



**UNICAMP**

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Química**

**Departamento de Físico Química**

**Mestrado em Físico Química**

**Aplicação da Termodinâmica dos Meios Homogêneos  
ao Estudo de Estados Metaestáveis e Instáveis**

**André de Oliveira Guerrero**

**(Mestrando)**

**Prof. Dr. Adalberto Bono Maurício Sacchi Bassi**

**(Orientador)**

**Campinas – Agosto de 2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

G937a Guerrero, André de Oliveira.  
Aplicação da termodinâmica dos meios homogêneos  
ao estudo de estados metaestáveis e instáveis / André  
de Oliveira Guerrero. -- Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Equação de *Van der Waals*. 2. Aproximantes de  
*Padé*. 3. *Spinodal*. 4. Coeficientes viriais. I. Bassi,  
Adalberto Bono Maurizio Sacchi. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Thermodynamics of homogeneous media: an application to the study of metastable and unstable states

**Palavras-chaves em inglês:** Van der Waals equation, Padé approximants, Spinodal, Virial coefficients

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi (orientador), Paulo Augusto Netz (IQ-UFRGS), Ricardo Aparício (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 02/08/2010

*“(...) Foi essa a maior revolução progressista que a humanidade havia vivido até então, uma época que precisava de gigantes e, de fato, engendrou-os: gigantes em poder de pensamento, paixão, caráter, multilateralidade e sabedoria. Os homens que estabeleceram o moderno domínio da burguesia eram alguma coisa em quase nada limitados pelo espírito burguês. Muito pelo contrário, o caráter aventureiro dessa época neles se refletiu em certa dose. Não existia, então, quase nenhum homem de certa importância que não tivesse feito extensas viagens; que não falasse quatro ou cinco idiomas; que não se projetasse em várias atividades. Leonardo da Vinci era não só um grande pintor, mas também um grande matemático, mecânico e engenheiro, a quem os mais variados ramos da física devem importantes realizações. Albert Dürer era pintor, gravador, escultor, arquiteto e, além disso, inventou um sistema de fortificações que continha várias das idéias, muito mais tarde assimiladas por Montalembert, das modernas fortalezas alemãs.*

*Maquiavel era estadista, historiador, poeta e, ao mesmo tempo, o primeiro escritor militar digno de menção nos tempos modernos. Lutero não só limpou os estábulos de Áugias da Igreja, como também o do idioma alemão: criou a prosa alemã moderna e escreveu o texto e a melodia desse coral triunfal que foi a Marselhesa do século XVI. Os heróis dessa época não se achavam ainda escravizados à divisão do trabalho, cuja ação limitativa, tendente à unilateralidade, se verifica freqüentemente entre seus sucessores. Mas o que constituía sua principal característica era que quase todos participam ativamente das lutas práticas de seu tempo, tomavam partido e lutavam, este por meio da palavra e da pena, aquele com a espada, muitos com ambas. Daí essa plenitude e força de caráter que fazia deles homens completos. Os sábios de gabinete são a exceção: ou eram pessoas de segunda ou terceira classe, ou prudentes filisteus que temiam queimar os dedos. (...)”*

Prefácio d' "A Dialética da Natureza"

Friedrich Engels

## **Agradecimentos**

Agradeço à minha Mãe (Elza Pessôa de Oliveira Guerrero), ao meu pai (Mário Passos Guerrero) e ao meu irmão (Leandro de Oliveira Guerrero) por terem sido meu primeiro coletivo, tão importante para minha formação, e com o qual aprendi, dentre tantas coisas, que não devemos nunca admitir a injustiça.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado que financiou esta pesquisa e à Unicamp pelas condições estruturais para sua realização. Agradeço também aos esforços das trabalhadoras e trabalhadores brasileiros cujo trabalho financiou e financia estas instituições.

Agradeço também à Unicamp por ter sido o lugar onde conheci pessoas fundamentais para a formação de quem eu sou: como o meu orientador Adalberto Bassi, a quem agradeço também pela dedicação, pelos ensinamentos e (por que não?) pela paciência, e também os indispensáveis camaradas, que não se cansam de lutar.

Aos camaradas, agradeço em nome de Mariana Conti, Carolina Filho, Paulo Gouveia e Ronald Giraldelli. Sem excluir os demais e com agradecimentos adicionais aos que tiveram o desprazer de deparar-se com meus momentos de mau humor.

Agradeço especialmente à camarada Gabriela Zanotto Bosshard, química e companheira, que sempre teve a perspicácia de discordar de mim (mesmo quando concordava), e ao camarada Rodrigo Alves do Nascimento, grande amigo, e que além de tudo, me ajudou com a revisão gramatical desta dissertação.

Agradeço aos grandes amigos do IQ: Daniel, Érica, Paulo, Renato e Thiago, bem como aos demais colegas que tive o prazer de conhecer lá.

