

**UFRJ/EQ, Agosto de 2018.**

## **Proposta de trabalho computacional como critério de avaliação na disciplina de termodinâmica.**

Frederico W. Tavares<sup>1</sup>; Iuri S. V. Segtovich.

<sup>1</sup>Professor responsável

### **Modificação na fórmula para cálculo da média:**

$$M_1 = \frac{(P_1 + P_2 + T_C)}{3}$$

$$M_2 = \frac{(M_1 + P_f)}{2}$$

A nota da  $P_S$  substitui a nota da  $P_1$  ou  $P_2$ , não substitui a nota do trabalho computacional  $T_C$ .

### **Critérios para avaliação do trabalho**

#### **1. Documento.**

- O trabalho deverá ser entregue no formato jupyter-notebook (trabalho.ipynb), incluindo introdução (objetivos e descrição do sistema de interesse), metodologia (descrição das etapas necessárias para atingir os objetivos), resultados (código desenvolvido e gráficos) e discussão (interpretação dos resultados), e conclusão; e será avaliado quanto a:
  - Apresentação do embasamento da metodologia utilizada,
  - Organização do código (#comentários explicando o objetivo de blocos de código)
  - Se o programa roda e gera resultados corretos para o sistema proposto,
  - Discussão dos resultados (descrever e interpretar os gráficos obtidos),
  - Conclusão.

#### **2. Arguição.**

- Será conduzida individualmente uma arguição de até 10 minutos, durante a qual iremos rodar os códigos do trabalho, sobre:
  - Significância de instruções e blocos de código do trabalho,
  - Descrição e interpretação dos resultados.

#### **3. Data de entrega do trabalho**

- O arquivo notebook da primeira parte do trabalho descrita nos Objetivos deverá ser entregue por email até o dia 25/10;
- O arquivo notebook da segunda parte do trabalho descrita nos Objetivos deverá ser entregue por email até o dia 27/11;
- A arguição referente a ambas as partes do trabalho será agendada entre os dias 27/11 e 5/12.

# Objetivos

## Entrega 1 - Substância pura

Selecionar uma substância pura

1. Programar a forma  $P(T,V)$  da equação de Peng e Robinson (Reid, Prausnitz & Poling, 1987 - pp 42, 43)
  1. Buscar parâmetros de componente puro (Smith, van Ness & Abbott, 2007, pp 507, 508, 509)
  2. Cálculo em sequência de  $P$  versus sequência de  $V$  para dados  $T$  igual, abaixo e acima da temperatura crítica.
  3. Desenhar isotermas no plano  $P$  versus  $V$
2. Programar a forma  $V(P,T)$  da equação de estado usando método de solução de raiz de polinômios (numpy.roots)
  1. Implementar lógica de classificação de raízes de volume (líquido, vapor, intermediária e não física)
  2. Comparar cálculos pontuais com as isotermas já desenhadas
3. Programação de pressão limite superior e inferior para faixa de busca do cálculo de pressão de saturação (baseado em Topliss, Dimitrelis & Prausnitz, 1988)
  1. Comparar cálculos pontuais com as isotermas
4. Programação de energia de Gibbs residual (Reid, Prausnitz & Poling, 1987, pp 102)
  1. Cálculo em sequência de  $G\{RES,L\}$  e sequência  $G\{RES,V\}$  versus sequência  $P$  para dado  $T$ .
  2. Desenhar  $G\{RES,L\}$  e  $G\{RES,V\}$  versus  $P$  para dado  $T$  e verificar existência de solução para o critério de equilíbrio de fases (igualdade de potencial químico para o componente entre fase líquida e vapor) na temperatura dada.
5. Programação de resolução da pressão de saturação usando método de bisseção (scipy.optimize.bisect)
  1. Cálculo em sequência de pressão de saturação ( $P\{SAT\}$ ) versus sequência de  $T$
  2. Desenhar  $P\{SAT\}$  versus  $T$  (Smith, van ness, Abbott, 2007, pp 48 – parte líquido-vapor)
  3. Programar correlação de Antoine e comparar, no gráfico, os resultados da correlação com os resultados da equação de estado (Smith, van ness, Abbott, 2007, pp 510)
6. Geração do envelope de fases no plano  $P$  versus  $V$  (Smith, van Ness & Abbott, 2007, pp 67)
  1. Cálculo em sequência de volumes de líquido e olume de vapor para cada par  $(T,P)$  na curva de  $P\{SAT\}$

2. Desenhar envelope de fases no diagrama P versus V com algumas isotermas (Smith van Ness Abbott, 2007, pp 67)
7. Programação e diagrama de entalpia e entropia residuais (Reid, Prausnitz & Poling, 1987, pp 102)
  1. Testar pontualmente ( $H_{res}$  e  $S_{res}$  próximos de zero a baixa pressão - comportamento de gás ideal?)
  2. Geração dos envelope de fases nos planos P versus  $H\{RES\}$  (Smith, van Ness & Abbott, 2007, pp 168 – parte líquido-vapor)
    1. Cálculo em sequência de entalpia e entropia residuais de líquido e de vapor para cada par (T,P) na curva de  $P\{SAT\}$
    2. Desenhar envelope de fases no diagrama P versus  $H\{RES\}$
    3. Implementar cálculo de  $C_p$  de gás ideal (Smith van ness abbott 2007, pp 119, 635)
    4. Calcular H de gás real em relação a uma temperatura de referência  $T_0$
    5. Desenhar envelope de fases no diagrama P versus H
  3. Geração dos envelope de fases nos planos T versus  $S\{RES\}$  (Smith, van Ness & Abbott, 2007, pp 168 – parte líquido-vapor)
    1. Calcular e desenhar algumas isotermas no diagrama P versus H
    2. Desenhar envelope de fases no diagrama T versus  $S\{RES\}$
    3. Implementar cálculo de isóbaras (dado P e V calcular T)
      1. Implementar cálculo de T dado P e v para van der waals (analítico)
      2. Implementar solução numérica usando a solução de van der waals como estimativa inicial (scipy.optimize.fsolve)
    4. calcular e desenhar algumas isóbaras no diagrama T versus S
    5. Calcular H de gás real em relação a uma temperatura de referência  $T_0$
    6. Desenhar envelope de fases no diagrama P versus H

