) dV \quad (4.6)$$

Igualando as eqs.(4.5) e (4.6) e integrando, chega-se a

$$V_\alpha (P_a - P_\alpha) + V_\alpha^1 (P_\alpha - P_b) + V_\alpha^2 (P_b - P_\alpha) = 0$$

que tem a mesma forma que a eq.(4.4) integrada, o que satisfaz a condição de equilíbrio da energia livre de Gibbs.

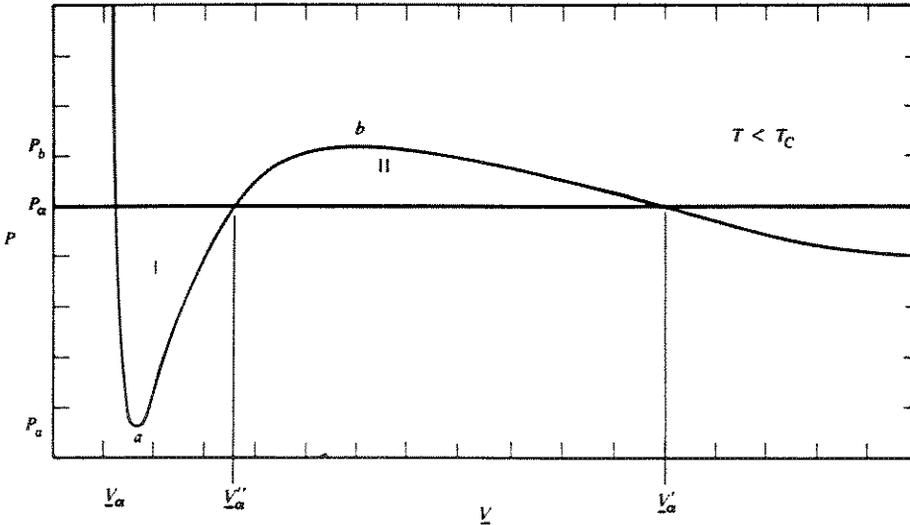


Figura 4.1: Regra da igualdade das áreas de Maxwell[10].

Com a definição de Maxwell, as equações de estado são obtidas de forma a obedecer esse critério, ou seja, as equações são *forçadas* a se ajustarem à regra da igualdade das áreas, sendo esse ajuste definido pelo parâmetro dependente da temperatura, o parâmetro a nas EEC[27].

Aplicando a regra de Maxwell, a região de duas fases é evitada. Essa região bifásica é instável pois contraria o critério de estabilidade que descreve que $(\frac{\partial P}{\partial V})_T < 0$. Este critério de estabilidade, é definido a partir do cálculo

da entropia no equilíbrio de fases[10]. Observando a Fig.4.1, verifica-se que a condição de estabilidade não é obedecida na região entre os pontos de volume de líquido e volume de vapor, pontos *a* e *b* respectivamente, que é a região bifásica.

Assim, a utilização do critério de Maxwell, permite obter o comportamento PVT de uma substância pura, no equilíbrio líquido-vapor, utilizando equações de estado, sem considerar a região de duas fases.

A generalização de Kahl[28] do critério de Maxwell, consiste em fazer o segmento de pressão de vapor não cortar a isoterma em áreas iguais, mas em quantidade que depende da energia interna e das diferenças de calores específicos das fases líquida e vapor. Com isso, tem-se uma descrição *mais realista* da região de duas fases.

Kahl descreve a região PVT de um fluido de forma que equações de estado são utilizadas para calcular pressões de vapor fora da região instável, e dentro desta região a pressão de vapor é constante e independente do volume, $P_v(T)$. Então, segundo Kahl, a região fora da região bifásica, é definida por uma equação de estado, $P(V, T)$; dentro dessa região, a pressão é dada por um segmento isobárico, $P_v(T)$, reversível, de forma que

$$P(V^L, T) = P(V^V, T) = P_v(T) \quad (4.7)$$

Partindo da equação da energia interna,

$$d\underline{U} = Td\underline{S} - Pd\underline{V} \quad (4.8)$$

a diferencial em relação ao volume é,

$$\left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{V}}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (4.9)$$

onde $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \underline{S}}{\partial \underline{V}}\right)_T$, sendo \underline{S} a entropia molar, \underline{V} o volume molar e P a pressão[10].

Utilizando uma equação de estado, para $P(V, T)$, a integral da eq.(4.9), fica

$$\underline{U}(V, T) = g(V) + f(T) \quad (4.10)$$

Para a entropia, integrando a eq.(4.8) do ponto crítico a um ponto qualquer, considerando a eq.(4.10) :

$$\underline{S}(V, T) = S_c + g1(T) + \int_{T_c}^T \frac{1}{T} \frac{df(T)}{dT} dT \quad (4.11)$$

onde o sub-índice c se refere ao ponto crítico.

Sabendo que a equação da energia livre de Gibbs é

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad (4.12)$$

e no equilíbrio

$$\Delta G = 0 \quad (4.13)$$

Aplicando a eq.(4.12) no equilíbrio, com o auxílio das eqs.(4.10) e (4.11), e utilizando a equação de Van der Waals[10] para $P(V, T)$, Kahl obteve a relação

$$\int_{V^L}^{V^V} P(V, T) dV = P_v (V^V - V^L) + f(T) \quad (4.14)$$

e conseqüentemente uma relação em função da temperatura, denominada de $\Delta(T)$, da forma

$$\Delta(T) = f^V(T) - f^L(T) + T \int_T^{T_c} \left[\frac{df^V(T)}{dT} - \frac{df^L(T)}{dT} \right] \frac{dT}{T} \quad (4.15)$$

A relação de $\Delta(T)$ é obtida mediante a não exigência de reversibilidade em alguma oscilação instável da isoterma de Van der Waals, $P(V, T)$, na região $V^L(T) < V(T) < V^V(T)$. No critério de Maxwell, reversibilidade é requerida, levando à igualdade das áreas, sendo neste caso, $\Delta(T) = 0$.

Definindo uma relação para $\Delta(T)$, pode-se encontrar a pressão de vapor, $P_v(T)$ e os volumes de líquido e vapor, $V^L(T)$ e $V^V(T)$, respectivamente.

Observa-se na eq.(4.15), que $\Delta(T)$ diminui à medida que a temperatura aumenta e no ponto crítico, $f^L(T_c) = f^V(T_c)$.

Com $\Delta(T)$ diferente de zero, obtém-se melhor descrição do equilíbrio de fases de uma substância, pois neste caso, as capacidades caloríficas do líquido e do vapor são diferentes, enquanto no critério de Maxwell, essas propriedades são iguais.

Kahl[28], utilizando a equação de Van der Waals, avaliou a possibilidade de introduzir uma relação $\Delta(T)$, para calcular propriedades das substâncias no equilíbrio de fases, e verificou que a pressão de vapor pouco se modifica em relação ao critério de Maxwell, com $\Delta(T) = 0$, mas obteve melhores predições de entropia de vaporização para metais e capacidades caloríficas da fase líquida.

Partindo do trabalho de Kahl, Nitsche[29] verificou a possibilidade da introdução de um parâmetro $\Delta(T)$ para melhor predição do comportamento PVT de fluidos utilizando outras equações de estado.

Nitsche apresentou a proposta de ajustar esse novo parâmetro a dados experimentais de pressões de vapor, com o objetivo de obter pressões de vapor calculadas, mais próximas às experimentais.

A importância prática de $\Delta(T)$, é que ele pode ser considerado um parâmetro ajustável, a partir de dados experimentais; não havendo, portanto, qualquer alteração na equação de estado, pois o $\Delta(T)$ não é um parâmetro da equação, podendo assim melhorar as pressões de vapor calculadas, sem precisar ajustar os parâmetros das equações.

4.2 Determinação da relação $\Delta(T)$

A equação da energia de Helmholtz com número de moles constante

$$d\underline{A} = -P d\underline{V} - \underline{S} dT \quad (4.16)$$

diferenciada no volume a temperatura constante, fica

$$\left(\frac{\partial \underline{A}}{\partial \underline{V}} \right)_{T,n} = -P \quad (4.17)$$

Em um gráfico da energia de Helmholtz molar (\underline{A}) versus o volume molar (\underline{V}), como na Fig.4.2, verifica-se que alterando verticalmente a curva da energia de Helmholtz da fase líquida a uma temperatura fixada T , a linha tangente, definida pela eq.(4.17) é alterada, de forma que a pressão de vapor calculada também é alterada.

Essa variação na curva da energia de Helmholtz definida por um fator $\Delta(T)$, representa uma *correção* da energia de Helmholtz da fase líquida, que significa quanto essa curva deve variar verticalmente, alterando assim a eq.(4.17), de forma a obter pressões de vapor mais próximas aos valores experimentais.

Com isso, percebe-se que, para obter melhores resultados de pressões de vapor calculadas utilizando equações de estado, não há necessidade de ajustar os parâmetros da equação aos dados experimentais, sendo o $\Delta(T)$ o parâmetro ajustável, o que apresenta a vantagem de se calcular pressões de vapor mais próximas às experimentais, sem alterar a equação de estado.

Escrevendo a equação da energia de Helmholtz na forma[10],

$$dA = -PdV - SdT + \underline{G}dn \quad (4.18)$$

e sabendo que \underline{G} é definido como potencial químico(μ), sendo G a energia livre

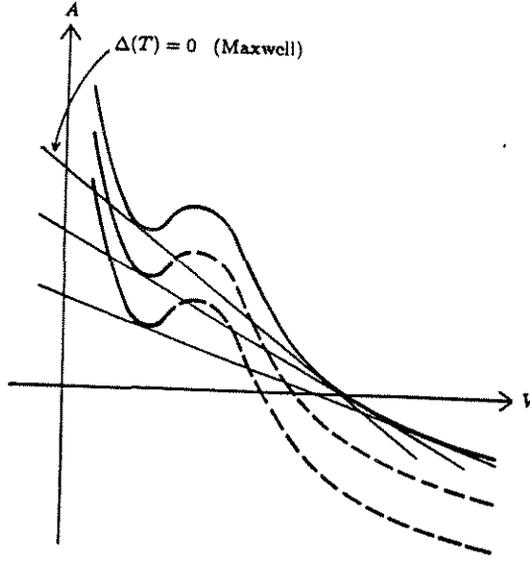


Figura 4.2: Energia de Helmholtz (A) vs. Volume (V) [29].

de Gibbs, a eq.(4.18) escrita em propriedade molar a temperatura constante, fica

$$dA = -PdV + \mu \quad (4.19)$$

Integrando em relação ao volume, obtém-se para o potencial químico na forma adimensional, a relação para a fase vapor

$$\mu_r^V(V_r^V, T_r) = A_r(V_r^V, T_r) + P_r(V_r^V, T_r) V_r^V \quad (4.20)$$

e para a fase líquida

$$\mu_r^L(V_r^L, T_r) = A_r(V_r^L, T_r) + P_r(V_r^L, T_r) V_r^L + \Delta_r(T_r) \quad (4.21)$$

onde o $\Delta_r(T_r)$ é a correção da energia de Helmholtz da fase líquida, sendo esta calculada pela eq.(4.17), com o auxílio de uma equação de estado.

Como no equilíbrio líquido-vapor,

$$\underline{G}^L = \underline{G}^V \quad (4.22)$$

então tem-se que no equilíbrio,

$$\mu^L = \mu^V \quad (4.23)$$

Com a eq.(4.23), as eqs.(4.20) e (4.21), são iguais no equilíbrio, de modo que obtém-se para $\Delta_r(T_r)$ a relação,

$$\Delta_r(T_r) = A_r(V_r^V, T_r) - A_r(V_r^L, T_r) + P_r^{sat}(V_r^V - V_r^L) \quad (4.24)$$

sendo P_r^{sat} a pressão de vapor reduzida.

Utilizando dados experimentais de pressão de vapor e temperatura, e calculando os volumes reduzidos molares das fases líquida e vapor (V_r^L e V_r^V) com uma equação de estado, obtém-se valores de $\Delta_r(T_r)$, calculados a partir de dados experimentais.