Agradeço ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns por sempre ter nos ajudado tanto.

Agradeço também aos estudantes da rede estadual de Campinas para os quais tive o imenso prazer de ensinar algo neste primeiro semestre de 2010 e com os quais tive o imenso privilégio de aprender tantas outras.

# ***Curriculum Vitae***

## 1. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

---

2007 – 2010 - **Mestrado em Físico Química: Aplicação da termodinâmica dos meios homogêneos ao estudo de estados metaestáveis e instáveis**, Unicamp

2003 - 2009 - **Graduação em Licenciatura em Química**, Unicamp

2003 – 2007 - **Graduação em Bacharelado em Química**, Unicamp

## 2. Produção científica

---

### 2.1. Iniciação científica

- **Projeto: Termodinâmica do Não Equilíbrio: Pressões Negativas e Anomalias de Densidade**

Orientador: Prof. Dr. Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi / Unicamp

Agência Financiadora: PIBIC/CNPq, Agosto de 2005 a Julho de 2006

- **Projeto: Aproximantes de Padé: utilidade em séries viriais para líquidos próximos à transição vítrea**

Orientador: Prof. Dr. Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi / Unicamp

Agência Financiadora: SAE/Unicamp, Agosto de 2006 a Julho de 2007

### 2.2. Resumo do trabalho científico apresentado em congresso

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **Adaptação da Equação de van der Waals**. 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010, Águas de Lindóia.

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **Obtenção de Equação de Estado para Argônio Gasoso, Líquido Superaquecido, Estável, Superresfriado e Vítrea**. XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), 2009, Poços de Caldas.

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **Limites Da Metaestabilidade De Líquidos E Gases Para Um Modelo Generalizado De Van Der Waals.** 31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2008, Águas de Lindóia.

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **Aproximantes De Padé: Utilidade Em Séries Viriais Para Líquidos Próximos À Transição Vítea.** XV Congresso Interno de Iniciação Científica, 2007, Campinas.

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **Obtenção de aproximações de coeficientes viriais para um líquido de esferas rígidas por meio de aproximantes de Padé.** 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2007, Águas de Lindóia.

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **Termodinâmica do não equilíbrio: Pressões Negativas e anomalias de densidade.** XIV Congresso Interno de Iniciação Científica, 2006, Campinas.

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **Aproximantes de Padé para o cálculo de equações de estado para líquidos.** 29<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2006, Águas de Lindóia.

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **Líquidos sob pressão negativa: levantamento bibliográfico e conclusões.** 29<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2006, Águas de Lindóia.

### **2.3. Publicação**

GUERRERO, A. O.; BASSI, A. B. M. S. **On Padé approximants to virial series.** Journal of Chemical Physics, v129 (2008).

## **3. Atuação Profissional**

---

2010 - atual - Professor de química, física e matemática na Rede Estadual de Educação de São Paulo, nas escolas: “E.E. Prof. Milton de Tolosa” e “E.E. Dom Barreto”

## Resumo

### APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA DOS MEIOS HOMOGENEOS AO ESTUDO DE ESTADOS METAESTÁVEIS E INSTÁVEIS

A equação original de van der Waals é alterada de modo a aprimorar sua aderência a dados experimentais para o Argônio, desde as baixas densidades dos estados gasosos até as altas densidades dos líquidos e dos vidros. Isto permite a obtenção de uma curva spinodal (fronteira termodinâmica entre os estados não acessíveis pela matéria e os estados possíveis, estáveis ou não) mais precisa do que a atualmente disponível, além de fornecer subsídios para estudos de líquidos e gases não estáveis. A pressão repulsiva original é substituída pela pressão de um sistema de esferas rígidas, enquanto que a pressão atrativa original é substituída pela pressão de um campo médio isotrópico descrito por três parâmetros. A realização destas alterações propicia a discussão de diversos aspectos da interpretação física da equação de van der Waals. Como os estados considerados são homogêneos, mas não necessariamente estados de equilíbrio, a temporal termodinâmica dos meios homogêneos é uma teoria adequada à descrição dos estados representados pela equação alterada.

## **Abstract**

### THERMODYNAMICS OF HOMOGENEOUS MEDIA: AN APPLICATION TO THE STUDY OF META-STABLE AND UNSTABLE STATES

The original van der Waals equation is altered to improve its quantitative description of argon experimental values, including those of low density gaseous states and high density liquids and glasses. A spinodal curve is obtained (the limit between thermodynamically forbidden and permitted states of matter, either stable or unstable) that is more precise than the one actually available and reveals more information for studying unstable gases and liquids. The pressure of a rigid spheres system substitutes the original repulsive pressure, while the pressure of an isotropic mean field defined by three parameters substitutes the original attractive pressure. Implementing these substitutions provokes the discussion of several aspects, related to the physical meaning of van der Waals equation. Since only homogeneous states are considered, although they are not necessarily equilibrium states, time dependent thermodynamics of homogeneous media is an adequate theory to describe the states represented by the altered equation.

