

Volume 103, 2026

Corpo Editorial

Kelly Cristina Poldi (Editora Chefe)

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Campinas-SP, Brasil

Eduardo V. O. Teixeira (Editor Executivo)

University of Central Florida - UCF
Orlando-FL, EUA

Lilian Markenzon

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Rio de Janeiro-RJ, Brasil

Luiz Rafael Santos

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Blumenau-SC, Brasil

Marcelo Sobottka

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Florianópolis-SC, Brasil

Paulo F. de Arruda Mancera

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP
Botucatu-SP, Brasil

Tânia Schmitt

Universidade de Brasília - UnB
Brasília-DF, Brasil

A Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional - SBMAC publica, desde as primeiras edições do evento, monografias dos cursos que são ministrados nos CNMAC.

Para a comemoração dos 25 anos da SBMAC, que ocorreu durante o XXVI CNMAC em 2003, foi criada a série **Notas em Matemática Aplicada** para publicar as monografias dos minicursos ministrados nos CNMAC, o que permaneceu até o XXXIII CNMAC em 2010.

A partir de 2011, a série passa a publicar, também, livros nas áreas de interesse da SBMAC. Os autores que submeterem textos à série Notas em Matemática Aplicada devem estar cientes de que poderão ser convidados a ministrarem minicursos nos eventos patrocinados pela SBMAC, em especial nos CNMAC, sobre assunto a que se refere o texto.

O livro deve ser preparado em **Latex, com as figuras em .eps, .pdf e etc.** e ter entre **80 e 150 páginas**. O texto deve ser redigido de forma clara, acompanhado de uma excelente revisão bibliográfica e de **exercícios de verificação de aprendizagem** ao final de cada capítulo. O idioma pode ser Português ou Espanhol.

Veja todos os títulos publicados nesta série na página
<https://www.sbmac.org.br/noma-titulos-da-serie/>

ASPECTOS MATEMÁTICOS E COMPUTACIONAIS NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE MISTURAS

Loena Marins do Couto
loena@iprj.uerj.br

Laboratório de Tecnologia da Informação
Instituto Politécnico
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Gustavo Mendes Platt
gmplatt@furg.br

Escola de Química e Alimentos
Universidade Federal do Rio Grande



Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional

São Carlos - SP, Brasil
2026

Coordenação Editorial da Série: Kelly Cristina Poldi

Editora: SBMAC

Capa: Matheus Botossi Trindade

Patrocínio: SBMAC

Copyright © 2026 by Loena Marins do Couto e Gustavo Mendes Platt. Direitos reservados, 2026 pela SBMAC. A publicação nesta série não impede o autor de publicar parte ou a totalidade da obra por outra editora, em qualquer meio, desde que faça citação à edição original.

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)**

Couto, Loena Marins do

Aspectos matemáticos e computacionais no equilíbrio termodinâmico de misturas [livro eletrônico] / Loena Marins do Couto, Gustavo Mendes Platt. -- São Carlos, SP : SBMAC, 2026. -- (Notas em matemática aplicada ; 103)

PDF

Bibliografia.

ISBN 978-65-86388-40-4

1. Engenharia química 2. Equilíbrio químico
3. Matemática 4. Termodinâmica I. Platt, Gustavo Mendes. II. Título. III. Série.

26-339016.0

CDD-510

Índices para catálogo sistemático:

1. Matemática 510

Eliete Marques da Silva - Bibliotecária - CRB-8/9380

“Ao professor Francisco Duarte Moura Neto, cuja contribuição para este livro é apenas um reflexo do seu legado imenso. Ele dedicou sua vida à transformação do IPRJ/UERJ na instituição que conhecemos hoje, lutando incansavelmente por sua excelência. Um verdadeiro gigante, cuja jornada terminou precocemente, mas cujo espírito continua a inspirar inúmeras pessoas. Sua paixão pela pesquisa e pelo ensino transcende a sala de aula, estimulando todos a se tornarem não apenas docentes, mas verdadeiros aspirantes ao conhecimento.”

Agradecimentos

Agradecemos o apoio da Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional (SBMAC) e, em particular, ao Prof. Francisco Duarte Moura Neto (In memoriam) por toda contribuição na revisão detalhada do texto. Suas ponderações foram fundamentais.

Conteúdo

Prefácio	11
I Equilíbrio Termodinâmico – Formulação Clássica	13
1 Separação de Fases na Indústria de Petróleo e Gás	1
1.1 Demanda Crescente por Energia	1
1.2 Equações de Estado e Simuladores de Processos de Separação	2
1.3 Problema do Grande Número de Componentes	5
1.4 Aproximação da Matriz de Interação Binária	6
1.5 Exercícios	7
2 Equações de Estado	9
2.1 Modelagem Termodinâmica de Um Fluido	9
2.2 Formulação Geral de Equações de Estado Cúbicas para Fluidos	10
2.3 A Equação de Peng-Robinson	11
2.4 Termodinâmica de Misturas	13
2.4.1 Regras de Mistura Clássicas	14
2.4.2 Formulação Matricial das Regras de Mistura e Regras de Combinção	14
2.4.3 Equação de Estado Cúbica para Uma Mistura	15
2.5 Equação de Estado de Peng-Robinson para Misturas	16
2.6 Exercícios	16
3 Equilíbrio Termodinâmico e o Algoritmo Clássico	17
3.1 Misturas Multicomponentes Bifásicas	17
3.2 Balanço de Massa	19
3.3 Equilíbrio Termodinâmico	21
3.4 Fugacidade	23
3.5 Formulação de Problemas de Equilíbrio Termodinâmico	25
3.6 Algoritmo Clássico	26
3.6.1 Sistema Não Linear para o Cálculo dos Pontos de Bolha e de Orvalho	26
3.6.2 Algoritmo para o Cálculo de Pontos de Bolha e Orvalho	27
3.7 Exercícios	28

II	Equilíbrio Termodinâmico – Outras Formulações	29
4	Descrição Alternativa do Equilíbrio Termodinâmico	31
4.1	Frações Molares e Razão das Composições da Mistura	31
4.2	Balanco de Massa Segundo as Novas Variáveis	34
4.3	Equações do Equilíbrio Termodinâmico Segundo as Novas Variáveis .	34
4.4	Bolha, Orvalho e Flash	37
4.4.1	Sistema Não Linear para o Cálculo dos Ponto de Bolha e Orvalho - Variáveis Alternativas	38
4.5	Exercícios	39
5	Energia Livre de Gibbs	41
5.1	Potencial Químico e a Energia Livre de Gibbs	41
5.2	O operador Diferencial	42
5.3	Aplicação do Operador Diferencial à Energia Livre de Gibbs	43
5.4	Equilíbrio Termodinâmico pela Energia Livre de Gibbs	45
5.5	Exercícios	46
III	Matrizes e Aproximação	49
6	Norma, Produto Interno e Distância	51
6.1	Norma, Produto Interno e Distância	51
6.2	Operador vec	53
6.3	Produtos Internos no Conjunto das Matrizes	56
6.4	Exercícios	56
7	Distância Proveniente da Energia	57
7.1	Parâmetro de Energia da Mistura	57
7.2	Distância da Energia	58
7.2.1	Espaço Composicional — Simplexos	58
7.2.2	Espaço dos Parâmetros de Energia	58
7.2.3	Média do Quadrado do Parâmetro de Energia de Misturas . .	59
7.2.4	Produto Interno da Energia	60
7.3	Matriz do Produto Interno	60
7.3.1	Matriz da Composição	60
7.3.2	Média da Matriz da Composição	63
7.3.3	Matriz do Parâmetro de Energia	65
7.3.4	Processos Isotérmicos e Não-Isotérmicos — Média da Matriz do Parâmetro de Energia	66
7.4	Exercícios	67
8	Aproximação e Representação de Matrizes com Posto Fixo	69
8.1	Conceitos Básicos de Otimização de Função	69
8.2	Formulação Variacional da Aproximação de Matrizes por Matriz de Posto Reduzido	71
8.3	Aproximação na Norma de Frobenius	71
8.4	Existência de Matrizes de Posto Menor Aproximando uma Dada Matriz	72
8.5	Representação de Matrizes de Posto Fixo	74
8.5.1	Considerações Iniciais	74
8.5.2	Soma de Matrizes de Posto Um	75
8.5.3	Não Unicidade da Representação	76

8.6	Exercícios	77
9	Otimização do Problema	79
9.1	Comparação Entre os Problemas de Minimização	79
9.2	Condições de Otimalidade	80
9.3	Método de Newton — Dificuldades	81
9.3.1	Singularidade da Hessiana	81
9.4	Método da Evolução Diferencial	82
9.5	Exercícios	84
IV	Redução de Dimensionalidade	87
10	Redução de Dimensionalidade	89
10.1	Teorema de Redução	89
10.1.1	Parâmetros de Redução	89
10.1.2	Leis de Conservação dos Parâmetros de Redução	91
10.1.3	Potencial Químico	91
10.1.4	Igualdade dos Potenciais Químicos	93
10.1.5	Equilíbrio Termodinâmico	94
10.1.6	Isofugacidade e Parâmetros de Redução	95
10.2	Redução de Dimensionalidade	95
10.2.1	Restrição Linear no Espaço Composicional	96
10.2.2	Coefficientes Generalizados de Distribuição	97
10.2.3	Sistema Termodinâmico Reduzido	99
10.2.4	Sistema Não Linear para a Pedução de Problemas de Equilíbrio Termodinâmico	100
10.2.5	Escolha dos Parâmetros de Redução	101
10.2.6	Redução dos Parâmetros de Energia e dos Coeficientes de Fugacidade	101
10.2.7	Equações Reduzidas para o Cálculo de Pontos de Orvalho	102
10.2.8	Processo Iterativo	105
10.2.9	Estimativas Iniciais para Resolver o Sistema Reduzido de Equações de Equilíbrio	106
10.3	Exercícios	106
V	Algoritmos de Redução	109
11	Redução Espectral e Redução na Norma da Energia	111
11.1	Descrição do Algoritmo de Redução Espectral	111
11.1.1	Etapas do Algoritmo de Redução Espectral	113
11.2	Descrição do Algoritmo de Redução na Norma da Energia	115
11.2.1	Etapas do Algoritmo de Redução na Norma da Energia	116
11.3	Exercícios	117
VI	Resultados e Conclusão	119
12	Resultados e Conclusão	121
12.1	Aplicação e Resultados	121
12.2	Conclusão	127

Prefácio

Atualmente existem modelos matemáticos capazes de prever acuradamente as propriedades de estado de uma mistura, sendo esta tarefa extremamente importante no contexto da Engenharia Química, uma vez que estas informações podem ser empregadas para avaliar o desempenho de processos químicos. Ademais, eles são de fundamental importância para a simulação de reservatórios de petróleo e processos de separação. Tais modelos são conhecidos como equações de estado, e podem ser usados em problemas de equilíbrio de fases, principalmente no equilíbrio líquido-vapor. O teorema de redução fornece as condições para a redução de dimensionalidade do problema de equilíbrio de fases para misturas multicomponentes descritas por equações de estado cúbicas e regras de mistura e combinação clássicas. Este método é particularmente interessante quando a mistura exibe um grande número de componentes, ao promover uma redução significativa no tempo de computação, ainda obtendo resultados acurados. A redução é efetivamente realizada pela aproximação de posto baixo de matrizes na formulação do problema. Alguns trabalhos atuais comparam várias técnicas utilizadas para calcular a matriz aproximada de maneira que o problema reduzido apresente resultados mais próximos do problema completo (clássico). Neste livro utiliza-se o produto interno de Frobenius bem como o produto interno proveniente do parâmetro de energia — fisicamente motivado — na definição de aproximação, resultando em dois métodos para obter a aproximação e a redução de dimensionalidade, o método baseado na decomposição em valores singulares e um método novo baseado na evolução diferencial. Os métodos são testados calculando-se o equilíbrio de fase em algumas misturas-teste e os resultados são comparados, fornecendo pressões de ponto de orvalho sob especificação da temperatura. Observa-se que a evolução diferencial é capaz de fornecer dados que permitem prever o equilíbrio aplicando a técnica de redução sem perda na acurácia dos resultados, que são qualitativamente superiores aos resultados obtidos aplicando a decomposição em valores singulares e muito próximos aos resultados produzidos pela abordagem clássica.

Rio de Janeiro, 4 de fevereiro de 2025.

Loena Marins do Couto
Gustavo Mendes Platt

Parte I

Equilíbrio Termodinâmico – Formulação Clássica

Capítulo 1

Separação de Fases na Indústria de Petróleo e Gás

Neste capítulo inicial apresenta-se uma motivação e os principais objetivos deste livro, bem como chega-se a duas quantidades extremamente importantes no estudo em questão: o parâmetro de energia de uma fase multicomponente (presente nas equações de estado) e a matriz de parâmetros de interação binária entre componentes de uma mistura. Em capítulos subsequentes, tais ideias são formalizadas, servindo esta introdução para contextualizar o problema.

1.1 Demanda Crescente por Energia

O planejamento energético vem se tornando um assunto extremamente importante para o desenvolvimento das sociedades nas últimas décadas. O mundo ainda é essencialmente dependente da indústria do petróleo, não obstante todas as questões ambientais a ela relacionadas.

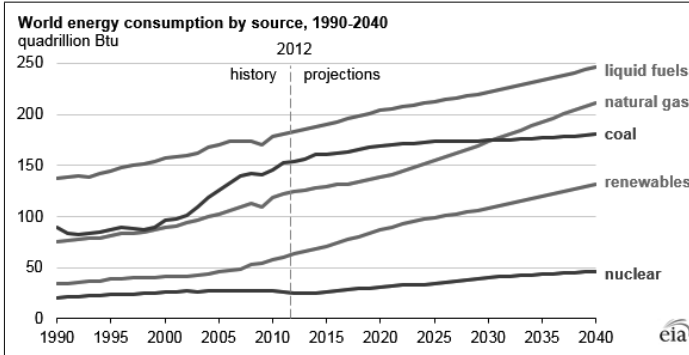
A figura 1.1 apresenta uma projeção da Agência Ambiental dos EUA para o consumo mundial de energia, por fonte. Os dados históricos estão disponíveis até o ano de 2012. A partir daí, são feitas previsões do consumo de energia nos próximos anos. Nota-se que embora haja aumento considerável no uso de fontes renováveis e de energia nuclear, o uso de combustíveis líquidos e gás natural—essencialmente fósseis—ainda será predominante até o ano de 2040.

Durante a exploração dos reservatórios de petróleo sua pressão experimenta uma diminuição, mesmo se eventuais mecanismos de manutenção de pressão estiverem atuando (poços de injeção, influxo de aquíferos próximos, etc). Esta queda de pressão altera o estado termodinâmico do reservatório, modificando também a distribuição e a composição das fases (óleo, gás e água) existentes em seu interior.

Neste cenário, o problema de calcular como se dá o equilíbrio de fases fluidas em uma mistura merece destaque, uma vez que toda a indústria de separação de óleo é baseada na previsão da coexistência de fases.

Mais ainda, considerando a situação brasileira—a existência de muitas reservas de óleo na camada pré-sal—a demanda por estudos do equilíbrio de fases fluidas é evidente para o desenvolvimento do país e sua segurança energética.

Figura 1.1: Consumo de energia por fonte



1.2 Equações de Estado e Simuladores de Processos de Separação

A maneira mais usual de representar-se o comportamento de fases fluidas baseia-se no uso de *equações de estado*. Uma equação de estado é uma relação do tipo $f(n, P, V, T) = 0$, em que f é uma função a quatro variáveis, n é o número de mols da substância, P é a pressão absoluta, V é o volume e T é a temperatura absoluta. A mais simples das equações de estado é a *equação do gás ideal* ou equação de Clapeyron [16] que se baseia numa idealização na qual as moléculas (ou átomos) do gás se comportam como esferas rígidas, dotadas de movimento rápido e aleatório e que se envolvem em colisões perfeitamente elásticas, de modo que a quantidade de movimento se conserva. Usualmente, a equação do gás ideal é representada como

$$PV = nRT,$$

onde R é chamada de *constante universal dos gases*. Tal equação, embora muitas vezes empregada em cálculos de engenharia, não representa de maneira acurada o comportamento termodinâmico de fluidos sob altas pressões, mesmo que em fase gasosa, nem de líquidos.

Uma outra forma de representar-se um gás ideal é empregando a ideia de volume molar, \bar{V} —volume ocupado por 1 mol de substância—que é calculado por $\bar{V} = V/n$. Neste caso, a equação torna-se

$$P\bar{V} = RT.$$

Uma óbvia deficiência da equação do gás ideal decorre do seguinte fato:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \bar{V} = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{RT}{P} = 0.$$

Ora, a equação do gás ideal não é capaz de representar, então, o volume de *empacotamento* de moléculas ou átomos de uma substância, situação na qual estes estão extremamente próximos, o que certamente ocorre em líquidos. Em outras palavras, a equação do gás ideal não permite que moléculas ou átomos ocupem uma porção do espaço.

A equação de Abel-Nobel

$$P(\bar{V} - b) = RT,$$

onde o parâmetro b é chamado *covolume*, representa uma modificação útil em altas pressões como é verificado a seguir. Agora, o problema das moléculas “não ocuparem espaço” foi resolvido uma vez que

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \bar{V} = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(b + \frac{RT}{P} \right) = b.$$

Assim, o covolume b representa o mínimo volume ocupado pelas moléculas/átomos, quando a pressão tende a infinito. Diz-se, então, que o covolume é uma medida representando as *forças repulsivas* existentes entre moléculas ou átomos. Por outro lado, tal equação ainda não é capaz de representar ao mesmo tempo o comportamento de fases líquida e vapor.

A célebre equação de van der Waals [21] foi a primeira equação de estado capaz de representar simultaneamente a existência de mais de uma fase fluida. Tal equação escreve-se como

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

Nesta equação um outro parâmetro surge, representado por a , que se constitui numa medida de *forças atrativas* entre as moléculas, também chamado de *parâmetro de energia*. Tendo como premissa que o parâmetro a é positivo nota-se que a existência da parcela a/V^2 implica em uma diminuição da pressão em comparação com a equação de Nobel-Abel e também com a equação do gás ideal. Ora, entendendo-se a pressão (em um recipiente fechado, por exemplo) como efeito do choque de moléculas ou átomos com a parede de um recipiente, a existência do parâmetro a aponta para algum tipo de interação entre moléculas/átomos que faz com que o número de colisões com as paredes seja menor. Desta forma, explica-se a relação entre forças atrativas e o parâmetro a .

Modernamente, diversas equações de estado baseiam-se em diferentes propostas para avaliação dos parâmetros de energia a e covolume b .

Um outro conceito importante no estudo da termodinâmica do equilíbrio de fases é o do ponto crítico, o qual corresponde à situação a partir da qual o equilíbrio entre fases não mais existe.

Os parâmetros de energia, a , e covolume, b , dependem da substância em questão e são normalmente expressos em termos das coordenadas do ponto crítico da substância (temperatura e pressão críticas).

A figura 1.2 apresenta o diagrama pressão-volume para uma substância pura, isto é, uma representação do domínio da temperatura como função da pressão e do volume,

$$T = \frac{\bar{V} - b}{R} - \left(P + \frac{a}{V^2} \right),$$

munida de outras informações, como especificado a seguir. As linhas que cruzam a reta horizontal tracejada são chamadas *isotermas*, e representam lugares geométricos de mesma temperatura. A porção do diagrama abaixo da linha contínua (em forma aproximada de sino) corresponde à região bifásica. O máximo da curva, com a pressão em função do volume, é a pressão crítica (P_c), e o ponto de máximo, indicado pelo símbolo \circ , é o volume crítico (V_c). Para pressões superiores à pressão crítica, a substância encontra-se em uma fase fluida fora do equilíbrio termodinâmico, conhecida como fase supercrítica. O lado esquerdo à curva (sino) abaixo da linha horizontal de pressão crítica corresponde à fase líquida e o lado direito constitui a fase vapor.

A figura 1.2 [7] serve ainda para entender porque uma equação do tipo van der Waals (reescrita como equação cúbica para o volume) é capaz de representar simultaneamente as fases líquida e vapor: dado um par temperatura-pressão, a solução da equação para o volume produz três raízes (três raízes reais ou uma raiz real e duas complexas conjugadas). Como a pressão constante corresponde a uma linha horizontal no diagrama, e temperatura constante corresponde a uma das curvas que cruzam a reta horizontal tracejada—veja figura 1.2—pode-se ter por interseção, entre as curvas de pressão constante e temperatura constante, três valores para o volume, ou apenas um.

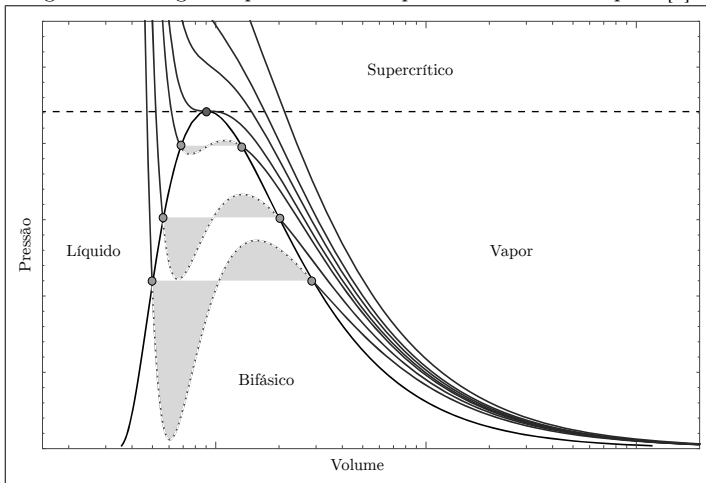
Analisa-se inicialmente o caso de três raízes reais (baixos valores de pressão no diagrama): claramente a equação cúbica produzirá uma raiz que representa o volume do líquido (menor raiz) e outra que representa o volume do vapor (maior raiz), conforme os pontos marcados com o símbolo \circ no diagrama. A raiz intermediária não possui significado físico e deve ser descartada. Conforme a pressão aumenta, as três raízes reais ficam cada vez mais próximas, até que colapsam em um único ponto, conforme já mencionado, o chamado ponto crítico (representado por \bullet no diagrama). Acima deste ponto, tem-se somente uma raiz real. Exatamente no ponto crítico, os máximos e mínimos exibidos pelas isoterma, escrita como P em função de V , convertem-se em um ponto crítico e de inflexão de uma isoterma, daí, satisfaz as equações

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0,$$

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

A solução simultânea destas equações permite que os parâmetros a e b sejam escritos em termos das coordenadas do ponto crítico, a temperatura crítica, T_c , e a pressão crítica, P_c .

Figura 1.2: Diagrama pressão-volume para uma substância pura [7].



O cenário existente na indústria de petróleo ainda é, em essência, baseado neste

tipo de abordagem. Equações de estado mais modernas, como as equações de Soave [17] e de Peng-Robinson [13] apresentam estrutura similar à de van der Waals, com a vantagem de serem mais acuradas pela introdução de um terceiro parâmetro (chamado fator acêntrico).

Um outro problema a ser considerado vem do fato que o petróleo não é uma substância pura, mas uma mistura extremamente complexa. Portanto, as ideias desenvolvidas para as equações de estado devem ser estendidas para misturas. Tal extensão é feita por um conjunto de regras, chamadas *regras de mistura e regras de combinação*, das quais as mais usuais são expressas por

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{ij} z_i z_j, \quad \text{com } a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}, \quad \text{e } b_m = \sum_{i=1}^N b_i z_i. \quad (1.2.1)$$

Nas expressões anteriores a_m e b_m , respectivamente o parâmetro de energia e o covolume de uma mistura, são dados pelas regras de mistura de substâncias onde a_i e b_i são o parâmetro de energia e o covolume da substância i , z_i refere-se à fração molar do componente (substância) i , em qualquer das fases em equilíbrio, quer líquida quer vapor, N é o número total de componentes da mistura e a_{ij} representa o parâmetro de energia entre as componentes i e j , dada pela regra de combinação—assim chamada pois deriva uma expressão para um parâmetro cruzado (obtido por uma média geométrica) entre os parâmetros de energia das duas substâncias—enquanto as outras duas equações tem origem nas regras de mistura.

Em que pese o notável desenvolvimento dos modelos termodinâmicos nas últimas décadas, a previsão acurada do comportamento das fases ainda depende de informações advindas de dados experimentais de fases em equilíbrio. Neste sentido, as regras de combinação frequentemente incorporam *parâmetros de interação binária*, na seguinte forma:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij})$$

onde c_{ij} é chamado *parâmetro de interação binária simétrico* (pois aqui $c_{ij} = c_{ji}$; há outros modelos com parâmetros de interação assimétricos).

A obtenção de tais parâmetros é feita a partir de conjuntos de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Empregando-se procedimentos do tipo máxima verossimilhança são obtidos os parâmetros c_{ij} que promovam a maior aderência do modelo aos dados experimentais. Tais parâmetros estão tabelados para muitos pares de substâncias encontradas nos óleos e são também disponibilizados em diversos simuladores de processo comerciais, como o Aspen Plus, Aspen Hysys, Chemcad, Petrox (desenvolvido pela Petrobrás), etc. Estes simuladores são extensamente empregados na indústria do petróleo, tanto em simulação quanto em projeto de equipamentos.

1.3 Problema do Grande Número de Componentes

O cenário apresentado na seção anterior implica, portanto, no uso de equações de estado para problemas de equilíbrio líquido-vapor em óleos. Ora, tendo em conta que o número de componentes do petróleo é elevado, o número de equações de equilíbrio a serem resolvidas pode ser proibitivo do ponto de vista computacional. Ademais, a convergência de métodos numéricos pode também ser mais difícil de ser obtida em sistemas de grande porte.

Este livro insere-se no estudo de técnicas de redução de dimensionalidade para problemas de equilíbrio de fases com muitas substâncias. Procura-se, então, um modelo matemático que, ainda representando a situação física de forma suficientemente acurada, trabalhe com um número reduzido de variáveis.

O sistema de equações não lineares a ser resolvido para o equilíbrio de fases escreve-se como:

$$f_i^V = f_i^L, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

A grandeza f_i é chamada *fugacidade* do componente i na fase em questão, conforme indicado pelo sobrescrito, sendo L no caso da fase líquida e V no caso da fase vapor. Deve ser ressaltado que a fugacidade está relacionada ao modelo de equação de estado escolhido. Assim, há uma estreita ligação entre o sistema a ser resolvido para determinação do equilíbrio e o modelo de equação de estado utilizado.

Por exemplo, para a equação de estado de Peng-Robinson [13] o *coeficiente de fugacidade* de uma substância i , φ_i —i.e., a razão entre a fugacidade e à pressão parcial da substância—satisfaz

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{b_m} \left[\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i} \right] (Z - 1) - \log(Z - B) - \frac{a_m}{2\sqrt{2}b_mRT} \left[\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i} \right) \right] \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right),$$

sendo n o número total de mols da mistura e n_i o número de mols da substância i . As quantidades Z e B serão definidas posteriormente, mas o que importa neste ponto é que o coeficiente de fugacidade e, portanto, a fugacidade, dependem dos valores de a_m , b_m e de suas derivadas em relação ao número de mols.

Assim, considerando a necessidade de solução de problemas envolvendo um grande número de componentes (altos valores de N), surgem ideias para se reduzir o tamanho do problema. Há diversas alternativas, como por exemplo o uso de pseudocomponentes, mas este livro trata da representação do problema de equilíbrio de fases em uma dimensão r menor do que N , empregando-se técnicas de aproximação de matrizes por matrizes de posto menor aplicada à *matriz de interação binária*, constituída pelos parâmetros de interação binária das componentes da mistura [2].

1.4 Aproximação da Matriz de Interação Binária

Considera-se agora a questão de como aproximar a matriz de interação binária definida a partir dos parâmetros de interação binária, como se verá no decorrer deste livro. Uma abordagem possível foi apresentada por Hendriks [5]. Tal proposta baseia-se na aproximação da matriz de interação binária de modo a minimizar a norma de Frobenius entre a matriz original e uma matriz de posto menor. A minimização pode ser conduzida a partir da determinação da decomposição em valores singulares da matriz de interação binária.

Mais recentemente, Gaganis e Varotsis [2] apresentaram uma nova abordagem para a aproximação de tal matriz, com foco no parâmetro de energia a_m em vez da matriz, *per si*. A ideia é interessante, uma vez que a matriz de interação binária afeta somente o parâmetro de energia (e suas derivadas). Para tanto, os autores definiram um erro consistindo na diferença entre o parâmetro de energia original e aquele aproximado, e aplicaram técnicas de minimização a este erro.

As técnicas de aproximação em questão inserem-se no contexto das chamadas “aproximações de posto baixo”, em inglês, conhecidas pelas primeiras letras das

palavras *low rank approximations*, ou LRA. Para o caso da aproximação da matriz de parâmetros de interação binária, baseada na obtenção da decomposição em valores singulares, já mencionado, seleciona-se uma matriz de posto reduzido r construída focando-se nos r maiores valores singulares, a qual minimiza a norma de Frobenius (que, em particular, não apresenta ponderação) da diferença entre a matriz original e a aproximada, como é garantido pelo Teorema de Eckart-Young-Mirsk [3]. Por outro lado, a minimização do erro do parâmetro de energia da equação de estado implica em uma “aproximação de posto baixo ponderada” (em inglês “weighted low rank approximation”, WLRA, [18]), uma vez que os parâmetros de energia das substâncias puras e a composição da fase agem como pesos na medição da distância entre a matriz e sua aproximação.

Embora tal formulação tenha sido apresentada por Gaganis e Varotsis [2] há inúmeros pontos a serem elucidados. A aproximação ponderada por matrizes de posto fixo de uma matriz dada divide-se em duas classes. Na primeira, o produto interno subjacente ao cálculo da norma ponderada tem ponderação pontual, *i.e.*, em cada entrada da matriz, e as aproximações de posto baixo têm sido alvo de investigações há mais tempo, veja [18], sendo ainda capaz de um tratamento analítico mais simples. Na outra classe, a ponderação envolve acoplamento das diferentes entradas da matriz, tomadas duas a duas. Este último tipo de ponderação e a respectiva noção de aproximação é a que se faz necessária para os problemas de equilíbrio de fases e para a qual menos teoria tem sido desenvolvida e investigações tem recebido. A resolução como um problema de minimização envolve muitos desafios, em particular pela falta de representação única de matrizes de posto conhecido. Por este motivo, o problema passa a ter um contínuo de minimizadores, o que torna a tarefa de minimização árdua mas também estimulante. Diversos métodos de minimização livre ou com restrições podem ser testados nas aplicações de engenharia do equilíbrio de fases.

No segundo capítulo, os conceitos termodinâmicos necessários para estabelecer o equilíbrio de fases são introduzidos, na forma tradicional (sem redução). Nos capítulos posteriores, demonstra-se a nova abordagem proposta, aplicando a redução de dimensionalidade.

1.5 Exercícios

1. A equação de van der Waals introduz os parâmetros a (atração) e b (covolume).
 - (a) Interprete fisicamente o significado de cada parâmetro.
 - (b) Justifique por que a presença de $a > 0$ reduz a pressão prevista, em comparação ao gás ideal, para o mesmo par (T, \bar{V}) .
 - (c) Justifique por que $b > 0$ impede que $\bar{V} \rightarrow 0$ quando $P \rightarrow \infty$.
2. Mostre que, para uma equação de estado cúbica do tipo van der Waals, o ponto crítico pode ser obtido impondo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = 0.$$

Escreva o sistema resultante dessas duas equações e discuta o significado físico dessas condições.

3. Suponha um óleo com $N = 28$ componentes identificados.

- (a) Quantos coeficientes de interação binária simétricos c_{ij} (com $c_{ij} = c_{ji}$) existem nesse sistema?
- (b) Explique por que estimar todos esses parâmetros diretamente por ajuste a dados experimentais pode ser inviável em aplicações industriais.

Capítulo 2

Equações de Estado

Neste capítulo são apresentados os conceitos relativos ao estado termodinâmico de uma substância, generalidades acerca de equações de estado, as equações de estado cúbicas e suas raízes, as regras de mistura e combinação e, por fim, as propriedades do equilíbrio de fases. Tal fundamentação justifica-se por permitir uma leitura mais suave sem excessivas consultas à literatura. Uma apresentação alternativa e fisicamente motivada pode ser encontrada em Smith et al. [16].

2.1 Modelagem Termodinâmica de Um Fluido

A criação de modelos é uma tarefa relevante na engenharia química e em ciências correlatas. Especificamente, a modelagem matemática de sistemas fluidos tem por objetivo correlacionar as propriedades termodinâmicas do sistema, desenvolvendo modelos matemáticos capazes de prever, com alguma exatidão, as mesmas.

Os modelos termodinâmicos podem ser utilizados na avaliação de desempenho, além de serem cruciais para que trabalhos de simulação alcancem resultados satisfatórios. Estes modelos são conhecidos como equações de estado (EDE) e constituem-se em um conjunto de equações que correlacionam as variáveis de estado dos fluidos, permitindo a modelagem termodinâmica de processos químicos.

No decorrer dos anos, várias equações de estado vêm sendo propostas e se diferenciam por características específicas em relação à teoria em que se baseiam, ao grau de complexidade matemática, ao grau de precisão e à aplicabilidade.

Com o uso das EDEs é possível o cálculo de várias propriedades termodinâmicas, tais como propriedades térmicas (entalpias, entropias, capacidades caloríficas etc.), propriedades volumétricas (volumes molares e densidades), propriedades de equilíbrio de substâncias puras e de misturas (pressão de vapor, entalpia de vaporização ou calor latente, do equilíbrio líquido-vapor de misturas), entre outras [20].

Este livro utiliza equações cúbicas de estado (EDEC). Além de despertarem grande interesse por serem ferramentas de cálculo para a determinação de várias outras propriedades, as EDECs são incorporadas a *softwares* que realizam cálculos com o auxílio de computadores em simuladores de processo para aplicações industriais ou científicas [20]. Existem várias EDECs, mas apenas algumas, que são objeto de uso neste livro, são comentadas a seguir.

As EDECs são utilizadas em diversos projetos de engenharia química, em especial na área de simulação de reservatórios de petróleo. Estas equações apresentam, em sua maioria, um pequeno número de termos e parâmetros, facilitando a mani-

pulação matemática necessária para o cálculo de outras propriedades, bem como a obtenção da solução do problema de equilíbrio líquido-vapor.

As principais EDECs são as equações propostas em van der Waals [21], Redlich Kwong [15], Soave [17] e Peng Robinson [13]. Estas equações, além da generalidade e grande aplicabilidade, o que é característica de grande parte das EDECs, também são capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de gases, veja [16]. Tal característica permite a utilização de uma única equação para ambas as fases.

2.2 Formulação Geral de Equações de Estado Cúbicas para Fluidos

A celebrada equação de van der Waals, $P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$, pode ser escrita como uma equação cúbica no volume \bar{V} ,

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{P}\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0,$$

na qual \bar{V} é o volume molar, P é a pressão, T é a temperatura e R é a constante ideal dos gases.

Semelhante ao que foi apresentado para a equação de van der Waals, uma EDEC pode ser escrita em termos de volumes molares. No entanto, sem perda de generalidade, é preferível escrevê-la usando o *fator de compressibilidade*, que é a relação entre o volume molar medido de um gás real dividido pelo volume molar de um gás ideal. Assim, sendo $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$ o fator de compressibilidade, uma EDEC na forma cúbica pode ser escrita em termos deste fator como

$$Z^3 + CZ^2 + DZ + E = 0, \quad (2.2.1a)$$

com

$$C = -(1 + B - uB), \quad D = (A + hB - uB - uB^2), \quad E = -(AB + hB^2 + hB^3), \quad (2.2.1b)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad (2.2.1c)$$

onde, recorda-se, a é o parâmetro de energia e b é o covolume. Os parâmetros u e h , obtidos algebricamente, dependem de qual EDEC se representa e são dados na tabela 2.3, apresentada na Seção 2.4. Para a equação de van der Waals, $h = u = 0$, donde a equação 2.2.1a se reduz a

$$Z^3 - \left(1 + \frac{bP}{RT}\right)Z^2 + \frac{aP}{(RT)^2}Z - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0. \quad (2.2.2)$$

Calculando-se o fator de compressibilidade Z , *i.e.*, as raízes da equação 2.2.1a, pode-se obter o volume molar $\bar{V} = \frac{ZRT}{P}$, desde que a pressão e a temperatura sejam conhecidas. Para cada EDEC tem-se coeficientes diferentes para a equação 2.2.1a.

Reescrevendo a equação de estado cúbica para uma substância pura i , tem-se,

$$Z_i^3 + C_i Z_i^2 + D_i Z_i + E_i = 0, \quad (2.2.3a)$$

sendo,

$$Z_i = \frac{P\bar{V}_i}{RT}, \quad C_i = -(1+B_i-uB_i), \quad D_i = (A_i+hB_i-uB_i-uB_i^2), \quad E_i = -(A_iB_i+hB_i^2+hB_i^3), \quad (2.2.3b)$$

Tabela 2.1: Algumas constantes termodinâmicas.

S_0	S_1	S_2	Ω_a	Ω_b
0.37464	1.54226	-0.26992	0.45724	0.07780

onde

$$A_i = \frac{a_i P}{(RT)^2}, \quad B_i = \frac{b_i P}{RT}, \quad (2.2.3c)$$

com a_i e b_i , respectivamente, os parâmetros de energia e covolume da substância i . Mais adiante é apresentada uma formulação mais detalhada destes parâmetros.

2.3 A Equação de Peng-Robinson

Nesta seção, apresenta-se um estudo mais detalhado da equação de estado escolhida para a solução dos problemas propostos em capítulos posteriores. Segue então, um estudo da equação de estado de Peng-Robinson (PR).

Sejam P , \bar{V} e T a pressão, o volume molar (volume de um mol da substância) e a temperatura. A equação de estado de Peng-Robinson é

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2 + 2b\bar{V} - b^2}, \quad (2.3.4a)$$

com R a constante universal dos gases, a o parâmetro de energia, e b o covolume. Aqui o parâmetro de energia é função da temperatura, $a = a(T)$ com

$$a(T) = \frac{\Omega_a (RT_c)^2}{P_c} \alpha(T), \quad (2.3.4b)$$

onde

$$\alpha(T) = [1 + S(\omega)(1 - (T/T_c)^{\frac{1}{2}})]^2, \quad S(\omega) = S_0 + S_1\omega + S_2\omega^2, \quad (2.3.4c)$$

e

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}. \quad (2.3.4d)$$

sendo T_c , P_c , respectivamente as temperatura e pressão críticas, e ω o fator acêntrico da substância. Note que S é uma constante que depende da substância. Outras constantes são Ω_a , Ω_b and S_i , $i = 0, 1, 2$, apresentados na tabela 2.1.

Por uma simples manipulação algébrica, a equação de PR pode ser reescrita como uma equação cúbica para o volume \bar{V} , com coeficientes dependentes em T e \bar{V} ,

$$P\bar{V}^3 + (Pb - RT)\bar{V}^2 - (3b^2P + 2bRT - a(T))\bar{V} - Pb^3 + b^2RT - a(T)b = 0. \quad (2.3.5)$$

Apresenta-se a seguir uma série de observações sobre esta equação:

1. Este modelo termodinâmico do estado de equilíbrio de uma substância admite que a substância esteja no estado de vapor, líquido e também em um estado bifásico líquido + vapor.

2. Em princípio, pode-se verificar que a equação 2.3.4 ou 2.3.5 define uma superfície em \mathbb{R}^3 . Isto é equivalente a escrever, localmente perto de cada ponto que satisfaz a equação, uma das variáveis, P , \bar{V} ou T , em função das outras duas.
3. Denota-se por $F(P, \bar{V}, T)$ o lado esquerdo da equação 2.3.5. Calculando-se seu gradiente, obtém-se

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \bar{V}^3 + b\bar{V}^2 - 3b^2\bar{V} - b^3, \quad (2.3.6a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{V}} = 3\bar{V}^2P + 2(Pb - RT)\bar{V} - (3b^2P + 2bRT - a(T)), \quad (2.3.6b)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -R\bar{V}^2 - (2bR - a'(T))\bar{V} + b^2R - a'(T)b. \quad (2.3.6c)$$

Pelo teorema da função implícita em qualquer ponto satisfazendo a equação 2.3.5, tal que o gradiente de F é não nulo, digamos, por exemplo, que $\partial F/\partial \bar{V}$ difere de zero, então, localmente, \bar{V} pode ser escrita como uma função de P e T .