Em um gráfico de Δ_r calculado com a eq.(4.24), contra a temperatura reduzida, T_r , testado para algumas substâncias, Nitsche chegou a um ajuste linear da forma

$$\frac{-(1 - T_r)^2}{\Delta_r} = a + b(1 - T_r) \quad (4.25)$$

e explicitando o Δ_r ,

$$\Delta_r(T_r) = \frac{-(1 - T_r)^2}{a + b(1 - T_r)} \quad (4.26)$$

As constantes a e b representam os coeficientes lineares e angulares respectivamente, e são específicas para cada substância. Observa-se na eq.(4.26) que $\Delta_r(T_r)$ diminui à medida que a temperatura aumenta e no ponto crítico, $\Delta_r(T_r = 1) \rightarrow 0$; conforme a proposta de Kahl. Pode-se ver que $\Delta_r(T_r) = 0$ no ponto crítico, aplicando a eq.(4.24) neste ponto, onde $V_r^L = V_r^V = 1$, e consequentemente, $A_r(V_r^V, T_r) = A_r(V_r^L, T_r)$.

Nos gráficos da Fig.4.3, são apresentadas curvas de $\frac{-(1-T_r)^2}{\Delta_r}$ vs. $(1 - T_r)$ para algumas substâncias, sendo Δ_r calculado pela eq.(4.24) utilizando a equação de estado cúbica de Van der Waals para calcular os volumes reduzidos molares das fases líquida e vapor, e dados experimentais de pressão de vapor. Pelos gráficos, observa-se que uma aproximação linear, descrita pela eq.(4.25) pode ser feita, dando origem à eq.(4.26).

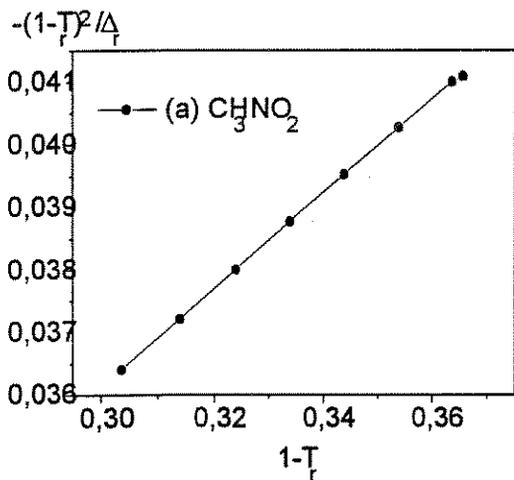


Fig.4.3(a)

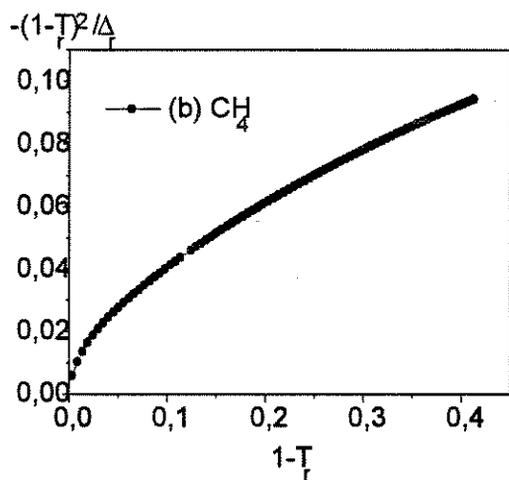


Fig.4.3(b)

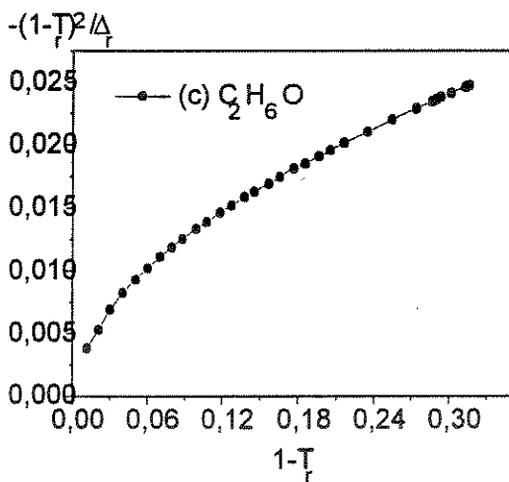


Fig.4.3(c)

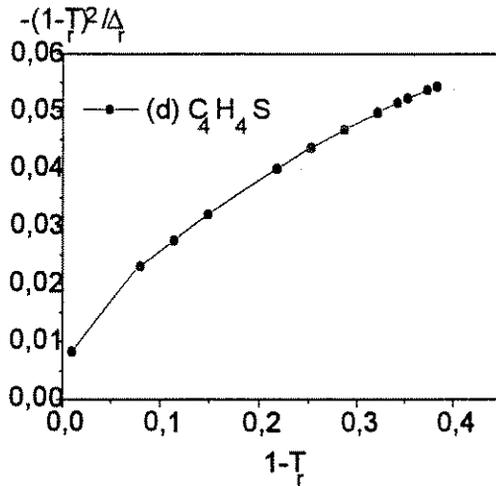


Figura 4.3: Ajuste linear de $\frac{-(1-T_r)^2}{\Delta_r}$ vs. $(1-T_r)$ (a)nitrometano, (b)metano, (c)etanol, (d)tiofeno.

Então, ajustando o $\Delta_r(T_r)$, pela eq.(4.24), com dados experimentais de pressões de vapor, temperatura, propriedades críticas, utilizando uma equação de estado para calcular os volumes e encontrando as constantes a e b com a eq.(4.25), a pressão de vapor é calculada fazendo

$$P_r = \frac{\Delta_r(T_r) - A_r(V_r^V, T_r) + A_r(V_r^L, T_r)}{(V_r^V - V_r^L)} \quad (4.27)$$

onde o $\Delta_r(T_r)$ é definido pela eq.(4.26).

No presente trabalho, pressões de vapor são calculadas com a eq.(4.27), utilizando as equações de estado cúbicas de Peng-Robinson[13], Soave-Redlich-Kwong[3] e Van der Waals[10], para algumas substâncias analisadas, com base na generalização do critério de Maxwell proposta por Kahl, que consiste na introdução de um parâmetro $\Delta(T)$ com o objetivo de corrigir a energia de Helmholtz da fase líquida, e considerando o procedimento proposto por Nitsche para a obtenção de uma relação para $\Delta(T)$.

4.3 Equações de Estado Cúbicas

4.3.1 Equação de Soave-Redlich-Kwong

A equação de Soave-Redlich-Kwong[3], escrita em função das variáveis adimensionais, é da forma

$$P_r = \frac{T_r}{V_r Z_c - s_b} - \frac{\alpha(T_r, w) s_a}{V_r Z_c (Z_c V_r + s_b)} \quad (4.28)$$

onde :

$P_r = \frac{P}{P_c}$ pressão reduzida

$T_r = \frac{T}{T_c}$ temperatura reduzida

$V_r = \frac{V}{V_c}$ volume reduzido

O sub-índice c indica as propriedades na região crítica e

$s_a = 0.42748$, $s_b = 0.08664$ e $Z_c = \frac{1}{3}$.

O valor do fator de compressibilidade crítico, Z_c , pode ser calculado pela eq.(4.28), uma vez que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \text{ e } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (4.29)$$

ou pode ser obtido aplicando a eq.(4.28) no ponto crítico e calculando a equação cúbica resultante. No ponto crítico, tem-se $P_r = 1$, $T_r = 1$ e $V_r = 1$; substituindo esses valores na eq.(4.28), chega-se a uma equação da forma

$$(Z_c)^3 - (Z_c)^2 + Z_c (s_a - s_b - s_b^2) - s_a s_b = 0$$

da qual obtém-se $Z_c = \frac{1}{3}$, sendo conhecidos os valores de s_a e s_b .

Fora da região crítica e tendo Z_c calculado, os volumes reduzidos das fases líquida e vapor, são calculados com a eq.(4.28) na forma cúbica no volume[36], que apresenta a forma

$$(V_r)^3 + (V_r)^2 \left(-\frac{T_r}{P_r Z_c}\right) + V_r \left(\frac{\alpha(T_r, w) s_a}{P_r Z_c^2} - \frac{s_b^2}{Z_c^2} - \frac{T_r s_b}{P_r Z_c^2}\right) - \frac{\alpha(T_r, w) s_a s_b}{P_r Z_c^3} = 0 \quad (4.30)$$

Para encontrar uma relação para $\Delta_r(T_r)$ da forma da eq.(4.24), com a equação de Soave-Redlich-Kwong, resolve-se primeiro a eq.(4.17), cuja integral fica

$$A_r(V_r, T_r) = - \int P_r(V_r, T_r) dV_r \quad (4.31)$$

Utilizando a eq.(4.28) para $P_r(V_r, T_r)$, a energia de Helmholtz da fase vapor é

$$A_r(V_r^V, T_r) = -\frac{T_r}{Z_c} \ln [Z_c V_r^V - s_b] + \frac{\alpha(T_r, w) s_a}{s_b Z_c} \ln [V_r^V] - \frac{s_b}{Z_c} - \frac{\alpha(T_r, w) s_a}{s_b Z_c} \ln [s_b + V_r^V Z_c] \quad (4.32)$$

e para a fase líquida

$$A_r(V_r^L, T_r) = -\frac{T_r}{Z_c} \ln [Z_c V_r^L - s_b] + \frac{\alpha(T_r, w) s_a}{s_b Z_c} \ln [V_r^L] - \frac{s_b}{Z_c} - \frac{\alpha(T_r, w) s_a}{s_b Z_c} \ln [s_b + V_r^L Z_c] + \Delta_r(T_r) \quad (4.33)$$

Substituindo a eq.(4.32) na eq.(4.20) e a eq.(4.33) na eq.(4.21), obtém-se os potenciais químicos das fases líquida e vapor, que no equilíbrio devem ser iguais conforme a eq.(4.23), chegando a uma relação para $\Delta_r(T_r)$ na forma da eq.(4.24), em função das propriedades reduzidas da substância em questão e das constantes específicas da equação de Soave, eq.(4.28). Os volumes das fases são calculados com a eq.(4.30), utilizando dados experimentais de pressão de vapor com a temperatura, e propriedades críticas para determinada substância. Tendo os volumes das fases líquida e vapor, pode-se então resolver as eqs.(4.32) e (4.33), chegando-se à pressão de vapor pela eq.(4.27).

Resultados

A Tab.4.1 apresenta os resultados obtidos de pressão de vapor com a equação de Soave-Redlich-Kwong, em comparação com os valores experimentais e os desvios relativos de pressão de vapor em cada ponto, para o monóxido de carbono (CO), bem como os volumes reduzidos de líquido e vapor, calculados com a eq.(4.30).

Uma forma de verificar a precisão dos resultados obtidos de volume de líquido, é através de equações de predição de volumes de líquido que apresentem resultados mais confiáveis. Dentre as equações existentes, tem-se a equação do banco de dados do DIPPR[30] para calcular densidade líquida, definida por

$$\rho^L = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C}\right)^D\right)} \quad (4.34)$$

sendo o volume líquido,

$$VD^L = \frac{1}{\rho^L} \quad (4.35)$$

e o volume reduzido da fase líquida,

$$VD_r^L = \frac{VD^L}{V_c} \quad (4.36)$$

Outra equação para predição de volumes de líquidos é a equação de Gunn e Yamada[37], válida na faixa de $0.2 < T_r < 1.0$. A equação tem a forma

$$VG^L = V_{sc} V_r^o (1 - w\delta) \quad (4.37)$$

e o volume reduzido de líquido,

$$VG_r^L = \frac{VG^L}{V_{sc}} \quad (4.38)$$

onde VG^L corresponde ao volume de líquido calculado pela equação de Gunn e Yamada, V_{sc} definido pela relação

$$V_{sc} = \frac{V_{0.6}}{0.3862 - 0.0866w} \quad (4.39)$$

onde w é o fator acêntrico e $V_{0.6}$ é o volume molar de líquido a temperatura reduzida, $T_r = 0.6$.

V_{sc} é definido como um *volume de escala*, utilizado no lugar do volume crítico, V_c , pois dados experimentais de volume crítico são mais difíceis de se obter, e geralmente são de baixa precisão, pois a região crítica é mais sensível a pequenas alterações, como efeitos estruturais ou intermoleculares. O volume de escala, V_{sc} é calculado com densidades líquidas, que podem ser medidas com alta precisão, longe do ponto crítico. Os autores calcularam valores de V_{sc} e compararam com os volumes críticos para algumas substâncias, obtendo valores próximos, com pequenos desvios, devido às dificuldades de se obter dados experimentais de volume crítico com alta precisão.

