

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Carlos Eduarddo Alves de Holanda

*Determinação dos Estados Ideais de Equações
Cúbicas de Estado*

Maceió - AL
2015

Carlos Eduarddo Alves de Holanda

*Determinação dos Estados Ideais de Equações
Cúbicas de Estado*

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de Alagoas, como
requisito para a obtenção do título de Engenheiro
Químico

Orientador: Dr. Wagner Roberto Pimentel

Maceió - AL

2015

Carlos Eduarddo Alves de Holanda

*Determinação dos Estados Ideais de Equações
Cúbicas de Estado*

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de Alagoas, como
requisito para a obtenção do título de Engenheiro
Químico

Aprovado em dezembro de 2015

Agradecimentos

Começo agradecendo ao Professor Dr. Claudio Dariva (Unit-SE), pelo incentivo inicial do trabalho e pela idéia de se estudar a equação cúbica em sua forma genérica. Agradeço ao grande mestre do universo (ou universos), pela saúde e oportunidade de poder estudar e levantar todos os dias em busca de conhecimento. Agradeço aos meus queridos pais, Odail e Gisélia, pelo suporte diário e total. Agradeço às minhas queridas irmãs, Allyne, Poulyne e Maria Eduarda e à minha pequena sobrinha Marina, pela alegria de suas presenças e confiança no meu estudo. Gostaria também de agradecer à minha ex-namorada Roberta Mayumi, pela paciência e suporte constante nos cinco anos de curso. Por fim, é com muito prazer que agradeço aos colegas diários, companheiros de sala e professores que passaram, de alguma forma, pela minha vida acadêmica na UFAL.

Resumo

Realização de um estudo algébrico da equação cúbica genérica de estado, para a obtenção de relações exatas entre pressão e temperatura onde um determinado fluido se comporta de forma ideal para o volume. Os pontos (T, P) obtidos por essas relações nesse trabalho, são chamados de *Estados Ideais*. A partir das expressões dos estados ideais obtidas a partir da equação genérica, obtem-se, em particular, os estados ideais para as equações cúbicas de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Baseado nos estados ideais dessas quatro equações, são apresentados critérios que podem auxiliar nos cálculos de obtenção do fator de compressibilidade. Por fim, houve uma comparação entre os estados ideais das quatro equações acima citadas e também houve uma comparação dos estados ideais dessas equações cúbicas com valores experimentais de algumas substâncias simples. A distribuição dos estados ideais das quatro equações no plano de temperatura e pressão apresentou a forma aproximada de uma curva quadrática com concavidade para baixo. Essa forma de distribuição se ajustou muito bem aos dados experimentais usados, sendo que as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong foram mais exatas na previsão dos estados ideais numa faixa mais ampla de temperatura.

Abstract

An algebraic treatment of the generic cubic equation of state, from where are obtained exact expressions relating pressure and temperature where a particular fluid has an ideal behavior in relation to volume according to a particular cubic equation of state. Points (T, P) obtained by these relations in this work, are called *Ideal States*. From the expressions of the ideal states obtained from the general equation, it was obtained, in particular, the ideal states of Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson. Based on the ideal states obtained for these four equations are shown some criteria in order to help in the calculations of the compressibility factor. Finally, there was a comparison among the ideal curves of the four above-mentioned equations and also a comparison of the ideal states of these cubic equations with experimental data of some simple substances. The distribution of the ideal states of these four equations in the temperature and pressure plane showed the approximate shape of a concave down quadratic curve. This kind of distribution adjusted very well to the experimental data used, and the Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong equations were the most precise in the prediction of the ideal states in a wide temperature range.

Sumário

Lista de Figuras	6
1 Introdução	7
1.1 Equações de Estado	7
1.2 Curvas Ideais	8
1.3 Tratamento Algébrico para a Determinação dos Estados Ideais	9
2 Objetivos	11
2.1 Objetivo Geral	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3 Revisão Bibliográfica	12
3.1 Equações Cúbicas de Estado	12
3.1.1 Equação Cúbica Genérica	12
3.1.2 Equação de Van der Waals	13
3.1.3 Equação de Redlich-Kwong	15
3.1.4 Equação de Soave-Redlich-Kwong	16
3.1.5 Equação de Peng-Robinson	16
3.2 Evolução das Equações de Estado Cúbicas até os dias atuais	17
3.3 Resolução de Equações de Estado Cúbicas	18
3.3.1 Método Algébrico de Resolução de Equações Cúbicas	19
4 Metodologias	22
5 Resultados	23

5.1	Equação Genérica Cúbica	23
5.2	Equação de Van der Waals (VW)	25
5.3	Equação de Redlich-Kwong (RK)	30
5.4	Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK)	34
5.5	Equação de Peng-Robinson (PR)	36
5.6	Comparação dos Estados Ideais das Equações de VW, RK, SRK e PR	38
5.7	Comparação dos Estados Ideais das Equações estudadas com Dados Experimentais	42
6	Conclusões	46
7	Apêndice	47
7.1	Código para geração de Estados Ideais no Matlab	47
8	Referências Bibliográficas	48

Lista de Figuras

Figura 1: Curva Ideal de Van der Waals para o Metano	26
Figura 2: Regiões para o fator de compressibilidade $Z < 1$ do Metano	27
Figura 3: Regiões para o fator de compressibilidade $Z > 1$ do Metano	28
Figura 4: Curva Ideal generalizada de Van der Waals	29
Figura 5: Curva Ideal de Redlich-Kwong para o Metano	31
Figura 6: Curva Ideal generalizada de Redlich-Kwong	32
Figura 7: Regiões para diferentes fatores de compressibilidade do Metano usando a equação de Redlich-Kwong	33
Figura 8: Curva Ideal de Soave-Redlich-Kwong para o Etano	35
Figura 9: Curva Ideal de Peng-Robinson para o Metano	37
Figura 10: Curvas Ideais generalizadas de Van der Waals e Redlich-Kwong	39
Figura 11: Curvas Ideais para o Metano	40
Figura 12: Curvas Ideais para o Benzeno	40
Figura 13: Curvas Ideais para o Dióxido de Carbono	41
Figura 14: Curvas Ideais para o Nitrogênio	41
Figura 15: Estados Ideais para o Nitrogênio	43
Figura 16: Estados Ideais para o Dióxido de Carbono	43
Figura 17: Estados Ideais para o Oxigênio	44
Figura 18: Estados Ideais para o Ar atmosférico.	44

1 Introdução

1.1 Equações de Estado

Uma Equação de Estado de uma substância pura é uma relação matemática que correlaciona pressão temperatura e volume específico para um sistema em equilíbrio termodinâmico. De uma maneira geral podemos expressar de forma genérica essa relação na forma da equação $f(P, V, T) = 0$, onde f é uma função conhecida. As equações de estado são também chamadas de relações PVT . Além do interesse que despertam por serem excelentes ferramentas de cálculo de outras propriedades termodinâmicas, as Equações de Estado são convenientes na elaboração de softwares e programas computacionais aplicados em um grande número de atividades de pesquisa e atividades tecnológicas. Para que sua utilização seja realizada com sucesso, as equações devem satisfazer certas condições e qualidades que são essenciais na sua escolha para uma aplicação particular. Entre as condições a serem satisfeitas, tem-se as definições do ponto crítico e do ponto triplo, condição de idealidade, condição de existência, condição de equilíbrio de fases, previsão de propriedades no estado ideal e condição de existência de ponto crítico. Entre as principais qualidades requeridas, pode-se citar: forma simples, utilização no caso de misturas, generalização e boa qualidade na representação e estimativa de dados experimentais (TERRON, 2009).

Os gases reais quando a baixas pressões podem tem suas propriedades aproximadas de forma segura pela simples equação do gás ideal, mas a depender das condições de temperatura e pressão essa aproximação apresenta erros significativos e não mais pode ser utilizada a equação dos gases ideais com razoável precisão. A equação ideal é escrita na forma:

$$PV = RT$$

com V sendo o volume molar. Nessa equação, R é a constante universal dos gases.

Na prática, a equação ideal apresenta restrições para sistemas que não podem ser considerados ideais e, principalmente, não satisfaz a condição de existência, prevendo volume nulo para pressões muito altas (tendendo para o infinito). Em outras palavras, a matéria

(massa) desapareceria a altas pressões, contrariando o princípio básico de conservação de massa. Com o intuito de eliminar essa e outras limitações, correções vem sendo testadas por pesquisadores e devido a isso, foram desenvolvidas várias equações de estado ao longo dos anos (TERRON, 2009).

Desde a metade do século IX, o desenvolvimento das equações de estado vem sendo objeto de pesquisas na área de Termodinâmica Química Aplicada e, conseqüentemente, há um grande número de equações na literatura. Um dos tipos mais importantes de equações de estado são as derivadas da equação de Van der Waals, equações de estado da família de Van der Waals ou mesmo equações de estado cúbicas, como são mais conhecidas. Essas equações recebem este nome, por justamente possuírem sua forma algébrica equivalente a uma equação polinomial de terceiro grau para o volume. Devido a sua forma simples e generalidade, existe uma enorme quantidade de equações cúbicas na literatura comum, sendo que entre as mais utilizadas na Engenharia Química estão as equações de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson (TERRON, 2009).

1.2 Curvas Ideais

Curvas ideais são uma das ferramentas mais importantes para se realizar testes de desempenho de equações de estado. Estas curvas são definidas como sendo curvas encontradas quando impomos o fator de compressibilidade $Z = 1$ ou quando consideramos que as primeiras derivadas do fator de compressibilidade são nulas. Estas curvas são geralmente plotadas usando valores de pressão, temperatura e ou densidade. A linha de Zeno, a curva de Boyle e a curva inversa de Joule-Thomson são umas das mais conhecidas e importantes curvas ideais (CHECK, GHANBARI, 2012).

O contorno no plano temperatura-densidade onde o fator de compressibilidade é exatamente o mesmo de um gás ideal é chamado de linha de Zeno. Dados experimentais tem mostrado que este contorno é realmente linear mesmo em regiões de densidade alta (CHECK, GHANBARI, 2012).

Uma outra curva ideal é a curva de Boyle que também pode ser usada para avaliar equações de estado. Uma vez que não existem dados experimentais para esta curva, outras curvas podem ser usadas como parâmetro de comparação. Esta curva ideal é obtida

impondo que a derivada do fator de compressibilidade em relação ao volume mantendo a temperatura constante, seja zero (CHECK, GHANBARI, 2012).

Uma outra curva ideal, talvez a mais utilizada é a curva inversa de Joule-Thomson que é obtida quando a derivada do fator de compressibilidade com respeito à temperatura e com pressão mantida constante é zero (CHECK, GHANBARI, 2012).

Na seção seguinte, será apresentado um método pra encontrar uma curva ideal, no plano temperatura-pressão, que pode ser vista como um caso particular mais importante da inversa de Joule-Thomson. Como será mostrado, esta curva ideal, é o caso particular de uma curva de Joule-Thompson quando há o fator de compressibilidade fixo igual um. Esta nova abordagem de curva ideal será o centro deste trabalho onde serão apresentadas suas expressões analíticas exatas e ditribuições no plano de temperatura-pressão aplicadas à algumas equações cúbicas de estado.

1.3 Tratamento Algébrico para a Determinação dos Estados Ideais

Seja $f(V, T, P) = 0$ uma equação de estado cúbica qualquer com o volume V , temperatura T e pressão P . Considerando Z como fator de compressibilidade, $U = \frac{RT}{P}$ como o volume ideal, pode-se escrever por definição que $V = Z.U$ e então tem-se a relação implícita $f(Z.U, P, T) = 0$. Uma vez que $U = U(T, P)$ pode-se escrever $f(Z.U, P, T) = g(Z, P, T) = 0$ para alguma função g , dependente de f . Através dessa relação implícita é possível, utilizando uma fórmula resolvente de equações cúbicas ou quadráticas, encontrar relações explícitas envolvendo P, T e Z . E Fixando um valor para Z , pode-se encontrar expressões exatas onde P é função de T .

Uma vez que pode-se escolher o valor para o fator de compressibilidade, é possível estudar relações entre P e T onde $Z = 1$, ou seja, quando o volume ideal é uma solução da equação cúbica de estado. Portanto, aplicando $Z = 1$ na equação $g(Z, P, T) = 0$ encontra-se uma relação exata $P = P(T)$. Esta relação revela pontos (T, P) onde o fluido se comporta de forma ideal, quando se usa uma determinada equação de estado, que

nesse caso é definida pela função g . Ou seja, mesmo considerando todos os parâmetros e condições de não idealidade requerida pela equação cúbica em particular, existem pontos (T, P) onde o fluido se comporta como um gás ideal. Neste trabalho, os pontos (T, P) , que satisfazem $Z = 1$ para uma dada equação de estado, são chamados de *Estados Ideais* ou seja, fazem parte do contorno da curva ideal. Fisicamente, esses pontos ideais são pressões e temperaturas onde as interações moleculares repulsivas são exatamente da mesma intensidade que as interações atrativas de acordo com um determinado conjunto de parâmetros de uma equação cúbica e dessa maneira o fluido tende a ter correção nula para o volume real, permanecendo este com o mesmo valor numérico do volume ideal. Os estados ideais devem variar de equação para equação, dependendo dos parâmetros envolvidos, sendo que podem ocorrer estados ideais em comum para duas equações distintas.

Da mesma forma que estuda-se relações quando $Z = 1$, também é possível escolher diversos valores de Z para se estudar graficamente ou algebricamente o comportamento das expressões $P = P(T)$. Esse estudo pode revelar padrões e regiões que podem permitir uma melhor compreensão das tendências e do comportamento das equações cúbicas de estado. Este tratamento algébrico é usado neste trabalho para equações de estado aplicadas à fluidos simples, porém a sua aplicação às misturas é inteiramente análoga. Haverá apenas, nos cálculos, a entrada das regras de mistura nos parâmetros de cada equação estudada.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

- Estudar a forma algébrica geral das equações cúbicas de estado com o intuito de compreender melhor o seu comportamento quanto ao fator de compressibilidade, encontrando os estados ideais de forma genérica e aplicar isso para a elaboração de critérios para a seleção das raízes das equações cúbicas estudadas.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um método geral para a obtenção de estados ideais da equação cúbica genérica de estado;
- Mostrar uma solução analítica da equação cúbica genérica evidenciando as condições para o acontecimento de raízes complexas e reais iguais ou distintas;
- Aplicação dos estados ideais e das condições da solução analítica para a ocorrência de raízes complexas ou reais para a obtenção de critérios gerais de unicidade do fator de compressibilidade;
- Aplicação do método e dos critérios em particular para as equações de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson;
- Obtenção de gráficos dos estados ideais evidenciando as regiões para o fator de compressibilidade ($Z < 1$, $Z > 1$) de todos os fluidos presentes no livro de termodinâmica do Van Ness;
- Comparação dos Estados Ideais das equações de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson;
- Comparação dos Estados Ideais obtidos a partir das equações cúbicas com pontos ideais experimentais de algumas substâncias;

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Equações Cúbicas de Estado

Este capítulo aborda um dos tipos de equações de estado mais importantes: As equações de estado derivadas da equação de Van der Waals ou equações cúbicas de estado. Inicialmente será apresentada uma equação genérica cúbica, que a depender de parâmetros, é uma forma de se obter todas as equações cúbicas de estado. Em seguida será comentado como a equação original (equação de Van der Waals) foi obtida e como foram obtidas algumas modificações dessa equação, entre estas, as equações tratadas nesse trabalho: Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng Robinson.

