

Capítulo 4: Fugacidades em Misturas Gasosas: Equações de Estado

No capítulo 3 vimos como calcular fugacidades para misturas líquidas, e foram introduzidos os coeficientes de atividade, que expressam os desvios da solução do comportamento ideal através das funções de excesso. Nesse capítulo veremos como calcular fugacidades em misturas gasosas, introduzindo o conceito de equação de estado.

Do capítulo 2 vimos que as expressões chaves para calcular fugacidades usando T e P ou T e V como variáveis independentes eram (2.15) e (2.55), respectivamente:

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.15)$$

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (2.55)$$

onde o coeficiente de fugacidade é:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

e o fator de compressibilidade da mistura é:

$$z = \frac{PV}{RT}$$

A equação (2.15) é usada sempre que os dados volumétricos estejam dados numa forma explícita no volume, isto é:

$$V = \Psi_V(T, P, n_1, \dots) \quad (4.1a)$$

enquanto (2.55) é usada sempre que os dados volumétricos estejam dados numa forma explícita na pressão, quer dizer:

$$P = \Psi_P(T, V, n_1, \dots) \quad (4.1b)$$

(4.1a) e (4.1b) são relações matemáticas entre volume, pressão, temperatura e composição, e são chamadas de equações de estado. Normalmente, a maioria das equações de estado são do tipo explícito na pressão, quer dizer, seguem a forma de (4.1b). Ambas as equações são exatas, e, se a informação necessária para avaliar as integrais do lado direito estiver disponível, então as fugacidades podem ser calculadas exatamente.

No entanto, existe uma forma genérica de calcular coeficientes de fugacidade para equações de estado, sejam elas explícitas na pressão ou no volume. Se escrevemos a equação de estado em

função do fator de compressibilidade, poderemos sempre achar o valor do coeficiente de fugacidade através de:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP \quad (4.2)$$

como veremos mais adiante.

Equação do Virial:

Muitas equações de estado têm sido propostas, e cada ano mais e mais aparecem na literatura, mas a maior parte delas é total ou parcialmente empírica. Todas as equações de estado empíricas estão baseadas em suposições mais ou menos arbitrárias, que não são válidas para o caso geral, mas para casos pontuais. Como as constantes neste tipo de equações de estado não costumam ter um significado físico definido, é difícil justificar regras de mistura para expressar as constantes da mistura como função apenas das constantes dos componentes puros. Como resultado, as regras de mistura introduzem suposições arbitrárias adicionais, que podem conduzir a excelentes resultados para um tipo de misturas, mas a resultados muito inferiores para outras.

Por esses motivos, é desejável ter uma equação de estado com uma base teórica que permita atribuir um significado físico às constantes, de modo a poder relacionar as propriedades da mistura às dos componentes puros com um mínimo de arbitrariedade. Uma equação deste tipo é a equação do virial, que expressa o fator de compressibilidade como potências na variável independente V ou P . Consideremos primeiro a variável independente V . Se z é considerado como uma função analítica de V , podemos expressá-lo por uma expansão em série de Taylor:

$$z = z_0 + \sum_n \beta_n \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right)^n \quad (4.3)$$

onde

$$\beta_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n z}{\partial \rho^n} \right)_{T,x,v_0} \quad (4.4)$$

$$\rho = \frac{1}{v} \quad (4.5)$$

Nestas equações o subscrito 0 se refere ao estado de referência em torno do qual a expansão da série é feita. A temperatura e a composição do estado de referência são aquelas da mistura, enquanto o volume v_0 é o valor a alguma pressão de referência P_0 . O valor de referência do fator de compressibilidade z_0 está relacionado com P_0 e v_0 através da definição:

$$z_0 = \frac{P_0 v_0}{RT} \quad (4.6)$$

(4.4) fornece uma equação geral para o coeficiente β_n em termos das derivadas de z em relação à densidade (ou volume) avaliados no estado de referência. Se escolhermos o estado de referência como aquele do gás ideal a pressão zero, então $P_0 = 0$, $z_0 = 1$, e $v_0 = \infty$. Então (4.3) e (4.4) viram:

$$z = 1 + \sum_n \frac{\beta_n}{v^n} \quad (4.7)$$

$$\beta_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n z}{\partial \rho^n} \right)_{T,x,v_0=\infty} \quad (4.8)$$

A equação (4.7) é a equação do virial em volume (ou densidade), e (4.8) proporciona as definições para os coeficientes do virial da série de volume:

$$B \equiv \beta_1 = \left(\frac{\partial z}{\partial \rho} \right)_{T,x,v_0=\infty} \quad (4.9a)$$

$$C \equiv \beta_2 = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \rho^2} \right)_{T,x,v_0=\infty} \quad (4.9b)$$

$$D \equiv \beta_3 = \left(\frac{\partial^3 z}{\partial \rho^3} \right)_{T,x,v_0=\infty} \quad (4.9c)$$

etc.

onde por convenção B é chamado de segundo coeficiente do virial, C de terceiro coeficiente do virial, D de quarto, e assim por diante. Por essa convenção, o "primeiro coeficiente do virial" é a unidade. De acordo à definição geral (4.8), os coeficientes do virial são função apenas da temperatura e composição. Com essas definições, (4.7) pode ser escrita:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (4.10)$$

Se pelo contrário, a variável independente escolhida for a pressão P , e a série de Taylor for expandida em torno da diferença $(P-P_0)$, onde P_0 é a pressão de referência, obtemos:

$$z = z_0 + \sum_n \beta'_n (P - P_0)^n \quad (4.11)$$

$$\beta'_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n z}{\partial P^n} \right)_{T,x,P_0} \quad (4.12)$$

Novamente tomando como estado de referência o gás ideal a pressão zero, obtemos a equação do virial em pressão:

$$z = 1 + \sum_n^{\infty} \beta'_n P^n \quad (4.13)$$

com os coeficientes do virial na série de pressão dados por:

$$\beta'_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n z}{\partial P^n} \right)_{T,x,P=0} \quad (4.14)$$

Daqui:

$$B' \equiv \beta'_1 = \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right)_{T,x,P=0} \quad (4.15a)$$

$$C' \equiv \beta'_2 = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial P^2} \right)_{T,x,P=0} \quad (4.15b)$$

$$D' \equiv \beta'_3 = \left(\frac{\partial^3 z}{\partial P^3} \right)_{T,x,P=0} \quad (4.15c)$$

etc.

onde novamente B' é chamado de segundo coeficiente do virial, C' de terceiro, D' de quarto, e assim por diante. Novamente, segundo a definição geral (4.14), os coeficientes do virial são função apenas da temperatura e a composição. A equação (4.13) pode então ser reescrita como:

$$\boxed{z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots} \quad (4.16)$$

A equação (4.10) é geralmente superior à (4.16), no sentido em que, quando a série é truncada após o terceiro termo, os dados experimentais são reproduzidos por (4.10) ao longo de um intervalo de densidades (ou pressões) maior que por (4.16). É obvio que ambas as séries, tomadas até o infinito, são exatamente equivalentes.

As expressões (4.10) e (4.16) proporcionam expressões gerais para z, uma em função de T, x e v, e a outra em função de T, x e P. Como P e v estão relacionados pela definição do fator de compressibilidade, os coeficientes do virial de uma e outra série estão relacionados também. Essas relações estão dadas por:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (4.17)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (4.18)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^2}{(RT)^3} \quad (4.19)$$

Para altas densidades, a equação do virial é de pouco interesse prático no momento. Tanto os métodos experimentais como os teóricos ainda não estão suficientemente desenvolvidos como para obter resultados confiáveis para o quarto coeficiente do virial e superiores. No entanto, é aplicável a densidades moderadas, como os problemas freqüentemente encontrados no equilíbrio líquido-vapor ou sólido-vapor.

O significado físico dos coeficientes do virial radica na sua relação direta com as forças intermoleculares. Num gás ideal, as moléculas não interagem umas com as outras. No mundo real, não existem gases ideais, mas, quando as densidades são baixas, e a distância entre as moléculas é maior, todos os gases tendem a assemelhar o seu comportamento ao do gás ideal, porque as forças intermoleculares são proporcionais à distância que separa as moléculas. No entanto, quando as densidades começam a aumentar, as moléculas ficam mais próximas umas das outras, e as forças intermoleculares começam a provocar interações entre as moléculas. Os coeficientes do virial levam em conta essas interações; assim, o segundo coeficiente do virial representa os desvios do comportamento de gás ideal provocados por interações entre duas moléculas. O terceiro coeficiente do virial expressa os desvios causados por interações entre três moléculas, e assim por diante.