4. Devido à interpretação física das variáveis, restringe-se os valores das variáveis a $P \geq 0$, $\bar{V} \geq 0$ e $T \geq 0$.
5. Observe que a equação 2.3.4 define P em função de \bar{V} e T globalmente, sempre que o lado direito da equação 2.3.4 puder ser calculado. Para isso, no entanto, \bar{V} e T têm que satisfazer algumas restrições. De fato, devido:
 - à definição de $\alpha(T)$, obtém-se que $T \geq 0$;
 - aos quocientes na expressão, obtém-se

$$\bar{V} \neq b, \quad \bar{V} \neq (\sqrt{2} - 1)b, \quad \text{e} \quad \bar{V} \neq -(1 + \sqrt{2})b. \quad (2.3.7)$$

Estas restrições podem ser descartadas se considerarmos que $\bar{V} > b^* > b$, onde b^* é definido a seguir. Isto é justificado considerando o limite de pressão infinita, quando o volume atingiria seu valor assintótico mínimo. Ao dividir a equação 2.3.5 por P e deixar $P \rightarrow \infty$, com temperatura fixa, obtém-se

$$\bar{V}^3 + b\bar{V}^2 - 3b^2\bar{V} - b^3 = 0. \quad (2.3.8)$$

Reescrevendo, fica-se com

$$(\bar{V}^2 - b^2)(\bar{V} + b) = 2b^2\bar{V}. \quad (2.3.9)$$

À esquerda, tem-se um polinômio que é positivo para $\bar{V} > b$ e igual a $(\sqrt{2}+1)b^3$ em $\bar{V} = \sqrt{2}$ e $9b^3$ em $\bar{V} = 2b$, e à direita uma função linear, igual a $4\sqrt{2}b^3$ em $\bar{V} = \sqrt{2}b$ e $8b^3$ a $\bar{V} = 2b$. Portanto, existe um valor, b^* , entre $\sqrt{2}b$ e $2b$, $\sqrt{2}b < b^* < 2b$, raiz do polinômio da equação 2.3.8.

6. Pode-se verificar que \bar{V} não é, globalmente, uma função de P e T , uma vez que na equação 2.3.5, \bar{V} pode ter (e em alguns casos tem) três soluções reais.
7. Em princípio, quando se escolhe $P = P_c$ e $T = T_c$, equação 2.3.5 deve ter apenas uma solução, denotada por \bar{V}_c , o volume crítico.

Tabela 2.2: Estado termodinâmico

$\bar{V} < \bar{V}^l(T, P)$	estado líquido
$\bar{V} = \bar{V}^l(T, P)$	ponto de bolha
$\bar{V}^l(T, P) < \bar{V} < \bar{V}^v(T, P)$	estado bifásico
$\bar{V} = \bar{V}^v(T, P)$	ponto de orvalho
$\bar{V} > \bar{V}^v(T, P)$	estado vapor

8. Da equação 2.3.4, definindo P em função de \bar{V} e T , pode-se considerar o sistema de equações não lineares para \bar{V} e T ,

$$\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} = 0, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2} = 0, \quad (2.3.10)$$

que, em princípio, tem solução \bar{V}_c, T_c .

9. Em princípio, se $P < P_c$ e $T < T_c$, a equação 2.3.4 tem três raízes reais, denotadas ordenadamente por

$$\bar{V}^l < \bar{V}^b < \bar{V}^v. \quad (2.3.11)$$

Os sobrescritos l, b e v significam líquido, bifásico e vapor. É relevante apontar que cada uma dessas raízes depende da substância para a qual a equação PR é escrita e dependem da temperatura e da pressão, assim, em particular,

$$\bar{V}^l = \bar{V}^l(T, P), \quad \bar{V}^v = \bar{V}^v(T, P). \quad (2.3.12)$$

10. Dada uma substância, e especificada uma temperatura T , uma pressão P e um volume \tilde{V} , satisfazendo

$$\tilde{V} > \bar{V}^v(T, P), \quad (2.3.13)$$

a substância está no estado de vapor. Se a temperatura e a pressão é mantida e o volume é diminuído até

$$\tilde{V} = \bar{V}^v(T, P), \quad (2.3.14)$$

encontra-se o ponto de orvalho (transição do estado de vapor para o estado bifásico). Diminuindo mais ainda o volume, a substância entra em um estado bifásico, líquido + vapor, até atingir o volume

$$\tilde{V} > \bar{V}^l(T, P), \quad (2.3.15)$$

quando se obtém o fenômeno do ponto de bolha (quando a fase líquida está em equilíbrio com uma fase infinitesimal de vapor).

A tabela 2.2 resume a teoria termodinâmica de estado de uma substância com estado termodinâmico (P, \bar{V}, T) satisfazendo a equação 2.3.4.

2.4 Termodinâmica de Misturas

Nesta seção são discutidos conceitos relativos a misturas e à formulação de equações de estado cúbicas para misturas. As EDECs são adaptadas para serem utilizadas em misturas por um conjunto de regras chamadas regras de mistura e regras de combinação, conforme mencionado na equação 1.2.1. O objetivo central do livro (o emprego de técnicas de redução de dimensionalidade) explora a forma das regras de mistura, com o consequente impacto nas EDECs para misturas.

Tabela 2.3: Valores de u , h , Ω_a , Ω_b , e as equações para o cálculo dos termos α , das equações de estado cúbicas de van der Waals (VDW), Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (RKS) e Peng-Robinson (PR).

EDE	u	h	Ω_a	Ω_b	α					
VDW	0	0	27/64	1/8	$\alpha = 1$					
RK	1		0,4278	0,0867	$\alpha = T_r^{-0,5}$					
RKS					$\alpha = [1 + S(1 - T_r^{0,5})]^2$					
PR	2	-1	0,45724	0,07780	EDE	S_k				
							$S = \sum_{k=0}^2 S_k \times (\omega_i)^k$	S_0	S_1	S_2
						RKS	0,480	1,574	-0,176	
	PR	0,37464	1,54226	-0,26992						

2.4.1 Regras de Mistura Clássicas

Existem alguns tipos de regras de mistura que são úteis em situações outras (por exemplo, quando do uso de equações de estado em misturas fortemente polares). Aborda-se a regra de mistura de van der Waals, tendo em conta sua aplicação nas técnicas de redução aqui investigadas. Estas regras são também conhecidas como regras clássicas e são derivadas da teoria do fluido único. Não será abordada a teoria mencionada, mas somente se apresenta as equações resultantes.

Ademais, se escolhe a regra de mistura conhecidas por van der Waals -1 (VDW). Neste caso, os parâmetros de energia a_m e covolume b_m são dados (em uma mistura de N componentes), respectivamente, por

$$a_m = a_m(T, \mathbf{z}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{ij} z_i z_j, \quad b_m = b_m(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^N b_{c_i} z_i, \quad (2.4.16a)$$

onde,

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}), \quad i, j = 1, \dots, N, \quad (2.4.16b)$$

$$a_i = \frac{\Omega_a (RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \alpha_i(T), \quad b_{c_i} = \frac{\Omega_b RT_{c_i}}{P_{c_i}}, \quad \text{e} \quad \alpha_i(T) = [1 + S(1 - T_r^{0,5})]^2, \quad (2.4.16c)$$

com $T_r = \frac{T}{T_{c_i}}$ e $S = S_0 + S_1 \omega_i + S_2 \omega_i^2$. Aqui, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e P é a pressão. O valor dos parâmetros S_0, S_1, S_2, Ω_a e Ω_b , são obtidos experimentalmente e variam de acordo com a EDEC utilizada como pode ser observado na tabela 2.3. O valor da temperatura da componente i no ponto crítico, T_{c_i} , da pressão da componente i no ponto crítico, P_{c_i} , dos coeficientes de interação binária entre as componentes i e j , c_{ij} , da fração molar da componente i na composição global da mistura, z_i , e do fator acêntrico da componente i , ω_i , são dados de acordo com a mistura utilizada e podem ser encontrados em Terron [20] para alguns exemplos de misturas dadas pelo autor. Alguns exemplos das propriedades das misturas são apresentados no Capítulo 12. O fator acêntrico é também chamado de fator acêntrico de Pitzer e representa um número associado a esfericidade das moléculas [14]. A equação 2.4.16a representa as regras de mistura e a 2.4.16b, as regras de combinação.

2.4.2 Formulação Matricial das Regras de Mistura e Regras de Combinação

Expressa-se em seguida, a matriz de interação binária, os parâmetros de energia e covolume de uma mistura, utilizando notação vetorial e matricial.

Seendo $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_N)^t$, denota-se $\sqrt{\mathbf{a}} = (\sqrt{a_1}, \dots, \sqrt{a_N})^t$. Então, a matriz \bar{A} , cujas entradas são dadas por $\sqrt{a_i a_j}$, pode ser escrita como $\bar{A} = \sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t$.

Denota-se por \circ o **produto de Hadamard de matrizes**, isto é, a operação de multiplicação entrada a entrada de matrizes, $(A \circ B)_{ij} = (A)_{ij}(B)_{ij}$. O operador \circ é comutativo, ou seja, $A \circ B = B \circ A$.

Substituindo a equação 2.4.16b na equação 2.4.16a, obtém-se

$$\begin{aligned} a_m &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}) z_i z_j = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} (1 - c_{ij}) z_j \\ &= \mathbf{z}^t ((\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t) \circ C) \mathbf{z} = \mathbf{z}^t (\bar{A} \circ C) \mathbf{z}, \end{aligned} \quad (2.4.17a)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N b_{c_i} z_i = \mathbf{b}^t \mathbf{z}, \quad (2.4.17b)$$

com $\mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_N)^t$, $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_N)^t$, $\mathbf{b} = (b_{c_1}, b_{c_2}, \dots, b_{c_N})^t$ e —atenção—

$$(C)_{ij} = 1 - c_{ij}. \quad (2.4.18)$$

A matriz C é construída a partir dos coeficientes de interação binária, c_{ij} , tendo entradas $1 - c_{ij}$ e será chamada aqui de *matriz de interação binária*.

2.4.3 Equação de Estado Cúbica para Uma Mistura

Uma EDEC para uma mistura é obtida da equação 2.2.1a, com escolhas apropriadas dos coeficientes, A e B . Para uma mistura de N componentes, toma-se A e B respectivamente como

$$A_m = \frac{a_m P}{RT^2}, \quad B_m = \frac{b_m P}{RT}, \quad (2.4.19)$$

onde a_m e b_m são obtidos usando as regras de mistura e de combinação de VDW–1, dadas pelas equações 2.4.16a e 2.4.16b.

Tem-se, então, que a equação de estado cúbica para uma mistura é escrita por

$$Z_m^3 + C_m Z_m^2 + D_m Z_m + E_m = 0, \quad (2.4.20)$$

onde $Z_m = \frac{P\bar{V}_m}{RT}$, $C_m = -(1 + B_m - uB_m)$, $D_m = (A_m + hB_m - uB_m - uB_m^2)$, $E_m = -(A_m B_m + hB_m^2 + hB_m^3)$, e u e h são dados na tabela 2.3.

Pode-se, então, calcular os possíveis valores de Z_m dados pelas raízes da equação cúbica. Análoga à discussão para uma substância pura, aqui também essa equação apresenta três raízes, sendo três raízes reais ou uma raiz real e duas complexas conjugadas, pois em um polinômio com coeficientes reais, as raízes complexas só podem acontecer aos pares. Raízes complexas não apresentam significado físico em problemas de equilíbrio de fases e, portanto, devem ser descartadas. Estas correspondem à região do diagrama pressão-volume onde não há equilíbrio termodinâmico, *i.e.*, no diagrama pressão-volume, figura 1.2, a região acima da linha horizontal da pressão crítica (tracejada).

Quando todas as raízes da equação forem reais, toma-se a de menor valor para calcular o fator de compressibilidade do líquido (associado ao volume molar do líquido) e a de maior valor para calcular o fator de compressibilidade do vapor.

Quando há somente uma raiz real, toma-se essa raiz como aquela da fase em questão, tanto para a fase líquida como para a fase vapor.

A obtenção de raízes de equações cúbicas pode ser conduzida pela fórmula de Cardano ou por métodos numéricos como, por exemplo, o método de Newton-Raphson.

2.5 Equação de Estado de Peng-Robinson para Misturas

A equação PR para misturas é obtida a partir da equação 2.3.4 ou a partir de sua forma cúbica da equação 2.3.5, substituindo a e b por a_m e b_m , o parâmetro de energia e o covolume da mistura de substâncias.

Portanto, a equação PR para misturas, em sua forma cúbica, é

$$P\bar{V}^3 + (Pb_m - RT)\bar{V}^2 - (3b_m^2P + 2b_mRT - a_m)\bar{V} - Pb_m^3 + b_m^2RT - a_mb_m = 0. \quad (2.5.21)$$

Como $b_m = b_m(\mathbf{z})$, $a_m = a_m(T, \mathbf{z})$, os coeficientes da equação cúbica dependem de P , T e das frações molares \mathbf{z} . Assim, suas raízes também dependem dessas variáveis, e escrevemos para as menores e maiores raízes

$$\bar{V}^l = \bar{V}^l(P, T, \mathbf{z}) < \bar{V}^v(P, T, \mathbf{z}) = \bar{V}^v. \quad (2.5.22)$$

2.6 Exercícios

1. Mostre que o operador \circ é comutativo, isto é, que $A \circ B = B \circ A$.
2. Mostre que se A e B são simétricas, $A \circ B$ também será.

Capítulo 3

Equilíbrio Termodinâmico e o Algoritmo Clássico

Este capítulo trata do equilíbrio de fases de sistemas *não reativos* (ausência de reação química) deduzindo as condições que devem ser satisfeitas para que o mesmo ocorra. Mais especificamente será considerado o equilíbrio entre duas fases fluidas, uma líquida e a outra vapor.

As condições de equilíbrio são modeladas e delas derivam certas relações que permitem, em algumas circunstâncias, determinar as propriedades termodinâmicas de um sistema quando o mesmo estiver em equilíbrio.

Inicialmente discutem-se duas formulações para descrever misturas bifásicas. Em seguida, são escritas as equações de balanço de massa e equilíbrio termodinâmico. Por fim, apresentam-se três problemas: o cálculo de pontos de bolha e de orvalho, e o cálculo de flash.

3.1 Misturas Multicomponentes Bifásicas

Em uma mistura multicomponente, com N substâncias componentes, e bifásica, com fases líquida (L) e vapor (V), denota-se o *número de mols da componente i* na:

- fase líquida, por n_i^L ;
- fase vapor, por n_i^V ;
- mistura, por n_i .

E denota-se o *número de mols da mistura* na(s):

- fase líquida, por n^L ;
- fase vapor, por n^V ;
- duas fases (total, ou global), por n .

Desta forma, estabelece-se nomenclatura para lidar com a partição mássica (não geométrica ou espacial) da mistura nas suas diferentes fases e substâncias.

Por conveniência, denotam-se coletivamente os números de mols nas fases e na mistura por vetores, $\mathbf{n}^L = (n_1^L, n_2^L, \dots, n_N^L)^t$, $\mathbf{n}^V = (n_1^V, n_2^V, \dots, n_N^V)^t$ e $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)^t$.

O número de mols nas fases líquida, vapor e global podem ser expressos em termos das quantidades anteriormente destacadas,

$$n^L = \sum_{i=1}^N n_i^L, \quad n^V = \sum_{i=1}^N n_i^V, \quad n = \sum_{i=1}^N n_i. \quad (3.1.1a)$$

Alternativamente, a descrição da mistura multicomponente pode ser feita usando-se frações molares. Denota-se por $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N)^t$, $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_N)^t$ e $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_N)^t$ as *composições*, isto é, as *frações molares*, líquida, vapor e global, respectivamente, cujas entradas são definidas por

$$x_i = \frac{n_i^L}{n^L}, \quad y_i = \frac{n_i^V}{n^V}, \quad z_i = \frac{n_i}{n}. \quad (3.1.1b)$$

Segue-se das definições o resultado:

Proposição 3.1. As composições satisfazem

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^N z_i = 1. \quad (3.1.2)$$

Demonstração: Pela definição de x_i , equação 3.1.1b, e pela equação 3.1.1a, tem-se

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \frac{n_i^L}{n^L} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i^L}{n^L} = \frac{n^L}{n^L} = 1. \quad (3.1.3)$$

As demonstrações dos resultados para \mathbf{y} e \mathbf{z} são análogas. ■

A tabela 3.1 resume as duas alternativas para a descrição da mistura multicomponente. A descrição envolvendo o lado esquerdo da tabela 3.1 apresenta $3N$ quantidades (graus de liberdade). O número de graus de liberdade é igual à diferença entre o número de variáveis e o número de equações. Já o lado direito apresenta $3N + 3$ quantidades, mas como essas quantidades devem satisfazer três restrições dadas pelas equações (3.1.2), os graus de liberdade passam a ser $3N (= (3N + 3) - 3)$. A igualdade dos graus de liberdade das duas descrições é uma condição necessária para que as mesmas sejam equivalentes, mas não é suficiente. Que as duas descrições são equivalentes será visto em seguida.

A equação 3.1.1 mostra como obter-se o total de mols nas fases líquida, vapor e global e as frações molares a partir do número de mols das componentes nas diferentes fases, isto é, determinar-se as quantidades presentes na coluna da direita da tabela 3.1, a partir das quantidades na coluna da esquerda.

Tabela 3.1: Número de mols \times fração molar

n_i^L, n_i^V, n_i	$x_i, y_i, z_i, n^L, n^V, n, \sum_{i=1}^N x_i = 1, \sum_{i=1}^N y_i = 1, \sum_{i=1}^N z_i = 1$
---------------------	--

Por outro lado, descrevendo-se a mistura multicomponente utilizando-se as quantidades na coluna da direita da referida tabela, nota-se que conhecida a composição

líquida, \mathbf{x} , e o número de mols na fase líquida, n^L , determina-se o número de mols das substâncias na fase líquida. Basta para tanto usar a definição da composição, equação 3.1.1b, donde $n_i^L = x_i n^L$. O mesmo ocorre para o número de mols da fase vapor, e o número de mols da mistura. Resume-se estas considerações na proposição a seguir.

Proposição 3.2. Conhecer n_i^L , com $i = 1, \dots, N$, é equivalente a conhecer n^L e \mathbf{x} . Resultado análogo ocorre para n_i^V , com $i = 1, \dots, N$, e n^V e \mathbf{y} , como também para n_i , com $i = 1, \dots, N$, e n e \mathbf{z} .

■

Observa-se que nenhuma restrição física foi imposta ainda ao conjunto de variáveis que descrevem a partição mássica da mistura nas suas substâncias ou nas suas fases, quer utilizando o número de mols, quer as composições.

Ademais, com o intuito de manter a generalidade da descrição, e a possibilidade de considerar diferentes problemas de equilíbrio termodinâmico, optou-se por não separar de antemão as variáveis entre conhecidas (dadas) e desconhecidas (incógnitas do problema). Por esse motivo, não haver imposição de restrições físicas (leis físicas do equilíbrio) nem especificações de algumas variáveis, é que se tem $3N$ graus de liberdade. Paulatinamente se reduzirá o número de graus de liberdade a zero, quando então se terá um problema bem posto (no sentido de ser passível de solução) para determinar o equilíbrio termodinâmico. Indica-se, esquematicamente, na tabela 3.2, como esse procedimento se dará utilizando-se a notação GL para graus de liberdade.

3.2 Balanço de Massa

Utilizando-se a notação apresentada na seção anterior, a *conservação ou balanço de massa* do componente i é expressa como

$$n_i^L + n_i^V = n_i. \quad (3.2.4)$$

Em outras palavras, pode-se escrever a conservação da massa como a equação 3.2.4, com $3N$ quantidades, n_i^L , n_i^V , n_i e N equações, tendo-se então $2N$ graus de liberdade conforme indicado no diagrama da página 20. Caso n_i , com $i = 1, \dots, N$, sejam dados, e tendo-se as N equações de conservação de massa, restam N graus de liberdade.

Tem-se então a seguinte proposição.

Proposição 3.3. As equações de balanço de massa podem ser escritas, alternativamente, em função das frações molares líquida, vapor e global, \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} , e do número de mols nas fases líquida, vapor e global, n^L , n^V , n ,

$$nz_i = n^L x_i + n^V y_i. \quad (3.2.5)$$

Demonstração: Pela equação de balanço de massa (3.2.4), tem-se que

$$\frac{n_i^L}{n^L} n^L + \frac{n_i^V}{n^V} n^V = \frac{n_i n}{n},$$

o que usando as definições na equação 3.1.1b, implica em

$$nz_i = n^L x_i + n^V y_i.$$

Tabela 3.2: Descrição composicional. (GL – graus de liberdade)

início da modelagem	
↓	partição da mistura (fases e substâncias)
$3N$ GL	
↓	conservação da massa
$2N$ GL	
↓	inclusão de vars. termod. (P, V, T)
$2N + 3$ GL	
↓	iguald. do potencial quím. das compon.
$N + 3$ GL	
↓	equação de estado (exclui V)
$N + 2$ GL	
↓	dados (especificação do problema)
0 GL	
término da modelagem	



O sistema da equação 3.2.5 é equivalente ao sistema da equação 3.2.4. A tabela 3.3 resume a modelagem até o presente momento, destacando os graus de liberdade em cada uma das descrições; confrontar a primeira linha da tabela com a parte inicial do diagrama da página 20.

Claramente, as equações de conservação da massa são insuficientes para determinar as frações molares da mistura. Assim, outras propriedades físicas da mistura precisam ser consideradas para resolver esse problema. É o que é feito na próxima seção.

Tabela 3.3: Misturas bifásicas: variáveis, equações e graus de liberdade do balanço de massa.

formulação	vars.	n ^o vars.	eqs.	n ^o eqs.	GL
número de mols	\mathbf{n}, n^L, n^V	$3N$	(3.2.4)	N	$2N$
composições	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, n, n^L, n^V$	$3N + 3$	(3.2.5), (3.1.2)	$N + 3$	$2N$

3.3 Equilíbrio Termodinâmico

Em geral, um sistema é dito *fechado* se não apresenta troca de matéria entre o mesmo e sua vizinhança. Um sistema está em *equilíbrio* se não ocorrem alterações no seu interior. Assim, um sistema está em *equilíbrio mecânico* se não ocorrem variações de pressão, em *equilíbrio térmico* se não ocorrem variações de temperatura, em *equilíbrio de fases* se não ocorrem transformações de uma fase em outra, em *equilíbrio termodinâmico* se estiver em equilíbrio mecânico, térmico e de fases, e em *equilíbrio químico* se não ocorrem variações na composição química do mesmo. As condições de equilíbrio mecânico e térmico são de mais simples formulação, ao passo que as condições de equilíbrio de fases e químico podem ser bastante elaboradas. Não se consideram as condições de equilíbrio químico, uma vez que trata-se apenas sistemas não reativos.

O equilíbrio de fases se dá quando há igualdade dos potenciais químicos das substâncias nas duas fases. Neste contexto, considera-se o papel das equações de estado. A maneira mais usual de formular essa condição é através da igualdade das fugacidades como será visto mais a frente. Finalizando, formula-se os problemas como busca dos zeros de uma função vetorial.

Ao se misturar diversos componentes (substâncias) em temperaturas, pressões e fases distintas, num volume fixo, considerando um sistema que não realiza troca com sua vizinhança nem apresenta reações químicas, a mistura atingirá um equilíbrio termodinâmico.

Durante este processo, o número de mols da componente i na fase líquida, n_i^L , e na fase vapor, n_i^V , podem variar. Mas, pelo balanço de massa, equação 3.2.4, a soma deles tem que ser igual ao número total de mols da substância i , n_i , e assim permanecerá ao atingir o equilíbrio.

Para um sistema em equilíbrio termodinâmico em que as pressões e temperaturas de equilíbrio sejam denotadas por P e T , ocupando um volume, V , contendo n mols de uma mistura com N componentes, devem ser satisfeitas a igualdade dos

potenciais químicos das fases de cada componente, μ , e o balanço de massa (de cada componente). Isso se expressa como [16]

$$\mu_i^L = \mu_i^V, \quad (3.3.6a)$$

$$n_i^L + n_i^V = n_i, \quad (3.3.6b)$$

com $i = 1, \dots, N$.

Aqui, por exemplo, $\mu_i^L = \mu_i^L(\mathbf{n}^L, P, T, Z)$, onde $\mathbf{n}^L = (n_1^L, n_2^L, \dots, n_N^L)^t$ e Z é o fator de compressibilidade,

$$Z = \frac{PV}{nRT}. \quad (3.3.7)$$

Este sistema consiste em um conjunto de $2N$ equações. Como há $3N + 3$ variáveis, que se deve a $3N$ variáveis, n_i^L , n_i^V , n_i , das duas fases e da composição global, à pressão P , à temperatura T e ao volume V (ou, alternativamente, ao fator de compressibilidade Z), há a necessidade de considerar outras $N + 3$ equações para completar o sistema. Um grau de liberdade é suprimido levando em consideração uma relação entre P , V e T , usualmente conhecida como equação de estado. Os restantes $N + 2$ graus de liberdade desaparecem quando se consideram os dados de problemas específicos. Confronte com o diagrama da Seção 3.1, página 20.

Na formulação composicional, pode-se escrever que o potencial químico depende da composição, da pressão P e da temperatura T , e do fator de compressibilidade, Z . Por exemplo, como \mathbf{x} é a composição da fase líquida, tem-se nessa fase $\mu_i^L(\mathbf{x}, P, T, Z)$.

Assumindo então a equação de estado cúbica (2.4.20), o sistema de equações no equilíbrio termodinâmico é:

- igualdade dos potenciais químicos

$$\mu_i^L(\mathbf{x}, P, T, Z^L) = \mu_i^V(\mathbf{y}, P, T, Z^V), \text{ com } i = 1, \dots, N; \quad (3.3.8a)$$

- conservação da massa

$$nz_i = n_L x_i + n_V y_i, \text{ com } i = 1, \dots, N; \quad (3.3.8b)$$

- restrições das composições

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad (3.3.8c)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1; \quad (3.3.8d)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1; \quad (3.3.8e)$$

onde Z^L e Z^V , associados às fases líquida e vapor, são respectivamente a menor e a maior raiz da equação de estado

$$Z^3 + CZ^2 + DZ + E = 0. \quad (3.3.9)$$

Observa-se que Z^L e Z^V são funções analíticas dos coeficientes da equação de estado e são facilmente calculáveis. Por outro lado, como visto no Capítulo 2,

os coeficientes C , D e E são função dos parâmetros de energia e do covolume. Também foi visto que os parâmetros de energia e covolume da mistura dependem da composição, da pressão e da temperatura, ou seja, $Z^L = Z(\mathbf{x}, P, T)$ e $Z^V = Z(\mathbf{y}, P, T)$. Na verdade, no cálculo de Z^V , os coeficientes da equação 3.3.9 dependem de \mathbf{y} , e Z^V é a menor raiz. Já para o cálculo de Z^L , apesar da forma geral da equação se manter, os coeficientes da mesma dependem de \mathbf{x} , e assim a equação de fato é diferente, e Z^L é a maior raiz dessa equação.

Em resumo, as equações de equilíbrio termodinâmico constituem um total de $2N + 3$ equações e $3N + 5$ variáveis (x_i, y_i, z_i , com $i = 1, \dots, N, n^L, n^V, n, P$ e T), resultando em $N + 2$ graus de liberdade. A tabela 3.4 resume a modelagem até o momento. Novamente aqui é proveitoso observar o diagrama da página 20, parte final.

Tabela 3.4: Misturas bifásicas e equilíbrio termodinâmico: variáveis, equações e graus de liberdade.

formulação	vars.	n ^o vars.	eqs.	n ^o eqs.	GL
número de mols	$\mathbf{n}, n^L, n^V, P, T$	$3N + 2$	(3.3.6)	$2N$	$N + 2$
composições	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, n, n^L, n^V, P, T$	$3N + 5$	(3.3.8)	$2N + 3$	$N + 2$

3.4 Fugacidade

A igualdade dos potenciais químicos foi o critério de equilíbrio estabelecido por Gibbs (mundo abstrato). Para voltar ao mundo real dos problemas físicos, Lewis e Randall [6] introduziram o conceito de fugacidade, que é uma propriedade que pode ser fisicamente medida, e estabeleceu um novo critério de equilíbrio, a igualdade entre as fugacidades—*isofugacidade*—de cada uma das componentes da mistura em questão.

O potencial químico relaciona-se com a *fugacidade* pela equação

$$d\mu_i = RT d \ln f_i, \quad (3.4.10)$$

na qual μ_i e f_i são, respectivamente, o potencial químico e a fugacidade da componente i na mistura, veja [16].

As principais equações de equilíbrio líquido-vapor são as que afirmam a igualdade das fugacidades das fases líquida e vapor, em cada uma das componentes da mistura, e que substituem a equação 3.3.8a. De fato, da equação 3.4.10 tem-se que $\mu_i = RT \ln f_i$, que substituída na igualdade de potenciais químicos, equação 3.3.8a, leva a

$$RT \ln f_i^L = RT \ln f_i^V,$$

onde, por exemplo, f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida da mistura. Logo, a igualdade dos potenciais químicos implica na igualdade das fugacidades,

$$f_i^L = f_i^V.$$

O *coeficiente de fugacidade* da componente i é definido pelo quociente

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_{z_i}}, \quad (3.4.11)$$

onde a variável z_i representa a fração molar da substância i , em determinada fase (notação que difere da Seção 3.1, onde z_i se refere a composição global). Ou seja, aqui $z_i = x_i$ na fase líquida e $z_i = y_i$ na fase vapor.

Assim, em uma mistura líquido-vapor as fugacidades se escrevem $f_i^L = \varphi_i^L P x_i$ e $f_i^V = \varphi_i^V P y_i$. Donde, a equação de isofugacidade para o componente i é equivalente a

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i, \quad \text{com } i = 1, \dots, N. \quad (3.4.12)$$

Em cada EDEC tem-se, devido às suas particularidades, uma expressão distinta para o coeficiente de fugacidade. Dentre as EDECs, a equação de PR é uma das equações de estado mais utilizadas atualmente nas simulações da indústria do petróleo, devido à sua forma relativamente simples e boa acurácia. Por estes motivos, esta é utilizada nas simulações apresentadas neste livro. Na equação de Peng-Robinson (PR), o logaritmo do coeficiente de fugacidade é dado por [20]

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= \frac{B_i}{B_m} (Z - 1) - \ln(Z - B_m) \\ &+ \frac{A_m}{2,282 B_m} \left(\frac{B_i}{B_m} - 2 \frac{\psi_i}{a_m} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414 B_m}{Z - 0,414 B_m} \right), \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

onde

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} z_j \quad (3.4.14)$$

e o fator de compressibilidade, Z , é substituído (avaliado) por uma das raízes da equação de estado termodinâmico (3.3.9), a menor, no caso da fase líquida, e a maior, no caso da fase vapor. Aqui, z_i ainda representa a fração molar da componente i , em determinada fase.

Em outras palavras, conhecendo-se as raízes da equação de estado, equação 3.3.9, pode-se calcular os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor com a equação 3.4.13. Se esses coeficientes produzirem fugacidades iguais, na forma equivalente dada pela equação 3.4.12, o equilíbrio termodinâmico ocorre.

A tabela 3.5 mostra as expressões do logaritmo do coeficiente de fugacidade para alguns tipos de EDECs. Recorda-se que os parâmetros de energia e covolume, A_m e B_m , na equação 3.4.13 e também os coeficientes das EDECs (C , D , E , equação 3.3.9), são escritos em função das regras de misturas de VDW-1, página 9.

Tabela 3.5: Expressão do logaritmo do coeficiente de fugacidade para o componente i na mistura.

EDEC	coeficiente de fugacidade
VDW	$\ln \varphi_i = \frac{b_{c_i}}{V_m - b_m} - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b_m}{V_m} \right) \right] + \frac{2\sqrt{a_m a_i}}{RTV_m}$
SRK	$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{B_m} (Z - 1) - \ln(Z - B_m) + \frac{A_m}{B_m} \left(\frac{B_i}{B_m} - 2 \frac{\psi_i}{a_m} \right) \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z} \right)$
PR	$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{B_m} (Z - 1) - \ln(Z - B_m) + \frac{A_m}{2,282 B_m} \left(\frac{B_i}{B_m} - 2 \frac{\psi_i}{a_m} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414 B_m}{Z - 0,414 B_m} \right)$

Finalmente, reescreve-se o sistema de equilíbrio termodinâmico (3.3.8) como

- isofugacidade das fases

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i, \quad \text{com } i = 1, \dots, N; \quad (3.4.15a)$$

- conservação da massa (de cada componente)

$$nz_i = n^L x_i + n^V y_i, \text{ com } i = 1, \dots, N; \quad (3.4.15b)$$

- restrições das composições

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1; \quad (3.4.15c)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1; \quad (3.4.15d)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1; \quad (3.4.15e)$$

onde os coeficientes de fugacidade e o fator de compressibilidade nas fases líquida e vapor são dados, respectivamente, por

$$\varphi_i^L = \varphi_i(x_i, Z^L, P, T), \quad \varphi_i^V = \varphi_i(y_i, Z^V, P, T), \quad Z^L = Z(\mathbf{x}, P, T), \quad Z^V = Z(\mathbf{y}, P, T), \quad (3.4.16)$$

em que Z^V denota a menor raiz, e Z^L a maior raiz da equação de estado

$$Z^3 + CZ^2 + DZ + E = 0. \quad (3.4.17)$$

Pelo sistema dado pelas equações (3.4.15), tem-se $3N + 5$ variáveis, a saber, \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} , n^L , n^V , n , P e T . Logo, são necessárias $3N + 5$ equações. Como já existem $2N + 3$ equações, uma forma de completar o sistema é considerar o problema de flash, assumindo dado \mathbf{z} e n , a pressão P e a temperatura T , como indicado na tabela 3.6. Outros problemas são dados na mesma tabela e ainda serão considerados na próxima seção.

3.5 Formulação de Problemas de Equilíbrio Termodinâmico

Com a equação 3.4.15, pode-se obter casos particulares de problemas de equilíbrio termodinâmico com um número reduzido de equações e incógnitas. Para tanto, há que se especificar o valor de algumas variáveis, como no problema de cálculo de ponto de orvalho. Neste caso, tem-se um *processo isobárico* quando se fixa a pressão e um *processo isotérmico* quando se fixa a temperatura. Uma outra possibilidade para completar o sistema, corresponde a especificar a pressão e a temperatura, originando o problema de flash.

Para o cálculo de *ponto de orvalho* isobárico, a mistura toda está na fase vapor, na iminência do surgimento da fase líquida, sob pressão constante. Assim, há que se especificar além da pressão, a composição do vapor, y_i . Há também que ser informado o número total de mols na fase vapor, que se iguala, nesta situação limite, ao número de mols total.

Assim, no cálculo do ponto de orvalho isobárico, o sistema 3.3.8 é desacoplado em dois subsistemas:

1. Equações 3.4.15a e 3.4.15c, para \mathbf{x} e T , com P e y_i 's dados,
2. Equações 3.4.15b e 3.4.15e, para n^L e \mathbf{z} com $n = n^V$ dado.

Resolve-se primeiramente o subsistema (1) para \mathbf{x} e T e com os valores obtidos, substituem-se em (2) e resolve-se. É claro que o subsistema (1) é a parte difícil de resolver, o (2) é trivial, levando à solução analítica $n^L = 0$ e $z_i = y_i$. Em algumas apresentações, os autores sequer mencionam o subsistema 2.

Isto é resumido na tabela 3.6, que adicionalmente inclui o problema de ponto de orvalho isotérmico, o problema de ponto de bolha (isotérmico e isobárico) e de flash. Para cada situação apresentada, tem-se o número de incógnitas do problema e as equações que devem ser usadas para obter o estado termodinâmico. No caso dos problemas de orvalho e de bolha também se indicam os subsistemas a serem resolvidos, organizados por linha (com os mesmos subsistemas independentemente do processo em questão). Observa-se que após a formulação dos problemas, o número de equações se iguala ao número de incógnitas, logo são nulos os respectivos números de graus de liberdade.

Tabela 3.6: Possibilidades para o cálculo dos problemas de bolha, orvalho e flash.

problema	processo	dados	vars.	n ^o vars.	eqs.	n ^o eqs.
orvalho (\mathbf{y} satisfaz 3.4.15d)	isobárico	\mathbf{y}, n^V, n, P	\mathbf{x}, z, n^L, T	$2N + 2$	3.4.15a, 3.4.15c	$N + 1$ +
	isotérmico	\mathbf{y}, n^V, n, T	\mathbf{x}, z, n^L, P		3.4.15b, 3.4.15e	$N + 1$
bolha (\mathbf{x} satisfaz 3.4.15c)	isobárico	\mathbf{x}, n^L, n, P	\mathbf{y}, z, n^V, T	$2N + 2$	3.4.15a, 3.4.15d	$N + 1$ +
	isotérmico	\mathbf{x}, n^L, n, T	\mathbf{y}, z, n^V, P		3.4.15b, 3.4.15e	$N + 1$
flash (\mathbf{z} satisfaz 3.4.15e)	isobárico +	z, n, P, T	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, n^L$ e n^V	$2N + 2$	3.4.15	$2N + 2$

3.6 Algoritmo Clássico

Apresenta-se nesta seção um algoritmo para o cálculo de pontos de bolha e orvalho de misturas multicomponentes bifásicas. Inicialmente transforma-se o problema no cálculo de zeros de uma função e, em seguida, descreve-se o algoritmo clássico.

3.6.1 Sistema Não Linear para o Cálculo dos Pontos de Bolha e de Orvalho

Como mencionado, no cálculo do ponto de orvalho, o subsistema (2) da Seção 3.5 é de simples solução analítica, e por esse motivo apresenta-se a seguir apenas a estratégia para solução do subsistema (1), dessa mesma seção. Tal circunstância é análoga no caso do cálculo do ponto de bolha. Serão estes transformados na busca dos zeros de uma função vetorial não linear.

Recorda-se que, pela proposição 3.1, as frações molares líquida, vapor e global somam 1. Assim, pode-se resolver a N -ésima entrada do vetor composição das fases líquida, vapor e global, em função das composições restantes

$$x_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} x_j, \quad y_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} y_j, \quad z_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} z_j. \quad (3.6.18)$$

Desta forma, x_N , y_N e z_N deixam de ser consideradas variáveis em quaisquer dos problemas tratados, bastando para tanto substituir sua ocorrência pela representação dada pela equação 3.6.18 em função das restantes composições. Denota-se

por $\bar{\mathbf{x}} = (x_1, \dots, x_{N-1})^t$ e analogamente $\bar{\mathbf{y}}$ e $\bar{\mathbf{z}}$ os vetores da composição excluídas a última entrada de cada vetor composição. Assim, por exemplo, $\mathbf{x} = (\bar{\mathbf{x}}, x_N)^t$ onde $x_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i$, e a equação 3.4.15c passa a ser considerada desnecessária para o subsistema (1) da Seção 3.5, sobrando apenas a equação 3.4.15a.

Com o objetivo de propor um algoritmo para a obtenção dos pontos ou de orvalho ou de bolha, define-se a função vetorial $\mathbf{G} = (G_1, \dots, G_N)^t$, cujas entradas são

$$\begin{cases} G_i(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}, P, T) = \varphi_i^L x_i - \varphi_i^V y_i, & i = 1, \dots, N-1, \\ G_N(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}, P, T) = \varphi_N^L (1 - \sum_{j=1}^{N-1} x_j) - \varphi_N^V (1 - \sum_{j=1}^{N-1} y_j). \end{cases} \quad (3.6.19)$$

Com esta notação, pode-se reescrever a equação 3.4.15a como

$$G_i(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}, P, T) = 0, \text{ com } i = 1, \dots, N, \quad (3.6.20)$$

ou vetorialmente,

$$\mathbf{G}(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}, P, T) = 0. \quad (3.6.21)$$

Retoma-se a discussão do cálculo do ponto de orvalho isobárico onde $\bar{\mathbf{y}} = \bar{\mathbf{y}}^*$ e $P = P^*$ são assumidos conhecidos. Define-se então a função \mathbf{F} , dada por

$$\mathbf{F}(\bar{\mathbf{x}}, P) = \mathbf{G}(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{y}}^*, P^*, T), \quad (3.6.22)$$

substituindo na função \mathbf{G} , $\bar{\mathbf{y}}$ e P pelos valores conhecidos.

Finalmente, o sistema a ser resolvido para o problema de ponto de orvalho isobárico, com N equações e N incógnitas, $\bar{\mathbf{x}}$ e T , é

$$\mathbf{F}(\bar{\mathbf{x}}, T) = 0. \quad (3.6.23)$$

Uma vez resolvido o sistema 3.6.23, resolve-se imediatamente o subsistema (2) para determinar n^L e \mathbf{z} . Resta ainda a determinação do volume correspondente da mistura, que é calculado substituindo na equação 3.3.7 os valores de n , P , T e Z^V (este último, dado na equação 3.4.16) e calculado pela equação 3.4.17.