3.1.1 Equação Cúbica Genérica

A maioria das equações que são cúbicas para o volume como a equação de Redlich-Kwong e a equação de Van der Waals são obtidas a partir de uma forma genérica. Esta equação genérica envolve parâmetros que mudam de acordo com tipo de fluido, se há ou não mistura e de acordo com o tipo de aproximação requerida para cada tipo de aplicação. Como esperado, esta equação genérica apresenta a forma cúbica para o volume. Esta equação genérica em sua forma mais conhecida é apresentada como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \quad (3.1)$$

Com $b, \theta, \epsilon, \eta, \delta$ parâmetros que dependem, em geral, da temperatura e (para misturas) da composição (SMITH et al., 2001).

Esta equação também pode ser escrita da seguinte forma, usando que $V = \frac{ZRT}{P}$:

$$\frac{Z^3 R^3 T^3}{P^3} + \left(\delta - b - \frac{RT}{P} \right) \frac{Z^2 R^2 T^2}{P^2} + \left(\epsilon - b\delta - \delta \frac{RT}{P} + \frac{\theta}{P} \right) \frac{ZRT}{P} - b\epsilon - \epsilon \frac{RT}{P} - \frac{\theta\eta}{P} = 0 \quad (3.2)$$

3.1.2 Equação de Van der Waals

Na tentativa de obter uma equação de estado que representasse os resultados experimentais de modo mais preciso, J. D. Van der Waals (1873) propôs alguns ajustes para a equação dos gases ideais. Em uma abordagem mais geral, a equação de Van der Waals (VW) considera que a pressão de um sistema pode ser expressa pela soma de dois termos:

$$P = P_R + P_A$$

no qual P_R é o termo que representa a pressão originada pelas forças de repulsão entre as moléculas e P_A é o termo que representa a pressão originada pelas forças de atração entre as moléculas (TERRON, 2009). A primeira correção proposta por Van der Waals dirigiu-se a um defeito trivial da equação do gás ideal, isto é, a previsão de que sob pressão finita, o volume de um gás é nulo no zero absoluto ($T = 0K$). No entanto, na prática, sabe-se que resfriando-os, os gases se liquefazem e, finalmente, solidificam-se. Depois da liquefação o volume não muda muito (TERRON, 2009). Considerando essa correção, obtém-se uma nova equação que provendo um volume positivo finito para o gás a 0 K, por adição de uma constante positiva (b) ao volume molar ideal:

$$V = \frac{RT}{P} + b$$

De acordo com essa nova equação o volume molar a 0 K é b , e deve-se esperar que b seja aproximadamente comparável ao valor do volume molar do líquido ou do sólido. Pode-se também, prever, à medida que a pressão tende ao infinito, o volume molar se aproxima do valor finito de b . Esta previsão é mais realista, do ponto de vista experimental, do que a equação ideal, na qual é admitido o volume molar se aproximar de zero à pressões muito altas. O parâmetro b é chamado de covolume de Van der Waals. Além dessas considerações, não pode-se ignorar o fato de que as moléculas de um gás possuam tamanho finito. Esse efeito do tamanho, algumas vezes, é dominante no aparecimento de desvios da idealidade a 0 K, porém não pode explicar certos comportamentos de gases em regiões de baixa pressão (TERRON, 2009).

Quando um gás se liquefaz, em primeiro lugar, o calor de vaporização precisa ser suprido para retirar uma molécula do líquido e colocá-la no estado de vapor. Essa energia é necessária por existirem forças de atração agindo entre as moléculas e suas vizinhanças, no líquido. As forças de atração serão fortes se as moléculas estiverem próximas umas das

outras, como no estado líquido; e muito fracas quando as moléculas estiverem separadas como em um gás. Surgiu assim a necessidade de se encontrar um modo apropriado de modificar a equação ideal, para levar em consideração o efeito dessas forças atrativas, relativamente mais fracas do que as forças de repulsão (TERRON, 2009).

A pressão exercida por um gás nas paredes de um recipiente age na direção externa (de dentro para fora). As forças atrativas entre as moléculas tendem a puxá-las entre si, diminuindo, portanto, a pressão na parede para um valor inferior ao do gás comportando-se idealmente e, por isso, diferente do previsto pela equação ideal. Essa redução na pressão deve ser proporcional às forças de atração entre as moléculas do gás (TERRON, 2009).

Pela teoria proposta por Van der Waals, a força atrativa é proporcional ao inverso da concentração de moléculas elevado ao quadrado, ou seja,

$$f_A \propto \frac{1}{c^2}$$

Van der Waals considerou também que a concentração de moléculas é igual ao número de moléculas por volume ocupado por elas e com isso, pode-se escrever:

$$f_A \propto \frac{1}{V^2}$$

E daí vem o valor do termo da pressão responsável pelas forças atrativas:

$$P_A \propto \frac{1}{V^2}$$

Em razão das forças atrativas entre as moléculas, a pressão é menor do que seria se elas não existissem. Reescrevendo a equação inicial levando em consideração as duas pressões (de atração e repulsão), obtem-se a equação originalmente proposta por Van der Waals em 1873 (TERRON, 2009):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.3)$$

Esta equação também pode ser gerada partindo da fórmula da Equação Cúbica Genérica quando os valores dos parâmetros são: $\delta = \epsilon = 0$, $\eta = b$ e $\theta = a$. Os parâmetros a e b

podem ser obtidos pela condição de definição e existência do ponto crítico e geralmente aparecem na literatura como: $a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$ e $b = \frac{RT_c}{8P_c}$, onde (P_c, T_c) é o ponto crítico do fluido.

3.1.3 Equação de Redlich-Kwong

Uma simples equação de estado que é consideravelmente mais precisa do que a de Van der Waals é a que foi proposta por Redlich e Kwong em 1949. Por causa da sua simplicidade, esta equação pode não ser precisa o suficiente para ser usada nos cálculos de tabelas das propriedades termodinâmicas (SMITH et al., 2001). Esta equação, no entanto, tem sido utilizada frequentemente para cálculos de misturas e correlações de equilíbrio de fase com razoável sucesso (SMITH et al., 2001). A equação é gerada da Equação Cúbica Genérica quando $\theta = \frac{a}{T^{\frac{1}{2}}}$, $\eta = \delta = b$ e $\epsilon = 0$. Na literatura a equação se apresenta geralmente sob a forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)T^{\frac{1}{2}}} \quad (3.4)$$

com $a = \frac{0,42748R^2T_c^{5/2}}{P_c}$ e $b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$ constantes positivas que são dependentes apenas da pressão e da temperatura críticas.

Comparada à equação de Van der Waals, esta equação apresenta uma função da temperatura na componente atrativa da pressão. Esse ajuste é feito pra levar em consideração efeitos da temperatura no parâmetro a . A necessidade da inclusão desses efeitos vinha sendo uma preocupação levantada por várias autores, incluindo o próprio Van der Waals, e muitas propostas foram feitas, mas a forma usada na equação de Redlich-Kwong foi a mais bem sucedida. Muitos pesquisadores se perguntaram porque justamente foi usada a função $\frac{1}{\sqrt{T}}$ para a correção. Segundo um dos próprios autores (Redlich em 1976), a escolha dessa função não teve embasamento teórico algum e, dessa forma, deve ser vista como uma modificação arbitrária, porém empiricamente inspirada nas experiências de seus predecessores (TERRON, 2009).

As modificações incluídas na equação de Redlich-Kwong foram responsáveis pelo desempenho superior quando comparada a outras equações anteriores. Este fato foi um grande incentivo para muitos estudos posteriores, realizados por vários autores. Uma importante revisão literária foi feita sobre as modificações a partir de Redlich-Kwong, foi feita por Hor-

vath (1974); nessa revisão existem em torno de 112 referências. Muitas outras surgiram desde essa revisão, porém a modificação proposta por Soave em 1972, recebeu a maior atenção tanto por parte de pesquisadores quanto de usuários em termos de aplicações práticas (TERRON, 2009).

3.1.4 Equação de Soave-Redlich-Kwong

Em 1972, Soave substituiu o termo $\frac{1}{\sqrt{T}}$ da equação de Redlich-Kwong com uma função $\alpha(T, \omega)$ envolvendo a temperatura e o fator acêntrico. A função α foi concebida para ajustar melhor os dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos e a equação trata muito bem esses materiais. O parâmetro b foi mantido (SMITH et al., 2001).

Esta Equação é advinda da equação cúbica genérica, tomando para isso os parâmetros: $\delta = b, \epsilon = 0, \eta = b$ e $\theta = \alpha(T)$ com $\alpha(T) = a[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2$; $a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ e $b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$. Com isso, a equação cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) é apresentada na forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha(T)}{V(V + b)} \quad (3.5)$$

3.1.5 Equação de Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson foi desenvolvida em 1976 com o objetivo de satisfazer algumas metas importantes como: parâmetros deveriam ser expressáveis em termos de propriedades críticas e o factor acêntrico; o modelo deveria produzir razoável precisão próximo ao ponto crítico, particularmente para cálculos do fator de compressibilidade e densidade de líquidos; as regras de mistura não deveriam empregar mais de um único parâmetro de interação binário, que deveria ser independente da pressão, temperatura e composição; a equação deveria ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades de fluidos em processos de gás natural. Entre as alterações mais importantes em relação à RK, tem-se: Mudança na função α com respeito ao fator acêntrico e alteração na função do volume molar do termo atrativo (TERRON, 2009).

Em grande parte, a equação de Peng-Robinson apresenta desempenho semelhante à

equação de Soave-Redlich-Kwong, embora seja geralmente superior na predição da densidade de líquidos de diversos materiais, especialmente os apolares (TERRON, 2009).

Esta equação é obtida da equação cúbica genérica, tomando para isso os parâmetros: $\delta = 2b$, $\epsilon = -b^2$, $\eta = b$ e $\theta = \alpha(T)$ com $\alpha(T) = a[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2$; $a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ e $b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$. A partir dessas substituições, a equação cúbica de Peng-Robinson (PR) é apresentada na forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (3.6)$$

3.2 Evolução das Equações de Estado Cúbicas até os dias atuais

Com o sucesso das modificações sugeridas por Redlich e Kwong incluindo o efeito da temperatura no parâmetro a , vários autores se sentiram instigados para usar extensões dessas abordagens no posterior desenvolvimento das equações cúbicas de estado. Em função disso, a complexidade da forma das equações cúbicas da família de Van der Waals (com a forma da equação genérica) foi aumentando sem, entretanto, existir um estudo publicado que comprovasse a existência de uma forte relação entre a estrutura da equação e o seu desempenho na representação de dados PVT e na estimativa de propriedades termodinâmicas.

Foi muito questionado na época se a complexidade na forma das equações oferecia compensações gerais na sua aplicação prática. Uma dos fatores que foram notados foi o fato de que a complexidade na forma das equações poderia prejudicar em outros aspectos, como, por exemplo, o tratamento matemático necessário para a obtenção de métodos para o cálculo de propriedades e o tempo computacional exigido para cálculos envolvendo iterações (TERRON, 2009).

Todas essas considerações já teriam sido analisadas por Redlich em 1975, ao sugerir que um grande número de parâmetros, na forma da equação, não iria melhorar proporcionalmente o seu desempenho. Posteriormente na década de 1980, alguns trabalhos foram publicados mostrando realmente que outras equações mais complexas mostravam um re-

sultado muito semelhante aos obtidos pelas equações tradicionais mais simples. Baseado nesses fatos, desde a segunda metade da década de 1980 até o momento, várias vertentes de estratégias de abordagem tem surgido paralelamente (TERRON, 2009).

Uma dessas correntes, visava simplificar a forma das equações partindo de reavaliações da forma original de Van der Waals. Uma das linhas de pesquisa nessa direção introduz um terceiro parâmetro, a translação de volume. Outra corrente de pesquisas trabalha em cima da segunda modificação de Redlich e Kwong. Notam-se também, preocupações em serem obtidas equações para a solução de problemas práticos onde as equações tradicionais falham, tais como a validade para compostos fortemente polares e associados, fluidos derivados do petróleo, soluções de polímeros, etc (TERRON, 2009).

Desde os anos de 1990 estão mais escassos na literatura trabalhos com comparações de desempenho de equações. A diminuição de trabalhos de revisão, indica que pesquisadores notaram a quase impossibilidade de ser obtida uma equação genérica universal partindo do conhecimento atual sobre o assunto. Assim desde os anos de 1990 surgem modelos complexos e aplicáveis a um determinado caso ou a um grupo de aplicações específicas, baseados em teorias mais avançadas e contendo também parâmetros ajustáveis que nem sempre se encontram na literatura aberta (TERRON, 2009).

Essas novas abordagens das equações é uma consequência da disseminação e do aprimoramento das facilidades computacionais, pois, a partir da segunda metade dos anos 1980, vem sendo desenvolvido um número considerável de equações para serem incluídas em softwares comerciais, tais como simuladores de processo, banco de dados e módulos para cálculo de propriedades. Consequentemente, nos últimos anos, tem aparecido uma quantidade substancial de literatura voltada para métodos matemáticos e estatísticos para a resolução de equações, otimização de parâmetros e correlação de dados experimentais (TERRON, 2009).