A equação do virial é estendida para misturas sem suposições adicionais. Consideremos primeiro o segundo coeficiente do virial, que leva em conta as interações entre dois moléculas. Num gás puro, todas as moléculas são iguais, e, logicamente, as interações também. Numa mistura, porém, existem vários tipos de combinações entre duas moléculas, e, conseqüentemente, vários tipos de interação. No caso específico de uma mistura binária contendo as espécies i e j , existem três tipos de interações entre pares de moléculas, que podem ser denotadas como i - i , j - j e i - j . Para cada uma dessas interações existe um segundo coeficiente do virial correspondente, que depende das forças intermoleculares entre as moléculas i - i , j - j ou i - j . Então B_{ii} e B_{jj} são os segundos coeficientes do virial dos componentes i e j puros, enquanto B_{ij} é o segundo coeficiente do virial cruzado. Os três coeficientes são independentes da composição, mas dependentes da temperatura, sendo que B_{ij} é característico para a mistura binária i - j . Já que o segundo coeficiente do virial se refere a interações entre duas moléculas, pode ser demonstrado que o segundo coeficiente do virial de uma mistura é uma função quadrática das frações molares y_i e y_j . Para uma mistura binária, então:

$$B = y_i^2 B_{ii} + 2y_i y_j B_{ij} + y_j^2 B_{jj} \quad (4.20)$$

que pode ser estendida para uma mistura de m componentes:

$$B = \sum_i^m \sum_j^m y_i y_j B_{ij} \quad (4.21)$$

O terceiro coeficiente do virial, C , pode ser analisado de maneira semelhante. Numa mistura binária existem quatro coeficientes C , dois dos quais são dos componentes puros e os outros dois são cruzados. Como C leva em conta as interações entre três moléculas, a dependência dele com a composição é cúbica:

$$C = y_i^3 C_{iii} + 3y_i^2 y_j C_{iij} + 3y_i y_j^2 C_{ijj} + y_j^3 C_{jjj} \quad (4.22)$$

que pode ser estendida para m componentes:

$$C = \sum_i^m \sum_j^m \sum_k^m y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (4.23)$$

O quarto, quinto e superiores coeficientes do virial estão relacionados à composição numa maneira completamente análoga; o n-ésimo coeficiente do virial é uma função polinomial de grau n na composição.

As equações (4.21) e (4.23) são resultados rigorosos vindos da Mecânica Estatística, e não estão sujeitos a nenhuma suposição adicional àquelas em que os coeficientes individuais do virial estão baseados. A prova dessas equações é complexa, e não será mostrada aqui, mas o significado físico delas não é difícil de entender, já que são consequência lógica do significado físico dos coeficientes individuais do virial: cada um dos coeficientes descreve uma interação específica, e o coeficiente da mistura é o somatório dos coeficientes individuais, apropriadamente ponderados pela composição da mistura.

Para calcular as fugacidades de uma mistura, escrevamos a equação do virial truncada após o terceiro termo:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \quad (4.24)$$

onde todas quantidades se referem à mistura. O coeficiente de fugacidade para qualquer componente na mistura é obtido substituindo z em (2.55). Depois de integrar, obtemos:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{2}{v} \sum_j^m y_j B_{ij} + \frac{3}{2} \frac{1}{v^2} \sum_j^m \sum_k^m y_j y_k C_{ijk} - \ln z \quad (4.25)$$

onde os somatórios são avaliados para todos os componentes, incluindo i. A equação (4.25) é uma equação importante em equilíbrio de fases, já que relaciona a fugacidade de um componente na fase vapor à sua pressão parcial através da equação teoricamente derivada do virial. Pode ser aplicada a qualquer componente numa mistura gasosa, sem levar em conta se o componente pode ou não existir como um vapor puro às condições da mistura, quer dizer, não são introduzidos estados hipotéticos de referência. Além disso, é válida para muitos tipos de moléculas não-ionizadas, polares e não-polares, embora o cálculo dos coeficientes do virial esteja no momento restrito a substâncias muito simples. No entanto, esta limitação não é devida a falhas nas equações, mas à nossa inabilidade para descrever adequadamente as interações entre moléculas mais complexas. Porém, (4.25) têm a limitação de ser aplicável apenas a pressões moderadas.

Já que dados sobre o segundo coeficiente do virial são de melhor qualidade que aqueles sobre o terceiro coeficiente do virial, (4.25) é freqüentemente truncada para omitir o termo quadrático em densidade:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{2}{v} \sum_j^m y_j B_{ij} - \ln z \quad (4.26)$$

onde z é dado agora por:

$$z = 1 + \frac{B}{v} \quad (4.27)$$

Quando a forma explícita em volume é usada ao invés da forma em pressão, e as equações são truncadas depois do segundo termo, obtemos:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (4.28)$$

(4.28) costuma ser mais útil que (4.26), porque usa P e não V como variável independente. Além disso, a suposição $C' = 0$ proporciona uma aproximação melhor que a suposição $C = 0$.

Existe uma série de técnicas para estimar valores do segundo coeficiente do virial. A maior parte delas está baseada na integração de uma expressão teórica que relacione a energia intermolecular à distancia que separa as moléculas. No entanto, a determinação das energias intermoleculares ainda está longe de ser uma tarefa simples. Portanto, uma forma mais comum de estimar o segundo coeficiente do virial é através da lei dos estados correspondentes. Para moléculas não polares, uma expressão proposta por Pitzer e Curl (1955) e modificada por Tsonopoulos (1974) é:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \quad (4.29)$$

onde ω é o fator acêntrico e $B^{(0)}$ e $B^{(1)}$ são funções da temperatura:

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (4.30)$$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (4.31)$$

e o termo $B^{(2)}$ é exclusivo para moléculas polares:

$$B^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (4.32)$$

Tsonopoulos (1974) correlacionou os valores de a e b para várias classes de compostos, como mostrado na tabela abaixo.

classe	a	b
cetonas, aldeídos, éteres, ésteres, nitrilas, NH ₃ , H ₂ S, HCN alifáticos monohalogenados	$-2.112 \times 10^{-4} \mu_r - 3.877 \times 10^{-21} \mu_r^8$	0
	$2.076 \times 10^{-11} \mu_r^4 - 7.048 \times 10^{-21} \mu_r^8$	0
álcoois	0.0878	0.04-0.06
fenol	-0.0136	0

Estas expressões são função do momento dipolar reduzido (não confundir com o potencial químico!),

$$\mu_r = \frac{10^5 \mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (4.33)$$

A técnica descrita pelas equações (4.29)-(4.33) serve para calcular tanto os segundos coeficientes do virial puros quanto os cruzados. Neste último caso, as propriedades críticas e o fator acêntrico dos componentes puros são substituídos por propriedades cruzadas, calculadas por médias aritméticas ou geométricas:

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij}) \quad (4.34)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.35)$$

$$z_{cij} = \frac{z_{ci} + z_{cj}}{2} \quad (4.36)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (4.37)$$

$$P_{cij} = \frac{z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}} \quad (4.38)$$

Em (4.34), k_{ij} é um parâmetro de interação binário. Este número pode ou não influir grandemente nos cálculos, dependendo principalmente da natureza química dos compostos e, portanto, de quanto eles interagem um com outro. Para moléculas similares em tamanho e natureza química, k_{ij} pode ser desprezado com alguma confiança. Para misturas binárias onde os componentes pertencem a uma dada classe (hidrocarbonetos, gases nobres, gases não condensáveis ou perhalogenados), k_{ij} pode ser estimado (sempre com cautela) por:

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci} V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (4.39)$$

No entanto, na maior parte dos casos é recomendável estimar k_{ij} a partir de regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

Equações de Estado Empíricas:

As equações de estado empíricas que têm sido usadas com mais proveito em cálculos de equilíbrio de fases são as equações de estado cúbicas. Uma equação cúbica é o polinômio mais simples capaz de fornecer o limite do gás ideal a volume infinito, e de representar os volumes molares das duas fases, líquida e vapor. A maior parte das equações de estado cúbicas possuem dois parâmetros, e podem ser escritas de uma forma generalizada como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + uV + wV^2} \quad (4.40)$$

Uma forma completamente equivalente, expandida em termos do fator de compressibilidade, é

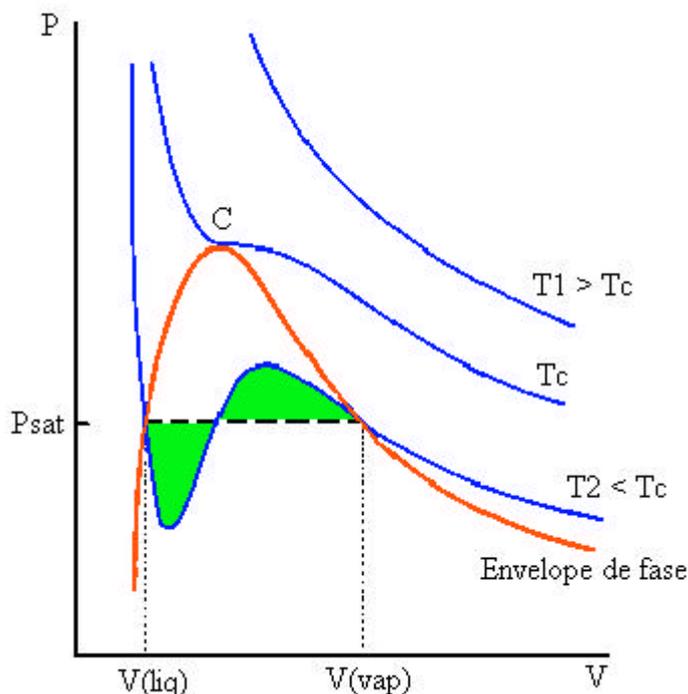
$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (4.41)$$