Analogamente, por exemplo, para o problema de bolha isotérmico, assumindo-se conhecidos $\bar{\mathbf{x}} = \bar{\mathbf{x}}^*$ e $T = T^*$, redefine-se \mathbf{F} como $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\bar{\mathbf{y}}, P) = \mathbf{G}(\bar{\mathbf{x}}^*, \bar{\mathbf{y}}, P, T^*)$. Tem-se, então, que resolver o sistema

$$\mathbf{F}(\bar{\mathbf{y}}, P) = 0. \quad (3.6.24)$$

3.6.2 Algoritmo para o Cálculo de Pontos de Bolha e Orvalho

Considerando aqui o problema de ponto de orvalho isotérmico, com $\mathbf{F}(\bar{\mathbf{x}}, P) = 0$, tem-se o algoritmo a seguir. A partir desse algoritmo é possível calcular o ponto de orvalho isobárico, e pontos de bolha, isotérmico e isobárico, bastando fazer as alterações necessárias quanto aos parâmetros conhecidos e os que serão calculados, como descrito na Seção 3.6.1.

ALGORITMO 1

- Input:** $\Omega_a, \Omega_b, S_0, S_1, S_2, R, \omega_i, T_{c_i}, P_{c_i}, c_{ij}$ ($i, j = 1 : N$), $T = T^*$, $\bar{\mathbf{y}} = \bar{\mathbf{y}}^*$, ε, N ;
1ª Etapa: Construir a matriz de parâmetro de interação binária C , com entradas $1 - c_{ij}$ tabelados de acordo com a mistura utilizada;
2ª Etapa: Fornecer uma estimativa inicial para a composição desconhecida (neste

caso $\bar{\mathbf{x}}$), e para a pressão, P (isotérmico), gerando o vetor de variáveis $\mathbf{s}^{(0)} = (\bar{\mathbf{x}}^{(0)}, P^{(0)})$;

3ª **Etapa:** Resolver o sistema dado em 3.6.19;

4ª **Etapa:** Re-estimar a composição da fase líquida (no caso do cálculo de ponto de orvalho) através da equação

$$x_i = \frac{\varphi_i^V y_i}{\varphi_i^L} \quad \text{com } i = 1, \dots, N;$$

5ª **Etapa:** Calcular o erro das equações de equilíbrio, ou seja, do sistema 3.6.19;

6ª **Etapa:** Dada a estimativa inicial para o vetor $\mathbf{s}^{(0)}$, calcular via Newton-Raphson multivariável uma nova aproximação para este vetor, aplicado neste caso à equação 3.6.22.

Output: $\bar{\mathbf{x}}, P$.

Simulações utilizando este algoritmo são apresentadas no Capítulo 12.

3.7 Exercícios

1. Para cada componente i , o equilíbrio líquido-vapor impõe

$$f_i^{(L)} = f_i^{(V)}.$$

Descreva o papel da equação de estado (por exemplo, Peng–Robinson) no cálculo de $f_i^{(\alpha)}$, $\alpha \in \{L, V\}$.

2. Defina $K_i = \frac{y_i}{x_i}$.

(a) Mostre que, para um problema de *flash* isotérmico-isobárico, é possível escrever as incógnitas principais em termos dos K_i e da fração de vapor $\beta = n^V/n$.

(b) Escreva a forma clássica da equação de Rachford–Rice:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0.$$

Explique o significado físico de β .

3. Descreva o problema matemático de cálculo de **ponto de bolha** a temperatura fixa. Quais são as incógnitas principais, quais equações são usadas e qual condição caracteriza “uma fase líquida em equilíbrio com uma quantidade infinitesimal de vapor”?
4. Faça o análogo do exercício anterior para o **ponto de orvalho** a temperatura fixa.

Parte II

Equilíbrio Termodinâmico – Outras Formulações

Capítulo 4

Descrição Alternativa do Equilíbrio Termodinâmico

Neste capítulo apresenta-se uma nova formulação da equação de equilíbrio termodinâmico em função de um conjunto alternativo de variáveis independentes para a descrição da partição da mistura multicomponente bifásica, com o intuito de obter as equações do equilíbrio termodinâmico, escritas de forma mais apropriada para o tratamento numérico. Ao invés de se usar a composição e o número de mols do líquido e do vapor, utiliza-se a composição global da mistura, o número total de mols, a fração de mols do líquido e a razão das composições vapor-líquido.

Inicialmente, descrevem-se as novas variáveis e em seguida obtém-se as equações de equilíbrio. Por fim, os problemas são reescritos como determinação de zeros de uma função vetorial não-linear.

4.1 Frações Molares e Razão das Composições da Mistura

Como já observado, o número de mols das substâncias nas fases líquida, vapor e global, n_i^L , n_i^V , n_i , $i = 1, \dots, N$, podem ser descritos alternativamente pelas composições x_i , y_i , z_i , conjuntamente com o respectivo número de mols, n^L , n^V , n , veja as proposições 3.1 e 3.2 e a tabela 3.1.

Agora, novamente se realiza uma troca de variáveis, passando-se das variáveis

$$x_i, y_i, z_i, n^L, n^V, n, i = 1, \dots, N,$$

para as variáveis alternativas

$$\tilde{z}_i, \beta_i, \phi^L, \tilde{n}, n_i, i = 1, \dots, N,$$

descritas a seguir. A variável \tilde{z}_i , ainda que intermediariamente não se iguale a z_i , ao final da Seção 4.2 será considerada igual a z_i , devido à conservação da massa, e passa a representar a composição global. O mesmo pode-se dizer sobre \tilde{n} , que também se iguala a n , que é o número de mols da mistura. Tem-se ainda a *razão das composições vapor-líquido*, $\beta_i = y_i/x_i$, e a *fração molar* da fase líquida, $\phi^L = n^L/n$.

Nota-se que as variáveis alternativas são, em número, $3N + 2$, e que para se manter os $3N$ graus de liberdade como ocorre com as variáveis anteriores, há que

se impor duas restrições. Essas restrições provem de escrever as restrições sobre as composições (3 restrições) em termos das novas variáveis, as quais se transformam apenas em duas restrições porque uma das restrições é automaticamente satisfeita.

A motivação para as definições de \tilde{z}_i e \tilde{n} são provenientes da interpretação das variáveis em termos termodinâmicos, bem naturais quando se assume a conservação da massa. Este caminho não é seguido aqui, onde somente se considera a questão matemática de se definir variáveis alternativas que dão origem a descrições termodinâmicas equivalentes.

A proposição a seguir encapsula essa troca de variáveis.

Proposição 4.1. Conhecer x_i, y_i, z_i , com $i = 1, \dots, N$, satisfazendo $\sum_{i=1}^N x_i = 1, \sum_{i=1}^N y_i = 1, \sum_{i=1}^N z_i = 1, n^L, n^V$ e n é equivalente a conhecer $\tilde{z}_i, \beta_i, n_i$, com $i = 1, \dots, N, \phi^L$ e \tilde{n} , definidos por

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad \phi^L = \frac{n^L}{n^L + n^V}, \quad \tilde{z}_i = x_i \frac{n^L}{n^L + n^V} + y_i \frac{n^V}{n^L + n^V}, \quad \tilde{n} = n^L + n^V, \quad n_i = n z_i, \quad (4.1.1)$$

e, reciprocamente, sabendo-se $\tilde{z}_i, \beta_i, n_i, \phi^L$ e \tilde{n} , obtém-se

$$x_i = \frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}, \quad y_i = \frac{\beta_i \tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}, \quad n^L = \phi^L \tilde{n},$$

$$n^V = (1 - \phi^L)\tilde{n}, \quad n = \sum_{j=1}^N n_j, \quad z_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j}, \quad (4.1.2a)$$

satisfazendo as restrições

$$\sum_{i=1}^N \frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 1, \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^N \frac{\beta_i \tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 1. \quad (4.1.2b)$$

Demonstração: Substituindo-se no lado direito da 1ª equação em (4.1.2), as variáveis pelas expressões dadas em (4.1.1), tem-se

$$\frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = \frac{x_i \frac{n^L}{n^L + n^V} + y_i \frac{n^V}{n^L + n^V}}{\frac{n^L}{n^L + n^V} + \left(1 - \frac{n^L}{n^L + n^V}\right) \frac{y_i}{x_i}} = x_i,$$

demonstrando assim a 1ª equação em (4.1.2). Analogamente pode-se obter a 2ª equação em (4.1.2).

Do lado direito da 3ª equação em (4.1.2), e substituindo as variáveis pelas dadas em (4.1.1), tem-se

$$\phi^L \tilde{n} = \frac{n^L}{n^L + n^V} (n^L + n^V) = n^L.$$

Da mesma forma obtém-se a 4ª equação.

Realizando o mesmo procedimento para o lado direito da 5ª equação de (4.1.2), obtém-se

$$\sum_{i=1}^N n_i = \sum_{i=1}^N n z_i = n \sum_{i=1}^N z_i = n,$$

usando-se a restrição sobre z_i . Já a 6ª equação, é obtida como

$$\frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} = \frac{n z_i}{\sum_{j=1}^N n z_j} = \frac{n z_i}{n \sum_{j=1}^N z_j} = z_i.$$

Finalmente, as restrições da composição são obtidas substituindo-se nas restrições as variáveis x_i , y_i e z_i pelas suas expressões em termos das novas variáveis

$$1 = \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i},$$

obtendo a primeira das restrições em (4.1.2b). A segunda é análoga. Da restrição sobre z_i nada se obtém, porque é automaticamente satisfeita. De fato

$$1 = \sum_{i=1}^N z_i = \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} = 1.$$

Assim, completa-se a demonstração de 4.1.2.

Reciprocamente, olhando o lado direito da equação 4.1.1 e substituindo as variáveis dadas na equação 4.1.2,

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\frac{\beta_i \tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}}{\frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}} = \beta_i.$$

Agora, a segunda equação em (4.1.1)

$$\frac{n^L}{n^L + n^V} = \frac{\phi^L \tilde{n}}{\phi^L \tilde{n} + (1 - \phi^L) \tilde{n}} = \phi^L,$$

também tem-se a terceira equação em (4.1.1), e

$$\begin{aligned} x_i \frac{n^L}{n^L + n^V} + y_i \frac{n^V}{n^L + n^V} &= \frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} \frac{\phi^L \tilde{n}}{\phi^L \tilde{n} + (1 - \phi^L) \tilde{n}} \\ &+ \frac{\beta_i \tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} \frac{(1 - \phi^L) \tilde{n}}{\phi^L \tilde{n} + (1 - \phi^L) \tilde{n}} \\ &= \frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} (\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i) = \tilde{z}_i. \end{aligned}$$

Ainda, a quarta equação em (4.1.1),

$$n^L + n^V = \phi^L \tilde{n} + (1 - \phi^L) \tilde{n} = \tilde{n},$$

e, finalmente

$$nz_i = n \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} = n_i,$$

completando-se a demonstração de (4.1.1). ■

Resume-se este resultado na tabela 4.1, ampliando-se a tabela 3.1. Aqui não é considerada ainda nem a conservação da massa nem a igualdade dos potenciais químicos.

Nota-se que ainda não foi feita nenhuma restrição física ao problema nas novas variáveis, por exemplo, sequer a conservação da massa foi considerada, a qual será tratada na próxima seção.

Tabela 4.1: Número de mols \times fração molar \times variáveis alternativas.

formulação	vars.	n ^o vars.	eqs.	n ^o eqs.	GL
número de mols	$\mathbf{n}, \mathbf{n}^L, \mathbf{n}^V$	$3N$	—	0	$3N$
composições	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, n, n^L, n^V$	$3N + 3$	(3.1.2)	3	$3N$
var. alternativas	$\tilde{\mathbf{z}}, \mathbf{n}, \beta, \phi^L, \tilde{n}$	$3N + 2$	(4.1.2b)	2	$3N$

4.2 Balanço de Massa Segundo as Novas Variáveis

Inicialmente, considera-se a expressão da conservação da massa nas novas variáveis. Talvez se revista de uma certa surpresa, mas as equações de conservação da massa nas novas variáveis ($\tilde{\mathbf{z}}, \mathbf{n}, \beta$ e ϕ^L, \tilde{n}) são bem simples.

De fato, tem-se:

Proposição 4.2. (Conservação da massa nas novas variáveis) Assumindo-se as equações 3.2.5, tem-se que

$$\tilde{n}\tilde{z}_i = n_i, \quad i = 1 \dots, N. \quad (4.2.3)$$

Demonstração: Substituindo-se as variáveis originais pelas suas expressões utilizando as variáveis alternativas, equação 4.1.2a, obtém-se

$$n^L x_i + n^V y_i = \phi^L \tilde{n} \frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} + (1 - \phi^L) \tilde{n} \frac{\beta_i \tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = \tilde{n}\tilde{z}_i$$

e,

$$nz_i = \sum_{j=1}^N n_j \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} = n_i.$$

Da equação 3.2.5, substituindo-se as expressões obtidas, obtém-se

$$\tilde{n}\tilde{z}_i = n_i.$$

■

A tabela 4.2 mostra as variáveis composicionais e as variáveis alternativas que foram introduzidas neste capítulo, e resume as alternativas para a descrição termodinâmica das misturas bifásicas, assumindo apenas o balanço de massa (confrontar com a parte inferior do diagrama da página 20).

4.3 Equações do Equilíbrio Termodinâmico Segundo as Novas Variáveis

Para analisar-se o sistema de equilíbrio termodinâmico, equação 3.4.15, recorda-se que ainda é necessário considerar a pressão P e temperatura T . Sendo assim, tem-se, na verdade, $3N + 5$ variáveis, x_i, y_i e z_i , com $i = 1, \dots, N, n, n^L, n^V, P$, e T , ou alternativamente, $\tilde{z}_i, n_i, \beta_i$, com $i = 1, \dots, N, \phi^L, \tilde{n}, P$ e T , $3N + 4$ variáveis.

Tabela 4.2: Alternativas para a descrição de misturas bifásicas.

formulação	vars.	n ^o vars.	eqs.	n ^o eqs.	GL
número de mols	$\mathbf{n}, \mathbf{n}^L, \mathbf{n}^V$	$3N$	(3.2.4)	N	$2N$
composições	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, n, n^L, n^V$	$3N + 3$	(3.2.5), (3.1.2)	$N + 3$	$2N$
var. alternativas	$\tilde{\mathbf{z}}, \mathbf{n}, \beta, \phi^L, \tilde{n}$	$3N + 2$	(4.2.3), (4.1.2)	$N + 2$	$2N$

A formulação alternativa das equações de equilíbrio termodinâmico, consiste em escrevê-las em função das novas variáveis $\tilde{\mathbf{z}}, \mathbf{n}, \beta, \phi^L, \tilde{n}, P$ e T .

Pela equação 3.4.15a as equações de isofugacidade das fases são

$$\varphi_i^L x_i - \varphi_i^V y_i = \left(\varphi_i^L - \varphi_i^V \frac{y_i}{x_i} \right) x_i = 0,$$

donde, $x_i = 0$ ou,

$$\varphi_i^L - \varphi_i^V \frac{y_i}{x_i} = 0.$$

Mudando-se as variáveis, considerando que $y_i/x_i = \beta_i$, obtém-se

$$\varphi_i^L - \varphi_i^V \beta_i = 0. \quad (4.3.4)$$

Atenta-se para o fato de que φ_i nas fases, é escrito em função da composição de cada fase, da temperatura e da pressão (equação 3.4.16). Mas pela proposição 4.1 x_i e y_i são escritas em função de \tilde{z}_i, β_i e ϕ^L .

Assim, usando as novas variáveis, tem-se que

$$\varphi_i^L = \varphi_i^L(\tilde{z}_i, \beta, \phi^L, P, T) = \varphi_i(x_i(\tilde{z}_i, \beta_i, \phi^L), Z(\mathbf{x}(\tilde{\mathbf{z}}, \beta, \phi^L), P, T), P, T), \quad (4.3.5a)$$

$$\varphi_i^V = \varphi_i^V(\tilde{z}_i, \beta, \phi^L, P, T) = \varphi_i(y_i(\tilde{z}_i, \beta_i, \phi^L), Z(\mathbf{y}(\tilde{\mathbf{z}}, \beta, \phi^L), P, T), P, T). \quad (4.3.5b)$$

Reescrevendo o sistema 3.4.15, segundo as novas variáveis alternativas da tabela 4.2, levando-se em consideração a equação 4.2.3 (para a conservação da massa), as equações 4.3.4 e 4.3.5 (para as equações de isofugacidade), e a expressão das composições, x_i e y_i , em função de $\tilde{z}_i, \phi^L, \beta_i$, dadas pelas equações 4.1.2a e a equação 4.1.2b (para obter as equações de restrição da composição em termos das variáveis alternativas), tem-se o sistema de $2N + 2$ equações a $3N + 4$ variáveis ($\tilde{\mathbf{z}}, \beta, \phi^L, \mathbf{n}, \tilde{n}, P, T$):

- isofugacidade das fases

$$\varphi_i^L - \varphi_i^V \beta_i = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad (4.3.6a)$$

com φ_i^L e φ_i^V na forma da equação 4.3.5,

- conservação da massa (de cada componente)

$$\tilde{n} \tilde{z}_i = n_i, \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (4.3.6b)$$

- restrições das composições

$$\sum_{i=1}^N \frac{\tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 1, \quad (4.3.6c)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i \tilde{z}_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 1. \quad (4.3.6d)$$

Finalmente, reescreve-se as equações nas variáveis alternativas (retirando-se o ornamento \sim das variáveis).

- isofugacidade das fases

$$\varphi_i^L - \varphi_i^V \beta_i = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad (4.3.7a)$$

com φ_i^L e φ_i^V na forma da equação 4.3.5, lembrando que se retirou o ornamento da variável \mathbf{z} .

- conservação da massa (de cada componente)

$$nz_i = n_i, \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (4.3.7b)$$

- restrições das composições

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 1, \quad (4.3.7c)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 1. \quad (4.3.7d)$$

Proposição 4.3. Tem-se que $\tilde{n} = n$ e $\tilde{z}_i = z_i$.

Demonstração: Este resultado provém do balanço de massa, como verificado a seguir. Pela equação 4.3.6b, $\tilde{n}\tilde{z}_i = n_i$, e substituindo-se o valor de n_i dado pela equação 4.1.1, obtém-se

$$\tilde{n}\tilde{z}_i = nz_i, \quad (4.3.8)$$

e, em seguida, usando a expressão para \tilde{z}_i dada na equação 4.1.1, tem-se

$$\tilde{n} \left(x_i \frac{n^L}{n^L + n^V} + y_i \frac{n^V}{n^L + n^V} \right) = nz_i. \quad (4.3.9)$$

Somando-se em i a equação acima e levando-se em consideração que as composições somam 1, obtém-se $\tilde{n} = n$, o que retornando à equação 4.3.8 leva a que $\tilde{z}_i = z_i$.

■

Tabela 4.3: Valor de ϕ nas fases líquida e vapor, no cálculo de pontos de bolha e orvalho

ponto	ϕ	
	bolha	$\phi^L = 1$
orvalho	$\phi^L = 0$	$\phi^V = 1$

Tabela 4.4: Possibilidades para o cálculo dos problemas de bolha, orvalho e flash.

problema	processo	dados	vars.	nº vars.	eqs.	nº eqs.
orvalho (\mathbf{z} satisfaz 4.3.7d)	isobárico	$\mathbf{z} = \mathbf{y}, \phi^L, n, P$	β, T, \mathbf{n}	$2N + 1$	4.3.7a, 4.3.7c	$N + 1$ +
	isotérmico	$\mathbf{z} = \mathbf{y}, \phi^L, n, T$	β, P, \mathbf{n}		4.3.7b	N
bolha (\mathbf{z} satisfaz 4.3.7c)	isobárico	$\mathbf{z} = \mathbf{x}, \phi^L, n, P$	β, T, \mathbf{n}	$2N + 1$	4.3.7a, 4.3.7d	$N + 1$ +
	isotérmico	\mathbf{z}, ϕ^L, n, T	β, P, \mathbf{n}		4.3.7b	N
flash	isobárico + isotérmico	\mathbf{n}, P, T	$\mathbf{z}, \beta, \phi^L$ e n	$2N + 2$	4.3.7(a,c,d) 4.3.7b	$2N + 2$

4.4 Bolha, Orvalho e Flash

Para o cálculo dos problemas de bolha e de orvalho, considera-se, por definição, que os valores de ϕ^L e ϕ^V sejam dados conforme a tabela 4.3.

Na tabela 4.4, são apresentados, os problemas de bolha, de orvalho e de flash, em função das variáveis alternativas apresentadas na tabela 4.2. A tabela 4.4 equivale à tabela 3.6, a qual é escrita em função das variáveis composicionais.

Como na formulação envolvendo as variáveis composicionais, no Capítulo 3, aqui também o sistema completo de equações 4.3.7 pode ser decomposto em dois subsistemas, um dos quais apresenta solução analítica simples e o outro é que guarda toda a dificuldade a ser resolvida. Desta forma, o sistema que inicialmente tem $2N + 2$ equações efetivamente tem bem menos equações a serem resolvidas numericamente.

Considera-se, por exemplo, o problema de cálculo de pontos de orvalho isobárico. Neste caso, tendo-se \mathbf{z} e n , a determinação de \mathbf{n} é imediata usando a equação 4.3.7b a qual é desacoplada do restante do sistema 4.3.7. Assim, a dificuldade essencial reside na determinação de β e T , os quais são obtidos resolvendo-se o subsistema constituído pelas equações 4.3.7a e 4.3.7c, (com $N + 1$ equações e $N + 1$ incógnitas).

Tendo sido dados ou obtidos as quantidades referentes às variáveis alternativas, isto é, $\beta, \mathbf{z}, \phi^L, \mathbf{n}, n, P$ e T , pela proposição 4.1, recuperam-se as quantidades nas variáveis composicionais, e em seguida pela proposição 3.2, as quantidades nas variáveis molares, as quais são as que efetivamente se deseja conhecer.

Considerações análogas podem ser feitas para os problemas de cálculo de ponto de orvalho isotérmico e pontos de bolha (isotérmico e isobárico), resultando também em 2 subsistemas, um de solução trivial e outro de menor tamanho do que o sistema 4.3.7 completo (com $N + 1$ equações), que somente se resolve numericamente.

Há ainda que considerar o problema de flash que também se desacopla em dois subsistemas. Inicialmente, utilizando-se a equação 4.3.7b, resolve-se para z_i em função de n , $z_i = n_i/n$, e substituindo-se essa solução analítica nas equações 4.3.7a, 4.3.7c e 4.3.7d, constituiu-se um sistema com $N + 2$ equações e $N + 2$ incógnitas, nomeadamente, β, n e ϕ^L . Resolvendo-se esse sistema primeiramente, obtém-se posteriormente o valor de \mathbf{z} .

4.4.1 Sistema Não Linear para o Cálculo dos Ponto de Bolha e Orvalho - Variáveis Alternativas

No caso das variáveis composicionais da tabela 4.2, quando se consideram as restrições sobre as composições, equação 3.1.2, x_N , y_N e z_N são automaticamente determinadas a partir dos valores restantes das composições, equação 3.6.18. Neste caso, há então uma redução das quantidades envolvidas na descrição termodinâmica, equação 3.4.15, nomeadamente basta considerar $3N + 2$ variáveis, x_i , y_i , z_i , com $i = 1, \dots, N - 1$, n^L , n , n^V , P e T .

Por outro lado, ao optar-se por escrever o sistema termodinâmico usando-se as variáveis z_i , β_i , n_i , com $i = 1, \dots, N$, ϕ^L , n , P e T , é natural também reduzir o número de variáveis. Da equação 3.6.18, obtém-se

$$z_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} z_j,$$

donde z_N é dispensável quando se conhecem z_i , $i = 1, \dots, N - 1$.

Também, β_N pode ser obtido de z_i , β_i , com $i = 1, \dots, N - 1$, e ϕ^L ,

$$\beta_N = \frac{y_N}{x_N} = \frac{1 - \sum_{j=1}^{N-1} y_j}{1 - \sum_{j=1}^{N-1} x_j} = \frac{1 - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\beta_j z_j}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_j}}{1 - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{z_j}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_j}}. \quad (4.4.10)$$

Como $n = \sum_{i=1}^N n_i$, então $n_N = n - \sum_{i=1}^{N-1} n_i$, logo dispensa-se n_N como variável.

Assim, trabalha-se com $3N + 1$ quantidades, z_i , β_i , n_i , $i = 1, \dots, N - 1$, ϕ^L , n , P e T .

Denota-se $\bar{\mathbf{z}} = (z_1, \dots, z_{N-1})^t$, $\bar{\boldsymbol{\beta}} = (\beta_1, \dots, \beta_{N-1})^t$ e $\bar{\mathbf{n}} = (n_1, \dots, n_{N-1})$, donde, $\mathbf{z} = (\bar{\mathbf{z}}, z_N)$, $\boldsymbol{\beta} = (\bar{\boldsymbol{\beta}}, \beta_N)$ e $\mathbf{n} = (\bar{\mathbf{n}}, n_N)$, com z_N , β_N e n_N como dados anteriormente.

Como na formulação composicional, o subsistema 4.3.7b que se refere à conservação da massa é de simples solução e desacopla do restante do sistema. Concentra-se então na formulação do outro subsistema.

Com o objetivo de propor um algoritmo para a obtenção dos pontos de bolha e orvalho, escrito em função das novas variáveis, define-se a função $\mathbf{G} = (G_1, \dots, G_N)^t$, com

$$\begin{cases} G_i(\bar{\mathbf{z}}, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T) = \varphi_i^L - \varphi_i^V \beta_i, & i = 1, \dots, N - 1, \\ G_N(\bar{\mathbf{z}}, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T) = \varphi_N^L - \varphi_N^V \beta_N, \end{cases} \quad (4.4.11)$$

onde β_N é dado em função de $\bar{\boldsymbol{\beta}}$, $\bar{\mathbf{z}}$ e ϕ^L , pela equação 4.4.10.

Com esta notação, reescreve-se a equação 4.3.7 como

$$G_i(\bar{\mathbf{z}}, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T) = 0, \text{ com } i = 1, \dots, N. \quad (4.4.12)$$

ou simplesmente,

$$\mathbf{G}(\bar{\mathbf{z}}, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T) = 0. \quad (4.4.13)$$

Para o cálculo de ponto de orvalho isotérmico, por exemplo, quando $\bar{\mathbf{z}}^*$ e T^* são conhecidos, define-se a função \mathbf{F} , dada por

$$\mathbf{F}(\bar{\boldsymbol{\beta}}, P) = \mathbf{G}(\bar{\mathbf{z}}^*, \bar{\boldsymbol{\beta}}, P, T^*). \quad (4.4.14)$$

Tem-se N variáveis a determinar, $\bar{\boldsymbol{\beta}}$ e P , e são necessárias N equações escritas como

$$\mathbf{F}(\bar{\boldsymbol{\beta}}, P) = 0. \quad (4.4.15)$$

4.5 Exercícios

1. O capítulo introduz variáveis alternativas (por exemplo, razões entre composições ou combinações lineares que reduzem graus de liberdade).
 - (a) Explique por que é vantajoso reparametrizar o problema nessa nova base de variáveis.
 - (b) Indique qual restrição de balanço de massa fica mais simples nessa formulação.
2. Reescreva o balanço de massa do componente i usando as variáveis alternativas definidas no capítulo (por exemplo, razões y_i/x_i ou frações independentes). Mostre como a variável global z_i aparece nessa formulação.
3. Considere o sistema não linear alternativo para o cálculo de ponto de bolha e de orvalho.
 - (a) Escreva simbolicamente esse sistema nas novas variáveis.
 - (b) Explique por que, nessas novas incógnitas, o número de equações efetivamente independentes diminui.
4. Discuta como o problema de *flash* (determinar fases e composições a P, T dados) pode ser escrito apenas em termos de poucas variáveis principais na formulação alternativa, em contraste com trabalhar diretamente com todas as frações molares x_i e y_i .

Capítulo 5

Energia Livre de Gibbs

Neste capítulo introduz-se a formulação do equilíbrio termodinâmico utilizando-se o conceito de energia livre de Gibbs. Para tanto é necessário obter expressões do operador diferencial referente ao número de mols em termos de operadores diferenciais referentes a frações molares. Apresenta-se a formulação envolvendo a energia livre de Gibbs nas variáveis composicionais e nas variáveis alternativas introduzidas no capítulo 5.

5.1 Potencial Químico e a Energia Livre de Gibbs

O potencial químico se relaciona com a energia livre de Gibbs, \mathcal{G} , (que portanto está relacionada à fugacidade), pela relação [16]

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} . \quad (5.1.1)$$

Assim, a igualdade dos potenciais químicos das duas fases é equivalente à igualdade das derivadas da energia livre de Gibbs nas mesmas duas fases para as N componentes da mistura.

As *energias livre de Gibbs* para as fases líquida, de composição \mathbf{x} , e vapor, de composição \mathbf{y} , são respectivamente

$$\mathcal{G}^L = nRT \left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + g(\mathbf{x}, P, T) \right), \quad \mathcal{G}^V = nRT \left(\sum_{i=1}^N y_i \ln y_i + g(\mathbf{y}, P, T) \right), \quad (5.1.2)$$

onde a função g representa a *energia livre de Gibbs molar em excesso* por RT .

Assim a energia livre de Gibbs \mathcal{G} (em um sistema com N componentes) pode ser escrita na forma geral

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}(n, \mathbf{z}, P, T) = nRT \left[\sum_{i=1}^N z_i \ln z_i + g(\mathbf{z}, P, T) \right], \quad (5.1.3)$$

onde \mathbf{z} pode ser a fração molar do líquido, \mathbf{x} , ou a fração molar do vapor, \mathbf{y} .

Como obtido pela proposição 3.2, a representação mássica da mistura multicomponente tanto pode ser dada pelo número de mols de cada componente i , n_i , como pela composição, z_i , e o total de mols da fase, n .

Por um lado, pela equação 5.1.1, o potencial químico é obtido da energia livre de Gibbs a partir da derivada de \mathcal{G} com relação ao número de mols da componente, isto é, aplicando-se o operador diferencial $\partial/\partial n_i$. Por outro lado, na expressão de \mathcal{G} , dada na equação 5.1.3, há uma parcela, $nRT \sum_{j=1}^N z_j \ln z_j$, que depende da composição e do número total de mols da fase. Assim, um primeiro passo para obter uma expressão para os potenciais químicos, através de sua relação com a energia livre de Gibbs, é obter o operador diferencial e, em seguida, aplicá-lo a \mathcal{G} , o que se faz a seguir.

5.2 O operador Diferencial

Utiliza-se a notação H para uma função escrita em termos de \mathbf{n} e por \mathcal{H} a função equivalente escrita em termos de n e \mathbf{z} . Isto é apresentado em detalhes no enunciado da proposição a seguir.

Proposição 5.1. Sejam $H(\mathbf{n})$, uma função de $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_N)^t$, $\mathcal{H} : \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$, e

$$\begin{aligned} L &: \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}^N \\ (n, \mathbf{z}) &\mapsto L(n, \mathbf{z}) = n\mathbf{z}, \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

tais que $\mathcal{H}(n, \mathbf{z}) = (H \circ L)(n, \mathbf{z}) = H(n\mathbf{z})$. Então

$$\frac{\partial H}{\partial n_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} + \frac{1}{n} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_i} - \frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_l},$$

ou, simplesmente, o operador diferencial linear é escrito como

$$\frac{\partial}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial z_i} - \frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial}{\partial z_l}. \quad (5.2.5)$$

Demonstração: Pelas definições $H(\mathbf{n}) = \mathcal{H}\left(\sum_{j=1}^N n_j, \mathbf{n}/\sum_{j=1}^N n_j\right)$, donde, derivando em ambos os lados com relação a n_i , obtém-se

$$\frac{\partial H}{\partial n_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial n_i} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_1} \frac{\partial z_1}{\partial n_i} + \dots + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_N} \frac{\partial z_N}{\partial n_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial n_i} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_j} \frac{\partial z_j}{\partial n_i}. \quad (5.2.6)$$

Como $n = \sum_{i=1}^N n_i$, tem-se $\frac{\partial n}{\partial n_i} = 1$. Para a composição, recorda-se que $z_j = \frac{n_j}{n}$ e, portanto,

$$\frac{\partial z_j}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n_j}{n} \right).$$

Mas como,

$$\frac{\partial n_j}{\partial n_i} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } j = i \\ 0, & \text{se } j \neq i \end{cases}$$

o cálculo resulta em

$$\frac{\partial z_j}{\partial n_i} = \frac{\delta_{ij}}{n} + n_j \frac{(-1)}{n^2} \frac{\partial n}{\partial n_i} = \frac{\delta_{ij}}{n} - \frac{n_j}{n^2}.$$

Voltando à equação 5.2.6, tem-se

$$\frac{\partial H}{\partial n_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_j} \left(\frac{\delta_{ij}}{n} - \frac{n_j}{n^2} \right) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n} + \frac{1}{n} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_i} - \sum_{j=1}^N \frac{n_j}{n^2} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_j},$$

que eliminando H e \mathcal{H} , gera a igualdade entre os operadores

$$\frac{\partial}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n} + \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial z_i} - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^N z_j \frac{\partial}{\partial z_j}.$$

■

5.3 Aplicação do Operador Diferencial à Energia Livre de Gibbs

O objetivo neste momento é obter-se uma expressão para o potencial químico a partir da sua relação com a energia livre de Gibbs, equação 5.1.3, aplicando a essa equação o operador diferencial da equação 5.2.5. Devido aos cálculos extensos necessários nessa aplicação, os mesmos são apresentados na forma de dois lemas preliminares e uma proposição.

Lema 5.1. Seja $\eta(n, \mathbf{z}) = nRT \sum_{j=1}^N z_j \ln z_j$. Então,

$$\frac{\partial \eta}{\partial n_i} = RT \ln z_i. \quad (5.3.7)$$

Demonstração: Utiliza-se a expressão do operador diferencial $\partial/\partial n_i$, na equação 5.2.5, para o cálculo da derivada de $\eta(n, \mathbf{z}) = nRT \sum_{j=1}^N z_j \ln z_j$. Assim, o primeiro termo do operador é:

$$\frac{\partial \eta}{\partial n} = RT \sum_{j=1}^N z_j \ln z_j = \frac{1}{n} \eta. \quad (5.3.8a)$$

O segundo termo do operador diferencial dá:

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} \frac{\partial \eta}{\partial z_i} &= RT \sum_{j=1}^N \frac{\partial (z_j \ln z_j)}{\partial z_i} = RT \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial z_j}{\partial z_i} \ln z_j + z_j \frac{\partial (\ln z_j)}{\partial z_i} \right) \\ &= RT \sum_{j=1}^N (\delta_{ij} \ln z_j + \delta_{ij}) = RT (\ln z_i + 1), \end{aligned} \quad (5.3.8b)$$

uma vez que

$$\frac{\partial z_j}{\partial z_i} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } j = i \\ 0, & \text{se } j \neq i \end{cases}$$

Para o terceiro termo, tem-se

$$-\frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial \eta}{\partial z_l} = -RT \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N z_l \frac{\partial (z_j \ln z_j)}{\partial z_l} = -RT \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N z_l (\delta_{lj} \ln z_j + \delta_{lj})$$

$$= -RT \sum_{l=1}^N z_l (\ln z_l + 1) = -\frac{1}{n} \eta - RT. \quad (5.3.8c)$$

Finalmente, da equação 5.3.8,

$$\frac{\partial \eta}{\partial n_i} = \frac{1}{n} \eta + RT \ln z_i + RT - \frac{1}{n} \eta - RT = RT \ln z_i. \quad (5.3.9)$$

■

Lema 5.2. Seja $g = g(\mathbf{z}, P, T)$ e $\bar{\eta}(n, \mathbf{z}) = nRTg(\mathbf{z}, P, T)$. Então,

$$\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial n_i} = RT \left(g + g_i - \sum_{l=1}^N z_l g_l \right), \quad (5.3.10)$$

onde denota-se $g_i = \partial g / \partial z_i$.

Demonstração: O primeiro termo do operador é, simplesmente

$$\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial n} = RT \frac{\partial}{\partial n} (ng(\mathbf{z}, P, T)) = RTg(\mathbf{z}, P, T). \quad (5.3.11)$$

O segundo termo é dado por

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial z_i} = \frac{1}{n} nRT \frac{\partial}{\partial z_i} (g(\mathbf{z}, P, T)) = RTg_i \quad (5.3.12)$$

onde denota-se $g_i = \partial g / \partial z_i$.

Para o terceiro termo, tem-se

$$-\frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial z_l} = -RT \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial g}{\partial z_l} = -RT \sum_{l=1}^N z_l g_l, \quad (5.3.13)$$

completando-se a demonstração. ■

Proposição 5.2. Da equação da energia livre de Gibbs

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}(n, \mathbf{z}, P, T) = nRT \left[\sum_{l=1}^N z_l \ln z_l + g(\mathbf{z}, P, T) \right], \quad (5.3.14)$$

e da relação dada pela equação 5.1.1, obtém-se a expressão para o potencial químico

$$\mu_i = RT \left(\ln z_i + g + g_i - \sum_{l=1}^N z_l g_l \right). \quad (5.3.15)$$

Demonstração: Pela relação da equação 5.1.1, $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$. Derivar \mathcal{G} com relação a n_i , é aplicar o operador diferencial (5.2.5) ao lado direito da equação 5.3.14. Com isso, tem-se

$$\mu_i = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(nRT \sum_{l=1}^N z_l \ln z_l \right) + \frac{\partial}{\partial n_i} (nRTg(\mathbf{z}, P, T))$$

$$= RT \ln z_i + \frac{\partial}{\partial n_i} (nRTg(\mathbf{z}, P, T)).$$

Finalmente, pelos lemas 5.1 e 5.2

$$\mu_i = RT \left(\ln z_i + g + g_i - \sum_{l=1}^N z_l g_l \right).$$

■

5.4 Equilíbrio Termodinâmico pela Energia Livre de Gibbs

Utilizando a expressão do potencial químico obtido da energia livre de Gibbs, dado pela equação 5.3.15, pode-se obter uma expressão para o equilíbrio de fases.

Proposição 5.3. A equação do equilíbrio termodinâmico pode ser escrita como

$$\frac{y_i}{x_i} = \exp \left(g^L - g^V + g_i^L - g_i^V - \sum_{l=1}^N (x_l g_l^L - y_l g_l^V) \right). \quad (5.4.16)$$

Demonstração: Tem-se que da equação 5.3.15

$$\mu_i^L = RT \left(\ln x_i + g^L + g_i^L - \sum_{l=1}^N x_l g_l^L \right),$$

$$\mu_i^V = RT \left(\ln y_i + g^V + g_i^V - \sum_{l=1}^N y_l g_l^V \right),$$

e, no equilíbrio termodinâmico, tem-se que $\mu_i^L = \mu_i^V$, equação 3.3.6a donde

$$\ln x_i + g^L + g_i^L - \sum_{l=1}^N x_l g_l^L = \ln y_i + g^V + g_i^V - \sum_{l=1}^N y_l g_l^V.$$

Rearranjando, tem-se que

$$\ln x_i - \ln y_i = g^L + g_i^L - \sum_{l=1}^N x_l g_l^L - \left(g^V + g_i^V - \sum_{l=1}^N y_l g_l^V \right).$$

Exponenciando a equação anterior e rearranjando, obtém-se

$$\frac{y_i}{x_i} = \exp \left(g^L - g^V + g_i^L - g_i^V - \sum_{l=1}^N (x_l g_l^L - y_l g_l^V) \right).$$

■

Da proposição 5.3, que expressa as equações do equilíbrio de fases, usando a energia livre de Gibbs, tem-se o sistema do equilíbrio termodinâmico

- equilíbrio de fases

$$\frac{y_i}{x_i} = \exp \left(g^L - g^V + g_i^L - g_i^V - \sum_{l=1}^N (x_l g_l^L - y_l g_l^V) \right), \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (5.4.17a)$$

onde

$$g^L = g(\mathbf{x}, P, T), \quad \text{e} \quad g_i^L = \frac{\partial}{\partial x_i} g(\mathbf{x}, P, T) = g_i(\mathbf{x}, P, T), \quad (5.4.17b)$$

e expressões análogas são válidas para g^V e g_i^V , trocando \mathbf{x} por \mathbf{y} .

