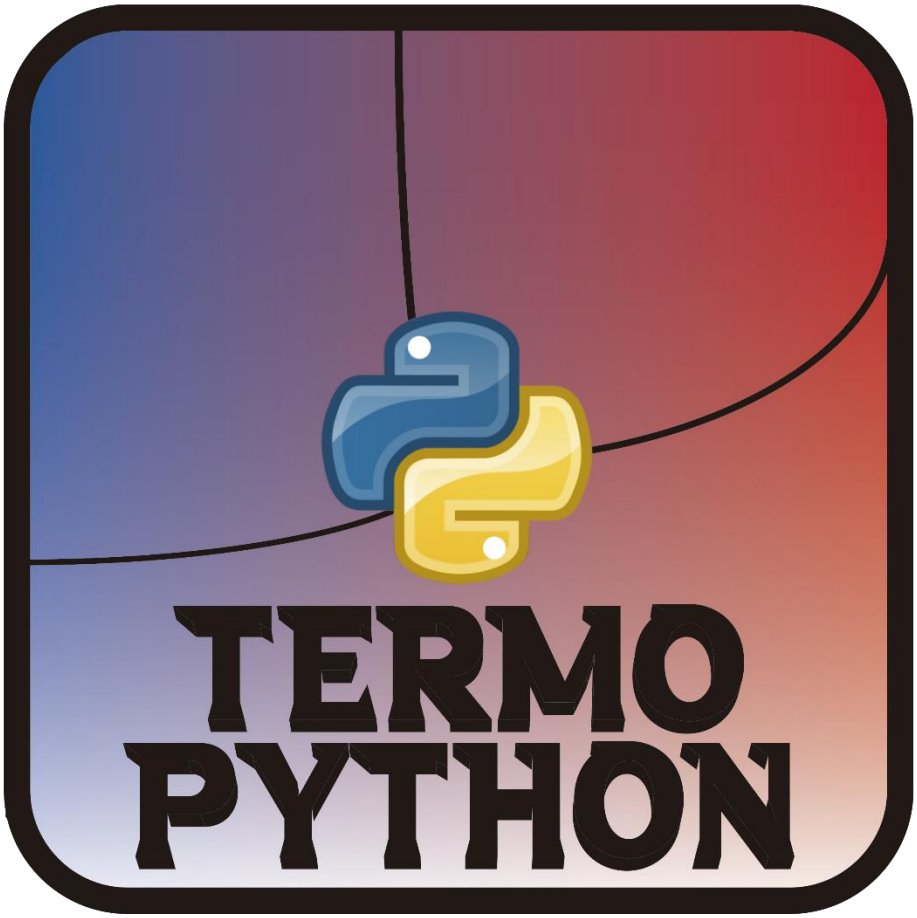
Manual – TermoPython



Desenvolvido por:

Ana Luisa Carvalho Mendonça	N° USP: 10872180	ana.lucarmendo@usp.br
Danton de Godoy Antonio	N° USP: 11801348	dan74@usp.br
Leonardo Izaias Rodrigues	N° USP: 11801373	leoizaias@usp.br
Maria Carolina Barbosa Silveira	N° USP: 10781971	mcarolbs@usp.br
Raissa Alves Morganti Paula	N° USP: 11801400	raissa.amp@usp.br

Disciplina:
Computação Científica em Python (LOM3260)

Docente:
Luiz Tadeu Fernandes Eleno

1. Introdução

O programa TermoPython é uma ferramenta para o estudo de Termodinâmica Química Aplicada com foco em Equilíbrio de Fases Líquido-Vapor (ELV). O código implementado tem como objetivo predizer, a partir da entrada de pontos experimentais pelo usuário, os valores de pressão de equilíbrio de fases à altas pressões utilizando o método de Peng-Robinson para substâncias puras e o método de Peng-Robinson em conjunto com Regras de Mistura de van der Waals para predição dos valores de pressão e fração molar de vapor do ELV de misturas binárias.

2. Metodologia

2.1 Abordagem Phi – Phi (ϕ – ϕ)

A abordagem Phi – Phi (ϕ – ϕ) é indicada para a modelagem do ELV (Equilíbrio Líquido – Vapor) de sistemas à altas pressões, tanto de substâncias puras quanto de misturas binárias. Nessa abordagem, determina-se a fugacidade (f) de cada um dos componentes nas fases líquida e vapor em função do coeficiente de fugacidade (ϕ) a fim de predizer seu comportamento e, considerando a igualdade das fugacidades de cada fase para todos os componentes, fazer a modelagem do equilíbrio.

O cálculo da fugacidade do componente i na fase líquida em função do coeficiente de fugacidade (ϕ_i), fração molar de i na fase líquida (x_i) e pressão de equilíbrio (P), dá-se pela equação (1):

$$f_i^L = \hat{\phi}_i^L * x_i * P \tag{1}$$

Já o cálculo da fugacidade do componente i na fase vapor em função do coeficiente de fugacidade, fração molar de i na fase vapor (y_i) e pressão de equilíbrio (P), dá-se pela equação (2):

$$f_i^V = \hat{\phi}_i^V * y_i * P \tag{2}$$

As equações (1) e (2) aplicadas para substâncias puras, ou seja, um único componente, assumem a forma indicada nas equações (3) e (4), uma vez que para um único componente a fração molar de cada uma das fases será sempre unitária.

$$f^L = \hat{\phi}^L * P \tag{3}$$

$$f^V = \hat{\phi}^V * P \tag{4}$$

Onde os coeficientes de fugacidade (ϕ) são definidos através de uma Equação de Estado Cúbica. Neste trabalho foi utilizada a Equação de Peng-Robinson para misturas.

Os valores de frações molares, pressão e temperatura para a condição de Equilíbrio Líquido – Vapor são otimizados dada a definição em (5):

$$f_i^V = f_i^L \tag{5}$$

2.2 Equação de Peng-Robinson

A Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson (6) é um modelo que tem como objetivo relacionar as propriedades termodinâmicas a fim de determinar o estado termodinâmico. Esta equação, em conjunto com as Regras de Mistura e equações dos Coeficientes de Fugacidade em equilíbrio, permitem o estudo do equilíbrio líquido - vapor tanto para substâncias puras quanto para misturas à altas pressões.

$$P = \frac{R * T}{v - b} - \frac{a_c * \alpha(T)}{v * (v + b) + b * (v - b)} \tag{6}$$

2.3 Regras de mistura

As Regras de Mistura, utilizadas em conjunto com a equação de estado, definem os parâmetros de ajuste necessários levando em consideração a interação binária dos componentes e suas frações molares, as regras de mistura utilizadas neste trabalho são as equações de Van der Waals. O ajuste do parâmetro k_{ij} de interação binária, que mede as forças de atração e repulsão entre as moléculas, deve ser feito e os resultados obtidos para o valor determinado devem ser avaliados. Além do k_{ij}, são determinados os parâmetros a_i e b_i para substâncias puras e a_{ij}, a^L, a^V, b^L, b^V. Os parâmetros das regras de mistura são calculados a partir das seguintes equações:

$$a_i = \frac{0{,}45724 * R^2 * Tc_i^2 * \alpha(T)_i}{Pc_i} \tag{7}$$

$$b_i = \frac{0{,}07780 * Tc_i}{Pc_i} \tag{8}$$

$$a_{i,j} = \left(1 - k_{i,j}\right)\sqrt{a_i a_j} \tag{9}$$

$$a^L = \sum_i^C \sum_j^C x_i x_j a_{ij} \tag{10}$$

$$a^V = \sum_i^C \sum_j^C y_i y_j a_{ij} \tag{11}$$

$$b^L = \sum_i^C x_i b_i \tag{12}$$

$$b^V = \sum_i^C y_i b_i \tag{13}$$

2.4 Método Bolha P – Misturas Binárias

O estudo do ELV (Equilíbrio Líquido – Vapor) de uma mistura binária, de acordo com a Regra de Fases de Gibbs, é dado a partir do conhecimento de uma das propriedades constantes P ou T e uma das frações molares x_i ou y_i. O Método Bolha P, utilizado neste trabalho possui como dados a temperatura (T) constante e os valores de fração molar da fase líquida (x_i) e tem como objetivo calcular a pressão (P) e a fração molar da fase vapor (y_i) para cada um dos pontos experimentais. Determinando-se todas as variáveis pode-se predizer o comportamento da pressão de equilíbrio a temperatura constante em função das frações molares, as curvas de equilíbrio Bolha P, pressão em função da fração molar dos componentes na fase líquida e Orvalho P, pressão em função da fração molar dos componentes na fase vapor.

2.5 Fator de Compressibilidade

A Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson pode ser reescrita em função do fator de compressibilidade Z (15), aplicada para cada uma das fases.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \tag{14}$$

Onde:

$$Z = \frac{P * v}{R * T} \tag{15}$$

$$A = \frac{a * P}{R^2 * T^2} \tag{16}$$

$$B^L = \frac{b^L * P}{R * T} \tag{17}$$

A equação cúbica (14) aplicada para substâncias puras é resolvida numericamente uma única vez, para a condição de equilíbrio, são encontradas três raízes. A maior raiz encontrada equivale ao fator de compressibilidade da fase vapor (Z^V), já na fase líquida (Z^L) é equivalente à menor raiz encontrada. Já para misturas, a equação cúbica (14) é resolvida numericamente tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor, são encontradas três raízes em cada uma das fases. Na fase vapor a maior raiz encontrada equivale ao fator de

compressibilidade da fase vapor (Z^V), já na fase líquida (Z^L) é equivalente à menor raiz encontrada. O método numérico para o cálculo das raízes é descrito a seguir:

$$Q = \frac{COEF_1^2 - 3 * COEF_2}{9} \tag{18}$$

$$R = \frac{2 * COEF_1^3 - 9 * COEF_1 * COEF_2 + 27 * COEF_3}{54} \tag{19}$$

Onde:

$$COEF_1 = -(1 - B) \tag{20}$$

$$COEF_2 = A - 2 * B - 3 * B^2 \tag{21}$$

$$COEF_3 = -A * B + B^2 + B^3 \tag{22}$$

Definidos Q e R, calcula-se:

$$Q^3 - R^2 \tag{23}$$

Se esse valor é negativo, a equação possui apenas uma raiz real (x_1), calculada pela equação (24):

$$S = \left(\sqrt{R^2 - Q^3} + |R|\right)^{\frac{1}{3}} \tag{24}$$

$$sgn(R) \text{ é } \begin{matrix} +1 \; se \; R \text{ é } positivo \\ -1 \; se \; R \text{ é } negativo \\ 0 \; se \; R \text{ é } zero \end{matrix} \tag{25}$$

$$x_1 = -\,sgn(R)\left[S + \frac{Q}{S}\right] - \frac{COEF_1}{3} \tag{26}$$

Já se o valor da diferença calculada na equação (21) é positivo, são calculadas 3 raízes reais (x_1, x_2 e x_3):

$$\theta = arccos\left(\frac{R}{\sqrt{Q^3}}\right) \tag{27}$$

$$x_1 = -2\sqrt{Q}\,cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{COEF_1}{3} \tag{28}$$

$$x_2 = -2\sqrt{Q}\,cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{COEF_1}{3} \tag{30}$$

$$x_3 = -2\sqrt{Q}\,cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{COEF_1}{3} \tag{31}$$

Determinadas as raízes da equação cúbica e os fatores de compressibilidade de acordo com os critérios para cada uma das fases, pode-se calcular os coeficientes de fugacidade e as fugacidades de cada uma das fases para a substância pura ou para os dois componentes da mistura.