Para calcular a eq.(4.39) na ausência de dados de volume de líquido a $T_r = 0.6$, calcula-se V_{sc} fazendo

$$Z_{sc} = \frac{P_c V_{sc}}{RT_c} \quad (4.40)$$

com

$$Z_{sc} = 0.2920 - 0.0967w \quad (4.41)$$

obtida através de regressão linear de Z_{sc} vs. w , para cerca de 26 substâncias apolares. A eq.(4.41), apresentou segundo Gunn e Yamada[37], um desvio relativo de cerca de 0.87 % para algumas substâncias testadas pelos autores. Assim, V_{sc} é calculado substituindo a eq.(4.41) na eq.(4.40) :

$$V_{sc} = \frac{RT_c}{P_c} (0.2920 - 0.0967w)$$

O parâmetro δ na eq.(4.37) é calculado pela relação

$$\delta = 0.29607 - 0.09045T_r - 0.04842 (T_r)^2 \quad (4.42)$$

obtida de dados experimentais, e apresenta descontinuidade no ponto crítico, ou seja, δ não tende a zero, quando $T_r \rightarrow 1.0$, mas apesar disso, os resultados obtidos com a equação (4.37) são de alta precisão, quando comparados com dados experimentais.

Na eq.(4.37), o parâmetro V_r^o é calculado de acordo com a faixa de temperatura, da seguinte forma :

$$0.2 < T_r \leq 0.8$$

$$\begin{aligned} V_r^o = & 0.33593 - 0.33953T_r + 1.51941 (T_r)^2 - 2.02512 (T_r)^3 + \\ & + 1.11422 (T_r)^4 \end{aligned} \quad (4.43)$$

e para $0.8 < T_r < 1.0$,

$$\begin{aligned} V_r^o = & 1 + 1.3 (1 - T_r)^{0.5} \log (1 - T_r) - 0.50879 (1 - T_r) - \\ & - 0.91534 (1 - T_r)^2 \end{aligned} \quad (4.44)$$

O método de Gunn e Yamada, limitado a cálculo de volumes de líquido saturados, pode ser aplicado a compostos apolares e fracamente polares, embora tenha apresentado bons resultados para álcoois e acetonitrila[8].

Observa-se na eq.(4.44), que no ponto crítico, ou seja, quando $T_r = 1.0$, $V_r^o = 1.0$ e

$$\frac{dV_r^o}{dT_r} = \infty$$

assim, neste ponto, $V_{sc} \rightarrow V_c$ e pela eq.(4.37), no ponto crítico, VG^L tende a $V_c(1 - w\delta)$, devido à descontinuidade do δ , eq.(4.42), nesse ponto.

Na Tab.4.1, são apresentados também os volumes de líquido calculados com as eqs.(4.36) e (4.38), (VD_r^L) e (VG_r^L) respectivamente, com o objetivo

Tabela 4.1: Pressões de vapor para o CO com a EEC de SRK

P_{calc} [KPa]	P_{exp} [KPa]	Δ_1 (%)	T_r	V_r^V	V_r^L	VG_r^L	VD_r^L
93.7145	95.5770	1.95	0.610	64.461	0.3323	0.3808	0.3742
99.7647	101.300	1.52	0.614	61.120	0.3333	0.3818	0.3753
119.311	120.260	0.79	0.626	52.195	0.3365	0.3851	0.3786
200.645	202.600	0.97	0.664	32.126	0.3475	0.3960	0.3897
300.086	303.900	1.26	0.697	21.927	0.3585	0.4065	0.4004
316.991	318.780	0.56	0.702	20.978	0.3602	0.4081	0.4020
406.831	407.700	0.21	0.724	16.598	0.3689	0.4161	0.4102
504.333	506.500	0.43	0.745	13.452	0.3776	0.4239	0.4182
680.460	679.040	0.21	0.776	10.094	0.3926	0.4368	0.4315
708.530	709.100	0.08	0.780	9.6603	0.3949	0.4387	0.4335
995.333	990.570	0.48	0.819	6.8783	0.4183	0.4589	0.4533
1219.00	1216.00	0.25	0.844	5.5294	0.4367	0.4754	0.4683
1244.45	1237.10	0.59	0.846	5.4338	0.4389	0.4773	0.4700
1550.08	1539.20	0.71	0.875	4.2637	0.4656	0.4987	0.4909
1626.78	1621.00	0.36	0.882	4.0103	0.4726	0.5041	0.4963
2033.99	2026.00	0.39	0.914	3.0604	0.5137	0.5342	0.5269
2167.61	2153.80	0.64	0.923	2.8328	0.5292	0.5451	0.5380
2743.80	2732.10	0.43	0.960	2.0081	0.6134	0.6049	0.5972
3230.86	3226.20	0.15	0.987	1.4528	0.7400	0.7007	0.6862
3447.76	3448.10	0.01	0.998	1.1558	0.8688	0.8178	0.7930
3498.82	3498.00	0.02	1.000	1.0685	0.9662	1.0000	1.0000

de avaliar os volumes de líquido calculados com a equação de Soave-Redlich-Kwong.

O comportamento das pressões de vapor calculadas em relação às pressões experimentais (Apêndice I) é apresentado nos gráficos da Fig.4.4, para algumas substâncias, dentre as analisadas, utilizando a EEC de Soave-Redlich-Kwong.

Obs. : Na Tab.4.1, Δ_1 (%) \rightarrow desvios relativos obtidos com a equação de Soave-Redlich-Kwong[3].

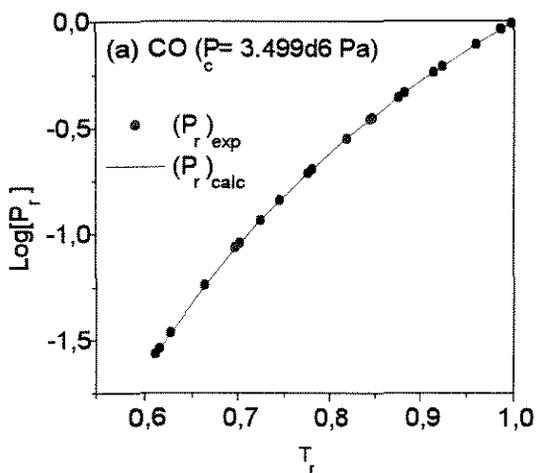


Fig.4.4(a)

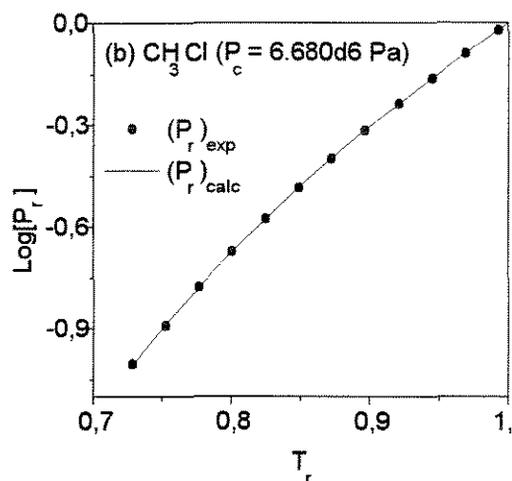


Fig.4.4(b)

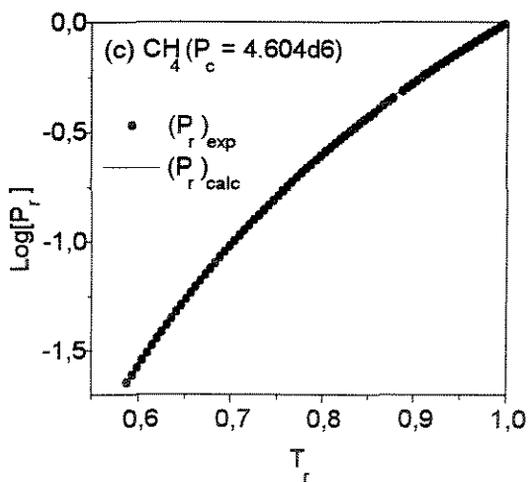


Fig.4.4(c)

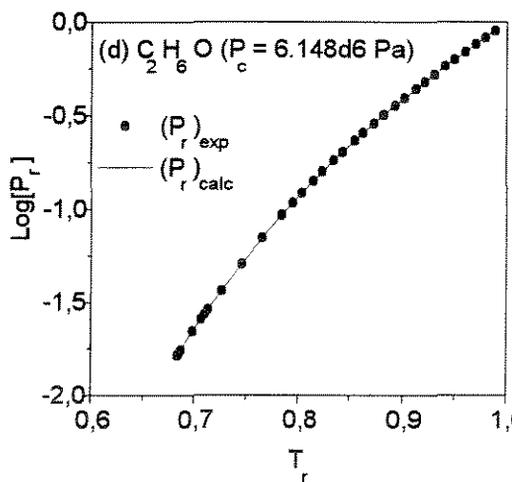


Fig.4.4(d)

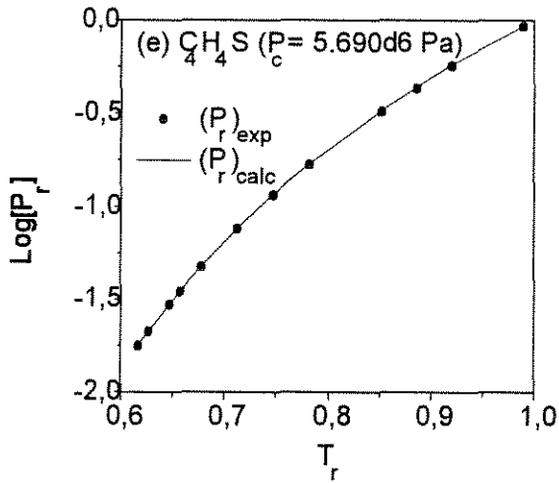


Fig.4.4(e)

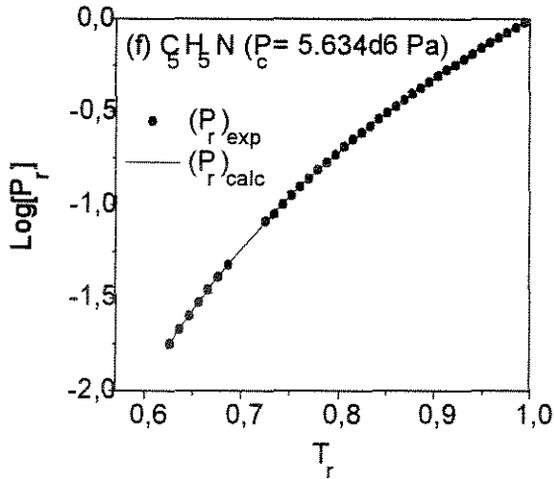


Figura 4.4: $(P_v)_{calc}$ vs. T e $(P_v)_{exp}$ vs. T com a EEC de SRK:(a)monóxido de carbono, (b)metil cloreto, (c)metano, (d)etanol, (e)tiofeno, (f)piridina.

4.3.2 Equação de Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson[13] é

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T,w)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4.45)$$

onde :

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T,w), \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad [11].$$

Sabendo que

$$P_r = \frac{P}{P_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c}; \quad V_r = \frac{V}{V_c}$$

e no ponto crítico,

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

sendo o sub-índice c referente ao ponto crítico, a eq.(4.45) escrita em função das propriedades reduzidas tem a forma

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - s_b} - \frac{\alpha(T_r, w) s_a}{Z_c V_r (Z_c V_r + s_b) + s_b (Z_c V_r - s_b)} \quad (4.46)$$

com $s_a = 0.45724$; $s_b = 0.07780$ e $Z_c = 0.3074$.

O valor do fator de compressibilidade crítico pode ser calculado com a eq.(4.29), ou com a eq.(4.46) no ponto crítico, de onde obtém-se a equação cúbica

$$\begin{aligned} (Z_c)^3 + (Z_c)^2 (s_b - 1) + Z_c (s_a - 2s_b - 3(s_b)^2) + \\ + ((s_b)^3 + (s_b)^2 - s_a s_b) = 0 \end{aligned} \quad (4.47)$$

Calculado Z_c , uma vez que no ponto crítico, todas as propriedades reduzidas são iguais a um; pode-se agora calcular os volumes molares reduzidos das fases líquida e vapor, em uma dada região, utilizando a eq.(4.46), na forma

$$(V_r)^3 + A(V_r)^2 + BV_r + C = 0 \quad (4.48)$$

onde :

$$A = \frac{s_b}{Z_c} - \frac{T_r}{P_r Z_c}$$

$$B = -\frac{3(s_b)^2}{(Z_c)^2} - \frac{2T_r s_b}{P_r (Z_c)^2} + \frac{\alpha(T_r, w) s_a}{P_r (Z_c)^2}$$

$$C = \frac{T_r (s_b)^2}{P_r (Z_c)^3} - \frac{\alpha(T_r, w) s_a s_b}{P_r (Z_c)^3} + \left(\frac{s_b}{Z_c}\right)^3$$

Tendo os volumes de líquido e vapor calculados, a energia de Helmholtz é calculada pela integral da eq.(4.31), onde $P_r(V_r, T_r)$ é definido pela eq.(4.46). Seguindo o procedimento descrito para a equação de Soave-Redlich-Kwong, obtém-se uma relação para o $\Delta_r(T_r)$ como a eq.(4.24); partindo então para o cálculo das constantes da eq.(4.26) e finalmente, calculando as pressões de vapor, com uma equação na forma da eq.(4.27), deduzida a partir da equação de Peng-Robinson.