- conservação da massa (de cada componente)

$$n^L x_i + n^V y_i = n z_i, \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (5.4.17c)$$

- restrição da definição de composição

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad (5.4.17d)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1. \quad (5.4.17e)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1. \quad (5.4.17f)$$

Tem-se aqui $2N + 3$ equações e $3N + 5$ variáveis, $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, n^L, n^V, n, P$ e T .

Adaptando a tabela 3.6 a este contexto, obtém-se a tabela 5.1, com os problemas já discutidos.

Tabela 5.1: Possibilidades para o cálculo dos problemas de bolha, orvalho e flash usando a energia livre de Gibbs.

problema	processo	dados	vars.	nº vars.	eqs.	nº eqs.
orvalho (\mathbf{y} satisfaz 5.4.17e)	isobárico	$\mathbf{y} = \mathbf{z}, n^V, n, P$	$\mathbf{x}, \mathbf{z}, n^L, T$	$2N + 2$	5.4.17a, 5.4.17d	$N + 1$ +
	isotérmico	$\mathbf{y} = \mathbf{z}, n^V, n, T$	$\mathbf{x}, \mathbf{z}, n^L, P$		5.4.17c, 5.4.17f	$N + 1$
bolha (\mathbf{x} satisfaz 5.4.17d)	isobárico	$\mathbf{x} = \mathbf{z}, n^L, n, P$	$\mathbf{y}, \mathbf{z}, n^V, T$	$2N + 2$	5.4.17a, 5.4.17e	$N + 1$ +
	isotérmico	$\mathbf{x} = \mathbf{z}, n^L, n, T$	$\mathbf{y}, \mathbf{z}, n^V, P$		5.4.17c, 5.4.17f	$N + 1$
flash (\mathbf{z} satisfaz 5.4.17f)	isobárico + isotérmico	\mathbf{z}, n, P, T	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, n^L$ e n^V	$2N + 2$	5.4.17	$2N + 2$

5.5 Exercícios

1. Mostre que, a temperatura e pressão constantes, o equilíbrio entre duas fases de uma mistura multicomponente é atingido quando a energia livre de Gibbs total é mínima. Indique as hipóteses usadas (sistema fechado, T, P fixos, ausência de reação química).

2. O capítulo introduz explicitamente um operador diferencial aplicado à energia livre de Gibbs. Reescreva, em forma vetorial compacta, a expansão diferencial de G (energia livre de Gibbs total da mistura) em termos de variações de composição. Identifique qual termo pode ser interpretado como gradiente.
3. Descreva, qualitativamente, a construção geométrica do equilíbrio líquido-vapor como tangência comum nos gráficos de energia livre de Gibbs molar versus composição (caso binário). Explique como essa tangência recupera as composições de cada fase em equilíbrio.

Parte III

Matrizes e Aproximação

Capítulo 6

Norma, Produto Interno e Distância

Como apresentado na Capítulo 1, para se reduzir a dimensionalidade no cálculo do equilíbrio de fases se considera aproximações da matriz de interação binária por matrizes de posto menor. Isto então requer que se especifique a noção de aproximação. Para clareza de exposição, são lembrados neste capítulo as definições de norma de vetores e de matrizes.

6.1 Norma, Produto Interno e Distância

Considera-se um espaço vetorial V com escalares reais, sendo V o espaço euclidiano \mathbb{R}^N ou o conjunto de matrizes $M \times N$, denotado por $\mathcal{M}(M, N)$.

Uma *norma* $\|\cdot\|$ em V é uma função definida para elementos de V com valores em \mathbb{R} (isto é, uma função real ou função escalar)

$$\begin{aligned} \|\cdot\| &: \mathbf{V} \longrightarrow \mathbb{R} \\ \mathbf{x} &\longmapsto \|\mathbf{x}\|, \end{aligned}$$

satisfazendo as seguintes propriedades:

1. (positividade) $\|\mathbf{x}\| \geq 0$, para todo $\mathbf{x} \in V$, e $\|\mathbf{x}\| = 0$ se e só se $\mathbf{x} = 0$,
2. (homogeneidade) $\|\lambda\mathbf{x}\| = |\lambda|\|\mathbf{x}\|$, para todo $\mathbf{x} \in V$, e para todo $\lambda \in \mathbb{R}$,
3. (desigualdade triangular) $\|\mathbf{x} + \mathbf{y}\| \leq \|\mathbf{x}\| + \|\mathbf{y}\|$, para todos $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in V$.

Um *produto interno* em V , $\langle \cdot, \cdot \rangle$, é uma função escalar

$$\begin{aligned} \langle \cdot, \cdot \rangle &: V \times V \longrightarrow \mathbb{R} \\ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) &\longmapsto \langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle, \end{aligned}$$

satisfazendo as seguintes propriedades

1. (positividade) $\langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle \geq 0$, para todo $\mathbf{x} \in V$, e $\langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle = 0$ se e só se $\mathbf{x} = 0$,
2. (simetria) $\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{y}, \mathbf{x} \rangle$, para todos $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in V$,
3. (linearidade) $\langle a\mathbf{x} + b\mathbf{y}, \mathbf{z} \rangle = a\langle \mathbf{x}, \mathbf{z} \rangle + b\langle \mathbf{y}, \mathbf{z} \rangle$, para todos $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z} \in \mathbf{V}$ e para todos $a, b \in \mathbb{R}$.

Uma *distância* em V , d , é uma função escalar

$$d : V \times V \longrightarrow \mathbb{R} \\ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) \longmapsto d(\mathbf{x}, \mathbf{y}),$$

satisfazendo as seguintes propriedades:

1. (positividade) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \geq 0$, para todo $\mathbf{x} \in V$, e $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$, se e só se $\mathbf{x} = \mathbf{y}$,
2. (simetria) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = d(\mathbf{y}, \mathbf{x})$ para todo $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in V$,
3. (desigualdade triangular) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq d(\mathbf{x}, \mathbf{z}) + d(\mathbf{z}, \mathbf{y})$, para todo $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z} \in V$

Recorda-se que, dado um produto interno, é possível definir-se uma norma,

$$\|\mathbf{x}\| = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle^{1/2}, \quad (6.1.1)$$

e que dada uma norma é possível se definir uma distância,

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|. \quad (6.1.2)$$

Assim, dando um produto interno, define-se uma distância $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \langle \mathbf{x} - \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y} \rangle^{1/2}$.

Exemplo 6.1. Os exemplos mais simples em \mathbb{R}^N , são o *produto escalar*, e a *norma e distância euclidianas*. Sejam $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)^t$ e $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_N)^t$, então,

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle = x_1 y_1 + \dots + x_N y_N, \quad \|\mathbf{x}\| = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle^{1/2} = (x_1^2 + \dots + x_N^2)^{1/2}, \text{ e}$$

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\| = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + \dots + (x_N - y_N)^2},$$

são um produto interno, uma norma e uma distância, respectivamente. ■

Exemplo 6.2. No conjunto de matrizes $\mathcal{M}(M, N)$, o exemplo mais simples de norma é a *norma de Frobenius*, $\|\cdot\|_F$, dada por

$$\|A\|_F = \sqrt{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M (A)_{ij}^2}.$$

Com esta norma é possível definir uma *distância* entre matrizes,

$$d(A, B) = \|A - B\|_F, \quad A, B \in \mathcal{M}(M, N).$$

Em verdade, essa norma é proveniente de um *produto interno* de matrizes,

$$\langle A, B \rangle_F = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M (A)_{ij} (B)_{ij}.$$

A norma de Frobenius é, de fato, a extensão matricial da norma euclidiana ao caso de matrizes, como é visto no exemplo 6.4 na Seção 6.3. ■

Exemplo 6.3. Um outro exemplo, em \mathbb{R}^N , é obtido a partir de uma matriz positiva definida. Seja W uma matriz *positiva definida*, i.e., $\mathbf{x}^t W \mathbf{x} > 0$, para todo $\mathbf{x} \neq 0$, $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N$. Então, define-se o produto interno

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle_w = \mathbf{x}^t W \mathbf{y},$$

e, naturalmente, também uma norma

$$\|\mathbf{x}\|_w = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle_w^{1/2},$$

e uma distância associadas

$$d_W(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_w = \langle \mathbf{x} - \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y} \rangle_w^{1/2} = (\mathbf{x} - \mathbf{y})^t W (\mathbf{x} - \mathbf{y}).$$

■

Diz-se que o produto interno $\langle \cdot, \cdot \rangle_w$ é um *produto interno ponderado*, onde W é matriz de ponderação. Claramente quando $W = I$, o produto interno é o mesmo dado no exemplo 6.1, e portanto, a ponderação é trivial. Há dois casos interessantes, quando W é diagonal, diferente da matriz identidade, e quando W não é diagonal. No primeiro caso, há de fato ponderação porque os valores que multiplicam as entradas do vetor não são todas iguais, mas não há “interação” entre as entradas do vetor, enquanto no segundo caso há acoplamento.

6.2 Operador vec

O operador *vec* transforma matrizes em vetores, sendo conveniente para construir exemplos de normas, distâncias e produtos internos com ponderação no conjunto das matrizes. Por este motivo, apresenta-se este operador e suas propriedades.

O operador linear *vec* transforma uma matriz $M \times N$ em um vetor em $\mathbb{R}^{M \times N}$, concatenando-se as colunas da matriz. Assim, por exemplo,

$$\mathbf{a} = \text{vec}(A) = [(A)_{11} (A)_{21} \dots (A)_{M1} (A)_{12} (A)_{22} \dots (A)_{M2} \dots (A)_{M1} (A)_{M2} \dots (A)_{MN}]^t.$$

Uma questão relevante é como relacionar os índices do vetor $\mathbf{a} = \text{vec}(A)$ e da matriz A . Dado o elemento $(A)_{ij}$, ele corresponderá à entrada

$$k = i + (j - 1)M, \quad i = 1 \dots M, \quad j = 1 \dots N, \quad (6.2.3)$$

do vetor \mathbf{a} . Assim, por exemplo, para a entrada $(A)_{11}$, $k = 1$, logo corresponde à entrada a_1 , a entrada $(A)_{M1}$ corresponde $k = M$ e à entrada a_M , e a entrada $(A)_{MN}$ corresponde a $k = M + (N - 1)M = MN$ e à entrada a_{MN} .

Inversamente, dada a entrada a_k , para se determinar os índices i e j de A , de tal forma que $a_k = (A)_{ij}$, basta analisar a equação 6.2.3. À primeira vista se poderia supor que $j - 1$ fosse o quociente da divisão de k por M , e i o resto correspondente. Não é, pois i varia de 1 a M e não de 0 a $M - 1$. De qualquer forma, tanto i quanto j são funções de k , que pode-se escrever $i = i(k)$ e $j = j(k)$. Neste caso, $j(k)$ é a coluna de A a que a_k corresponde, e $i(k)$ a linha, e suas expressões são obtidas a seguir. Da equação 6.2.3 pode-se escrever que

$$k - 1 = i - 1 + (j - 1)M, \quad (6.2.4)$$

e, neste caso, como $(i-1)$ está entre 0 e $M-1$, tem-se de fato que $j-1$ é o quociente de $k-1$ por M , denotado por $q(k-1, M)$ e $i-1$ é o resto da divisão de $k-1$ por M , denotado por $r(k-1, M)$. Assim, a equação 6.2.4 se escreve

$$k-1 = r(k-1, M) + q(k-1, M)M,$$

e então, dado k , tem-se que

$$i(k) = 1 + r(k-1, M), \quad j(k) = 1 + q(k-1, M), \quad k = i(k) + (j(k) - 1)M. \quad (6.2.5)$$

A tabela 6.1 apresenta esquematicamente estas funções.

Tabela 6.1: Relação entre os índices do vetor $\text{vec}(A)$ e da matriz A .

k	$k-1$	$q(k-1, M)$	$r(k-1, M)$	linha $i(k) =$ $r(i-1, M) + 1$	coluna $j(k) =$ $q(k-1, M) + 1$
1	0	0	0	1	1
2	1	0	1	2	1
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
M	$M-1$	0	$N-1$	M	1
$M+1$	M	1	0	1	2
$M+2$	$M+1$	1	1	2	2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$2M$	$2M-1$	1	$N-1$	M	2
$2M+1$	$2M$	2	0	1	3
$2M+2$	$2M+1$	2	1	2	3
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$3M$	$3M-1$	2	$N-1$	M	3
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$(N-1)M+1$	$(N-1)M$	$N-1$	0	1	N
$(N-1)M+2$	$(N-1)M+1$	$N-1$	1	2	N
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
MN	$MN-1$	$N-1$	$N-1$	M	N

Dada a matriz A , $M \times N$, denota-se

$$\text{sum}(A) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N (A)_{ij},$$

a soma de todas as entradas da matriz A . Seja $\mathbf{1} \in \mathbb{R}^N$ o vetor de entradas todas iguais a 1. Tem-se então o seguinte resultado.

Proposição 6.1. Sejam A e B matrizes $M \times N$, C uma matriz $N \times N$, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{z} \in \mathbb{R}^{M \times N}$. Então:

1. $\text{vec}(A \circ B) \in \mathbb{R}^{M \times N}$, e

$$\text{vec}(A \circ B) = \text{vec}(A) \circ \text{vec}(B) \quad (6.2.6)$$

Observação (produto de Hadamard de matrizes). Dadas duas matrizes A e B , o operador \circ denota a multiplicação entrada-a-entrada $(A \circ B)_{ij} = A_{ij}B_{ij}$, (ver Capítulo 2, seção 2.4.2).

2. $\text{sum}(A) = \mathbf{1}^t \text{vec}(A)$
3. $\langle A, B \rangle_F = \text{sum}(A \circ B) = \mathbf{1}^t \text{vec}(A \circ B)$
4. $\mathbf{z}^t C \mathbf{z} = \mathbf{1}^t \text{vec}((\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \circ C)$

5. $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle = \langle \mathbb{1}, \mathbf{a} \circ \mathbf{b} \rangle$
6. $(\mathbf{a}\mathbf{a}^t) \circ (\mathbf{b}\mathbf{b}^t) = (\mathbf{a} \circ \mathbf{b})(\mathbf{a} \circ \mathbf{b})^t$
7. $((\mathbf{a} \circ \mathbf{b})^t \mathbf{c})^2 = \mathbf{c}^t (\mathbf{a}\mathbf{a}^t) \circ (\mathbf{b}\mathbf{b}^t) \mathbf{c}$

Demonstração: (1) Seja k um inteiro entre M e N . Então existe um único $i = i(k)$ e um único $j = j(k)$, com $i = 1 \dots M$ e $j = 1 \dots N$, tais que $k = i(k) + (j(k) - 1)M$, conforme a tabela 6.1. Assim, $\text{vec}(A)_{k=i-1} = (A)_{i(k)j(k)}$. Então

$$(\text{vec}(A \circ B))_k = (A \circ B)_{i(k)j(k)} = (A)_{i(k)j(k)}(B)_{i(k)j(k)} = (\text{vec}(A))_k (\text{vec}(B))_k,$$

donde $\text{vec}(A \circ B) = \text{vec}(A) \circ \text{vec}(B)$.

(2) De fato,

$$\text{sum}(A) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (A)_{ij} = \sum_{k=1}^{M \times N} (\text{vec} A)_{k=i+M(j-1)} = \mathbb{1}^t \text{vec}(A),$$

donde, $\text{sum}(A) = \mathbb{1}^t \text{vec}(A)$.

(3) O resultado segue de

$$\langle A, B \rangle_F = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (A)_{ij}(B)_{ij} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (A \circ B)_{ij} = \text{sum}(A \circ B),$$

e, de (2), $\text{sum}(A \circ B) = \mathbb{1}^t \text{vec}(A \circ B)$.

(4) Tem-se também que

$$\begin{aligned} \mathbf{z}^t C \mathbf{z} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i(C)_{ij} z_j = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j (C)_{ij} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{ij} (C)_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [(\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \circ C]_{ij} \\ &= \text{sum}((\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \circ C) = \mathbb{1}^t \text{vec}((\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \circ C), \end{aligned}$$

donde $\mathbf{z}^t C \mathbf{z} = \mathbb{1}^t \text{vec}((\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \circ C)$.

(5) Tem-se que

$$\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle = \mathbf{a}^t \mathbf{b} = \sum_{i=1}^N a_i b_i = \sum_{i=1}^N (\mathbf{a} \circ \mathbf{b})_i = \mathbb{1}^t \mathbf{a} \circ \mathbf{b} = \langle \mathbb{1}, \mathbf{a} \circ \mathbf{b} \rangle.$$

(6) Note que

$$((\mathbf{a}\mathbf{a}^t) \circ (\mathbf{b}\mathbf{b}^t))_{ij} = (\mathbf{a}\mathbf{a}^t)_{ij} (\mathbf{b}\mathbf{b}^t)_{ij} = a_i a_j b_i b_j = a_i b_i a_j b_j = (\mathbf{a} \circ \mathbf{b})_i (\mathbf{a} \circ \mathbf{b})_j = ((\mathbf{a} \circ \mathbf{b})(\mathbf{a} \circ \mathbf{b})^t)_{ij},$$

donde $(\mathbf{a}\mathbf{a}^t) \circ (\mathbf{b}\mathbf{b}^t) = (\mathbf{a} \circ \mathbf{b})(\mathbf{a} \circ \mathbf{b})^t$.

(7) Uma vez que $(\mathbf{a} \circ \mathbf{b})^t \mathbf{c}$ é um escalar, é igual ao seu transposto $(\mathbf{a} \circ \mathbf{b})^t \mathbf{c} = \mathbf{c}^t (\mathbf{a} \circ \mathbf{b})$, e então, usando (6) tem-se

$$((\mathbf{a} \circ \mathbf{b})^t \mathbf{c})^2 = \mathbf{c}^t (\mathbf{a} \circ \mathbf{b})(\mathbf{a} \circ \mathbf{b})^t \mathbf{c} = \mathbf{c}^t (\mathbf{a}\mathbf{a}^t) \circ (\mathbf{b}\mathbf{b}^t) \mathbf{c}.$$

■

6.3 Produtos Internos no Conjunto das Matrizes

Nesta seção utiliza-se o operador vec para definir produtos internos em $\mathcal{M}(M, N)$, utilizando-se de um subterfúgio, transformando as matrizes $M \times N$ em vetores de $\mathbb{R}^{M \times N}$, e então utilizando o exemplo 6.3.

Exemplo 6.4. A norma de Frobenius é a norma euclidiana para matrizes. De fato, usando o operador vec tem-se

$$\|A\|_F = \|\text{vec}(A)\|,$$

$$\langle A, B \rangle_F = \langle \text{vec}(A), \text{vec}(B) \rangle \quad \text{e} \quad d_F(A, B) = d(\text{vec}(A), \text{vec}(B)),$$

onde os lados direitos das expressões anteriores se referem aos conceitos euclidianos definidos para vetores em $\mathbb{R}^{M \times N}$ no exemplo 6.1. ■

Exemplo 6.5. Seja W uma matriz $(M \times N) \times (M \times N)$, positiva definida. Em $\mathcal{M}(M, N)$ define-se o produto interno

$$\langle A, B \rangle_W = \langle \text{vec}(A), \text{vec}(B) \rangle_W, \quad A, B \in \mathcal{M}(M, N), \quad (6.3.7)$$

onde o lado direito é definido como no exemplo 6.3. ■

6.4 Exercícios

1. Verifique as afirmações do exemplo 10.1.
2. Verifique as afirmações do exemplo 10.2.
3. Mostre que dado um produto interno, a equação 6.1.1 define uma norma.
4. Mostre que dada uma norma, a equação 6.1.2 define uma distância.
5. Mostre que se $\langle \cdot, \cdot \rangle$ é um produto interno, então $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \langle \mathbf{x} - \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y} \rangle^{1/2}$ é uma distância.
6. Verifique as fórmulas do exemplo 6.1.
7. Verifique as fórmulas do exemplo 6.2.
8. Verifique as fórmulas do exemplo 6.3.
9. Seja A uma matriz inversível, $N \times N$. Mostre que $\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle_A = \langle A\mathbf{x}, A\mathbf{y} \rangle$ é um produto interno em \mathbb{R}^N .

Capítulo 7

Distância Proveniente da Energia

Neste capítulo introduz-se uma norma, distância e produto interno no conjunto das matrizes provenientes de uma medida das forças atrativas obtidas pelo parâmetro de energia, no contexto de uma mistura multicomponente, a ser aplicada à matriz de interação binária.

Essa norma é utilizada no contexto da redução de dimensionalidade das equações de equilíbrio termodinâmico.

7.1 Parâmetro de Energia da Mistura

Em geral denota-se a_F o parâmetro de energia na fase incipiente F . Assim, quando a fase incipiente é o vapor, denota-se o parâmetro de energia para a fase vapor por a_V , e quando $F = L$, o parâmetro de energia para a fase líquida é a_L .

Pela equação 2.4.17a introduz-se a função

$$a_F(R) = \mathbf{z}^t(\sqrt{\bar{\mathbf{a}}}\sqrt{\bar{\mathbf{a}}}^t \circ R)\mathbf{z} = \mathbf{z}^t(\bar{A} \circ R)\mathbf{z},$$

onde R é uma matriz $N \times N$ qualquer, e $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_N)^t$ é o vetor das frações molares dos componentes. Seja ainda $\mathbf{r} = \text{vec}(R)$ e $\bar{\mathbf{z}} = \text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)$. Então

$$\begin{aligned} a_F(R) &= \mathbf{z}^t(\bar{A} \circ R)\mathbf{z} = \mathbf{1}^t \text{vec}((\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \circ (\bar{A} \circ R)) \\ &= \mathbf{1}^t(\text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t) \circ \text{vec}(\bar{A}) \circ \text{vec}(R)) = \mathbf{1}^t(\bar{\mathbf{z}} \circ \bar{\mathbf{a}} \circ \mathbf{r}), \end{aligned}$$

onde a segunda igualdade é consequência do item 4 da proposição 6.1, a terceira é consequência do item 1 da mesma proposição aplicada duas vezes e a última é das definições de $\bar{\mathbf{z}}$ e \mathbf{r} dadas anteriormente, sendo ainda $\bar{\mathbf{a}} = \text{vec}(\bar{A})$.

Nota-se que,

$$a_F(R) = \mathbf{1}^t(\bar{\mathbf{z}} \circ \bar{\mathbf{a}} \circ \mathbf{r}) = \langle \mathbf{1}, \bar{\mathbf{z}} \circ \bar{\mathbf{a}} \circ \mathbf{r} \rangle = \langle \bar{\mathbf{z}} \circ \bar{\mathbf{a}}, \mathbf{r} \rangle = \mathbf{r}^t(\bar{\mathbf{z}} \circ \bar{\mathbf{a}}) \quad (7.1.1)$$

onde as segundas e última igualdades é da definição do produto interno euclidiano, e a terceira é pelo item 5 da referida proposição e, como a_F é um escalar, transpondo-se obtém-se $a_F = (\bar{\mathbf{z}} \circ \bar{\mathbf{a}})^t \circ \mathbf{r}$. Assim,

$$a_F^2(R) = \mathbf{r}^t(\bar{\mathbf{z}} \circ \bar{\mathbf{a}})(\bar{\mathbf{z}} \circ \bar{\mathbf{a}})^t \mathbf{r} = \mathbf{r}^t((\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t) \circ (\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t))\mathbf{r}, \quad (7.1.2)$$

onde a segunda igualdade vem do item 6 da proposição 6.1.

7.2 Distância da Energia

A equação 7.1.2 mostra que o quadrado do parâmetro de energia da mistura, $a_F^2(R)$, varia de acordo com a composição, representada pelo vetor $\bar{\mathbf{z}} = \text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)$, e com a temperatura (ou com a pressão), através do parâmetro de energia, representado pelo vetor $\bar{\mathbf{a}} = \text{vec}(\bar{A}) = \text{vec}(\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t)$.

Para obter uma expressão que não dependa da composição nem da temperatura (ou da pressão), é computada uma média de $a_F^2(R)$ —por meio de integrais—entre todas as composições possíveis e entre todas os valores da temperatura (ou pressão) (adaptado de [2]). É isso que é feito nesta seção. Inicialmente são apresentados o espaço composicional e o espaço dos parâmetros de energia e em seguida é representada a média e define-se um produto interno e uma distância da energia.

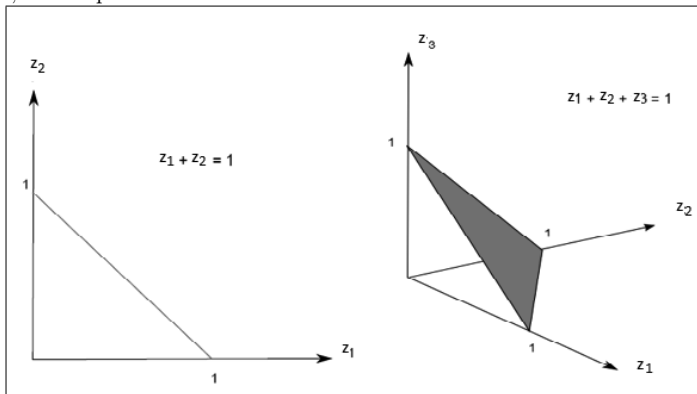
7.2.1 Espaço Composicional — Simplexos

Denota-se por S_{N-1} o espaço $(N-1)$ -dimensional das composições, que é dado por

$$S_{N-1} = \left\{ \mathbf{z} \in [0, 1]^N \mid \sum_{i=1}^N z_i = 1 \right\}.$$

Este conjunto é um exemplo de um $(N-1)$ simplex. Assumindo-se $N = 2$ e $N = 3$ tem-se, respectivamente, $S_1 = \{z \in [0, 1]^2 \mid z_1 + z_2 = 1\}$, que é chamado conjunto 1-simplexo, e $S_2 = \{z \in [0, 1]^3 \mid z_1 + z_2 + z_3 = 1\}$, chamado conjunto 2-simplexo, representados na figura 7.1.

Figura 7.1: Espaço composicional em \mathbb{R}^2 , o 1-simplexo, e o espaço composicional em \mathbb{R}^3 , o 2-simplexo.



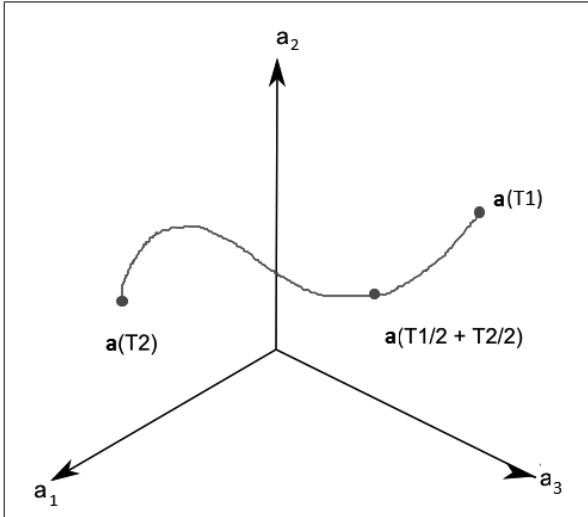
7.2.2 Espaço dos Parâmetros de Energia

O vetor parâmetro de energia $\mathbf{a} = \mathbf{a}(T) = (a_1(T), \dots, a_N(T))^t$, denota no espaço n -dimensional os possíveis valores de parâmetros de energia de cada substância e em cada temperatura (é uma função da temperatura). Assim, o espaço dos parâmetros de energia é

$$S_{\mathbf{a}} = \{ \mathbf{a}(T) \in \mathbb{R}^N, \text{ para todo } T_1 \leq T \leq T_2 \} = \text{Im}(\mathbf{a}).$$

Uma ilustração de $S_{\mathbf{a}}$, quando $N = 3$, é dada na figura 7.2.

Figura 7.2: $S_{\mathbf{a}}$ para $N = 3$.



7.2.3 Média do Quadrado do Parâmetro de Energia de Misturas

Pode-se calcular a integral de a_m^2 , de acordo com o processo de equilíbrio termodinâmico, a ser analisado (se varia ou não com a temperatura). Assim, seja

$$\epsilon(R) = \int_{S_{\mathbf{a}}} \int_{S_{N-1}} a_m^2(R) dz da,$$

onde a integral é sobre o cálculo do espaço composicional, S_{N-1} , e o espaço do parâmetro de energia, $S_{\mathbf{a}}$, conforme detalhado em seguida. Pela equação

$$\begin{aligned} \epsilon(R) &= \int_{S_{\mathbf{a}}} \int_{S_{N-1}} \mathbf{r}^t((\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t) \circ (\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t)) \mathbf{r} dz da \\ &= \mathbf{r}^t \left[\int_{S_{\mathbf{a}}} \left(\int_{S_{N-1}} (\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t) dz \right) \circ (\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t) da \right] \mathbf{r} \\ &= \mathbf{r}^t \left(\left(\int_{S_{N-1}} (\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t) dz \right) \circ \left(\int_{S_{\mathbf{a}}} (\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t) da \right) \right) \mathbf{r} = \mathbf{r}^t (\Psi \circ J) \mathbf{r} \quad (7.2.3) \end{aligned}$$

onde, recorda-se, $r = \text{vec}(R)$,

$$\Psi = \int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t dz \text{ e } J = \int_{S_{\mathbf{a}}} \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t da. \quad (7.2.4)$$

Como o parâmetro de energia está em função da temperatura, usando a parametrização de $S_{\mathbf{a}}$ tem-se que

$$J = \int_{S_{\mathbf{a}}} \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t da = \int_{T_1}^{T_2} \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t \left\| \frac{d\mathbf{a}}{dT} \right\| dT, \quad (7.2.5)$$

onde T_1 e T_2 indicam o intervalo de temperatura, como exemplificado na figura 7.2.

7.2.4 Produto Interno da Energia

A equação 7.2.3 sugere a definição de um produto interno ponderado no espaço das matrizes. Seja X e Y duas matrizes $N \times N$. Sejam ainda $W = \Psi \circ J$, uma matriz $N^2 \times N^2$, onde Ψ e J são definidas na equação 7.2.4. Então define-se um produto interno motivado pela energia (forças atrativas) em $\mathcal{M}(N, N)$ por:

$$\langle X, Y \rangle_E = \langle \text{vec}(X), \text{vec}(Y) \rangle_W = \text{vec}(X)^t W \text{vec}(Y).$$

Como apresentado no Capítulo 6, dado um produto interno é possível definir-se uma norma e em seguida uma distância. Assim, define-se a norma

$$\|X\|_E = (\langle \text{vec}(X), \text{vec}(X) \rangle_W)^{1/2}, \quad (7.2.6)$$

e a distância

$$d_E(X, Y) = \|X - Y\|_E.$$

7.3 Matriz do Produto Interno

Nesta seção, analisa-se a estrutura da matriz do produto interno da energia, que é obtida considerando-se a matriz da composição e a matriz dos parâmetros de energia.

7.3.1 Matriz da Composição

É conveniente observar a estrutura de cada entrada do produto $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$ presente na definição de Ψ , por causa das simetrias presentes, como é esmiuçado a partir de agora. Como

$$\mathbf{z}\mathbf{z}^t = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 & z_2 & \dots & z_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 z_1 & z_1 z_2 & \dots & z_1 z_N \\ z_2 z_1 & z_2 z_2 & \dots & z_2 z_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ z_N z_1 & z_N z_2 & \dots & z_N z_N \end{pmatrix}$$

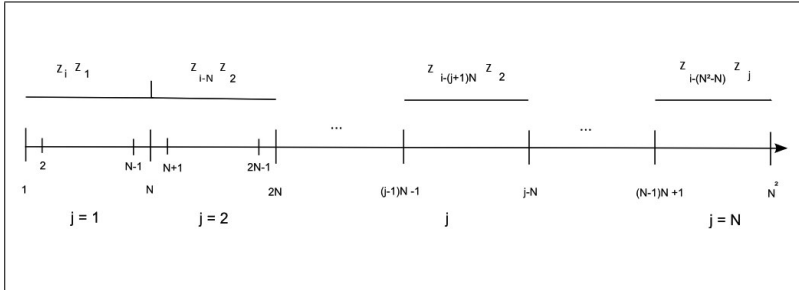
a matriz $\mathbf{z}\mathbf{z}^t$ tem dimensão $N \times N$, e $\bar{\mathbf{z}} = \text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)$ é um vetor com N^2 entradas. Esquematicamente, $\bar{\mathbf{z}}$ é dado por,

$$\bar{\mathbf{z}}^t = (z_1 z_1 \ z_2 z_1 \ \dots \ z_N z_1 \ z_1 z_2 \ z_2 z_2 \ \dots \ z_N z_2 \ \dots \ z_1 z_N \ z_2 z_N \ \dots \ z_N z_N.) \quad (7.3.7)$$

Observando-se o vetor $\bar{\mathbf{z}}$, pode-se concluir que

$$\bar{z}_k = \begin{cases} z_k z_1, & \text{se } 1 \leq k \leq N \\ z_{k-N} z_2, & \text{se } N+1 \leq k \leq 2N \\ \vdots & \vdots \\ z_{k-(N^2-N)}, z_N & \text{se } (N-1)(N+1) \leq k \leq N^2 \end{cases},$$

(veja figura 7.3). Ou seja, dado $k = 1, \dots, N^2$, existe um único $j = 1, \dots, N$ que corresponde à coluna de $\mathbf{z}\mathbf{z}^t$ donde \bar{z}_k provém, tal que $1 + (j-1)N \leq k \leq jN$ e na coluna, a posição é $k - (j-1)N$. Assim, $\bar{z}_k = z_{k-(j-1)N} z_j$. Essa é a mesma estrutura que já surgiu no Capítulo 6 associado à transformação de uma matriz $M \times N$ em

Figura 7.3: Conjunto de índices do vetor \bar{z} , $i = 1, \dots, N^2$.

um vetor MN através do operador vec , e vice-versa. A estrutura geométrica está esquematizada na figura 7.3.

Utilizando a notação estabelecida no capítulo anterior, pode-se verificar que o segmento (coluna) a que pertence o índice k é dado por $i(k) = q(k-1, N)+1$. Dentro do segmento (linha) pode-se adotar uma numeração local, variando de 1 a N , que para k é $r(k-1, N)+1$. Assim, o elemento \bar{z}_k é dado pelo produto de dois valores de z , um referente ao segmento ao qual i pertence, $z_{q(k-1, N)+1}$, e outro referente à posição dentro do segmento, $z_{r(k-1, N)+1}$. Isto é, $\bar{z}_k = z_{q(k-1, N)+1} z_{r(k-1, N)+1}$.

Agora $\bar{z}\bar{z}^t = \text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)\text{vec}(\mathbf{z}\mathbf{z}^t)^t$, onde \bar{z} é dada pela equação 7.3.7, donde $\bar{z}\bar{z}^t$ é uma matriz $N^2 \times N^2$ com a seguinte estrutura,

ou ainda, em blocos de tamanho $N \times N$, de estrutura simples,

$$\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t = \begin{pmatrix} (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_1z_1 & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_1z_2 & \dots & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_1z_N \\ (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_2z_1 & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_2z_2 & \dots & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_2z_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_Nz_1 & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_Nz_2 & \dots & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_Nz_N \end{pmatrix}. \quad (7.3.8)$$

Observa-se que a matriz $\mathbf{z}\mathbf{z}^t$ aparece nos N^2 blocos da matriz $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$, veja equação 7.3.8. Seja

$$B_{ij} = (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)z_iz_j = \begin{pmatrix} z_1z_1z_iz_j & z_1z_2z_iz_j & \dots & z_1z_Nz_iz_j \\ z_2z_1z_iz_j & z_2z_2z_iz_j & \dots & z_2z_Nz_iz_j \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ z_Nz_1z_iz_j & z_Nz_2z_iz_j & \dots & z_Nz_Nz_iz_j \end{pmatrix},$$

então, pode-se escrever

$$\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1N} \\ B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{N1} & B_{N2} & \dots & B_{NN} \end{pmatrix},$$

onde cada bloco tem dimensão $N \times N$.

Pela tabela 6.1, pode-se facilmente obter a posição de uma determinada entrada da matriz $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$, *i.e.*, o elemento $(\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t)_{ij} = z_iz_j$ também pode ser determinado de maneira análoga à que foi feita para as entradas de $\bar{\mathbf{z}}$. Assim, é possível saber em qual bloco B_{ij} e em que posição dentro desse bloco está esse elemento da matriz.

7.3.2 Média da Matriz da Composição

Conhecendo-se agora a estrutura de $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$, haverá grande redução de trabalho ao se calcular Ψ definido na equação 7.2.4, pois, observa-se que $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$ é uma matriz simétrica com inúmeras outras simetrias na sua triangular superior ou inferior. Escrevendo a região de integração explicitamente através de uma integral iterada, obtém-se

$$\Psi = \int_{z_1=0}^1 \int_{z_2=0}^{1-z_1} \dots \int_{z_{N-1}=0}^{1-z_1-\dots-z_{N-2}} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t d_{N-1} \dots dz_2 dz_1,$$

com o valor $z_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} z_i$ substituído em $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$.

Esta integral deve ser calculada apenas para entradas diferentes entre si na matriz, visto que algumas se repetem. Como cada bloco tem dimensão $N \times N$, tem-se $N^2 \times N^2$ integrais a serem resolvidas. Considerando que são N^2 entradas na diagonal, tem-se $(N^2 \times N^2 - N^2)/2 + N^2 = N^2(N^2 + 1)/2$ integrais a serem resolvidas, devido à redução permitida pela simetria da matriz. Pode-se ainda observar que, pela estrutura da matriz, maior redução no número de cálculos é possível. Isso pode ser melhor compreendido através de exemplos para a matriz Ψ , quando N é de baixo valor.

Exemplo 7.1. *Cálculo de Ψ quando $N = 2$.*

Pelas definições,

$$\mathbf{z}\mathbf{z}^t = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 & z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 z_1 & z_1 z_2 \\ z_2 z_1 & z_2 z_2 \end{pmatrix},$$

$$\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t = \begin{pmatrix} (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{z_1 z_1} & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{z_1 z_2} \\ (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{z_2 z_1} & (\mathbf{z}\mathbf{z}^t)_{z_2 z_2} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} z_1 z_1 z_1 z_1 & z_1 z_2 z_1 z_1 & z_1 z_1 z_1 z_2 & z_1 z_2 z_1 z_2 \\ z_2 z_1 z_1 z_1 & z_2 z_2 z_1 z_1 & z_2 z_1 z_1 z_2 & z_2 z_2 z_1 z_2 \\ z_1 z_1 z_2 z_1 & z_1 z_2 z_2 z_1 & z_1 z_1 z_2 z_2 & z_1 z_2 z_2 z_2 \\ z_2 z_1 z_2 z_1 & z_2 z_2 z_2 z_1 & z_2 z_1 z_2 z_2 & z_2 z_2 z_2 z_2 \end{pmatrix}.$$

Então,

$$\Psi = \int_{S_1} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t dz$$

$$= \int_{S_1} \begin{pmatrix} z_1^4 & z_1^3 z_2 & z_1^3 z_2 & z_1^2 z_2^2 \\ z_1^3 z_2 & z_1^2 z_2^2 & z_1^2 z_2^2 & z_1 z_2^3 \\ z_1^3 z_2 & z_1^2 z_2^2 & z_1^2 z_2^2 & z_1 z_2^3 \\ z_1^2 z_2^2 & z_1 z_2^3 & z_1 z_2^3 & z_2^4 \end{pmatrix} dz. \quad (7.3.9)$$

Como a matriz é simétrica, a região de integração é simétrica, e pode-se observar que alguns termos se repetem acima na matriz triangular superior ou inferior, então apenas algumas integrais são calculadas. Ainda que os cálculos para uma matriz $N^2 \times N^2$, sejam reduzidos de $N^2 \times N^2$ para $N^2(N^2+1)/2$, que no caso de $N = 2$ são, respectivamente, 16 e 10, ainda existem termos de mesmo valor dentre estes que se deseja calcular, devido a simetrias que podem ser observadas dentro da matriz Ψ . Pode-se, por exemplo, observar que $\int_{S_1} z_1^4 dz = \int_{S_1} z_2^4 dz$ e $\int_{S_1} z_1^3 z_2 dz = \int_{S_1} z_1 z_2^3 dz$. Explicitando, como resultado das simetrias, Ψ terá a forma geral

$$\Psi = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_3 \\ \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/5 & \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/30 \\ \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/20 \\ \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/20 \\ \sqrt{2}/30 & \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/20 & \sqrt{2}/5 \end{pmatrix} \quad (7.3.10)$$

onde $\alpha_1 = \int_{S_1} z_1^4 dz$, $\alpha_2 = \int_{S_1} z_1 z_2^3 dz$ e $\alpha_3 = \int_{S_1} z_1^2 z_2^2 dz$. Assim, das possíveis 16 integrais, apenas 3 são necessárias. ■

Exemplo 7.2. Cálculo de Ψ quando $N = 3$.