2.6 Coeficientes de fugacidade e fugacidades

A igualdade das fugacidades de cada fase para cada um dos componentes, como estabelecido anteriormente, é o critério utilizado para a modelagem do ponto de bolha P, o cálculo dessas fugacidades é função dos coeficientes de fugacidade, das frações molares e da pressão de equilíbrio. Os coeficientes de fugacidade para cada fase da substância pura são dados por:

$$\ln \phi^L = (z^L - 1) - \ln(z^L - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{z^L + \left(1-\sqrt{2}\right)B}{z^L + \left(1+\sqrt{2}\right)B}\right) \tag{32}$$

$$\ln \phi^V = (z^V - 1) - \ln(z^V - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{z^V + \left(1-\sqrt{2}\right)B}{z^V + \left(1+\sqrt{2}\right)B}\right) \tag{33}$$

Já os coeficientes para cada componente i da mistura é dado por:

$$\widehat{ln\,\phi_i}^{\,L} = \frac{b_i}{b^L}(Z^L - 1) - ln(Z^L - B^L)$$

$$+ \frac{A^L}{2\sqrt{2}B^L}\left(\frac{2\sum_k^C x_k a_{k,i}}{a^L} - \frac{b_i}{b^L}\right) ln\left(\frac{Z^L + \left(1-\sqrt{2}\right)B^L}{Z^L + \left(1+\sqrt{2}\right)B^L}\right) \tag{34}$$

$$\widehat{\ln\,\phi_i}^{\,V} = \frac{b_i}{b^V}(Z^V - 1) - \ln(Z^V - B^V)$$

$$+ \frac{A^V}{2\sqrt{2}B^V}\left(\frac{2\sum_k^C y_k a_{k,i}}{a^V} - \frac{b_i}{b^V}\right) \ln\left(\frac{Z^V + (1-\sqrt{2})B^V}{Z^V + (1+\sqrt{2})B^V}\right) \tag{35}$$

3. O Código e seu funcionamento

3.1 Equilíbrio Líquido – Vapor de Substâncias Puras

3.1.1 Algoritmo

A modelagem o ELV de uma substância pura a partir de uma equação cúbica é realizada de maneira sequencial, a sequência do cálculo das propriedades e sua eventual otimização é indicada na Figura 1.

i. Entrada de dados: Inicialmente são computados os dados específicos da substância como temperatura e pressão crítica, temperatura e pressão do ponto triplo e fator acêntrico, em seguida, são inseridos os valores experimentais de temperatura e pressão.

ii. Após a entrada de dados, são calculados os parâmetros “a”, “b”, “A” e “B” da equação cúbica para calcular o fator de compressibilidade.

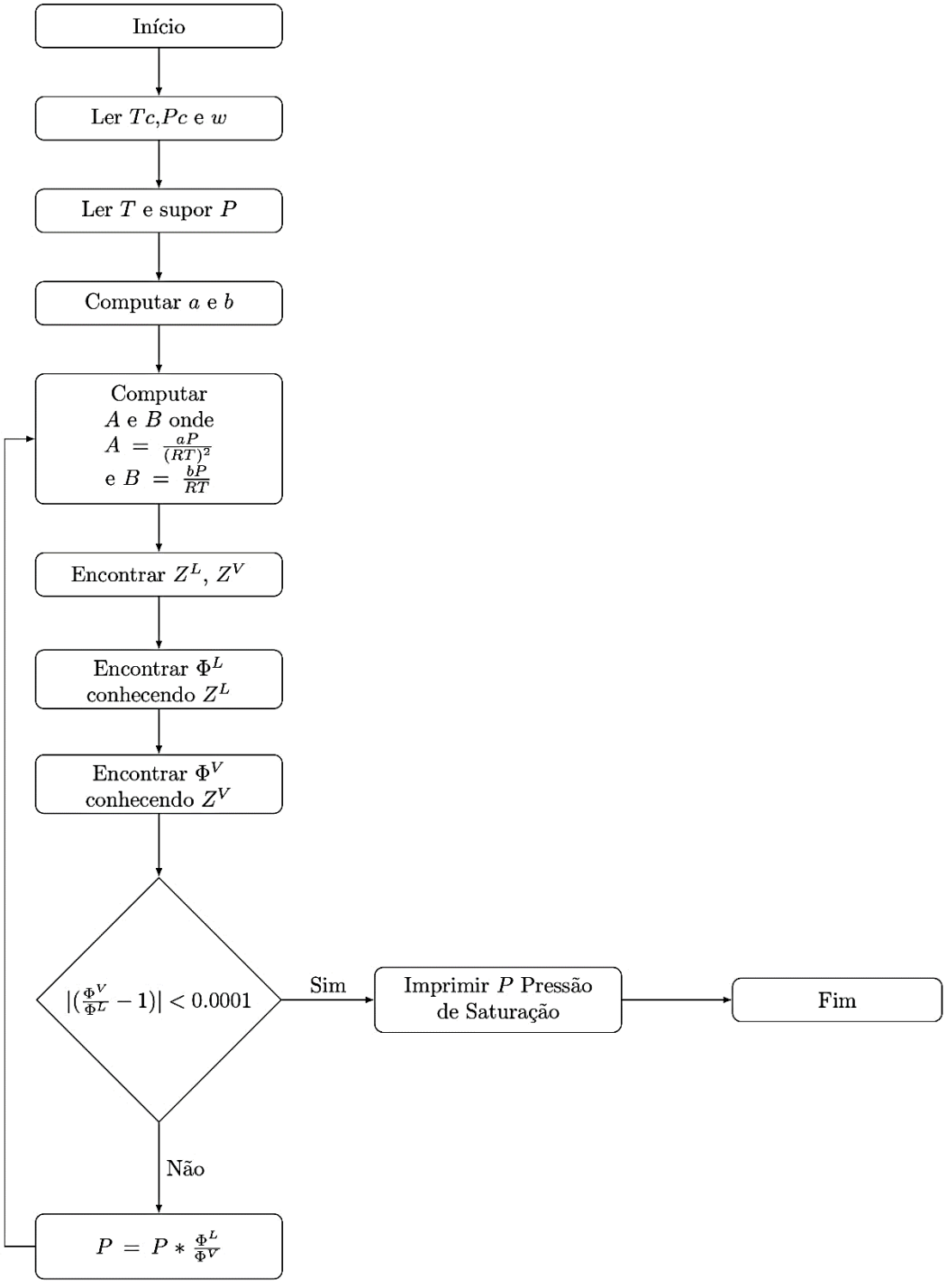
iii. Definidas todas as constantes e parâmetros, os fatores de compressibilidade para cada uma das fases são calculados numericamente pela resolução da equação cúbica, isto é, as raízes da equação são encontradas e avaliadas para definir os fatores de compressibilidade.

iv. Os valores de fator de compressibilidade são utilizados no cálculo dos coeficientes de fugacidade para cada uma das fases.

v. Calculados os coeficientes de fugacidade, a condição de igualdade é verificada, considerando uma determinada tolerância, enquanto as propriedades não atendem à condição especificada dentro da tolerância, o código entra em recursão, otimizando o valor de pressão experimental e recalculando todos os parâmetros.

vi. Otimizada a pressão para atender ao critério de igualdade de fugacidade dentro da tolerância especificada, o código retorna o valor da pressão calculada que atendeu ao critério.

Figura 1: Fluxograma do algoritmo para a modelagem do ELV de uma substância pura pelo método de Peng-Robinson



Fonte: Notas de aula do Professor Pedro Felipe Arce Castillo, DEQUI EEL – USP (Adaptado)

3.1.2 O módulo *func_substpuras*

O módulo em questão define as funções utilizadas no cálculo de parâmetros e constantes para a resolução da equação cúbica e determinação dos coeficientes de fugacidade, assim como as funções de otimização do método.