# Índice

<i>Lista de Abreviaturas e Símbolos</i> .....	<i>xi</i>
<i>Lista de Tabelas</i> .....	<i>xiv</i>
<i>Lista de Figuras</i> .....	<i>xv</i>

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>6</b>
<b>3. Procedimento</b> .....	<b>7</b>
3.1. A correção na parcela repulsiva .....	7
3.2. Obtenção do termo $f_{HS}(y)$ .....	9
3.3. Escolha do aproximante de Padé .....	12
3.4. Outros métodos para a alteração do termo repulsivo .....	15
3.5. Proposta de alteração do termo atrativo .....	16
3.6. Ajuste dos parâmetros $\phi$ e $\varphi$ .....	17
3.7. Interpretação física da correção na parte atrativa .....	20
3.8. Ajuste dos parâmetros $a$ e $b$ ao sistema real .....	23
3.9. Comparação entre as equações e os dados experimentais .....	24
3.10. Obtenção de isóbaras e da spinodal para a equação com correção atrativa e repulsiva .....	25
<b>4. Resultados e Discussão</b> .....	<b>26</b>
4.1. Semelhança entre as curvas de desvio .....	26
4.2. Seleção dos aproximantes de Padé .....	33
4.3. Convergência das séries truncadas para o aproximante de Padé .....	35
4.4. Spinodal e isóbaras para a equação com correção repulsiva .....	37
4.5. Convergência da correção da parte atrativa .....	40
4.6. Parâmetros $a$ e $b$ .....	42
4.7. Comparação entre as equações e os dados experimentais .....	45
4.8. Extensão da validade da equação com correção simultânea nas parcelas atrativa e repulsiva .....	51
4.9. Obtenção de isóbaras e da spinodal para a equação com correção atrativa e repulsiva .....	56
<b>5. Conclusões</b> .....	<b>59</b>
<b>6. Bibliografia</b> .....	<b>62</b>

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

[L/M] – Aproximante de Padé com grau L no numerador e grau M no denominador

[L/M] ref. [N/O] – Aproximante [L/M] construído utilizando a aproximação do coeficiente de maior ordem produzida pelo aproximante [N/O]

[L/M]<sup>(n)</sup> – n-ésima derivada do aproximante de Padé avaliada em  $y=0$

$a$  – Parâmetro atrativo da equação

$a_l$  – Coeficiente do termo de grau  $l$  do numerador do aproximante de Padé

AR [L/M] – Equação com correção da parcela atrativa e com correção repulsiva efetuada pelo aproximante [L/M]

$b$  – Parâmetro repulsivo da equação

$B_j$  – j-ésimo coeficiente Virial

$b_m$  – Coeficiente do termo de grau  $m$  do denominador do aproximante de Padé

$B_j^p$  – Aproximação do j-ésimo coeficiente virial

Coletânea  $\alpha$  – Uma das coletâneas de coeficientes aproximados apresentada na seção 3.3.

Coletânea  $\beta$  – Uma das coletâneas de coeficientes aproximados apresentada na seção 3.3.

Coletânea  $\chi$  – Uma das coletâneas de coeficientes aproximados apresentada na seção 3.3.

$d$  – densidade

GI – Gás Ideal

HS – Esferas Rígidas (Hard Spheres)

HS/PMF – Esferas rígidas e campo médio perturbado

HSvdW – Hard Spheres van der Waals

$k_B$  – Constante de Boltzman

$M_{Ar}$  – Massa atômica do Argônio

MF – Campo médio (mean field)

$N$  – Adimensional igual ao número de partículas do sistema fechado

$N_A$  – Constante de Avogadro

$P$  – Pressão

$P_0$  – Pressão de vapor da substância na temperatura considerada

$P_c$  – Pressão crítica

$P_{HS}$  – Pressão exercida por esferas rígidas

PMF – Campo Médio Perturbado (Perturbed Mean Field)

$P_{MF}$  – Pressão correspondente à aproximação do campo médio

$P_{PMF}$  – Pressão correspondente à aproximação do campo médio perturbado

$P^r$  – Pressão Reduzida

$P^r_c$  – Pressão Reduzida Crítica

$P_s$  – Pressão na curva spinodal

R [L/M] – Equação com correção exclusivamente na parcela repulsiva efetuada pelo aproximante [L/M]

R stn – Equação com correção exclusivamente na parcela repulsiva efetuada pela série virial truncada no termo de n-ésimo grau

