Tarefa 3 - Modelo de Dieterici

Rosiane Carneiro da Rosa

→ Achar o ponto crítico do modelo de Dieterici

$$P = \frac{RTexp^{(\frac{-a}{V_m RT})}}{(V_m - b)} \tag{1}$$

A isoterma no ponto crítico é horizontal e plana. Logo, a primeira e segunda derivada de P em relação a V são iguais a zero:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T &= 0 \end{aligned} \tag{2}$$

Substituindo a equação de estado de Dieterici nessas duas condições e após diferenciação logarítmica, temos que na primeira derivada:

$$\begin{aligned} \ln(P) = to0\ln RT - \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m^2 RT} \\ = \frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b} \end{aligned} \tag{3}$$

Após multiplicar a Equação 3 por $\frac{1}{V_m - b}$, temos que:

$$= \frac{a}{RTV_m^2(V_m - b)} - \frac{1}{(V_m - b)^2} \tag{4}$$

Após a diferenciação logarítmica, a segunda derivada assume a seguinte forma:

$$= -\frac{2a}{RTV_m^3} + \frac{1}{(V_m - b)^2} \tag{5}$$

Ao igualar as duas equações, os termos à direita são anulados:

$$\frac{a}{RTV_m^2(V_m - b)} - to0\frac{1}{(V_m - b)^2} = -\frac{2a}{RTV_m^3} + to0\frac{1}{(V_m - b)^2} \tag{6}$$

Após dividir ambos os lados por $\frac{a}{V_m^2}$, chega-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{RT(V_m-b)} &= -\frac{2}{RTV_m} \\
-2RT(V_m-b)+RTV_m &= 0 \\
-2RTV_m+-2RTb+RTV_m &= 0 \\
-RTV_m+2RTb &= 0 \\
-RTV_m &= -2RTb \\
V_m &= \frac{-2RTb}{-RT} \\
V_m &= 2b
\end{aligned} \tag{7}$$

Considerando que $V_m = V_c$, o volume crítico pode ser utilizado para encontrar o valor da temperatura crítica:

$$\begin{aligned}
\frac{a}{RTV_m^2} &= \frac{1}{V_m-b} \\
\frac{a}{RT(2b)^2} &= \frac{1}{2b-b} \\
\frac{a}{RT4b^2} &= \frac{1}{b} \\
RT4b^2 &= ab \\
T &= \frac{ab}{4Rb^2} \\
T = T_c &= \frac{a}{4Rb}
\end{aligned} \tag{8}$$

A pressão no ponto crítico se dá pela substituição dos termos T e b, chegando na seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
P &= \frac{RT}{V-b}e^{\frac{-a}{RTV}} \\
P &= \frac{R\left(\frac{-a}{4bR}\right)}{2b-b}e^{\left[\frac{-a}{R\frac{a}{4Rb}2b}\right]} \\
P &= \frac{a}{4b}.\frac{1}{b}e^{\left(\frac{-a}{2}.\frac{4}{a}\right)} \\
P &= \frac{a}{4b^2}e^{-2} \\
P = P_c &= \frac{a}{4e^2b^2}
\end{aligned} \tag{9}$$

Partindo do Teorema dos Estados Correspondentes, que enuncia o mesmo comportamento do gás ideal para todos os fluidos quando comparados à uma temperatura e pressão reduzidas. Iremos utilizar as expressões de pressão, volume e temperatura para encontrar as equações adimensionais ou unidades reduzidas:

$$
\begin{aligned}
\hat{P} &= \frac{P}{P_c} \rightarrow P = \hat{P}P_c \\
\hat{T} &= \frac{T}{T_c} \rightarrow T = \hat{T}T_c \\
\hat{V} &= \frac{V}{V_c} \rightarrow V = \hat{V}V_c
\end{aligned}
\tag{10}
$$

Substituindo os termos na Equação 1:

$$
\begin{aligned}
\hat{P}P_c &= \frac{R\hat{T}\frac{a}{4Rb}}{\hat{V}2b - b} e^{\left(\frac{-a}{\hat{V}2bR\hat{T}(\frac{a}{4Rb})}\right)} \\
\hat{P}P_c &= \frac{\hat{T}\frac{a}{4b}}{b(2\hat{V} - 1)} e^{\left[\frac{-a}{R\hat{T}\hat{V}2b}\left(\frac{4Rb}{a}\right)\right]} \\
\hat{P}P_c &= \frac{\hat{T}a}{4b} . \frac{1}{b(2\hat{V} - 1)} e^{\left(\frac{-4}{2\hat{T}\hat{V}}\right)} \\
\hat{P}P_c &= \frac{\hat{T}a}{4b^2(2\hat{V} - 1)} e^{\left(\frac{-2}{\hat{T}\hat{V}}\right)} \\
\hat{P}\left(\frac{a}{4b^2e^2}\right) &= \frac{\hat{T}ae^{\left(\frac{-2}{\hat{T}\hat{V}}\right)}}{4b^2(2\hat{V} - 1)} \\
\hat{P} &= \frac{\hat{T}ae^{\left(\frac{-2}{\hat{T}\hat{V}}\right)}}{4b^2(2\hat{V} - 1)} . \left(\frac{4b^2e^2}{a}\right) \\
\hat{P} &= \frac{e^2\hat{T}e^{\left(\frac{-2}{\hat{T}\hat{V}}\right)}}{(2\hat{V} - 1)}
\end{aligned}
\tag{11}
$$