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (4.42)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.43)$$

e é fácil perceber que é uma equação cúbica. A equação (4.40) contém dois termos; o primeiro termo é identificado com as forças repulsivas entre as moléculas, e o parâmetro b , chamado de covolume, é uma medida do tamanho da molécula; o segundo termo é identificado como o termo atrativo, e o parâmetro a , chamado de parâmetro de energia, fornece uma medida das forças de atração intermoleculares. Vemos então que, apesar das equações cúbicas serem empíricas, é possível emprestar um certo significado físico aos termos e aos parâmetros que as constituem. Os parâmetros de energia e covolume, a e b , podem ser calculados forçando as condições do ponto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (4.44)$$



A figura acima é um diagrama PV esquemático mostrando três isotermas calculadas com uma equação cúbica. Aparece também superposta a curva representando os estados de vapor e líquido saturado, chamada de envelope de fase. Para a isoterma supercrítica, a pressão é uma função que decresce monotonicamente a medida que aumenta o volume molar. A isoterma crítica contém a inflexão horizontal no ponto crítico C, representada matematicamente pelas restrições da equação (4.44). Para a isoterma subcrítica, a pressão diminui rapidamente na região do líquido com pequenos incrementos em V; depois de cruzar a linha do líquido saturado, a isoterma passa por um mínimo, depois por um máximo e logo diminui, cruzando a linha do vapor saturado e continuando dentro da região do vapor. As isotermas experimentais não contém esta transição suave da região do líquido até a do vapor, mas exibem um segmento horizontal dentro da região de duas fases, onde o líquido e o vapor saturado coexistem em várias proporções à pressão de saturação constante. Este comportamento, mostrado pela linha tracejada, não pode ser analiticamente representado pelas equações cúbicas. No entanto, esta região pode ser calculada considerando que as duas áreas limitadas pela linha horizontal da saturação e a curva calculada pela equação de estado são iguais. Então, e só então, os valores das raízes da equação cúbica, quer dizer, os valores de volume do vapor e do líquido saturado podem ser calculados.

A condição de áreas iguais na figura acima, ou seja a condição de equilíbrio das duas fases, líquida e vapor, pode ser matematicamente representada pela igualdade dos coeficientes de fugacidade.

Com a equação geral (4.40) é possível escrever quatro equações cúbicas bem conhecidas, variando as constantes u e w: Van der Waals (1873), Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972) e Peng-Robinson (1976), como aparece na tabela abaixo.

Tabela 1. Equações de estado cúbicas

Equação	u	w	b	a
Van der Waals	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2 T_c^{2.5}}{P_c \sqrt{T}}$
Soave-Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2 T_c^2 \alpha(T)}{P_c}$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0.07780RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2 T_c^2 \alpha(T)}{P_c}$

A continuação, cada uma destas equações é abordada no seu desenvolvimento histórico, e as expressões para o coeficiente de fugacidade são desenvolvidas.

A primeira equação de estado cúbica que representou o comportamento das duas fases foi proposta por Van der Waals em 1873. Embora inexata, a equação de Van der Waals já apresenta os principais elementos que caracterizariam a posterior evolução das equações cúbicas, particularmente a separação num termo atrativo e um termo repulsivo, e o uso de duas constantes. A forma da equação de Van der Waals é obtida aplicando os valores apropriados de u e w da tabela nas equações (4.40) e (4.41):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.45)$$

$$z^3 - (1+B)z^2 + Az - AB = 0 \quad (4.46)$$

O coeficiente de fugacidade pode ser obtido então de (4.2), para componente puro.

$$\ln \phi = (z-1) - \ln(z-B) - \frac{a}{RTv} \quad (4.47)$$

A partir da equação de Van der Waals, uma enorme quantidade de equações de estado cúbicas têm sido propostas, com variações em duas direções: modificando a dependência com a temperatura do termo atrativo e modificando a dependência do volume molar com a pressão.

A primeira equação de estado cúbica que alcançou sucesso para cálculo de fugacidades na prática da engenharia química foi a equação de Redlich-Kwong, proposta em 1949. Basicamente consistiu numa modificação no termo atrativo da equação de Van der Waals, e a forma final é obtida substituindo os valores correspondentes das constantes u e w

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \quad (4.48)$$

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 \quad (4.49)$$

com o coeficiente de fugacidade do componente puro obtido de (4.2):

$$\ln \phi_1 = \frac{b_i}{b}(z-1) - \ln\left(z - \frac{bP}{RT}\right) - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left[2 \frac{\sqrt{a_i}}{\sqrt{a}} - \frac{b_i}{b} \right] \ln\left(1 + \frac{bP}{v}\right) \quad (4.50)$$

Durante as décadas de 60 e 70, os trabalhos de Wilson (1964) e Soave (1972) concluíram que a precisão de uma equação de estado pode ser avaliada segundo a sua capacidade de ajustar as predições da pressão de vapor de substâncias puras, e que a dependência com a temperatura do termo atrativo da equação de estado era uma peça fundamental. De fato, o grande sucesso da equação de Redlich-Kwong se deveu à incorporação do termo \sqrt{T} no denominador do termo atrativo. Soave apresentou uma modificação encima da equação de Redlich-Kwong, que passou a ser conhecida como a equação de Soave-Redlich-Kwong, ou simplesmente SRK, cuja forma final é obtida, mais uma vez, pela substituição apropriada das constantes u e w na equação genérica:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v(v+b)} \quad (4.51)$$

com a forma cúbica no fator de compressibilidade idêntica à da equação de Redlich-Kwong, eqn. (4.49).

Os parâmetros da equação, a_c e b , continuam sendo definidos como na tabela 1, modificando-se apenas o fator com temperatura crítica na definição de a :

$$a = 0.42748023354 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.52)$$

$$b = 0.086640349965 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.53)$$

Em (4.52) e (4.53), os parâmetros originais da equação de Redlich-Kwong foram substituídos pelos valores recomendados por Bian et al. (1992), visando melhorar a previsão do fator de compressibilidade crítico.

O coeficiente de fugacidade pode ser encontrado, mais uma vez, de (4.2), e tem a mesma forma da equação de Redlich-Kwong

$$\ln \phi_1 = \frac{b_i}{b}(z-1) - \ln\left(z - \frac{bP}{RT}\right) - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left[2 \frac{\sqrt{a_i}}{\sqrt{a}} - \frac{b_i}{b} \right] \ln\left(1 + \frac{bP}{v}\right) \quad (4.54)$$

mas sem o fator \sqrt{T} no denominador. Neste caso, a dependência com a temperatura do termo atrativo está implícita dentro do fator A , na forma da função implícita $\alpha(T)$, que pode ter qualquer forma que desejemos. Algumas dessas formas aparecem a continuação.

Wilson (1964):

$$\alpha(T) = T_r \left[1 + (1.57 + 1.62\omega) T_r^{-1} \right] \quad (4.55)$$

Soave (1972):

$$\alpha(T) = \left[1 + m \sqrt{T_r} \right]^2 \quad (4.56)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

Graboski e Daubert (1978, 1979):

$$\alpha(T) = \left[1 + m \sqrt{T_r} \right]^2 \quad (4.57)$$

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.1561\omega^2$$

Heyen (1980):

$$\alpha(T) = \exp \left[C(1 - T_r^n) \right] \quad (4.58)$$

Mathias (1983):

$$\alpha(T) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) - p(1 - T_r)(0.7 - T_r) \right]^2 \quad (4.59)$$

$$m = 0.48508 + 1.5519\omega - 0.1561\omega^2$$

Mathias e Copeman (1983):

$$\alpha(T) = \left[1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right] \quad (4.60)$$

Soave (1984):

$$\alpha(T) = 1 + m(1 - T_r) + n(T_r^{-1} - 1) \quad (4.61)$$

Stryjek e Vera (1986a, 1986b):

$$\alpha(T) = \left[1 + k(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (4.62)$$

$$k = k_0 + k_1(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r)$$

Adachi e Sugie (1987):

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - T_r^{0.5} \right) \right]^2 + n(T_r - 0.6)^2(T_r - 1) \quad (4.63)$$

$$m = 0.380405 + 1.51698\omega - 0.39391\omega^2 + 0.369714\omega^3$$

$$n = -0.127849 - 3.32075(\omega - 0.1)^2 - 8.79480(\omega - 0.1)^4$$

Androulakis et al. (1989):

$$\alpha(T) = 1 + d_1(1 - T_r^{2/3}) + d_2(1 - T_r^{2/3})^2 + d_3(1 - T_r^{2/3})^3 \quad (4.64)$$

Melhem et al. (1989):

$$\alpha(T) = \exp[m(1 - T_r) + n(1 - \sqrt{T_r})^2] \quad (4.65)$$

Twu et al. (1991):

$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} \exp\left[L\left(1 - T_r^{NM}\right)\right] \quad (4.66)$$

Almeida et al. (1991):

$$\alpha(T) = \exp\left[m(1 - T_r) \left|1 - T_r\right|^{\Gamma-1} + n(T_r^{-1} - 1)\right] \quad (4.67)$$

O objetivo final de todas as expressões para $\alpha(T)$ é melhorar a previsão da pressão de vapor para componentes puros da equação de estado. Algumas destas expressões dependem do fator acêntrico ω , uma propriedade que descreve a não-esfericidade das moléculas. Outras dependem de parâmetros ajustáveis, sem significado físico.