Resultados

Os resultados encontrados para as pressões de vapor, desvios relativos médios e volumes molares de líquido e vapor para o monóxido de carbono, estão na Tab.4.2, juntamente com os volumes molares de líquido preditos pela equação do DIPPR (VD_r^L), eq.(4.36), e pela relação de Gunn e Yamada[37], (VG_r^L), eq.(4.38).

Nos gráficos da Fig.4.5 estão representados o comportamento de pressões de vapor calculadas com a temperatura para algumas substâncias, quando se utiliza a equação de Peng-Robinson.

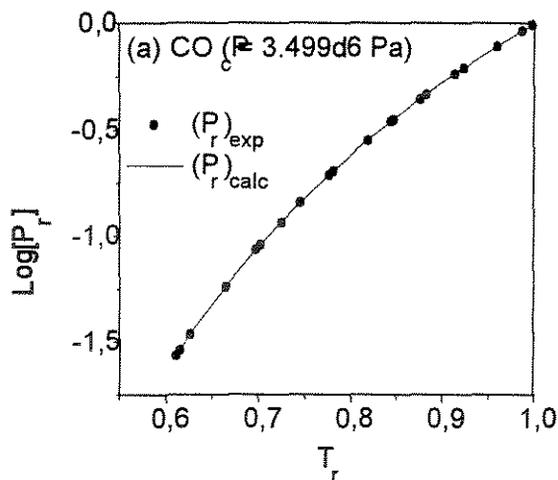


Fig.4.5(a)

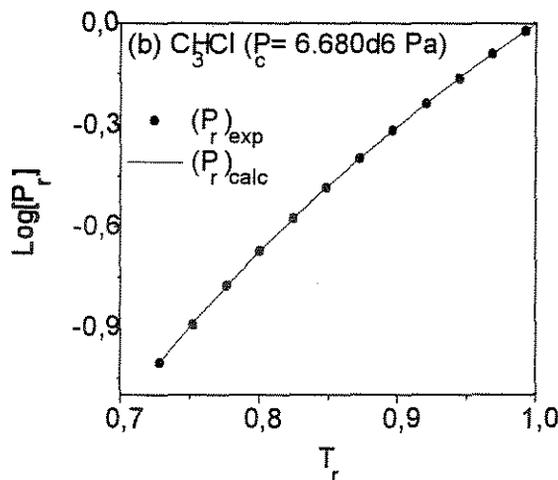


Fig.4.5(b)

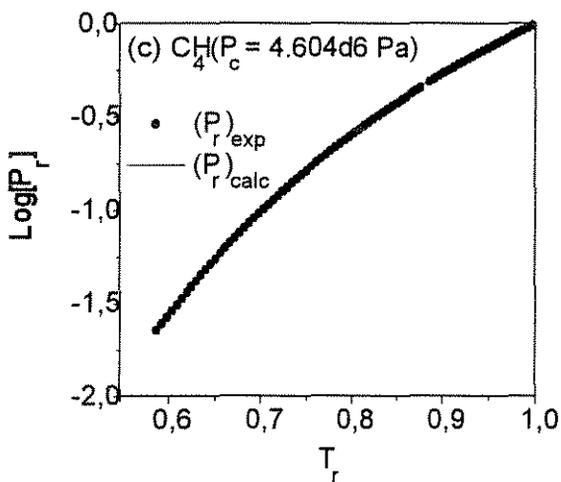


Fig.4.5(c)

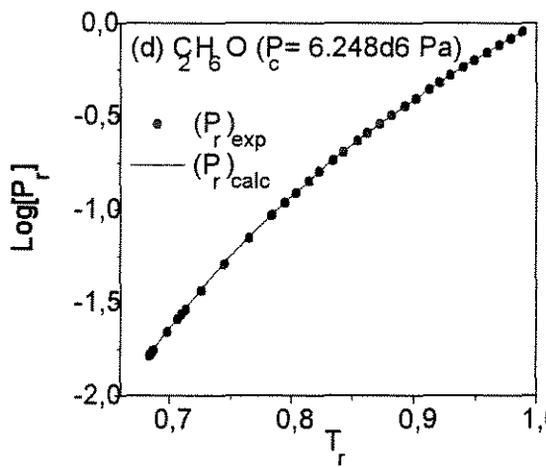


Fig.4.5(d)

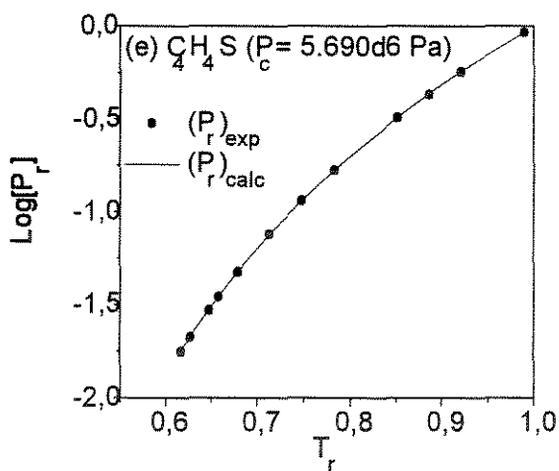


Fig.4.5(e)

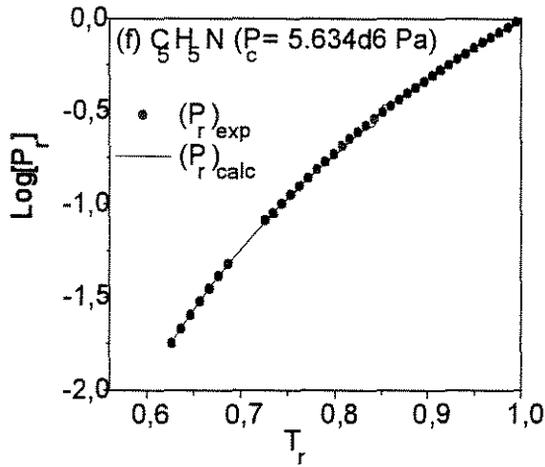


Figura 4.5: $(P_v)_{calc}$ vs. T e $(P_v)_{exp}$ vs. T com a EEC de PR: (a) monóxido de carbono, (b) metil cloreto, (c) metano, (d) etanol, (e) tiofeno, (f) piridina.

Obs. : Na Tab.4.2, Δ_2 (%) corresponde aos desvios relativos obtidos com a equação de Peng-Robinson[13].

Tabela 4.2: Pressões de vapor para o CO com a EEC de PR

P_{calc} [KPa]	P_{exp} [KPa]	Δ_2 (%)	T_r	V_r^V	V_r^L	VG_r^L	VD_r^L
95.3927	95.5770	0.19	0.610	69.798	0.3190	0.3808	0.3742
101.451	101.300	0.15	0.614	66.174	0.3199	0.3818	0.3753
121.013	120.260	0.63	0.626	56.496	0.3229	0.3851	0.3786
202.203	202.600	0.20	0.664	34.729	0.3331	0.3960	0.3897
301.174	303.900	0.90	0.697	23.667	0.3433	0.4065	0.4004
317.975	318.780	0.25	0.702	22.638	0.3449	0.4081	0.4020
407.257	407.700	0.11	0.724	17.886	0.3530	0.4161	0.4102
504.120	506.500	0.47	0.745	14.474	0.3613	0.4239	0.4182
679.113	679.040	0.01	0.776	10.831	0.3754	0.4368	0.4315
707.004	709.100	0.30	0.780	10.360	0.3776	0.4387	0.4335
992.244	990.570	0.17	0.819	7.3430	0.3999	0.4589	0.4533
1214.95	1216.00	0.09	0.844	5.8804	0.4177	0.4754	0.4683
1240.33	1237.10	0.26	0.846	5.7767	0.4198	0.4773	0.4700
1545.13	1539.20	0.39	0.875	4.5086	0.4457	0.4987	0.4909
1621.66	1621.00	0.04	0.882	4.2340	0.4525	0.5041	0.4963
2028.51	2026.00	0.12	0.914	3.2057	0.4930	0.5342	0.5269
2162.18	2153.80	0.39	0.923	2.9596	0.5083	0.5451	0.5380
2739.06	2732.10	0.26	0.960	2.0697	0.5928	0.6049	0.5972
3228.15	3226.20	0.06	0.987	1.4739	0.7223	0.7007	0.6862
3447.25	3448.10	0.03	0.998	1.1685	0.8681	0.8178	0.7930
3499.09	3498.00	0.03	1.000	1.0785	0.9612	1.0000	1.0000

4.3.3 Equação de Van der Waals

A equação de Van der Waals[10],

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

com

$$a = \frac{27R^2(T_c)^2}{64P_c}$$

e

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

escrita na forma adimensional fica,

$$P_r = \frac{T_r}{V_r Z_c - s_b} - \frac{s_a}{(Z_c V_r)^2} \quad (4.49)$$

onde $s_a = \frac{27}{64}$, $s_b = \frac{1}{8}$ e $Z_c = \frac{3}{8}$.

Com a eq.(4.29), obtêm-se facilmente o valor do fator de compressibilidade crítico.

A eq.(4.49) na forma cúbica, permite calcular os volumes molares reduzidos de líquido e vapor. A forma cúbica resultante é

$$(V_r)^3 + (V_r)^2 \left(-\frac{s_b}{Z_c} - \frac{T_r}{P_r Z_c} \right) + V_r \left(\frac{s_a}{P_r (Z_c)^2} \right) - \frac{s_a s_b}{P_r (Z_c)^3} = 0 \quad (4.50)$$

Calculando a energia de Helmholtz pela eq.(4.31), chega-se a uma relação do tipo :

$$A_r(V_r, T_r) = -\frac{T_r}{Z_c} \ln [Z_c V_r - s_b] - \frac{s_a}{(Z_c)^2 V_r} \quad (4.51)$$

Segue-se então o mesmo procedimento descrito na equação de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, para encontrar o parâmetro $\Delta_r(T_r)$ e consequentemente calcular pressões de vapor para algumas substâncias.

Resultados

A Tab.4.3 contém os resultados encontrados de pressão de vapor, e desvios relativos percentuais e volumes reduzidos molares para o monóxido de carbono, quando se utiliza a equação de estado cúbica de Van der Waals para calcular os volumes das fases e a energia livre de Helmholtz com a eq.(4.51). Os volumes reduzidos molares das fases líquida preditos pelas eqs.(4.36) e (4.38), (VD_r^L) e (VG_r^L) respectivamente, são apresentados na tabela.

A Fig.4.6 contém o comportamento de pressões de vapor calculadas utilizando a equação de Van der Waals, para algumas substâncias.