3.3 Resolução de Equações de Estado Cúbicas

As equações de estado cúbicas vem sendo as mais utilizadas no cálculo de propriedades termodinâmicas, pois sua formulação matemática é razoavelmente simples, especialmente

no caso das tradicionais apresentadas acima. Tal simplicidade facilita não só as manipulações e deduções necessárias para a obtenção dos métodos de cálculo das propriedades como também o desenvolvimento de programas de computador para a realização desses mesmos cálculos. Essas tarefas são muito mais complicadas quando se trata de equações não-cúbicas ou com formas complexas. Um fator também importante é que se o cálculo das propriedades estiver sendo feito para componentes puros, as equações cúbicas requerem menores exigências computacionais do que as equações mais complexas. Por outro lado, quando lida-se com misturas, quanto maior o número de componentes, mais o desempenho das equações cúbicas se aproxima ao das equações mais complexas (TERRON, 2009).

Existem métodos algébricos e numéricos para a resolução de equações cúbicas. Com o método algébrico, pode-se obter, diretamente, as três raízes da função de terceiro grau. A seguir, serão abordados, de forma breve, os dois métodos.

3.3.1 Método Algébrico de Resolução de Equações Cúbicas

Existem vários métodos algébricos para a resolução de uma equação cúbica polinomial. A seguir será apresentado um que vem sendo comumente usado na literatura (TERRON, 2009). Será aplicado diretamente na equação cúbica genérica considerando o fator de compressibilidade como variável. Organizando a equação 3.2, colocando Z como variável, obtém-se um polinômio de terceiro grau:

$$Z^3 + AZ^2 + BZ + C = 0 \quad (3.7)$$

$$A = \frac{P(\delta-b)}{RT} - 1; B = \frac{\epsilon P^2 - b\delta P^2 + \theta P}{R^2 T^2} - \frac{\delta P}{RT}; C = -\frac{b\epsilon P^3}{R^3 T^3} - \frac{\epsilon P^2}{R^2 T^2} - \frac{\theta \eta P^2}{R^3 T^3};$$

Primeiro, calcula-se os valores das seguintes quantidades:

$$M = \frac{3B-A^2}{9}, N = \frac{9AB-27C-2A^3}{54} \text{ e } \Delta = M^3 + N^2.$$

O termo Δ é chamado de discriminante e seu valor determina o domínio e a forma das raízes da equação 3.7.

Caso 1: Se $\Delta < 0$, todas as raízes são reais e diferentes. Estas raízes podem ser calculadas pelas seguintes equações:

Cálculo do ângulo: $\phi = \arccos\left(\frac{N}{\sqrt{-M^3}}\right)$ e por fim as raízes:

$$Z_1 = 2\sqrt{-M} \cdot \cos\left(\frac{\phi}{3}\right) - \frac{A}{3}$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-M} \cdot \cos\left(\frac{\phi}{3} - 120^\circ\right) - \frac{A}{3}$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-M} \cdot \cos\left(\frac{\phi}{3} - 240^\circ\right) - \frac{A}{3}$$

Esta é a situação que pode ocorrer equilíbrio líquido-vapor (quando há três raízes positivas). Somente duas raízes tem sentido físico. A de menor valor é o fator de compressibilidade do líquido saturado e a de maior valor é o fator de compressibilidade do vapor saturado (TERRON, 2009).

Caso 2: Se $\Delta > 0$, existe uma raiz real e duas complexas. Considerando $S = (N + \sqrt{\Delta})^{1/3}$ e $G = (N - \sqrt{\Delta})^{1/3}$, pode-se escrever

A raiz real que é dada por:

$$Z_1 = S + G - \frac{A}{3}$$

e as raízes complexas dadas por ($i^2 = -1$):

$$Z_2 = -\frac{S + G}{2} - \frac{A}{3} + \frac{i\sqrt{3}(S - G)}{2}$$

$$Z_3 = -\frac{S + G}{2} - \frac{A}{3} - \frac{i\sqrt{3}(S - G)}{2}$$

Este caso refere-se às situações monofásicas como gás supercrítico, gás subcrítico ou líquido subresfriado ou comprimido (Terron, 2009).

Caso 3: Se $\Delta = 0$, tem-se pelas equações anteriores que $S = G = N^{1/3}$. Com isso, conclui-se que nesse caso obtêm-se três raízes reais, sendo que duas são iguais.

$$Z_1 = 2N^{1/3} - \frac{A}{3}$$

$$Z_{2,3} = -N^{1/3} - \frac{A}{3}$$

Essa é uma situação de equilíbrio líquido-vapor onde a menor raiz corresponde ao líquido saturado e a maior raiz corresponde ao vapor saturado (TERRON, 2009).

Como foi visto, a solução analítica mostra várias possibilidades para as raízes e os estados do fluido em questão. Mas ainda sem resolver a equação de estado cúbica, sabe-se que a depender da região de temperatura em relação à temperatura crítica existem previsões sobre o estado do fluido.

Quando $T_r > 1$, tem-se gás supercrítico (monofásico). Caso em que há apenas uma única raiz real Z .

Quando $T_r = 1 \pm \epsilon$ (nas proximidades da temperatura crítica), gás na região crítica e caso monofásico onde há apenas uma raiz real Z .

Quando $T_r < 1$, pode acontecer três casos:

- a) Gás subcrítico. Caso monofásico e uma só raiz real.
- b) Equilíbrio líquido-vapor. Caso bifásico e pelo menos duas raízes reais positivas. A menor raiz positiva é o fator de compressibilidade para o líquido saturado. A maior raiz positiva é o fator de compressibilidade para o vapor saturado.
- c) Líquido comprimido ou sub-resfriado. Caso monofásico e uma única raiz real.

4 Metodologias

A metodologia deste trabalho foi baseada na revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento das equações cúbicas de estado de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Foi também realizado um estudo sobre Curvas Ideais, através de artigos recentes sobre o tema. Baseado nisso, foi desenvolvido um método analítico generalizado para obtenção de Estados Ideais que pode ser utilizado como base para a aplicação em equações cúbicas advindas da equação genérica.

Houve a utilização de uma matemática simples e direta, para a obtenção das expressões analíticas dos estados ideais de todas as equações. Foi utilizado também, como recurso, o programa computacional MATLAB para a geração de gráficos e curvas ideais das equações. Com esse recurso gráfico, foi possível ter uma maior compreensão qualitativa e quantitativa do fator de compressibilidade no plano de temperatura e pressão. Através do recurso gráfico também foi possível realizar uma comparação dos estados ideais analíticos das equações com os estados ideais experimentais de algumas substâncias simples usadas nesse trabalho.

5 Resultados

5.1 Equação Genérica Cúbica

Após a organização de cada termo da equação genérica 3.2, obtem-se

$$(\epsilon b)P^3 - [ZRT \left(\epsilon - b\delta - \frac{\epsilon}{Z} \right) - \theta\eta]P^2 - (ZR^2T^2(Z\delta - Zb - \delta) + \theta ZRT)P - (Z^2R^3T^3(Z-1)) = 0 \quad (5.1)$$

Em particular, para $Z = 1$ na equação 5.1:

$$P[(\epsilon b)P^2 - (-b\delta RT - \theta\eta)P - (RT(\theta - bRT))] = 0 \quad (5.2)$$

E nesse caso, o volume ideal satisfaz a equação cúbica genérica. Agora, tem-se três casos a analisar:

Caso I: Se $\epsilon, b \neq 0$, temos $P = 0$ ou:

$$P = \frac{(-b\delta RT - \theta\eta) + \sqrt{(-b\delta RT - \theta\eta)^2 + 4\epsilon bRT(\theta - bRT)}}{2\epsilon b}. \text{ Para que } P \text{ seja real e positivo, deve-se ter } \theta - bRT \geq 0, \text{ ou seja, } 0 \leq T \leq \frac{\theta}{Rb}.$$

Caso II: Se $\epsilon = 0$ e $b \neq 0$ tem-se: $-(-b\delta RT - \theta\eta)P^2 - (RT\theta - bR^2T^2)P = 0$ e a partir disso: $P = 0$ ou $P = \frac{\theta - bRT}{\frac{\theta\eta}{RT} + b\delta}$. E nesse caso, para que P tenha sentido físico ($P \geq 0$) deve-se ter $0 \leq T \leq \frac{\theta}{Rb}$, uma vez que o denominador $(\frac{\theta\eta}{RT} + b\delta)$ é sempre positivo.

Caso III: Se $b = 0$ tem-se que $(\theta\eta)P^2 - RT\theta P = 0$. A partir disso: $P = 0$ ou $P = \frac{RT}{\eta}$, qualquer que seja a temperatura $T \geq 0$ e $\eta \neq 0$.

Para cada temperatura T , restrita a um certo intervalo dependente dos parâmetros, fica demonstrado que sempre é possível encontrar pressões não nulas P tal que o volume ideal é uma solução da Equação de Estado Cúbica advinda da Genérica. Ou seja, toda equação cúbica que pode ser obtida através da equação genérica, apresenta estados ideais (T,P) e

que podem ser encontrados analiticamente. A seguinte proposição é o principal resultado deste trabalho. Esta proposição vai ser usada para estudar e comparar o comportamento do fator de compressibilidade baseado em diferentes equações de estado.

Proposição 1: *Dada uma equação cúbica de estado advinda da equação genérica, existe um intervalo de temperatura I , tal que para toda temperatura $T \in I$, existe pelo menos uma pressão $P > 0$ onde o volume ideal é uma solução da equação de estado. Além disso, esta pressão e este intervalo podem ser determinados analiticamente, incluídos em um dos três seguintes casos:*

$$\text{Caso I: Se } \epsilon.b \neq 0, P = \frac{(-b\delta RT - \theta\eta) + \sqrt{(-b\delta RT - \theta\eta)^2 + 4\epsilon b RT(\theta - bRT)}}{2\epsilon b}, T \in [0, \frac{\theta}{Rb}].$$

$$\text{Caso II: Se } \epsilon = 0 \text{ e } b \neq 0, P = \frac{\theta - bRT}{\frac{\theta\eta}{RT} + b\delta}, T \in [0, \frac{\theta}{Rb}]. \text{ Ou}$$

$$\text{Caso III: Se } b = 0 \text{ e } \eta \neq 0, P = \frac{RT}{\eta}, T \in I = [0, \infty).$$

Em outras palavras, esta proposição evidencia as condições de existência dos Estados Ideais e mostra como encontrá-los através de qualquer equação de estado cúbica.

Utilizando a equação 3.7, é possível escrever um critério onde é possível prever a existência ou não de formação de fases em um sistema através de equações cúbicas. Este critério é utilizado quando há a existência de raízes reais, ou seja, o caso onde $\Delta \leq 0$. Todo o critério é baseado nas relações que envolvem os coeficientes e as raízes de uma equação algébrica de terceiro grau. Estas relações são apresentadas a seguir:

$$Z_1 + Z_2 + Z_3 = -A = \frac{P(b - \delta)}{RT} + 1 \quad (5.3)$$

$$Z_1 Z_2 Z_3 = -C = \frac{b\epsilon P^3}{R^3 T^3} + \frac{\epsilon P^2}{R^2 T^2} + \frac{\theta\eta P^2}{R^3 T^3} \quad (5.4)$$

Critério para a Unicidade do Fator de Compressibilidade de Equações Cúbicas de Estado

Caso I: $C < 0$

A) Quando $b - \delta > 0$: Se $0 < Z_1 < 1$, então $Z_2 + Z_3 > 0$ e tem-se $Z_2 > 0$ ou $Z_3 > 0$. Supondo $Z_2 > 0$, deve-se ter também $Z_3 > 0$ pela relação 5.4.

B) Quando $b - \delta = 0$: Se $0 < Z_1 < 1$, então $Z_2 + Z_3 > 0$ e tem-se $Z_2 > 0$ ou $Z_3 > 0$. Supondo $Z_2 > 0$, deve-se ter também $Z_3 > 0$ pela relação 5.4. Se $Z_1 > 1$, então $Z_2 + Z_3 < 0$ e tem-se $Z_2 < 0$ ou $Z_3 < 0$. Supondo $Z_2 < 0$, deve-se ter também $Z_3 < 0$ pela relação 5.4.

C) Quando $b - \delta < 0$: Se $Z_1 > 1$, então $Z_2 + Z_3 < 0$ e tem-se $Z_2 < 0$ ou $Z_3 < 0$. Supondo $Z_2 < 0$, deve-se ter também $Z_3 < 0$ pela relação 5.4.

Caso II: $C \geq 0$

A) Quando $b - \delta > 0$: Se $0 < Z_1 < 1$, então $Z_2 + Z_3 > 0$ e tem-se $Z_2 > 0$ ou $Z_3 > 0$. Supondo $Z_2 > 0$, deve-se ter $Z_3 \leq 0$ pela relação 5.4.

B) Quando $b - \delta = 0$: Se $0 < Z_1 < 1$, então $Z_2 + Z_3 > 0$ e tem-se $Z_2 > 0$ ou $Z_3 > 0$. Supondo $Z_2 > 0$, deve-se ter $Z_3 \leq 0$ pela relação 5.4. Se $Z_1 > 1$, então $Z_2 + Z_3 < 0$ e tem-se $Z_2 < 0$ ou $Z_3 < 0$. Supondo $Z_2 < 0$, deve-se ter $Z_3 \geq 0$ pela relação 5.4.

C) Quando $b - \delta < 0$: Se $Z_1 > 1$, então $Z_2 + Z_3 < 0$ e tem-se $Z_2 < 0$ ou $Z_3 < 0$. Supondo $Z_2 < 0$, deve-se ter $Z_3 \geq 0$ pela relação 5.4.

Este critério será aplicado a seguir em cada uma das quatro equações estudadas.

5.2 Equação de Van der Waals (VW)

Para se encontrar a expressão exata que determina os estados ideais da equação VW, é utilizada a proposição 1, observando que de acordo com os parâmetros, esta equação

faz parte do caso II. Com isso, aplicando o caso II diretamente, obtém-se que $P = 0$ ou $P = RT\left(\frac{1}{b} - \frac{RT}{a}\right)$, onde $0 < T \leq \frac{a}{Rb}$. Tomando os valores das constantes a e b , tem-se $0 < T \leq \frac{27T_c}{8}$.