Independente do valor de N , o grau máximo para os termos z_i , $i = 1, \dots, N$, é 4. No caso de $N = 3$, aparecem os termos $z_1^4, z_2^4, z_3^4, z_1 z_2^3, z_1^3 z_2, z_1^3 z_3, z_1 z_3^3, z_2^3 z_3, z_2 z_3^3, z_1^2 z_3^2, z_2^2 z_3^2, z_1^2 z_2^2, z_1^2 z_2 z_3, z_1 z_2^2 z_3, z_1 z_2 z_3^2$. Mas, por simetria da região de integração, há apenas quatro integrais com valores potencialmente diferentes, $\alpha_1 = \int_{S_1} z_1^4 dz$, $\alpha_2 = \int_{S_1} z_1^3 z_2 dz$, $\alpha_3 = \int_{S_1} z_1^2 z_2^2 dz$ e $\alpha_4 = \int_{S_1} z_1^2 z_2 z_3 dz$. Portanto, a estrutura geral

de Ψ é

$$\Psi = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 \\ \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_2 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 \\ \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_2 \\ \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_2 \\ \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_1 \end{pmatrix}. \quad (7.3.11)$$

Para efeitos de ilustração, calcula-se a integral da função z_1^4 no simplexo S_2 contido no plano $z_1 + z_2 + z_3 = 1$, com $z_1, z_2, z_3 \in [0, 1]$ como mostra a figura 7.1. Parametriza-se S_2 como

$$(z_1, z_2) = \gamma(z_1, z_2) = (\gamma_1(z_1, z_2), \gamma_2(z_1, z_2), \gamma_3(z_1, z_2)) = (z_1, z_2, 1 - z_1 - z_2).$$

O vetor normal a S_2 é

$$\frac{\partial \gamma}{\partial z_1} \times \frac{\partial \gamma}{\partial z_2} = \begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} = (+1)\hat{i} + (+1)\hat{j} + (+1)\hat{k} = (1, 1, 1),$$

donde $\|\frac{\partial \gamma}{\partial z_1} \times \frac{\partial \gamma}{\partial z_2}\| = \|(1, 1, 1)\| = \sqrt{3}$ e a função integranda se escreve como

$$f(z_1, z_2, z_3) = f(\gamma_1(z_1, z_2), \gamma_2(z_1, z_2), \gamma_3(z_1, z_2)) = f(z_1, z_2, 1 - z_1 - z_2).$$

Tem-se

$$\alpha_1 = \int_{S_1} z_1^4 dz = \frac{\sqrt{3}}{210}.$$

■

De maneira análoga, pode-se obter a matriz Ψ para outras dimensões.

7.3.3 Matriz do Parâmetro de Energia

Para calcular $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$, inicia-se com o cálculo de \bar{A} . Como $\bar{A} = \sqrt{\bar{\mathbf{a}}}\sqrt{\bar{\mathbf{a}}}^t$ então

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} (\bar{A})_{11} & (\bar{A})_{12} & \dots & (\bar{A})_{1N} \\ (\bar{A})_{21} & (\bar{A})_{22} & \dots & (\bar{A})_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\bar{A})_{N1} & (\bar{A})_{N2} & \dots & (\bar{A})_{NN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{a_1}\sqrt{a_1} & \sqrt{a_1}\sqrt{a_2} & \dots & \sqrt{a_1}\sqrt{a_N} \\ \sqrt{a_2}\sqrt{a_1} & \sqrt{a_2}\sqrt{a_2} & \dots & \sqrt{a_2}\sqrt{a_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sqrt{a_N}\sqrt{a_1} & \sqrt{a_N}\sqrt{a_2} & \dots & \sqrt{a_N}\sqrt{a_N} \end{pmatrix}$$

de dimensão $N \times N$. Assim, $\bar{\mathbf{a}} = \text{vec}(\bar{A})$ é dada esquematicamente como,

$$\bar{\mathbf{a}}^t = ((\bar{A})_{11} (\bar{A})_{21} \dots (\bar{A})_{N1} (\bar{A})_{12} (\bar{A})_{22} \dots (\bar{A})_{N2} \dots (\bar{A})_{1N} (\bar{A})_{2N} \dots (\bar{A})_{NN}), \quad (7.3.12)$$

e tem-se que $\text{vec}(\bar{A})\text{vec}(\bar{A})^t = \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$.

Observando-se o vetor $\bar{\mathbf{a}}$, pode-se notar que

$$\bar{a}_i = \begin{cases} \sqrt{a_i}\sqrt{a_1}, & \text{se } 1 \leq i \leq N \\ \sqrt{a_{i-N}}\sqrt{a_2}, & \text{se } N+1 \leq i \leq 2N \\ \vdots & \vdots \\ \sqrt{a_{i-(N^2-N)}}\sqrt{a_N}, & \text{se } (N-1)(N+1) \leq i \leq N^2, \end{cases}$$

onde a_i , com $i = 1, \dots, N^2$, é o parâmetro de energia do composto i . A estrutura de $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$ é análoga à de $\bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t$. Assim, pode-se escrever

$$\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t = \begin{pmatrix} \bar{A}\sqrt{a_1}\sqrt{a_1} & \bar{A}\sqrt{a_1}\sqrt{a_2} & \dots & \bar{A}\sqrt{a_1}\sqrt{a_N} \\ \bar{A}\sqrt{a_2}\sqrt{a_1} & \bar{A}\sqrt{a_2}\sqrt{a_2} & \dots & \bar{A}\sqrt{a_2}\sqrt{a_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{A}\sqrt{a_N}\sqrt{a_1} & \bar{A}\sqrt{a_N}\sqrt{a_2} & \dots & \bar{A}\sqrt{a_N}\sqrt{a_N} \end{pmatrix}. \quad (7.3.13)$$

Em outras palavras, por exemplo, sendo a matriz A_{ij} de dimensão $N \times N$, dada por

$$A_{ij} = \bar{A}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} = \begin{pmatrix} (\bar{A})_{11}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & (\bar{A})_{12}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & \dots & (\bar{A})_{1N}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} \\ (\bar{A})_{21}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & (\bar{A})_{22}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & \dots & (\bar{A})_{2N}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\bar{A})_{N1}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & (\bar{A})_{N2}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} & \dots & (\bar{A})_{NN}\sqrt{a_i}\sqrt{a_j} \end{pmatrix} \quad (7.3.14)$$

a matriz $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$ é,

$$\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{pmatrix}. \quad (7.3.15)$$

Para encontrar a localização das entradas de $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$ pode-se utilizar a tabela 6.1, adaptando as entradas da tabela para o parâmetro de energia \mathbf{a} . A análise é feita de forma análoga à que foi feita para a matriz das composições.

Conhecendo-se a estrutura da matriz $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$ com a equação 7.3.15, da mesma forma nem todos os cálculos são necessários para se obter $\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$, da equação 7.2.4, pois ela é uma matriz simétrica da mesma forma que foi observado para a matriz Ψ . Além disso, devido a outras simetrias, nem todas as integrais precisam ser calculadas, visto que algumas terão o mesmo resultado dentre as $N^2(N^2 + 1)/2$, que em princípio precisam ser calculadas.

7.3.4 Processos Isotérmicos e Não-Isotérmicos — Média da Matriz do Parâmetro de Energia

Nesta seção, detalha-se a determinação da matriz J , que depende da natureza do processo termodinâmico. Em especial, considera-se processos isotérmicos e não-isotérmicos.

Processos isotérmicos: No caso de processos isotérmicos, isto é, que não dependem da temperatura, como nem \mathbf{a} nem \mathbf{r} dependem de \mathbf{z} (ou seja, são constantes em \mathbf{z} e em T), então, a equação 7.2.3 tem que ser reescrita porque não há integral no parâmetro de energia. Assim,

$$\epsilon(R) = \mathbf{r}^t \left(\left(\int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z} \right) \circ \left(\int_{S_{\mathbf{a}}} \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t d\mathbf{a} \right) \right) \mathbf{r} = \mathbf{r}^t (\Psi \circ J) \mathbf{r}, \quad (7.3.16)$$

onde $\Psi = \int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}}\bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z}$ e $J = \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{a}}^t$, uma vez que a integral em \mathbf{a} desaparece.

Processos não-isotérmicos: Para os processos não-isotérmicos, ou seja, que dependem da temperatura, o intervalo de variação da temperatura é denotado por

$[T_1, T_2]$. Assim, a integral do erro é calculada em função da composição \mathbf{z} e da temperatura. Então

$$\epsilon(R) = \mathbf{r}^t \left(\left(\int_{S_{N-1}} \bar{\mathbf{z}} \bar{\mathbf{z}}^t d\mathbf{z} \right) \circ \left(\int_{T_1}^{T_2} \bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{a}}^t \left\| \frac{d\mathbf{a}}{dT} \right\| \right) \right) \mathbf{r} = \mathbf{r}^t (\Psi \circ J) \mathbf{r}, \quad (7.3.17)$$

na qual Ψ é dada pela equação 7.2.4 igual à do caso isotérmico, e J é agora calculado integrando-se na temperatura. Ou seja,

$$J = \int_{T_1}^{T_2} \bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{a}}^t \left\| \frac{d\mathbf{a}}{dT} \right\| dT, \quad (7.3.18)$$

onde \mathbf{a} agora depende da temperatura. O intervalo de variação da temperatura é escolhido de acordo com o problema a ser avaliado e com a mistura utilizada.

Para efeitos de ilustração, apresenta-se o cálculo da estrutura da entrada 11 da matriz J , $(J)_{11}$. Pela estrutura de $\bar{\mathbf{a}} \bar{\mathbf{a}}^t$, dada pela equação 7.3.13, e equação 2.4.16c, a integral da entrada $(J)_{11}$ é dada por

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} (\bar{A})_{11} \sqrt{a_1} \sqrt{a_1} dT &= \int_{T_1}^{T_2} a_1^2 dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Omega_a (RT_{c_1})^2}{P_{c_1}} \alpha_1(T) \right)^2 dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Omega_a (RT_{c_1})^2}{P_{c_1}} [1 + S(1 - T_r^{0,5})]^2 \right)^2 dT, \end{aligned}$$

onde $T_r = \frac{T}{T_{c_i}}$ e $S = S_0 + S_1 \omega_i - S_2 \omega_i^2$.

Os valores de S_0, S_1, S_2 e Ω_a variam de acordo com a equação de estado cúbica utilizada e podem ser encontrados na tabela 2.3. Os valores de T_{c_i}, P_{c_i} e ω_i são dados de acordo com a mistura utilizada, e alguns exemplos de misturas são apresentados no Capítulo ???. Assim, basta substituir os parâmetros conhecidos e a única variável desconhecida é a temperatura, que é a variável de integração. De forma análoga, obtêm-se as demais entradas de J .

7.4 Exercícios

1. Mostre que $\alpha_1 = \int_{S_1} z_1^4 dz = \frac{\sqrt{2}}{5}$.
2. Mostre que $\alpha_2 = \int_{S_1} z_1 z_2^3 dz = \frac{\sqrt{2}}{20}$.
3. Mostre que $\alpha_3 = \int_{S_1} z_1^2 z_2^2 dz = \frac{\sqrt{2}}{30}$.

Capítulo 8

Aproximação e Representação de Matrizes com Posto Fixo

Neste capítulo, relembra-se conceitos básicos de otimização e apresenta-se uma formulação variacional do problema de aproximação de uma matriz por uma matriz de posto reduzido. Além disso, apresenta-se a forma de representação de famílias de matrizes com um determinado posto, mostrando-se que a representação não é única.

8.1 Conceitos Básicos de Otimização de Função

Inicialmente relembra-se alguns conceitos de otimização. Sejam dados um conjunto $D \subset \mathbb{R}^N$ e uma função $F : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, com $D \subset \Omega$. O problema de minimizar F no conjunto D é escrito por

$$\min F(\mathbf{x}) \text{ sujeito a } \mathbf{x} \in D, \text{ ou ainda, } \min_{\mathbf{x} \in D} F(\mathbf{x}). \quad (8.1.1)$$

O conjunto D é chamado de *conjunto viável* do problema, os pontos de D são *pontos viáveis*, e F é a função custo ou objetivo.

Diz-se que $\mathbf{x}^* \in D$ é um minimizador global, ponto de mínimo global de $F|_D$ (F restrita ao conjunto D), ou *ponto de ótimo*, e $F(\mathbf{x}^*)$ é chamado de mínimo global de $F|_D$ se

$$F(\mathbf{x}^*) \leq F(\mathbf{x}), \text{ para todo } \mathbf{x} \in D.$$

Diz-se que $\mathbf{x}^* \in D$ é um minimizador local, ou ponto de mínimo local de $F|_D$, e $F(\mathbf{x}^*)$ é chamado de mínimo local de $F|_D$, se existe uma vizinhança U de \mathbf{x}^* tal que

$$F(\mathbf{x}^*) \leq F(\mathbf{x}), \text{ para todo } \mathbf{x} \in D \cap U.$$

Diz-se ainda que $m \in [-\infty, +\infty]$, definido por

$$m = \inf \{F(\mathbf{x}) \mid \mathbf{x} \in D\} = \inf \{\text{Im}(F|_D)\},$$

é o valor ótimo do problema (8.1.1), onde entende-se que $m = +\infty$ se $D = \emptyset$. No caso de F ter um minimizador global, $\mathbf{x}^* \in D$, então $m = F(\mathbf{x}^*)$, e diz-se

que o problema (8.1.1) tem uma solução global. Uma função pode admitir vários minimizadores globais, mas, neste caso, o valor ótimo do problema—o mínimo global—naturalmente, sempre é o mesmo.

Neste caso, seja $M \neq \emptyset$ o conjunto de todos os minimizadores globais de F . Então, escreve-se $M = \operatorname{argmin} F = x^* \in D$ tal que $F(x^*) = m$.

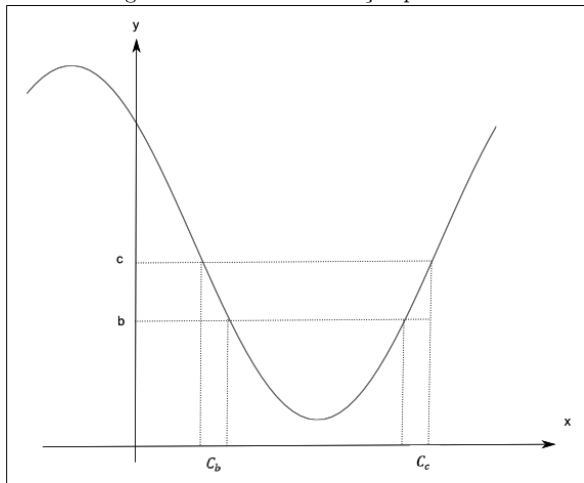
Quando M tem apenas um elemento, $M = x^*$, com $m = F(x^*)$, a notação é reinterpretada para $x^* = \operatorname{argmin} F$.

Para exemplificar, seja

$$F : \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \\ x \longmapsto F(x) = x,$$

e $D =]1, 2 [$. Pode-se observar que $F|_D$ não tem minimizador. De fato, $\operatorname{Im}(F|_D) =]1, 2 [$ e $\inf]1, 2 [= 1$, mas não existe x^* tal que $F(x^*) = 1$.

Figura 8.1: Gráfico de função periódica



Para exemplificar, seja a função

$$F : \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \\ t \longmapsto F(x) = \frac{5}{4} + \cos\left(x + \frac{\pi}{6}\right),$$

tem-se que $\frac{5}{6}\pi + 2k\pi$ com $k \in \mathbb{Z}$, são os minimizadores globais e o valor ótimo é $1/4$. Veja figura 8.1. O problema de minimizar F em \mathbb{R} tem vários minimizadores globais, e $M = \frac{5}{6}\pi + 2k\pi, \forall k \in \mathbb{Z}$.

Um teorema clássico que garante a existência de minimizador global é o seguinte

Teorema 8.1. Teorema de Weierstrass *Sejam $D \subset \mathbb{R}^N$, um conjunto compacto (fechado e limitado) não vazio e $F : D \longrightarrow \mathbb{R}$ uma função contínua. Então, o problema de minimizar F em D tem uma solução global, isto é, existe um minimizador global de F . Em outras palavras, existe $x^* \in D$ tal que $\min_{x \in D} F(x) = F(x^*)$.*

8.2 Formulação Variacional da Aproximação de Matrizes por Matriz de Posto Reduzido

Para realizar a redução de dimensionalidade do problema de equilíbrio termodinâmico, um passo importante, como se verá em capítulos subsequentes, é aproximar a matriz de interação binária por matriz de posto inferior, segundo alguma distância. A base vetorial da imagem da matriz de aproximação de posto inferior será utilizada para definir os chamados parâmetros de redução (veja capítulo 10.2).

Por simplicidade de notação, seja $\mathcal{M}(N, N)$ não mais o conjunto das matrizes $N \times N$, como anteriormente, mas apenas as simétricas. Seja ainda $\mathcal{M}_r(N, N) = \{\Theta \in \mathcal{M}(N, N) \mid \text{posto}(\Theta) \leq r\}$ o conjunto das matrizes simétricas de posto menor ou igual a r .

Dadas uma matriz C , simétrica, uma norma de matrizes, $\|\cdot\|$, e r , o valor do posto da matriz que aproxima C , define-se a função erro de aproximação por

$$\begin{aligned} H &: \mathcal{M}_r(N, N) \longrightarrow \mathbb{R} \\ R &\mapsto H(R) = \|C - R\|, \end{aligned} \quad (8.2.2)$$

Assim, a matriz C^* que melhor aproxima a matriz C , na norma da energia corresponde ao ponto de mínimo de H . Em outras palavras,

$$C^* = \operatorname{argmin}(H(R)), \quad \text{com } R \in \mathcal{M}_r(N, N). \quad (8.2.3)$$

Da maneira que foi formulada a equação 8.2.3, pode-se **não** notar que o problema a ser resolvido é um problema de otimização com restrição. Note que se poderia reescrever esse problema de minimização como

$$\min(H(R)), \quad \text{sujeito à restrição } R \in \mathcal{M}_r(N, N),$$

enfatizando a restrição.

Quando a norma utilizada é a da energia, tem-se que lidar explicitamente com essa restrição, o que é feito no capítulo seguinte. Para a norma de Frobenius, o problema se torna mais simples devido ao teorema de Eckart-Young-Mirsky [8] como é discutido a seguir.

8.3 Aproximação na Norma de Frobenius

Seja C uma matriz simétrica. Pelo teorema espectral para matrizes simétricas reais existem autovalores reais, λ_i , e autovetores ortonormais correspondentes, \mathbf{v}_i , com $i = 1, \dots, N$, tais que $C = \sum_{i=1}^N \lambda_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^t$.

Suponha-se que os autovalores sejam ordenados de tal forma que $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_N|$ e que $|\lambda_i| \leq \varepsilon$, $i = r+1, \dots, N$, onde ε é uma tolerância. Então, define-se a matriz C^* , de posto r aproximando C por

$$C^* = \sum_{i=1}^r \lambda_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^t. \quad (8.3.4)$$

Esta matriz aproxima a matriz C na norma de Frobenius,

$$\|C - C^*\|_F^2 = \left\| \sum_{i=r+1}^N \lambda_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^t \right\|_F^2 = \sum_{i=r+1}^N \lambda_i^2 \leq (N - r) \varepsilon^2.$$

De fato, pelo teorema de Eckart-Young-Mirsky enunciado a seguir, C^* dada pela equação 8.3.4 é o minimizador de $H(R) = \|C - R\|_F$, quando R varia nas matrizes de posto r , *i.e.*

$$\|C - C^*\|_F = \min_{R, \text{posto}(R) \leq r} H(R) = \min_{R, \text{posto}(R) \leq r} \|C - R\|_F.$$

Em outras palavras, para se minimizar $H(R)$ basta obter-se a fatoraçoão SVD de C e a partir desta construir-se C^* como na equação 8.3.4. O teorema de Eckart-Young-Mirsky garante então que C^* minimiza $H(R)$.

Por completude enuncia-se o teorema de Eckart-Young-Mirsky, [8].

Teorema 8.2. Teorema de Eckart-Young-Mirsky: Seja A uma matriz real, $M \times N$, e $0 < r \leq \min(M, N) = s$. Seja ainda $U\Sigma V^t$ a decomposição em valores singulares de A , com U e V matrizes ortogonais de ordem $M \times M$ e $N \times N$, respectivamente, e $\Sigma = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_r, 0, \dots, 0)$, uma matriz de ordem $M \times N$. Sejam ainda U_1 , $M \times r$ e V_1 , $N \times r$, obtidos de U e V , respectivamente, mantendo as primeiras r colunas. Seja ainda $\Sigma_1 = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_r)$, e $A^* = U_1 \Sigma_1 V_1$. Então a matriz A^* , de posto menor ou igual a r , satisfaz o seguinte problema de minimizaçoão.

$$\|A - A^*\|_F^2 = \min_{\hat{A} | \text{posto}(\hat{A}) \leq r} \|A - \hat{A}\|_F^2 = \sigma_{r+1}^2 + \sigma_{r+2}^2 + \dots + \sigma_s^2.$$

A soluçoão é única se e somente se $\sigma_{r+1} \neq \sigma_r$

8.4 Existência de Matrizes de Posto Menor Aproximando uma Dada Matriz

A equação 8.2.3 define a matriz C^* de posto r que aproxima uma matriz C . Na seção anterior foi visto como construir C^* quando a norma em questão é de Frobenius. Em geral, não se sabe se a equação 8.2.3 define C^* , ou se o problema de minimizaçoão tem soluçoão e se ela é única. Nesta seção, aplica-se o teorema de Weierstrass ao problema de obtençoão de uma matriz de posto r (ou menor) aproximando uma matriz, mostrando que existem soluçoões.

A função objetivo é

$$\begin{aligned} H &: \mathcal{M}_r(N, N) \longrightarrow R \\ R &\longmapsto H(R) = \|C - R\|, \end{aligned}$$

e busca-se C^* tal que

$$H(C^*) = \min_{R \in \mathcal{M}_r(N, N)} H(R). \quad (8.4.5)$$

Teorema 8.3. *O problema de otimizaçoão dado na equação 8.4.5 tem soluçoão.*

A estratégia de demonstraçoão deste resultado é aplicar o teorema de Weierstrass. Inicialmente necessita-se mostrar que o conjunto $\mathcal{M}_r(N, N)$ é fechado.

Proposiçoão 8.1. *O conjunto $\mathcal{M}_r(N, N)$ é fechado.*

Demonstraçoão: De fato, $A \in \mathcal{M}_r(N, N)$ se e somente se os determinantes de todas as suas $(r+1) \times (r+1)$ submatrizes forem nulas. Para escolher uma submatriz

$(r+1) \times (r+1)$, há que selecionar $(r+1)$ linhas entre as N disponíveis (e as mesmas colunas). O número total de submatrizes é um problema de combinatória. Assim, há $\alpha = C_N^{r+1}$, submatrizes $(r+1) \times (r+1)$. Considera-se a função

$$\gamma : \mathcal{M}(N, N) \longrightarrow \mathbb{R}^\alpha,$$

que leva cada matriz $N \times N$ no vetor dos determinantes das submatrizes. Tem-se que $R \in \mathcal{M}_r(N, N)$, se e somente se $\gamma(R) = \mathbf{0}$, *i.e.*, $\mathcal{M}_r(N, N)$ é a imagem inversa do vetor nulo, $\mathbf{0}$,

$$\mathcal{M}_r(N, N) = \gamma^{-1}(\mathbf{0}).$$

Como γ é contínua, pois é baseada no cálculo de determinantes, que é uma função contínua, $\{\mathbf{0}\}$ é um conjunto fechado, e a imagem inversa de conjuntos fechados por funções contínuas são fechados, conclui-se que $\mathcal{M}_r(N, N)$ é um conjunto fechado. ■

Demonstração: **do teorema 8.3** Seja agora $\mathbf{0}$ a matriz nula. Claramente $\mathbf{0} \in \mathcal{M}_r(N, N)$, e então, seja $d_0 > 0$ tal que

$$d_0^2 = H(\mathbf{0}) = \|C\|.$$

Como se busca minimizar H entre as matrizes de $\mathcal{M}_r(N, N)$, então basta procurar o minimizador entre as matrizes de $\mathcal{M}_r(N, N)$ tais que a distância a C seja menor ou igual a d_0 , já que se não houver nenhuma matriz cuja distância a C seja menor do que d_0 , então o minimizador será a matriz nula. Seja B o conjunto das matrizes que distam no máximo d_0 de C ,

$$B = \{R \in \mathcal{M}(N, N) \mid \|C - R\| \leq d_0\},$$

e seja \mathcal{D} as matrizes em B que tenham posto menor ou igual a r , isto é,

$$\mathcal{D} = B \cap \mathcal{M}_r(N, N).$$

Ora, B é um conjunto compacto e $\mathcal{M}_r(N, N)$ é um conjunto fechado. Como \mathcal{D} é a interseção de um conjunto fechado com um conjunto compacto, \mathcal{D} é compacto e é não vazio, pois a matriz nula pertence a \mathcal{D} . Assim, aplica-se o teorema de Weierstrass e conclui-se que existe $C^* \in \mathcal{M}_r(N, N)$ tal que

$$\min_{R \in \mathcal{D}} H(R) = H(C^*).$$

Como $\mathcal{D} \in \mathcal{M}_r(N, N)$,

$$\min_{R \in \mathcal{D}} H(R) \geq \min_{R \in \mathcal{M}_r(N, N)} H(R).$$

Falta então mostrar que a equação anterior é uma igualdade. Assuma, por contradição, que existe

$$\tilde{C} \in \mathcal{M}_r(N, N), \text{ tal que } H(\tilde{C}) < H(C^*).$$

Então,

$$\|C - \tilde{C}\| = H(\tilde{C}) < H(C^*) \leq H(\mathbf{0}) = d_0,$$

donde $\tilde{C} \in B$, logo $\tilde{C} \in \mathcal{D}$, o que é uma contradição pois C^* é o ponto de mínimo de H em \mathcal{D} e não pode então $H(\tilde{C})$ ser o mesmo que $H(C^*)$. ■

Observação 8.1. *O teorema 8.3 não garante que o problema de otimização 8.4.5 tem solução única. Nem poderia, já que, pelo teorema 8.2, se $\sigma_{r+1} = \sigma_r$, então a solução não é única.*

8.5 Representação de Matrizes de Posto Fixo

Nesta seção apresenta-se como representar famílias de matrizes com um determinado posto. Esta representação não é única.

8.5.1 Considerações Iniciais

Uma dificuldade com a formulação do problema de aproximação de matrizes usando a função H , definida pela equação 8.2.2, é especificar o conjunto $\mathcal{M}_r(N, N)$. Para otimizar H , ou se usa um problema com restrições ou um problema sem restrições sobre um conjunto “complexo”. Sendo assim, para especificar um elemento (matriz) de $\mathcal{M}_r(N, N)$, pode-se introduzir a seguinte representação utilizando uma função. Seja

$$\begin{aligned} L &: \mathbb{R}^r \times (\mathbb{R}^N)^r \longrightarrow \mathcal{M}^r(N, N) \\ &(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) \mapsto L(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r), \end{aligned}$$

$$L(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) = \sum_{i=1}^r \mu_i \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i^t \in \mathcal{M}_N^r(N, N), \quad (8.5.6a)$$

onde L é uma soma de matrizes de posto 1 da forma $\mu_i \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i^t$.

É fundamental ressaltar que a representação de um elemento de $\mathcal{M}_r(N, N)$ através do mapeamento L não é única. Usando a linguagem de funções, ainda que L seja sobrejetora, ela não é injetora. De fato, seja a matriz

$$\Theta = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j^t \in \mathcal{M}^r(N, N),$$

que é representada pela $2r$ -upla ordenada $(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_r)$ e $\mathbb{R}^r \times (\mathbb{R}^N)^r$. Sejam ainda $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$ tais que $\alpha_j \neq 0$, $j = 1, \dots, r$. Então, pode-se afirmar que $L(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_r) = \Theta$, ou seja,

$$\left(\frac{\mu_1}{\alpha_1^2}, \dots, \frac{\mu_r}{\alpha_r^2}, \alpha_1 \mathbf{w}_1, \dots, \alpha_r \mathbf{w}_r \right)$$

também representa a matriz Θ , uma vez que

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j^t = \Theta = \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{\alpha_j^2} \alpha_j \mathbf{w}_j (\alpha_j \mathbf{w}_j)^t.$$

Pode-se ainda considerar mais casos de não unicidade da representação da matriz Θ , por elementos de $\mathbb{R}^r \times (\mathbb{R}^N)^r$. De fato, obtém-se nova representação, permutando-se os escalares, μ_j , e os vetores correspondentes, \mathbf{w}_j , ou mesmo quando há escalares repetidos, pode-se fazer combinação linear dos vetores correspondentes. A caracterização completa da não unicidade é considerada nas Seções 8.5.2 e 8.5.3.

8.5.2 Soma de Matrizes de Posto Um

Aqui, trata-se de matrizes de posto fixo, em geral, considerando-se matrizes retangulares e como elas podem ser fatoradas. Sejam $\mathcal{B} = \{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_r\} \subset \mathbb{R}^N$ e $\mathcal{C} = \{\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_r\} \subset \mathbb{R}^M$ dois conjuntos de vetores linearmente independentes, $\mu_j \neq 0$, $j = 1, 2, \dots, r$, e defina a matriz $M \times N$

$$A = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j (\mathbf{u}_j)^t. \quad (8.5.7)$$

É claro que $r \leq M, N$, caso contrário os conjuntos de vetores não poderiam ser linearmente independentes.

Sejam U a matriz $N \times r$ e V a matriz $M \times r$ cujas colunas são, respectivamente, os vetores \mathbf{u}_j e \mathbf{w}_j , e Λ uma matriz diagonal, $r \times r$, com os μ_j 's na diagonal. Assim, é possível escrever A de forma alternativa como

$$A = V \Lambda U^t.$$

O próximo teorema garante que A tem posto r .

Teorema 8.4. A matriz A tem posto r , sendo que a imagem de A é o subespaço gerado pelos vetores de \mathcal{C} e o núcleo é o complementar ortogonal ao espaço gerado por \mathcal{B} .

Demonstração: Para mostrar que A tem posto r basta exibir uma base para a imagem de A com r vetores linearmente independentes. Essa base será \mathcal{C} . Seja $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N$. Então,

$$A\mathbf{x} = \sum_{j=1}^r (\mu_j (\mathbf{u}_j)^t \mathbf{x}) \mathbf{w}_j,$$

assim, $A\mathbf{x} \in \text{Im}(A)$ é dado como combinação linear dos vetores \mathbf{w}_j , com coeficientes $\mu_j (\mathbf{u}_j)^t \mathbf{x} \in \mathbb{R}$, $j = 1, 2, \dots, r$, estando então no espaço gerado pelos vetores \mathbf{w}_j , $j = 1, 2, \dots, r$.

Por outro lado, cada um dos vetores de \mathcal{C} está na imagem de A , o que garante que $\text{Im}(A)$ não só está contida, mas contém o espaço gerado por \mathcal{C} , e portanto a ele se iguala. Logo, a base da imagem de A é \mathcal{C} e portanto o posto de A é r .

Para mostrar que cada \mathbf{w}_j está na imagem de A , note o seguinte. As colunas de U são linearmente independentes e o espaço gerado por elas tem dimensão r . Mas a dimensão do espaço gerado pelas linhas é a mesma do espaço gerado pelas colunas. Assim, o espaço gerado pelas colunas de U^t , que está contido em \mathbb{R}^r tem dimensão r , logo é o próprio \mathbb{R}^r . Então existe $\mathbf{d} \in \mathbb{R}^N$ tal que

$$U^t \mathbf{d} = \Lambda^{-1} \mathbf{e}_j \in \mathbb{R}^r,$$

o que implica

$$A\mathbf{d} = V \Lambda U^t \mathbf{d} = V \mathbf{e}_j = \mathbf{w}_j \in \mathbb{R}^M.$$

Como $\mathbf{w}_j \in \text{Im}(A)$, para todo $j = 1, 2, \dots, r$, conclue-se que $\text{Im}(A)$ é o espaço gerado por \mathcal{C} .

Falta mostrar que $\ker(A)$, o núcleo de A , é o espaço ortogonal ao espaço gerado por \mathcal{B} . Da equação 8.5.7, e como \mathbf{w}_j 's são linearmente independentes, $\mathbf{x} \in \ker(A)$

se e só se $(\mathbf{u}_j)^t \mathbf{x} = 0$ para todo i , uma vez que $\mu_j \neq 0$, e não interfere na conclusão. Logo, $\mathbf{x} \in \ker(A)$ se e só se pertencer ao espaço ortogonal ao espaço gerado por \mathcal{B} . ■

Alguns casos particulares são interessantes. Quando $M = N$ e a mesma base é usada, a matriz

$$A = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j (\mathbf{w}_j)^t = V \Lambda V^t \quad (8.5.8)$$

é simétrica, a imagem de A continua sendo gerada pelos vetores de \mathcal{C} , e o núcleo de A é ortogonal à imagem de A , isto é, é ortogonal aos vetores \mathbf{w}_j .

Dada uma matriz simétrica, $N \times N$, de posto r , sabe-se pelo teorema espectral que ela é diagonalizável por uma matriz ortogonal. A representação dada pela equação 8.5.8 se assemelha à fatoração prevista pelo teorema espectral, no entanto não é igual, a não ser que $r = N$, uma vez que V e Λ não são matrizes $N \times N$, mas, respectivamente, $N \times r$, e $r \times r$. Isto é, V e Λ são matrizes de dimensão menor do que deveriam ser para atender ao teorema espectral.

É no entanto simples obter-se a fatoração prevista no teorema espectral para uma matriz A definida pelo lado direito da equação 8.5.8 bastando para tanto aumentar o tamanho de V com novos vetores ortonormais e Λ com entradas nulas. Seja $\mathcal{D} = \{\mathbf{w}_{r+1}, \mathbf{w}_{r+2}, \dots, \mathbf{w}_N\}$ um conjunto de vetores ortonormais, base de $\ker(A)$. Então $\mathcal{C} \cup \mathcal{D}$ é uma base ortonormal de \mathbb{R}^N . Seja \bar{V} a matriz $N \times N$ cujas colunas são os elementos de $\mathcal{C} \cup \mathcal{D}$, ordenados. Seja também $\bar{\Lambda}$ a matriz diagonal, $N \times N$, com μ_j 's, $i = 1, 2, \dots, r$, na diagonal, e $N - r$ zeros depois. Então,

$$A = \sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j (\mathbf{w}_j)^t = \bar{V} \bar{\Lambda} \bar{V}^t. \quad (8.5.9)$$

Note que a soma continua sendo até r apenas, uma vez que os vetores adicionais em \bar{V} são anulados pelas entradas nulas da diagonal de $\bar{\Lambda}$. Dada uma matriz A , $N \times N$, simétrica, real, de posto r , a fatoração dada na equação 8.5.9 está na forma garantida pelo teorema espectral.

8.5.3 Não Unicidade da Representação

Como visto no teorema anterior, matrizes definidas por uma soma de matrizes de posto um, como na equação 8.5.8 tem posto r . Mas apesar da matriz A ser única (bem definida), a representação através do mapeamento L dado na equação 8.5.6 não é única. Em outras palavras, se A é definida pela expressão dada na equação 8.5.8, existem outros valores de $\bar{\mu}_j$ e $\bar{\mathbf{w}}_j$ de tal forma que $\sum_{j=1}^r \bar{\mu}_j \bar{\mathbf{w}}_j (\bar{\mathbf{w}}_j)^t$ se iguale a A . O teorema a seguir esclarece esta questão.

Teorema 8.5. Seja A definida pela equação 8.5.8, com $\mu_j \geq 0$.

a) Seja Q uma matriz ortogonal qualquer, $r \times r$, e considere a matriz $U = V \Lambda^{\frac{1}{2}} Q$. Denote por \mathbf{u}_j , para $j = 1, 2, \dots, r$ as colunas de U . Então

$$A = \sum_{j=1}^r \mathbf{u}_j (\mathbf{u}_j)^t = U U^t. \quad (8.5.10)$$

b) Sejam d_1, d_2, \dots, d_r números não nulos qualquer e D a matriz diagonal, $r \times r$, com os d_j 's na diagonal. Seja ainda $U = V D^{-1}$. Denote por \mathbf{u}_j , para $j = 1, 2, \dots, r$

as colunas de U . Então, $\mathbf{u}_j = \frac{1}{d_j} \tilde{\mathbf{w}}_j$ e

$$A = \sum_{j=1}^r d_j^2 \mu_j \mathbf{u}_j (\mathbf{u}_j)^t = UDADU^t. \quad (8.5.11)$$

Demonstração:

(a) Por hipótese, $V = UQ^t \Lambda^{-\frac{1}{2}}$, que substituída em (8.5.8) dá

$$A = UQ^t \Lambda^{-\frac{1}{2}} \Lambda \Lambda^{-\frac{1}{2}} QU^t = UU^t.$$

(b) Analogamente, $V = UD$, e substituindo em (8.5.8) obtém-se

$$A = UDADU^t.$$

■

O teorema indica então a extensão da não unicidade que a representação de uma matriz A , simétrica, de posto r , na forma dada pela equação (8.5.8) carrega, pela arbitrariedade na escolha da matriz Q e da matriz D .

Teorema 8.6. A representação de uma matriz de posto r dada pela equação 8.5.8 tem $r(r+1)/2$ graus de liberdade.

Demonstração: Nota-se que, dada uma representação, como na equação 8.5.8, pelo primeiro item do teorema anterior, há a possibilidade de se escolher qualquer matriz ortogonal, $r \times r$, e construir uma outra representação com os vetores \mathbf{u}_j , e o número 1. Como o conjunto das matrizes ortogonais tem dimensão $r(r-1)/2$, isso implica em $r(r-1)/2$ graus de liberdade na representação da matriz A . Adiciona-se a estes r graus de liberdade referentes à arbitrariedade da matriz D no segundo item, que permite também a construção de mais representações adicionando r graus de liberdade, perfazendo $r(r+1)/2$ graus de liberdade. ■

8.6 Exercícios

1. Use o teorema 8.2 para construir exemplos que mostrem que o teorema 8.3 não pode garantir que o problema de otimização 8.4.5 tem solução única.

Capítulo 9

Otimização do Problema

Neste capítulo discute-se a solução do problema de aproximação formulado como um problema de otimização, apresentam-se alguns resultados de otimização pertinentes ao problema de aproximação de uma matriz por matrizes de posto baixo, e o algoritmo estocástico de evolução diferencial que será utilizado.

9.1 Comparação Entre os Problemas de Minimização

Ao introduzir a função L , o problema de minimização da função H dada pela equação 8.2.2 é agora substituído pelo problema de minimização da função $G = H \circ L$, que é a composta da função L seguida da função H , dada por

$$\begin{aligned} G &: \mathbb{R}^r \times (\mathbb{R}^N)^r \longrightarrow \mathbb{R} \\ (\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) &\mapsto G(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r), \end{aligned}$$

tal que

$$G(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) = H(L(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)). \quad (9.1.1)$$

É importante notar-se que o mínimo de H e o mínimo de G coincidem, mas é certo que o mesmo não acontece com os pontos de mínimo (que pertencem aos respectivos domínios das funções os quais são distintos). No caso de H , o ponto de mínimo será uma matriz e no caso de G será uma $2r$ -upla ordenada, onde as r primeiras entradas são números reais e as r seguintes serão vetores em \mathbb{R}^N .

Devido à não unicidade da representação das matrizes de posto menor ou igual a r por meio da função L , como visto anteriormente, a função G passa a necessariamente ter inúmeros pontos de mínimo; na verdade um contínuo de pontos de mínimo.

Seja C^* o ponto de mínimo de H ,

$$m = H(C^*) = \min_{R | \text{posto}(R) \leq r} H(R). \quad (9.1.2)$$

Então, para todo $\chi = (\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)$ tal que $L(\chi) = C^*$, *i.e.*,

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j^t = C^*, \quad (9.1.3)$$

compondo-se com H , $H \circ L = G$, tem-se que

$$G(\boldsymbol{\chi}) = H(C^*) = m, \quad (9.1.4)$$

e $\boldsymbol{\chi}$ é um ponto de mínimo de G . Assim, para todo $\boldsymbol{\chi} = (\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)$ satisfazendo a equação 9.1.3, $\boldsymbol{\chi}$ é ponto de mínimo de G .