A utilidade destas expressões para a dependência com a temperatura do termo atrativo pode ser observada de duas maneiras: em relação ao erro na previsão na pressão de vapor e em relação à faixa de temperatura onde a previsão é válida. Por exemplo, Sandarusi (1986) apresentou uma compilação dos parâmetros m e n de (4.61) para 286 substâncias, obtendo erros tipo rms (*root mean square*) de menos de 3% no geral, e menos de 1% para mais de 90% dos casos. No entanto, o trabalho de Sandarusi foi conduzido dentro de estreitas faixas de temperatura, embaixo de $T_r = 0.8$. Por outro lado, Almeida et al. (1991) apresentaram uma compilação dos parâmetros m , n e Γ de (4.67) para 244 substâncias, posteriormente estendida para 469 substâncias, com erros inferiores a 5% para a totalidade das substâncias no intervalo de temperatura entre o ponto triplo e o ponto crítico.

Exemplo 1. Nas equações (4.47), (4.50) e (4.54), o coeficiente de fugacidade das equações de estado de Van der Waals, Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong foi calculado, por substituição na equação (4.2):

$$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP$$

mas isto está longe de ser trivial. Fazemos o desenvolvimento para o caso da equação SRK, tentando construir um procedimento padrão. Da definição do fator de compressibilidade

$$z = \frac{Pv}{RT}$$

podemos escrever a diferencial

$$dz = \frac{1}{RT} (Pdv + vdP) \quad \text{ou}$$

$$\begin{aligned} dP &= \frac{RT}{v} dz - \frac{P}{v} dv \\ &= \frac{P}{z} dz - \frac{P}{v} dv \\ &= P \left(\frac{dz}{z} - \frac{dv}{v} \right) \end{aligned}$$

Substituindo esta definição de dP em (4.2):

$$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{z-1}{P} P \left(\frac{dz}{z} - \frac{dv}{v} \right)$$

com a mudança nos limites de integração:

$$\text{quando } P \rightarrow 0 \quad z = 1 \quad \text{e} \quad v \rightarrow \infty$$

$$\text{quando } P = P \quad z = z \quad \text{e} \quad v = v$$

então:

$$\ln \phi_i = \int_1^z \frac{z-1}{z} dz - \int_{\infty}^v \frac{z-1}{v} dv \quad \text{ou}$$

$$\ln \phi_i = \int_1^z dz - \int_1^z \frac{dz}{z} - \int_{\infty}^v \frac{z}{v} dv + \int_{\infty}^v \frac{dv}{v}$$

Destas quatro integrais, três são extremamente simples e independem da equação de estado estudada. Apenas uma delas depende da equação de estado, e geralmente pode ser resolvida por uma fórmula específica tirada de uma tabela de integrais. Resolvendo as integrais simples:

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln z - \int_{\infty}^v \frac{z}{v} dz + \ln v - \ln \infty$$

A integral que falta é específica para cada equação de estado. Pela equação SRK:

$$\frac{z}{v} = \frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{RT} \frac{1}{v(v+b)}$$

então:

$$\int_{\infty}^v \frac{z}{v} dv = \int_{\infty}^v \frac{dv}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{RT} \int_{\infty}^v \frac{dv}{v(v+b)}$$

A primeira destas integrais, mais uma vez, é simples; a segunda, consultado uma tabela de integrais, é equivalente à fórmula

$$\int \frac{dx}{x(ax+b)} = \frac{1}{b} \ln \frac{x}{ax+b}, \quad \text{com } a = 1.$$

Então,

$$\int_{\infty}^v \frac{z}{v} dv = \ln(v-b) - \ln \infty - \frac{a_c \alpha(T)}{bRT} \ln \left(\frac{v}{v+b} \right)$$

Substituindo esta integral na expressão já obtida para o coeficiente de fugacidade:

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln z - \ln(v-b) + \ln \infty - \frac{a_c \alpha(T)}{bRT} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \ln v - \ln \infty$$

e os termos infinitos se cancelam imediatamente:

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln z - \ln(v-b) - \frac{a_c \alpha(T)}{bRT} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \ln v$$

Sabendo que

$$\ln v = \ln \frac{zRT}{P} = \ln z + \ln \frac{RT}{P} \quad \text{e} \quad \ln(v-b) = \ln \left(\frac{zRT}{P} - b \right)$$

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln z - \ln \left(\frac{zRT}{P} - b \right) - \frac{a_c \alpha(T)}{bRT} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \ln z + \ln \frac{RT}{P}$$

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln \left(\frac{zRT}{P} - b \right) - \frac{a_c \alpha(T)}{bRT} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \ln \frac{RT}{P}$$

Introduzindo as definições

$$A = \frac{a_c \alpha(T)P}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad \frac{A}{B} = \frac{a_c \alpha(T)}{bRT} \quad \text{então}$$

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln \left(\frac{zRT - bP}{P} \right) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{zRT + bP}{zRT} \right) + \ln \frac{RT}{P}$$

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln \left(\frac{zRT - BRT}{P} \right) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{zRT + BRT}{zRT} \right) + \ln \frac{RT}{P}$$

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln \left[\frac{RT}{P} (z-B) \right] - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{z+B}{z} \right) + \ln \frac{RT}{P}$$

$$\ln \phi_i = (z-1) - \ln \left[\frac{\frac{RT}{P}(z-B)}{\frac{RT}{P}} \right] - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{z+B}{z} \right)$$

$$\boxed{\ln \phi_i = (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{z+B}{z} \right)}$$

que é a forma final da equação (4.50).

A outra corrente na modificação de equações de estado cúbicas é a mudança na dependência com a pressão do volume molar. Esta dependência tem-se revelado fundamental para a previsão do volume do líquido saturado e outras propriedades volumétricas. Uma maneira de melhorar esta previsão é mudar a forma da equação. Peng e Robinson (1976) sugeriram que o valor do fator de compressibilidade crítico era superestimado nas equações do tipo Redlich-Kwong, e propuseram uma equação que reduz este valor, conduzindo a melhores resultados para densidades líquidas; a forma final pode, como anteriormente, ser obtida através da substituição das constantes u e w da tabela 1 na equação genérica:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (4.68)$$

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (4.69)$$

$$\ln \phi = (z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{z + (1-\sqrt{2})B}{z + (1+\sqrt{2})B} \right) \quad (4.70)$$

As formas de dependência com a temperatura, $a(T)$, equações (4.55) a (4.67), também são aplicáveis para a equação de Peng-Robinson. Melhem et al. (1989) apresentou uma compilação para os parâmetros m e n de (4.65) para 102 substâncias, sempre a temperaturas abaixo de $0.8 T_r$, com erros na previsão da pressão de vapor da mesma ordem de grandeza que o trabalho de Sandarusi. Mais uma vez, Almeida et al. (1991) compilaram os três parâmetros m , n e Γ de (4.67) com Peng-Robinson para 469 substâncias, no intervalo de temperaturas entre o ponto triplo e ponto crítico, obtendo resultados com erros inferiores a 5%.

Outra maneira de modificar a dependência com a pressão do volume molar é adicionando novos parâmetros no termo atrativo. Por exemplo, as equações de Fuller:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v(v+cb)} \quad (4.71)$$

Heyen:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v^2 + (b+c)v - bc} \quad (4.72)$$

Schmidt e Wenzel:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (4.73)$$

e outras, apresentam três parâmetros, enquanto as equações de Adachi et al.:

$$P = \frac{RT}{v-b_1} - \frac{a_c \alpha(T)}{(v-b_2)(v+b_3)} \quad (4.74)$$

e de Trebble e Bishnoi:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v^2 + (b+c)v - (bc + d^2)} \quad (4.75)$$

têm quatro parâmetros, e a de Kumar e Starling:

$$z = \frac{1 + d_1(T)\rho + d_2(T)\rho^2}{1 + d_3(T)\rho + d_4(T)\rho^2 + d_5(T)\rho^3} \quad (4.76)$$

tem cinco. Existem muitíssimas equações de estado cúbicas a mais, mas as apresentadas aqui dão uma boa idéia da variedade de formas que uma equação cúbica pode tomar.

Mais uma vez, as diferentes formas da dependência com a temperatura do termo atrativo, (4.55)-(4.67) podem ser usadas com todas essas equações de estado, com exceção de (4.76), que não separa os termos atrativo e repulsivo. É claro que os parâmetros ajustáveis dessas formas de dependência devem ser estimados para cada uma das equações de estado.