$T$  – Temperatura

$T_B$  – Temperatura Boyle

$T_c$  – Temperatura crítica

TMH – Termodinâmica dos Meios Homogêneos

$T_{pt}$  – Temperatura do Ponto Triplo

$T^r$  – Temperatura Reduzida

$T^r_c$  – Temperatura Reduzida Crítica

$T_s$  – Temperatura na curva spinodal

$V$  – Volume

vdW – van der Waals

$V_g$  – Volume da fase gasosa

$V_l$  – Volume da fase líquida

$y$  – Fração de espaço ocupado pelas partículas do sistema

$y_c$  – Fração de espaço ocupado pelas partículas do sistema no ponto crítico

$y_s$  – Fração de espaço ocupado pelas partículas do sistema na curva spinodal

$\phi$  – Um dos parâmetros envolvidos na aproximação do campo médio perturbado

$\varphi$  – Um dos parâmetros envolvidos na aproximação do campo médio perturbado

$\phi^n$  – Aproximação de n-ésima ordem do parâmetro  $\phi$

$\varphi^n$  – Aproximação de n-ésima ordem do parâmetro  $\varphi$

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Coordenadas críticas do argônio [48]</i>	23
<i>Tabela 2: Coordenadas do líquido no ponto triplo do argônio [48,38]</i>	24
<i>Tabela 3: Aproximantes de Padé selecionados</i>	33
<i>Tabela 4: Convergência de <math>T'_c</math>, <math>P'_c</math> e <math>y_c</math></i>	40
<i>Tabela 5: <math>\phi_i</math>, <math>\varphi_i</math>, <math>\phi</math> e <math>\mathcal{P}</math></i>	41
<i>Tabela 6: <math>\phi^*\phi</math> e <math>\varphi^*\varphi</math></i>	41
<i>Tabela 7: Parâmetros <math>a</math> e <math>b</math></i>	42
<i>Tabela 8: Densidades na pressão do ponto triplo</i>	45
<i>Tabela 9: Densidade do cruzamento das isóbaras e do empacotamento máximo</i>	54

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=1$	26
<b>Figura 2:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=2$	27
<b>Figura 3:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=3$	27
<b>Figura 4:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=4$	28
<b>Figura 5:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=5$	28
<b>Figura 6:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=6$	29
<b>Figura 7:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=7$	29
<b>Figura 8:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=8$	30
<b>Figura 9:</b> Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com $L+M=9$	30
<b>Figura 10:</b> Desvios das aproximações dos coeficientes agrupados nas coletâneas $\alpha$ , $\beta$ e $\chi$ .	32
<b>Figura 11:</b> Representação do zoom nas isotermas $P/\text{bar} \times d/(\text{g}/\text{dm}^3)$ entre $1040\text{g}/\text{dm}^3$ e $1100\text{g}/\text{dm}^3$ , obtidas pelas equações com alteração na parcela repulsiva efetuada pelas séries truncadas no termo de ordem 6 (verde), 7 (azul marinho), 8 (amarelo), 9 (alaranjado), 10 (azul piscina) e pelo aproximante de Padé [4/6] ref. [4/5] (vermelho).	35
<b>Figura 12:</b> Equação com correção na parte repulsiva. Gráficos de $T/K$ x $y$ para a spinodal (em vermelho) e isóbaras (em preto, sendo correspondentes, de baixo para cima, a pressões reduzidas de -20bar, 0bar, 20bar e 40bar) com correção repulsiva e zoom na spinodal em altas densidades	37
<b>Figura 13:</b> Equação de van der Waals. Gráficos de $T_r$ x $y$ para a spinodal (em vermelho) e isóbaras (em preto, sendo correspondentes, de baixo para cima, a pressões reduzidas de -0,01, 0, 0,01 e 0,02).	38
<b>Figura 14:</b> isotermas ( $P/\text{bar} \times d/(\text{g}/\text{dm}^3)$ ) para vdW (azul), R[4-6] ref [4-5] (vermelho) e AR[4-6] ref [4-5] (verde) e pontos experimentais	49
<b>Figura 15:</b> Isóbaras $T/K \times d/(\text{g}/\text{dm}^3)$ à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde).	51
<b>Figura 16:</b> Isóbaras $T/K \times d/(\text{g}/\text{dm}^3)$ à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde). Excluindo a parte gasosa.	51
<b>Figura 17:</b> Isóbaras $T/K \times d/(\text{g}/\text{dm}^3)$ à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde). De $760$ a $900 \text{ g}/\text{dm}^3$ .	52
<b>Figura 18:</b> Isóbaras $T/K \times d/(\text{g}/\text{dm}^3)$ à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde). De $819,966$ a $819,970 \text{ g}/\text{dm}^3$ .	52
<b>Figura 19:</b> Isóbaras $T/K \times d/(\text{g}/\text{dm}^3)$ à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde). De $1000$ a $4000 \text{ g}/\text{dm}^3$ .	53
<b>Figura 20:</b> Spinodal e isóbaras para -20bar, 0bar, 20bar e 40bar ( $T/K$ x $y$ ) para a equação AR[4/6] ref [4/5]	56