Para a temperatura adimensional:

$$
\begin{aligned}
\hat{T}T_c &= \frac{\hat{P}P_c(\hat{V}V_c - b)}{Re^{-2}} \\
\hat{T}T_c &= \frac{\hat{P}\left(\frac{a}{4e^2b^2}\right)(\hat{V}2b - b)}{Re^{-2}} \\
\hat{T}T_c &= \left(\frac{2a\hat{P}\hat{V}}{4be^2} - \frac{\hat{P}a}{4be^2}\right) . \left(\frac{1}{Re^{-2}}\right) \\
\hat{T}\left(\frac{a}{4Rb}\right) &= \left(\frac{2a\hat{V}\hat{P}}{4Rbe^2e^{-2}} - \frac{a\hat{P}}{4Rbe^2e^{-2}}\right) \\
\hat{T} &= \left(\frac{2a\hat{V}\hat{P}}{4Rb} - \frac{a\hat{P}}{4Rb}\right) . \frac{4Rb}{a} \\
\hat{T} &= 2\hat{V}\hat{P} - \hat{P} \\
\hat{T} &= \hat{P}\left(2\hat{V} - 1\right)
\end{aligned}
\tag{12}
$$

O volume adimensional é derivado por meio da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
\hat{V}V_c &= \frac{\hat{P}P_c b + R\hat{T}T_c e^{-2}}{\hat{P}P_c} \\
\hat{V}V_c &= \frac{\frac{a\hat{P}}{4b^2e^2}b + R\frac{a\hat{T}e^{-2}}{4Rb}}{\frac{a\hat{P}}{4b^2e^2}} \\
\hat{V}V_c &= \left(\frac{a\hat{P}}{4be^2} + \frac{a\hat{T}e^{-2}}{4b}\right).\frac{4b^2e^2}{a\hat{P}} \\
\hat{V} &= \left(b + \frac{\hat{T}be^2e^{-2}}{\hat{P}}\right).\frac{1}{2b} \\
\hat{V} &= \frac{1}{2} + \frac{\hat{T}}{2\hat{P}} \\
\hat{V} &= \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\hat{T}}{\hat{P}}\right)
\end{aligned} \tag{13}$$

→ Construir as isotermas PV

In [36]:

```
from math import e
import sympy
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
```

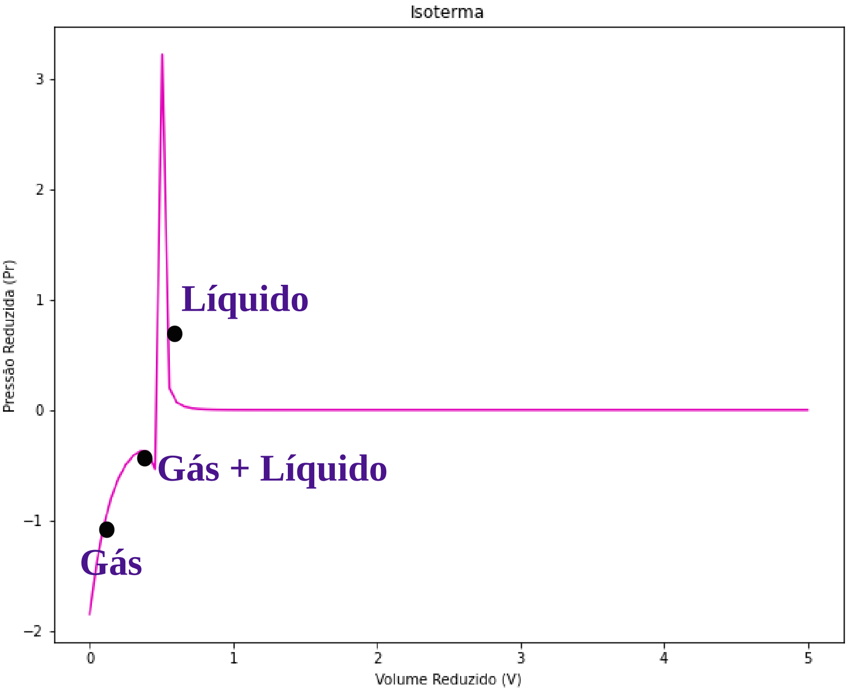
In [37]:

```
#ISOTERMAS PxV
Tr = 0.25
def Pressure_Dieterici(Tr,Vr):

    return (e**2*Tr*e**(-2/Tr*Vr))/(2*Vr - 1)

Vr = np.linspace(0, 5, 100)
Pr = Pressure_Dieterici(Tr,Vr)


plt.figure(figsize=(10,8))
plt.plot(Vr,Pr, color='#e000b7',markersize=8)
plt.title('Isoterma')
plt.ylabel('Pressão Reduzida (Pr)')
plt.xlabel('Volume Reduzido (V)')
plt.show()
```



In [38]:

```
#ISOTERMAS PxV
Tr = 1
def Pressure_Dieterici(Tr,Vr):

    return (e**2*Tr*e**(-2/Tr*Vr))/(2*Vr - 1)

Vr = np.linspace(0, 5, 100)
Pr = Pressure_Dieterici(Tr,Vr)


plt.figure(figsize=(10,8))
```

```
plt.plot(Vr,Pr, color='#e000b7',markersize=8)
plt.title('Isotermas')
plt.ylabel('Pressão Reduzida (Pr)')
plt.xlabel('Volume Reduzido (V)')
plt.show()
```