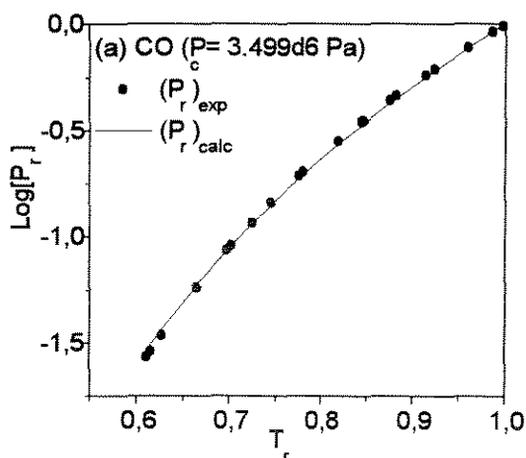


Fig.4.6(a)

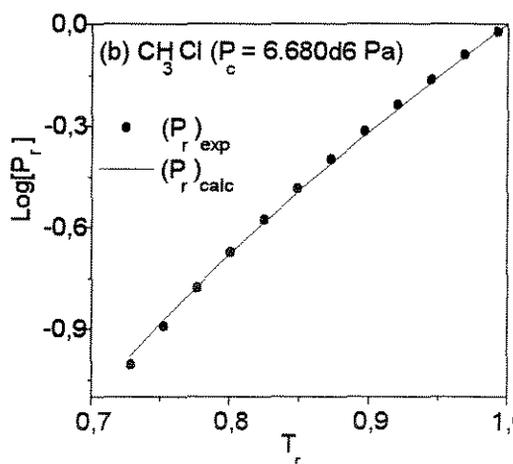


Fig.4.6(b)

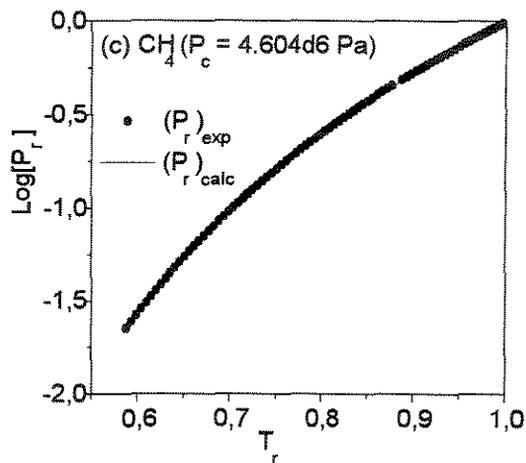


Fig.4.6(c)

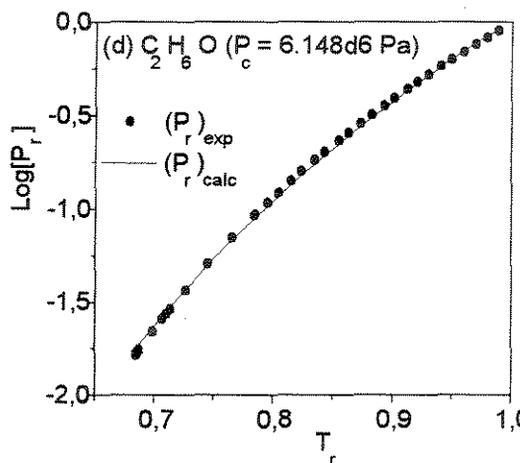


Fig.4.6(d)

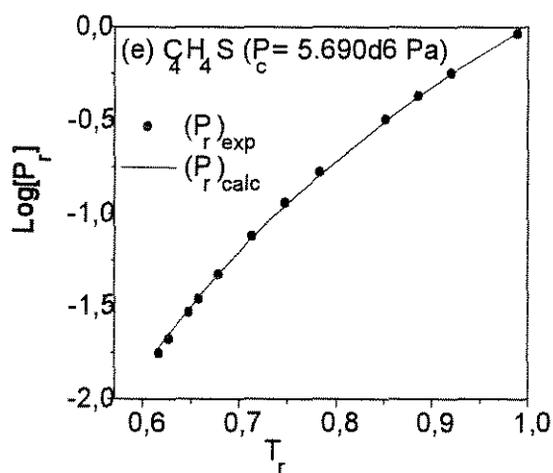


Fig.4.6(e)

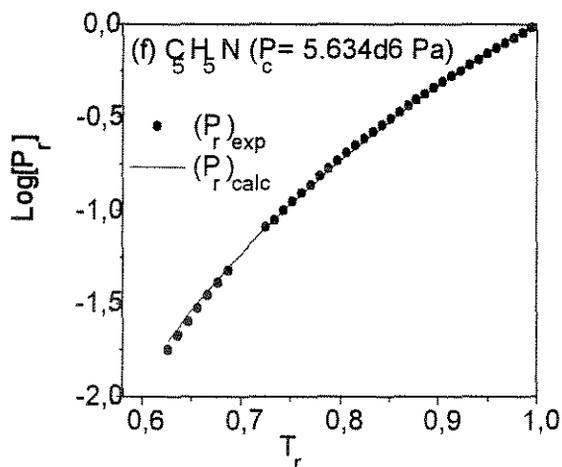


Figura 4.6: $(P_v)_{calc}$ vs. T e $(P_v)_{exp}$ vs. T com a EEC de VdW:(a)monóxido de carbono, (b)metil cloreto, (c)metano, (d)etanol, (e)tiofeno, (f)piridina.

Tabela 4.3: Pressões de vapor para o CO com a EEC de VdW

P_{calc} [KPa]	P_{exp} [KPa]	Δ_3 (%)	T_r	V_r^V	V_r^L	VG_r^L	VD_r^L
103.440	95.5770	8.23	0.610	58.008	0.4365	0.3808	0.3742
109.460	101.300	8.06	0.614	55.029	0.4377	0.3818	0.3753
128.810	120.260	7.11	0.626	47.069	0.4416	0.3851	0.3786
207.799	202.600	2.57	0.664	29.154	0.4551	0.3960	0.3897
302.196	303.900	0.56	0.697	20.032	0.4683	0.4065	0.4004
318.103	318.780	0.21	0.702	19.181	0.4704	0.4081	0.4020
402.379	407.700	1.31	0.724	15.253	0.4808	0.4161	0.4102
493.464	506.500	2.57	0.745	12.429	0.4912	0.4239	0.4182
658.150	679.040	3.08	0.776	9.4039	0.5089	0.4368	0.4315
684.350	709.100	3.49	0.780	9.0136	0.5117	0.4387	0.4335
954.868	990.570	3.60	0.819	6.4968	0.5394	0.4589	0.4533
1168.47	1216.00	3.91	0.844	5.2727	0.5611	0.4754	0.4683
1193.25	1237.10	3.55	0.846	5.1844	0.5638	0.4773	0.4700
1491.33	1539.20	3.11	0.875	4.1161	0.5959	0.4987	0.4909
1566.84	1621.00	3.34	0.882	3.8855	0.6042	0.5041	0.4963
1977.22	2026.00	2.41	0.914	3.0112	0.6565	0.5342	0.5269
2115.00	2153.80	1.80	0.923	2.7988	0.6786	0.5451	0.5380
2721.60	2732.10	0.38	0.960	2.0285	0.7914	0.6049	0.5972
3244.73	3226.20	0.57	0.987	1.4983	0.8442	0.7007	0.6862
3457.10	3448.10	0.26	0.998	1.2070	0.9128	0.8178	0.7930
3498.84	3498.00	0.02	1.000	1.0617	0.9695	1.0000	1.0000

obs. : Δ_3 (%) \rightarrow desvios relativos obtidos com a equação de Van der Waals[10].

4.4 Procedimento de Cálculo

O esquema do procedimento de cálculo de pressão de vapor utilizando as relações cúbicas descritas, é demonstrado na Fig.4.7.

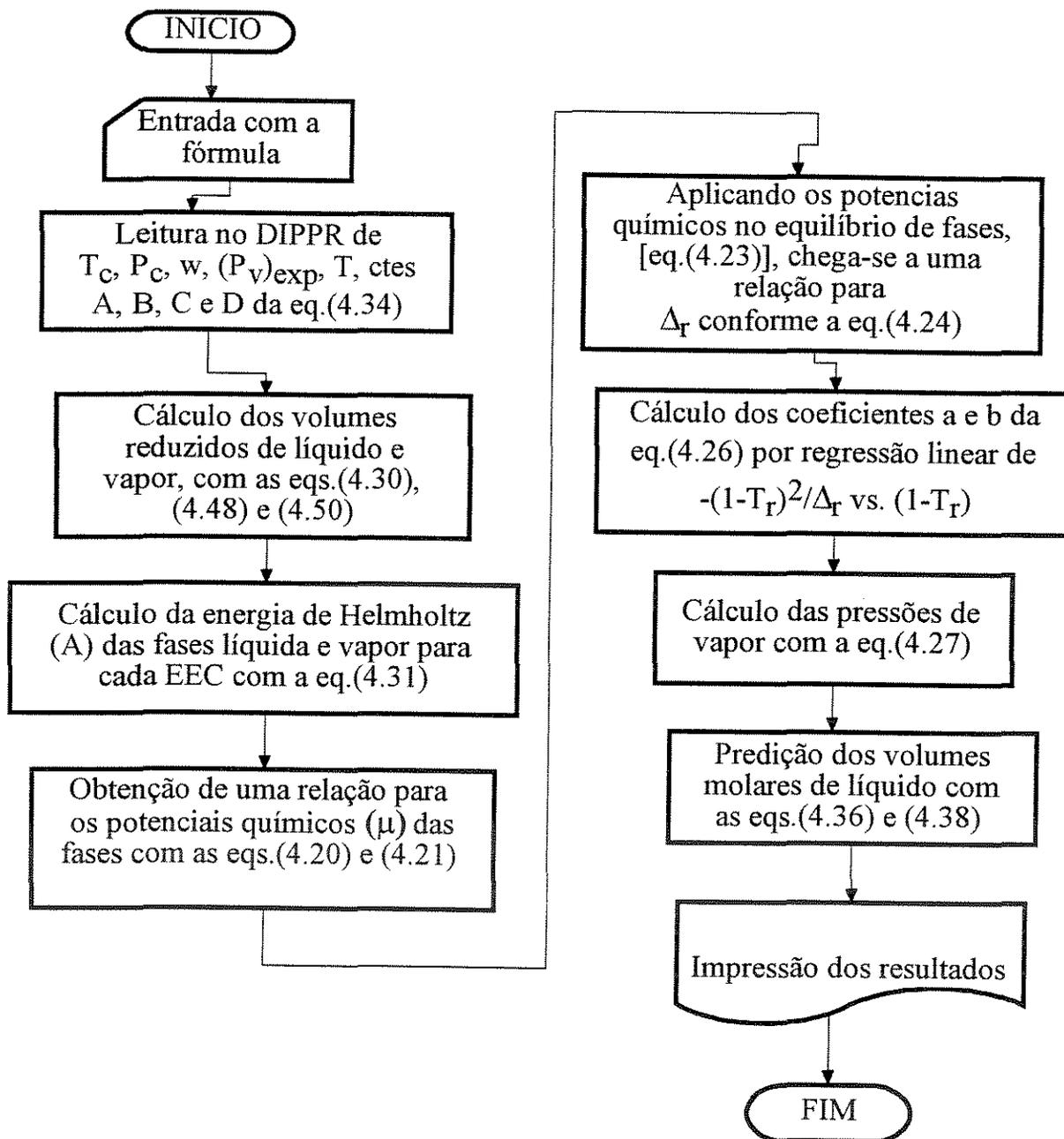


Figura 4.7: Procedimento de cálculo de pressão de vapor.

4.5 Análise dos Resultados

A Tab.4.4 contém os desvios relativos médios percentuais de pressão de vapor calculada para 27 substâncias analisadas, utilizando as três EEC. Observando a Tab.4.4, verifica-se que a equação de Peng-Robinson (Δ_2) apresentou menores desvios de pressão de vapor, embora a equação de Soave-Redlich-Kwong (Δ_1) também apresentou desvios pequenos. A equação de Van der Waals (Δ_3) conforme já era de se esperar, apresentou os maiores desvios de pressão de vapor, com exceção de algumas substâncias, como o dissulfeto de carbono (CS_2) e o nitrometano (CH_3NO_2), para quais a equação de Van der Waals apresentou menores desvios relativos, embora as outras duas equações também apresentassem desvios pequenos. Este caso à parte, deve-se à faixa de temperatura das pressões de vapor experimentais, que está em $0.6 < T_r < 0.7$; enquanto as outras substâncias apresentam dados até a temperatura crítica, região na qual a equação de Van der Waals não apresenta boa predição do comportamento PVT de substâncias puras.

O n° entre () na Tab.4.4 corresponde ao n° de pontos experimentais, e
 $\Delta_1 \rightarrow$ desvios obtidos com a eq. de Soave-Redlich-Kwong,
 $\Delta_2 \rightarrow$ desvios obtidos com a eq. de Peng-Robinson,
 $\Delta_3 \rightarrow$ desvios obtidos com a eq. de Van der Waals.