## Entrega 2 – Mistura (binário)

Selecionar uma mistura de dois componentes

1. Programação da forma  $P(T,V)$  para misturas usando a equação de Peng e Robinson (Reid, Prausnitz & Poling, 1987 - pp 42, 43)
  1. Programar a regra de combinação e mistura clássica (Reid, Prausnitz & Poling, 1987 - pp 82)
    1. usar  $k_{ij} = 0$

2. cálculo em sequência de P versus sequência de V para dados T para uma composição rica em um componente pesado.
  3. cálculo em sequência de P versus sequência de V para dados T para uma composição rica em um componente leve.
  4. Desenhar isotermas no plano P versus V para uma composição rica em um componente pesado
  5. Desenhar isotermas no plano P versus V para uma composição rica em um componente leve
2. Programação V(P,T) usando método de solução de raiz de polinômios (numpy.roots)
    1. Implementar lógica de classificação de raízes de volume (líquido, vapor, intermediária e não física)
    2. Comparar calculos pontuais com as isotermas
  3. Programação de coeficientes de fugacidade na mistura (Reid, Prausnitz & Poling, 1987, pp 144, 145)
    1. testar se coeficientes de fugacidade para raiz de volume de gas a baixa pressão são próximos à 1 (comportamento de gás ideal)?
    2. testar se no caso limite: coeficientes de fugacidade no caso de numero de componentes ser 1 dá igual à  $\exp(G_{RES}/(RT))$  da primeira parte do trabalho?
  4. programação de resolução da pressão de ponto de bolha (Sandler, 2017, pp 561, 562)
    1. Cálculo em sequência de pressão de bolha e composição da fase vapor (y) versus sequência de x para dada T
  5. Geração do envelope de fases para uma mistura binária no plano P versus  $x_1$  (Smith, van Ness & Abbott, 2007, pp 260)
    1. Desenhar P versus  $x_1$  para dado T → curva de ponto de bolha
    2. Desenhar P versus  $y_1$  para dado T → curva de ponto de orvalho
  6. Implementar resolução de pressão de ponto de orvalho (adaptação do algoritmo de Sandler, 2017, pp 561, 562)
    1. Diagrama de fases de mistura no plano P versus T (Smith, van Ness & Abbott, 2007, pp 119)
      1. Calcular sequência de ponto de bolha versus sequência de temperatura para uma mistura com uma composição definida rica no compoente leve
      2. Calcular sequência de ponto de orvalho versus sequência de temperatura para uma mistura com composição definida rica no compoente pesado
      3. Desenhar P{SAT} leve, P{SAT} pesado, P{BOLHA} mistura 1 e P{ORVALHO} mistura 1, P{BOLHA} mistura 2 e P{ORVALHO} mistura 2 no mesmo gráfico (plano P versus T)

## Referências recomendadas

1. [ANEXOS NA VERSÃO ONLINE]:  
([https://github.com/iurisegtovich/EQE359\\_Termodinamica\\_I](https://github.com/iurisegtovich/EQE359_Termodinamica_I))  
todas a páginas contendo equações e parâmetros importantes das referências indicadas.
2. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., 1987. The Properties of Gases and Liquids. 4th ed., McGraw-Hill. [ISBN: 0070517991, 9780070517998]  
(<https://books.google.com.br/books?id=AcRTAAAAMAAJ>)
3. Smith, J. M., van Ness, H. C. and Abbott, M. M., 2007. Introdução a termodinâmica da engenharia química. 7a ed., LTC. [ISBN: 8521615531, 9788521615538]  
(<https://books.google.com.br/books?id=TzeQPgAACAAJ>)
4. Topliss, R J., Dimitrelis D., and Prausnitz, J. M., 1988, “Computational Aspects of a Non-Cubic Equation of State for Phase-Equilibrium Calculations. Effect of Density-Dependent Mixing Rules.” Computers & Chemical Engineering 12 (5): 483–89. [doi:10.1016/0098-1354(88)85067-1]([http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354\(88\)85067-1](http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354(88)85067-1))
5. [numpy.roots ](<https://docs.scipy.org/doc/numpy/reference/generated/numpy.roots.html>)
6. [scipy.optimize.bisect]  
(<https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.bisect.html>)
7. [scipy.optimize.fsolve]  
(<https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.fsolve.html>)
8. Sandler S., 2006, Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics, 4th ed. John Wiley & Sons [ISSN: 0471661740, 9780471661740](<https://books.google.com.br/books?id=4MXDAgAAQBAJ>)

## Dúvidas

Laboratório ATOMS no endereço I-224,

[iurisegtovich@gmail.com](mailto:iurisegtovich@gmail.com)

## Anexos

(Ver arquivo anexos.pdf)