# 1. Introdução

A termodinâmica dos meios contínuos surgiu em 1960 [1]. Ela utiliza muitos conceitos provenientes da mecânica dos fluidos, bem como o correspondente cálculo tensorial. Assim como a (mais antiga e mais conhecida) termodinâmica do não equilíbrio ou dos processos irreversíveis [2], ela não exige que o sistema se encontre em equilíbrio. Esta é uma diferença fundamental em relação à termodinâmica tradicional. Mas a termodinâmica do não equilíbrio é uma extensão linear daquela restrita ao equilíbrio, extensão esta que usa intensamente equações fenomenológicas, o princípio de Currie [2] e as relações de Onsager [2, 3, 4]. Além disto, a termodinâmica do não equilíbrio contém uma importante parte estatística na qual, por exemplo, aparece o conceito de reversibilidade microscópica [2, 5]. Comparar a termodinâmica estatística do não equilíbrio com a termodinâmica estatística clássica de Gibbs [6] é, conceitualmente, muito enriquecedor.

Embora a termodinâmica dos meios contínuos [7] também apresente uma frutífera interpretação estatística [8, 9], seu maior interesse prático concentra-se em suas equações em termos de variáveis macroscópicas, destinadas aos sistemas reais. Evidentemente, para meios homogêneos tais equações sofrem forte simplificação e passam a assemelhar-se formalmente às da termodinâmica clássica. Mas, embora a existência desta semelhança formal, as interpretações conceituais [10] das equações da termodinâmica dos meios homogêneos (TMH) diferem significativamente das interpretações das correspondentes equações da termodinâmica clássica.

Por exemplo, uma diferença fundamental consiste no fato de que a TMH é temporal, ao contrário da termodinâmica clássica. É por causa destas diferenças conceituais, mas não formais, que a aplicação da TMH a estados homogêneos metaestáveis e instáveis às vezes parece ser um uso equivocado, porque fora do equilíbrio, das equações da termodinâmica tradicional. Por outro lado, para tais estados, um uso ingênuo dos conceitos da termodinâmica tradicional pode ser desastroso.

Segundo Nery e Bassi [11], a termodinâmica, criada na primeira quarta parte do século XIX, evidentemente não surgiu atemporal, já que se originou da necessidade de compreender o temporal mundo físico real, sendo que o enfoque atemporal tornou-se cada vez mais predominante durante as últimas quatro décadas do século XIX e, ainda quando Clausius apresentou sua famosa desigualdade (1862), não havia o quase consenso geral a favor da atemporalidade que existiria 40 anos depois.

Ainda segundo esses autores e Truesdell [12], a atemporalidade se impôs porque, por meio deste artifício, foi mais fácil transformar a termodinâmica, de um amontoado de conceitos muitas vezes conflitantes entre si, num todo matematicamente coerente. Gibbs, em 1902 [6], talvez tenha dado a maior contribuição à visão atemporal e à coerência matemática da termodinâmica, sendo o rigor matemático da termodinâmica estatística de Gibbs o que consolidou a transformação da termodinâmica numa ciência atemporal, quase 80 anos após Carnot. Mas, se por um lado a termodinâmica passou, com isso, a fornecer respostas precisas e utilíssimas para a explicação de uma série de fenômenos físicos, por outro lado pagou o preço altíssimo de se isolar das demais ciências naturais, haja visto que para os químicos, a separação entre cinética e termodinâmica seja tão marcante.

Na resistência à atemporalidade da termodinâmica pode-se citar o famoso livro didático de termodinâmica publicado por Planck em 1891 [13], no qual questionava se a atemporalidade deveria ser incorporada a uma ciência natural. Planck também defendeu em sua tese de doutorado (1879) [14], a necessidade de se procurar a coerência matemática na termodinâmica, mas sem abrir mão da sua temporalidade.

Conforme já afirmado, a termodinâmica dos meios contínuos tem como situação específica extremamente simplificada a TMH, cujas expressões matemáticas devem ser formalmente iguais às da termodinâmica clássica. A semelhança formal de expressões é esperada e interpretada, pela termodinâmica dos meios contínuos, como indicando que as leis da termodinâmica clássica são, na verdade, as leis da TMH.