3.1.2.1 Função *temp_reduzida (t, tc)*

Função para calcular a temperatura reduzida, parâmetro que relaciona a temperatura crítica e temperatura do ponto em questão.

```
# Cálculo da razão entre as temperaturas do ponto e crítica da substância para encontrar a temperatura reduzida.
tr = t/tc
return tr
```

3.1.2.2 Função *parametro_m (w)*

Função para calcular o parâmetro m de auxílio para o cálculo da função de correção alpha.

```
# Função para cálculo do parâmetro m do algoritmo de Peng Robinson.
m = 0.37464 + 1.54226*w - 0.26992*w*w
return m
```

3.1.2.3 Função *func_alpha (m, tr)*

Função do parâmetro alpha de correção do termo de atração.

```
# Função para cálculo do parâmetro alpha do algoritmo de Peng Robinson.
alpha = (1 + m*(1-np.sqrt(tr)))**2
return alpha
```

3.1.2.4 Função *constante_a (r, tc, pc, alpha)*

Cálculo da constante “a” que corrige o parâmetro de atração.

```
# Função para cálculo da constante de correção "a".
a = 0.45724*((r*r*tc*tc)/pc)*alpha
return a
```

3.1.2.5 Função *constante_b (r, tc, pc)*

Cálculo da constante “b” que corrige o volume das moléculas.

```
# Função para cálculo da constante de correção "b".
b = 0.0778*r*tc/pc
return b
```

3.1.2.6 Função *constante_A (a, p, r, t)*

Constante “A” de ajuste do termo de atração de volume para fator de compressibilidade na equação cúbica.

```
# Cálculo do fator de correção da atração na equação do fator de compressibilidade.
A = (a*p)/((r*t)**2)
return A
```

3.1.2.7 Função *constante_B (b, p, r, t)*

Constante “B” de ajuste do termo de volume das moléculas de volume para fator de compressibilidade na equação cúbica.

```
# Cálculo do fator de correção de repulsão na equação do fator de compressibilidade.
B = (b*p)/(r*t)
return B
```

3.1.2.8 Função *coeficientes_aux (A, B)*

Cálculo dos coeficientes de auxílio para a determinação do número de raízes da equação cúbica.

```
# Aplicação das equações dos coeficientes iniciais, do método de Peng Robinson, para o cálculo numérico das raízes.
cf1 = -(1 - B)
cf2 = A - 2*B - 3*(B*B)
cf3 = -A*B + B*B + B**3
return cf1, cf2, cf3
```

3.1.2.9 Função *func_Q (cf1, cf2)*

Parâmetro de auxílio para definir se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.

```
# Função para cálculo do parâmetro "Q" para definir se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.
Q = (cf1**2 - 3*cf2)/9
return Q
```

3.1.2.10 Função *func_R (cf1, cf2, cf3)*

Parâmetro de auxílio para definir se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.

```
# Função para cálculo de um do parâmetro "R" para definir se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.
R = (2*cf1**3 - 9*cf1*cf2 + 27*cf3)/54
return R
```

3.1.2.11 Função *numero_raizes (Q, R)*

Cálculo da constante que relaciona os parâmetros “Q” e “R” para definir se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.

```
# Função que relaciona os parâmetros "Q" e "R" definindo se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.
fa = Q**3 - R**2
return fa
```

3.1.2.12 Função *calcula_fatorcompress (fa, R, Q, cf1, cf2, cf3)*

Calcula as raízes da equação cúbica e retorna os fatores de compressibilidade, raiz mínima para o líquido e máxima para o vapor. O cálculo do "Z" depende inicialmente do valor de "fa" calculado, o código testa se o valor é menor ou maior que zero e dependendo do resultado calcula uma ou três raízes, em seguida, com as raízes calculadas são definidos os valores de Zl e Zv usando critérios de máximo e mínimo.

```
# Verificação do número de raízes da equação cúbica.
    # Condição em que a raiz é única.
    if fa < 0:
        # Condições que definem o fator do sinal da raiz.
        if R < 0:
            sgnR = -1

        elif R > 0:
            sgnR = 1

        else:
            sgnR = 0

        S =(np.sqrt(R*R - Q**3) + abs(R))**(1/3)
        # Expressão que calcula a raiz.
        r1 = -sgnR*(S + (Q/S))- cf1/3
        # Os fatores de compressibilidade serão iguais a raiz única.
        Zl = r1
        Zv = r1
    # Condição em que a raiz não é única.
    else:
        theta = np.arccos(R/np.sqrt(Q**3))
        # Cálculo das 3 raízes.
        x1 = (-2*np.sqrt(Q)*np.cos(theta/3)) - (cf1/3)
        x2 = (-2*np.sqrt(Q)*np.cos((theta + 2*np.pi)/3)) - (cf1/3)
        x3 = (-2*np.sqrt(Q)*np.cos((theta + 4*np.pi)/3)) - (cf1/3)
        # Matriz de resultados.
        X = [x1,x2,x3]
        Zl = min(X)
        Zv = max(X)

    return Zl, Zv
```

3.1.2.13 Função *coef_fugacidade (Zl, Zv, A, B)*

Cálculo dos coeficientes de fugacidade para as fases líquida e vapor, inicialmente os logaritmos dos coeficientes e em seguida utiliza a função exponencial para determinar os valores de cL e cV.

```
# Cálculo dos logaritmos dos coeficientes de fugacidade: Líquido e vapor.
ln_cL = (Zl-1)-(np.log(Zl-B))+((A/(2*np.sqrt(2)*B))*(np.log((Zl+((1-np.sqrt(2))*B))/(Zl+((1+np.sqrt(2))*B)))))
ln_cV = (Zv-1)-(np.log(Zv-B))+((A/(2*np.sqrt(2)*B))*(np.log((Zv+((1-np.sqrt(2))*B))/(Zv+((1+np.sqrt(2))*B)))))
# Cálculo dos coeficientes a partir dos logaritmos anteriores.
cL = np.exp(ln_cL)
cV = np.exp(ln_cV)
```

3.1.3 O módulo *linearReg*

O módulo em questão define uma função para um algoritmo de regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados, função que será utilizada para supor pontos experimentais aceitáveis para a aplicação e otimização da curva de equilíbrio líquido – vapor de substâncias puras, utilizando as fórmulas definidas na introdução teórica.

3.1.3.1 Função *linearR (M1, M2)*

Obtém uma equação linear que supõe chutes para a pressão experimental aceitáveis para o algoritmo.

```
# Registra o número de valores em M1.
n = len(M1)

sa1=0
sa2=0
sb1=0
sb2=0

for n in range(len(M1)):
    # Cálculo da soma dos quadrados.
    a1 = M1[n]*M1[n]
    sa1 += a1
    # Soma dos elementos de M1
    a2 = M1[n]
    sa2 += a2
    # Soma dos produtos de cada elemento de "M1" e "M2".
    b1 = M1[n]*M2[n]
    sb1 += b1
    # A soma de elementos de "M2".
    b2 = M2[n]
    sb2 += b2
# Parametros para o calculo dos coeficientes.
Aline = sa1 - ((sa2*sa2))/n
Bline = sb1 - (sa2*sb2)/n
# Coeficiente angular da reta.
af = Bline/Aline
# Coeficiente linear da reta.
bf = (sb2/n) - ((sa2/n)*af)

return af, bf
```

3.1.4 O módulo *entrada_dados* para Substâncias Puras

A função *ler_dados_xlsx (arquivo, i)* do módulo em questão utiliza a biblioteca *Pandas* para a leitura do banco de dados em Excel que contém os dados constantes de cada uma das substâncias, essa função é utilizada no *input* de dados caso o usuário selecione a opção de utilizar o *input* automático dos valores das constantes.

```
# Cria um dataFrame do arquivo colocado na função
dados = pd.read_excel(arquivo)

#Extrai do arquivo os dados necessários para aplicar no algoritmo de substâncias simples.
subst = dados["Substância"][i]
ppt = dados["Pressão Ponto Triplo (MPa)"][i]
tpt = dados["Temperatura Ponto Triplo (K) "][i]
pc = dados["Pressão Ponto Crítico (MPa)"][i]
tc = dados["Temperatura Ponto Crítico (K)"][i]
w = dados["Fator acêntrico"][i]

# Retorna os dados em um dissionário para que eles possam ser chamados individualmente.
return {'subs':subst,'ppt': ppt, 'tpt':tpt, 'pc':pc, 'tc':tc,'w': w}
```

3.2 Equilíbrio Líquido – Vapor de Misturas Binárias

3.2.1 Algoritmo

A modelagem o ELV de uma mistura binária a partir de uma equação cúbica é realizada de maneira sequencial, a sequência do cálculo das propriedades e sua eventual otimização é indicada na Figura 2.

i. Entrada de dados: Inicialmente são computados os dados específicos de cada um dos componentes do sistema como temperatura e pressão crítica e fator acêntrico, a temperatura do sistema e o parâmetro de interação binária e por fim são inseridos os valores experimentais de pressão, fração molar na fase líquida e fração molar na fase vapor.

ii. Após a entrada de dados, são calculados os parâmetros constantes da equação cúbica para cada uma das substâncias puras.

iii. Os parâmetros das substâncias puras calculados são utilizados no cálculo dos parâmetros da equação cúbica para a mistura, esses parâmetros são calculados em função das frações molar da fase líquida para a fase líquida e em função das frações molares da fase vapor para a fase vapor.

iv. Definidas todas as constantes e parâmetros, os fatores de compressibilidade para cada uma das fases são calculados numericamente pela resolução da equação cúbica, isto é, as raízes da equação são encontradas e avaliadas para definir os fatores de compressibilidade.