Tabela 4.4: Desvios médios de pressão de vapor para as três EEC

Substância	Δ_1 (%)	Δ_2 (%)	Δ_3 (%)
Ar - Argônio (13)	0.85	1.00	2.46
CH ₃ Cl - Metilcloreto (13)	0.36	0.22	2.23
CH ₃ F - Metil Fluoreto (13)	4.34	3.10	2.14
CH ₃ NO ₂ - Nitrometano (8)	1.32	0.56	0.13
CH ₄ - Metano (78)	1.27	0.36	1.61
CO - Monóxido de Carbono (21)	0.57	0.24	2.86
CS ₂ - Dissulfeto de Carbono (12)	1.70	2.82	0.09
C ₂ H ₄ - Etileno (30)	0.87	2.51	3.42
C ₂ H ₄ O ₂ - Metil Formato (18)	8.09	0.68	3.32
C ₂ H ₆ O - Dimetil Éter (15)	1.96	1.73	4.15
C ₂ H ₆ O - Etanol (36)	0.16	0.62	3.60
C ₃ H ₆ - Propileno (84)	1.09	1.17	2.55
C ₃ H ₆ O - Acetona (48)	1.45	1.24	2.03
C ₃ H ₈ - Propano (60)	1.98	1.73	2.50
C ₃ H ₈ O - Isopropanol (34)	0.67	1.52	3.21
C ₃ H ₈ O - n-Propanol (36)	1.81	1.46	4.02
C ₄ H ₄ O - Furano (13)	0.84	2.40	1.39
C ₄ H ₄ S - Tiofeno (13)	0.46	0.42	2.67
C ₄ H ₈ - Isobuteno (19)	1.97	4.31	4.56
C ₄ H ₁₀ - n-Butano (44)	1.08	0.55	2.53
C ₄ H ₁₀ O - Dietil Éter (16)	0.80	1.65	3.07
C ₅ H ₅ N - Piridina (38)	0.61	1.48	2.81
C ₅ H ₁₀ - 1-Penteno (28)	1.79	0.90	2.23
C ₆ H ₆ O - Fenol (47)	5.02	4.89	2.86
C ₆ H ₁₂ - Ciclohexano (54)	1.40	1.33	2.62
C ₆ H ₁₄ - n-Hexano (24)	4.29	1.56	2.01
C ₈ H ₁₀ - Etil Benzeno (38)	1.14	0.35	3.22

Pelos resultados apresentados na Tab.4.4, verifica-se a possibilidade de cálculo de equilíbrio de fases, evitando a região instável, através da introdução de um parâmetro $\Delta(T)$, que pode ser ajustado aos dados experimentais, e que não interfere na equação de estado, ou seja, pode-se calcular pressões de vapor, sem que seja preciso ajustar constantes de uma equação de estado.

Agora, comparando o valor médio dos desvios entre as 27 substâncias da Tab.4.4, encontra-se para a equação de Soave-Redlich-Kwong, 1.77 %; para a equação de Peng-Robinson, 1.51 %; e para a equação de Van der Waals, 2.60 %. Depreende-se então que entre as substâncias estudadas, as EEC de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson apresentaram desvios com pequenas diferenças, sendo ambos inferiores a 2 %, enquanto a EEC de Van der Waals, apresentou um valor médio entre as substâncias de quase 3 %.

Observa-se nas Tabs.4.1, 4.2 e 4.3 para cada equação c bica estudada, que os volumes molares de líquido calculados, em especial para as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, se comparados com os volumes preditos pelas eqs.(4.36) e (4.38), apresentam maiores desvios na região de temperaturas menores e esses desvios tendem a diminuir à medida que a temperatura se aproxima da temperatura crítica, onde $V_r \rightarrow 1.0$. Com a equação de Van der Waals, os volumes calculados para a fase líquida apresentam desvios em relação aos valores preditos em toda a faixa de temperatura, não diminuindo com o aumento da temperatura, com exceção no ponto crítico.

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, verifica-se que os três métodos utilizados podem calcular pressões de vapor com pequenos desvios em relação a valores experimentais.

O ajuste de constantes das equações de Wagner, Antoine e do DIPPR, a dados experimentais de pressões de vapor, melhora muito os resultados, se comparados àqueles obtidos utilizando coeficientes tabelados. Entre essas três equações, a equação de Wagner obteve os menores desvios de pressão de vapor, ficando o desvio médio em torno de 0.70 %, apesar que as três resultaram em desvios médios pequenos; com a equação do DIPPR o desvio médio foi de 0.88 % e com a equação de Antoine, de 1.16 %. Uma vantagem nas equações de Wagner e DIPPR em relação à equação de Antoine, é o maior número de parâmetros ajustáveis. Na equação de Wagner, a pressão crítica foi considerada um parâmetro ajustável, pois os resultados de pressão crítica experimentais são de baixa precisão se comparados com os valores de temperatura crítica experimentais, além do fato que obter pressões críticas dos dados experimentais permite obter melhores resultados de pressões de vapor calculadas.

Verificou-se também que a equação de Wagner concordou com o comportamento descrito por McGarry para calcular entalpias de vaporização, que apresentam um valor mínimo a um certo valor de temperatura reduzida definido em função da temperatura normal de ebulição. A equação do DIPPR também apresentou esse mínimo embora os valores de temperatura reduzida foram obtidos com a equação de Wagner. Esse comportamento, observado por Waring em 1954 utilizando a equação de Clausius-Clapeyron para calcular entalpias de vaporização, não é apresentado pela equação de Antoine, mas essa equação é ainda muito utilizada devido aos resultados obtidos de alta precisão de pressão de vapor.

O segundo método, que corresponde à integração numérica da equação de Clausius-Clapeyron, apresentou desvios pequenos, salvo algumas exceções, levando em consideração que tal método sofreu muitas simplificações, o que poderia *alterar* os resultados. Comparando as três EEC, verifica-se que não há discrepâncias significativas entre os resultados obtidos. Analisando as quatro relações para entalpia de vaporização utilizadas neste procedimento, verificou-se melhores resultados de pressões de vapor com a correlação de Pitzer, embora compatíveis com a equação do DIPPR e a equação ajustada, e consideravelmente menor que utilizando relações de capacidades caloríficas. Contudo, em geral, é possível utilizar os resultados obtidos com a equação do DIPPR e equação de ajuste como formas de verificação, independentes, da equação de Pitzer. Uma possível origem para as pequenas diferenças encon-

tradas entre a relação de Pizer e a equação ajustada com dados de entalpias de vaporização experimentais, pode estar relacionada com a pequena quantidade de dados experimentais disponíveis e limitados à região normal de ebulição, o que levou a uma extrapolação da equação em temperaturas maiores até a região crítica, apoiada na concordância da equação com o comportamento de entalpias de vaporização com a temperatura, inclusive no ponto crítico, onde $\Delta H_v(T_c) \rightarrow 0$. Outro fato importante a considerar é o número reduzido de parâmetros se comparada com as demais. A equação do DIPPR apresenta quatro parâmetros obtidos para cada substância, a relação de Pitzer contém quatro constantes além de propriedades como a temperatura crítica, o fator acêntrico e a constante dos gases ideais; e a equação ajustada tem duas constantes específicas para cada substância, podendo levar a ajustes menos precisos.

A hipótese de assumir capacidade calorífica da fase vapor com comportamento ideal na utilização de capacidades caloríficas para obter uma relação para a entalpia de vaporização, pode ser um fator que ocasionou os desvios elevados para essa relação, uma vez que as pressões de vapor utilizadas estão distantes de uma pressão de estado ideal, mas a aproximação foi necessária, devido à relação proposta para a função $\Delta V(P)$, dado a natureza crítica das equações utilizadas.

Uma atenção especial deve-se ao procedimento de cálculo de pressões de vapor, utilizando o critério generalizado de Maxwell, que apresenta a vantagem de se ter uma descrição *mais realista* da região bifásica, além do fato que este procedimento não altera a equação de estado, pois consiste na introdução de um parâmetro ajustável para corrigir a energia de Helmholtz da fase líquida aos dados experimentais. Os resultados encontrados com este método foram muito próximos dos valores experimentais, para as três EEC utilizadas. Com a equação de Van der Waals, o desvio médio entre 27 substâncias ficou em torno de 2.60 %, para a equação de Soave-Redlich-Kwong, foi de 1.77 % e para a equação de Peng-Robinson, 1.51 %.

Apêndice A

Referências de Pressões de Vapor Experimentais

SUBSTÂNCIA	Ref (P_v) _{exp}
Ar (13) - argônio	[38, 39]
CHCl ₃ (15) - clorofórmio	[38]
CH ₃ Cl (13) - metil cloreto	[40, 41]
CH ₃ F (13) - metil fluoreto	[38, 42]
CH ₃ NO ₂ (8) - nitrometano	[43]
CH ₄ (78) - metano	[44, 45]
CH ₄ O (18) - metanol	[46, 47]
CH ₅ N (10) - metilamina	[48]
CO (21) - monóxido de carbono	[49, 50]
CS ₂ (12) - dissulfeto carbono	[51, 52]
C ₂ HCl ₃ (17) - tricloroetileno	[38, 53]
C ₂ H ₃ N (13) - acetonitrila	[54]
C ₂ H ₄ (30) - etileno	[45, 55, 56]
C ₂ H ₄ O (19) - acetaldeído	[57, 58, 59]
C ₂ H ₄ O (18) - óxido de etileno	[48, 53]
C ₂ H ₄ O ₂ (18) - metil formato	[60]
C ₂ H ₆ O (24) - dimetil éter	[48]
C ₃ H ₆ (108) - propileno	[61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]
C ₃ H ₆ O (77) - acetona	[70, 71, 72, 73]
C ₃ H ₆ O (15) - n-propionaldeído	[57, 74, 75]
C ₃ H ₈ (90) - n-propano	[65, 67, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84]
C ₃ H ₈ O (34) - iso-propanol	[85, 86, 87]
C ₃ H ₈ O (48) - n-propanol	[60, 85, 88, 89]
C ₃ H ₉ N (13) - trimetilamina	[90, 91]

SUBSTÂNCIA	Ref (P_v) _{exp}
C ₄ H ₄ O (19) - furano	[92, 93]
C ₄ H ₄ S (41) - tiofeno	[38, 94, 95]
C ₄ H ₆ (16) - etil acetileno	[96]
C ₄ H ₈ (19) - isobuteno	[97, 98]
C ₄ H ₁₀ (61) - n-butano	[99, 100, 101, 102, 103]
C ₄ H ₁₀ O (16) - dietil éter	[104]
C ₄ H ₁₀ O (40) - sec-butanol	[88, 105, 106]
C ₄ H ₁₀ O (26) - terc-butanol	[88, 106]
C ₄ H ₁₁ N (11) - n-butilamina	[107]
C ₅ H ₅ N (46) - piridina	[93, 108]
C ₅ H ₁₀ (28) - 1-penteno	[109, 110, 111, 112]
C ₅ H ₁₀ O (14) - dietil cetona	[113, 114]
C ₅ H ₁₂ (44) - neopentano	[115, 116, 117, 118, 119]
C ₆ H ₆ (88) - benzeno	[51, 120, 121, 122, 123, 124, 125]
C ₆ H ₆ O (68) - fenol	[126, 127]
C ₆ H ₇ N (30) - anilina	[38, 128, 129]
C ₆ H ₁₂ (93) - ciclohexano	[125, 130, 131, 132, 133, 134]
C ₆ H ₁₂ O (24) - 3-hexanona	[135]
C ₆ H ₁₄ (14) - 2,3-dimetil butano	[131, 136, 137]
C ₆ H ₁₄ (42) n-hexano	[130, 137, 138, 139, 140, 141]
C ₆ H ₁₄ O (13) 2-hexanol	[142]
C ₇ H ₆ O (10) - benzaldeído	[143, 144]
C ₇ H ₈ (45) - tolueno	[51, 131, 145, 146, 147]
C ₇ H ₁₆ (79) n-heptano	[140, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155]
C ₈ H ₁₀ (58) - etil benzeno	[124, 146, 156, 157, 158]
C ₈ H ₁₈ (52) n-octano	[148, 149, 159, 160]
C ₉ H ₁₀ (39) indano	[161, 162, 163, 164]
C ₉ H ₂₀ (38) n-nonano	[148, 154, 165]

