

CÁLCULO DA PRESSÃO DO CO₂ UTILIZANDO AS EQUAÇÕES DE ESTADO DA FAMÍLIA DAS EQUAÇÕES DE VAN DER WAALS

Autora: Ana Paula Vitorino Rosa¹
Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz²

DEQUI – Departamento de Engenharia Química
FAENQUIL – Faculdade de Engenharia Química de Lorena
Rodovia Itajubá-Lorena, km 74,5 – Caixa Postal 116 – CEP 12600-970 – Lorena – SP – Brasil
Tel.: (12) 3159-5077 Fax: (12) 3153-3224
E-mail: anavrosa@zipmail.com.br¹ queiroz@dequi.fauenquil.br²

Palavras-chave: Equações cúbicas, Equação do virial, Equações de estado, Van de Waals
Área do Conhecimento: Engenharias

RESUMO

Foram muitas as tentativas de representações dos dados de pressão, volume e temperatura (PVT), mediante uma única equação, tendo em vista a possibilidade de ajustá-la aos dados de quaisquer substâncias mediante a escolha apropriada de parâmetros pertencentes à equação.

A primeira equação de estado prática foi proposta por J. D. van der Waals. Ela representa um exemplo simples de equação de estado, porém não trivial, sendo cúbica no volume. As equações cúbicas, são equações de menor grau que representam simultaneamente o comportamento do líquido e do vapor. Muitas outras equações do terceiro grau foram propostas a partir da equações de van der Waals.

Este trabalho apresenta aplicações das equações derivadas da equação cúbica de van der Waals, no cálculo da pressão do dióxido de carbono, comparando os valores obtidos com os valores experimentais.

NOMENCLATURA

A – constante em função da temperatura das equações de RK e PR
A – coeficiente virial igual ao produto RT
a – parâmetro de atração
B – constante em função da temperatura das equações de RK e PR
B – coeficiente virial
B⁰ e B¹ – correlações generalizadas do coeficiente virial B em função da temperatura reduzida
b – covolume de van der Waals
C(n) – constante
EDE – equação de estado
HK – Harmens-Knapp
LEE – Lee-Erbar-Edmister
n – número de moles
PR – Peng-Robinson
P – pressão
R – constante universal dos gases
RK – Redlich-Kwong
SW – Schmidt-Wenzel
T – temperatura absoluta
V – volume
v – volume molar
VDW – van der Waals
Z – fator de compressibilidade

Letras gregas:

α – fator escalar definido pela equação PR
 θ , η , δ , Σ – parâmetros da equação geral
 ω – fator acêntrico

Subscritos:

c – propriedades críticas
r – propriedades reduzidas

INTRODUÇÃO

O volume de qualquer material, sólido, líquido ou gasoso, é determinado pela temperatura e pressão a que está sujeito, segundo VAN NESS e SMITH (1980).

Existe uma relação matemática entre o volume de uma dada quantidade de material e os valores da pressão e da temperatura; esta relação matemática é chamada de equação de estado e pode ser escrita, simbolicamente, por

$$V = V(T, P, n) \quad (1)$$

onde, o volume V é uma função da temperatura, pressão e número de moles do material. No caso de líquidos ou sólidos, as equações de estado podem ser algebricamente muito complicadas e podem diferir, em sua forma algébrica, de uma substância para outra. Entretanto, os gases são únicos no fato das equações de estado de todos os gases serem praticamente as mesmas. Pois, no estado gasoso, as moléculas são essencialmente independentes umas das outras e, por isso, a natureza detalhada de moléculas individuais não afeta fortemente o comportamento do gás como um todo.

Este trabalho tem por objetivo apresentar as equações de estado originadas a partir da equação de van der Waals e comparar os resultados obtidos da aplicação de cada equação e discuti-los.