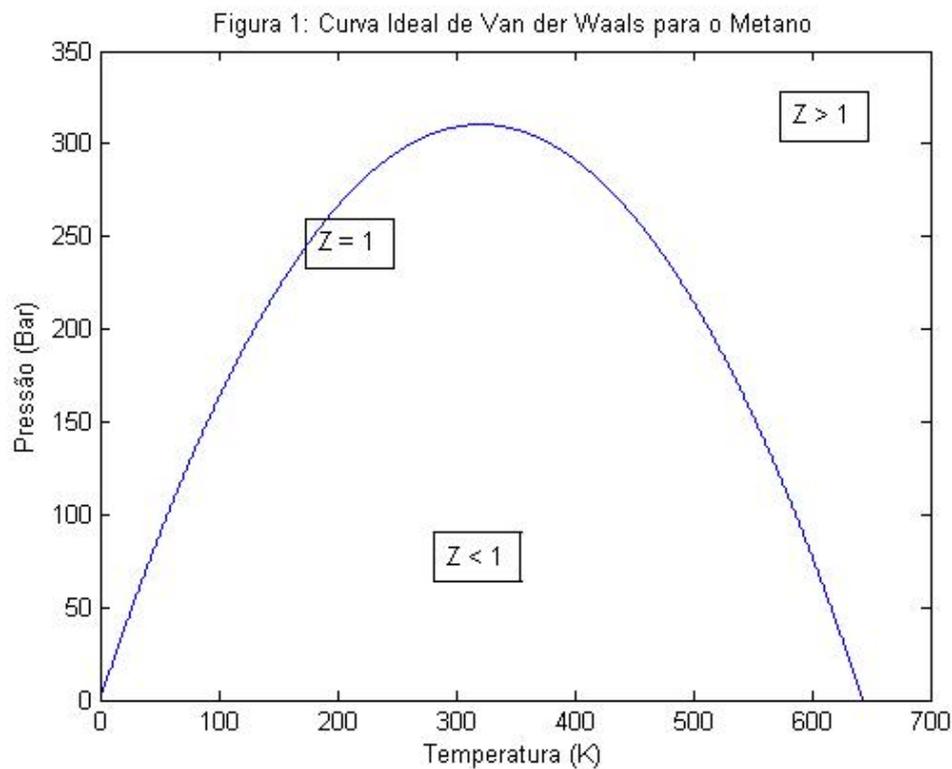
É possível mostrar ainda que quando $T < \frac{27T_c}{8}$ as outras duas soluções da equação de Van der Waals são complexas e não tem nenhum sentido físico. Com isso, sempre que o volume ideal for solução de Van der Waals, esta será a única solução real. Com isso, pode-se afirmar que:

Para cada temperatura $0 \leq T \leq \frac{27T_c}{8}$ de um determinado fluido existe uma única pressão

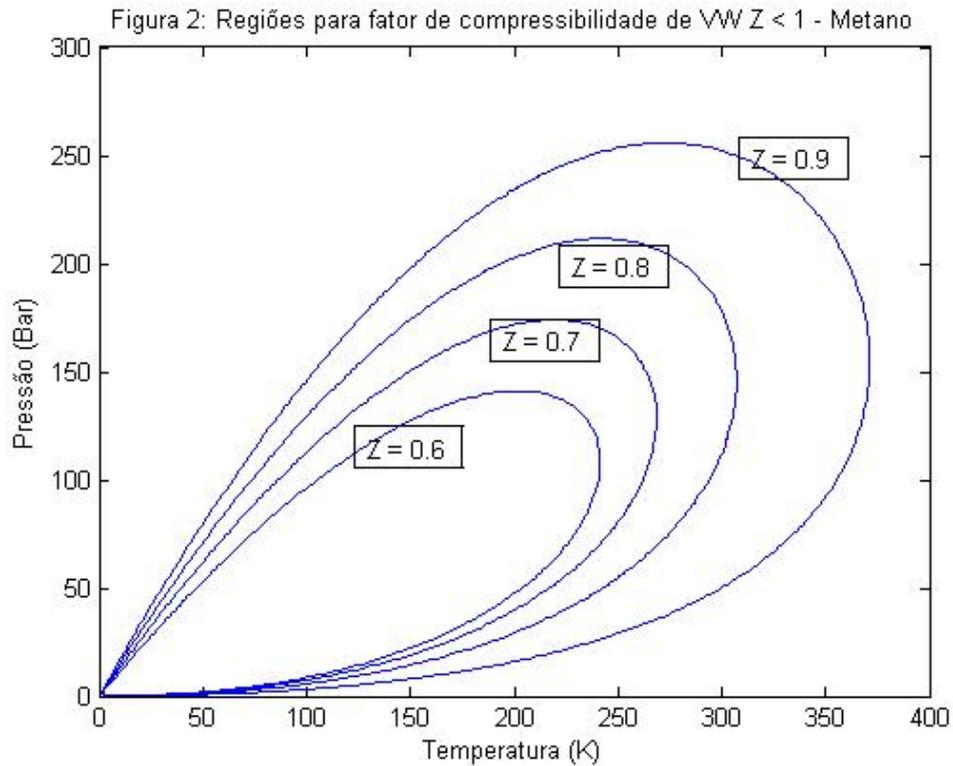
$$P = RT \left(\frac{1}{b} - \frac{RT}{a} \right) \quad (5.5)$$

não nula onde a Equação de Van der Waals apresenta o volume ideal como única raiz real positiva. Sendo estes pontos (T,P) os únicos estados ideais da equação de Van der Waals.

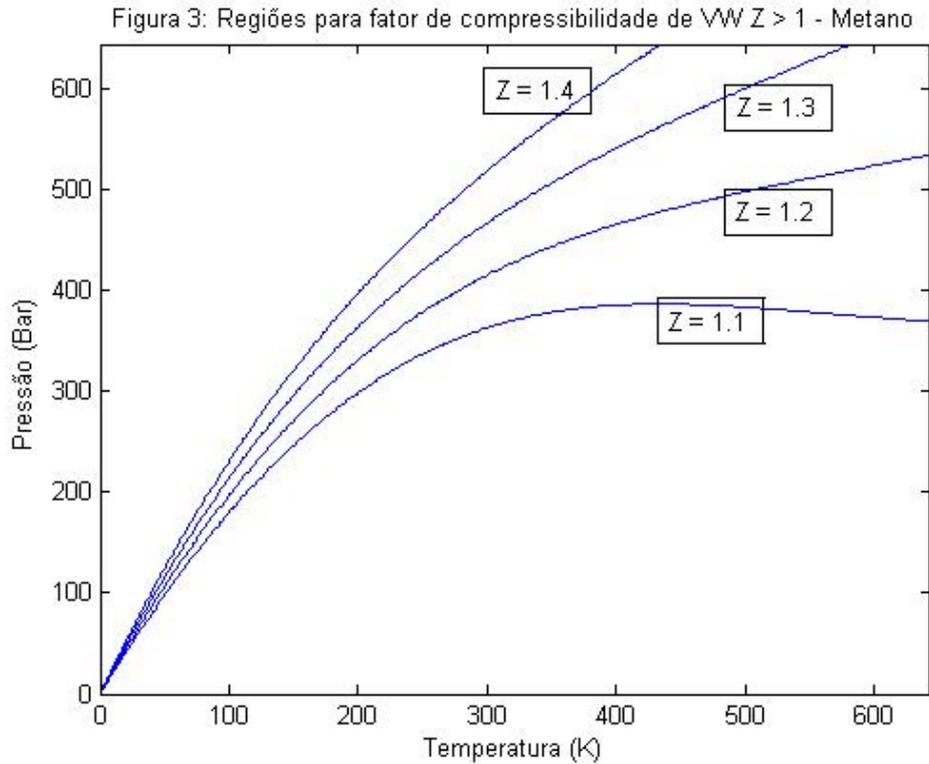
Estes pontos estão distribuídos em uma parábola no plano $T \times P$, que delimita as regiões para $Z > 1$ e $Z < 1$. Como exemplo, a seguir é mostrada a curva para o gás metano. A curva mostrada nesse caso, assim como nos seguintes, é chamada de curva ideal.



Também é possível conhecer as outras regiões onde o fator de compressibilidade é diferente de 1. Estas regiões são fechadas quando $Z < 1$ e quanto menor o fator de compressibilidade, menor é a sua região associada. É mostrado a seguir, na figura 2, o gráfico para o mesmo fluido metano com as curvas de $Z = 0.6$, $Z = 0.7$, $Z = 0.8$ e $Z = 0.9$.



Da mesma forma é possível observar na figura 3 a seguir, as curvas para alguns valores de $Z > 1$. Nesse gráfico pode-se notar que, diferentemente das curvas para valores de $Z \leq 1$, as curvas para $Z > 1$ não delimitam regiões fechadas, pelo contrário, sob estas curvas a pressão cresce indefinidamente com o aumento da temperatura.



Aumentando-se o limite de temperatura no gráfico, observa-se que o padrão permanece o mesmo, ou seja, a pressão é função crescente da temperatura para um valor fixo de $Z > 1$. Isto vem a revelar um aspecto já esperado: Segundo a equação de Van der Waals, não há nenhuma restrição de temperatura e pressão para a obtenção de um fator de compressibilidade $Z > 1$.

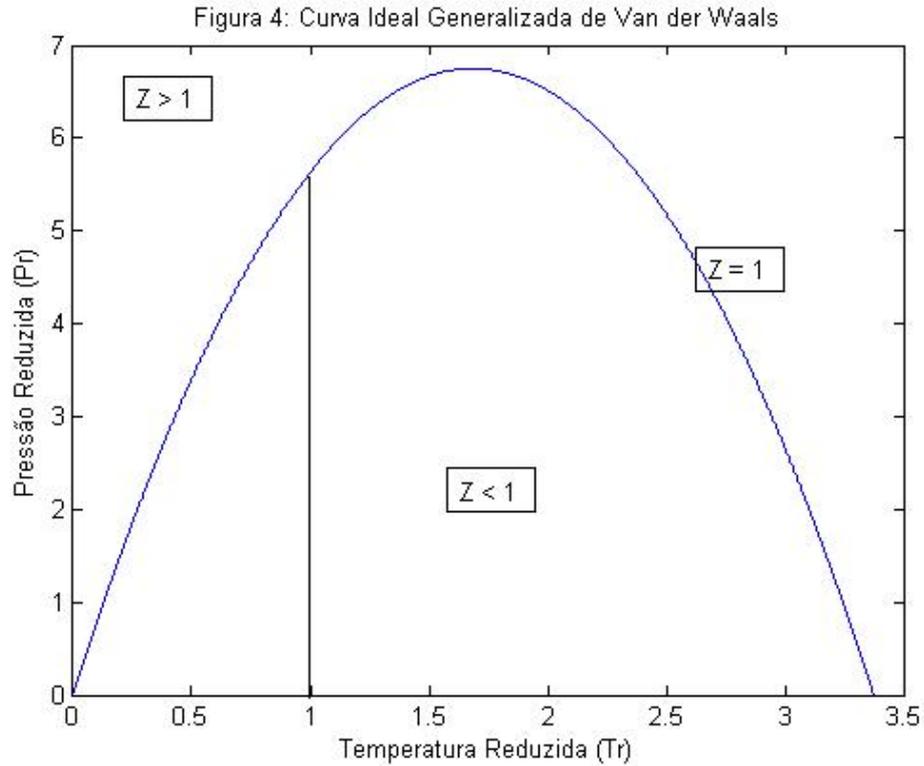
Na equação de Van der Waals é possível encontrar uma curva generalizada utilizando o *Teorema dos Estados Correspondentes* que afirma, de forma geral, que diferentes tipos de fluidos se aproximam e se afastam da idealidade (fator de compressibilidade 1) com a mesma proporção quando se utiliza suas propriedades reduzidas, nesse caso pressão e temperatura reduzidas. Partindo da expressão anterior dos estados ideais de Van der Waals, podemos escrever que:

$$\begin{aligned}
 P &= RT \left(\frac{1}{b} - \frac{RT}{a} \right) = \frac{P}{P_c T_c^2} = \frac{RT}{P_c T_c^2} \left(\frac{1}{b} - \frac{RT}{a} \right) = \\
 &= \frac{P_r}{T_c^2} = \frac{RT_r}{P_c T_c} \left(\frac{1}{b} - \frac{RT}{a} \right)
 \end{aligned}$$

Por fim, aplicando os valores de a e b , tem-se que

$$P_r = 8T_r - \frac{64}{27}T_r^2$$

onde $T_r \leq \frac{27}{8}$. Como se observa facilmente, essa equação também corresponde a uma função quadrática que generaliza a curva ideal de Van der Waals para qualquer tipo de gás. Esta curva é mostrada na figura 4.



Baseado nisso, pode-se afirmar a seguinte

Proposição 2: *Para todo fluido com temperatura reduzida $T_r \leq \frac{27}{8}$ existe uma pressão reduzida*

$$P_r = 8T_r - \frac{64}{27}T_r^2 \quad (5.6)$$

, tal que o fator de compressibilidade de Van der Waals é único e igual a 1, ou seja, a equação de Van der Waals possui apenas o volume ideal como única raiz real positiva.

A equação de Van der Waals quando escrita colocando-se o fator de compressibilidade como variável é da forma:

$$Z^3 + \left(-\frac{bP}{RT} - 1\right)Z^2 + \left(\frac{aP}{R^2T^2}\right)Z - \frac{abP^2}{R^3T^3} = 0 \quad (5.7)$$

Agora, aplicando os critérios de unicidade do fator de compressibilidade e da formação de fases, observa-se que a equação de Van der Waals se enquadra no caso 1 item A, uma vez que $\delta = 0$ e sempre tem-se $C < 0$. Com isso pode-se escrever que:

Quando $\Delta > 0$, a equação de Van der Waals apresenta um único fator de compressibilidade e não há formação de fase. Por outro lado, quando $\Delta \leq 0$ e um fator de compressibilidade $0 < Z < 1$, a equação apresenta os outros dois fatores positivos e há existência de duas fases, líquido e vapor saturado.

5.3 Equação de Redlich-Kwong (RK)

Esta equação, assim como a de Van der Waals, se enquadra no caso (II) da análise genérica. Com isso, pode-se aplicar os seus parâmetros naquela relação da proposição 2 para obter que: $P = \frac{aRT^{1/2} - R^2T^2b}{RTb^2 + \frac{ab}{T^{1/2}}}$, com $0 < T \leq \left(\frac{a}{Rb}\right)^{2/3}$.

Tomando os valores das constantes de Redlich-Kwong: $T \leq \left(\frac{0,42748}{0,08664}\right)^{\frac{2}{3}}T_c \approx 2,9T_c$. Onde P_c é a pressão crítica e T_c é a temperatura crítica do fluido.