Apêndice B

Referências de entalpia de vaporização experimentais

SUBSTÂNCIA	Ref (ΔH_v) _{exp}
CHCl ₃ (15) - clorofórmio	[166]
CH ₄ O (18) - metanol	[167, 168]
CH ₅ N (10) - metilamina	[58, 169]
C ₂ HCl ₃ (17) - tricloroetileno	[169, 170]
C ₂ H ₃ N (13) - acetonitrila	[171, 172]
C ₂ H ₄ O (19) - acetaldeído	[169, 173, 174]
C ₂ H ₄ O (18) - óxido de etileno	[175, 176]
C ₂ H ₆ O (24) - dimetil éter	[177]
C ₃ H ₆ O (15) - n-propionaldeído	[75, 169]
C ₄ H ₄ O (19) - furano	[92, 180, 181]
C ₄ H ₄ S (41) - tiofeno	[182]
C ₄ H ₆ (16) - etil acetileno	[96, 178]
C ₄ H ₁₀ O (40) - sec-butanol	[183, 184, 185]
C ₄ H ₁₀ O (26) - terc-butanol	[183, 185, 186, 187]
C ₄ H ₁₁ N (11) - n-butilamina	[107, 188, 189]
C ₅ H ₅ N (46) - piridina	[180, 190]
C ₅ H ₁₀ O (14) - dietil cetona	[191]
C ₅ H ₁₂ (44) - neopentano	[136, 160, 169, 192, 193]
C ₆ H ₆ (88) - benzeno	[167, 169, 194, 195]
C ₆ H ₁₂ (93) - ciclohexano	[167, 196, 197, 198, 199]
C ₆ H ₁₂ O (24) - 3-hexanona	[191]
C ₆ H ₁₄ (14) - 2,3-dimetil butano	[200, 201]
C ₆ H ₁₄ (42) n-hexano	[169, 195, 202, 203]
C ₆ H ₁₄ O (13) 2-hexanol	[168]

SUBSTÂNCIA	Ref (ΔH_f) _{exp}
C ₈ H ₁₈ (52) n-octano	[169, 203, 209, 210, 211, 212]
C ₇ H ₁₆ (79) n-heptano	[169, 203, 204, 205, 206]
C ₉ H ₁₀ (39) indano	[163, 164, 169]
C ₉ H ₂₀ (38) n-nonano	[169, 213]

Apêndice C

Constantes ajustadas da eq.(3.42)

SUBSTÂNCIA	A.10 ⁹	B.10 ⁸
CHCl ₃ (15) - clorofórmio	4.54578	2.16873
CH ₄ O (18) - metanol	3.10487	1.92671
CH ₅ N (10) - metilamina	4.36201	2.69954
C ₂ HCl ₃ (17) - tricloroetileno	4.65312	1.92402
C ₂ H ₃ N (13) - acetonitrila	4.38607	2.05216
C ₂ H ₄ O (19) - acetaldeído	8.22365	1.71436
C ₂ H ₄ O (18) - óxido de etileno	2.94125	3.33789
C ₂ H ₆ O (24) - dimetil éter	6.15424	3.02988
C ₃ H ₆ O (15) - n-propionaldeído	5.24304	2.10664
C ₄ H ₄ O (19) - furano	5.61779	2.20572
C ₄ H ₄ S (41) - tiofeno	5.20263	1.82041
C ₄ H ₆ (16) - etil acetileno	5.91474	2.44251
C ₄ H ₁₀ O (40) - sec-butanol	2.63512	1.5188
C ₄ H ₁₀ O (26) - terc-butanol	3.86412	1.23586
C ₄ H ₁₁ N (11) - n-butilamina	5.2234	1.61492
C ₅ H ₅ N (46) - piridina	4.76703	1.56785
C ₅ H ₁₀ O (14) - dietil cetona	4.52998	1.63144
C ₅ H ₁₂ (44) - neopentano	1.88055	4.23116
C ₆ H ₆ (88) - benzeno	3.02079	2.41194
C ₆ H ₁₂ (93) - ciclohexano	2.92302	2.50713
C ₆ H ₁₂ O (24) - 3-hexanona	4.10997	1.54948
C ₆ H ₁₄ (14) - 2,3-dimetil butano	2.79939	2.91360
C ₆ H ₁₄ (42) n-hexano	3.48153	2.39129

SUBSTÂNCIA	A.10 ⁹	B.10 ⁸
C ₆ H ₁₄ O (13) 2-hexanol	4.91871	0.70532
C ₇ H ₁₆ (79) n-heptano	4.16570	1.81197
C ₈ H ₁₈ (52) n-octano	3.77560	1.63805
C ₉ H ₁₀ (39) indano	4.12647	1.33276
C ₉ H ₂₀ (38) n-nonano	3.75621	1.42231

Bibliografia

- [1] A. Anderko, *Fluid Phase Equilibria*, 61 (1990) 145-225.
- [2] G. Soave, *Fluid Phase Equilibria*, 39 (1984) 357-368.
- [3] G. Soave, *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.
- [4] T. I. Barry, *Chemical Thermodynamics in Industry : Models and Computations*, (1985).
- [5] J. J. Martin, *Am. Chem. Soc. Pub.*, (1968) 64-82.
- [6] G. Soave, *Fluid Phase Equilibria*, 56 (1990) 39-57.
- [7] B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, (1984).
- [8] R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, (1977) 3ª edição.
- [9] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, (1986) 2ª edição.
- [10] S. I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, (1989) 2ª edição.
- [11] R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, (1987) 4ª edição.
- [12] C. Tsonopoulos, J. L. Heidman, *Fluid Phase Equilibria*, 29 (1986) 391-414.
- [13] D. Y. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976) 59-64.
- [14] R. Stryjek, J. H. Vera, *Canadian J. of Chem. Eng.*, 64 (1986) 323-333, 334-340.

- [15] J. McGarry, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22 (1983) 313-322.
- [16] C. Antoine, *C. R. Acad. Sci.*, 107 (1888) 681, 836.
- [17] E. Hala, J. Pick, V. Fried, O. Vilim, *Vapour-Liquid Equilibrium*, 1967.
- [18] J. Dykyj, M. Repas, J. Svoboda, *Tlak nasytenej pary organickych zlucenin*, 1984.
- [19] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, 1977.
- [20] W. Wagner, *Cryogenics*, (1973) 470-482.
- [21] D. Ambrose, *The Evaluation of Vapour-Pressure Data*, (1985).
- [22] D. Ambrose, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 765-769.
- [23] D. Ambrose, J. F. Counsell, A. J. Davenport, *J. Chem. Thermodyn.* 2 (1970) 283.
- [24] M. Gomez-Nieto and G. Thodos, *AIChE Journal*, 23 (1977) 904-913.
- [25] J. M. Smith, H. C. Van Ness, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, (1980) 3ª edição.
- [26] C. Mosselman, W. H. van Vugt and Hendrik Vos, *J. Chem. Eng. Data*, 27 (1982) 246-251.
- [27] S. Skogestad, *Fluid Phase Equilibria*, 13 (1983) 179-188.
- [28] G. D. Kahl, *Physical Review*, 155 (1966) 78-80.
- [29] J. M. Nitsche, *Fluid Phase Equilibria*, 78 (1992) 157-190.
- [30] T. E. Daubert, R. P. Danner (DIPPR), *AIChE*, 1985.
- [31] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *The Art of Scientific Computing*, (1989)
- [32] D. Ambrose, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 771-778.
- [33] W. Waring, *Ind. Chem. Eng.*, 46 (1954) 762.
- [34] E. L. Ince, *Ordinary Differential Equations*, (1956) 16.
- [35] M. A. Krähenbühl, *Tese de Doutorado*, 1994.

- [36] I. Bronstein, K. Semendiaev, *Manual de Matemática*, (1984) 2ª edição.
- [37] R. D. Gunn, T. Yamada, *AIChE J.*, 17 (1971) 1341.
- [38] T. Boublik, V. Fried, E. Hala, *The Vapour Pressures of Pure Substances*, (1973).
- [39] H. M. Roder, R. D. McCarty, V. J. Johnson, *National Bureau of Standards Technical Note 361*, (1968).
- [40] H. Mansoorian, K. R. Hall, J. C. Holste, P. T. Eubank, *J. Chem. Thermo.*, 13 (1981) 1001.
- [41] C. C. Hsu, J. J. McKetta, *J. Chem. Eng. Data*, 9(1) (1964) 45.
- [42] Matheson Company, Inc., *Matheson Gas Data Book*, (1974).
- [43] D. E. Holcomb, C. L. Dorsey, *J. Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 2788.
- [44] R. Prydz, R. D. Goodwin, *J. Chem. Thermo.*, 4 (1972) 127.
- [45] E. E. Hughes, S. G. Lias, *National Bureau of Standards Technical Note 70*, (1960).
- [46] K. Alm, M. Ciprian, *J. Chem. Eng. Data*, 25 (1980) 100.
- [47] R. Srivastava, B. D. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 30 (1985) 308.
- [48] J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Substances*, (1965) 2ª edição.
- [49] A. Michels, T. Wassenaar, T. N. Zwretering, *Physica*, 18 (1952) 160.
- [50] N. B. Vargaftik, *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, (1975) 2ª edição.
- [51] A. Zmaczynski, *J. Chim. Phys.*, 27 (1930) 503.
- [52] N. I. Joukousky, *XI Bl. Soc. Chim. Belg.*, 43 (1934) 402.
- [53] E. W. Washburn, *McGraw-Hill*, (1926-1933).
- [54] H. Kratzke, S. Muller, *J. Chem. Thermo.*, 17 (1985) 151.
- [55] J. C. G. Calado, P. Clancy, A. Heintz, W. E. Streett, *J. Chem. Eng. Data*, 27 (1982) 376.

- [56] M. S. Nehzat, K. R. Hall, P. T. Eubank, *J. Chem. Eng. Data*, 28 (1983) 205.
- [57] T. E. Smith, R. F. Bonner, *Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 1169.
- [58] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Wiley Interscience*, (1986) 4ª edição.
- [59] J. L. Oscarson, S. O. Lundell, J. R. Cunningham, *AIChE Symposium Series*, 83(256) (1987) 1.
- [60] S. Young, *Royal Dublin Society, Scientific Proceedings, Ser. A.*, 12 (1910) 374.
- [61] L. N. Canjar, M. Goldman, H. Marchman, *Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 1186.
- [62] P. S. Farrington, B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 1734.
- [63] A. Michels, T. Wassenaar, P. Louwerse, R. J. Lunbeck, G. J. Wolkers, *Physica*, 19 (1953) 287.
- [64] A. W. Francis, G. W. Robbins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4339.
- [65] H. H. Reamer, B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 1628.
- [66] A. B. Lamb, E. E. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 806.
- [67] B. H. Sage, W. N. Lacey, *Monograph on API Res. Proj. 37*, (1955).
- [68] W. E. Vaughan, N. R. Graves, *Ind. Eng. Chem.*, 32 (1940) 1252.
- [69] D. Smith, R. Srivastava, *Elsevier*, (1986).
- [70] K. E. Kobe, H. R. Crawford, R. W. Stephenson, *Ind. Eng. Chem.*, 47 (1955) 1967.
- [71] W. A. Felsing, S. A. Durban, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2885.
- [72] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, R. Townsend, *J. Chem. Thermo.*, 6 (1974) 693.
- [73] A. N. Campbell, R. M. Chatterjee, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 575.
- [74] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, *J. Chem. Thermo.*, 6 (1974) 453.
- [75] J. F. Counsell, D. A. Lee, *J. Chem. Thermo.*, 4 (1972) 915.

- [76] R. H. P. Thomas, R. H. Harrison, *J. Chem. Eng. Data*, 27 (1982) 12.
- [77] D. H. L. Prasad, *AIChE J.*, 28 (1982) 695.
- [78] O. Maass, C. H. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43 (1921) 1098.
- [79] B. H. Sage, J. G. Schaastma, W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, 26 (1934) 1218.
- [80] H. Kratzke, *J. Chem. Thermo.*, 12 (1980) 305.
- [81] L. I. Dana, A. C. Jenkins, J. N. Burdick, R. C. Timm, *Refrig. Eng.*, 12 (1926) 387.
- [82] R. E. Perry, G. Thodos, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 1649.
- [83] J. H. Burgoyne, *Proc. Roy. Soc.*, 176 (1940) 280.
- [84] P. Harteck, R. Edse, *Z. Physik. Chem.*, 182A (1938) 220.
- [85] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, (1966) 2ª edição.
- [86] D. Ambrose, J. F. Counsell, I. J. Laurenson, G. B. Lewis, *J. Chem. Thermo.*, 10 (1978) 1033.
- [87] R. L. Lyons, *M. S. Thesis, The Pennsylvania State University*, (1985).
- [88] D. Ambrose, R. Townsend, *J. Chem. Soc.*, 3614 (1963).
- [89] A. J. Kubicek, P. T. Eubank, *J. Chem. Eng. Data*, 17 (1972) 233.
- [90] J. G. Aston, M. L. Sagenkahu, G. J. Szasz, G. W. Moessen, H. F. Zuhr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1171.
- [91] W. V. Wilding, L. C. Wilson, G. M. Wilson, *AIChE Symposium Series*, 83(256) (1987) 80.
- [92] G.B. Guthrie, D. W. Scott, W. N. Hubbard, C. Katz, J. P. McCullough, M. E. Gross, K. D. Williamson, G. Waddington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4662.
- [93] A. K. Kobe, A. E. Ravicz, S. P. Vohra, *J. Chem. Eng. Data*, 1 (1956) 50.
- [94] American Petroleum Institute, *API Publication*, 717 (1981).
- [95] A. G. Nasini, *Proc. Roy. Soc.*, 123A (1929).