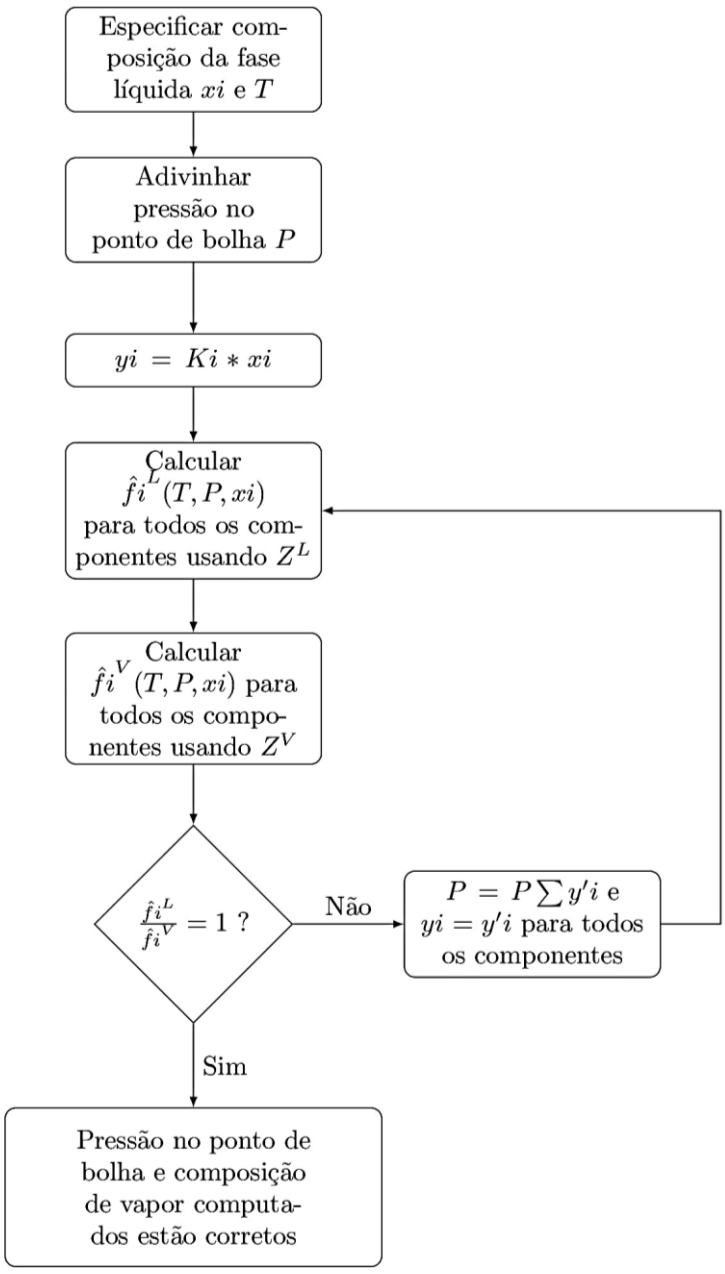
v. Os valores de fator de compressibilidade são utilizados no cálculo dos coeficientes de fugacidade de cada um dos componentes para cada uma das fases.

vi. Os valores de coeficiente de fugacidade são utilizados no cálculo das fugacidades de cada um dos componentes para cada uma das fases.

vii. Calculadas as fugacidades, a condição de igualdade é verificada, considerando uma determinada tolerância, enquanto as propriedades não atendem à condição especificada dentro da tolerância, o código entra em recursão, otimizando o valor de pressão experimental e o valor de fração molar da fase valor experimental, recalculando todos os parâmetros da mistura.

viii. Otimizada a pressão e a fração molar da fase vapor para atender ao critério de igualdade de fugacidade dentro da tolerância especificada, o código retorna os valores da pressão e fração molar calculadas que atenderam aos critérios.

Figura 2: Fluxograma do algoritmo para a modelagem do ELV de uma mistura binário pelo método de Peng-Robinson



Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo

3.2.2 O módulo *func_misturas*

O módulo em questão define as funções utilizadas no cálculo de parâmetros e constantes para a resolução da equação cúbica e determinação dos coeficientes de fugacidade, assim como as funções de otimização do método, utilizando as fórmulas definidas na introdução teórica.

3.2.2.1 A função *parametro_aij (a1, a2, k = 0.0000001, i = 0)*

Calcula a constante da mistura para correção do parâmetro de atração.

```
j= 1-i # Índice "j" complementar a "i" para localizar os termos na matriz "Ma"
Ma = np.array([a1,a2]) # Gera a matriz com as constantes de correção 1 e 2.

return (1 - k)*np.sqrt(Ma[i]*Ma[j]) # Equação da constante da mistura para correção do parâmetro de atração.
```

3.2.2.2 A função *parametro_atract (Matr, Mx, My)*

Calcula os parâmetros de atração do líquido, “al”, e do vapor, “av”.

```
alii = 0
alij = 0

avii = 0
avij = 0

for i in range(0,2):
    j = 1 - i # Índice "j" complementar a "i" para localizar os termos na matriz "Ma"
    # Fatores para o cálculo do parâmetro de atração da fase líquida.
    axii = Matr[i,i]*Mx[i]*Mx[i]
    axij = Matr[i,j]*Mx[i]*Mx[j]
    # Fatores para o cálculo do parâmetro de atração da fase vapor.
    ayii = Matr[i,i]*My[i]*My[i]
    ayij = Matr[i,j]*My[i]*My[j]
    # Somatório dos valores dos fatores da fase líquida.
    alii += axii
    alij += axij
    # Somatório dos valores dos fatores da fase líquida.
    avii += ayii
    avij += ayij
# Calcula os parâmetros de atração a partir dos somatórios obtidos.
atrl = alii + alij
atrv = avii + avij
return {'al':atrl,'av':atrv}
```

3.2.2.3 A função *parametro_repulse (Mrep, Mx, My)*

Calcula os parâmetros de repulsão para o líquido, “bl”, e o vapor, “bv”.

```
bl = 0
bv = 0
#
for i in range(0,2):
    # Fatores para o cálculo do parâmetro de repulsão da fase vapor.
    bli = Mx[i]*Mrep[i]
    bvi = My[i]*Mrep[i]
    # Somatório dos valores dos fatores da fase líquida e vapor.
    bl += bli
    bv += bvi

return {'bl':bl,'bv':bv}
```

3.2.2.4 A função *fatorcompress (MA, MB)*

Calcula as raízes da equação cúbica e retorna os fatores de compressibilidade, raiz mínima para o líquido e máxima para o vapor. O cálculo do "Z" depende inicialmente do valor de "fa" calculado, o código testa se o valor é menor ou maior que zero e dependendo do resultado calcula uma ou três raízes, em seguida, com as raízes calculadas são definidos os valores de Zl e Zv usando critérios de máximo e mínimo, o cálculo das raízes para uma mistura binária é realizado duas vezes, são encontradas raízes para a fase líquida e raízes para a fase vapor separadamente utilizando os parâmetros definidos anteriormente para cada fase.

Cálculo dos parâmetros iniciais e da raiz única:

```
for i in range(0,2):
    # Aplicação das equações dos coeficientes iniciais, do método de Peng Robinson, para o cálculo numérico das raízes.
    cf1 = -(1 - MB[i])
    cf2 = MA[i] - 2*MB[i] - 3*(MB[i]*MB[i])
    cf3 = (-MA[i]*MB[i]) + (MB[i]*MB[i]) + (MB[i]**3)
    # Função para cálculo do parâmetro "Q" para definir se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.
    Q = (cf1**2 - 3*cf2)/9
    # Função para cálculo de um do parâmetro "R" para definir se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.
    R = ((2*cf1**3) - (9*cf1*cf2) + (27*cf3))/54
    # Função que relaciona os parâmetros "Q" e "R" definindo se a equação cúbica possui uma ou três raízes reais.
    fa = (Q**3) - (R**2)
 # Verificação do número de raízes da equação cúbica.
    # Condição em que a raiz é única.
    if fa < 0:
        # Condições que definem o fator do sinal da raiz.
        if R < 0:
            sgnR = -1

        elif R > 0:
            sgnR = 1

        else:
            sgnR = 0

        S =(np.sqrt((R*R) - (Q**3)) + abs(R))**(1/3)
        # Expressão que calcula a raiz.
        r1 = -sgnR*(S + (Q/S))- cf1/3
        # Atribui os valores calculados dos fatores de compressibilidade da fase líquida e gasosa para as variáveis Zl e Zv.
        if i == 0:
            Zl = r1
        if i == 1:
            Zv = r1
```

Cálculo de três raízes e saída de valores:

```
    # Condição em que a raiz não é única.
    else:
        theta = np.arccos(R/np.sqrt(Q**3))
        # Cálculo das 3 raízes.
        x1 = ((-2*np.sqrt(Q)*np.cos(theta/3)) - (cf1/3))
        x2 = ((-2*np.sqrt(Q)*np.cos((theta + 2*np.pi)/3)) - (cf1/3))
        x3 = ((-2*np.sqrt(Q)*np.cos((theta + 4*np.pi)/3)) - (cf1/3))
        # Matriz de resultados.
        X = [x1,x2,x3]
        # Atribui o valore mínimo calculado dos fatores de compressibilidade da fase líquida e gasosa para as variáveis Zl e Zv.
        if i == 0:
            Zl = min(X)
        if i == 1:
            Zv = max(X)

return {'l':Zl,'v':Zv}
```

3.2.2.5 A função *coef_fugacidade (Zl, Zv, Mx, My, al, av, bl, bv, Ma, Mbi, MA, MB, i=0)*

A função em questão utiliza praticamente todos os parâmetros calculados no método até então para encontrar os valores de cL e cV para cada um dos componentes, retorna uma matriz com esses valores calculados. A fórmula utilizada para a determinação desses coeficientes foi, por possuir diversas etapas, foi divida em partes menores a fim de facilitar sua visualização, tanto dos programadores quanto do usuário, em seguida as partes são reunidas para o cálculo do logaritmo dos coeficientes seguido de sua exponencial, assim como no módulo para substâncias puras visto anteriormente.

```
# Cria arrays para armazenar os valores dos logaritmos e dos coeficientes de fugacidade.
Mln_l = np.array([0,0], dtype = float)
Mln_v = np.array([0,0], dtype = float)
Mphi_l = np.array([0,0], dtype = float)
Mphi_v = np.array([0,0], dtype = float)

for i in range(0,2):
    # Cálculo do lagaritmos dos coeficientes de fugacidade da fase líquida.
    cla = Mbi[i]/bl*(Zl-1)
    clb = np.log(Zl-MB[0])
    clc1 = MA[0]/(2*(np.sqrt(2))*MB[0])
    clc2 = ((2*((Mx[0]*Ma[0,i])+(Mx[1]*Ma[1,i])))/al)-(Mbi[i]/bl)
    clc3_1 = Zl - (0.41421356237309515*MB[0])
    clc3_2 = Zl + (2.414213562373095*MB[0])
    clc3 = np.log(clc3_1/clc3_2)
    clc = clc1*clc2*clc3
    # Valores são salvos na matriz Mln_l a partir da soma dos componentes a cima.
    Mln_l[i] = cla - clb + clc
    # Cálculo do lagaritmos dos coeficientes de fugacidade da fase vapor.
    cva = Mbi[i]/bv*(Zv-1)
    cvb = np.log(Zv-MB[1])
    cvc1 = MA[1]/(2*(np.sqrt(2))*MB[1])
    cvc2 = ((2*((My[0]*Ma[0,i])+(My[1]*Ma[1,i])))/av)-(Mbi[i]/bv)
    cvc3_1 = Zv - (0.41421356237309515*MB[1])
    cvc3_2 = Zv + (2.414213562373095*MB[1])
    cvc3 = np.log(cvc3_1/cvc3_2)
    cvc = cvc1*cvc2*cvc3
    # Valores são salvos na matriz Mln_v a partir da soma dos componentes a cima.
    Mln_v[i] = cva - cvb + cvc
    # Matriz Mphi_l e Mphi_v salvam os valores dos coeficientes de fugacidade líquido e vapor.
    Mphi_l[i] = np.exp(Mln_l[i])
    Mphi_v[i] = np.exp(Mln_v[i])


return {'l':Mphi_l,'v':Mphi_v}
```