É possível mostrar que quando o volume ideal é uma solução, as outras duas soluções estão no domínio dos complexos e sem nenhum sentido físico. Tais soluções são sempre da mesma forma:

$$V_2 = \sqrt{\frac{ab}{RT^{3/2}}}i \text{ e } V_3 = -\sqrt{\frac{ab}{RT^{3/2}}}i.$$

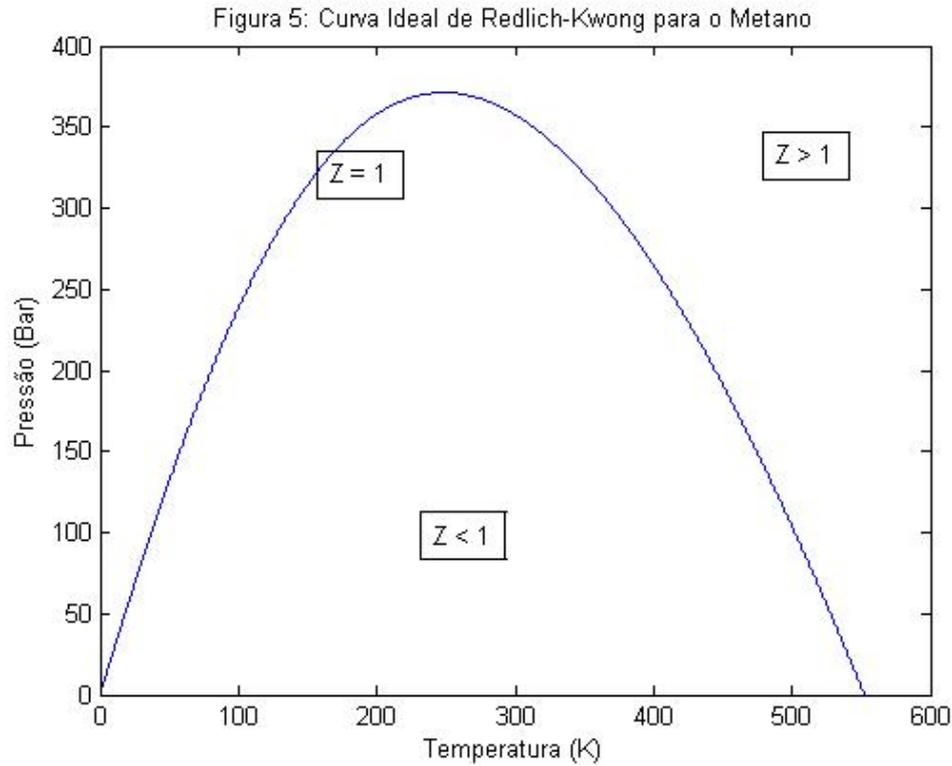
Segue que,

Para cada temperatura T tal que $0 \leq T \leq \left(\frac{0,42748}{0,08664}\right)^{\frac{2}{3}}T_c$ existe uma única pressão P não-nula dada por

$$P = \frac{aRT - bR^2T^{\frac{5}{2}}}{b^2RT^{\frac{3}{2}} + ab} \quad (5.8)$$

tal que o volume ideal é exatamente a única raiz real positiva da Equação de Redlich-Kwong.

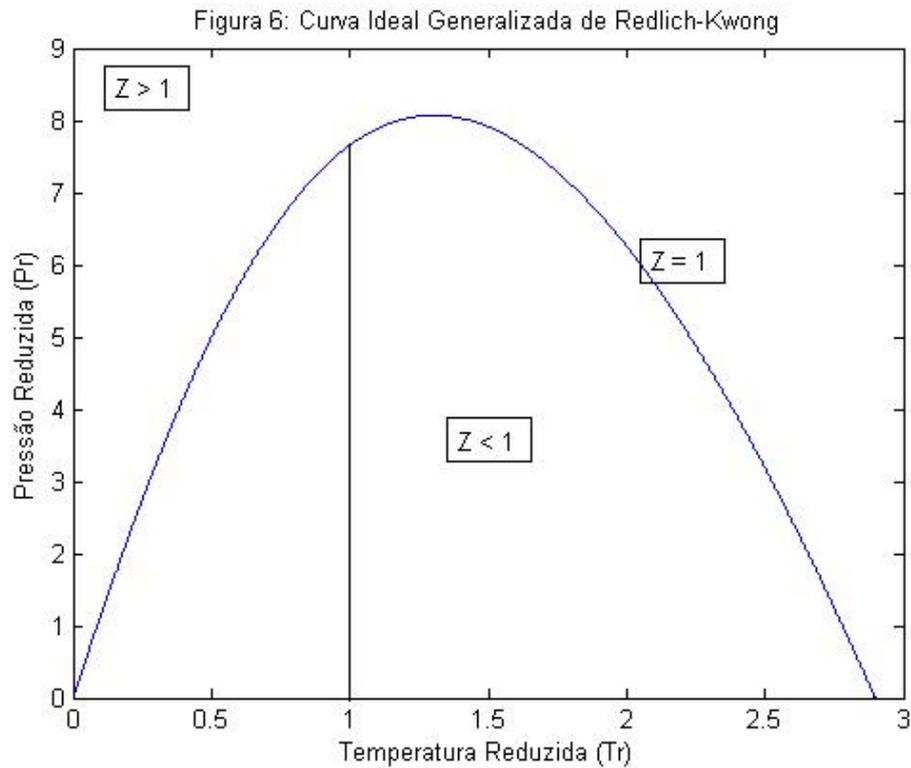
Essa expressão também correlaciona P e T através de uma curva com concavidade para baixo que divide o plano em duas regiões como mostrado na figura 5 a seguir.



Assim como realizado para a equação de Van der Waals, é possível escrever uma expressão generalizada para a localização dos pontos ideais da Equação de Redlich-Kwong. Para isso, basta substituir na expressão do estado ideal os valores das constantes a e b de Redlich-Kwong e depois dividir ambos os lados da equação por P_c , a pressão crítica. Após isso e com algumas simplificações, obtém-se que :

$$P_r = \frac{0,42748T_r - 0,08664T_r^{\frac{5}{2}}}{0,00751T_r^{\frac{3}{2}} + 0,03704}$$

onde $T_r \leq 2,9$. O gráfico desta curva generalizada é mostrado na figura 6.



Baseado nisso, pode-se escrever a

Proposição 3: *Para todo fluido com temperatura reduzida $T_r \leq 2,9$ existe uma pressão reduzida*

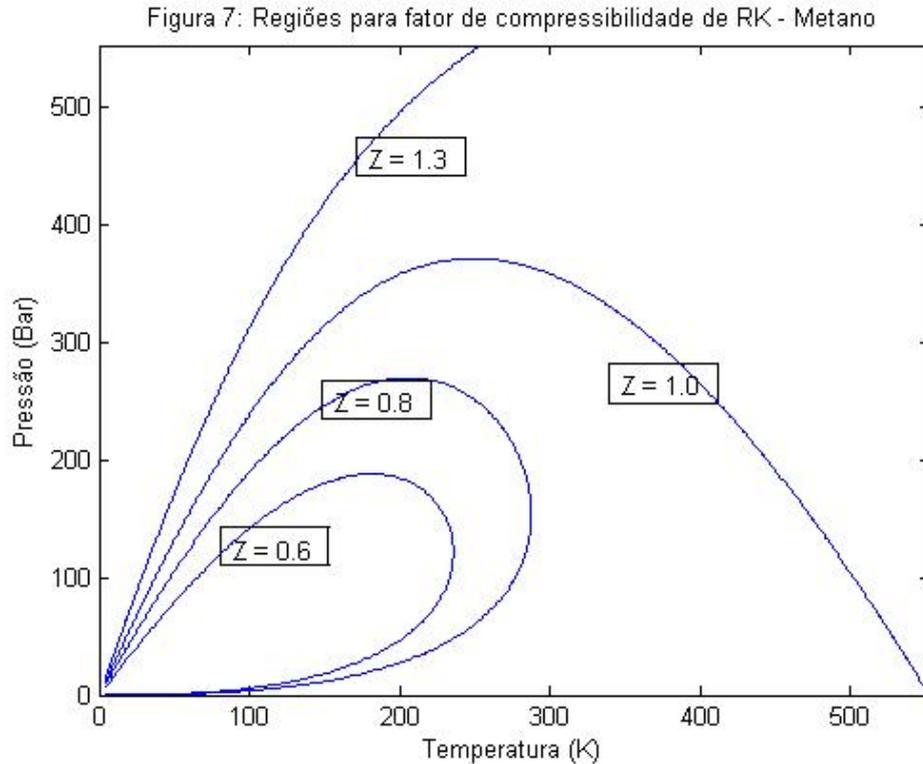
$$P_r = \frac{0,42748T_r - 0,08664T_r^{\frac{5}{2}}}{0,00751T_r^{\frac{3}{2}} + 0,03704} \quad (5.9)$$

, tal que o fator de compressibilidade de Redlich-Kwong é único e igual a 1, ou seja, esta equação possui apenas o volume ideal como única raiz real positiva.

Pode-se observar que a curva generalizada de Van der Waals e de Redlich-Kwong apresentam características muito semelhantes mas o intervalo de temperatura de Redlich-Kwong é menor do que o intervalo de temperatura encontrado para Van der Waals.

Uma observação importante é que na expressão de determinação de estados ideais da equação de Van der Waals e da equação de Redlich-Kwong também é possível fixar uma pressão e obter resultados para a temperatura. Isso é possível porque os parâmetros dessas equações não dependem da temperatura do fluido. Nesse caso, como é possível ver nos gráficos, para cada pressão (diferente do valor máximo) podem existir duas temperaturas T_1 e T_2 tal que os pontos (P, T_1) e (P, T_2) são pontos ideais.

Assim como para a equação de Van der Waals, a forma das regiões de fator de compressibilidade do gás quando este é diferente de 1, são regiões fechadas para $Z < 1$ e curvas com crescimento indefinido para $Z > 1$.



Escrevendo a equação de Redlich-Kwong colocando-se o fator de compressibilidade como variável, tem-se que:

$$Z^3 - Z^2 + \left(-\frac{b^2 P^2}{R^2 T^2} + \frac{aP}{R^2 T^{5/2}} - \frac{bP}{RT} \right) Z - \frac{abP^2}{R^3 T^{7/2}} = 0 \quad (5.10)$$

Aplicando-se os critérios para o fator de compressibilidade da equação genérica, a equação de Redlich-Kwong se enquadra no item B do caso 1, uma vez que $\delta = b$ e sempre acontece $C < 0$. Com isso pode-se escrever que:

Quando $\Delta > 0$, a equação apresenta um único fator de compressibilidade e não há formação de fase. Por outro lado, quando $\Delta \leq 0$ existem dois casos de análise: a) Quando um fator de compressibilidade $0 < Z < 1$, a equação apresenta os outros dois fatores positivos e há existência de duas fases, líquido e vapor saturado. b) Quando $Z > 1$, os outros

dois fatores reais encontrados como raiz são negativos e também não há a formação de fase.

Este critério afirma que para $Z > 1$, não há previsão de formação de fase pela equação de Redlich-Kwong.

5.4 Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

A Equação SRK se enquadra na relação entre P e T quando $\epsilon = 0$ e $b \neq 0$, ou seja, no caso (II). Tomando os parâmetros para SRK e fazendo algumas simplificações na relação, tem-se que: $P = 0$ ou $P = \frac{RT\alpha(T) - R^2T^2}{\alpha(T) + bRT}$, com $0 \leq T \leq \frac{\alpha(T)}{Rb}$.

Quando $U = \frac{RT}{P}$ é uma solução de SRK, é fácil verificar que as outras duas soluções serão números complexos da forma: $V = \pm \sqrt{\frac{b\alpha(T)}{RT}}i$.

Para se achar o intervalo exato de temperatura onde a expressão acima faz sentido, deve-se resolver a inequação $0 < T \leq \frac{\alpha(T)}{Rb} = \frac{a[1+(0,480+1,574\omega-0,176\omega^2)(1-T_r^{0,5})]^2}{Rb}$.

Tomando $f(\omega) = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$ e sabendo que $T_r = \frac{T}{T_c}$ pode-se resolver a inequação para a temperatura e encontrar:

$$T \leq T_c \left[\frac{[1 + f(\omega)]^2 [f(\omega) - \sqrt{\frac{RbT_c}{a}}]^2}{[\frac{RbT_c}{a} - f(\omega)^2]^2} \right] \quad (5.11)$$

Então afirma-se que:

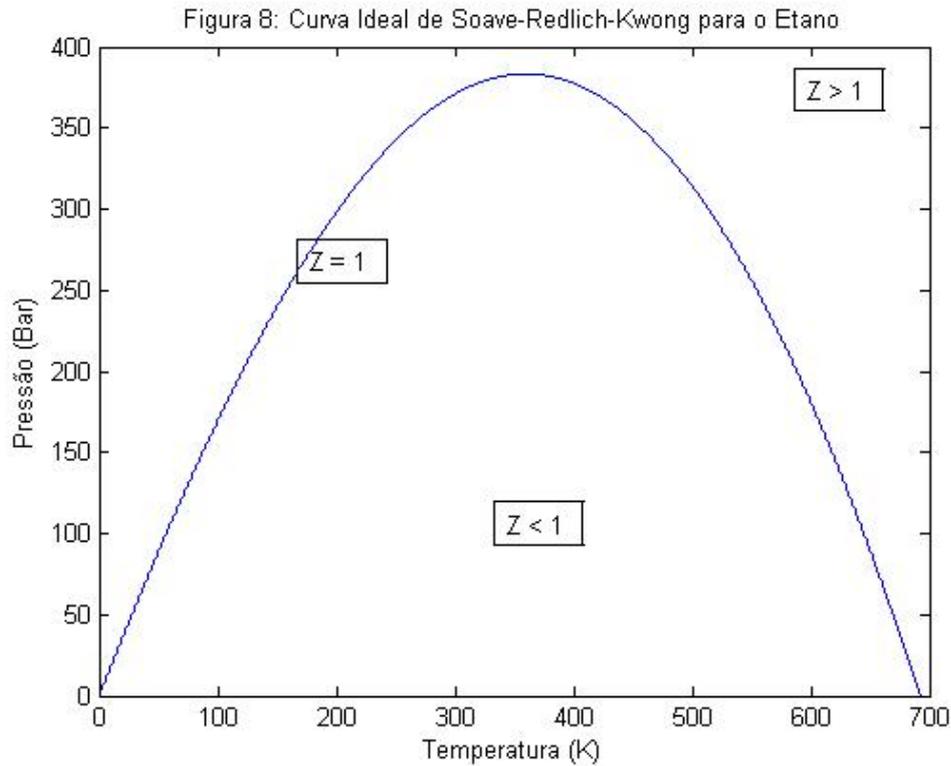
Proposição 4: Para cada temperatura T onde $0 \leq T \leq T_c \left[\frac{[1+f(\omega)]^2 [f(\omega) - \sqrt{\frac{RbT_c}{a}}]^2}{[\frac{RbT_c}{a} - f(\omega)^2]^2} \right]$, existe uma única pressão P não-nula dada por:

$$P = \frac{RT\alpha(T) - R^2T^2}{\alpha(T) + bRT} \quad (5.12)$$

tal que a equação de Soave-Redlich-Kwong tem $Z = 1$, ou seja, apresenta o volume ideal como sua única raiz real positiva.