A equação de um gás ideal

Sob temperatura constante, o produto PV é uma constante e sob pressão constante, V é proporcional a T , demonstrado experimentalmente. Estas relações podem ser reunidas em uma única equação, que vai expressar o comportamento dos gases. De acordo com a lei de Boyle, segundo MAHAN (1978):

$$PV = C(T, n),$$

onde, $C(T, n)$ é uma constante que depende da temperatura e do número de moles do gás. De acordo com a lei de Charles:

$$V = C'(P, n)T,$$

onde, $C'(P, n)$ é uma constante que depende somente da pressão e do número de moles do gás. Assim, pode-se escrever

$$PV = C(n)T, \quad (2)$$

onde $C(n)$ é uma constante cujo valor depende somente do número de moles do gás. Em outras palavras, reconhece-se que, como sob pressão constante o volume de um gás é proporcional à sua temperatura, a constante $C(T, n)$ deve ser proporcional à temperatura e pode ser escrita como $C(T, n) = C(n)T$. A equação (2) pode ser escrita como:

$$\frac{PV}{T} = C(n).$$

Um gás que obedece a esta equação de estado, que incorpora as leis de Boyle e a de Charles e Gay-Lussac, é chamado de *gás ideal*.

Desde então as equações de estado têm sido usadas na engenharia química.

Em 1873, van der Waals (VDW) modificou a Lei do Gás Ideal para calcular as forças entre as partículas do gás, supondo que as forças entre as partículas gasosas são lineares e separadas em forças atrativas e repulsivas. Muitas das equações de estado usadas atualmente (Redlich-Kwong-Soave, Peng-Robinson, etc.) são baseadas nesta suposição.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

A equação de van der Waals surge como a primeira equação de estado (EDE) suficientemente realista capaz de interpretar (qualitativamente) o comportamento PVT das substâncias puras e das misturas. A EDE de VDW conseguiu prever por exemplo o andamento das isotérmicas das substâncias puras já conhecido dos trabalhos de Andrews. Na equação (3), "a" e "b" são os parâmetros atrativo e repulsivo, respectivamente. Estão relacionados com a intensidade das forças intermoleculares atrativas e repulsivas. O parâmetro b é também designado por covolume e representa o volume excluído por mol de partículas (devido ao tamanho finito destas). A equação (3) pode ser vista como a soma de uma pressão repulsiva determinada pelo balanço das forças repulsivas com a pressão

determinada pelo jogo das forças atrativas, quer dizer $P = P(\text{repulsiva}) + P(\text{atractiva})$. A Tabela 1 apresenta os valores das constantes a e b para alguns gases. Como a constante a está relacionada com forças de atração molecular, valores elevados desta constante caracterizam gases de fácil liquefação.

TABELA 1 – Constantes de van der Waals

Gás	$a(\text{atm.L}^2.\text{mol}^{-2})$	$b(\text{L.mol}^{-1})$
He	0,03412	0,02370
H ₂	0,2444	0,02661
NO	1,340	0,02789
N ₂	1,390	0,03913
O ₂	1,360	0,03183
CO	1,485	0,03913
CH ₄	2,253	0,04278
CO ₂	3,592	0,04267
NO ₂	5,284	0,04424
H ₂ O	5,464	0,03049

Por volta de 1949 a equação de van der Waals foi preterida pela maior parte dos investigadores em favor das equações de Beattie-Bridgman e Benedict-Webb-Rubin, mais rigorosas, mas mais difíceis de utilizar numericamente. Desde essa altura foram propostas equações de estado que mantêm o termo repulsivo de VDW, $[RT / V_m - b]$, e que modificam o termo atrativo $-a/[V(V+b)]$. Atualmente, é comum, que as revistas de Termodinâmica incluam artigos onde são propostas novas equações cúbicas e/ou melhoramentos de equações já estabelecidas com o intuito de melhorar o seu desempenho no cálculo das propriedades PVT de substâncias puras e de misturas, como por exemplo a pressão de vapor e a densidade da fase líquida. Atualmente, as equações da família de VDW cobrem aplicações que envolvem equilíbrio com fases sólidas (equilíbrio sólido-gás e sólido-líquido) e praticamente todos os tipos de equilíbrio de fases.

EQUAÇÕES DE ESTADO DA FAMÍLIA DA EQUAÇÃO DE VDW

As equações da família de VDW podem ser expressas pela seguinte forma geral:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)} \quad (4)$$

Essas equações são consideradas equações cúbicas por serem cúbicas no volume quando postas na forma polinomial.