3.2.2.6 A função *fugacidade (Mphil, Mphiv, Mx, My, p)*

Calcula as fugacidades de cada fase para cada componente da mistura a partir da relação dos valores de coeficiente de fugacidade, frações molares e pressão.

```
# Cria arrays para armazenar os valores da fugacidade de cada componente da fase líquida e vapor.
Mfl = np.array([0,0], dtype = float)
Mfv = np.array([0,0], dtype = float)

for i in range(0,2):
    # Computa e armazena os valores da fugacidade de cada componente da fase líquida e vapor.
    Mfl[i] = Mphil[i]*Mx[i]*p
    Mfv[i] = Mphiv[i]*My[i]*p

return{'l': Mfl,'v':Mfv}
```

3.2.2.7 A função *y_otimizado (My, Mfl, Mfv, i = 0)*

Função que otimiza o valor de “y” a fim de atender as condições da modelagem pelo método de Peng-Robinson.

```
MyI = np.array([0,0],dtype = float)
# Loop que optimiza o valor de y.
for i in range(0,2):

    MyI[i] = My[i]*(Mfl[i]/Mfv[i])

return MyI
```

3.2.3 O módulo *entrada_dados* para Misturas Binárias

A função *ler_dados_mistura_xlsx (arquivo, i)* do módulo em questão utiliza a biblioteca *Pandas* para a leitura do banco de dados em Excel que contém os dados constantes de cada um dos sistemas binários apresentados como opção no *input* de dados caso o usuário selecione a opção de utilizar o *input* automático dos valores das constantes.

```
# Cria um dataFrame do arquivo colocado na função.
dados_mistura = pd.read_excel(arquivo)

# Retira as informações essenciais para o algoritmo de misturas desse arquivo.
pc1 = dados_mistura["Pressão Crítica do Componente 1 (atm)"][i]
pc2 = dados_mistura["Pressão Crítica do Componente 2 (atm)"][i]
tc1 = dados_mistura["Temperatura Crítica do  Componente 1 (K)"][i]
tc2 = dados_mistura["Temperatura Crítica do Componente 2 (K)"][i]
w1 = dados_mistura["Fator Acêntrico do Componente 1"][i]
w2 = dados_mistura["Fator Acêntrico do Componente 2"][i]

# Retorna os dados em um dissionário para que eles possam ser chamados individualmente.
return {"pc1": pc1,"pc2": pc2,"tc1": tc1,"tc2": tc2,"w1": w1,"w2": w2}
```

3.3 O arquivo *MainTermoPython*: Interface com o usuário e aplicação do algoritmo de otimização

O *print* inicial traz informações gerais sobre o programa e suas funções, seguido de breves instruções, em seguida pede ao usuário que faça a primeira escolha, se irá trabalhar com uma Substância Pura ou Mistura Binária. Todas as escolhas apresentadas ao usuário contêm operadores que testam a validade da resposta e retornam a pergunta caso seja uma resposta inválida.

```
# Define um operador para analisar a resposta dada.
valido = 0

print('Bem vindo ao TermoPython.\n\n --> Esse software foi feito para otimizar valores experimentais de pressão em sistemas de equilíbrios de fas
# Enquanto a resposta dada não for válida, o software requisita uma nova escolha e orienta novamente o usuário.
while valido == 0:
# pede ao usuário que escolha uma das aplicações do software e, de acordo com a opção escolhida, exibe o próximo input.
    algoritmo = input('Escolha o tipo de sistema que será usado (-substância pura/sp- ou -mistura binária/mb-): ')
```

Caso a opção de Substâncias Puras seja selecionada, é apresentada a opção para selecionar uma substância do banco de dados ou inserir as constantes da substância manualmente. Caso a opção selecionada seja a inserção de dados manual, estão definidos os seguintes *inputs*:

```python
if algoritmo == 'substância pura' or algoritmo =='sp':
    valido = 1 # Aceita a resposta do usuário como válida.

    resposta = 0 # Cria outro operador para analisar as respostas do usuário.

    while resposta == 0: # Enquanto a resposta não for aceitável, requisita o input novamente.
        # Requisita ao usuário o método de input de dadods.
        command = input('Deseja inserir os dados da substância manualmente?(sim/s ou não/n): ')
        # Se o usuário optar por inserir os dados manualmente, requisita, dado a dado, o necessário para o algoritmo.
        if command == 'sim' or command == 's':
            tpt = float(input('Temperatura de ponto triplo(K): '))
            tc = float(input('Temperatura crítica(K): '))
            pc = float(input('Pressão crítica(MPa): '))
            w = float(input('Fator acêntrico:'))
            r = float(input('Constante universal dos gases(J/mol.K): '))
            tol = float(input('Tolerância para a pressão otimizada:' ))
            resposta = 1
```

Já se a opção selecionada seja escolher uma substância do banco de dados, é fornecido o *dataFrame* das substâncias e os requisitos para a seleção:

```python
# Caso o usuário não escolha a entrada manual de dados, exibe uma lista de substância.
# A partir da substância escolhida, o software retira os valores de um arquivo .xlsx  para completar os dados.
if command == 'não' or command == 'n':

    dados = pd.read_excel('Dados_Subst_Puras.xlsx')
    substancias = dados["Substância"]
    print(substancias) # Exibe a lista de substâncias.
    i = float(input('Escolha uma substância de acordo com a lista acima (número): '))
    print(dados.loc[i]) # Exibe os dados que vão ser usados para a execução do algoritmo.
    # Atribui valores as variáveis, de acordo com a substância escolhida.
    tpt = ed.ler_dados_xlsx('Dados_Subst_Puras.xlsx',i)['tpt']
    tc = ed.ler_dados_xlsx('Dados_Subst_Puras.xlsx',i)['tc']
    pc = ed.ler_dados_xlsx('Dados_Subst_Puras.xlsx',i)['pc']
    w =  ed.ler_dados_xlsx('Dados_Subst_Puras.xlsx',i)['w']
    r = 8.3145
    tol = 0.000001
    resposta = 1

if resposta == 0: # Caso a escolha esteja fora do ofericido pelo software, assume esse escolha como inválida.
    print('\nA opção inserida é inválida, escolha sua resposta de acordo com as escolhas dadas (sim/s ou não/n): ')
```

Após a definição de dados iniciais, é perguntado o tipo de aplicação desejada, podendo ser o cálculo de um único ponto ou a geração do gráfico com a curva de equilíbrio da substância definida anteriormente. Feita a escolha da aplicação, são solicitados os *inputs* necessários para a entrada no algoritmo.

```
# Cria outro operador para analisar e validar a resposta do usuário.
marcador = 0
# Enquanto a escolha do usuário não for válida, o software requisita uma nova escolha e orienta novamente o usuário.
while marcador == 0:
    escolha = input('\nO software será usado para o cálculo de um único ponto de pressão, ou de uma curva de equilíbrio(-ponto/p- ou -cur
    if escolha == 'ponto' or escolha == 'p':
        # Valida a resposta do usuário.
        marcador = 1
        # Pede os pontos de temperatura e pressão experimnetal
        t= float(input('Temperatura(K): '))
        p= float(input('Pressão experimental(Mpa): '))
        pexp=p

    if escolha == 'curva' or escolha == 'c':
        # Valida a resposta do usuário.
        marcador = 1
        # Orienta o usuário e requisita as sequências de dados que gerarão o gráfico da curva de equilíbrio de pressão.
        print('Observação: Devem ser fornecidos os mesmos números de pontos para pressão e temperatura.\n')
        t = input('Insira uma sequência de pontos para a temperatura(T1,T2,...,Tn): ')
        p = input('Insira uma sequência de pontos para a pressão experimental(P1,P2,...,Pn): ')
        # Organiza os dados em forma de listas para aplicá-los nos algoritmos.
        Tstr = t.split(',')
        T = list(map(float,Tstr))
        Pstr = p.split(',')
        P= list(map(float,Pstr))

    # Assume como inválida a resposta e orienta o usuário novamente das escolhas possíveis.
    if marcador == 0:
        print('\nEscolha inválida. As respostas devem ser \"ponto\"/\"p\" ou \"curva\"/\"c\".')
```

Caso a opção selecionada seja a geração do gráfico, são solicitados ainda *inputs* para os limites dos dados, precedidos por uma recomendação de valores para os limites em questão. Além disso, são definidos parâmetros iniciais e a função de linearização é aplicada para encontrar uma sequência de pontos para geração do gráfico baseada nos pontos experimentais fornecidos pelo usuário.

```
# Se o usuário optar pela curva de equilíbrio, é defino a equação linear para a suposição das pressões e os limites para a construção do grá
if escolha == 'curva' or escolha == 'c':
    af, bf = lr.linearR(T,P)
    print('\nAviso: se os valores a seguir forem valores muito baixos, o algoritmo pode não convergir nos pontos próximos ao extremos.\n Rec
    imin = int(input('Distância do ponto triplo de temperatura: '))
    imax =int(input('Distância do ponto crítico de temperatura: '))
    Imin = int(tpt) + imin
    Imax = int(tc) - imax

# Se for escolhida a opção ponto, é limitado o loop a uma única iteração.
if escolha == 'ponto' or escolha == 'p':
    Imin = 0
    Imax = 1

# Define os dados básicos para o algoritmo e as listas que armazenarão os valores para o gráfico.
r = 8.3145
tol = 0.000001
Tx =[]
Py=[]
# Aplica o algoritmo de acordo com as opções escolhidas, para vários pontos(curva) , ou para um único ponto.
for i in range(Imin,Imax):

    # Aplica a linearização para chutar valores de pressão em função da temperatura.
    if escolha == 'curva' or escolha == 'c':
        t = i
        p = af*t - bf

    # Se o chute for negativo, o chute é aproximado para um valor próximo de zero.
    if p < 0:
        p = 0.000002
```