Uma outra idéia para melhorar a previsão do volume do líquido saturado por equações de estado cúbicas é o conceito de translação de volume, introduzido por Martin em 1979. Basicamente, a translação de volume consiste em corrigir o volume do líquido fornecido pela equação de estado usando uma correlação mais ou menos empírica, da forma:

$$v^{\text{exp}} = v^{\text{eos}} + t \quad (4.77)$$

quer dizer, o volume real do líquido saturado é igual ao valor do volume fornecido pela equação, corrigido por um fator t . Martin (1979) e Pénélox (1982) demonstraram que este tipo de correção não afeta a previsão de pressões de vapor já obtidas pela equação de estado não-transladada. Em 1989, os trabalhos de Mathias et al. e de Chou e Prausnitz apresentaram um refinamento da idéia de Martin e de Pénélox, tentando atribuir um significado físico à correção do volume t . Esta idéia de translação de volume foi aplicada com sucesso às equações de estado de Van der Waals, Peng-Robinson, Trebble-Bishnoi-Salim e Soave-Redlich-Kwong.

A forma da translação de volume t é diferente em cada uma dessas abordagens. Por exemplo, a idéia original de Pénélox é:

$$t = 0.40768 \frac{RT_c}{P_c} (0.29441 - Z_{RA}) \quad (4.78)$$

onde Z_{RA} é uma constante, única para cada substância, proveniente do modelo de volume do líquido saturado de Rackett-Spencer-Danner, e pode ser calculada por:

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (4.79)$$

Esta correção atinge apenas faixas de temperatura menores que $0.7 T_c$; nas vizinhanças do ponto crítico, a predição do volume do líquido saturado ainda é ruim.

O termo proposto por Mathias et al. usa um termo adicional para corrigir o volume nas vizinhanças do ponto crítico:

$$v^{\text{exp}} = v^{\text{eos}} + t + f_c \left(\frac{0.41}{0.41 + \delta} \right) \quad (4.80)$$

onde:

$$\delta = - \frac{v^2}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (4.81)$$

$$f_c = v_c - (v_c^{\text{eos}} + t) \quad (4.82)$$

e t continua sendo dado por (4.78).

Chou e Prausnitz fazem uma proposta similar à de Mathias et al.:

$$v^{\text{exp}} = v^{\text{eos}} + t - \delta_c \left(\frac{0.35}{0.35 + d} \right) \quad (4.83)$$

onde:

$$d = \frac{1}{RT_c} \left(\frac{\partial P^{\text{eos}}}{\partial \rho} \right)_T \quad (4.84)$$

$$\delta_c = \frac{RT_c}{P_c} (z_c^{\text{eos}} - z_c) \quad (4.85)$$

Uma forma dependente da temperatura proposta por Magoulas e Tassios para usar com a equação de Peng-Robinson é:

$$t = t_0 + (t_c - t_0) \exp(\beta|1 - T_r|) \quad (4.86)$$

onde

$$t_0 = \frac{RT_c}{P_c} \left(-0.014471 + 0.06749\omega - 0.084852\omega^2 + 0.067298\omega^3 - 0.017366\omega^4 \right) \quad (4.87)$$

$$t_c = \frac{RT_c}{P_c} (0.3074 - z_c) \quad (4.88)$$

$$\beta = -10.2447 - 28.6312\omega \quad (4.89)$$

Uma variação do modelo proposto por Magoulas e Tassios foi recentemente aplicada à equação de estado de Soave-Redlich-Kwong [Aznar et al., 1996]:

$$t = t_0 + t_1 \exp(t_2 |1 - T_r|) \quad (4.90)$$

Nesta abordagem, os parâmetros t_0 , t_1 e t_2 são constantes ajustáveis, e são estimados por regressão usando dados experimentais de volume líquido saturado. Com esta equação conseguiu-se reduzir erros de previsão de pressão de vapor de algo em torno de 100% até valores inferiores a 4.5% para um conjunto de 200 substâncias.

Extensão a Misturas: Regras de Mistura:

Até aqui, tem-se apresentado as equações de estado cúbicas aplicadas a cálculos de propriedades de substâncias puras. Ao estender este cálculo a misturas binárias ou multicomponentes, as expressões dadas para o coeficiente de fugacidade dependerão, em última instancia, das formas das derivadas dos termos contendo os parâmetros a , b e subsequentes, em relação à composição. Os coeficientes de fugacidade de um componente em solução pelas equações de estado de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, eqns. (4.47), (4.50), (4.54) e (4.70) não serão deduzidos de forma completa; as expressões finais se escrevem da seguinte forma:

$$\text{VdW:} \quad \ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) - \frac{a}{RTv} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 \right] \quad (4.91)$$

$$\text{RK:} \quad \ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{B\sqrt{T}} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} + 1 \right] \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) \quad (4.92)$$

$$\text{SRK:} \quad \ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{B} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} + 1 \right] \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) \quad (4.93)$$

$$\text{PR:} \quad \ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} + 1 \right] \ln \left(\frac{z + (1 - \sqrt{2})B}{z + (1 + \sqrt{2})B} \right) \quad (4.94)$$

Agora, os parâmetros a e b são parâmetros da mistura binária ou multicomponente, enquanto \bar{a}_i e \bar{b}_i são quantidades molares parciais, definidas por:

$$\bar{a}_i = \left(\frac{\partial na}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.95)$$

$$\bar{b}_i = \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.96)$$

Tanto os parâmetros da mistura a e b quanto as derivadas parciais \bar{a}_i e \bar{b}_i dependerão da regra de mistura escolhida.

Regras de mistura são equações que expressam a dependência dos parâmetros da equação de estado com a composição, e basicamente podem ser divididas em três grandes grupos: regras clássicas e derivações, regras com g^E e regras dependentes da densidade, sendo que as duas últimas baseiam-se no conceito da composição local.

a) Regras de Mistura Clássicas:

Regras de mistura clássicas, como as regras tipo um-fluido de Van der Waals, por exemplo, propõem que as propriedades da mistura sejam as propriedades de um fluido hipotético à mesma temperatura e pressão da mistura, mas com as suas constantes características convenientemente ponderadas em relação à composição. Em princípio, toda regra clássica expressa qualquer parâmetro da mistura q como:

$$q = \sum \sum x_i x_j q_{ij} \quad (4.97)$$

onde q_{ii} é a constante da equação para o componente i puro, enquanto q_{ij} é um parâmetro cruzado para o par de componentes i e j , determinado por alguma regra de combinação, que pode ou não conter parâmetros binários ajustáveis. Este tipo de regra de mistura, chamada também de regra quadrática, baseia-se em resultados da termodinâmica estatística, mais precisamente na teoria das funções de distribuição radial. No entanto, frequentemente esta forma quadrática é usada apenas para o parâmetro a da equação de estado, usando-se uma forma linear para o parâmetro b e subsequentes. A regra clássica fica então:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (4.98)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (4.99)$$

com o parâmetro cruzado a_{ij} dado por uma regra de combinação:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.100)$$

que contém um parâmetro binário ajustável k_{ij} , característico para cada par de substâncias i - j . Com estas regras de mistura, as derivadas parciais estão dadas por:

$$\bar{a}_i = \left(\frac{\partial na}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = 2 \sum_j y_j a_{ij} - a \quad (4.101)$$

$$\bar{b}_i = \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = b_i \quad (4.102)$$

Substituindo estas expressões nas equações para o coeficiente de fugacidade das várias equações de estado, (4.91)-(4.94), estas ficam completamente determinadas.

Em geral, este tipo de regras de mistura é aplicável apenas a misturas não-polares ou fracamente polares. Muitas modificações têm sido propostas, mas a maioria limita-se a modificar a regra de combinação, (4.100), seja adicionando novos parâmetros binários, seja aumentando a complexidade da expressão. Um exemplo deste último tipo é a regra TBCC (Twu et al., 1991), que mantém as equações (4.98) e (4.99), mas modifica (4.100) para:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij}}{T} \right) + \sum_i x_i \frac{\left[\sum_j H_{ij}^{1/3} S_{ij}^{1/3} (a_i a_j)^{1/6} x_j \right]}{\sum_j S_{ij} x_j} \quad (4.103)$$

onde:

$$H_{ij} = \frac{k_{ji} - k_{ij}}{T}$$

$$S_{ij} = \exp(-\beta_{ij} H_{ij})$$

Esta regra contém quatro parâmetros binários ajustáveis k_{ij} , k_{ji} , b_{ij} e b_{ji} , que são específicos para cada par de substâncias. A regra TBCC reduz-se à regra clássica fazendo $k_{ij} = k_{ji}$ e fazendo $b_{ij} = b_{ji} = 0$. Observemos que agora aparece uma dependência com a temperatura na equação (4.103); com esta modificação, a regra fornece não apenas uma expressão para o parâmetros cruzado, mas também uma estimativa da sua variação com a temperatura. Isto é de grande importância em cálculos isobáricos, onde a temperatura varia ao longo do intervalo de composição.