Portanto, a equação (4) é do terceiro grau no volume molar.

Algumas das equações da família de VDW e os valores dos respectivos parâmetros são indicados na Tabela 2.

TABELA 2 – Parâmetros da equação (4) para algumas equações da família de VDW.

Equações	θ	η	δ	ε
VDW (1873)	a	b	0	0
Clausius (1880)	a/T	b	$2c$	c^2
Berthelot (1899)	a/T	b	0	0
RK (1949)	$a/T^{0.5}$	b	0	0
Wilson (1964)	$a_W(T)$	b	0	0
Borner (1966)	$a_B(T)$	b	0	0
Soave (1972)	$a_S(T)$	b	0	0
LEE (1973)	$a_{LEE}(T)$	$\eta(T)$	b	$-b^2$
PR (1976)	$a_{PR}(T)$	b	$2b$	$-3\omega b^2 - b^2$
SW (1980)	a	b	$(1+3\omega)b$	$-3\omega b^2$
HK (1980)	a	b	cb	$(1-c)b^2$
Heyen (1980)	$a_H(T)$	b	$b+c$	$-bc$

Equação de estado de Redlich-Kwong

Uma das primeiras equações cúbicas de estado foi desenvolvida por Redlich-Kwong (1949). Redlich e Kwong modificaram a forma original da equação de van der Waals, substituindo os parâmetros θ , η , δ , Σ , conforme valores dados, na tabela 2.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (5)$$

Aplicando a equação (5) no ponto crítico, obtém-se expressões de a e b em termos de P_c e T_c , dadas pelas equações (6) e (7).

$$a = \frac{0,4278R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad (6)$$

$$b = \frac{0,0867RT_c}{P_c} \quad (7)$$

A determinação das constantes a e b é feita através de um ajuste dos mínimos quadrados, utilizando dados experimentais; como esses dados são referentes a um único ponto, é possível que não sejam os melhores

valores para essa determinação. Porém, eles podem ser estimados, pois as pressões críticas e as temperaturas críticas são conhecidas para um grande número de substâncias, conforme PILLA (1979).

A equação (8) representa uma outra forma de se escrever a equação de Redlich-Kwong:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (8)$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{BP}{Z} \quad (9)$$

onde, $B = b/RT$ e $A/B = a/bRT^{1.5}$.

Sendo que A e B são funções da temperatura e com isso a equação de Redlich-Kwong descreve o comportamento de uma isoterma. A equação (8) é a forma preferida da equação de Redlich-Kwong, pois ela fornece uma solução iterativa dos valores de Z e h, sendo esta solução conveniente para cálculos automatizados.

Pode-se relacionar as constantes A e B com a temperatura e pressão críticas, através das equações já obtidas. Substituindo a equação (7) em $B = b/RT$, tem-se:

$$B = 0,0867 \frac{T_c}{TP_c} = \frac{0,0867}{(T/T_c)P_c} = \frac{0,0867(P/P_c)}{P(T/T_c)}$$

Fazendo o mesmo para $A/B = a/bRT^{1.5}$ e a equação (6):

$$\frac{A}{B} = \frac{0,4278T_c^{1.5}}{0,0867T^{1.5}} = \frac{4,934}{(T/T_c)^{1.5}}$$

Sabendo que P/P_c é a pressão reduzida (P_r) e a T/T_c é a temperatura reduzida (T_r). Então:

$$B = \frac{0,0867P_r}{PT_r} \quad \text{e} \quad \frac{A}{B} = \frac{4,934}{T_r^{1.5}}$$

Substituindo as expressões de B e A/B nas equações (8) e (9), têm-se:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \left(\frac{4,934}{T_r^{1.5}} \right) \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (10)$$

$$h = \frac{0,0867P_r}{ZT_r} \quad (11)$$

Conhecendo-se V, pode-se usar:

$$h = \frac{b}{V} = \frac{0,0867RT_c}{VP_c} \quad (12)$$

Embora a equação de Redlich-Kwong, seja precisa para várias misturas, não apresenta um bom resultado para misturas que contêm grandes moléculas ou gases incompressíveis (espécies que tenham baixas temperaturas

críticas). Em particular a equação de estado de Redlich-Kwong produz resultados imprecisos para misturas de hidrocarbonetos de cadeias longas (n-alcenos). Esta imprecisão foi modificada no início dos anos 70 por Soave, conforme MEULBROEK (2002).