Embora em todo o decorrer desta dissertação e mesmo no correspondente plano de pesquisa inicial conste a expressão “termodinâmica dos meios homogêneos (TMH)”, o nome “termodinâmica dos processos homogêneos” torna evidente que se trata de uma parte, muito específica e simplificada, da termodinâmica dos meios contínuos. De fato, o nome completo seria “termodinâmica dos processos homogêneos em meios contínuos”. Um estado homogêneo pode ser meta-estável ou instável, como no caso de um líquido superaquecido. Um estado de equilíbrio pode ser heterogêneo, como no caso de duas fases distintas em contato, no equilíbrio. Portanto, embora sejam frequentemente confundidos, os conceitos de homogeneidade e equilíbrio estável são distintos.

É bem conhecida a existência de variadas interpretações para os princípios mais fundamentais da termodinâmica tradicional [15,16]. Se a isto for somado o pouco conhecimento, entre pesquisadores, da termodinâmica dos meios contínuos (quase que restrita a apenas alguns matemáticos e engenheiros) e o costumeiro pouco uso, no estudo de estados metaestáveis e instáveis, da relativamente mais divulgada termodinâmica dos processos irreversíveis, percebe-se a fragilidade da base em que muitas vezes repousa a justificativa conceitual do emprego da termodinâmica nestes estados. Este fato é lamentável, principalmente num momento como o atual, quando grande interesse experimental e teórico dirige-se a tais estados [17-20].

Esta situação é agravada pela dificuldade de obtenção de dados experimentais, com os quais possam ser comparados os resultados teóricos, conseguidos por meio de deduções termodinâmicas. De fato, a pouca reprodutibilidade dos valores obtidos nos experimentos é esperável, porque o sistema encontra-se em estado metaestável ou instável. A isto ainda se alia a inevitabilidade de que muitos resultados teóricos refiram-se a extrapolações experimentalmente inatingíveis, por razões cinéticas. Conseqüentemente, os dados “experimentais” com os quais costuma-se comparar os resultados das deduções termodinâmicas são obtidos, muitas vezes, por dinâmica molecular. Por isto, é decisiva a confiabilidade dos valores referenciais trazidos por esta ciência.

A fronteira termodinâmica entre os estado não acessíveis pela matéria e os estados possíveis, embora não necessariamente estáveis, é dada pela curva spinodal. A curva spinodal é considerada, por Debenedetti [21], como o conjunto de pontos de inflexão das isotermas do sistema. Já para Truesdell [22], a definição da spinodal é intrínseca à definição de pressão enquanto uma função de estado dependente da temperatura e do volume do sistema, para a qual são admitidos quaisquer valores para a derivada parcial com relação à temperatura (o que contempla tanto os sistemas comuns como os que apresentam anomalias de densidade) e apenas valores negativos para a derivada parcial com relação ao volume (definição intuitiva, já que não se pode conceber um sistema real que aumente ou conserve seu volume quando, mantida sua temperatura, sua massa e sua composição, aumentar a pressão). Deste modo, a região do espaço cartesiano  $P, V, T$  na qual  $\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0$  é automaticamente considerada como inacessível a sistemas reais, enquanto que a região na qual  $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$  não apresenta nenhum impedimento a priori, sendo chamada spinodal a fronteira entre as duas regiões, onde  $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$ .

Outra fundamental informação “experimental” constitui-se nos valores dos coeficientes viriais de alta ordem. Enquanto que, desde 1899, conhecem-se os valores dos coeficientes viriais  $B_2, B_3$  e  $B_4$  referentes ao modelo de esferas rígidas, os quais foram calculados por J. D. van der Waals [23], L. Boltzmann [24] e J. J. van Laar [25], para o mesmo modelo os valores de  $B_5$  e  $B_6$  foram conhecidos, com precisão, apenas em 1964 [26],  $B_7$  em 1967 [27],  $B_8$  em 1993 [28],  $B_9$  em 2005 [29] e  $B_{10}$  em 2006 [30] (nesta referência podem ser encontrados todos estes valores). Isto porque o método dos Mayer [31], mesmo com a simplificação introduzida em 1964 por Ree e Hoover [26] no cálculo de  $B_5$  e  $B_6$ , ainda exige os mais velozes computadores disponíveis, já que a quantidade de integrais a serem resolvidas aumenta exponencialmente ao se passar de um coeficiente para o seguinte. São também necessários métodos estatísticos adequados a tratar simultaneamente dezenas de milhões de integrais. No entanto, o método dos

aproximantes de Padé [32] pode revelar-se uma ferramenta útil na previsão de coeficientes viriais desconhecidos.

O método dos aproximantes de Padé é muito utilizado para a aproximação da série virial. No entanto, para outras séries e mesmo para a série virial, existem outros métodos que podem ser mais adequados em cada caso específico. Dentre os outros métodos, podemos citar, por exemplo, a aproximação da entropia máxima [33], o aproximante de Padé corrigido por volume exclusivo efetivo, [34], o método do funcional de densidade [35], a soma de séries por meio de exponenciais continuados [36], equações de estado baseadas em dados de dinâmica molecular [37] e os aproximantes diferenciais [30], dentre outros. Muitos destes métodos podem ter vantagens conceituais sobre os aproximantes de Padé, no entanto, este último é um método bastante usual, porque, mesmo sendo o mais simples, faz previsões de coeficientes viriais tão bem como qualquer outro método de aproximação.