Observemos então como a expressão para o coeficiente de fugacidade fica diferente, dependendo da regra de mistura utilizada. Se consideramos a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, usando a regra clássica com a regra TBCC:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln \left(z - \frac{b_i P}{RT} \right) + \frac{a_i \alpha(T)}{b_i RT} \left[\frac{b_i}{b} - \frac{1}{a} \left(\sum_j x_j (a_{ij}^0 + a_{ji}^0) + \epsilon_i \right) \right] \ln \left(1 + \frac{b_i P}{zRT} \right) \quad (4.104)$$

onde:

$$a_{ij}^0 = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij}}{T} \right)$$

e ϵ_i é um termo dependente da composição:

$$\epsilon_i = \frac{\left[\sum_j H_{ij}^{1/3} S_{ij}^{1/3} (a_i a_j)^{1/6} x_j \right]^3}{\sum_j S_{ij} x_j} + 3 \sum_j x_j \frac{\left[\sum_k H_{jk}^{1/3} S_{jk}^{1/3} (a_j a_k)^{1/6} x_k \right]^2 \left[H_{ji}^{1/3} S_{ji}^{1/3} (a_j a_i)^{1/6} \right]}{\sum_k S_{jk} x_k} - \sum_j x_j \frac{\left[\sum_k H_{jk}^{1/3} S_{jk}^{1/3} (a_j a_k)^{1/6} x_k \right]}{\sum_k S_{jk} x_k} \left[1 + \frac{S_{ij}}{\sum_k S_{jk} x_k} \right]$$

b) Regras de Mistura com g^E :

Um tipo diferente de regras de mistura é obtido usando modelos de g^E , baseados no conceito da composição local. Estas regras aparecem quando a energia livre de Gibbs em excesso determinada pela equação de estado é igualada com uma expressão independente para o cálculo de g^E . A relação entre g^E e regras de mistura não é óbvia, de modo que faremos um rápido desenvolvimento.

Se uma equação de estado, qualquer uma, é capaz de descrever uma mistura e os seus componentes no mesmo estado físico a uma dada temperatura e pressão, g^E pode ser calculada por:

$$g^E = RT \left(\ln \phi - \sum_i x_i \ln \phi_i \right) \quad (4.105)$$

Vidal, em 1978, encontrou o limite na pressão infinita para g^E , usando como suposição principal a idéia de que um modelo de g^E a baixas pressões poderia descrever a mesma quantidade no limite da pressão infinita. Quando $P \rightarrow \infty$, o volume molar $v \rightarrow 0$, e o termo repulsivo da equação de estado desaparece. Daqui, unicamente com o termo atrativo, (4.105) vira:

$$g_\infty^E = \left(\sum_i \frac{a_i x_i}{b_i} - \frac{a}{b} \right) \Omega \quad (4.106)$$

onde Ω é uma constante característica da equação de estado. Pode-se ver que g_∞^E é proporcional ao parâmetro de energia a/b , de modo que o valor da energia livre de Gibbs em excesso depende da escolha da regra de mistura. Por exemplo, se consideramos a regra clássica, eqns. (4.98)-(4.99) para um sistema binário, (4.106) se reduz a:

$$g_\infty^E = \Omega b \chi_1 \chi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2k_{12} \delta_1 \delta_2 \quad (4.107)$$

onde os c_i são as frações de volume à pressão infinita:

$$\chi_i = \frac{x_i b_i}{b} \quad (4.108)$$

e os d_i são parâmetros de solubilidade:

$$\delta_i = \sqrt{\frac{a_i / b_i}{b}} \quad (4.109)$$

A estrutura de (4.107) é basicamente a de uma equação para soluções regulares, o que explica a limitação básica das regras clássicas quadráticas: elas são aplicáveis apenas àquelas misturas cujas propriedades de excesso podem ser aproximadas pela teoria de soluções regulares. Isto pode ser uma boa suposição para misturas de hidrocarbonetos, mas não pode ser usada com componentes polares ou com tendência à associação.

Mas o realmente importante da equação (4.106) é que ela fornece, sendo rescrita, uma regra de mistura nova para o parâmetro a:

$$a = b \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_\infty^E}{\Omega} \right] \quad (4.110)$$

Qualquer equação para o cálculo da energia livre de Gibbs em excesso pode então ser incorporada na regra de mistura: Van Laar, Margules, Wilson, NRTL, etc. Devemos notar, no entanto, que, embora a energia livre de Gibbs em excesso de um líquido sob as pressões finita e infinita são similares, não são idênticas. Por tanto, os parâmetros da expressão de g_∞^E na regra de mistura não são os mesmos parâmetros da expressão de g_∞^E para o cálculo do coeficiente de atividade. Estes últimos são determinados de dados de coeficiente de atividade a baixas pressões, e os primeiros devem ser determinados por correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor com a equação de estado escolhida.

Huron e Vidal usaram (4.110) com um modelo NRTL modificado:

$$g_\infty^E = \sum_i \frac{\sum_j x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (4.111)$$

com

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii} \quad (4.112)$$

$$G_{ji} = b_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right) \quad (4.113)$$

Com esta formulação, a regra de mistura para a, eqn. (4.110), fica sendo:

$$a = b \sum_i x_i \left[\frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Omega} \frac{\sum_j x_j C_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right] \quad (4.114)$$

que é conhecida como regra de mistura de Huron-Vidal para o parâmetro a , mantendo a forma clássica linear para o parâmetro b .

Para poder utilizar os parâmetros existentes dos modelos de g^E , a expressão para g^E a partir da equação de estado deve ser calculada em condições de pressão baixa. Mollerup conseguiu derivar o limite de pressão zero em 1986:

$$\left(\frac{a}{bRT} \right) = \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right) - \frac{1}{\Omega} \frac{g^E}{RT} \quad (4.115)$$

ou, definindo o parâmetro adimensional de energia $J = a/bRT$:

$$\vartheta = \sum_i x_i \vartheta_i - \frac{1}{\Omega} \frac{g^E}{RT} \quad (4.116)$$

Michelsen apresentou uma regra de mistura implícita usando (4.114):

$$q(\vartheta) = \sum_i x_i q(\vartheta_i) + \frac{g^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \quad (4.117)$$

onde o carácter implícito está na função $q(J)$. Esta função pode ser dada por:

$$q(\vartheta) = -1 - \ln(u - 1) - \vartheta \ln \frac{u + 1}{u} \quad (4.118)$$

$$u = \frac{1}{2} \left(\vartheta - 1 - \sqrt{\vartheta^2 - 6\vartheta + 1} \right) \quad (4.119)$$

A equação (4.117) não pode ser usada para a avaliação do parâmetro a (ou do parâmetro J) sob todas as condições, devido a que a função $q(J)$ é definida apenas no intervalo $\vartheta > 3 + 2\sqrt{2}$. No entanto, uma extrapolação pode ser feita, usando uma aproximação adequada. Michelsen propôs uma aproximação linear:

$$q(\vartheta) = q_0 + q_1 \vartheta \quad (4.120)$$

que, quando substituída em (4.117), origina:

$$\vartheta = \sum_i x_i \vartheta_i + \frac{1}{q_1} \left[\frac{g^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right] \quad (4.121)$$

Esta regra de mistura é extremamente parecida com a regra de Huron-Vidal, eqn. (4.114), e é conhecida como regra de mistura de Huron-Vidal modificada de 1º grau (MHV1). Posteriormente, Dahl e Michelsen propuseram uma aproximação quadrática:

$$q(\vartheta) = q_0 + q_1\vartheta + q_2\vartheta^2 \quad (4.122)$$

que, quando substituída em (4.117), origina:

$$q_1 \left(\vartheta - \sum_i x_i \vartheta_i \right) + q_2 \left(\vartheta^2 - \sum_i x_i \vartheta_i^2 \right) = \frac{g^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \quad (4.123)$$

que é chamada de regra de mistura de Huron-Vidal modificada de 2º grau (MHV2). As constantes q_1 e q_2 são calculadas por regressão, e os valores obtidos e recomendados por Dahl e Michelsen são: $q_1 = -0.4780$ e $q_2 = -0.0047$. O parâmetro b continua sendo dado pela regra linear, eqn. (4.99).

Com a regra de mistura MHV2 e a equação de estado SRK, o coeficiente de fugacidade é dado por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \left(\frac{RT}{P(v-b)} \right) + \left(\frac{1}{v-b} - \frac{\vartheta}{v+b} \right) b_i - \ln \left(\frac{v+b}{b} \right) \left(\frac{\partial n \vartheta}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} \quad (4.124)$$

com a derivada parcial do parâmetro adimensional de energia dada por:

$$\left(\frac{\partial n \vartheta}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} = \left(\frac{1}{q_1 + 2\vartheta q_2} \right) \left(q_1 \vartheta_i + q_2 (\vartheta^2 - \vartheta_i^2) + \ln \gamma_i + \ln \frac{b}{b_i} + \frac{b_i}{b} - 1 \right) \quad (4.125)$$

onde $\ln \gamma_i$ pode ser dado por qualquer modelo de g_E na temperatura e composição da mistura.