A equação resultante de Redlich-Kwong-Soave tem sido difundida com aceitação como um método para o cálculo de propriedades de fluido.

Equação de estado de Peng-Robinson

Através de um estudo da equação de Redlich-Kwong, Peng e Robinson verificaram que a aplicabilidade da mesma a pressões altas é afetada pelo valor de b/v_c , onde v_c é volume crítico predito. Além disso, pela comparação da equação original de Redlich-Kwong e a de Redlich-Kwong-Soave, é evidente que se tratando da dimensão do fator para o parâmetro de energia, como uma função do fator acêntrico em adição à temperatura reduzida tem, significativamente, melhorado a predição da pressão de vapor para substâncias e, conseqüentemente, as relações de equilíbrio para misturas.

Então eles propuseram uma equação da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (13)$$

A equação (13) pode ser reescrita como:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (14)$$

onde,

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (15)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (16)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (17)$$

A equação (14) apresenta uma ou três raízes dependentes do número de fases do sistema. Na região de dupla-fase, a maior raiz é para o fator de compressibilidade, enquanto, que a menor raiz positiva corresponde ao do líquido.

Aplicando a equação (13) no ponto crítico tem-se:

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (18)$$

$$b(T_c) = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (19)$$

$$Z_c = 0,307 \quad (20)$$

À outras temperaturas que a crítica, é permitido

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (21)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (22)$$

onde $\alpha(T_r, \omega)$ é uma função adimensional da temperatura reduzida e do fator acêntrico. A equação (21) foi também usada por Soave (1972) para modificar a equação de RK.

Equações do virial

A equação de estado mais geral é a equação do virial, proposta por H. Kamerlingh Onnes (1901), na qual o produto Pv é expresso por uma série de potências crescentes da pressão ou da concentração do gás. No primeiro caso, tem-se a equação do virial de pressão, isto é,

$$Pv = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad (23)$$

O coeficiente A é igual a RT , pois quando $P \rightarrow 0$, $Pv = RT$. Os demais coeficientes B, C, D, ... são chamados 2º, 3º, 4º, ... coeficientes viriais. Sendo que eles além da natureza do gás dependem também da temperatura do mesmo. Segundo PILLA (1979), cada um dos termos sucessivos da equação (23) representa uma correção adicional sobre o valor ideal de Pv , proveniente das forças intermoleculares, daí então o nome virial vem de *vis* = força.

K. S. Pitzer propôs uma correlação para o 2º coeficiente virial, representando a forma mais simples para a equação do virial:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r} \quad (24)$$

Onde BP_c/RT_c é uma grandeza adimensional, considerada como um segundo coeficiente do virial reduzido. Como B é função da temperatura, sua correlação generalizada dependerá da temperatura reduzida. A correlação proposta por Pitzer tem a forma:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (25)$$

sendo que B^0 e B^1 são funções da temperatura e são representados pelas seguintes equações:

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (26)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (27)$$

Esta correlação pode ser usada com segurança para o V_r superior a 2.

O domínio da temperatura e pressão na qual esta correlação pode ser aplicada envolve a maioria das aplicações de processos químicos. Sendo exata para gases polares e menos exata para moléculas não polares e associadas.

De acordo com VAN NESS e SMITH (1980), a correlação generalizada apresenta a vantagem de poder ser usada na previsão das propriedades de substâncias sobre as quais é escasso o conhecimento experimental, no caso da equação generalizada de RK, basta apenas conhecer a T_c e P_c .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar qual equação se aproxima mais do valor experimental, calculou-se a pressão do CO_2 a 100 °C para cada equação derivada da equação de VDW. Os resultados obtidos foram comparados com os valores experimentais obtidos na literatura e com base nestes valores calcularam-se os desvios entre eles.