Essa expressão também correlaciona P e T através de uma curva quadrática que divide o plano em duas regiões como mostrada na figura 8. Devido a fator acêntrico, não é possível encontrar a curva ideal generalizada como foi realizado para a equação de Van

der Waals e a equação de Redlich-Kwong.



A equação de Soave-Redlich-Kwong colocando-se o fator de compressibilidade como variável, é dada por:

$$Z^3 - Z^2 + \left(\frac{-b^2 P^2 + \alpha(T)P}{R^2 T^2} - \frac{bP}{RT} \right) Z - \frac{\alpha(T)bP^2}{R^3 T^3} = 0 \quad (5.13)$$

Assim como a equação de Redlich-Kwong, a equação de Soave-Redlich-Kwong se enquadra no item B do primeiro caso do critério para o fator de compressibilidade, uma vez que $\delta = b$ e também sempre é verdade que $C < 0$. Com isso, tem-se um critério exatamente igual ao de Redlich-Kwong e pode-se escrever que:

Quando $\Delta > 0$, a equação apresenta um único fator de compressibilidade e não há formação de fase. Quando $\Delta \leq 0$ existem os dois casos: a) Quando um fator de compressibilidade $0 < Z < 1$, a equação apresenta os outros dois fatores positivos e há existência de duas fases, líquido e vapor saturado. b) Quando $Z > 1$, os outros dois fatores reais encontrados como raiz são negativos e também não há a formação de fase.

Da mesma forma que para Redlich-Kwong, este critério afirma que para $Z > 1$, não há previsão de formação de fase pela equação de Soave-Redlich-Kwong.

5.5 Equação de Peng-Robinson (PR)

Esta equação se enquadra na relação entre P e T quando $\epsilon \neq 0$ e $b \neq 0$, ou seja, no caso (I). Tomando os valores para PR e efetuando algumas simplificações nesse caso, tem-se: $P = 0$ ou

$$P = \frac{2bRT + \alpha(T) - \sqrt{\alpha(T)^2 + 8b^2R^2T^2}}{2b^2}, \text{ com } 0 < T \leq \frac{\alpha(T)}{Rb}.$$

Para esta equação, no caso de solução trivial, é possível garantir, usando as relações entre coeficientes e raízes da equação cúbica, que as outras duas soluções sejam sem sentido físico (complexas ou negativas).

De forma análoga ao caso SRK, para encontrar exatamente o intervalo exato de temperatura onde a expressão acima faz sentido, deve-se resolver a inequação $0 < T \leq \frac{\alpha(T)}{Rb} = \frac{a[1+(0,37464+1,54226\omega-0,26992\omega^2)(1-T_r^{0,5})]^2}{Rb}$. Tomando $g(\omega) = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$ e sabendo que $T_r = \frac{T}{T_c}$ pode-se encontrar:

$$T \leq T_c \left[\frac{[1 + g(\omega)]^2 [g(\omega) - \sqrt{\frac{RbT_c}{a}}]^2}{[\frac{RbT_c}{a} - g(\omega)^2]^2} \right] \quad (5.14)$$

Disso, segue a

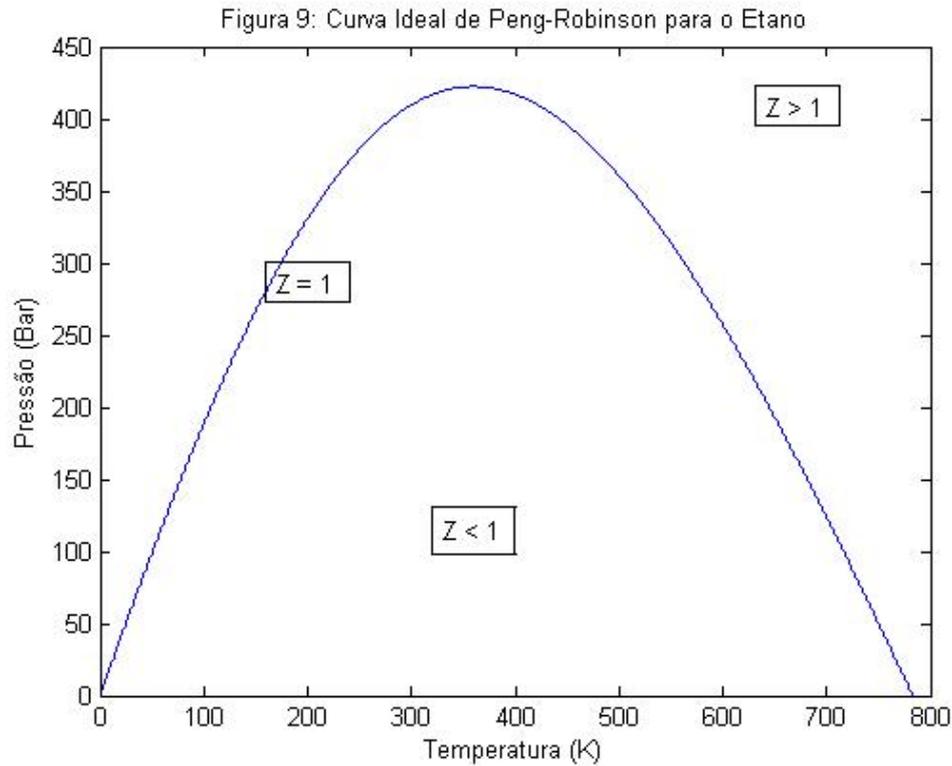
Proposição 5: Para cada temperatura T onde $0 \leq T \leq T_c \left[\frac{[1+g(\omega)]^2 [g(\omega) - \sqrt{\frac{RbT_c}{a}}]^2}{[\frac{RbT_c}{a} - g(\omega)^2]^2} \right]$, existe uma única pressão P não-nula dada por:

$$P = \frac{2bRT + \alpha(T) - \sqrt{\alpha(T)^2 + 8b^2R^2T^2}}{2b^2} \quad (5.15)$$

tal que a equação de Peng-Robinson tem $Z = 1$, isto é, apresenta o volume ideal como única raiz real positiva.

O gráfico que correlaciona P e T também divide o plano em duas regiões com carac-

terísticas de uma parábola com concavidade para baixo como apresentada na figura 9 a seguir.



Escrevendo a equação de Peng-Robinson com o fator de compressibilidade como variável, tem-se:

$$Z^3 + \left(\frac{bP}{RT} - 1 \right) Z^2 + \left(\frac{-3b^2P^2 + \alpha(T)P}{R^2T^2} - \frac{2bP}{RT} \right) Z + \frac{b^3P^3 - \alpha(T)bP^2}{R^3T^3} + \frac{b^2P^2}{R^2T^2} = 0 \quad (5.16)$$

Diferentemente das outras equações anteriores, pode ocorrer que para a equação de Peng-Robinson ocorra $C \geq 0$, uma vez que o coeficiente C dependente da temperatura e do fluido em questão. Quando $-C > 0$ pode-se escrever que:

Se $\Delta > 0$, a equação de Peng-Robinson apresenta um único fator de compressibilidade (os outros são complexos) e não há formação de fases. Por outro lado, quando $\Delta \leq 0$ e um fator de compressibilidade $Z > 1$, a equação apresenta os outros dois fatores negativos. Nesse caso, não ocorre formação de duas fases.

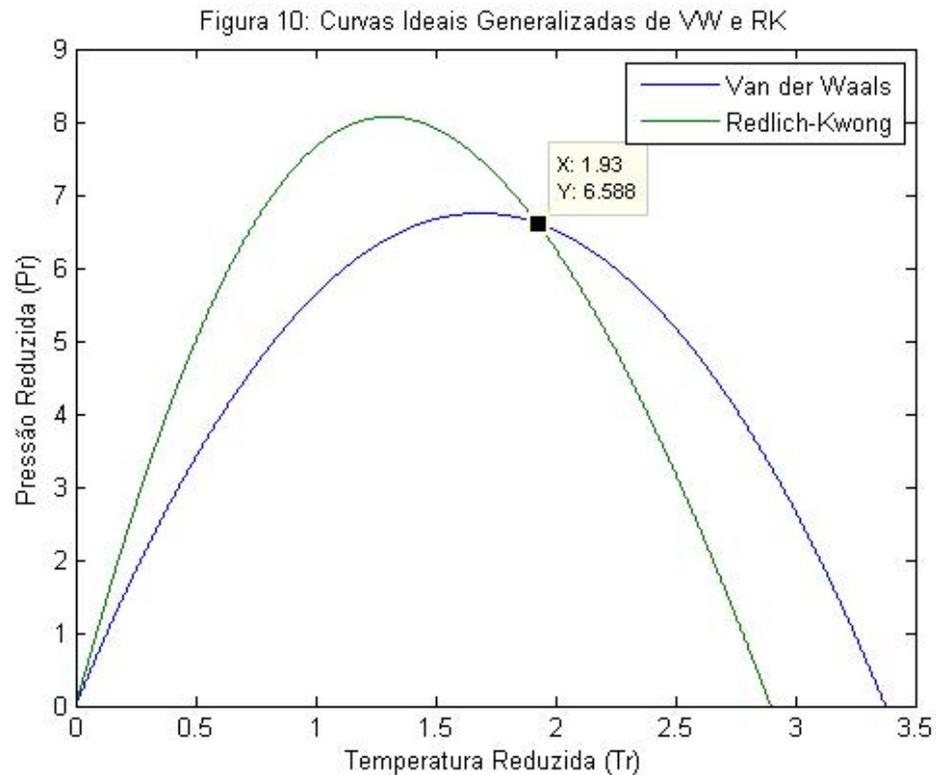
Quando $C > 0$, tem-se que:

Para $\Delta > 0$ há apenas uma raiz real. Para $\Delta \leq 0$, há sempre duas raízes reais positivas e uma real negativa. Dessa maneira, só não há formação de fases quando $\Delta > 0$.

5.6 Comparação dos Estados Ideais das Equações de VW, RK, SRK e PR

Quando se encontra a distribuição dos pontos ideais no plano (T, P) , observa-se que as curvas ideais de equações diferentes podem ter pontos em comum. Estes são os pontos onde as equações apresentam simultaneamente o mesmo valor, que é o valor ideal para o volume molar. Nesta seção, tem-se a intenção de mostrar, sobretudo graficamente, as semelhanças e diferenças das distribuições dos estados ideais das equações de VW, RK, SRK e PR. Também será possível, através dos gráficos, determinar estados ideais em comum, quando existirem.

Uma vez que para a equação de VW e RK foi possível encontrar uma curva ideal generalizada usando as pressões e temperaturas reduzidas, é possível encontrar essa intersecção dos pontos ideais de forma geral e que pode ser aplicada para qualquer conjunto de componentes puros ou misturas. Como mostra a figura 10 a seguir, a intersecção ocorre sempre no ponto $T_r \approx 1,93$ e $P_r \approx 6,59$



Por exemplo, considere o gás nitrogênio que apresenta temperatura crítica $T_c = 126,20$ K e pressão crítica $P_c = 34,00$ Bar. Utilizando a figura 10, no ponto $T = 1,93 \times 126,20 = 243,57$ K e $P = 6,59 \times 34,00 = 224,06$ Bar, o volume molar do gás nitrogênio por VW e por RK, são exatamente iguais ao volume molar ideal, $V = \frac{RT}{P} = 90,38$ cm^3/mol . Isso pode ser verificado resolvendo-se as equações analítica ou numericamente.

Como as outras equações não apresentam curvas ideais generalizadas devido à presença do fator acêntrico, a única forma de encontrar tais pontos de intersecção é através da resolução analítica ou de forma gráfica aplicada à cada fluido em particular. A seguir serão apresentadas as figuras 11, 12, 13 e 14, contendo as quatro curvas ideais (VW, RK, SRK e PR) plotadas juntas para alguns tipos de substâncias simples.