Este modelo não contém parâmetros ajustáveis, toda vez que os parâmetros já conhecidos para o modelo de g^E a baixas pressões podem ser incorporados diretamente na regra de mistura. Porém, se esses parâmetros são reestimados especialmente para o modelo EOS + g^E , os resultados podem ser consideravelmente melhorados. A regra de mistura MHV2 tem sido usada por Dahl e colaboradores, junto com a equação de estado de Peng-Robinson e o modelo UNIFAC para o coeficiente de atividade, para cálculos de equilíbrio líquido vapor em sistemas variados, incluindo sistemas simples de hidrocarbonetos não-polares e sistemas complexos incluindo eletrólitos. A mesma regra tem sido usada em trabalhos recentes (Aznar et al., 1992) com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e o modelo de Wilson para o coeficiente de atividade, para predizer o equilíbrio líquido vapor de sistemas binários com hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e clorados, e também para sistemas ternários contendo eletrólitos.

c) Regras de Mistura Dependentes da Densidade - Composição Local (DDLCLC):

Tanto as regras clássicas com a dependência quadrática da composição, quanto as regras com g^E baseadas na composição local, apresentam algumas deficiências. Em uma equação de estado cúbica do tipo Van der Waals, quer dizer, um termo atrativo e um termo repulsivo, e duas ou mais constantes características, a regra de mistura clássica quadrática deve ser válida no limite de baixa

densidade, para cumprir com a dependência quadrática do segundo coeficiente do virial com a composição. Este resultado, no entanto, não é válido para altas densidades, próximas à densidade do líquido. Mais ainda, a evidência experimental mostra que, no limite de alta densidade, a regra clássica quadrática não consegue reproduzir o comportamento de misturas polares ou com associação.

Por outro lado, as regras com g^E propostas por Huron e Vidal e outros, usam formas não quadráticas baseadas na composição local e nos modelos de coeficiente de atividade da fase líquida; por tanto, proporcionam bons resultados à altas densidades, mas falham a baixas densidades, já que entram em conflito com o requerimento teórico da dependência quadrática do segundo coeficiente do virial com a composição. No caso de cálculos de equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas ou moderadas, o erro não é significativo, já que nessas condições, toda a não-idealidade ocorre na fase líquida. No entanto, o erro teórico existe, e tem implicações teóricas sobre o significado físico das constantes da equação de estado para a mistura. Por exemplo, não é possível utilizar parâmetros binários de interação k_{ij} obtidos a partir de dados do segundo coeficiente do virial, se a regra de mistura com g^E , obtida a partir de dados da fase líquida, falha a baixas densidades.

Já que a teoria requer uma regra de mistura que seja válida em ambos os limites de alta e baixa densidades, uma regra de mistura dependente da densidade é necessária. Esta regra deve satisfazer os requerimentos da dependência quadrática do segundo coeficiente do virial com a composição, a baixas densidades, e, ao mesmo tempo, deve apresentar resultados semelhantes aos obtidos com regras com g^E a altas densidades.

Antes de descrever as regras de mistura dependentes da densidade, é útil analisar os aspectos físicos envolvidos. A baixas densidades, as moléculas estão relativamente livres, no sentido que elas não interferem seriamente com o movimento, posição e orientação uma da outra. Portanto, a baixas densidades, a distribuição das moléculas no espaço é essencialmente randômica, quer dizer, uma molécula em particular não tem nenhuma preferência na escolha de um par numa colisão entre dois partículas. Esta colisão é ditada primeiramente pela disponibilidade (ou seja, pela composição) e não pelas forças intermoleculares. Então, podemos dizer que, a baixas densidades, existe um estado caracterizado pela randomicidade.

No entanto, a altas densidades, o movimento, a posição e a orientação de uma molécula dada são fortemente afetadas pela proximidade de outras moléculas, isto é, pelas forças intermoleculares. Numa mistura, existem vários tipos de moléculas diferentes, que exercem forças diferentes sobre as suas vizinhas, e, portanto, uma molécula dada pode preferir ser rodeada por moléculas de um tipo, e não de outro. Esta preferência é caracterizada pela não-randomicidade, e é um dos conceitos da composição local, onde a composição num ponto determinado é diferente da composição global da mistura.

A tarefa das regras de mistura dependentes da composição é descrever, numa forma continua, como a estrutura da mistura muda, da randomicidade existente a baixas densidades até a não-randomicidade existente a altas densidades. Estas regras foram propostas por primeira vez no início da década de '80 por Mollerup e por Whiting e Prausnitz. Mollerup derivou uma regra de mistura para o parâmetro a :

$$a = \sum_i x_i q_i \frac{\sum_j x_j \frac{a_{ji}}{q_{ji}} E_{ji}}{\sum_j x_j E_{ji}} \quad (4.126)$$

onde os termos q_i e q_{ij} são as frações de área superficial, calculados da mesma maneira que, por exemplo, no modelo UNIQUAC de coeficiente de atividade. O termo E_{ji} é definido como um termo energético, que depende da equação de estado escolhida. Por exemplo, se a equação de estado de Peng-Robinson é usada, E_{ji} toma a forma:

$$E_{ji} = \exp \left\{ \frac{a_{ji}}{q_{ji} bRT \sqrt{2}} \ln \left(\frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \right) \right\} \quad (4.127)$$

No entanto, se a equação de Redlich-Kwong é usada:

$$E_{ji} = \exp \left\{ \frac{a_{ji}}{q_{ji} bRT} \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \right\} \quad (4.128)$$

Nas equações acima, a_{ij} é dado pela regra de combinação tradicional, eqn. (4.100).

Mathias e Copeman desenvolveram um modelo DDLC específico para a equação de estado de Peng-Robinson, mas, admitindo que o modelo era muito complicado, desenvolveram também uma versão simplificada:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) - \frac{1}{bRT 2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{z + b(1 - \sqrt{2})}{z + b(1 + \sqrt{2})} \right) \sum_i x_i a_i^2 \left(\sum_j x_j d_{ij}^2 - \left(\sum_j x_j d_{ji} \right)^2 \right) \quad (4.129)$$

Os parâmetros d_{ij} e d_{ji} representam a correção pelo composição local, e incluem os q_i da fração de volume do modelo de Mollerup. Os parâmetros do componente puro k_{ii} e d_{ii} são iguais a zero. Esta regra de mistura, junto com a equação de estado de Peng-Robinson, origina a seguinte forma para o coeficiente de fugacidade:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i &= \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left(z - \frac{bP}{RT} \right) \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}bRT} \left[S_0 - \frac{b_i a^0}{2b} - \frac{b_i a^1}{b^2} + \frac{S_2 + 2S_1}{b} \right] \ln \left(\frac{z + \frac{bP}{RT} (1 - \sqrt{2})}{z + \frac{bP}{RT} (1 + \sqrt{2})} \right) \\ &+ \frac{1}{b^2 RT} \left[\frac{b_i a^1}{b} - (S_2 + 2S_1) \right] \ln \frac{v^2}{\xi} \end{aligned} \quad (4.130)$$

onde:

$$a^0 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.131)$$

$$a^1 = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(x_i \frac{c_{ij}}{RT} + x_j \frac{c_{ji}}{RT} \right) \quad (4.132)$$

$$S_0 = \sum_j x_j a_{ij} \quad (4.133)$$

$$S_1 = x_i \sum_j x_j \frac{c_{ij}}{RT} \quad (4.134)$$

$$S_2 = \sum_j x_j^2 \frac{c_{ji}}{RT} \quad (4.135)$$

$$\xi = v^2 + 2bv - b^2 \quad (4.136)$$

Este modelo foi aplicado com bons resultados para cálculos de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido em sistemas binários do tipo hidrocarboneto-água e butanol-água.

Luedecke e Prausnitz propuseram um modelo similar, embora mais simples, para ser usado com a equação de Van der Waals:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) + \frac{1}{vRT} \sum_i \sum_j x_i x_j (x_i c_{ij} + x_j c_{ji}) \quad (4.137)$$

e obtiveram bons resultados para cálculos de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor para sistemas binários contendo água, hidrocarbonetos, fenol, piridina e metanol. No entanto, a equação não conseguiu prever o comportamento de sistemas ternários. Com este objetivo, Panagiotopoulos e Reid modificaram o modelo de Luedecke e Prausnitz:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) + \frac{b}{vRT} \sum_i \sum_j x_i x_j (x_i c_{ij} + x_j c_{ji}) \quad (4.138)$$

adicionando o parâmetro b no termo da composição local. Para esta regra de mistura, usada em conjunto com a equação de estado de Peng-Robinson, o coeficiente de fugacidade toma a forma:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln \left(z - \frac{bP}{RT} \right) \\ & + \frac{1}{2\sqrt{2}bRT} \left[2S_0 - \frac{b_i a^0}{b} - a^1 \left(1 + \frac{b_i}{b} \right) + 2(S_2 + 2S_1) \right] \ln \left(\frac{z + \frac{bP}{RT} (1 - \sqrt{2})}{z + \frac{bP}{RT} (1 + \sqrt{2})} \right) \\ & + \frac{1}{bRT} \left[\frac{a^1}{2} \left(1 + \frac{b_i}{b} \right) - (S_2 + 2S_1) \right] \ln \frac{v^2}{\xi} \end{aligned} \quad (4.139)$$

onde as definições de S_0 , S_1 , etc, continuam sendo dadas por (4.133)-(4.136).