Assim que todos os parâmetros iniciais estão definidos as funções do método são aplicadas para o cálculo dos valores da primeira iteração para a realização da otimização.

```
# Chama a função para o cálculo da temperatura reduzida.
tr = fsp.temp_reduzida(t,tc)

# Chama a função para o cálculo do parâmetro de auxílio m.
m = fsp.parametro_m(w)

# Chama a função para o cálculo do parâmetro de correção.
alpha = fsp.func_alpha(m,tr)

# Chama a função para o cálculo das constantes de correção dos parâmetros de atração (a) e repulsão (b).
a = fsp.constante_a(r,tc,pc,alpha)
b = fsp.constante_b(r,tc,pc)

# Chama a função para o cálculo dos parâmetros auxiliares da equação cúbica.
A = fsp.constante_A(a,p,r,t)
B = fsp.constante_B(b,p,r,t)

# Chama a função para o cálculo dos coeficientes cf1, cf2 e cf3 para o cálculo de R e Q.
cf1, cf2, cf3 = fsp.coeficientes_aux(A,B)

# Chama as funções para o cálculo dos parâmetros Q e R da equação cúbica.
Q = fsp.func_Q(cf1,cf2)
R = fsp.func_R(cf1,cf2,cf3)

# Chama a função que calcula o fator de análise para atribuir as raízes da equação cúbica.
fa = fsp.numero_raizes(Q,R)

# Chama a função que computa os fatores de compressibilidade do líquido(Zl) e do vapor(Zv).
Zl, Zv = fsp.calcula_fatorcompress(fa,R,Q,cf1,cf2,cf3)

# Chama a função que calcula os coeficientes de fugacidade do líquido(cl) e do vapor(cv).
cL, cV = fsp.coef_fugacidade(Zl,Zv,A,B)
```

Em seguida, os valores de cada ponto são testados, otimizados e armazenados em matrizes para a posterior geração do gráfico.

```
# Inicia um loop que otimiza o valor da pressão até que os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor sejam numéricamente iguais.
while abs((cV/cL) - 1) > tol:
    # Recalcula os fatores de correção A e B.
    A = fsp.constante_A(a,p,r,t)
    B = fsp.constante_B(b,p,r,t)

    # Recalcula os coeficientes auxilares da equação cúbica.
    cf1, cf2, cf3 = fsp.coeficientes_aux(A,B)

    # Recalcula os parâmetros Q e R da equação cúbica.
    Q = fsp.func_Q(cf1,cf2)
    R = fsp.func_R(cf1,cf2,cf3)

    # Computa novamente o fator de análise.
    fa = fsp.numero_raizes(Q,R)

    # Calcula novamente os fatores de compressibilidade do líquido e do vapor.
    Zl, Zv = fsp.calcula_fatorcompress(fa,R,Q,cf1,cf2,cf3)
    # Recalcula os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor.
    cL, cV = fsp.coef_fugacidade(Zl,Zv,A,B)

    # Otimiza o valor da pressão a partir da razão entre os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor.
    razao = cL/cV
    p = p*razao

# Armazena, caso seja escolhido a opção da curva, os valores das temperaturas experimentais e das pressões otimizadas para a construção do
Tx.append(t)
Py.append(p)
```

A seleção de otimização para um único ponto gera um arquivo contendo tanto os dados iniciais fornecidos quanto o valor otimizado e salva no diretório em que se encontra o programa.

```
# Se a opção escolhida foi "ponto", gera um arquivo no formato .txt para exeibir os resultados e os dados usados no algoritmo.
if escolha == 'ponto' or escolha == 'p':
    print(f'A pressão de equilíbrio para essa temperatura é {p:.4f} MPa')

    # Pede ao usuário um nome para o arquivo de resultados que vai ser gerado.
    nomeResultados = input('escolha o nome do arquivo de resultados: ')
    with open(nomeResultados, 'w') as arq:

        # Transforma o arquivo .xlsx com os dados das substâncias em um dataFrame.
        dados = pd.read_excel('Dados_Subst_Puras.xlsx')

        # As linhas a seguri configuram o arquivo de resultados que será gerrado.
        arq.write(' Dados experimentais e Resultados '.center(60, '#')+'\n')
        arq.write('\n ----- Dados experimentais -----\n')
        arq.write(f'Pressão Crítica: {pc} Mpa\n')
        arq.write(f'Temperatura Crítica: {tc} K\n')
        arq.write(f'Fator Acêntrico: {w}\n')
        arq.write(f'Temperatura da substância: {t} K\n')
        arq.write(f'Pressão Experimental: {pexp} MPa\n')
        arq.write('\n ---------- Resultado ----------\n')
        arq.write(f'Pressão Calculada: {p:.4f} MPa\n')
        arq.write('#'*60+'\n')

    # Avisa ao usuário que o arquivo de resultados foi gerado.
    print('Um arquivo com o nome escolhido foi gerado no diretório em que se encontra o TermoPython')
```

Caso a escolha tenha sido a geração de curva, é configurado um gráfico e salvo em formato *.png* no diretório em que se encontra o programa.

```
# Caso a opção escolhida tenha sido "curva", configura o gráfico da curva de pressão.
if escolha == 'curva' or escolha == 'c':
    plt.figure()
    plt.grid()
    plt.title('Pressão de equilíbrio de fase x Temperatura')
    plt.plot(Tx,Py)
    plt.xlabel('Temperatura (K)')
    plt.ylabel('Pressão de equilíbrio(MPa)')
    plt.savefig('gráfico')
    plt.show()

    # Avisa ao usuário que o gráfico gerado foi baixado e onde foi baixado.
    print('\n O gráfico foi baixado em formato .png no diretório em que se encontra o TermoPython.')
```

Outra possível utilização do programa TermoPython é a aplicação do método para Misturas Binárias, caso essa opção seja selecionada inicialmente pelo usuário, da mesma forma que a aplicação de substâncias puras, é possível fazer inserir manualmente os dados do sistema ou selecionar um sistema do banco de dados do programa. Caso a opção seja inserir dados manualmente é exibida a sequência de *inputs* dos dados necessários para a aplicação do método.

```
if algoritmo == 'mistura binária' or algoritmo =='mb':
    # Atualiza a escolha do sistema como válida.
    valido = 1

    # Cria um operador para analizar a escolha da forma de input de dados.
    resposta2 = 0

    # Enquanto a resposta for inválida, pede uma nova reposta ao usuário.
    while resposta2 == 0:
        command = input('Deseja inserir os dados da substância manualmente?(sim/s ou não/n): ')

        # Se o usuário escolher por inserir os dados manualmente, requisita a ele dado por dado.
        if command == 'sim' or command == 's':
            k = 1.13e-4
            t= float(input('Temperatura do sistema(K): '))
            r = 0.08205
            tc1= float(input('Temperatura crítica do 1º componente(K): '))
            tc2= float(input('Temperatura crítica do 2º componente(K): '))
            pc1= float(input('Pressão crítica do 1º componente(atm): '))
            pc2= float(input('Pressão crítica do 2º componente(atm): '))
            w1= float(input('fator acêntrico do 1º componente: '))
            w2= float(input('fator acêntrico do 2º componente: '))
            # Atualiza a resposta como válida.
            resposta2 = 1

        # Caso o usuário use a entrada a partir da base de dados,os valores serão atribuidos às variáveis a partir de um arquivo no formato .xlsx.
        if command == 'não' or command == 'n':
            # Transforma o arquivo .xlsx em um dataFrame.
            dados = pd.read_excel('Dados_Misturas.xlsx')
```

A opção de escolha de um sistema a partir do *dataFrame* é realizada da mesma forma que para substâncias puras, é exibida uma lista de sistemas e o usuário fornece como *input* o número equivalente ao sistema desejado.

```
    # Exibe a lista de sistemas disponíveis para a entrada automática dos dados característicos do sistema.
    sistema = dados["Sistema"]
    print(sistema)
    i = float(input('Selecione um sistema de acordo com a lista acima (número): '))
    print(f'{dados.loc[i]}\n\n')

    # A partir da escolha do usuário, atribui os valores das variáveis por meio do arquivo .xlsx.
    t = t= float(input('Temperatura do sistema(K): '))
    k = 1.13e-4
    r = 0.08205
    tc1 = ed.ler_dados_mistura_xlsx('Dados_Misturas.xlsx',i)['tc1']
    tc2 = ed.ler_dados_mistura_xlsx('Dados_Misturas.xlsx',i)['tc2']
    pc1 = ed.ler_dados_mistura_xlsx('Dados_Misturas.xlsx',i)['pc1']
    pc2 = ed.ler_dados_mistura_xlsx('Dados_Misturas.xlsx',i)['pc2']
    w1 = ed.ler_dados_mistura_xlsx('Dados_Misturas.xlsx',i)['w1']
    w2 = ed.ler_dados_mistura_xlsx('Dados_Misturas.xlsx',i)['w2']

    # Assume a escolha do usuário como válida.
    resposta2 = 1

# Caso a resposta continue inválida orienta o usuário novamente sobre o input.
if resposta2 == 0:
    print('\nA opção inserida é inválida, escolha sua resposta de acordo com as escolhas dadas (sim/s ou não/n).')
```

