Propriedades Termodinâmicas de Fluidos a Partir de Equações de Estado Cúbicas

Diversas equações de estado cúbicas podem ser escritas da seguinte maneira:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta(T)}{(V + \sigma b)(V + \varepsilon b)}$$

onde σ e ε são constantes. Alguns exemplos comuns podem ser vistos na tabela abaixo:

	van der Waals	Redlich-Kwong	Soave	Peng-Robinson
σ	0	0	0	$1 + 2^{1/2}$
ε	0	1	1	$1 - 2^{1/2}$
a	$27R^2T_c^2/(64P_c)$	$0{,}42748R^2T_c^{5/2}/P_c$	$0{,}42748R^2T_c^2/P_c$	$0{,}45724R^2T_c^2/P_c$
b	$RT_c/(8P_c)$	$0{,}08664RT_c/P_c$	$0{,}08664RT_c/P_c$	$0{,}07780RT_c/P_c$
κ	---	---	$0{,}48508 + 1{,}55171\omega - 0{,}15613\omega^2$	$0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2$
θ(T)	a	$aT^{-1/2}$	$a[1+\kappa-\kappa(T/T_c)^{1/2}]^2$	$a[1+\kappa-\kappa(T/T_c)^{1/2}]^2$
θ'(T)	0	$-0{,}5aT^{-3/2}$	$-a\kappa[(1+\kappa)(T/T_c)^{-1/2}-\kappa]/T_c$	$-a\kappa[(1+\kappa)(T/T_c)^{-1/2}-\kappa]/T_c$

Portanto, para dados R, T, T_c, P_c e ω, é possível calcular todos os parâmetros da tabela acima.

<u>Cálculo do Volume Molar</u>

Pode-se escrever a equação de estado na forma polinomial $f(V) = V^3 + \alpha V^2 + \beta V + \gamma = 0$, onde

$$\alpha = (\sigma + \varepsilon - 1)b - \frac{RT}{P}$$

$$\beta = \sigma\varepsilon b^2 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)(\sigma + \varepsilon)b + \frac{\theta(T)}{P}$$

$$\gamma = -\left(\frac{RT}{P} + b\right)\sigma\varepsilon b^2 - \frac{b\theta(T)}{P}$$

Tal polinômio pode ter uma ou três raízes reais. Para encontrar a primeira (ou única) raiz real, basta usar o volume molar de gás ideal ($V^{ig} = RT/P$) como estimativa inicial para o método de Newton-Raphson, isto é, iterando $V \leftarrow V - f(V)/f'(V)$ até a convergência. Esta iteração equivale a

$$V \leftarrow \frac{2V^3 + \alpha V^2 - \gamma}{3V^2 + 2\alpha V + \beta}$$

Chamando-se de υ o valor obtido após a convergência, as demais raízes serão aquelas que zeram o polinômio quadrático obtido pela divisão de f(V) por $V - \upsilon$. Definindo-se $\phi = -(\alpha + \upsilon)/2$, tais raízes são dadas por

$V = \phi \pm \sqrt{\Delta}$, onde $\phi = -(\alpha + \upsilon)/2$ e $\Delta = \phi2 + 2\phi\upsilon - \beta$.

Estas duas raízes só poderão ter algum significado físico se $\Delta \geq 0$. No caso de haver três raízes reais, a escolha daquela que será utilizada nos cálculos posteriores dependerá se o fluido for um líquido ou um gás nas dadas T e P.

Cálculo de Propriedades Residuais

O próximo passo é o cálculo da entalpia e da entropia molares residuais do fluido em T e P, que podem ser obtidas por

$$H^R(T,P) = PV - RT + [T\theta'(T) - \theta(T)]\Psi$$
$$S^R(T,P) = R\ln\frac{P(V-b)}{RT} + \theta'(T)\Psi$$

onde:

$$\Psi = \begin{cases} \dfrac{1}{b(\varepsilon-\sigma)}\ln\dfrac{V+\varepsilon b}{V+\sigma b} & \text{se} \quad \varepsilon \neq \sigma \\ \dfrac{1}{V+\sigma b} & \text{se} \quad \varepsilon = \sigma \end{cases}$$

As equações acima podem ser aplicadas tanto para líquido quanto para gás, bastando-se utilizar o volume molar (V) adequado. A fase mais estável será aquela que tiver a menor energia livre de Gibbs molar residual, que pode ser calculada por $G^R = H^R - TS^R$.

Cálculo de Propriedades de Gás Ideal

O primeiro passo para se calcular propriedades termodinâmicas de um fluido real em dada condição de T e P é adotar um gás ideal em uma temperatura T_0 e pressão P_0 (arbitrariamente escolhidas, mas sendo as mesmas para todos os cálculos) como estado de referência. Então, a entalpia e a entropia molares do fluido como gás ideal em quaisquer T e P serão dadas por $H^{ig}(T,P) = \int_{T_0}^{T} C_P^{ig}dT$ e $S^{ig}(T,P) = \int_{T_0}^{T}(C_P^{ig}/T)dT - R\ln(P/P_0)$. Em geral, modelos para C_P de gás ideal são apresentados na forma $C_P^{ig}/R = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4$. Neste caso, tem-se que

$$H^{ig}(T,P) = R\left[a_0(T-T_0) + \frac{a_1}{2}(T^2-T_0^2) + \frac{a_2}{3}(T^3-T_0^3) + \frac{a_3}{4}(T^4-T_0^4) + \frac{a_4}{5}(T^5-T_0^5)\right]$$
$$S^{ig}(T,P) = R\left[a_0\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + a_1(T-T_0) + \frac{a_2}{2}(T^2-T_0^2) + \frac{a_3}{3}(T^3-T_0^3) + \frac{a_4}{4}(T^4-T_0^4) - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]$$

Cálculo de Propriedades do Fluido Real

Finalmente, tem-se a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs molares do fluido dadas por

$$H(T,P) = H^{ig}(T,P) + H^R(T,P)$$
$$S(T,P) = S^{ig}(T,P) + S^R(T,P)$$
$$G(T,P) = H(T,P) - TS(T,P)$$