- [96] J. G. Aston, S. V. R. Mastrangelo, G. W. Moessen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5287.
- [97] Pittsburgh-Des Moines Steel Co. Fellowship-Mellon Institute, *Petrol. Refiner*, 24(2) (1945) 99.
- [98] H. W. Scheeline, E. R. Gilliland, *Ind. Eng. Chem.*, 31 (1939) 1050.
- [99] R. C. Wackher, C. B. Linn, A. V. Grosse, *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 464.
- [100] J. G. Aston, G. H. Messerly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1917.
- [101] H. W. Prengle, Jr., L. R. Greenhaus, R. York, Jr., *Chem. Eng. Progr.*, 44 (1948) 863.
- [102] J. L. Flebbe, D. A. Barclay, D. B. Manley, *J. Chem. Eng. Data*, 27 (1982) 405.
- [103] H. Kratzke, E. Spillner, S. Muller, *J. Chem. Thermo.*, 14 (1982) 1175.
- [104] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, R. Townsend, *J. Chem. Thermo.*, 4 (1972) 247.
- [105] M. M. Brazhnikov, *J. Appl. Chem.*, 2181 (1975).
- [106] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, *J. Chem. Thermo.*, 2 (1970) 631.
- [107] V. Majer, V. Svoboda, J. Koubek, J. Pick, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 44 (1979) 3521.
- [108] G. Osborn, D. R. Douslin, *J. Chem. Eng. Data*, 13 (1968) 534.
- [109] H. O. Day, D. E. Nicholson, W. A. Felsing, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1784.
- [110] D. W. Scott, G. Waddington, J. C. Smith, H. M. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2769.
- [111] A. D. Forziati, D. L. Camin, F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 45 (1950) 406.
- [112] D. Wolfe, W. Kay, A. Teja, *J. Chem. Eng. Data*, 28 (1983) 319.
- [113] P. R. Collerson, et al, *J. Chem. Soc.*, 3697 (1965).
- [114] R. R. Dreisbach, S. A. Shrader, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 2879.

- [115] J. A. Beattie, S. W. Levine, D. R. Douslin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4431.
- [116] American Petroleum Institute Research Project 62, *Bartlesville Energy Research Center*, (1970).
- [117] R. W. Benoliel, *Masters Thesis*, (1940).
- [118] F. C. Whitmore, G. H. Fleming, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 3803.
- [119] J. H. McMicking, W. B. Kay, *Proc. Am. Petrol. Inst.*, 45(3) (1965).
- [120] P. Bender, G. T. Furukawa, J. R. Hyndman, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 387.
- [121] J. M. Stucky, J. H. Saylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2922.
- [122] S. Young, *J. Chem. Soc.*, 55 (1889) 486.
- [123] D. Ambrose, *J. Chem. Thermo.*, 13 (1981) 1161.
- [124] D. Ambrose, *J. Chem. Thermo.*, 19 (1987) 1007.
- [125] H. Ha, et al, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 72 (1976) 1051.
- [126] D. B. Biddiscombe, J. F. Martin, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1316.
- [127] T. E. Daubert, J. W. Jalowka, V. Goren, *AIChE Symposium Series*, 83(256) (1987) 128.
- [128] F. J. Garrick, *Trans. Faraday Soc.*, 23 (1927) 560.
- [129] W. Ramsay, S. Young, *J. Chem. Soc.*, 47 (1885) 640.
- [130] F. Glaser, H. Ruland, *Chem. Ingr-Tech.*, 29 (1957) 772.
- [131] C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A35 (1945) 219.
- [132] H. H. Reamer, B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem., Chem. Eng. Data Ser.*, 2(1) (1957) 9.
- [133] J. G. Aston, G. J. Szasz, H. L. Fink, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) II35.
- [134] W. J. Kerns, R. G. Anthony, P. T. Eubank, *AIChE Symp. Ser.*, 70(140) (1974) 14.

- [135] Thermodynamics Research Center, *Data Project, Texas A&M University, College Station*, (1981).
- [136] T. E. Daubert, R. P. Danner, *American Petroleum Institute*, (1987).
- [137] W. B. Kay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1336.
- [138] E. H. Leslie, A. B. Carr, *Ind. Eng. Chem.*, 17 (1925) 810.
- [139] J. H. Hildebrand, J. W. Sweny, *J. Phys. Chem.*, 43 (1939) 297.
- [140] C. P. Smyth, E. W. Engel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2646.
- [141] D. E. Stewart, B. H. Sage, W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, 35 (1943) 655.
- [142] F. Hovorka, H. P. Lankelma, S. C. Stanford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 820.
- [143] D. Ambrose, J. E. Connett, J. H. S. Green, J. L. Hales, A. J. Head, J. F. Martin, *J. Chem. Thermo.*, 7 (1975) 1143.
- [144] D. Ambrose, R. H. Davies, *J. Chem. Thermo.*, 12 (1980) 871.
- [145] E. G. Linder, *J. Phys. Chem.*, 35 (1931) 531.
- [146] D. Ambrose, B. E. Broderick, R. Townsend, *J. Chem. Soc.: Sect. A, Inorganic Physical and Theoretical*, 4 (1967) 633.
- [147] C. Drucker, E. Jimeno, W. Kangro, *Z. Physik. Chem.*, 90 (1915) 513.
- [148] C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A35 (1945) 219.
- [149] J. H. McMicking, *Ph.D. Thesis*, (1961).
- [150] J. H. Mathews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48 (1926) 562.
- [151] E. R. Smith, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A24 (1940) 229.
- [152] W. B. Nichols, H. H. Reamer, B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem.*, 47 (1955) 2219.
- [153] M. W. Cook, *Rev. Sci. Instr.*, 29 (1958) 399.
- [154] A. F. Forziati, W. R. Norris, F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, A43 (1949) 555.

- [155] L. S. Kassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 670.
- [156] American Petroleum Institute Research Project 62, *Thermodynamics of Hydrocarbons from Petroleum*, 12 (1971).
- [157] G. Kuhn, *Angew. Chem.*, 44 (1931) 757.
- [158] A. G. Osborn, D. W. Scott, *J. Chem. Thermo.*, 12 (1980) 429.
- [159] W. A. Felsing, G. M. Watson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 1822.
- [160] I. A. Hossenlopp, D. W. Scott, *J. Chem. Thermo.*, 13 (1981) 415.
- [161] D. R. Stull, G. C. Sinke, R. A. McDonald, W. E. Halton, D. L. Hildebrand, *Symp. Thermodynam., Fitzens-Wattens Tiral*, 48 (1959).
- [162] M. A. Dolliver, et al, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1927) 831.
- [163] D. Ambrose, C. S. Sparke, *J. Chem. Thermo.*, 8 (1976) 601.
- [164] I. A. Hossenlopp, D. W. Scott, *J. Chem. Thermo.*, 13 (1981) 423.
- [165] L. T. Carmichael, B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 2697.
- [166] J. Fletcher, D. Tyrer, *J. Chem. Soc.*, 103 (1913) 517.
- [167] V. Svoboda, F. Vesely, R. Holub, J. Pick, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 38 (1973) 3539.
- [168] V. Majer, V. Svoboda, V. Uchytlova, M. Finke, *Fluid Phase Equilibria*, 20 (1985) 111.
- [169] V. Majer, V. Svoboda, *IUPAC Chemical Series n° 32, Blackwell Scientific Publications*, (1985).
- [170] V. Majer, L. Svab, V. Svoboda, *J. Chem. Thermo.*, 12 (1980) 843.
- [171] B. Iwanciov, *Ph.D. Thesis*, (1950).
- [172] P. B. Howard, I. Wadso, *Acta Chemica Scand.*, 24 (1970) 145.
- [173] L. D. Christensen, J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 42 (1950) 2128.
- [174] C. F. Coleman, T. DeVries, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2839.
- [175] W. F. Giauque, J. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2176.
- [176] C. Walters, J. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, 337 (1952).

- [177] R. M. Kennedy, B. H. Sage, M. Kahn, J. G. Aston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2267.
- [178] D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. C. Sinke, *John Wiley and Sons*, (1969).
- [179] B. H. Sage, H. D. Evans, W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, 31 (1939) 763.
- [180] J. A. Riddick, W. B. Bunger, *Wiley Interscience*, (1970) 3^a edição.
- [181] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, (1978) 3^a edição.
- [182] G. Waddington, J. W. Knowlton, D. W. Scott, G. D. Oliver, S. S. Todd, W. N. Hubbard, J. C. Smith, H. M. Huffman, *J. Chem. Soc.*, 71 (1949) 797.
- [183] J. Polak, G. C. Benson, *J. Chem. Thermo.*, 3 (1971) 235.
- [184] J. F. Counsell, J. O. Fenwick, E. B. Lees, *J. Chem. Thermo.*, 2 (1970) 367.
- [185] M. Radosz, A. Lydersen, *Chem. Ing. Tech.*, 52 (1980) 756.
- [186] V. Majer, V. Svoboda, V. Hynek, *J. Chem. Thermo.*, 16 (1984) 1059.
- [187] E. T. Beynon, J. J. McKetta, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2761.
- [188] I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2061.
- [189] T. E. Daubert, J. W. Jalowka, V. Goren, *AIChE Symposium Series*, 83(256) (1987) 128.
- [190] J. P. McCullough, D. R. Douslin, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, T. C. Kincheloe, G. Waddington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4289.
- [191] J. L. Hales, E. B. Lees, D. J. Ruxton, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1876.
- [192] W. D. Good, *J. Chem. Thermo.*, 2 (1970) 237.
- [193] T. R. Das, C. O. Reed, Jr., P. T. Eubank, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22(1) (1977) 16.
- [194] E. I. Organick, W. R. Studhalter, *Chem. Eng. Progr.*, 44 (1948) 847.
- [195] G. Waddington, D. R. Douslin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2275.

- [196] W. Kozicki, B. H. Sage, *Chem. Eng. Sci.*, 15 (1961) 270.
- [197] J. P. McCullough, W. B. Person, R. Spitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4069.
- [198] J. M. Lenoir, *Proceedings of API*, 47 (1967) 640.
- [199] J. Cihlar, V. Hynek, V. Svoboda, R. Holub, *Coll. Czech. Comm.*, 41 (1976) 1.
- [200] Thermodynamic Research Center, *American Petroleum Institute Research Project 44*, (1980).
- [201] S. Young, *Trans. Roy. Soc. Dublin*, 12 (1910) 374.
- [202] D. D. Dillard, W. C. Edmister, J. H. Erbar, R. L. Robinson, *AIChEJ.*, 14(6) (1968) 923.
- [203] V. Majer, V. Svoboda, S. Hala, J. Pick, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 44 (1979) 637.
- [204] G. Waddington, S. S. Todd, H. M. Huffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 22.
- [205] T. B. Douglas, G. T. Furikawa, R. E. McCoskey, A. F. Ball, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 53(3) (1954) 139.
- [206] N. S. Osborne, D. C. Ginnings, *U. S. Dept. of Commerce, NBS Research Paper RP 1841*, 39 (1947) 453.
- [207] J. E. Haggemacher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 707.
- [208] V. Svoboda, V. Charvatova, V. Majer, V. Hynek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 47(2) (1981) 543.
- [209] W. Louginine, *J. Chim. Phys.*, 3 (1905) 640.
- [210] J. H. Hallman, W. K. Stephenson, R. Fuchs, *Can. J. Chem.*, 61 (1983) 2044.
- [211] I. Wadso, *Acta. Chem. Scandinavia*, 14 (1960) 566.
- [212] I. Wadso, *Acta. Chem. Scand.*, 20(2) (1966) 544.
- [213] V. Majer, V. Svoboda, J. Pechacek, *J. Chem. Thermo.*, 16 (1984) 567.