Além disso, devem ser feitas considerações sobre a utilização, ou não, do termo atrativo original da equação de van der Waals, dado pela aproximação do campo médio. De fato o modelo físico para forças atrativas dadas pela aproximação do campo médio pode ser aperfeiçoado pela utilização de um campo médio perturbado.

## 2. Objetivos

Este trabalho se propõe a inserir adaptações na equação original de van der Waals, de modo a aprimorar sua capacidade de se aproximar dos dados experimentais (estáveis) para o Argônio [38-39] - desde as baixas densidades características dos sistemas gasosos até as altas densidades, características dos líquidos e dos vidros. Pretende-se, assim, produzir uma curva spinodal precisa e fornecer subsídios para futuros estudos dos estados não estáveis, perante o líquido e o gás.

Tal tarefa envolve a aplicação de uma correção na parcela repulsiva da pressão, por meio de sua substituição pela pressão de um sistema de esferas rígidas, aliada a uma correção na parcela atrativa da pressão. Esta é efetuada pela substituição da pressão gerada por um campo médio isotrópico descrito por um único parâmetro (van der Waals original), pela gerada por um campo com as mesmas características, mas descrito por três parâmetros, ajustados de forma auto-consistente (perturbação isotrópica de van der Waals original). Sua realização permitiu a discussão de diversas questões associadas, como o significado dos parâmetros atrativo e repulsivo da equação de van der Waals e da equação corrigida, a intensidade do efeito das correções sobre as isóbaras resultantes das equações em diversas densidades, a validade teórica de gráficos de isotermas e a correspondência, ou não, das inflexões de isóbaras e isotermas.

### 3. Procedimento

#### 3.1. A correção na parcela repulsiva

Considere a equação de van der Waals original

$$P_{vdW} = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2, \quad (1)$$

onde  $N$  é um adimensional igual ao número de partículas do sistema fechado,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $V$  é o volume do sistema,  $T$  é a temperatura absoluta,  $a$  e  $b$  são respectivamente os parâmetros de atração e repulsão da equação de van der Waals. Usando o adimensional  $y = \frac{Nb}{V}$  obtém-se

$$P_{vdW} = \frac{k_B T}{b} \frac{y}{1-y} - \frac{a}{b^2} y^2, \quad (2)$$

onde o primeiro termo, do membro à direita da igualdade, representa a parcela repulsiva e o segundo, a atrativa.

Dando prosseguimento ao trabalho desenvolvido em projeto de Iniciação Científica, foi dedicada uma considerável parte do trabalho de Mestrado à investigação da equação de estado a ser utilizada para traçar a curva spinodal para o líquido de esferas rígidas com potencial atrativo de van der Waals, análoga à contida no gráfico de Speedy [40].

Mantendo-se o termo atrativo e substituindo o repulsivo pela pressão de esferas rígidas tem-se

$$P_{HSvdW} = P_{HS} - \frac{a}{b^2} y^2, \quad (3)$$

onde  $P_{HS}$  refere-se à pressão exercida por esferas rígidas e o índice  $HSvdW$ , a “Hard Spheres van der Waals”. A substituição do termo repulsivo da equação por  $P_{HS}$  tem implicações sobre o significado do termo  $b$  da equação, as quais serão discutidas posteriormente (seção 4.4.).

Representando o termo repulsivo do sistema de esferas rígidas por um produto entre a temperatura e uma função de  $y$ , pode-se escrever

$$P_{HSvdW} = \frac{k_B T}{b} f_{HS}(y) - \frac{a}{b^2} y^2. \quad (4)$$

Convém reparar que, sendo  $f_{HS}(y)$  adimensional,  $b$  dado em  $\text{m}^3$ ,  $T$  em K e  $k_B$  em  $\text{J K}^{-1}$ , o termo repulsivo mantém a unidade de pressão, Pa. Efetuando uma redução de coordenadas, na qual  $P_r = \frac{b^2}{a} P_{HSvdW}$  e  $T_r = \frac{bk_B}{a} T$ , tem-se  $P_r = T_r f_{HS}(y) - y^2$ . Deste modo, foi obtida a forma geral da equação de van der Waals com correção na parcela repulsiva. Apresenta-se, adiante, o modo de obtenção da forma específica de  $f_{HS}(y)$ .