Figura 11: Curvas Ideais para o Metano

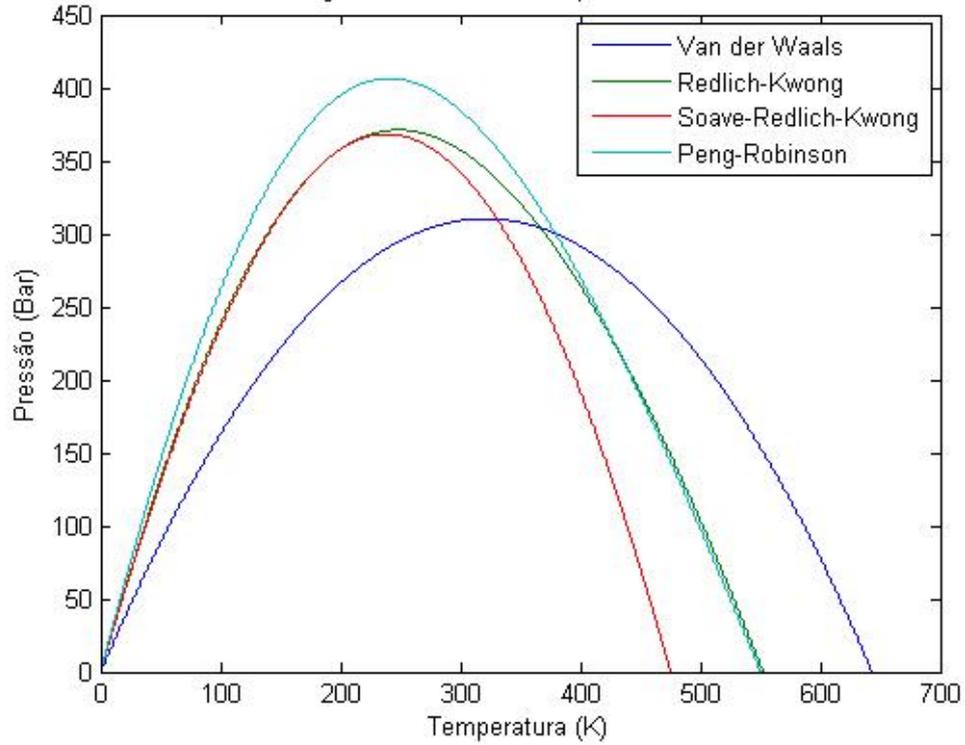
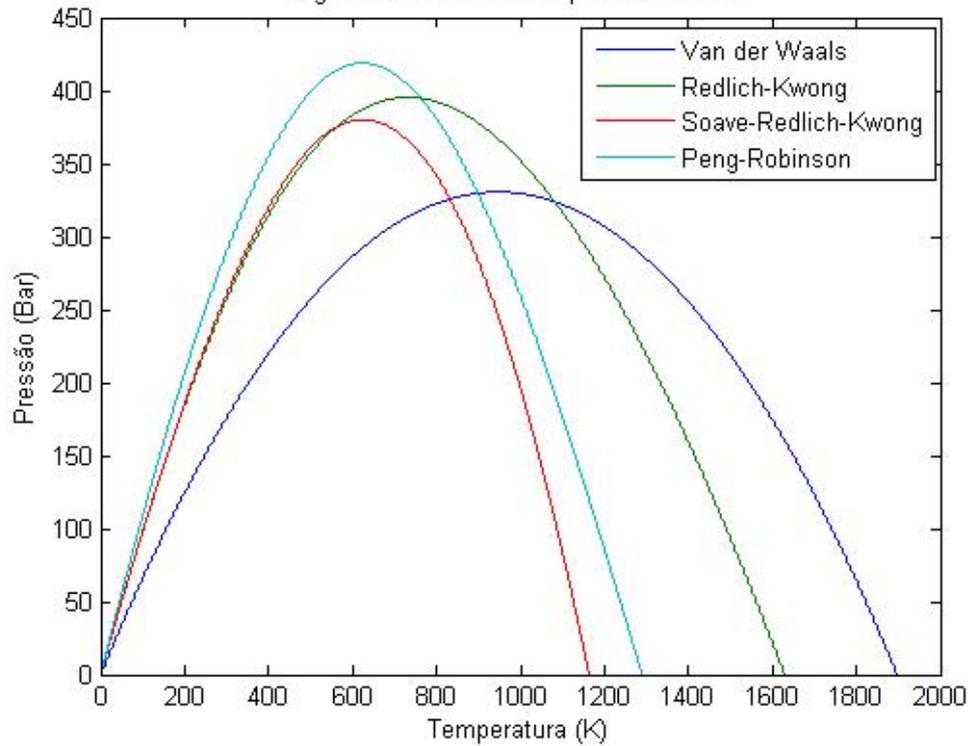
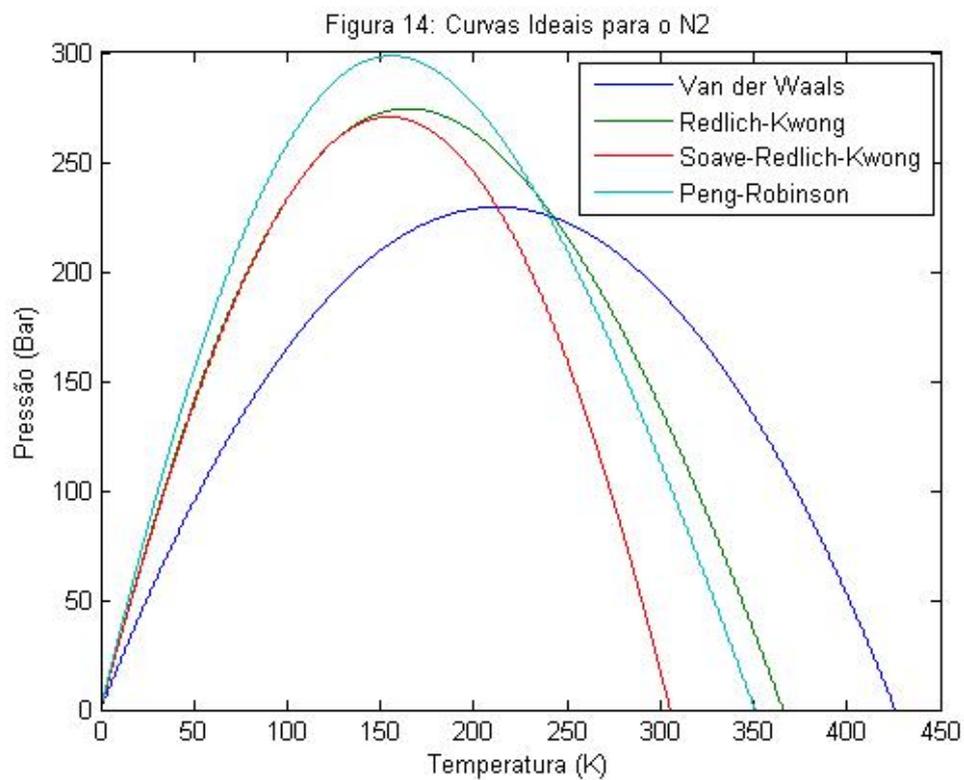
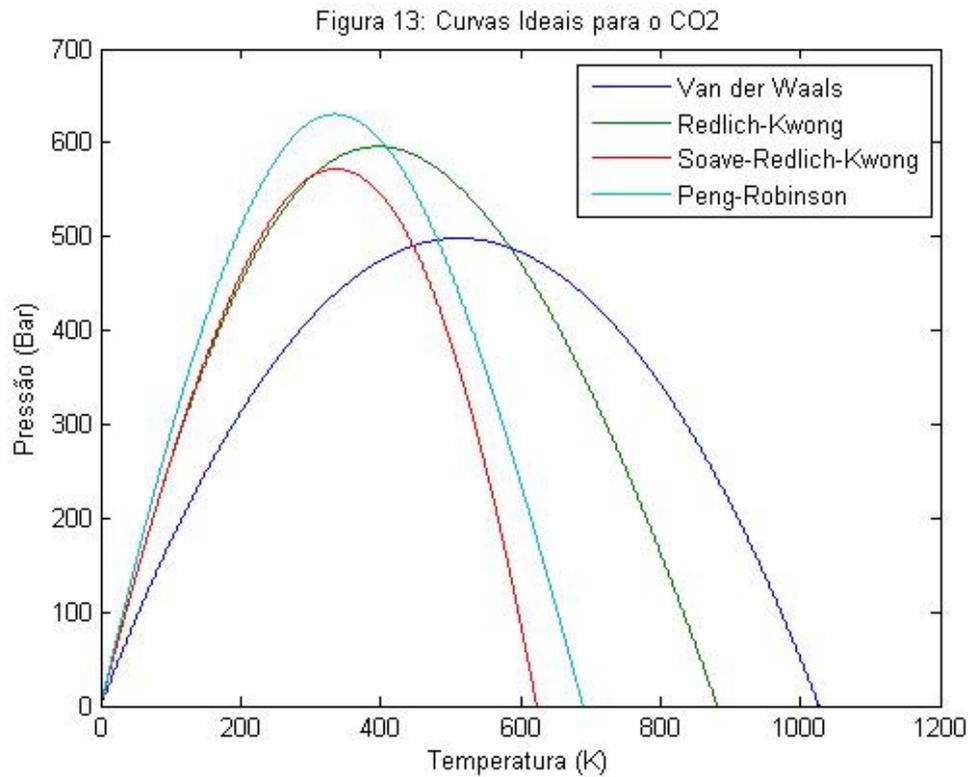


Figura 12: Curvas Ideais para o Benzeno





Analisando esses gráficos pode-se observar que ocorrem intersecções das curvas, mostrando a existência de pontos ideais em comum. Com um algoritmo acessível para plotar de forma direta os gráficos, é fácil encontrar todos os estados ideais em comum dessas quatro equações para qualquer tipo de substância. É possível também observar que po-

dem existir vários pontos de intersecção entre duas equações distintas. Por outro lado, é também possível que não ocorra intersecção alguma (diferente do ponto $(0,0)$), como se percebe nas figuras 11, 12, 13 e 14 acima.

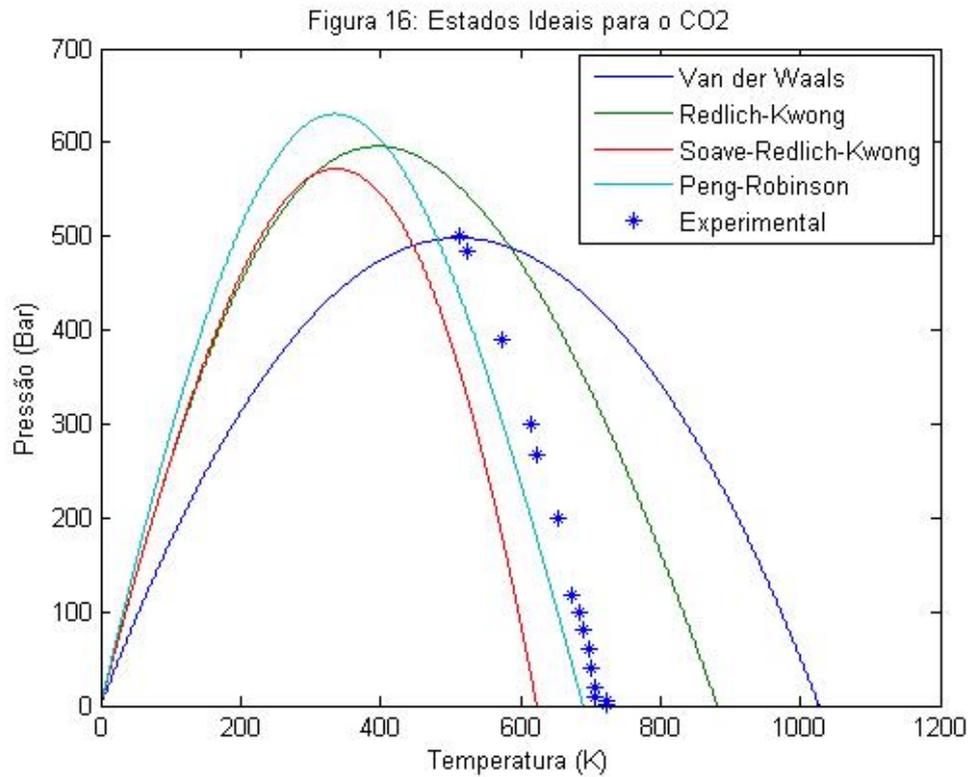
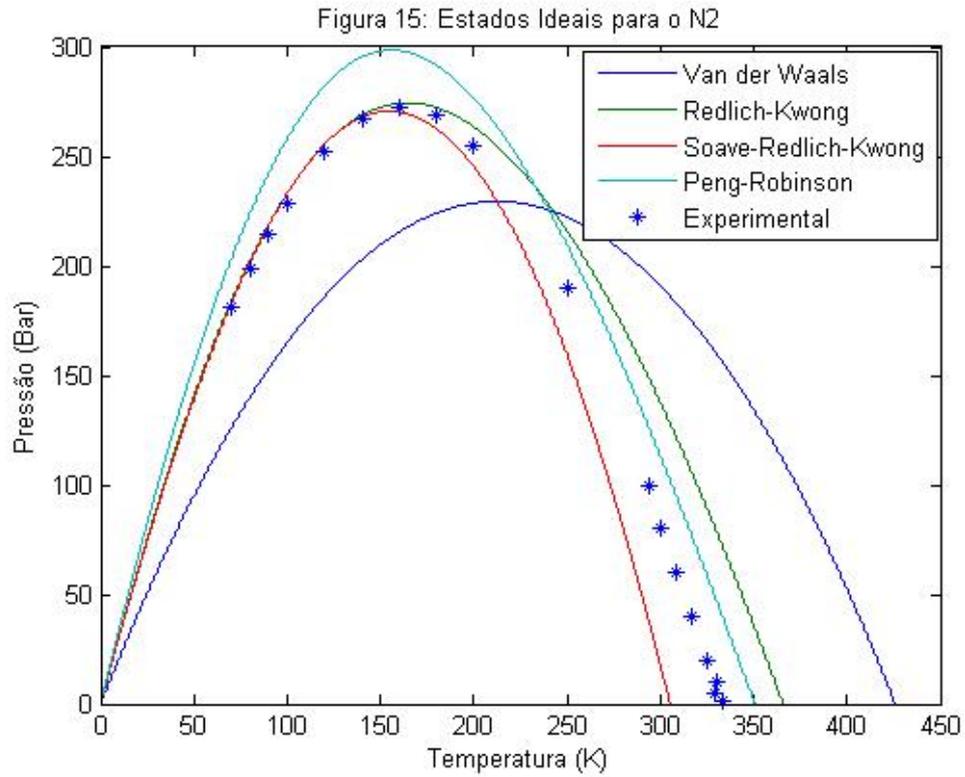
Ou seja, para ter certeza da existência e da localização dos pontos ideais em comum, é necessário encontrar analiticamente (através das expressões desenvolvidas) ou de forma gráfica, que é mais direto e simples. No apêndice será mostrado o código de programação aplicado para gerar esses gráficos no software MATLAB.