Naturalmente surge a pergunta se haverá algum $\boldsymbol{\chi}$. Como será visto no teorema 8.3, H tem ponto de mínimo, isto é, existe C^* satisfazendo a equação 9.1.2. Como C^* é simétrica e de posto r , o teorema espectral garante a existência de autovalores não nulos $\lambda_1, \dots, \lambda_r$, e autovalores, $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_r$, ortonormais, tais que:

$$C^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t.$$

O teorema 8.6 garante então a existência de um conjunto com $r(r+1)/2$ graus de liberdade de vetores, $(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r)$ que representam C^* como na equação 9.1.3, logo, pela equação 9.1.4, a função G conta com inúmeros pontos de mínimo.

Finalmente observa-se, então, que ao minimizar a função G , tem-se o mínimo de H . Assim, é possível obter-se um ponto de mínimo de G , digamos $\boldsymbol{\chi}^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$, tal que $\sum_{j=1}^r \mu_j^* \mathbf{w}_j^* (\mathbf{w}_j^*)^t$ minimiza H e fornece uma aproximação para a matriz C , de dimensão reduzida, solucionando o problema de otimização.

9.2 Condições de Otimalidade

Quando $D = \mathbb{R}^N$, diz-se que o problema (8.1.1) é irrestrito, e quando $D \neq \mathbb{R}^N$ o problema é dito de otimização com restrições. Usando esta nomenclatura, o problema de minimizar H entre as matrizes de posto menor ou igual a r é um problema de otimização com restrições, e o problema de minimizar G é uma minimização irrestrita.

Apresenta-se, a seguir, as condições de otimalidade para o problema de minimização irrestrita, isto é,

$$\min F(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^N. \quad (9.2.5)$$

Seja F uma função diferenciável. Diz-se que \mathbf{x}^* é ponto crítico, ou ponto estacionário, de F se e só se $\nabla F(\mathbf{x}^*) = 0$.

Teorema 9.1. *Condições de otimalidade no caso irrestrito*

- *Seja $F : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ uma função diferenciável no ponto $\mathbf{x}^* \in \mathbb{R}^N$ e \mathbf{x}^* um minimizador local do problema (8.1.1). Então, \mathbf{x}^* é ponto crítico de F , isto é,*

$$\nabla F(\mathbf{x}^*) = 0. \quad (9.2.6)$$

Se F é duas vezes diferenciável em \mathbf{x}^ , então além de (9.2.6), tem-se que a matriz hessiana de F avaliada no ponto \mathbf{x}^* , que será denotada por $H_F(\mathbf{x}^*)$, é positiva semidefinida, isto é*

$$\langle H_F(\mathbf{x}^*)\mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle \geq 0, \quad \text{para todo } \mathbf{v} \in \mathbb{R}^N.$$

- *Suponha-se que a função $F : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ seja duas vezes diferenciável no ponto $\mathbf{x}^* \in \mathbb{R}^N$. Se \mathbf{x}^* é ponto crítico de F , e se a matriz hessiana de F em \mathbf{x}^* é positiva definida, isto é*

$$\langle H_F(\mathbf{x}^*)\mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle > 0, \text{ para todo } \mathbf{v} \neq 0, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^N, \quad (9.2.7)$$

então \mathbf{x}^* é minimizador local estrito do problema (8.1.1).

A condição (9.2.6) chama-se condição necessária de primeira ordem para o problema (8.1.1). A combinação de (9.2.6) com (9.2.7) é a condição suficiente de segunda ordem para o problema (8.1.1).

9.3 Método de Newton — Dificuldades

Como dito, uma possibilidade para se determinar o ponto de mínimo ou minimizador de H , é obter-se um ponto de mínimo de G , $\chi^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$, e construir-se o minimizador de H

$$C^* = \sum_{j=1}^r \mu_j^* \mathbf{w}_j^* \mathbf{w}_j^{*t}.$$

Assim, coloca-se a questão de minimizar G . Este é um problema de minimização sem restrições, e pode-se apelar ao teorema 9.1. O minimizador é então um ponto crítico de G , *i.e.*, satisfaz

$$(\chi^*) = 0.$$

Pode-se, em princípio, aplicar o método de Newton para obter χ^* . Neste caso, haverá que se utilizar a jacobiana de ∇G , isto é, a hessiana de G , que então tem que se inverter.

Como é visto a seguir, a hessiana não é inversível, o que essencialmente impede a utilização do método de Newton para obter a matriz C^* de posto dado que melhor se aproxima da matriz de interação binária, C , na norma proveniente da energia.

9.3.1 Singularidade da Hessiana

Teorema 9.2. *Seja $F : D \rightarrow \mathbb{R}$ uma função diferenciável. Assume-se que o conjunto dos pontos críticos de F ,*

$$C = \{\mathbf{x} \in D \mid \nabla F(\mathbf{x}) = 0\},$$

contenha uma curva $\gamma :]a, b[\rightarrow D$, $\gamma = (\gamma_1, \dots, \gamma_N)^t$, com $\frac{d\gamma}{dt}(t) \neq 0$, para todo

$t \in]a, b[$. Então a hessiana de F , sobre a imagem de γ , $\gamma(]a, b[) = \{\gamma(t) \in D, \text{ para todo } t \in]a, b[\}$, não é positiva definida.

Demonstração: Como $\gamma(]a, b[) \subset C$, então, $\nabla F|_{\gamma(t)} = 0$. Isto é,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \Big|_{\gamma(t)}, \frac{\partial F}{\partial x_2} \Big|_{\gamma(t)}, \dots, \frac{\partial F}{\partial x_N} \Big|_{\gamma(t)} \right) = 0, \text{ para todo } t \in]a, b[.$$

Derivando ambos os lados da equação anterior em relação a t , obtém-se

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\gamma(t)} \frac{d\gamma_i}{dt} = 0, \text{ para todo } j, t.$$

Multiplicando-se ambos os lados por $\frac{d\gamma_j}{dt}$ e somando em j , obtém-se

$$0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{d\gamma_i}{dt} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\gamma(t)} \right) \frac{d\gamma_j}{dt} = \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^t \mathbf{H}_F \Big|_{\gamma(t)} \left(\frac{d\gamma}{dt} \right),$$

onde \mathbf{H}_F é a hessiana de F . Como $\frac{d\gamma}{dt} \neq 0$, da equação anterior conclui-se que a hessiana não é positiva definida. ■

Corolário 9.1. *Seja $F : D \rightarrow \mathbb{R}$ uma função diferenciável e assume-se que a imagem da curva $\gamma :]a, b[\rightarrow D$ seja formada por pontos de mínimo local de F no interior de D , e $\frac{d\gamma}{dt} \neq 0$. Então a hessiana de F nesses mínimos locais não é positiva definida.*

Demonstração: Basta lembrar que pontos de mínimo local em pontos interiores são pontos críticos, e o resultado segue do teorema anterior. ■

Corolário 9.2. *Seja $H : \mathcal{M}(N, N) \rightarrow \mathbb{R}$. Assume-se que C^* é uma matriz de posto r e é ponto de mínimo de H . Seja ainda $G = H \circ L$, onde L é definida na equação 8.5.6a.*

Defina-se $\Gamma = \{(\mu_1, \dots, \mu_r, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_r) \mid C^ = \sum_{i=1}^r \mu_i \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i^t\}$. Então, todo $\alpha \in \Gamma$ é ponto de mínimo de G , e a hessiana de G em α não é positiva definida.*

Demonstração: Pelo teorema 8.6 foi mostrado que o conjunto Γ tem $r(r+1)/2$ graus de liberdade, logo dado $\alpha \in \Gamma$, há curvas por α com velocidade não nula. O resultado segue do corolário anterior. ■

Suponha-se que se queira utilizar o método de Newton para obter o ponto de mínimo da função H dada na equação 8.2.2. Assim, se teria que procurar o mínimo da função $G = H \circ L$. O método de Newton exigiria inverter a hessiana de G . Pelo corolário 9.2 conclui-se que ela não é inversível em diversos pontos, dificultando o uso do método de Newton e indicando que se deve procurar utilizar outro método. É isso que é feito. Propõe-se utilizar um método estocástico chamado Evolução Diferencial.

9.4 Método da Evolução Diferencial

Um dos algoritmos baseados em comportamento natural para estimação dos parâmetros de processos físicos é o algoritmo da evolução diferencial (ED) [19]. O algoritmo ED é robusto e tem rápida convergência na busca das soluções que minimizam a função custo. A estratégia de otimização desse algoritmo se baseia na evolução da população de candidatos a solução ótima, isto é, os pontos viáveis da função a ser otimizada. A evolução desses parâmetros acontece por meio de mecanismos conhecidos como *mutação*, *recombinação* e *seleção*. A ED é um algoritmo populacional, onde uma população de indivíduos (de tamanho NP) evolui ao longo de gerações, representadas por G . Dois parâmetros fundamentais (além de NP e de G) são o fator F —que controla o tamanho da mutação—e a taxa de recombinação, ou cruzamento (CR).

A maioria dos trabalhos relacionados ao algoritmo ED utiliza valores fixos para F e CR . Em muitos casos, esses valores não garantem que o algoritmo terá um desempenho satisfatório em todo o seu processo de evolução. A utilização inadequada dos

valores das taxas de cruzamento e mutação fixos pode causar convergência prematura do processo de estimação do ponto ótimo de um problema, assim não obtendo resultados satisfatórios. O algoritmo ED pode tornar-se mais rápido quando seus parâmetros referentes às taxas de cruzamento e mutação são ajustados de acordo com o comportamento de evolução da população, obtendo-se com isto um tempo computacional menor. Ademais, com o progresso do algoritmo, é comum que a população perca diversidade. Nestes casos, grandes populações podem implicar em altos tempos de computação de forma desnecessária.

O algoritmo ED inicializa com uma população escolhida aleatoriamente composta por NP vetores—pontos viáveis—chamados indivíduos. Para um problema com M variáveis de projeto, cada vetor (indivíduo da população) possui M componentes. A evolução da população é inicializada com a operação de mutação, onde novos indivíduos (vetores modificados ou *vetores mutantes*, representados por \mathbf{v}^i , onde i é o índice do elemento na população) são gerados pela adição da diferença vetorial ponderada entre dois indivíduos da população a um terceiro indivíduo. A nova solução gerada pela mutação tem suas componentes “misturadas” (*crossover*) com as componentes de um indivíduo da população (definido como vetor alvo), para resultar no vetor chamado *vetor-tentativa*, representado por \mathbf{u}^i . Este processo de “misturar” as componentes é referido como cruzamento, recombinação ou *crossover*. Se o valor da função objetivo do vetor experimental for menor que o custo do vetor corrente (\mathbf{p}^i), então o vetor tentativa assume o lugar de \mathbf{p}^i na população. Esta operação é chamada de seleção. Este processo é repetido a cada geração até que um critério de parada seja satisfeito [19].

No caso em questão, o critério de parada é que o número de gerações G seja igual ao máximo número de gerações ($totG$).

A estrutura da ED está apresentada no Algoritmo a seguir. Os valores dos parâmetros de controle empregados foram: $F = 0,5$, $CR = 0,9$, $NP = 100$ e $totG = 1 \times 10^5$.

ALGORITMO EVOLUÇÃO DIFERENCIAL

- 1: Inicie aleatoriamente uma população de NP indivíduos, com dimensão M , faça $G \leftarrow 1$
- 2: **Equanto** $G \leq totG$ e o critério de parada não for satisfeito **fazer**
- 3: | **Para** $i = 1$ até NP **fazer**
- 4: (Mutação)
- 5: | | Seleccione aleatoriamente os elementos $\mathbf{p}(r1)$, $\mathbf{p}(r2)$ e $\mathbf{p}(r3)$ na população
- 6: ($r1$, $r2$ e $r3$ devem ser distintos entre si e distintos de i)
- 7: | | Calcule o vetor mutante $\mathbf{v}_{G+1}^i = \mathbf{p}(r1)_G + F \times (\mathbf{p}(r2)_G - \mathbf{p}(r3)_G)$
- 8: (Recombinação)
- 9: | | Gere um índice aleatório $rnbr(i)$ entre as dimensões do problema
- 10: | | **Para** $j = 1$ até M **fazer**
- 11: | | | Gere um número aleatório $randb(j)$ com distribuição uniforme 0-1
- 12: | | | Calcule: $\mathbf{u}_{G+1}^i = [\mathbf{u}_{1,G+1}^i, \mathbf{u}_{2,G+1}^i, \dots, \mathbf{u}_{M,G+1}^i]$
- 13: | | | **Se** $randb(j) \leq CR$ ou $j = rnbr(i)$, **então**
- 14: | | | | $\mathbf{u}_{j,G+1}^i = \mathbf{v}_{j,G+1}^i$
- 15: | | | **Senão se** $randb(j) > CR$ e $j \neq rnbr(i)$, **então**
- 16: | | | | $\mathbf{u}_{j,G+1}^i = \mathbf{p}_{j,G}^i$
- 17: | | | **Fim se**
- 18: | | **Fim para**
- 19: (Seleção)

```

20: | | Se  $f(\mathbf{u}_{G+1}^i) < f(\mathbf{p}_G^i)$ , então
21: | | |  $\mathbf{p}_{G+1}^i \leftarrow \mathbf{u}_{G+1}^i$ 
22: | | Senão
23: | | |  $\mathbf{p}_{G+1}^i \leftarrow \mathbf{p}_G^i$ 
23: | | Fim se
24: | Fim para
25: |  $G \leftarrow G + 1$ 
26: Fim enquanto
26: Fim do algoritmo

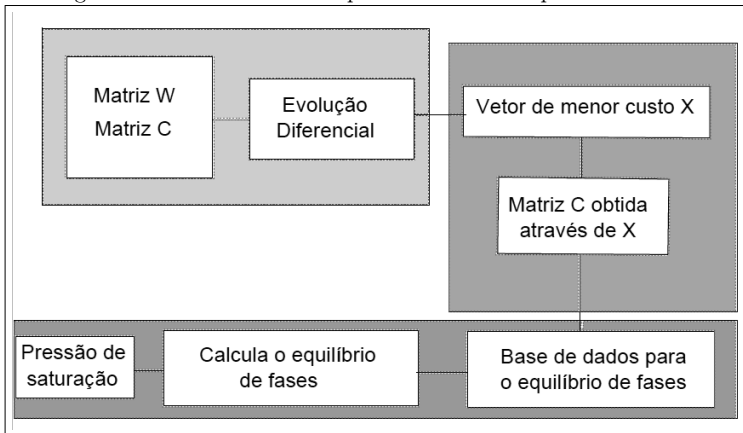
```

Neste livro é utilizada uma estratégia semelhante à proposta por [1] sobre como colocar “bons pontos” na população inicial. Dentre os NP indivíduos gerados aleatoriamente, um dos elementos da população inicial foi escolhido como sendo o resultado obtido pelo método SVD, ao qual deseja-se superar, obtendo-se um resultado melhor após a otimização.

É importante lembrar que o método da evolução diferencial é bastante demorado até que se encontre o vetor que minimiza a função-objetivo. Porém, esse passo é realizado apenas uma vez e, obtido o vetor ótimo, calcula-se a matriz C^* (como será comentado no Capítulo 11.2) que será armazenada na base de dados do método de equilíbrio de fases. A partir daí, pode-se calcular e recalculer o equilíbrio de fases quantas vezes se queira e alterando as estimativas iniciais dadas, de maneira que o tempo computacional será bem menor quando comparado ao SVD.

A figura 9.1 apresenta, de forma esquemática, como o algoritmo de evolução diferencial é empregado na solução do problema.

Figura 9.1: Passos realizados para o cálculo do equilíbrio de fases.



9.5 Exercícios

1. Por que impor que a matriz aproximada tenha posto r reduz o número de graus de liberdade? Relacione essa ideia ao custo computacional de resolver equilíbrios de fases com muitos componentes.

2. Descreva o papel das condições de primeira ordem (gradiente nulo) e de segunda ordem (Hessiana definida positiva) na identificação de um minimizador local. Em que situações a Hessiana pode ser singular, segundo discutido no capítulo?
3. Explique por que o método de Newton puro pode falhar ou ficar instável neste problema específico. Aponte pelo menos dois motivos estruturais (por exemplo, não unicidade de representação de uma matriz de posto fixo, presença de múltiplos minimizadores equivalentes).
4. Discuta como a solução do problema de otimização deste capítulo se conecta, concretamente, ao problema de equilíbrio de fases do Capítulo 3. O que se ganha, no final, em termos de simulação de misturas reais?

Parte IV

Redução de Dimensionalidade

Capítulo 10

Redução de Dimensionalidade

Neste capítulo mostra-se como passar da descrição completa do equilíbrio de fases para uma versão mais enxuta usando parâmetros de redução. Primeiro, faz-se uma troca de coordenadas para escrever as composições em novas variáveis, o que ajuda a ver como os termos “conversam” entre si e torna a análise mais simples. Na parte *Teorema de Redução*, apresenta-se a notação e explica-se como escrever o potencial químico nessas variáveis, separando o que é efeito de mistura do que é efeito de acoplamento. Na parte *Redução de Dimensionalidade*, assume-se que, muitas vezes, só um grupo menor de parâmetros já representa bem o sistema, permitindo trabalhar com menos variáveis. Na prática, isso organiza o cálculo de problemas de bolha, orvalho e *flash* em um formato reduzido, o que costuma baixar o custo de computação e facilitar a calibração.

10.1 Teorema de Redução

Nesta seção realiza-se novamente uma mudança das variáveis que representam a partição mássica da mistura em suas substâncias e fases, passando a utilizar os chamados parâmetros de redução. A motivação para chamar as novas variáveis de parâmetros de redução advém do uso que se fará no Capítulo 10.2 em que as se utilizará para obter um sistema de equilíbrio termodinâmico com menor dimensão—uma redução de dimensionalidade—obtendo-se um sistema com menor número de equações e de incógnitas, conforme a situação física assim o permita.

Inicialmente apresenta-se a nomenclatura apropriada para se tratar dos parâmetros de redução, segue-se a dedução das equações de conservação dos parâmetros de redução, a apresentação do teorema de redução—que expressa o potencial químico em função dos parâmetros de redução—, e das equações de equilíbrio usando a energia livre de Gibbs. Trata-se também da obtenção das equações de equilíbrio usando a fugacidade.

10.1.1 Parâmetros de Redução

Este capítulo é preparatório para o Capítulo 10.2 em que o objetivo é obter um sistema de equações para o equilíbrio termodinâmico com um número menor de incógnitas (variáveis). Assim, são consideradas novas variáveis, $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N)^t$, para representar a composição das fases, as quais são relacionadas linearmente com a composição. A redução se dará quando não são necessárias todas as novas variáveis

para descrever com boa aproximação a composição da fase, como será considerado no próximo capítulo.

Seja $\mathbf{u}^1, \dots, \mathbf{u}^N$ uma base de \mathbb{R}^N . Constrói-se a matriz U , $N \times N$, cujas colunas são \mathbf{u}^k 's,

$$U = (\mathbf{u}^1 \ \dots \ \mathbf{u}^N), \quad (10.1.1)$$

isto é, $(U)_{jk} = u^k(j)$ da j -ésima entrada do vetor \mathbf{u}^k . Escrevendo-se a composição (na fase líquida, vapor ou global) \mathbf{z} na nova base, obtém-se

$$\mathbf{z} = U\mathbf{q}, \quad \text{ou} \quad z_j = \sum_{k=1}^N (U)_{jk} q_k. \quad (10.1.2)$$

A escolha apropriada da matriz mudança de base U é discutida em capítulos subsequentes, apresentando-se uma abordagem espectral e outra associada à norma da energia. As entradas do vetor \mathbf{q} são chamados *parâmetros de redução* (da fase em questão, ou global, se \mathbf{z} for a composição global).

Fazendo uso da notação introduzida, a energia livre de Gibbs \mathcal{G} (em um sistema com N componentes) pode ser escrita na forma geral

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}(n, \mathbf{z}, P, T) = nRT \left[\sum_{j=1}^N z_j \ln z_j + h(\mathbf{q}, P, T) \right], \quad (10.1.3)$$

sendo $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{z}, P, T)$ um vetor $N \times 1$.

Aqui, define-se a função h como a composição da transformação de coordenadas com a função g presente na energia livre de Gibbs,

$$h(\mathbf{q}, P, T) = g(U\mathbf{q}, P, T). \quad (10.1.4a)$$

Detalhando-se um pouco mais, escolhe-se as entradas do vetor \mathbf{q} como funções lineares da composição, $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{z})$, na forma

$$q_k = (\sqrt{\mathbf{a}} \circ \mathbf{v}_k)^t \mathbf{z} = \sum_{i=1}^N \sqrt{a_i} v_{ik} z_i = \sum_{i=1}^N m_{ik} z_i, \quad k = 1, \dots, r, \quad (10.1.4b)$$

onde $v_{ik} = v_k(i)$ com $k = 1, \dots, r$, denota a i -ésima entrada do vetor \mathbf{v}_k , os quais formam uma base de \mathbb{R}^N e que serão especificados em capítulos subsequentes, dando origem a diferentes métodos (método espectral e método do parâmetro de energia), e $\sqrt{a_i} v_{ik} = m_{ik}$. Observa-se que \mathbf{v}_k será escolhido de forma a não depender da composição. Uma possibilidade é que \mathbf{v}_k 's formem uma base de autovetores da matriz de coeficientes de interação binária da mistura (método espectral).

Seja $V = (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_r)$, onde $V_{ij} = v_j(i)$ é a i -ésima entrada do vetor \mathbf{v}_j . Seja ainda

$$M = (\sqrt{\mathbf{a}} \mathbf{1}^t) \circ V, \quad (10.1.5)$$

onde $\mathbf{1}$ é o vetor $N \times 1$, com entradas iguais a 1. Então, a equação 10.1.4b, em forma matricial é dada por

$$\mathbf{q} = M^t \mathbf{z}, \quad (10.1.6)$$

onde \mathbf{z} é um vetor $N \times 1$. Neste caso, compondo as equações 10.1.2 e 10.1.6 obtém-se que $U = (M^t)^{-1}$ ou $(U^t)^{-1} = \sqrt{\mathbf{a}} \mathbf{1}^t \circ V$. Observa-se que a matriz M^t que relaciona \mathbf{z} com \mathbf{q} , depende de $\sqrt{\mathbf{a}}$ e de V . Como pela equação 2.4.16c, $\sqrt{\mathbf{a}}$ só depende da temperatura, e como se verá, V só depende no máximo da temperatura, conclui-se que M^t é função da temperatura apenas.

10.1.2 Leis de Conservação dos Parâmetros de Redução

Com o intuito de utilizar os resultados deste capítulo no próximo, quando se considera a redução de dimensionalidade, utilizando não todos os parâmetros de redução, mas sim um número menor que N , apresentam-se os resultados neste capítulo prevendo a utilização de r parâmetros de redução, com $r \leq N$. No próximo capítulo, r será necessariamente menor que N , mas não aqui.

Como consequência das leis de conservação da massa, que são escritas em termos das composições líquida, vapor e global, obtêm-se leis análogas para os parâmetros de redução (que substituem as composições na descrição da partição mássica).

Proposição 10.1. Os parâmetros de redução satisfazem as seguintes equações:

$$n^L q_k^L + n^V q_k^V = n q_k^F, \quad (10.1.7)$$

onde

$$q_k^L = \sum_{i=1}^N m_{ik} x_i, \quad q_k^V = \sum_{i=1}^N m_{ik} y_i \quad \text{e} \quad q_k^F = \sum_{i=1}^N m_{ik} z_i, \quad (10.1.8)$$

com F representando a fase global.

Demonstração: Pelas equações de conservação da massa, equação 3.2.5,

$$n^L x_i + n^V y_i = n z_i, \quad \text{com } i = 1, \dots, N.$$

Multiplicando essa equação por m_{ik} , e somando em i , tem-se

$$n^L \sum_{i=1}^N m_{ik} x_i + n^V \sum_{i=1}^N m_{ik} y_i = n \sum_{i=1}^N m_{ik} z_i.$$

Da equação 10.1.8, que explicita q_k para uma fase dada, obtêm-se

$$n^L q_k^L + n^V q_k^V = n q_k^F, \quad \text{com } k = 1, \dots, r,$$

que expressa a lei similar à de conservação da massa, em função dos parâmetros de redução. ■

10.1.3 Potencial Químico

De forma análoga ao que foi feito para a energia livre de Gibbs, equação 5.1.3, em função de g , aplica-se aqui o operador diferencial dado na equação 5.2.5 à equação 10.1.3. A aplicação do operador ao primeiro termo não muda e é dado no lema 5.1. Recordar-se aqui que $r \leq N$. Para o segundo termo, onde aparece a função h , tem-se:

Lema 10.1. Seja $h = h(\mathbf{q}, P, T)$ como na equação 10.1.3 e $\tilde{\eta}(n, \mathbf{q}, P, T) = nRT h(\mathbf{q}, P, T)$. Então,

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial n_i} = RT \sum_{k=0}^r h_k m_{ik}, \quad (10.1.9)$$

onde $h_k = \partial h / \partial q_k$, $h_0 = h - \sum_{k=1}^r h_k q_k$, e $m_{i0} = 1$.

Demonstração: O primeiro termo do operador é:

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial n} = RT \frac{\partial}{\partial n} (nh(\mathbf{q}, P, T)) = RT h(\mathbf{q}, P, T). \quad (10.1.10)$$

O segundo termo é dado por

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial z_i} = \frac{1}{n} n RT \frac{\partial}{\partial z_i} (h(\mathbf{q}, P, T)) = RT \sum_{k=1}^r \frac{\partial h}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial z_i}, \quad (10.1.11)$$

onde denota-se $h_k = \partial h / \partial q_k$, e pela equação 10.1.4b,

$$\frac{\partial q_k}{\partial z_i} = \frac{\partial \left(\sum_{j=1}^r m_{jk} z_j \right)}{\partial z_i} = \sum_{j=1}^r m_{jk} \frac{\partial z_j}{\partial z_i} = \sum_{j=1}^r m_{jk} \delta_{ij} = m_{ik}, \quad (10.1.12)$$

donde, a equação 10.1.11 é reescrita como

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial z_i} = RT \sum_{k=1}^r h_k m_{ik}. \quad (10.1.13)$$

Para o terceiro termo, tem-se,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{n} \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial \eta}{\partial z_l} &= -RT \sum_{l=1}^N z_l \frac{\partial h}{\partial z_l} = -RT \sum_{l=1}^N z_l \sum_{k=1}^r \frac{\partial h}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial z_l} \\ &= -RT \sum_{l=1}^N z_l \sum_{k=1}^r h_k m_{lk}, \end{aligned} \quad (10.1.14)$$

onde se usa a equação 10.1.12.

Assim, das equações 10.1.10, 10.1.13 e 10.1.14, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial n_i} &= RT h(\mathbf{q}, P, T) + RT \sum_{k=1}^r h_k m_{ik} - RT \sum_{l=1}^N z_l \sum_{k=1}^r h_k m_{lk} \\ &= RT \left(h(\mathbf{q}, P, T) + \sum_{k=1}^r h_k m_{ik} - \sum_{l=1}^N z_l \sum_{k=1}^r h_k m_{lk} \right) \\ &= RT \left(h(\mathbf{q}, P, T) + \sum_{k=1}^r h_k m_{ik} - \sum_{k=1}^r h_k \sum_{l=1}^N m_{lk} z_l \right). \end{aligned}$$

Da equação 10.1.4b, obtém-se então

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial n_i} &= RT \left(h(\mathbf{q}, P, T) + \sum_{k=1}^r h_k m_{ik} - \sum_{k=1}^r h_k q_k \right) \\ &= RT \sum_{k=0}^r h_k m_{ik}, \end{aligned} \quad (10.1.15)$$

com $h_k = \partial h / \partial q_k$, $h_0 = h - \sum_{k=1}^r h_k q_k$ e $m_{i0} = 1$. ■

Colecionando-se os resultados dos lemas 5.1 e 10.1, obtém-se a expressão do potencial químico em função da energia livre de Gibbs em termos dos parâmetros de redução, conforme o teorema a seguir.

Teorema 10.1. (Teorema de redução) Pela relação entre o potencial químico, μ , e a energia livre de Gibbs, \mathcal{G} , dada por

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}},$$

tem-se que o potencial químico da componente i é

$$\mu_i = RT \left(\ln z_i + \sum_{k=0}^r h_k m_{ik} \right), \quad i = 1, \dots, N, \quad (10.1.16)$$

onde, denota-se, $h_0 = h - \sum_{k=1}^r h_k q_k$, $h_k = \frac{\partial h}{\partial q_k}$ e $m_{i0} = 1$.

Demonstração: Como $\mathcal{G} = \mathcal{G}(n, \mathbf{z}, P, T) = nRT \left[\sum_{j=1}^N z_j \ln z_j + h(\mathbf{q}, P, T) \right]$, o resultado segue-se imediatamente dos lemas 5.1 e 10.1. ■

O teorema de redução expressa o potencial químico mesmo quando não há redução, isto é, quando $r = N$, mas também fornece uma expressão para o potencial químico quando a mistura só assume valores num subespaço de dimensão reduzida ($r < N$).

Observa-se que a expressão para μ_i , dada pela equação 10.1.16 depende simultaneamente das variáveis \mathbf{z} e \mathbf{q} , que quando $r = N$ pode então ser expressa por dependência apenas de \mathbf{q} , uma vez que, pela equação 10.1.2, \mathbf{z} é função de \mathbf{q} , mas somente quando $r = N$, que garante a inversibilidade da matriz M^t na equação 10.1.6.

Ainda assim, como se verá, a expressão de μ_i , equação 10.1.16, será útil mesmo quando $r < N$.

10.1.4 Igualdade dos Potenciais Químicos

O resultado a seguir mostra como as equações de equilíbrio de fases se escrevem no contexto dos parâmetros de redução.

Proposição 10.2. As equações de igualdade dos potenciais químicos são dadas por

$$\frac{y_i}{x_i} = \exp \left(- \sum_{k=0}^r m_{ik} \Delta h_k \right), \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (10.1.17)$$

onde $\Delta h_k = h_k^V - h_k^L$ e $h_k^L = \frac{\partial}{\partial q_k} h(\mathbf{q}^L(\mathbf{x}), P, T)$, $m_{i0} = 1$, $h_0^L = h(\mathbf{q}^L(\mathbf{x}), P, T) - \sum_{k=1}^r h_k q_k^L(\mathbf{x})$, para a fase líquida e de forma análoga para a fase vapor, e q_k^L e q_k^V são dados na equação 10.1.8.

Demonstração:

Da equação 10.1.16, tem-se para as fases líquida e vapor, respectivamente

$$\mu_i^L = RT \left(\ln x_i + \sum_{k=0}^r h_k^L m_{ik} \right),$$

$$\mu_i^V = RT \left(\ln y_i + \sum_{k=0}^r h_k^V m_{ik} \right).$$

No equilíbrio termodinâmico, $\mu_i^L = \mu_i^V$, então

$$\ln x_i + \sum_{k=0}^r h_k^L m_{ik} = \ln y_i + \sum_{k=0}^r h_k^V m_{ik},$$

donde,

$$\ln \frac{y_i}{x_i} = - \sum_{k=0}^r (h_k^V - h_k^L) m_{ik},$$

ou,

$$\frac{y_i}{x_i} = \exp \left(- \sum_{k=0}^r m_{ik} \Delta h_k \right),$$

onde $\Delta h_k = h_k^V - h_k^L$, completando a demonstração. ■

Observa-se que o lado esquerdo da equação 10.1.17 se iguala a β_i , a razão das composições vapor-líquido, equação 4.1.1, e assim, pelo lado direito da equação 10.1.17, β_i pode ser vista como função de \mathbf{q}^L , \mathbf{q}^V , P e T .

10.1.5 Equilíbrio Termodinâmico

O sistema de equilíbrio termodinâmico escrito usando os parâmetros de redução é dado por

- igualdade dos potenciais químicos

$$\frac{y_i(\mathbf{q}^V)}{x_i(\mathbf{q}^L)} = \exp \left(- \sum_{k=0}^r m_{ik} \Delta h_k \right), \quad \text{com } i = 1, \dots, N, \quad (10.1.18a)$$

- conservação da massa (de cada parâmetro de redução)

$$n^L q_k^L + n^V q_k^V = n q_k^F, \quad \text{com } k = 1, \dots, N, \quad (10.1.18b)$$

- restrição da definição de composição

$$\sum_{i=1}^N x_i(\mathbf{q}^L) = 1, \quad (10.1.18c)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i(\mathbf{q}^V) = 1, \quad (10.1.18d)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i(\mathbf{q}^F) = 1, \quad (10.1.18e)$$

onde $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{q}^L)$, $\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{q}^V)$ e $\mathbf{z} = \mathbf{z}(\mathbf{q}^F)$, dados pela equação 10.1.2, isto é,

$$\mathbf{x} = U\mathbf{q}^L = (M^t)^{-1}\mathbf{q}^L, \quad \mathbf{y} = U\mathbf{q}^V = (M^t)^{-1}\mathbf{q}^V, \quad \text{e} \quad \mathbf{z} = U\mathbf{q}^F = (M^t)^{-1}\mathbf{q}^F. \quad (10.1.19)$$

Este sistema tem um total de $2N + 3$ equações e $3N + 5$ variáveis, \mathbf{q}^L , \mathbf{q}^V , \mathbf{q}^F , n^L , n^V , n , P e T .

Não se utilizará este sistema nas simulações. O objetivo aqui é preparar a nomenclatura para possibilitar a redução de dimensionalidade que será considerada no próximo capítulo.

10.1.6 Isofugacidade e Parâmetros de Redução

A equação 10.1.18 expressa o equilíbrio de fases utilizando primeiros princípios, pela utilização da energia livre de Gibbs. Alternativamente, a equação do equilíbrio pode ser obtida a partir de considerações mais empíricas utilizando a noção de fugacidade. Nesta seção, mostra-se que a equação 10.1.18a pode ser trocada por uma equação envolvendo a fugacidade.

Relembra-se que a equação de isofugacidade, dada pela equação 3.4.15a, pode ser escrita como

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (10.1.20a)$$

e pelas equações 3.4.16, e 10.1.19 tem-se que φ_i^L é função de \mathbf{q}^L , P , T , e analogamente, φ_i^V é função de \mathbf{q}^V , P , T , da seguinte forma:

$$\varphi_i^L = \varphi_i(x_i, Z^L, P, T), \quad \varphi_i^V = \varphi_i(y_i, Z^V, P, T), \quad (10.1.20b)$$

onde

$$Z^L = Z^L(\mathbf{x}, P, T), \quad Z^V = Z^V(\mathbf{y}, P, T) \quad (10.1.20c)$$

com

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{q}^L), \quad \text{e} \quad \mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{q}^V). \quad (10.1.20d)$$

Ou seja, substituindo a equação 10.1.20d em 10.1.20b e 10.1.20c, vê-se, por exemplo, que φ_i^L é função de \mathbf{q}^L , P e T .

Assim, ao trocar-se a equação 10.1.18a pela equação 10.1.20, tem-se o sistema de equilíbrio termodinâmico baseado na isofugacidade escrito em função das variáveis \mathbf{q}^L , \mathbf{q}^V , \mathbf{q}^F , n^L , n^V , n , P e T .

10.2 Redução de Dimensionalidade

Nesta seção considera-se a obtenção de equações reduzidas de equilíbrio quando a mistura multicomponente assim o permite. Aplica-se, no entanto, a situações mais gerais que possam ser aproximadas por misturas desse tipo. O teorema de redução para sistemas multicomponentes é utilizado no procedimento de redução.

Inicialmente fazem-se considerações algébricas sobre as restrições lineares no espaço composicional. Em seguida, apresenta-se a noção de coeficientes generalizados de distribuição e conclui-se obtendo um sistema reduzido de equações descrevendo o equilíbrio termodinâmico.

Nesta seção considera-se a obtenção de equações reduzidas de equilíbrio quando a mistura multicomponente assim o permite. Aplica-se, no entanto, a situações mais gerais que possam ser aproximadas por misturas desse tipo. O teorema de redução

para sistemas multicomponentes apresentado no capítulo anterior é utilizado no procedimento de redução.

Inicialmente fazem-se considerações algébricas sobre as restrições lineares no espaço composicional. Em seguida, apresenta-se a noção de coeficientes generalizados de distribuição e conclui-se obtendo um sistema reduzido de equações descrevendo o equilíbrio termodinâmico.

10.2.1 Restrição Linear no Espaço Composicional

No capítulo anterior foram definidos parâmetros de redução, Seção 10.1.1.

Quando apenas r parâmetros de redução, q_1, \dots, q_r , com $r < N$, forem diferentes de zero (ou equivalentemente $q_{r+1} = q_{r+2} = \dots = q_N = 0$), isto é, quando as possibilidades da mistura estiverem reduzidas a uma espaço linear de dimensão r , pode-se aplicar o teorema de redução para obter-se um sistema reduzido de equilíbrio termodinâmico envolvendo, na descrição da partição mássica da mistura em suas substâncias e fases, apenas r parâmetros de redução. Mesmo quando as restantes entradas do vetor \mathbf{q} , q_{r+1}, \dots, q_N , não forem zero, mas forem suficientemente pequenos, pode-se considerá-los nulos e utilizar ainda essa redução como uma aproximação do problema físico real.

Da Seção 10.1.1, tem-se que $\mathbf{q} = M^t \mathbf{z}$, com M uma matriz inversível, originando então uma transformação linear

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &: \mathbb{R}^N \longrightarrow \mathbb{R}^N \\ \mathbf{z} &\mapsto \mathbf{q}(\mathbf{z}) = (q_1(\mathbf{z}), \dots, q_N(\mathbf{z}))^t = M^t \mathbf{z}. \end{aligned} \quad (10.2.21)$$

Seja $\pi: \mathbb{R}^N \longrightarrow \mathbb{R}^{N-r}$ a projeção nas $N - r$ últimas componentes de \mathbb{R}^N , isto é,

$$\pi(y_1, \dots, y_N)^t = (y_{r+1}, \dots, y_N)^t.$$

Assim,

$$\begin{aligned} \pi \circ \mathbf{q} &: \mathbb{R}^N \longrightarrow \mathbb{R}^{N-r} \\ \mathbf{z} &\mapsto \pi \circ \mathbf{q}(\mathbf{z}) = (q_{r+1}(\mathbf{z}), \dots, q_N(\mathbf{z}))^t. \end{aligned}$$

A hipótese que permite a redução de dimensionalidade é que as composições estejam restritas ao subespaço do espaço composicional, *espaço composicional reduzido*, definido por

$$R = \{ \mathbf{z} \in \mathbb{R}^N \mid q_{r+1}(\mathbf{z}) = 0, q_{r+2}(\mathbf{z}) = 0, \dots, q_N(\mathbf{z}) = 0 \}.$$

Este espaço é o núcleo da transformação linear $\pi \circ \mathbf{q}$, $N(\pi \circ \mathbf{q}) = R$. Pelo teorema do núcleo e da imagem

$$N = \dim N(\pi \circ \mathbf{q}) + \dim \text{Im}(\pi \circ \mathbf{q}),$$

onde $\text{Im}(\pi \circ \mathbf{q})$ denota a imagem de $\pi \circ \mathbf{q}$ e \dim representa a dimensão do subespaço. Como \mathbf{q} é inversível, e a imagem de π é \mathbb{R}^{N-r} , então $(\pi \circ \mathbf{q})$ é sobrejetora, logo $\dim \text{Im}(\pi \circ \mathbf{q}) = N - r$. Conclui-se então que o espaço composicional reduzido, R , tem dimensão r .

Repetindo, ao assumir que os $N - r$ últimos parâmetros de redução são nulos (ou aproximadamente nulos), as composições viáveis ficam restritas a um subespaço de dimensão r .

Desta forma, quer-se considerar apenas $r < N$ parâmetros de redução. Por simplicidade, denota-se ainda por M a matriz $N \times r$ constituída pelas r primeiras colunas da matriz M original. Utiliza-se ainda \mathbf{q} para representar o vetor de parâmetros de redução, mas agora com apenas $r < N$ componentes.

Pelo convencionado ainda se pode escrever

$$\mathbf{q} = M^t \mathbf{z}, \quad (10.2.22)$$

mas agora não é viável escrever $\mathbf{z} = (M^t)^{-1} \mathbf{q}$ uma vez que sendo M^t uma matriz $r \times N$, com $r < N$, ela não é inversível.

Após a redução do sistema de equilíbrio termodinâmico e tendo este sido resolvido, a obtenção da composição da mistura é obtida utilizando-se a pseudo-inversa de Moore-Penrose da matriz M^t .