A aplicação de misturas binárias pode ser realizada para a otimização de um único ponto ou para a geração de um gráfico contendo as curvas de Bolha P e Orvalho P, essa opção é dada para o usuário e de acordo com a escolha são solicitados os valores de pontos experimentais necessários para cada aplicação. Há ainda um marcador de retorno para eventuais respostas inválidas.

```python
# Enquanto a escolha n for de acordo com o proposto, pede novamente uma reposta ao usuário.
while marcador2 == 0:
    escolha = input('\nQual cálculo será efetuado, de um único ponto, ou de uma curva de equilíbrio(-ponto/p- ou -curva/c-): ')
    if escolha == 'ponto' or escolha == 'p':
        # Atualiza a resposta como válida.
        marcador2 = 1

        # Pede os pontos experimentais para calcular a pressão otimizada.
        p= float(input('Pressão experimental(atm): '))
        pexp = p
        x1 = float(input('Fração molar da fase líquida: '))
        y1 = float(input('Fração molar da fase vapor: '))

    if escolha == 'curva' or escolha == 'c':

        # Atualiza a resposta como válida.
        marcador2 = 1

        # Pede a sequência de dados experimentais para aplicar ao algoritmo.
        print('Observação: Devem ser fornecidos a mesma quantidade de pontos para pressão e para cada fração molar.\n')
        p = input('Insira uma sequência de pontos para a pressão experimental(P1,P2,...,Pn): ')
        x  = input('Insira uma sequência de pontos para a fração molar da fase líquida(X1,X2,...,Xn): ')
        y = input('Insira uma sequência de pontos para a fração molar da fase vapor(Y1,Y2,...,Yn): ')

        # Separa os dados em forma de listas para serem processados no algoritmo.
        Pstr = p.split(',')
        P= list(map(float,Pstr))
        Xstr = x.split(',')
        X1 = list(map(float,Xstr))
        Ystr = y.split(',')
        Y1 = list(map(float,Ystr))

    # Se a escolha do usuário for inválida, ele é orientado sobre a forma correta de escolha e o input é rwquisitado novamente.
    if marcador2 == 0:
        print('\nEscolha inválida. As respostas devem ser \"ponto\"/\"p\" ou \"curva\"/\"c\".')
```

Caso seja solicitada a otimização de um único ponto, o método é aplicado utilizando as funções tanto do módulo de substâncias puras quanto de misturas binárias.

```python
# Aplica o algoritmo para a escolha "ponto".
if escolha == 'ponto' or escolha == 'p':

    # Chama a função para o cáculo da temperatura reduzida dos dois componetes do sistema.
    tr1 = fsp.temp_reduzida(t,tc1)
    tr2 = fsp.temp_reduzida(t, tc2)

    # Chama a função para o cálculo dos parâmetros de auxílio m dos dois componentes do sistema.
    m1 = fsp.parametro_m(w1)
    m2 = fsp.parametro_m(w2)

    # Chama a função para o cálculo dos parâmetros de correção de cada componente do sistema.
    alpha_1 = fsp.func_alpha(m1,tr1)
    alpha_2 = fsp.func_alpha(m2,tr2)

    # Chama a função para o cálculo das constantes de correção do parâmetro de atração de cada componente.
    a1 = fsp.constante_a(r,tc1,pc1,alpha_1)
    a2 = fsp.constante_a(r,tc2,pc2,alpha_2)

    # Chama a função para o cálculo das constantes de correção do parâmetro de repulsão de cada componente.
    b1 = fsp.constante_b(r,tc1,pc1)
    b2 = fsp.constante_b(r,tc2,pc2)

    # Cálculo das frações molares complementares da fase líquida(x2) e da fase vapor(y2), a partir das frações fornecidas pelo usuário.
    x2 = 1 - x1
    y2 = 1 - y1

    #Arrays que armazenam os valores das frações molares de cada fase do sistema.
    Mx = np.array([x1,x2], dtype = float)
    My = np.array([y1,y2], dtype = float)

    # Array que armazena a temperatura reduzida de cada componente da mistura.
    Mtr = np.array([tr1,tr2], dtype = float)
```

```python
# Array que armazena o valor dos parâmetros de correção de cada componente.
Malpha = np.array([alpha_1,alpha_2], dtype = float)

# Array que armazena os valores dos parâmetros auxiliares dos componentes do sistema.
Mm = np.array([m1,m2], dtype = float)

# Arrays que armazenam as constantes de correção dos fatores de atração(Mai) e de repulsão(Mbi).
Mai = np.array([a1,a2], dtype = float)
Mbi = np.array([b1,b2], dtype = float)

# Array de zeros 2 x 2 que vai armazenar os parâmetros aii e aij, que são usados para o cálculo do parâmetro de atração do líquido e do va
Ma = np.array([[0,0],
               [0,0]],dtype = float)

# loop que realiza os cálculos dos parâmetros para os dois componentes.
for i in range(0,2):
    j = 1 - i

    # Cálculo, respectivamente, do parâmetro aii e do parâmetro aij.
    Ma[i][i] = Mai[i]
    Ma[i][j] = fm.parametro_aij(a1,a2,k)


# Chama a função que calcula os parâmetros de atração da fase líquida(al) e da fase vapor(av).
al = fm.parametro_atract(Ma,Mx,My)['al']
av = fm.parametro_atract(Ma,Mx,My)['av']

# Chama a função que calcula os parâmetros de repulsão da fase líquida(bl) e da fase vapor(bv).
bl = fm.parametro_repulse(Mbi,Mx,My)['bl']
bv = fm.parametro_repulse(Mbi,Mx,My)['bv']

# Chama a função que realiza o cálculo da constante A de auxílio do líquido(Al) e do vapor(Av) da equação cúbica.
Al = fsp.constante_A(al,p,r,t)
Av = fsp.constante_A(av,p,r,t)
```

```python
# Chama a função que realiza o cálculo da constante B de auxílio do líquido(Bl) e do vapor(Bv) da equação cúbica.
Bl = fsp.constante_B(bl,p,r,t)
Bv = fsp.constante_B(bv,p,r,t)

# Arrays que armazenam as constantes de auxílio A e B da equação cúbica.
MA = np.array([Al,Av])
MB = np.array([Bl,Bv])

# Chama a função que computa, a partir das raízes da equação cúbica.
Zl = fm.fatorcompress(MA,MB)['l']
Zv = fm.fatorcompress(MA,MB)['v']

# Criação de arrays de zeros para armazenar os valores dos logaritmos dos coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor e de seus respe
Mln_l = np.array([0,0], dtype = float)
Mln_v = np.array([0,0], dtype = float)
Mphi_l = np.array([0,0], dtype = float)
Mphi_v = np.array([0,0], dtype = float)

# Chama a função que calcula os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor.
Mphi_l = fm.coef_fugacidade(Zl,Zv,Mx,My,al,av,bl,bv,Ma,Mbi,MA,MB)['l']
Mphi_v = fm.coef_fugacidade(Zl,Zv,Mx,My,al,av,bl,bv,Ma,Mbi,MA,MB)['v']

# Chama a função que calcula a fugacidadde do líquido e do vapor a partir dos coeficientes de fugacidade.
Mfl = fm.fugacidade(Mphi_l,Mphi_v,Mx,My,p)['l']
Mfv = fm.fugacidade(Mphi_l,Mphi_v,Mx,My,p)['v']

# Chama a função que otimiza o valor das frações molares do vapor.
MyI = fm.y_otimizado(My,Mfl,Mfv)

# Laço recursivo que repete o algoritimo até que os valores da pressão e da fração molar do vapor estejam totalmente otimizados.
while abs((Mfl[i]/Mfv[i])-1) >1e-14:

    # Otimiza o valor da pressão.
    p = p*np.sum(MyI)
```

```
    # Troca os valores antigos da fração molar do vapor(y) de cada componente, pelos valores otimizados a cada iteração do while.
    for i in range(0,2):
        My[i] = MyI[i]

# Refaz o algoritmo desde os cálculos dos parâmetros de atração e de repulsão para cada iteração do laço.
    al = fm.parametro_atract(Ma,Mx,My)['al']
    av = fm.parametro_atract(Ma,Mx,My)['av']

    bl = fm.parametro_repulse(Mbi,Mx,My)['bl']
    bv = fm.parametro_repulse(Mbi,Mx,My)['bv']

    Al = fsp.constante_A(al,p,r,t)
    Av = fsp.constante_A(av,p,r,t)

    Bl = fsp.constante_B(bl,p,r,t)
    Bv = fsp.constante_B(bv,p,r,t)

    MA = np.array([Al,Av])
    MB = np.array([Bl,Bv])

    Zl = fm.fatorcompress(MA,MB)['l']
    Zv = fm.fatorcompress(MA,MB)['v']

    Mln_l = np.array([0,0], dtype = float)
    Mln_v = np.array([0,0], dtype = float)
    Mphi_l = np.array([0,0], dtype = float)
    Mphi_v = np.array([0,0], dtype = float)


    Mphi_l = fm.coef_fugacidade(Zl,Zv,Mx,My,al,av,bl,bv,Ma,Mbi,MA,MB)['l']
    Mphi_v = fm.coef_fugacidade(Zl,Zv,Mx,My,al,av,bl,bv,Ma,Mbi,MA,MB)['v']
```

Após a otimização dos valores de pressão e fração molar é gerado um arquivo em formato de relatório, salvo no diretório em que se encontra o programa, contendo todos os dados constantes, experimentais e otimizados.

```
    Mfl = fm.fugacidade(Mphi_l,Mphi_v,Mx,My,p)['l']
    Mfv = fm.fugacidade(Mphi_l,Mphi_v,Mx,My,p)['v']

    MyI = fm.y_otimizado(My,Mfl,Mfv)

# Exibe a pressão totalmente otimizada obtida ao fim da recursão.
print(f'\nA pressão de equilíbrio para essa temperatura é {p:.4f} atm')

# Requisita ao usuário um nome para o arquivo .txt que exibirá os resultados e os dados usados no algoritmo.
nomeResultados = input('escolha o nome do arquivo de resultados: ')
with open(nomeResultados, 'w') as arq:

    # Constrói os dados usados e os resultados obtidos dentro do arquivo .txt.
    arq.write('Dados experimentais e Resultados'.center(60, '#')+'\n')
    arq.write('\n ----- Dados experimentais -----\n')
    arq.write(f'Pressão Crítica do Componente 1: {pc1} atm\n')
    arq.write(f'Pressão Crítica do Componente 2: {pc2}atm \n')
    arq.write(f'Temperatura Crítica do  Componente 1: {tc1} K\n')
    arq.write(f'Temperatura Crítica do Componente 2: {tc2} K\n')
    arq.write(f'Fator Acêntrico do Componente 1: {w1}\n')
    arq.write(f'Fator Acêntrico do Componente 2: {w2}\n')
    arq.write(f'Temperatura do Sistema: {t} K\n')
    arq.write(f'Fração Molar Experimental da Fase Líquida: {x1}\n')
    arq.write(f'Fração Molar Experimental da Fase Vapor: {y1}\n')
    arq.write(f'Pressão Experimental: {pexp} atm\n')
    arq.write('\n ---------- Resultado ----------\n')
    arq.write(f'Pressão Calculada: {p:.4f} atm\n')
    arq.write(f'Fração Calculada da Fase Vapor: {MyI[0]:.4f}\n')
    arq.write('#'*60+'\n')

# Avisa o usuário que o arquvo foi gerado e onde ele foi gerado.
print(f'O arquivo {nomeResultados} foi gerado no diretório em que se encontra o TermoPython')
```