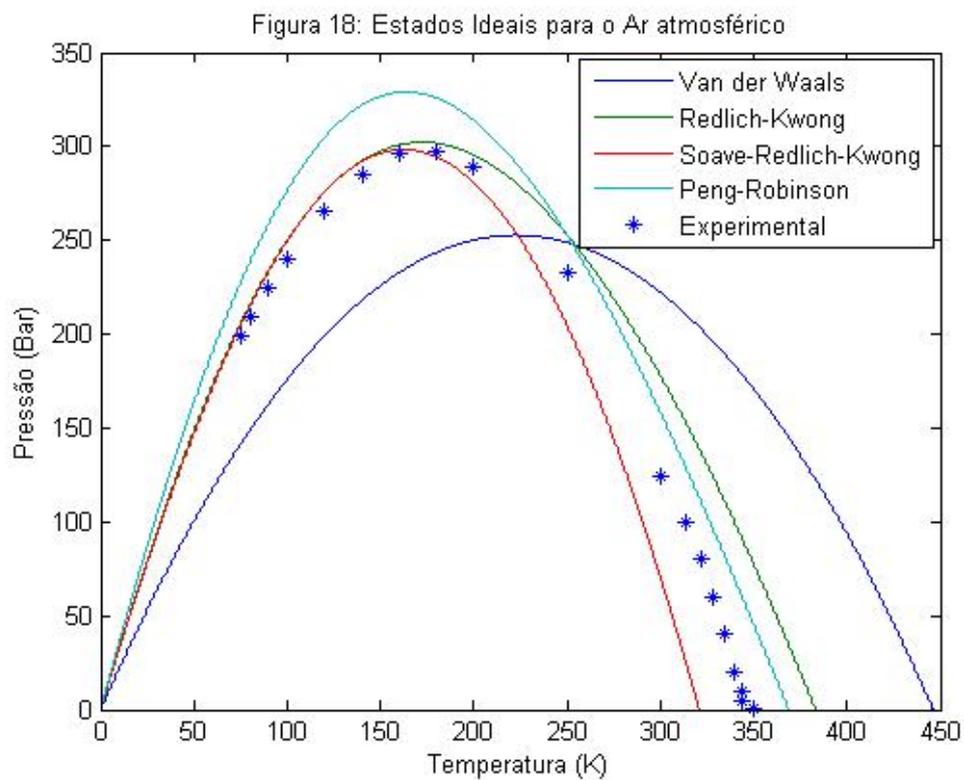
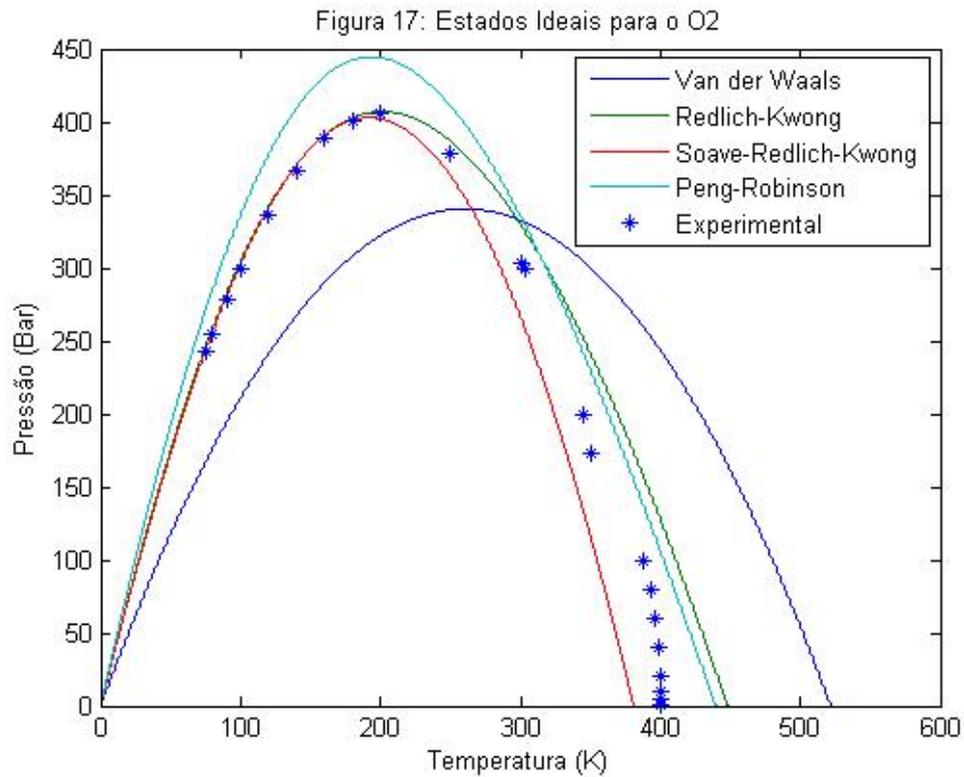
Com o intuito de realizar uma comparação mais precisa entre os estados ideais, foi realizada uma comparação dos estados ideais das equações. Essa comparação foi efetuada de forma pontual, calculando-se o somatório do valor absoluto da diferença das coordenadas das curvas para um conjunto fixo e finito de temperaturas. Essa forma de comparação define uma métrica e caracteriza uma noção correta de proximidade entre os estados ideais. Para realizar a comparação, foi escolhido o conjunto de fluidos simples encontrados no apêndice do livro "Introdução à Termodinâmica", Smith et al., 2001.

Baseado nisso, a comparação mostrou que, em relação aos estados ideais e ao conjunto de substâncias adotado, as equações mais próximas foram as equações de SRK e PR. Por outro lado, as equações que apresentaram maiores diferenças entre os seus pontos ideais foram as equações de VW e PR. Esse resultado foi razoavelmente esperado, uma vez que as equações de SRK e PR apresentam uma maior proximidade em sua forma algébrica e aplicação com a adição de um terceiro parâmetro, o fator acêntrico.

5.7 Comparação dos Estados Ideais das Equações estudadas com Dados Experimentais

Neste capítulo tem-se a intenção de comparar os pontos ideais obtidos das equações com os estados ideais experimentais. A comparação foi realizada usando o nitrogênio (N_2), o dióxido de carbono (CO_2), o oxigênio (O_2) e o Ar. Os dados experimentais foram retirados de PERRY et al., 1984. Os gráficos para estas quatro substâncias são mostrados a seguir nas figuras 15, 16, 17 e 18.





Através desses gráficos, pode-se perceber que a curva que mais se afasta dos pontos experimentais é a curva de VW. As outras três curvas apresentam maior aproximação, em particular, as curvas de SRK e PR. Através desses gráficos também fica confirmada a forma da distribuição dos pontos ideais no plano de temperatura e pressão. Essa forma,

como já previsto pelas equações cúbicas estudadas, se mostrou muito próxima de uma parábola com concavidade para baixo. Além disso, esses pontos ideais experimentais vieram a confirmar que realmente existe, para cada fluido, uma temperatura limite até onde pode ocorrer os estados ideais. Esse padrão de distribuição dos pontos ideais tem uma forma muito parecida com a distribuição de pontos numa curva inversa de Joule-Thomson, que como foi introduzida, é um importante caso de curva ideal usada para medir o desempenho de equações de estado (CHECK, GHANBARI, 2012).

Nos gráficos dos estados ideais das equações há uma previsão de que haja uma temperatura máxima até onde pode existir um fator de compressibilidade menor ou igual a um. E esses pontos ideais experimentais também confirmaram esse comportamento. Com isso, pode-se dizer que as equações cúbicas se mostram capazes de aproximar esses pontos ideais experimentais, pelo menos na forma de sua distribuição no plano de temperatura e pressão.

6 Conclusões

Neste trabalho houve um desenvolvimento de expressões exatas que caracterizaram uma nova abordagem de curvas ideais tradicionais, como a linha de Zeno e a curva inversa de Joule-Thomson. A curva ideal desenvolvida neste trabalho foi estudada no plano de temperatura e pressão e contribuiu para um melhor entendimento da distribuição do fator de compressibilidade com a variação de pressão e temperatura. Houve uma aplicação particular dessas curvas ideais no estudo de quatro equações de estado clássicas: As equações de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Usando expressões exatas da distribuição desses estados ideais, foi possível desenvolver um critério forte delineando regiões onde há a existência de apenas um fator de compressibilidade positivo e real, ou seja, com sentido físico. Esse resultado é mais forte do que a previsão de unicidade de fator de compressibilidade levando em consideração a temperatura crítica dos fluidos, uma vez que nem sempre ocorre unicidade quando a estamos em regiões de temperatura acima temperatura crítica. Baseado num conjunto estabelecido de fluidos simples, foi possível determinar quais das quatro equações apresentam comportamento mais semelhante em relação à predição de estados ideais e além disso, usando dados experimentais dos estados ideais do Nitrogênio, Oxigênio, Dióxido de Carbono e Ar atmosférico foi possível dizer qual das quatro equações apresentou mais exatidão comparado com o experimental.

Baseado nisso, foi concluído que as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong se assemelham mais na predição dos estados ideais e também se aproximam mais fortemente dos dados experimentais obtidos para as quatro substâncias. Uma vez que curvas ideais são um dos melhores parâmetros para testar o desempenho de equações de estado, pode-se confirmar que, entre as equações estudadas, as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson apresentam maior confiabilidade na predição de dados PVT para o Nitrogênio, Oxigênio, Dióxido de Carbono e Ar atmosférico.

Por fim, é importante mencionar que a importância desse trabalho é devido, sobretudo, à demonstração da existência e predictibilidade dos estados ideais de forma exata para qualquer equação cúbica de estado.

7 Apêndice

7.1 Código para geração de Estados Ideais no Matlab

```

% Escolha do Fluido

Tc = input('Temperatura Critica = ');
Pc = input('Pressao Critica = ');
w = input('Fator Acentrico = ');

% Van der Waals
aVW = (27.*R.*R.*(Tc.^2))./(64.*Pc);
bVW = (R.*Tc)./(8.*Pc);
TbVW = 0:0.001:(27.*Tc)./8;
PbVW = R.*TbVW.*(1./bVW - (R.*TbVW)./aVW);

% Redlich-Kwong
aRK = (0.42748.*R.*R.*(Tc.^2.5))./(Pc);
bRK = (0.08664.*R.*Tc)./(Pc);
TbRK = 0:0.001:((0.42748/0.08664)^(2/3)).*Tc;
PbRK = (aRK.*R.*TbRK - bRK.*R.*R.*TbRK.^5/2))./(bRK.*bRK.*R.*TbRK.^3/2 + aRK.*bRK);

% Soave-Redlich-Kwong
aSRK = (0.42748.*R.*R.*(Tc).^2)./(Pc);
bSRK = (0.08664.*R.*Tc)./(Pc);
fSRK = 0.480 + 1.574.*w - 0.176.*w.*w;
LSRK = (1+fSRK).*(fSRK - sqrt(R.*bSRK.*Tc./aSRK))./(-R.*bSRK.*Tc./aSRK + fSRK.*fSRK);
TbSRK = 0:0.001:Tc.*LSRK.*LSRK;
ASRK = aSRK.*(1+fSRK.*(1-(TbSRK./Tc).^0.5)).^2;
PbSRK = (R.*TbSRK.*ASRK./bSRK - R.*R.*TbSRK.*TbSRK)./(ASRK + bSRK.*R.*TbSRK);

% Peng-Robinson
aPR=(0.42724.*R.*R.*(Tc).^2)./(Pc);
bPR = (0.07780.*R.*Tc)./(Pc);
fPR = (0.37464 +1.54226.*w - 0.26992.*w.*w);
LPR = (1+fPR).*(fPR - sqrt(R.*bPR.*Tc./aPR))./(-R.*bPR.*Tc./aPR + fPR.*fPR);
TbPR = 0:0.001:Tc.*LPR.*LPR;
APR = aPR.*(1+ fPR.*(1-(TbPR./Tc).^0.5)).^2;
PbPR = (2.*bPR.*R.*TbPR + APR -sqrt(APR.^2 + 8.*bPR.*bPR.*R.*R.*TbPR.*TbPR))./(2.*bPR.*bPR);

% Plotagem dos Gráficos

plot(TbVW, PbVW, TbRK, PbRK, TbSRK, PbSRK, TbPR, PbPR)
hold
plot(T, P, '*');

title('CURVAS IDEAIS');
legend('Van der Waals', 'Redlich-Kwong', 'Soave-Redlich-Kwong', 'Peng-Robinson', 'Location', 'NorthEastOutside');
xlabel('Temperatura (K)');
ylabel('Pressão (Bar)');

```

8 Referências Bibliográficas

FERMI, E. **Thermodynamics**, Dover Publications, New York, 1956.

GERSTENMAIER, S. F., LÍŠAL, M., NEZBEDA, I., SMITH, W. R., TREJOS, V. M. **Prediction of isoenthalps, Joule-Thomson Coefficients and Joule-Thomson inversion curves of refrigerants by molecular simulation**, Fluid Phase Equilibria 375, 143-151, 2014.

GHANBARI, M., CHECK, G. R. **New super-critical cohesion parameters for Soave-Redlich-Kwong equation of state by fitting to the Joule-Thomson Inversion Curve**, Journal of Supercritical Fluids 62, 65-72, 2012.

LEIBOVICI, C. F., NICHITA V. **Parametric Generation of Single-Phase Properties (P-T Curves) for Most Cubic Equations of State and Any Mixing Rules**, Chem. Eng. Comm. 194, 648-655, 2007.

LEMES, N. H. T., OLIVEIRA, M. J., BRAGA, J. P. **Cálculo do Volume na Equação de Van der Waals pelo Método de Cardano**, Química Nova, Vol. 33, No. 6, 1325-1329, 2010.

LIMA, E. **A Equação do Terceiro Grau**, Matemática Universitária, No. 5, 9-23, 1987.

MATIN, N. S., HAGHIGHI, B. **Calculation of the JouleThomson inversion curves from cubic equations of state**, Fluid Phase Equilibria 175, 273-284, 2000.

NEDOSTUP, V. I. **Classical Ideal Curves in the Phase Diagrams for Simple Substances**, High Temperature, Vol. 53, No. 1, 62-67, 2015.

PARSAFAR, G. A., IZANLOO, C. **Deriving Analytical Expressions for the Ideal**

Curves and Using the Curves to Obtain the Temperature Dependence of Equation-of-State Parameters, International Journal of Thermophysics, Vol. 27, No. 5, 1564-1589, 2006.

PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. **A new two-constant equation of state**, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 15, 59-64, 1976.

PERRY, R.H., GREEN, D.W., MALONEY, J.O. **Perrys Chemical Engineers Handbook**, 6th Edition, McGraw-Hill, New York, 1984.

REDLICH, O., KWONG, J. N. S. **On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation of State**, Chem. Rev. 44, 233-244, 1949.

SANDLER, I. S. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**, 4th Edition. John Wiley and Sons, United States of America, 2006.

SMITH, J. M., VAN NESS, V. C., ABBOTT, M.M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, McGraw-Hill, New York, 2001.

SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified RedlichKwong equation of state**, Chem. Eng. Sci. 27, 1197-1203, 1972.

TERRON, L. R. **Termodinâmica Química Aplicada**, Primeira Edição, Manole, São Paulo, 2009.

TESTER, J. W., MODELL, M. **Thermodynamics and its Application**, 3rd Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 1996.

WAALS, V. D. **On the continuity of the gaseous and liquid states**. PhD thesis, Universiteit Leiden, Leiden, 1873.