Este modelo conseguiu prever o equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário CO₂-butanol-água, na faixa de temperaturas entre 313-333 K e na faixa de pressões entre 2-15 MPa.

Recentemente, um novo tipo de regra de mistura foi proposto, com o objetivo de juntar a boa performance e fácil implementação das regras com g^E e a dependência teórica do segundo coeficiente do virial com a composição das regras dependentes da densidade e composição local: são as regras com a^E , energia livre de Helmholtz em excesso. Se a equação de estado é expandida como uma série virial, a relação entre o segundo coeficiente do virial e os parâmetros da equação de estado é:

$$B_i = b_i - \frac{a_i}{RT} \quad (4.140)$$

Já que a dependência teórica do segundo coeficiente do virial com a composição deve ser quadrática:

$$B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (4.141)$$

podemos escrever:

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (4.142)$$

onde o termo $[b-a/RT]_{ij}$ é um segundo coeficiente do virial cruzado, independente da composição, que pode ser dado por:

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (4.143)$$

Recentemente, Wong e Sandler demonstraram que é possível satisfazer a condição do segundo coeficiente do virial fazendo a equação de estado prever a mesma energia livre de Helmholtz em excesso a pressão infinita, a_∞^E , que aquela obtida através de um modelo de coeficiente de atividade. As energias livres de Gibbs e de Helmholtz estão relacionadas por:

$$g^E(T, P, x) = a^E(T, P, x) + Pv^E(T, P, x) \quad (4.144)$$

mas o termo do volume de excesso, especialmente longe do ponto crítico, é tão pequeno que pode ser desprezado; assim, a baixas pressões, uma excelente aproximação pode ser dada por:

$$g^E(T, P_{\text{baixa}}, x) = a^E(T, P_{\text{baixa}}, x) \quad (4.145)$$

Wong e Sandler demonstraram em 1992 que a^E é essencialmente independente da pressão, enquanto g^E é muito mais dependente da mesma; deste modo, (4.145) pode ser escrita:

$$g^E(T, P_{baixa}, x) = a^E(T, P_{baixa}, x) = a^E(T, P_{alta}, x) \quad (4.146)$$

A equação (4.146) fornece um dado importantíssimo: a energia livre de Helmholtz em excesso, tanto a altas como a baixas pressões, é essencialmente idêntica à energia livre de Gibbs em excesso, dada por um modelo à pressões baixas. Este fato justifica o uso, para a^E a pressão infinita, da mesma forma funcional usada para g^E a pressões baixas. Já que g^E é função da pressão, segue-se que g^E a baixas pressões não é igual à g^E a altas pressões. Isto explica também as limitações intrínsecas das regras com g^E : estas tentam evitar a diferença entre as duas quantidades fazendo $v^E = 0$ na pressão infinita, mas isto resulta na violação da restrição da dependência quadrática do segundo coeficiente do virial com a composição, e não consegue remover a dependência com a pressão de g^E . Também fica explicado por que os parâmetros estimados para modelos de coeficiente de atividade a baixas pressões não podem ser usados em regras com g^E a altas pressões. No entanto, quando a^E é usada no lugar de g^E , os parâmetros podem ser usados, já que a^E mostrou ser essencialmente independente da pressão.

Desta forma, se a^E na pressão infinita obtida de uma equação de estado é igualada com a^E obtida de um modelo de coeficiente de atividade, a expressão resultante é:

$$a_\infty^E = -\frac{a}{b} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \quad (4.147)$$

que é completamente análoga à expressão deduzida por Vidal, eqn. (4.106). Os parâmetros da mistura a e b ficam completamente determinados pelas equações (4.143) e (4.147), originando a regra de mistura de Wong-Sandler:

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \frac{a_\infty^E}{RT} - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right)} \quad (4.148)$$

$$a = b \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{a_\infty^E}{\Omega} \right] \quad (4.149)$$

onde Ω é uma constante característica da equação de estado utilizada; para a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, por exemplo, $\Omega = \ln 2$.

Com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e a regra de mistura de Wong-Sandler, o coeficiente de fugacidade toma a forma:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln \left(\frac{P(v-b)}{RT} \right) + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial n_T b}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} (z-1) \\ + \frac{a}{bRT} \left[\frac{1}{a} \left(\frac{1}{n_T} \frac{\partial^2 n_T a}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{1}{b} \left(\frac{\partial n_T b}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \right] \ln \frac{v}{v+b} \quad (4.150)$$

onde as derivadas envolvendo as constantes da equação de estado a e b são:

$$\left(\frac{\partial n_T b}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \frac{1}{1-D} \left(\frac{1}{n_T} \frac{\partial n_T^2 Q}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{Q}{(1-D)^2} \left(1 - \left(\frac{\partial n D}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \right) \quad (4.151)$$

$$\frac{1}{n} \frac{\partial^2 n_T a}{\partial n_i^2} = \left[D \frac{\partial n_T b}{\partial n_i} + b \frac{\partial n_T D}{\partial n_i} \right]_{RT} \quad (4.152)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (4.153)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{a_\infty^E}{RT \ln 2} \quad (4.154)$$

$$\frac{\partial n_T D}{\partial n_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \ln \gamma_i \quad (4.155)$$

$$\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} = 2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (4.156)$$

Um fato único na regra de mistura de Wong-Sandler é que, embora seja independente da densidade, converge aos resultados obtidos com regras com g^E a altas densidades, e aos resultados obtidos com regras clássicas a baixas densidades, respeitando a dependência quadrática com a composição do segundo coeficiente do virial. Além disso, não há necessidade de reestimar os parâmetros existentes do modelo de coeficiente de atividade utilizado para o cálculo de a^E , já que esta quantidade é independente da pressão.

Esta regra tem sido usada por Wong e Sandler para prever o equilíbrio líquido-vapor de sistemas complexos tais como benzeno-água, ciclohexano-água, benzeno-etanol, e outras misturas contendo componentes polares. O modelo foi usado com uma equação de estado de Peng-Robinson modificada por Stryjek e Vera, usando o modelo NRTL para o cálculo de a^E . O modelo forneceu previsões acuradas a temperaturas de até 200°C maiores e pressões de até 200 bar maiores que as usadas para determinar os parâmetros originais.

Problemas:

1) Deduza a seguinte expressão iterativa para o cálculo da pressão de vapor de um componente puro pela equação de Soave-Redlich-Kwong (ver no exercício 2), a partir da condição de equilíbrio $\phi_i^V = \phi_i^L$ onde z^L e z^V são as raízes da equação cúbica para cada ponto experimental.

$$P^i = \frac{P^{i-1}}{z^L - z^V} \left[\ln \left(\frac{z^L - B}{z^V - B} \right) + \frac{A}{B} \ln \left(\frac{z^V (z^L + B)}{z^L (z^V + B)} \right) \right]$$

2) Dados experimentais de pressão de vapor do isopentano aparecem na tabela abaixo:

T, K	P^{sat} , atm	Algumas propriedades do isopentano são:
300	0.9653	
320	1.8434	$P_c = 33.40 \text{ atm}$
340	3.2340	$T_c = 460.4 \text{ K}$
360	5.3005	$m = 0.69452$
380	8.2234	$n = 0.06852$
400	12.2037	$\Gamma = 0.93572$

Use a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (Redlich e Kwong, 1949; Soave, 1972):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v(v+b)}$$

$$a_c = 0.42748023354 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.086640349965 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$A = \frac{a_c \alpha(T) P}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad z = \frac{Pv}{RT}$$

$$\ln \phi_i = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{z+B}{z} \right) \quad z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0$$

com a dependência com a temperatura do termo atractivo $a(T)$ dada pela equação de Almeida et al. (1991):

$$\alpha(T) = \exp \left[m(1 - T_r) |1 - T_r|^{\Gamma-1} + n(T_r^{-1} - 1) \right]$$

para reproduzir os dados experimentais. Use a expressão iterativa deduzida no exercício anterior. Avalie a predição dos dados mediante os gráficos da sua preferência, justificando cada passo. Atenção: não confundir B, um agrupamento das constantes da equação de estado, com o segundo coeficiente do virial. Infelizmente, as duas quantidades têm o mesmo símbolo!

3) A equação virial em volume é:

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad \text{onde } B \equiv \left(\frac{\partial z}{\partial \rho} \right)_T \Big|_{\rho=0}$$

Da definição do segundo coeficiente do virial B acima, obtenha uma expressão para o segundo coeficiente do virial a partir da equação de estado de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}$$

4) Deduza a expressão para o coeficiente de fugacidade do componente puro usando a equação de estado de Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

5) Use a equação (4.94), que define o coeficiente de fugacidade para o componente em solução pela equação de estado de Peng-Robinson e avalie as derivadas das regras de mistura clássicas:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

para obter uma equação final para o cálculo do coeficiente de atividade de um componente em solução.

6) Transforme a forma explícita da equação de Soave-Redlich-Kwong, mostrada no exercício 2, para a forma cúbica no fator de compressibilidade ou no volume molar.