Considera-se a decomposição SVD (*singular value decomposition*) da matriz M^t ,

$$M^t = U \Lambda V^t,$$

onde U é uma matriz ortogonal $r \times r$, V é uma matriz ortogonal $N \times N$ e Λ é uma matriz retangular $r \times N$, diagonal, cujas entradas na diagonal principal, λ_i com $i = 1, \dots, r$, são todas positivas (uma vez que a matriz M^t , $N \times N$, original tem posto máximo). Então a pseudo-inversa de Moore-Penrose de M^t , denotada por $(M^t)^+$ é dada por

$$(M^t)^+ = V \Lambda^+ U^t,$$

onde Λ^+ denota a matriz retangular $N \times r$, diagonal, cujas entradas na diagonal principal são $1/\lambda_i$ com $i = 1, \dots, r$.

Assim, recupera-se a composição calculando-se

$$\mathbf{z} = (M^t)^+ \mathbf{q}.$$

10.2.2 Coeficientes Generalizados de Distribuição

Nesta seção, o teorema de redução é aplicado ao problema físico original com o objetivo de obter um sistema de equilíbrio de fases reduzido.

Inicialmente, para reescrever o sistema 10.1.18 utilizando os parâmetros de redução nas variáveis alternativas, define-se os coeficientes generalizados de distribuição.

De forma análoga aos coeficientes de distribuição, equação 4.1.1, define-se os coeficientes generalizados de distribuição, que relacionam os parâmetros de redução nas fases líquida e vapor, por

$$\kappa_k = \frac{q_k^V}{q_k^L}, \quad k = 1, \dots, r, \quad (10.2.23)$$

adotando-se, por conveniência, $\kappa_0 = 1$. Denota-se ainda $\boldsymbol{\kappa} = (\kappa_0, \kappa_1, \dots, \kappa_r)^t$.

Segue-se, então:

Proposição 10.3. Os parâmetros de redução nas fases líquida, q_k^L , e vapor, q_k^V , com $k = 1, \dots, r$, são dados em função de \mathbf{q}^F , $\boldsymbol{\kappa}$ e ϕ^L por

$$q_k^L = \frac{q_k^F}{\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k}, \quad (10.2.24a)$$

e

$$q_k^V = \frac{q_k^F \kappa_k}{\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k}, \quad (10.2.24b)$$

com $k = 1, \dots, r$.

Demonstração: Dividindo a equação 10.1.7 por n e lembrando que, por definição, $\phi^L = n^L/n$ e $\phi^V = n^V/n = 1 - \phi^L$, tem-se

$$\phi^L q_k^L + (1 - \phi^L) q_k^V = q_k^F.$$

Pela definição (10.2.23), tem-se

$$q_k^L (\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k) = q_k^F.$$

Finalmente, resolvendo para q_k^L e, em seguida, usando novamente a equação 10.2.23 obtém-se

$$q_k^L = \frac{q_k^F}{\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k},$$

$$q_k^V = \frac{q_k^F \kappa_k}{\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k},$$

com $k = 1, \dots, r$. ■

Utilizando a equação 10.1.4b, pode-se ainda reescrever κ_k , com $k = 1, \dots, r$, como:

Proposição 10.4. Os coeficientes generalizados de distribuição podem ser escritos diretamente em função da composição global, \mathbf{z} , dos coeficientes de distribuição, β , e da fração molar total da fase líquida, ϕ^L , por

$$\kappa_k = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}}, \quad \text{com } k = 0, \dots, r. \quad (10.2.25)$$

Demonstração: Da equação 10.1.4b e utilizando as equações que definem a composição das fases em função de \mathbf{z} , β , ϕ^L e n , equação 4.1.2a, obtém-se

$$q_k^L = \sum_{i=1}^N m_{ik} x_i = \sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}, \quad (10.2.26a)$$

e

$$q_k^V = \sum_{i=1}^N m_{ik} y_i = \sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}. \quad (10.2.26b)$$

Finalmente, pela definição de κ_k , da equação 10.2.23, obtém-se

$$\kappa_k = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i}}, \quad \text{com } k = 0, \dots, r.$$

O caso $k = 0$, $\kappa_0 = 1$, e a igualdade com o quociente resulta das restrições das composições nas variáveis alternativas e da definição de $m_{i0} = 0$, equações 4.3.7c e 4.3.7d. ■

10.2.3 Sistema Termodinâmico Reduzido

Da equação 10.2.25, que essencialmente é proveniente da conservação da massa, tem-se que

$$\kappa_k \sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i} - \sum_{i=1}^N \frac{\beta_i m_{ik} z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i} = 0,$$

donde,

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} (\kappa_k - \beta_i) z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i} = 0, \quad \text{com } k = 0, \dots, r.$$

Isto é um conjunto de $r + 1$ equações. As incógnitas são $P, T, \mathbf{z}, \phi^L, \boldsymbol{\kappa}$, totalizando $N + r + 3$. A incógnita T está presente no sistema de equações por meio da dependência dos parâmetros m_{ik} na temperatura, conforme dito ao final da Seção 10.1.1. A pressão P também é incógnita pela dependência de β em P .

A justificativa para não incluir β entre as incógnitas se deve ao fato que β é função de $\mathbf{q}^L, \mathbf{q}^V, P$ e T ,

$$\beta_i = \beta_i(\mathbf{q}^L, \mathbf{q}^V, P, T),$$

como observado após a proposição 10.2. O resultado desta proposição pode ser interpretado como uma parametrização das equações de equilíbrio termodinâmico. Esta mesma conclusão pode ser obtida da equação 10.1.20. Por outro lado, isso introduziria \mathbf{q}^L e \mathbf{q}^V como incógnitas. Porém, \mathbf{q}^L e \mathbf{q}^V são funções de \mathbf{q}^F, ϕ^L e $\boldsymbol{\kappa}$,

$$\mathbf{q}^L = \mathbf{q}^L(\mathbf{q}^F, \phi^L, \boldsymbol{\kappa}), \quad \mathbf{q}^V = \mathbf{q}^V(\mathbf{q}^F, \phi^L, \boldsymbol{\kappa}),$$

como mostrado na proposição 10.3. Mas, como \mathbf{q}^F é função de \mathbf{z} e T , equação 10.2.22, então, conclui-se que \mathbf{q}^L e \mathbf{q}^V são funções de \mathbf{z}, ϕ^L e $\boldsymbol{\kappa}$, e também que β é função de \mathbf{z}, P, T, ϕ^L e $\boldsymbol{\kappa}$,

$$\beta = \beta(P, T, \mathbf{z}, \phi^L, \boldsymbol{\kappa}). \quad (10.2.27)$$

Além disso, pela equação 10.1.20, $\beta_i = \varphi_i(x_i, Z^L, P, T) / \varphi_i(y_i, Z^V, P, T)$.

Em resumo, o sistema termodinâmico reduzido é o sistema de $r + 1$ equações a $N + r + 3$ incógnitas ($P, T, \phi^L, \mathbf{z}, \boldsymbol{\kappa}$),

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_{ik} (\kappa_k - \beta_i) z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L) \beta_i} = 0, \quad \text{com } k = 0, \dots, r, \quad (10.2.28)$$

onde,

$$\mathbf{q}^F = M^t \mathbf{z}, \quad (10.2.29a)$$

$$\mathbf{q}_k^L = \frac{q_k^F}{\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k}, \quad \text{com } k = 1, \dots, r, \quad (10.2.29b)$$

$$\mathbf{q}_k^V = \frac{q_k^F \kappa_k}{\phi^L + (1 - \phi^L) \kappa_k}, \quad \text{com } k = 1, \dots, r, \quad (10.2.29c)$$

$$\mathbf{x} = (M^t)^+ \mathbf{q}^L, \quad \mathbf{y} = (M^t)^+ \mathbf{q}^V, \quad (10.2.29d)$$

$$Z^L = Z^L(\mathbf{x}, P, T), \quad Z^V = Z^V(\mathbf{x}, P, T), \quad (10.2.29e)$$

$$\beta_i = \frac{\varphi_i(x_i, Z^L, P, T)}{\varphi_i(y_i, Z^V, P, T)}. \quad (10.2.29f)$$

10.2.4 Sistema Não Linear para a Pedução de Problemas de Equilíbrio Termodinâmico

Semelhante ao que foi feito nos capítulos 5 e 6, pode-se introduzir uma função

$$F_k(\mathbf{z}, \boldsymbol{\kappa}, \phi^L, P, T) = \sum_{i=1}^N \frac{m_{ik}(\kappa_k - \beta_i)z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i}, \quad \text{com } k = 0, \dots, r,$$

e assim, resolver um problema de equilíbrio termodinâmico é obter os zeros da função $\mathbf{F} = (F_0, \dots, F_r)^t$, sujeitos às restrições equação 10.2.29.

A tabela 10.1 mostra os possíveis problemas a serem considerados para a solução do sistema 10.2.28.

Tabela 10.1: Possibilidades para o cálculo dos problemas de bolha, orvalho e flash.

problema	processo	dados	vars.	eqs.	n ^o eqs.
orvalho (\mathbf{z} satisfaz 10.2.29a)	isobárico	$\mathbf{z}, \phi^L = 0, P$	$\boldsymbol{\kappa}, T$	10.2.28, sujeita às restrições 10.2.29	$r + 1$
	isotérmico	$\mathbf{z}, \phi^L = 0, T$	$\boldsymbol{\kappa}, P$		
bolha (\mathbf{z} satisfaz 10.2.29a)	isobárico	$\mathbf{z}, \phi^L = 1, P$	$\boldsymbol{\kappa}, T$	10.2.28, sujeita às restrições 10.2.29	$r + 1$
	isotérmico	$\mathbf{z}, \phi^L = 1, T$	$\boldsymbol{\kappa}, P$		
flash (\mathbf{z} satisfaz 10.2.29a)	isobárico + isotérmico	\mathbf{z}, P, T	$\boldsymbol{\kappa}, \phi^L$	10.2.28, sujeita às restrições 10.2.29	$r + 1$

No caso do problema de ponto de orvalho isobárico, tem-se que $\phi^L = 0$, donde as equações 10.2.28 e as restrições 10.2.29 são especificadas como:

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_{ik}(\kappa_k - \beta_i)z_i}{\phi^L + (1 - \phi^L)\beta_i} = 0, \quad \text{com } k = 0, \dots, r,$$

$$\mathbf{q}^F = M^t \mathbf{z}, \quad q_k^L = \frac{q_k^F}{\kappa_k}, \quad q_k^V = q_k^F, \quad (10.2.30a)$$

$$\mathbf{x} = (M^t)^+ \mathbf{q}^L, \quad \mathbf{x} = (M^t)^+ \mathbf{q}^L, \quad (10.2.30b)$$

$$Z^L = Z^L(\mathbf{x}, P, T), \quad Z^V = Z^V(\mathbf{x}, P, T), \quad (10.2.30c)$$

$$\beta_i = \frac{\varphi_i(x_i, Z^L, P, T)}{\varphi_i(y_i, Z^V, P, T)}. \quad (10.2.30d)$$

Assim, para obter as composições \mathbf{x} e \mathbf{y} , basta usar a equação 10.2.30. Análogamente, pode-se resolver completamente os outros problemas.

10.2.5 Escolha dos Parâmetros de Redução

Na Seção 10.2.1, equação 10.2.22, utilizou-se apenas r colunas da matriz $M = (\sqrt{\mathbf{a}}\mathbf{1}^t) \circ V$ definida no Capítulo 10, equação 10.1.5.

As r colunas são escolhidas especificando as r colunas da matriz V . Por outro lado, as colunas da matriz V formam uma base de \mathbb{R}^N , e são escolhidas a partir da matriz de interação binária, C , conforme explicitado no Capítulo 6, equação 8.3.4. Desta forma, as r primeiras colunas são utilizadas na definição da matriz C^* que aproxima C na norma de Frobenius.

Este método de redução resulta da decomposição espectral da matriz de interação binária, o que garante a melhor aproximação dessa matriz utilizando-se a norma de Frobenius. Por este motivo, esta redução de dimensionalidade é denotada *redução espectral*.

10.2.6 Redução dos Parâmetros de Energia e dos Coeficientes de Fugacidade

Recorda-se, da equação 2.4.16, que o parâmetro de energia da mistura, a_m , escreve-se

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}) z_i z_j = \mathbf{z}^t (\bar{A} \circ C) \mathbf{z}, \quad (10.2.31)$$

onde $(\bar{A})_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$ e C é a matriz de interação binária, equação 2.4.18.

Seja $C^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t$, a aproximação de $C = \sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t$, considerando apenas os r maiores autovalores \mathbf{v}_j que, conforme discussão no capítulo anterior, é a melhor aproximação de C na norma de Frobenius. Substituindo-se C por C^* em (10.2.31) obtém-se uma aproximação de a_m ,

$$\begin{aligned} a_m(\mathbf{q}) &\approx \mathbf{z}^t (\bar{A} \circ C^*) \mathbf{z} \approx \mathbf{z}^t (\sqrt{\mathbf{a}} \sqrt{\mathbf{a}}^t) \circ C^* \mathbf{z} \\ &\approx \mathbf{z}^t \left((\sqrt{\mathbf{a}} \sqrt{\mathbf{a}}^t) \circ \left(\sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k^t \right) \right) \mathbf{z}, \end{aligned}$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} a_m(\mathbf{q}) &\approx \sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{z}^t \left((\sqrt{\mathbf{a}} \sqrt{\mathbf{a}}^t) \circ (\mathbf{v}_k \mathbf{v}_k^t) \right) \mathbf{z} \quad (\text{pelas propriedades do produto}) \\ &\approx \sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{z}^t \left((\sqrt{\mathbf{a}} \circ \mathbf{v}_k) (\sqrt{\mathbf{a}} \circ \mathbf{v}_k)^t \right) \mathbf{z} \quad (\text{pelo item 6 da Proposição 6.1}) \\ &\approx \sum_{k=1}^r \lambda_k (q_k)^2 \quad (\text{pela equação 10.1.4b } q_k = (\sqrt{\mathbf{a}} \circ \mathbf{v}_k)^t \mathbf{z} = \mathbf{M}_k^t \mathbf{z}), \end{aligned}$$

onde \mathbf{M}_k denota a k -ésima coluna da matriz M e pode-se ainda escrever

$$\mathbf{M} = (\mathbf{M}_1, \dots, \mathbf{M}_N) = (\sqrt{\mathbf{a}} \circ \mathbf{v}_1, \dots, \sqrt{\mathbf{a}} \circ \mathbf{v}_N), \quad (10.2.32)$$

Assim, ao se reduzir o número de autovetores \mathbf{v}_j e o número de autovalores correspondentes, respectivamente, tem-se a redução dos parâmetros \mathbf{q}_k , com $k = 1, \dots, r$. É neste momento que ocorre efetivamente a redução da dimensão do

problema, uma vez que o parâmetro de energia a_m e ψ_i dependem do parâmetro de redução \mathbf{q} .

Das equações 3.4.14 e 2.4.16, $\psi_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} z_j$, ou

$$\Psi = A\mathbf{z} = (\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t \circ C)\mathbf{z}. \quad (10.2.33)$$

Então ψ_i também pode ser aproximado usando a aproximação de C por C^* ,

$$\Psi \approx (\sqrt{\mathbf{a}}\sqrt{\mathbf{a}}^t \circ C^*)\mathbf{z} \approx \sum_{k=1}^r \lambda_k (\sqrt{\mathbf{a}} \circ \mathbf{v}_k) (\sqrt{\mathbf{a}} \circ \mathbf{v}_k)^t \mathbf{z} \approx \sum_{k=1}^r \lambda_k \mathbf{M}_k q_k, \quad (10.2.34)$$

onde Ψ é função dos parâmetros de reduzidos \mathbf{q} , $\Psi = \Psi(\mathbf{q})$.

Assim, em função de \mathbf{q} pode-se calcular os valores de a_m e ψ_i na forma reduzida

$$a_m(\mathbf{q}) = \sum_{k=1}^r \lambda_k q_k^2; \quad \psi_i(\mathbf{q}) = \sum_{k=1}^r \lambda_k m_{ki} q_k; \quad \text{com } i = 1, \dots, N. \quad (10.2.35)$$

10.2.7 Equações Reduzidas para o Cálculo de Pontos de Orvalho

Das equações (2.4.19) e (10.2.35), pode-se observar que A depende de \mathbf{q} , P e T , $A = A(\mathbf{q}, P, T)$. Também, da equação (2.4.19), B depende de b_m , P e T , $B = B(b_m, P, T)$. Como A e B são coeficientes da equação de estado cúbica, equação (2.4.20), conclui-se que as raízes da equação cúbica dependem de \mathbf{q} , b_m , P e T , $Z = Z(\mathbf{q}, b_m, P, T)$. Também B_i , equação (2.2.3c), depende de P e T .

Portanto, como os coeficientes de fugacidade dependem de a_m , A , B , B_i , ψ_i , e \mathbf{z} (veja tabela 10.2), conclui-se que

Tabela 10.2: Esquema de dependência: $\alpha \leftarrow (a, b, c)$ β significa que a variável α depende da variável β que é justificado pelas equações (a, b, c) ou linhas (a, b, c) desta tabela.

linha	equações	linhas	linhas	linhas
1	$\varphi_i \leftarrow \text{eq. (3.4.13)}$	$a_m, A, B,$ B_i, ψ_i, Z	$\leftarrow (2, 5, 6)$	$a_m, b_m, A,$ B, \mathbf{z}, P, T
2	$Z \leftarrow \text{eq. (2.4.20)}$	A, B	$\leftarrow (3, 4)$	a_m, b_m, P, T
3	$A \leftarrow \text{eq. (2.4.19)}$	a_m, P, T	$\leftarrow (7)$	\mathbf{z}, P, T
4	$B \leftarrow \text{eq. (2.4.19)}$	b_m, P, T	$\leftarrow (8)$	\mathbf{z}, P, T
5	$B_i \leftarrow \text{eq. (2.2.3c)}$	P, T		
6	$\psi_i \leftarrow \text{eqs. (3.4.14, 2.4.16b, 2.4.16c)}$	\mathbf{z}, T		
7	$a_m \leftarrow \text{eqs. (2.4.16a, 2.4.16c)}$	\mathbf{z}, T		
8	$b_m \leftarrow \text{eqs. (2.4.16a, 2.4.16c)}$	\mathbf{z}		

$$\varphi_i = \varphi_i(\mathbf{q}, b_m, P, T), \quad (10.2.36)$$

e o coeficiente de fugacidade na forma reduzida é dado por (equação (3.4.13))

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i(\mathbf{q}, b_m, P, T) &= \frac{B_i(P, T)}{B(b_m, P, T)} (Z(\mathbf{q}, b_m, P, T) - 1) - \ln(Z(\mathbf{q}, b_m, P, T) - B(b_m, P, T)) \\ &+ \frac{A(\mathbf{q}, P, T)}{2.282B(b_m, P, T)} \left(\frac{B_i(P, T)}{B(b_m, P, T)} - 2 \frac{\psi_i(\mathbf{q})}{a_m(\mathbf{q})} \right) \ln \left(\frac{Z(\mathbf{q}, b_m, P, T) + 2.414B(b_m, P, T)}{Z(\mathbf{q}, b_m, P, T) - 0.414B(b_m, P, T)} \right) \end{aligned} \quad (10.2.37)$$

Assumindo-se o cálculo de pontos de orvalho, onde a composição da fase vapor é conhecida e deseja-se determinar a composição da fase líquida, escreve-se a fugacidade para a fase líquida como função dos parâmetros redução \mathbf{q}^L , b_m^L , P e T . Da equação (3.4.12) e da explicação anterior para o caso reduzido, $x_i = x_i(\mathbf{q}^L, \mathbf{y}, b_m^L, P, T)$, tem-se

$$x_i = \frac{\varphi_i^V(y_i, P, T)y_i}{\varphi_i^L(\mathbf{q}^L, b_m^L, P, T)}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (10.2.38)$$

Multiplicando essa equação por m_{ik} , somando-se todos os componentes, e usando a equação 10.1.4b, tem-se

$$q_k^L = \sum_{i=1}^N m_{ik}x_i = \sum_{i=1}^N \frac{m_{ik}\varphi_i^V(y_i, P, T)y_i}{\varphi_i^L(\mathbf{q}^L, b_m^L, P, T)}, \quad k = 1, \dots, r. \quad (10.2.39)$$

De forma análoga, para o cálculo de pontos de bolha, utilizando a equação (3.4.12), a equação (10.2.38) seria modificada para

$$y_i = \frac{\varphi_i^L(x_i, P, T)x_i}{\varphi_i^V(\mathbf{q}^V, b_m^V, P, T)}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (10.2.40)$$

onde \mathbf{q}^V são as variáveis reduzidas da fase vapor e b_m^V é o covolume da fase vapor.

Para um cálculo do ponto de orvalho sob uma temperatura especificada T , temos um sistema de equações $r + 2$ para $r + 2$ incógnitas, \mathbf{q}^L , b_m e P

$$\begin{cases} q_k^L = \sum_{i=1}^N m_{ik}x_i, & k = 1, \dots, r \\ \sum_{i=1}^N x_i = 1, \\ b_m^L = \sum_{i=1}^N b_i x_i, \end{cases} \quad (10.2.41)$$

onde x_i é como na equação (10.2.38) e \mathbf{y} e T são conhecidos.

De forma mais geral, com a finalidade de propor um algoritmo para a determinação da composição dos pontos de orvalho (como é feito no Capítulo 11, define-se a função com valor vetorial $\mathbf{G} = (G_1, \dots, G_{r+2})^t$, com entradas

$$\begin{cases} G_k(\mathbf{q}^L, \mathbf{y}, b_m^L, P, T) = q_k^L - (\sum_{i=1}^N m_{ik}x_i), & k = 1, \dots, r, \\ G_{r+1}(\mathbf{q}^L, \mathbf{y}, b_m^L, P, T) = (\sum_{i=1}^N x_i) - 1, \\ G_{r+2}(\mathbf{q}^L, \mathbf{y}, b_m^L, P, T) = b_m^L - \sum_{i=1}^N b_{ci}x_i. \end{cases} \quad (10.2.42)$$

Pode-se reescrever a equação. (2.4.20) como

$$G_k(\mathbf{q}^L, \mathbf{y}, b_m^L, P, T) = 0, \quad \text{for } k = 1, \dots, r + 2, \quad (10.2.43)$$

ou na forma vetorial

$$\mathbf{G}(\mathbf{q}^L, \mathbf{y}, b_m^L, P, T) = \mathbf{0}. \quad (10.2.44)$$

Para o cálculo de ponto de orvalho, com $\mathbf{y} = \mathbf{y}^*$ e $T = T^*$ conhecidos, define-se a função \mathbf{F} , dada por

$$\mathbf{F}(\mathbf{q}^L, b_m^L, P) = \mathbf{G}(\mathbf{q}^L, \mathbf{y}^*, b_m^L, P, T^*), \quad (10.2.45)$$

substituindo-se na função \mathbf{G} , \mathbf{y} e P .

Finalmente, o sistema para resolver o problema de ponto de orvalho, com $r + 2$ equações e $r + 2$ variáveis, \mathbf{q}^L , b_m^L e P , é dado na forma compacta por

$$\mathbf{F}(\mathbf{q}^L, b_m^L, P) = \mathbf{0}. \quad (10.2.46)$$

Para o ponto de orvalho onde $\mathbf{y} = \mathbf{y}^*$ e $P = P^*$ são conhecidos, define-se \mathbf{F} por $\mathbf{F}(\mathbf{q}^L, b_m^L, T) = \mathbf{G}(\mathbf{q}^L, \mathbf{y}^*, P^*, T)$, e o sistema a ser resolvido é $\mathbf{F}(\mathbf{q}^L, b_m^L, T) = \mathbf{0}$.

A equação (10.2.46) é um sistema de equações algébricas não lineares que pode ser resolvido, por exemplo, pelo método multivariado de Newton-Raphson como será visto na próxima subsecção.

10.2.8 Processo Iterativo

Para resolver o sistema reduzido de equações algébricas não lineares, equação (10.2.46), é necessário encontrar as raízes de \mathbf{F} definidas pela equação (10.2.45). Para isso pode-se adaptar métodos iterativos como steepest descent, simulated annealing, differential evolution, entre outros. Aqui usamos o método de Newton-Raphson multivariável (NRM) descrito a seguir.

Para obter a função de iteração do NRM, basta usar a expressão de Taylor,

$$\mathbf{F}(\mathbf{S}) = \mathbf{F}(\mathbf{S}^l) + J(\mathbf{S}^l)(\mathbf{S} - \mathbf{S}^l) + \mathbf{E} = \text{aproximação linear} + \text{erro}, \quad (10.2.47)$$

onde $\mathbf{S} = (\mathbf{q}^L, b_m, P)$, \mathbf{S}^l é o vetor aproximado da l -ésima iteração, $J(\mathbf{S})$ é a matriz Jacobiana de $\mathbf{F}(\mathbf{S})$, com entradas

$$[J(\mathbf{S})]_{ij} = \left[\frac{\partial F_i(\mathbf{S})}{\partial x_j} \right], \text{ with } i, j = 1, \dots, r + 2, \quad (10.2.48)$$

e \mathbf{E} é um vetor que representa o erro da aproximação linear.

Para estabelecer o método iterativo, a aproximação da solução da equação na iteração $l + 1$ dada por \mathbf{S}^{l+1} é definida pelo vetor que cancela a parte linear da equação 10.2.47, ou seja, o vetor \mathbf{S}^{l+1} tal que

$$\mathbf{F}(\mathbf{S}^l) + J(\mathbf{S}^l)(\mathbf{S}^{l+1} - \mathbf{S}^l) = \mathbf{0}. \quad (10.2.49)$$

Pre-multiplicando a equação (10.2.49) pela inversa na matriz Jacobiana, tem-se

$$\mathbf{S}^{l+1} = \mathbf{S}^l - J^{-1}(\mathbf{S}^l)\mathbf{F}(\mathbf{S}^l). \quad (10.2.50)$$

Como a inversão de matrizes é uma operação cara, pode-se trabalhar com a equação (10.2.49) encontrando a aproximação da iteração $l + 1$ resolvendo-se um sistema linear para calcular $\Delta\mathbf{S}^l = \mathbf{S}^{l+1} - \mathbf{S}^l$

$$J(\mathbf{S}^l)\Delta\mathbf{S}^l = -\mathbf{F}(\mathbf{S}^l). \quad (10.2.51)$$

Desta forma, a nova estimativa será

$$\mathbf{S}^{l+1} = \mathbf{S}^l + \Delta \mathbf{S}^l. \quad (10.2.52)$$

Às vezes é conveniente inserir um parâmetro de passo, η , e redefinir a nova estimativa por

$$\mathbf{S}^{l+1} = \mathbf{S}^l + \eta^l \Delta \mathbf{S}^l. \quad (10.2.53)$$

Quando o parâmetro é um, $\eta^l = 1$, obtém-se a equação (10.2.52). Assim, dada uma estimativa inicial $\mathbf{S}^0 = ((\mathbf{q}^L)^0, b_m^0, P^0)$ como solução da equação (10.2.46), pode-se encontrar uma nova solução para esta equação usando a equação 10.2.51 para calcular $\Delta \mathbf{S}^l$, e a equação 10.2.52 (ou equação 10.2.53) para calcular \mathbf{S}^{l+1} . Na próxima subsecção é feita uma descrição detalhada de como calcular uma estimativa inicial para \mathbf{S}^0 .

Dado $\bar{\varepsilon}$, o critério de parada é $\|\Delta \mathbf{S}^l\| < \bar{\varepsilon}$.

10.2.9 Estimativas Iniciais para Resolver o Sistema Reduzido de Equações de Equilíbrio

Embora com o cálculo dos autovetores de C^* associados aos autovalores não nulos, \mathbf{v}_k , os vetores \mathbf{M}_k (equação 10.2.32) sejam agora conhecidos, as composições x_i para a fase líquida não o são. Assim, para calcular o vetor de parâmetros de redução \mathbf{q}^L utiliza-se um método iterativo a partir de uma estimativa inicial.

Tomando-se o conjunto dos vetores \mathbf{M}_k , com $k = 1, \dots, r$, a estimativa inicial para o parâmetro de redução \mathbf{q}^L é calculado pela média entre o vetor mínimo e o vetor máximo obtidos desse conjunto de vetores, ou seja,

$$(q_k^L)^m = \min_{i=1, \dots, N} m_{ik} \quad \text{and} \quad (q_k^L)^M = \max_{i=1, \dots, N} m_{ik}.$$

com $(q_k^L)^m \leq (q_k^L) \leq (q_k^L)^M$.

Então, a estimativa é dada pela média

$$(q_k^L)^0 = \frac{(q_k^L)^m + (q_k^L)^M}{2}. \quad (10.2.54)$$

Para a estimativa inicial de $(b_m^L)^0$, basta utilizar a composição global conhecida, \mathbf{y}^* , e b_{c_i} (equação 2.4.16c), obtendo-se a estimativa inicial $(b_m^L)^0 = \sum_{j=1}^N b_{c_j} y_j^*$.

10.3 Exercícios

- No capítulo, definem-se parâmetros de redução como combinações lineares de composições.
 - Explique o que significa “conservar” esses parâmetros entre fase líquida e fase vapor.
 - Mostre simbolicamente como essa conservação impõe relações entre x e y .
- Explique o conceito de “coeficientes generalizados de distribuição” na formulação reduzida.
 - Mostre como eles substituem os K_i clássicos (do Capítulo 3) em um espaço de menor dimensão.

3. Descreva o sistema não linear reduzido obtido para calcular o ponto de orvalho na formulação de redução. Indique:
 - (i) quais variáveis permanecem como incógnitas;
 - (ii) quais equações de equilíbrio aparecem;
 - (iii) como se fecha o sistema.
4. O capítulo discute estratégias para escolher estimativas iniciais. Explique por que boas estimativas iniciais são cruciais em problemas de equilíbrio multifásico real (misturas pesadas, presença de pseudocomponentes, etc.).

Parte V

Algoritmos de Redução

Capítulo 11

Redução Espectral e Redução na Norma da Energia

Este capítulo apresenta-se e discute-se algoritmos de redução para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV), com foco na diminuição da dimensionalidade do problema e na consequente simplificação computacional do modelo termodinâmico.

Na primeira parte, desenvolve-se o método de redução espectral com base na minimização na norma de Frobenius. Parte-se da escolha espectral dos parâmetros de redução, obtidos a partir de uma aproximação de posto reduzido da matriz de interação binária, e mostra-se como expressar (i) os parâmetros de energia e (ii) os coeficientes de fugacidade em função desses parâmetros reduzidos. Apresenta-se o algoritmo de forma descritiva, seguido de um roteiro em etapas, e, por fim, comentam-se os principais passos, destacando critérios práticos de implementação e custo computacional.

Ainda nessa parte, discute-se como a aproximação de posto reduzido para a matriz de interações permite construir uma equação de estado efetiva de dimensão reduzida

Na segunda parte, propõe-se um método de redução na norma da energia, análogo ao procedimento baseado na norma de Frobenius, porém adaptado para que a minimização seja conduzida diretamente na métrica induzida pela energia do sistema. Fornece-se o algoritmo correspondente, enfatizando as diferenças conceituais e numéricas em relação à abordagem espectral

11.1 Descrição do Algoritmo de Redução Espectral

Nesta seção descreve-se o algoritmo de redução espectral focando-se no cálculo de pontos de bolha ou orvalho.

Com as raízes da equação 2.4.20 pode-se, a princípio, calcular os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor na equação 3.4.13. Se esses coeficientes produzirem fugacidades iguais, tem-se o equilíbrio termodinâmico.

Para obter o coeficiente de fugacidade para alguma das EDEC's mencionadas, basta utilizar as equações da tabela 3.5. Os valores da composição global da mistura z_i , da temperatura e pressão no ponto crítico T_c e P_c , da componente i , respectivamente, do fator acêntrico, ω_i , e dos coeficientes de interação binária, c_{ij} , são dados do problema e especificando a temperatura (ou pressão) e fornecendo uma estimativa inicial para a pressão (ou temperatura), pode-se então calcular todos

os parâmetros necessários para avaliar a fugacidade. Substituindo os valores dados nas equações 2.4.19 e na equação 3.4.13, pode-se obter as raízes da equação 2.4.20. Tomando-se a menor raiz e fazendo-se $Z = Z_m$ na equação 3.4.13, pode-se obter o coeficiente de fugacidade da fase líquida. De forma análoga, tomando-se a maior raiz da equação 2.4.20 e fazendo-se $Z = Z_m$ pode-se obter o coeficiente de fugacidade da fase vapor (naturalmente as composições são distintas em cada fase).

A composição global \mathbf{z} de uma mistura em análise é conhecida, mas a composição da fase líquida e a composição da fase vapor, \mathbf{x} e \mathbf{y} respectivamente, não são conhecidas a princípio. Assim, pode-se considerar a composição da fase líquida conhecida fazendo-se $\mathbf{x} = \mathbf{z}$ e calcula-se \mathbf{y} ou a composição do vapor como conhecida fazendo-se $\mathbf{y} = \mathbf{z}$ e calcula-se \mathbf{x} . Têm-se, portanto, cálculos de pontos de bolha ou de orvalho, respectivamente.

Como não se aplica o método de redução para as duas fases, então, se $\mathbf{x} = \mathbf{z}$, a composição da fase líquida é conhecida e com a menor raiz da equação 2.4.20 pode-se calcular o coeficiente de fugacidade do líquido, visto que os demais parâmetros são facilmente obtidos como já descrito anteriormente. Para a fase vapor tem-se a composição \mathbf{y} desconhecida e, então, aplica-se o método de redução para calcular o coeficiente de fugacidade do vapor.

De forma análoga, se $\mathbf{y} = \mathbf{z}$, pode-se calcular o coeficiente de fugacidade do vapor e aplicar o método de redução para calcular o coeficiente de fugacidade da fase líquida.

Escolhendo-se a composição da fase vapor como conhecida, aplica-se o método de redução para calcular o coeficiente de fugacidade da fase líquida e encontrar uma solução aproximada para o equilíbrio termodinâmico.

Segundo Nichita [11], na fase líquida, a chave para a redução é expressar os parâmetros a_m e b_m e ψ_i da equação 3.4.13 em termos de um pequeno número de produtos escalares, os parâmetros de redução, na equação 10.1.4b.

A redução é efetivamente conseguida pela decomposição espectral da matriz C^* que melhor aproxima a matriz de interação binária C , na norma de Frobenius. A dimensionalidade do problema depende somente do número de incógnitas do problema, $r + 1$ (onde r é o posto da matriz C^* e 1 é devido ao parâmetro de covolume da mistura), e é independente do número de componentes N da mistura. Reduzindo-se a dimensionalidade desta matriz, reduzem-se também a dependência dos parâmetros a_m e ψ_i , visto que estes parâmetros estão escritos em função dos elementos da matriz C e se utilizará em seu lugar a matriz C^* , representada por sua decomposição espectral. O parâmetro b_m não sofre modificação, pois não depende de C . Assim, estes parâmetros são os mesmos calculados para a fase vapor (onde não se aplica a redução).

Como a composição da fase onde se aplica a redução (neste caso a fase líquida) não é conhecida, então \mathbf{q}^L não pode ser calculado diretamente, assim como o covolume b_m da fase líquida, que depende da composição. Então, como será mostrado no algoritmo a seguir, \mathbf{q}^L e b_m são dados por uma estimativa inicial.

A seguir, será descrita, de forma algorítmica, a metodologia empregada para o cálculo de pressão de saturação (em particular, a pressão de orvalho — fase vapor) usando a técnica de redução. Para o cálculo do ponto de bolha — fase líquida — a técnica é aplicada de maneira semelhante.

Considere uma mistura de N componentes, e assuma que os valores da composição global da mistura, da temperatura e pressão no ponto crítico para componentes puros, do fator acêntrico e dos coeficientes de interação binária são dados. Seja dada ainda uma estimativa inicial para pressão e especificada a temperatura.

O algoritmo descrito a seguir é a expressão do método de redução de dimensionalidade no cálculo do equilíbrio de fases desenvolvido neste trabalho.

Um algoritmo semelhante pode ser desenvolvido se, em vez de se especificar a temperatura, especifica-se a pressão e fornece-se uma estimativa inicial para a temperatura.

11.1.1 Etapas do Algoritmo de Redução Espectral

Nesta seção apresenta-se o algoritmo de redução espectral para o cálculo de pontos de orvalho isotérmico. Para os demais casos apresentados na tabela 10.1 faz-se de maneira análoga a apresentada aqui.

Como pode-se observar a seguir, o Algoritmo 3 é dividido em três algoritmos para melhor entendimento.

ALGORITMO 3.1

- Entrada:** $\Omega_a, \Omega_b, S_0, S_1, S_2, R, \omega_i, T_{c_i}, P_{c_i}, c_{ij}$ ($i, j = 1 : N$), $T^*, \mathbf{y}^*, P^0, \varepsilon, N$;
1ª Etapa: Construir a matriz de interação binária, C com entradas $1 - c_{ij}$;
2ª Etapa: Obter r autovalores, λ_i , e os autovetores, \mathbf{v}_i , da matriz C , assumindo que os autovalores sejam ordenados de tal forma que $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_N|$ e que $|\lambda_i| \leq \varepsilon, i = r + 1, \dots, N$, onde ε é uma tolerância;
3ª Etapa: Calcular $\sqrt{\mathbf{a}}$, usando a equação 2.4.16c;
4ª Etapa: Construir as r colunas da matriz M usando a equação 10.2.32;
5ª Etapa: Calcular $(\mathbf{q}^L)^0$ usando a equação 10.2.54;
6ª Etapa: Calcular os covolumes de cada componente, b_{c_i} , dados pela equação 2.4.16c;
7ª Etapa: Calcular $(b_m^L)^0$;
8ª Etapa: Construir os vetores $\mathbf{s}^0 = ((\mathbf{q}^L)^0, (b_m^L)^0)$ e $\mathbf{S}^0 = ((\mathbf{q}^L)^0, (b_m^L)^0, P^0)$;
Output: $\mathbf{S}^0, \mathbf{s}^0, b_i (i = 1 : N), \lambda_i, \mathbf{v}_i (i = 1 : r), r$.

Cálculo detalhado de algumas etapas do Algoritmo 3.1

1ª Etapa: Para montar a matriz C , cujas entradas são dadas por $1 - c_{ij}$, basta observar os valores c_{ij} tabelados para cada mistura. Nos exemplos de misturas que serão utilizadas neste livro, observa-se que a interação dada é da primeira componente C_1 com todas as componentes da mistura, ou seja, c_{C_1-j} com $j = 1, \dots, N$. Então, a matriz C terá apenas a primeira linha e primeira coluna diferentes de zero. As demais entradas são zero por não haver interação entre as componentes. Ou seja, para uma mistura de 3 componentes C_1, C_2 e C_3 , por exemplo, tem-se

$$\begin{pmatrix} 1 - c_{11} & 1 - c_{12} & 1 - c_{13} \\ 1 - c_{21} & 0 & 0 \\ 1 - c_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

2ª Etapa: Obtém-se a decomposição espectral de C^* ,

$$C^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j \mathbf{v}_j^t,$$

com os \mathbf{v}_j , com $j = 1, \dots, r$, ortonormais, onde se assume a seguinte ordenação dos autovalores

$$|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_r| > \varepsilon. \quad (11.1.1)$$

Assim, tem-se que os elementos da matriz C são aproximados pelos correspondentes elementos da matriz C^* , *i.e.*

$$(1 - c_{ij}) \approx \sum_{k=1}^r \lambda_k v_{ik} v_{jk}; \text{ com } i, j = 1, \dots, N.$$

Pela equação 2.4.16a tem-se que

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}) \approx \sqrt{a_i a_j} \sum_{k=1}^r \lambda_k v_{ik} v_{jk} = \sum_{k=1}^r \lambda_k \sqrt{a_i} v_{ik} \sqrt{a_j} v_{jk} = \sum_{k=1}^r \lambda_k m_{ik} m_{jk},$$

na qual o termo a_i é dado pela equação 2.4.16c, λ_k é o k -ésimo autovalor não nulo da matriz C^* e $m_{ik} = \sqrt{a_i} v_{ik}$, com $k = 1, \dots, r$, e $i, j = 1, \dots, N$. Define-se o vetor \mathbf{M}_k por suas entradas $\mathbf{M}_k(i) = \sqrt{a_i} \mathbf{v}_k(i)$.