A seleção da opção curva aplica também as funções definidas nos módulos tanto de substâncias puras quanto de misturas binárias, para uma sequência de pontos.

```
# Se opção escolhida for "curva", realiza o algoritmo para a sequência de pontos fornecidas pelo usuário.
if escolha == 'curva' or escolha == 'c':

    # Realiza o algoritmo para cada ponto fornecido pelo usuário.
    for i in range(len(P)):
        x1 = X1[i]
        y1 = Y1[i]
        p = P[i]

        # Chama a função para o cáculo da temperatura reduzida dos dois componetes do sistema.
        tr1 = fsp.temp_reduzida(t,tc1)
        tr2 = fsp.temp_reduzida(t, tc2)

        # Chama a função para o cálculo dos parâmetros de auxílio m dos dois componentes do sistema.
        m1 = fsp.parametro_m(w1)
        m2 = fsp.parametro_m(w2)

        # Chama a função para o cálculo dos parâmetros de correção de cada componente do sistema.
        alpha_1 = fsp.func_alpha(m1,tr1)
        alpha_2 = fsp.func_alpha(m2,tr2)

        # Chama a função para o cálculo das constantes de correção do parâmetro de atração de cada componente.
        a1 = fsp.constante_a(r,tc1,pc1,alpha_1)
        a2 = fsp.constante_a(r,tc2,pc2,alpha_2)

        # Chama a função para o cálculo das constantes de correção do parâmetro de repulsão de cada componente.
        b1 = fsp.constante_b(r,tc1,pc1)
        b2 = fsp.constante_b(r,tc2,pc2)

        # Cálculo das frações molares complementares da fase líquida(x2) e da fase vapor(y2), a partir das frações fornecidas pelo usuário.
        x2 = 1 - x1
        y2 = 1 - y1
```

```
#Arrays que armazenam os valores das frações molares de cada fase do sistema.
Mx = np.array([x1,x2], dtype = float)
My = np.array([y1,y2], dtype = float)

# Array que armazena a temperatura reduzida de cada componente da mistura.
Mtr = np.array([tr1,tr2], dtype = float)

# Array que armazena o valor dos parâmetros de correção de cada componente.
Malpha = np.array([alpha_1,alpha_2], dtype = float)

# Array que armazena os valores dos parâmetros auxiliares dos componentes do sistema.
Mm = np.array([m1,m2], dtype = float)

# Arrays que armazenam as constantes de correção dos fatores de atração(Mai) e de repulsão(Mbi).
Mai = np.array([a1,a2], dtype = float)
Mbi = np.array([b1,b2], dtype = float)

# Array de zeros 2 x 2 que vai armazenar os parâmetros aii e aij, que são usados para o cálculo do parâmetro de atração do líquido e d
Ma = np.array([[0,0],
               [0,0]],dtype = float)


# laço que realiza os cálculos dos parâmetros aii e aij para os dois componentes.
for i in range(0,2):
    j = 1 - i

    Ma[i][i] = Mai[i]
    Ma[i][j] = fm.parametro_aij(a1,a2,k)


# Chama a função que calcula os parâmetros de atração da fase líquida(al) e da fase vapor(av).
al = fm.parametro_atract(Ma,Mx,My)['al']
av = fm.parametro_atract(Ma,Mx,My)['av']
```

```
# Chama a função para o cálculo das constantes de correção do parâmetro de repulsão de cada componente.
bl = fm.parametro_repulse(Mbi,Mx,My)['bl']
bv = fm.parametro_repulse(Mbi,Mx,My)['bv']

# Chama a função que realiza o cálculo da constante A de auxílio do líquido(Al) e do vapor(Av) da equação cúbica.
Al = fsp.constante_A(al,p,r,t)
Av = fsp.constante_A(av,p,r,t)

# Chama a função que realiza o cálculo da constante B de auxílio do líquido(Bl) e do vapor(Bv) da equação cúbica.
Bl = fsp.constante_B(bl,p,r,t)
Bv = fsp.constante_B(bv,p,r,t)

# Arrays que armazenam as constantes de auxílio A e B da equação cúbica.
MA = np.array([Al,Av])
MB = np.array([Bl,Bv])

# Chama a função que computa, a partir das raízes da equação cúbica.
Zl = fm.fatorcompress(MA,MB)['l']
Zv = fm.fatorcompress(MA,MB)['v']

# Criação de arrays de zeros para armazenar os valores dos logaritmos dos coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor e de seus
Mln_l = np.array([0,0], dtype = float)
Mln_v = np.array([0,0], dtype = float)
Mphi_l = np.array([0,0], dtype = float)
Mphi_v = np.array([0,0], dtype = float)

# Chama a função que calcula os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor.
Mphi_l = fm.coef_fugacidade(Zl,Zv,Mx,My,al,av,bl,bv,Ma,Mbi,MA,MB)['l']
Mphi_v = fm.coef_fugacidade(Zl,Zv,Mx,My,al,av,bl,bv,Ma,Mbi,MA,MB)['v']

# Chama a função que calcula a fugacidadde do líquido e do vapor a partir dos coeficientes de fugacidade.
Mfl = fm.fugacidade(Mphi_l,Mphi_v,Mx,My,p)['l']
Mfv = fm.fugacidade(Mphi_l,Mphi_v,Mx,My,p)['v']
```

```
# Chama a função que otimiza o valor das frações molares do vapor.
MyI = fm.y_otimizado(My,Mfl,Mfv)

# Laço recursivo que repete o algoritimo até que os valores da pressão e da fração molar do vapor estejam totalmente otimizados.
while abs((Mfl[i]/Mfv[i])-1) >1e-14:

    # Otimiza o ponto de pressão
    p = p*np.sum(MyI)

    # Troca os valores antigos da fração molar do vapor(y) de cada componente, pelos valores otimizados a cada iteração do while.
    for i in range(0,2):
        My[i] = MyI[i]

    # Refaz o algoritmo desde os cálculos dos parâmetros de atração e de repulsão para cada iteração do laço.
    al = fm.parametro_atract(Ma,Mx,My)['al']
    av = fm.parametro_atract(Ma,Mx,My)['av']

    bl = fm.parametro_repulse(Mbi,Mx,My)['bl']
    bv = fm.parametro_repulse(Mbi,Mx,My)['bv']

    Al = fsp.constante_A(al,p,r,t)
    Av = fsp.constante_A(av,p,r,t)

    Bl = fsp.constante_B(bl,p,r,t)
    Bv = fsp.constante_B(bv,p,r,t)

    MA = np.array([Al,Av])
    MB = np.array([Bl,Bv])

    Zl = fm.fatorcompress(MA,MB)['l']
    Zv = fm.fatorcompress(MA,MB)['v']
```

```
        Mln_l = np.array([0,0], dtype = float)
        Mln_v = np.array([0,0], dtype = float)
        Mphi_l = np.array([0,0], dtype = float)
        Mphi_v = np.array([0,0], dtype = float)


        Mphi_l = fm.coef_fugacidade(Zl,Zv,Mx,My,al,av,bl,bv,Ma,Mbi,MA,MB)['l']
        Mphi_v = fm.coef_fugacidade(Zl,Zv,Mx,My,al,av,bl,bv,Ma,Mbi,MA,MB)['v']


        Mfl = fm.fugacidade(Mphi_l,Mphi_v,Mx,My,p)['l']
        Mfv = fm.fugacidade(Mphi_l,Mphi_v,Mx,My,p)['v']

        MyI = fm.y_otimizado(My,Mfl,Mfv)

    Py.append(p)
```

Após a otimização dos valores, o gráfico é configurado e gerado, sendo salvo em formato *.png* no diretório em que se encontra o programa.

```
        # Avisa o usuário sobre o local em que será baixado o código.
        print('\n O gráfico foi baixado em formato .png no diretório em que se encontra o TermoPython.')

        # COnfigura o gráfico com as curvas de P em função de x1 e P em função de y1 e com os pontos experimentais de pressão respectivos para ca
        plt.figure()
        plt.plot(X1,Py,label='Peq. x Fração molar do líquido',color ='b')
        plt.plot(Y1,Py,label='Peq. x Fração molar do vapor',color='r')
        plt.plot(X1,P,'o',label ='Pex. x Fração molar do líquido',color ='m')
        plt.plot(Y1,P,'o', label='Pex. x Fração molar do vapor',color ='k' )
        plt.title('Gráfico de comparação das pressões de equilíbrio(Peq.) e experimental(Pex.)\n')
        plt.grid()
        plt.xlabel('Pressão (atm)')
        plt.ylabel('Fração molar')
        plt.legend(fontsize='small')
        plt.savefig('gráfico')
        plt.show()


# Se a opção escolhida pelo usuário não for aceita, e requisitada uma nova escolha.
if valido == 0:
    print('\n Resposta inválida. Seleciona o uso dentre as opções dadas.')
```

4. Bibliotecas Registradas

As bibliotecas registradas utilizadas no código são: *Numpy*, *Pandas* e *Matplotlib*

5. Referência Bibliográfica

PRAUSNITZ, John M; LICHTENTHALER, Rudiger N; AZEVEDO, Edmund Gomes de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall Ptr, 1999. 886 p.