Os resultados referentes à pressão são apresentados na Tabela 3.

Utilizaram-se os valores das constantes a e b apresentados na Tabela 1, para o CO_2 .

O dióxido de carbono apresenta as seguintes propriedades críticas:

$$T_c = 304,6 \text{ K}$$

$$P_c = 72,8 \text{ atm}$$

$$Z_c = 0,274$$

$$\omega = 0,225$$

$$V_c = 94 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Para efeito de cálculo, utilizou-se o volume molar (v).

TABELA 3 – Comparação entre a equação dos gases ideais e as derivadas da equação de VDW

P(atm) Medido	P(atm)				
	Ideal	VDW	RK	PR	Virial
50	57	49,5	49,5	51,1	50,4
75	92,3	73,2	73,7	79,5	76
100	135,5	96,6	98,7	114,5	103,1

Na Figura 1 são apresentados os resultados de pressão obtidos.

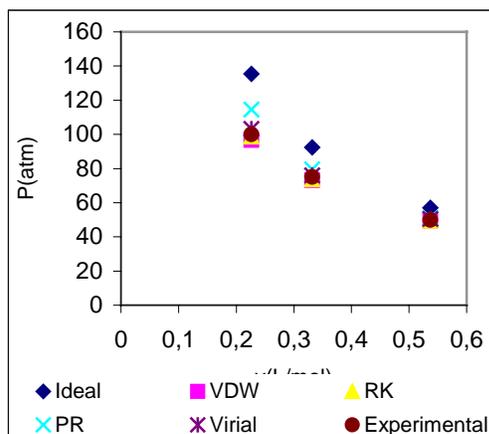


FIGURA 1- Resultados obtidos

A seguir são apresentados, na Tabela 4, os valores dos desvios calculados em relação ao valor da pressão medida com os valores das pressões calculadas.

O erro foi calculado segundo a expressão abaixo:

$$\text{erro}(\%) = \left| \frac{\text{teorico} - \text{calculado}}{\text{teorico}} \right| \quad (28)$$

TABELA 4 – Desvios

Equações	Desvios(%)		
	50(atm)	75(atm)	100(atm)
Ideal	14	17,3	33,5
Van der Waals	1	2,4	3,4
Redlich-Kwong	1	1,7	1,3
Peng-Robinson	2,2	6	14,5
virial	0,8	1,3	3

Em relação à equação dos gases ideais, verificaram-se que as equações originadas a partir da equação de van der Waals,

apresentam um desvio consideravelmente baixo. Sendo assim, é possível concluir que as equações derivadas das de van der Waals, possuem uma maior exatidão.

Contudo comparando somente entre as equações da família de van der Waals, a equação do virial é a que apresenta o menor desvio, este fato pode ser explicado devido à correção sofrida pelo termo PV.

CONCLUSÕES

Van der Waals, propôs uma equação de terceiro grau para gases reais levando em conta as forças de repulsão e atração molecular, substituindo a equação de estado para gases ideais.

Com base na equação de van der Waals, outros autores desenvolveram várias equações, com o objetivo de que seus resultados se aproximassem com maior exatidão dos valores obtidos experimentalmente, possibilitando uma interpretação mais simples das propriedades de interesse.

Com a realização deste trabalho foi possível comparar algumas destas equações com a equação dos gases ideais, onde a equação do virial apresentou entre todas um melhor resultado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERREIRA, A. G. M. *Equações de estado da família de van der Waals* [on line]. Portugal: DEQ, FCTUC, 2002. [Disponível na Word Wide Web: <UTL:http://www.eq.uc.pt/~eq1amf/eqvdw>].
- MAHAN, B. H. Química, um curso universitário, Editora Edgard Blücher LTDA, 2ªed., SP, 1978.
- MEULBROEK, P. Equations of state in exploration, Org. Geoch., p.613-634, 2002.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem., Fundam., v.15, n.1, 1976.
- PILLA, L. Físico-Química, Livros Técnicos Científicos Editora, RJ, 1979.
- VAN NESS, H. C., SMITH J. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química, Ed. Guanabara, 3º ed., RJ, 1980.