O algoritmo para resolver o sistema reduzido deve calcular valores de φ_i^L e suas derivadas, em última análise, como funções de \mathbf{q}^L , b_m^L , P . Calcula-se os valores de \mathbf{S}^0 , \mathbf{s}^0 , $b_i(i = 1 : N)$, λ_i e $v_i(i = 1 : r)$, através do Algoritmo 3.1, que agora serão dados de entradas do Algoritmo 3.2.

ALGORITMO 3.2

Entrada: $\Omega_a, \Omega_b, S_0, S_1, S_2, R, \omega_i, T_{c_i}, P_{c_i}, b_{ci}(i = 1 : N), c_{ij}(i, j = 1 : N), N, \mathbf{y}^*, \lambda_i, \mathbf{v}_i(i = 1 : r), r, \mathbf{s}^0, \mathbf{S}^0; T^*, P^0, \varepsilon, \eta;$

1ª **Etapa:** Calcular os coeficientes de fugacidade da fase vapor, via abordagem tradicional (sem coordenadas reduzidas), apresentada no Capítulo 3;

2ª **Etapa:** Construir as r colunas da matriz M , usando a equação 10.2.32;

3ª **Etapa:** Definir $\Delta = 1/\varepsilon(1, 0, \dots, 0)$ (um vetor com norma grande);

4ª **Etapa:**

. enquanto $\|\Delta\| \geq \varepsilon$
 . **calcular** Δ satisfazendo (equação (10.2.52)) $J(\mathbf{S}^l)\Delta = -\mathbf{F}(\mathbf{S}^l);$
 . **definir** $\mathbf{S}^{l+1} = \mathbf{S}^l + \Delta;$
 . **terminar**

5ª **Etapa:** Recalcular a composição da fase líquida (equação (10.2.38));

Saída: Composição líquida, \mathbf{x} , e pressão, P .

Para calcular $\mathbf{F}(\mathbf{S}^l)$ e $J(\mathbf{S}^l)$, é necessário calcular os valores de φ_i^L e suas derivadas, em última análise, como funções de $\mathbf{S}^l = ((\mathbf{q}^L)^l, (b_m^L)^l, P^l)$. As etapas para isso são fornecidas a seguir (veja Seção 10.2.8).

Cálculo detalhado da 4ª etapa do Algoritmo 3.2

1ª **Etapa:** Calcular $a_m((\mathbf{q}^L)^l)$ e $\varphi_i((\mathbf{q}^L)^l)$ usando a equação 10.2.35;

2ª **Etapa:** Calcular A, B, B_i usando as equações 2.4.19, 2.2.3c;

3ª **Etapa:** Calcular as raízes da equação de estado de Peng Robinson, equação (2.4.20), e tomar a menor raiz, Z ;

4ª **Etapa:** Calcular a fugacidade da fase líquida, $\varphi_i((\mathbf{q}^L)^l, (b_m^L)^l, P^l, T^*)$, usando a equação 3.4.13;

5ª **Etapa:** Calcular as derivadas parciais de φ_i para $((\mathbf{q}^L)^l, (b_m^L)^l, P^l, T^*)$;

6ª **Etapa:** Calcular $\mathbf{F}(\mathbf{S}^l)$ e $J(\mathbf{S}^l)$, Seção 10.2.8.

O Algoritmo 3.3 é apresentado para calcular a curva de ponto de orvalho, no plano temperatura *versus* pressão. Isso é feito aplicando sucessivamente o Algoritmo 3.2 para calcular a pressão e a composição da fase líquida para temperaturas variadas.

ALGORITMO 3.3

Entrada: $\Omega_a, \Omega_b, S_0, S_1, S_2, R, \omega_i, T_{c_i}, P_{c_i}, c_{ij}(i, j = 1 : N), T^*, \mathbf{y}^*, P^0, \varepsilon, N, b_i(i = 1 : N), \lambda_i, \mathbf{v}_i(i = 1 : r), r, \mathbf{s}^0, \mathbf{S}^0, \bar{\varepsilon}, \eta, T_1, T_2, \Delta T, n$ (with $T_2 = T_1 + n\Delta T$);
 . **para** $j = 0 : n$
 . **chamar** Algoritmo 3.1 com $T^* = T_j = T_1 + j\Delta T$;
 . **chamar** Algoritmo 3.2;
 . **terminar**
Saída: $\lambda_i, \mathbf{v}_i(i = 1 : r), (T_j, P_j), \mathbf{x}^j (j = 0 : n)$, tempo.

11.2 Descrição do Algoritmo de Redução na Norma da Energia

No capítulo anterior foi mostrado que existe $\chi^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$ que minimiza a função G , isto é, um dos vetores que representa a matriz C^* que mais se aproxima da matriz de interação binária na norma da energia. Então,

$$C^* = \sum_{j=1}^r \mu_j^* \mathbf{w}_j^* (\mathbf{w}_j^*)^t. \quad (11.2.2)$$

Como C^* é simétrica então, uma vez determinada pela equação anterior, pode-se obter a decomposição espectral

$$C^* = \sum_{j=1}^r \lambda_j \mathbf{v}_j (\mathbf{v}_j)^t, \quad (11.2.3)$$

onde \mathbf{v}_i 's são ortonormais.

Assim as equações de equilíbrios de fases (isofugacidades) e as equações de balanço material podem ser substituídas por um conjunto equivalente de $r+1$ equações em $r+3$ variáveis. Hendriks e Van Bergen [4] ressaltam que o número de graus de liberdade do problema é mantido, ou seja, são necessárias duas especificações (tipicamente temperatura e pressão em um problema de flash). As entradas do vetor \mathbf{q} são chamados parâmetros de redução. Mais ainda, eles demonstram que, quando utilizada uma EDEC com regra de misturas VDW-1, a energia livre de Gibbs pode ser escrita conforme a equação 10.1.3, de modo que a técnica de redução pode ser aplicada.

Em qualquer método de redução tem-se como ideia encontrar uma formulação diferente do problema, com base em um diferente conjunto de variáveis independentes, cujo número de variáveis seja menor, e de preferência muito menor, do que o número de variáveis do conjunto original. Vários procedimentos de redução, aplicados em problemas diversos, têm sido propostos por [9], [5], [12] e [10]. Em termos do cálculo de equilíbrio de fases, isto consiste em substituir as variáveis tradicionais (números de moles, frações molares, coeficientes de partição) por combinações lineares das mesmas. Por conseguinte, a solução não é mais procurada no espaço composicional, mas no espaço reduzido definido pelas novas variáveis introduzidas.

Se, para o método de redução, a dimensionalidade do problema (número de variáveis independentes) é muito menor do que a dimensionalidade para métodos clássicos espera-se uma importante diminuição do esforço computacional [11].

11.2.1 Etapas do Algoritmo de Redução na Norma da Energia

Nesta abordagem, a redução é efetivamente conseguida pela decomposição espectral da matriz C^* que melhor aproxima a matriz de interação binária C , na norma da energia. A dimensionalidade do problema depende somente do número de parâmetros de redução $r + 1$ (onde r é o posto da matriz C^* e 1 é devido ao parâmetro de covolume da mistura) e é independente do número de componentes N da mistura. Reduzindo-se a dimensionalidade desta matriz, reduzem-se também a dependência dos parâmetros a_m e ψ_i , visto que estes parâmetros estão escritos em função dos elementos da matriz C e se utilizará em seu lugar a matriz C^* , representada por sua decomposição espectral. O parâmetro b_m não sofre modificação, pois não depende de C . Assim, estes parâmetros são os mesmos calculados para a fase vapor (onde não se aplica a redução).

ALGORITMO 4.1

Entrada: $\Omega_a, \Omega_b, S_0, S_1, S_2, R, \omega_i, T_{c_i}, P_{c_i}, b_{c_i}(i = 1 : N), c_{ij}(i, j = 1 : N), N, \mathbf{y}^*, \lambda_i, \mathbf{v}_i(i = 1 : r), r, \mathbf{s}^0, \mathbf{S}^0; T^*, P^0, \bar{\varepsilon}, \eta$;

1^a **Etapa:** Montar a matriz Ψ , como descrito na Seção 7.3;

2^a **Etapa:** Calcular $\sqrt{\mathbf{a}}$, como descrito mais detalhadamente a seguir segundo as considerações feitas em [2];

3^a **Etapa:** Montar a matriz J , como descrito na Seção 7.3;

4^a **Etapa:** Montar a matriz $W = \Psi \circ J$ (veja a Seção 7.3);

5^a **Etapa:** Montar a matriz de interação binária, C , de forma análoga a 1^a etapa do Algoritmo 3.1;

6^a **Etapa:** Obter $\boldsymbol{\chi}^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$ (que minimiza a função G , conforme a equação 9.1.4) pelo método da evolução diferencial, descrito na Seção 9.4;

7^a **Etapa:** Construir a matriz C^* a partir de $\boldsymbol{\chi}^*$, equação 11.2.2;

8^a **Etapa:** Diagonalizar a matriz C^* utilizando o teorema espectral, obtendo-se os autovetores de C^* , \mathbf{v}_j , associados aos r autovalores não-nulos de C^* , com $r = \text{posto}(C^*) \leq N$ (de forma análoga a 2^a etapa do Algoritmo 3.1);

8^a **Etapa:** Recalcular C^* com a equação 11.2.3;

9^a **Etapa:** Construir as r colunas da matriz M usando a equação 10.2.32;

10^a **Etapa:** Calcular o parâmetro de redução $(q^L)^0$, usando a equação 10.2.54, análogo a 5^a etapa do Algoritmo 3.1;

11^a **Etapa:** Calcular os covolumes de cada componente, b_{c_i} , são dados pela equação 2.4.16c, análogo a 6^a etapa do Algoritmo 3.1;

12^a **Etapa:** Calcular $(b_m^L)^0$, análogo a 7^a etapa do Algoritmo 3.1;

13^a **Etapa:** Construir os vetores $\mathbf{s}^0 = ((\mathbf{q}^L)^0, (b_m^L)^0)$ e $\mathbf{S}^0 = ((\mathbf{q}^L)^0, (b_m^L)^0, P^0)$;

14^a **Etapa:** Chamar o Algoritmo 3.2 (Capítulo 11);

15^a **Etapa:** Chamar o Algoritmo 3.3 (Capítulo 11);

Output: $\lambda_i, \mathbf{v}_i(i = 1 : r), (T_j, P_j), \mathbf{x}^j (j = 0 : n)$, tempo.

Cálculo detalhado de algumas etapas do Algoritmo 4.1

1^a **Etapa:** Para o cálculo das entradas Ψ foi utilizado o método de integração

de Monte Carlo, uma vez que os algoritmos usuais avaliam o integrando em uma grade regular, já o método de Monte Carlo permite escolher aleatoriamente os pontos em que o integrando é avaliado.

2ª Etapa: Para o caso isotérmico (sob temperatura constante e, portanto, sem integração), basta substituir os parâmetros da mistura utilizada para calcular os parâmetros a_i . Para o caso não isotérmico, considera-se as seguintes relações [2]

$$\sqrt{a_i} = \sqrt{\frac{\Omega_a (RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \left(1 + S_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right)^2} = \sigma_i + \tau_i \sqrt{T},$$

onde $\sigma_i = \sqrt{\frac{\Omega_a}{P_{c_i}} RT_{c_i} (1 + S_i)}$ e $\tau_i = -\sqrt{\frac{\Omega_a T_{c_i}}{P_{c_i}}} R S_i$ não dependem da temperatura.

3ª Etapa: A integral de $\sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{a_k} \sqrt{a_l}$, com $i, j, k, l = 1 \dots N$, é dada por

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int_{T_1}^{T_2} \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{a_k} \sqrt{a_l} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\prod_{r=(i,j,k,l)} (\sigma_r + \tau_r \sqrt{T}) \right) dT \\ &= \sum_{r=0}^4 \frac{2\rho_r}{2+r} (T_2^{(2+r)/2} - T_1^{(2+r)/2}), \end{aligned}$$

onde

$$\rho_0 = \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l$$

$$\rho_1 = \tau_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l + \sigma_i \tau_j \sigma_k \sigma_l + \sigma_i \sigma_j \tau_k \sigma_l + \sigma_i \sigma_j \sigma_k \tau_l$$

$$\rho_2 = \tau_i \tau_j \sigma_k \sigma_l + \tau_i \sigma_j \tau_k \sigma_l + \tau_i \sigma_j \sigma_k \tau_l + \sigma_i \tau_j \tau_k \sigma_l + \sigma_i \tau_j \sigma_k \tau_l + \sigma_i \sigma_j \tau_k \tau_l$$

$$\rho_3 = \sigma_i \tau_j \tau_k \tau_l + \tau_i \sigma_j \tau_k \tau_l + \tau_i \tau_j \sigma_k \tau_l + \tau_i \tau_j \tau_k \sigma_l$$

$$\rho_4 = \tau_i \tau_j \tau_k \tau_l.$$

6ª Etapa: Para uma mistura de N componentes e C a matriz de interação binária, obtém-se $\chi^* = (\mu_1^*, \dots, \mu_r^*, \mathbf{w}_1^*, \dots, \mathbf{w}_r^*)$ tal que

$$\chi^* \text{ minimiza } G(\chi^*) = \epsilon(C^*),$$

(conforme descrito na Seção 9.4) através do método da evolução diferencial. A estrutura da função ϵ é dada pelas equações 7.3.16 e 7.3.17, para processos isotérmicos e não-isotérmicos, respectivamente.

Ao obter-se o vetor de menor custo e de acordo com o posto r da matriz de redução C^* , tomam-se as r primeiras entradas como os autovalores e as demais entradas como os r vetores correspondentes de dimensão $N \times 1$.

14ª Etapa: Nesta etapa utiliza-se o Algoritmo 3.2 exatamente como foi utilizado para o método de redução pela norma de Frobenius, no Capítulo 11, seguindo as etapas de maneira análoga;

15ª Etapa: Nesta etapa utiliza-se o Algoritmo 3.3 exatamente como foi utilizado para o método de redução pela norma de Frobenius, no Capítulo 11, seguindo as etapas de maneira análoga.

11.3 Exercícios

1. No método de redução espectral escolhem-se vetores associados aos maiores autovalores (ou maiores valores singulares) de uma certa matriz.

- (a) Explique por que isso captura a “direção dominante” de variação na matriz de interação binária.
 - (b) Em que sentido isso é análogo a uma Análise de Componentes Principais (PCA)?
2. O capítulo apresenta também uma abordagem que minimiza um erro definido diretamente no parâmetro de energia a_m da mistura (norma da energia), em vez da norma de Frobenius.
 - (a) Explique conceitualmente por que isso pode gerar aproximações “mais físicas”.
 - (b) Comente um possível custo computacional adicional dessa escolha.
3. Construa uma tabela conceitual comparando “Redução Espectral (norma de Frobenius)” vs. “Redução na Norma da Energia”:
 - Qual grandeza é minimizada?
 - Que informação física entra como peso?
 - Qual tende a ser mais estável numericamente?
 - Qual tende a reproduzir melhor pressões de orvalho em misturas reais?

Parte VI

Resultados e Conclusão

Capítulo 12

Resultados e Conclusão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos para o cálculo do equilíbrio de fases. Em seguida apresenta-se a conclusão, trazendo reflexões sobre toda a metodologia utilizada e as perspectivas para trabalhos futuros.

12.1 Aplicação e Resultados

Nesta seção apresentam-se os resultados obtidos para o cálculo do equilíbrio de fases usando os algoritmos descritos na Seção 3.6 e no Capítulo 11, implementados em linguagem Scilab 5.5, denotados nas tabelas e gráficos apresentados na seção a seguir por Clássico, NF e NE, respectivamente.

As misturas consideradas neste livro são denotadas por MHA5 e MI, com 6 e 10 componentes, respectivamente. As tabelas 12.1 e 12.2, apresentam as propriedades dessas misturas. Esses dados são obtidos experimentalmente e os parâmetros c_{C_1-j} são os coeficientes de interação binária do componente C_1 com os componentes j da mistura, para $j = 1, \dots, N$. (This is just the previous c_{1j}).

Tabela 12.1: Propriedades da mistura MHA5.

Componente	z_i	$T_{ci}(K)$	$P_{ci}(bar)$	ω_i	c_{C_1-j}
C_1	0	191.1	46.393	0.013	0
C_2	0.3977	305.6	48.926	0.105	0
C_3	0.2926	370.0	42.544	0.152	0
nC_4	0.1997	425.2	37.986	0.201	0.009770
nC_5	0.0713	469.6	33.731	0.252	0.011852
C_6	0.0369	507.7	30.287	0.290	0.013934
C_7	0	549.471	32.191	0.3178	0.016016
C_8	0	565.267	30.332	0.3428	0.018098

Uma família de métodos de redução é obtida relaxando a aproximação de C na norma Frobenius e na norma da energia, respectivamente. Especificamente, ao deixar ε variar na equação 11.1.1 obtêm-se os métodos denotados por r -Redução com $r = 3, 2$ e 1 autovalores, respectivamente. Claramente, uma redução maior de r implica uma redução mais forte.

Os autovalores e autovetores para as misturas consideradas são calculados e apresentados nas tabelas 12.4 e 12.5. Para a mistura MHA5 calcula-se autovalores maiores que 10^{-6} , obtendo-se três autovalores, λ_1, λ_2 e λ_3 e seus respectivos autovetores $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ e \mathbf{v}_3 , veja a tabela 12.4. Isso é aplicado para a abordagem usando a norma de Frobenius, denotada por NF, e para a outra usando a norma da energia,

Tabela 12.2: Propriedades da mistura MI.

Componente	z_i	$T_{ci}(K)$	$P_{ci}(bar)$	ω_i	c_{C_1-j}
C_1	0.35	190.55	45.99	0.011	-
C_2	0.03	305.33	48.71	0.099	0
C_3	0.04	369.85	42.47	0.152	0
C_4	0.06	425.25	37.92	0.199	0.020
C_5	0.04	469.80	33.75	0.251	0.020
C_6	0.03	507.90	30.35	0.299	0.025
C_7	0.05	540.15	27.35	0.350	0.025
C_8	0.05	568.95	24.90	0.397	0.035
C_{10}	0.30	617.65	21.05	0.490	0.045
C_{14}	0.05	693.00	16.10	0.654	0.045

denotada por NE. Se adotar-se uma tolerância igual a 10^{-2} , obtêm-se autovalores, λ_1 e λ_2 , e com $\varepsilon = 10^{-1}$ somente um autovalor é calculado. Um análise similar é feita para a mistura MI, usando três tolerâncias 10^{-6} , 0.03 e 0.08.

Tabela 12.3: Tempo de processamento (em segundos) para as misturas MHA5 e MI

Mistura	Método	Número de autovalores r	Tempo (s)	Número de equações
	Clássico	-	27.55	$N = 6$
MHA5-NF	3-Redução	3	21.38	$r + 2 = 5$
	2-Redução	2	14.88	$r + 2 = 4$
	1-Redução	1	12.71	$r + 2 = 3$
MHA5-NE	3-Redução	3	19.20	$r + 2 = 5$
	2-Redução	2	14.77	$r + 2 = 4$
	1-Redução	1	11.33	$r + 2 = 3$
	Clássico	-	139.61	$N = 10$
MI-NF	3-Redução	3	74.86	$r + 2 = 5$
	2-Redução	2	59.70	$r + 2 = 4$
	1-Redução	1	47.78	$r + 2 = 3$
MI-NE	3-Redução	3	71.02	$r + 2 = 5$
	2-Redução	2	56.73	$r + 2 = 4$
	1-Redução	1	43.97	$r + 2 = 3$

Tabela 12.4: MHA5: autovalores maiores que 10^{-6} e autovetores.

		1	2	3	4	5		
MHA5-NF	\mathbf{v}_1	0.44529	0.44848	0.44761	0.44742	0.44724	λ_1	4.98580
	\mathbf{v}_2	-0.79973	-0.17489	0.23617	0.32377	0.41136	λ_2	0.01900
	\mathbf{v}_3	-0.40265	0.84335	0.02593	-0.14825	-0.32244	λ_3	-0.00481
MHA5-NE	\mathbf{v}_1	0.44529	0.44848	0.44761	0.44742	0.44724	λ_1	4.98580
	\mathbf{v}_2	-0.79973	-0.17489	0.23619	0.32375	0.41136	λ_2	0.01900
	\mathbf{v}_3	-0.40266	0.84335	0.02594	-0.14824	-0.32244	λ_3	-0.00481

Escolhe-se o intervalo de T como [350; 390] para a mistura MHA 5 e [500; 565] para a mistura MI.

Os valores de pressão obtidos para cada temperatura na faixa escolhida geram o diagrama pressão-temperatura, *ie*, as curvas de orvalho mostradas nas figuras 12.1 (a), 12.2 (a), 12.3 (a), 12.4 (a), 12.5 (a) e 12.6 (a).

Uma parte ampliada desses diagramas é apresentada nas figuras 12.1 (b), 12.2 (b), 12.3 (b), 12.4 (b), 12.5 (b) e 12.6 (b) onde observamos a proximidade das curvas de ponto de orvalho obtidas por todos os métodos de redução de r ($r = 3, 2, 1$) e pelo método clássico. Além disso, na figura 12.7 pode-se observar a proximidade

Tabela 12.5: MI: autovalores maiores que 10^{-6} e autovetores.

		1	2	3	4	5	6
MI-NF	v_1	0.31074	0.31757	0.31757	0.31695	0.31695	0.31679
	v_2	-0.80423	-0.18402	-0.18402	0.04364	0.04364	0.10056
	v_3	-0.50659	0.48693	0.48693	0.12512	0.12512	0.03467
		7	8	9	10		
MI-NF	v_1	0.31679	0.31648	0.31617	0.31617	λ_1	9.95735
	v_2	0.10056	0.21439	0.32823	0.32823	λ_2	0.07065
	v_3	0.03467	-0.14623	-0.32714	-0.32714	λ_3	-0.02800
		1	2	3	4	5	6
MI-NE	v_1	0.31074	0.31757	0.31757	0.31695	0.31695	0.31679
	v_2	-0.80423	-0.18402	-0.18402	0.04364	0.04364	0.10056
	v_3	-0.50659	0.48693	0.48693	0.12512	0.12512	0.03467
		7	8	9	10		
MI-NE	v_1	0.31679	0.31648	0.31617	0.31617	λ_1	9.95735
	v_2	0.10056	0.21439	0.32823	0.32823	λ_2	0.07065
	v_3	0.03467	-0.14623	-0.32714	-0.32714	λ_3	-0.02800

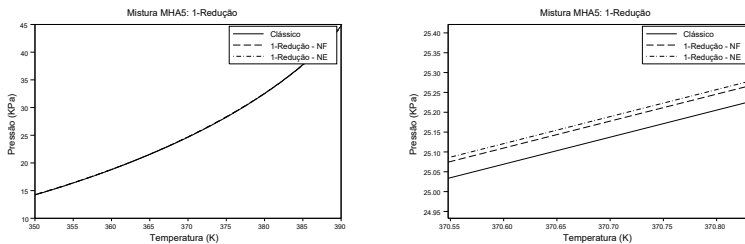


Figura 12.1: a) Curva de ponto de orvalho para a mistura MHA5 com 1-Redução para todas as abordagens. b) Porção aumentada da curva de ponto de orvalho para a mistura MHA5 para o método 1-Redução.

das curvas em relação a considerar menos autovalores para essas misturas utilizadas. O resultado para apenas um autovalor é muito próximo do resultado obtido pelo método clássico, mesmo aplicando uma redução maior.

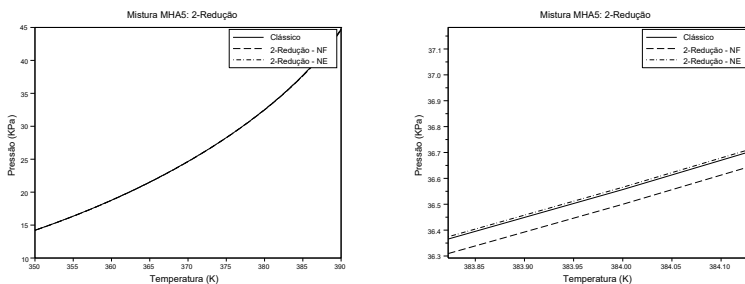


Figura 12.2: a) Curva de ponto de orvalho para a mistura MHA5 com 2-Redução para todas as abordagens. b) Porção aumentada da curva de ponto de orvalho para a mistura MHA5 para o método 2-Redução.

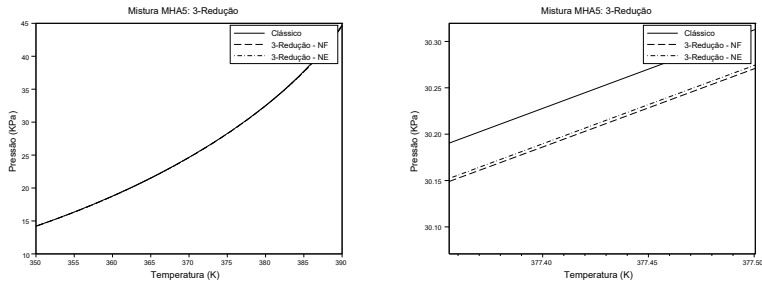


Figura 12.3: a) Curva de ponto de orvalho para a mistura MHA5 com 3-Redução para todas as abordagens. b) Porção aumentada da curva de ponto de orvalho para a mistura MHA5 para o método 3-Redução.

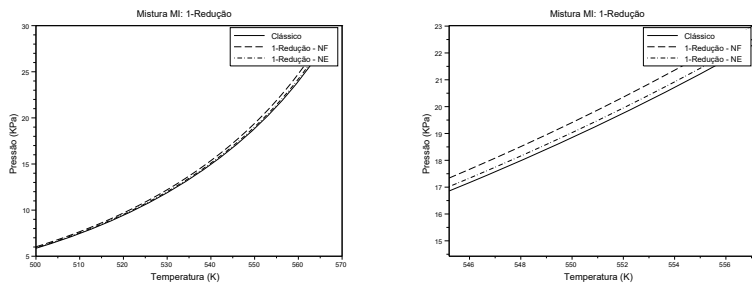


Figura 12.4: a) Curva de ponto de orvalho para a mistura MI com 1-Redução para todas as abordagens. b) Porção aumentada da curva de ponto de orvalho para a mistura MI para o método de 1-Redução.

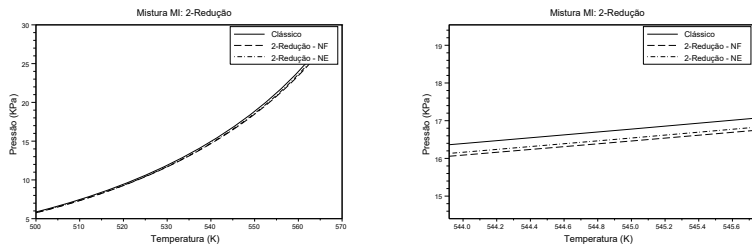


Figura 12.5: a) Curva de ponto de orvalho para a mistura MI com 2-Redução para todos os abordadores. b) Porção aumentada da curva de ponto de orvalho para a mistura MI para o método 2-Redução.

A comparação entre o tempo de processamento dos métodos de redução e o método clássico, para as misturas mencionadas acima, está registrada na tabela 12.3. Esta tabela mostra que o método de redução é mais eficiente que o método

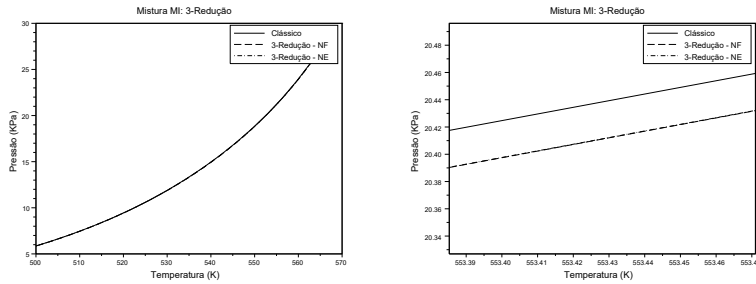


Figura 12.6: a) Curva de ponto de orvalho para a mistura MI com 3-Redução para todas as abordagens. b) Porção aumentada da curva de ponto de orvalho para a mistura MI para o método de 3-Redução

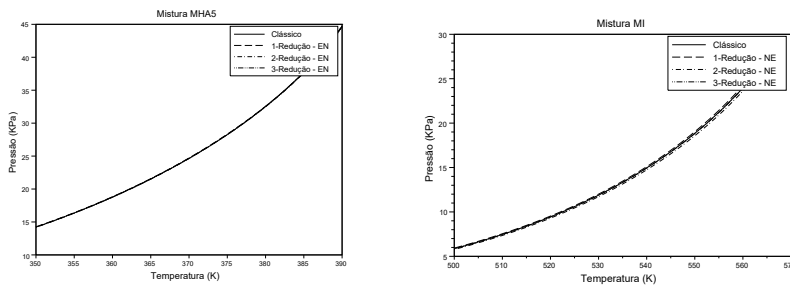


Figura 12.7: a) Curva de ponto de orvalho para a mistura MHA5 para o método de n-Redução com n=1,2,3 usando a norma de energia. b) Curva de ponto de orvalho para a mistura MI para o método de n-Redução com n=1,2,3 usando a norma de energia.

clássico em relação ao tempo de processamento para o cálculo do equilíbrio da curva de orvalho quando a temperatura varia.

É importante ressaltar que a redução no tempo de computação não atrapalha a determinação da curva do ponto de orvalho.

O erro percentual da redução é calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{erro} = \left| \frac{P_{\text{Redução}} - P_{\text{Clássico}}}{P_{\text{Clássico}}} \right| \times 100. \tag{12.1.1}$$

e são apresentados na figura 12.8. Esses números mostram que os erros percentuais são bastante pequenos em todos os casos de redução considerados nas duas misturas. No entanto, é claro que, para a mistura MHA5, o comportamento do erro percentual, embora pequeno, é muito diferente quando apenas 1 autovalor são considerados e o melhor resultado é obtido quando é considerado 2 autovalores, como mostra a figura 12.8(a).

Além disso, para a mistura de MI, mesmo que o erro seja pequeno em todos os métodos de redução, fica claro que a aproximação é muito melhor quando 3

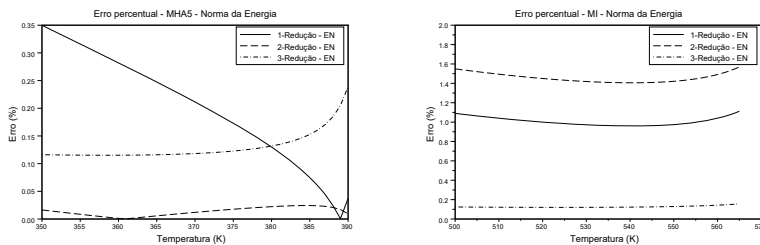


Figura 12.8: a) Erro percentual no cálculo da pressão para a mistura MHA5, utilizando o método r -Redução com $r = 1, 2, 3$. b) Erro percentual no cálculo da pressão para a mistura MI, utilizando o método r -Redução com $r = 1, 2, 3$.

autovalores são considerados em vez de 1 ou 2, usando a norma de energia, como mostra a figura 12.8 (b).

No entanto, se a eficiência é a maior preocupação, uma vez que todos os métodos têm boa precisão, a tabela 12.3 mostra que o método de redução de 1 usando a norma Frobenius para a mistura MHA 5 reduz o tempo de computação para menos de 50 por cento do tempo exigido pelo método clássico e aproximadamente 34 por cento do tempo exigido pelo método clássico na mistura MI. Por outro lado, usando a norma de energia, mostra que o método de redução de 1 para a mistura MHA5 reduz o tempo de computação para menos de 41 por cento do tempo necessário e aproximadamente 31 por cento do tempo exigido pelo método clássico na mistura MI.

Finalmente, as composições das fases incipientes estão prontamente disponíveis após a convergência do método numérico empregado na técnica de redução. A composição líquida é estimada pela **5^a** etapa do Algoritmo 3.2, na Seção 11.1.1, para a norma de Frobenius, e pela **14^a** etapa do Algoritmo 4.1, da Seção 11.2.1, para a norma da Energia. Os resultados para as misturas MHA 5 e MI são apresentados nas tabelas 12.6 e 12.7, respectivamente. É possível observar que os resultados se aproximam bastante das composições obtidas pelo método clássico.

Tabela 12.6: Entradas do vetor composição do líquido \mathbf{x} para a mistura MHA5

		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
MHA5-NF	Clássico	0.25147	0.26776	0.25932	0.12930	0.09212
	3-Redução	0.25079	0.26752	0.25954	0.12963	0.09250
	2-Redução	0.25058	0.26771	0.25956	0.12963	0.09249
	1-Redução	0.25088	0.26781	0.25944	0.12950	0.09235
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
MHA5-NE	Clássico	0.25147	0.26776	0.25932	0.12930	0.09212
	3-Redução	0.25079	0.26752	0.25954	0.12963	0.09250
	2-Redução	0.25149	0.26777	0.25933	0.12932	0.09205
	1-Redução	0.25294	0.26779	0.25882	0.12860	0.09184

Em ambas as misturas, as reduções preservam a acurácia das pressões de orvalho em relação ao método clássico, enquanto reduzem substancialmente o custo computacional (Tabela 12.3). Resultados adicionais, de caráter mais interpretativo e diretrizes para desdobramentos, são discutidos na próxima seção.

Tabela 12.7: Entradas do vetor composição do líquido \mathbf{x} para a mistura MI

		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
MI-NF	Clássico	0.05820	0.00735	0.01290	0.02546	0.02190
	3-Redução	0.058102	0.00734	0.01288	0.02543	0.02188
	2-Redução	0.05616	0.00706	0.01241	0.02471	0.02131
	1-Redução	0.06294	0.00776	0.01354	0.02647	0.02264
		x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}
MI-NF	Clássico	0.02106	0.04458	0.05646	0.53635	0.21569
	3-Redução	0.02105	0.04456	0.05645	0.53640	0.21587
	2-Redução	0.02059	0.04370	0.05586	0.53832	0.21983
	1-Redução	0.02161	0.04549	0.05707	0.53318	0.20924
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
MI-NE	Clássico	0.05820	0.00735	0.01290	0.02546	0.02190
	3-Redução	0.05810	0.00734	0.01288	0.02543	0.02188
	2-Redução	0.05664	0.00716	0.01253	0.02491	0.02155
	1-Redução	0.06053	0.00749	0.01325	0.02574	0.02214
		x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}
MI-NE	Clássico	0.02106	0.04458	0.05646	0.53635	0.21569
	3-Redução	0.02105	0.04456	0.05645	0.53640	0.21587
	2-Redução	0.02072	0.04374	0.05611	0.53763	0.21898
	1-Redução	0.02157	0.04542	0.05700	0.53296	0.20945

12.2 Conclusão

Neste livro determinou-se lugares geométricos de pontos de orvalho para as misturas-teste MHA5 e MI, empregando-se uma metodologia de *técnica de redução* acoplada ao método de *evolução diferencial*. O objetivo central foi diminuir a dimensionalidade do problema resolvendo um conjunto menor de equações algébricas não lineares no cálculo do equilíbrio líquido-vapor, sem perda material de acurácia quando comparado ao método clássico (isofugacidades) e a abordagens baseadas em SVD.

Para todas as misturas-testes consideradas, a dimensionalidade do problema é reduzida; no entanto, esta redução parece ser mais vantajosa para o caso de misturas com mais componentes. Quanto maior o número de componentes, mais eficiente o método proposto deverá ser, em termos de tempo de computação.

Percebe-se também que o método se mostra bastante eficiente quando uma redução maior no posto da matriz \mathbf{C}^* é aplicada, considerando um número menor de autovalores e, seus respectivos autovetores, e isso também é mais vantajoso quando utiliza-se uma mistura com número maior de componentes.

Além de permitir que a dimensionalidade do problema seja reduzida, o método ED garante a manutenção da acurácia dos resultados. Mesmo desprezando-se um ou mais autovalores não nulos, as pressões de orvalho ficaram próximas àquelas produzidas com a metodologia clássica e superaram o SVD.

Embora as composições das fases incipientes não tenham sido apresentadas, elas estão imediatamente disponíveis após a convergência do método numérico (NRM) empregado na técnica de redução.

As reduções nos tempos de computação podem ser extremamente significativas em problemas de escoamento com mudança de fases ou na simulação/projeto/otimização de separadores (por exemplo, colunas de destilação).

Esses achados colocam a técnica de redução como alternativa eficiente para problemas práticos de escoamento com mudança de fase e no projeto/otimização de separadores (por exemplo, colunas de destilação), entre outras aplicações.

Perspectivas de trabalho futuro. Para orientar investigações subsequentes, destacam-se as seguintes linhas:

- Estudar outras misturas com número maior de componentes, avaliando a robustez da escolha de r sob diferentes famílias de fluidos.
- Otimizar os códigos em *Scilab* (e/ou portar para C/C++/Python), explorando paralelismo e *vectorization*.
- Gerar diagramas completos ($P-T$), incluindo a região retrógrada da curva de pontos de orvalho e a curva de pontos de bolha.
- Testar cenários com coeficientes de interação binária todos não nulos e analisar sensibilidade às incertezas desses parâmetros.
- Incorporar a metodologia em um simulador simplificado de colunas de destilação para estudos de caso integrados.
- Investigar e comparar outras estratégias de redução aplicáveis a este tipo de problema (ex., truncamentos alternativos, projeções energéticas, variantes de posto menor).
- Explorar aplicações em outras áreas em que a estrutura matemática seja análoga.

Nota sobre a literatura. Em comparação com contribuições anteriores (ex., [2]), este livro detalha o formalismo matemático, a dedução das equações e o passo dos algoritmos, oferecendo um roteiro didático para implementação e extensão por leitores interessados.

Bibliografia

- [1] ALI, M.; PANT, M.; ABRAHAM, A. Unconventional initialization methods for differential evolution. *Applied Mathematics and Computation*, Elsevier, v. 219, n. 9, p. 4474–4494, 2013.
- [2] GAGANIS, V.; VAROTSIS, N. An improved bip matrix decomposition method for reduced flash calculations. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 340, p. 63–76, 2013.
- [3] GOLUB, G. H.; HOFFMAN, A.; STEWART, G. W. A generalization of eckart-young-mirsky matrix approximation theorem. *Linear Algebra and Applications*, v. 88/89, p. 317–327, 1987.
- [4] HENDRIKS, E.; BERGEN, A. V. Application of a reduction method to phase equilibria calculations. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 74, p. 17–34, 1992.
- [5] HENDRIKS, E. M. Reduction theorem for phase equilibrium problems. *Industrial engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 27, n. 9, p. 1728–1732, 1988.
- [6] LEWIS, G. N.; RANDALL, M. *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. New York: McGraw-Hill Book, 1923.
- [7] LIBOTTE, G. B. *Método de Inversão de Funções do Plano no Plano Aplicado ao Problema de Vaporização Retrógrada Dupla*. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2016. Mestrado em Modelagem Computacional.
- [8] MARKOVSKY, I.; HUFFEL, S. V. Left vs right representations for solving weighted low-rank approximation problems. *Linear algebra and its applications*, Elsevier, v. 422, n. 2, p. 540–552, 2007.
- [9] MICHELSEN, M. L. Simplified flash calculations for cubic equations of state. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, ACS Publications, v. 25, n. 1, p. 184–188, 1986.
- [10] NICHITA, D. V. A reduction method for phase equilibrium calculations with cubic equations of state. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 23, n. 3, p. 427–434, 2006.
- [11] NICHITA, D. V. Phase envelope construction for mixtures with many components. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 22, n. 1, p. 488–495, 2008.
- [12] NICHITA, D. V.; MINESCU, F. Efficient phase equilibrium calculation in a reduced flash context. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 82, n. 6, p. 1225–1238, 2004.

- [13] PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- [14] PITZER, K. S. et al. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. ii. compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization1. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 13, p. 3433–3440, 1955.
- [15] REDLICH, O.; KWONG, J. N. On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.
- [16] SMITH, J. M. et al. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 1^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. ISBN 978-85-216-0582-3.
- [17] SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- [18] SREBRO, N.; JAAKKOLA, T. Weighted low-rank approximations. In: *Proceedings of the Twentieth International Conference on Machine Learning (ICML-2003)*. Washington, DC, USA: [s.n.], 2003.
- [19] STORN, R.; PRICE, K. Left vs right representations for solving weighted low-rank approximation problems. *Journal of Global Optimization*, Kluwer Academic Publishers, v. 11, n. 4, p. 341–359, 1997.
- [20] TERRON, L. R. *Termodinâmica química aplicada*. São Paulo: Manole, 2009.
- [21] WAALS, J. D. Van der. *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoftoestand*. [S.l.]: Sijthoff, 1873.