### 3.2. Obtenção do termo $f_{HS}(y)$

O efeito repulsivo das esferas rígidas pode ser representado pela expansão virial do fator de compressibilidade deste sistema, dada por

$$\frac{P_{HS}V}{Nk_B T}(y) = Z(y) = B_1 + B_2 y + B_3 y^2 + B_4 y^3 + \dots, \quad (5)$$

sendo conhecidos os coeficientes  $B_n$  até o termo de ordem nove em  $y$  [29,30]. Para obter uma representação do fator de compressibilidade do sistema de esferas rígidas que abrangesse não apenas os dez primeiros termos da série (até o termo de ordem nove), mas também uma aproximação para os infinitos termos posteriores, o método dos aproximantes de Padé [32] foi utilizado.

Tal método consiste em:

(1-) representar a série infinita por uma divisão de polinômios

$$Z(y) \approx [L/M] = \frac{\sum_{l=0}^L a_l y^l}{\sum_{m=0}^M b_m y^m}, \quad (6)$$

onde  $[L/M]$  é o aproximante de Padé e  $b_0=1$ ;

(2-) efetuar a expansão em série de McLaurin (série de Taylor centrada em zero) deste aproximante

$$[L/M] = \frac{[L/M]^{(0)}}{0!} y^0 + \frac{[L/M]^{(1)}}{1!} y^1 + \frac{[L/M]^{(2)}}{2!} y^2 + \dots + \frac{[L/M]^{(n)}}{n!} y^n + \dots, \quad (7)$$

onde  $[L/M]^{(n)}$  corresponde ao valor da n-ésima derivada do aproximante para  $y=0$ ;

e

(3-) igualar cada um dos coeficientes dos termos da série obtida ao coeficiente de mesma ordem na expansão virial do fator de compressibilidade,

$$\frac{[L/M]^{(0)}}{0!} = B_1,$$

$$\begin{aligned} \frac{[L/M]^{(1)}}{1!} &= B_2, \\ \frac{[L/M]^{(2)}}{2!} &= B_3 \\ &\dots \\ \frac{[L/M]^{(n)}}{n!} &= B_{n+1}. \end{aligned} \tag{8}$$

As eqs. (8) (até  $n=9$ , no caso) formam um sistema de equações que, quando resolvido, produz como resultado todos os coeficientes  $a_l$  e  $b_m$  dos aproximantes de Padé com  $L+M=n$ . Deste modo, obtém-se a equação do aproximante, que contém a informação exata correspondente aos dez primeiros termos (termos até ordem nove) da expansão virial do fator de compressibilidade do sistema de esferas rígidas, bem como a informação correspondente à aproximação dos infinitos termos seguintes.

Como o aproximante de Padé representa o fator de compressibilidade do sistema de esferas rígidas  $\frac{P_{HS}V}{Nk_B T}(y) = Z(y)$ , dado que  $\frac{N}{V} = \frac{y}{b}$  tem-se

$$\frac{P_{HS}b}{yk_B T}(y) = Z(y) \approx [L/M] \text{ ou } P_{HS} \approx \frac{k_B T}{b} y[L/M].$$

Considerando as equações (3) e (4) tem-se, então,  $f_{HS}(y) \approx y[L/M]$ . No entanto, partindo-se de  $L+M+1$  coeficientes viriais conhecidos é possível obter  $L+M+1$  diferentes aproximantes de Padé, correspondentes a diferentes combinações entre o número de termos no numerador do aproximante,  $L+1$  e no denominador,  $M+1$ . Por exemplo, com dois coeficientes viriais ( $B_1=1$  e  $B_2=4$  [29]) é possível obter dois aproximantes de Padé ( $[0/1]$  e  $[1/0]$ ), com dez coeficientes viriais ( $B_1=1$ ,  $B_2=4$ ,  $B_3=10$ ,  $B_4=18,3647684$ ,  $B_5=28,22445$ ,  $B_6=39,81550$ ,  $B_7=53,3413$ ,  $B_8=68,540$ ,  $B_9=85,80$  [29],  $B_{10}=105,77$  [30]) é possível obter 10 aproximantes de Padé ( $[L/M]$  onde  $L+M=9$ ). Por este motivo foi necessário desenvolver um método para selecionar, dentro do conjunto de aproximantes obtidos, qual efetuaria a melhor aproximação. O produto desta investigação, na qual partiu-se dos coeficientes viriais de  $B_1$  a  $B_{10}$  divulgados por Labik et al. [29] e Clisby et al. [30] para construir os aproximantes de Padé, foi

publicado na revista Journal of Chemical Physics [41] e segue relatado na seção 3.3. *Escolha do aproximante de Padé.*

Seguindo a sistemática apresentada em [41], foi então selecionado o melhor aproximante dentro de cada grupo com igual valor de  $L+M$ . Os melhores aproximantes com  $L+M=10$ , escolhidos para a construção de equações de estado, curvas spinodais e isóbaras apresentadas neste trabalho, foram construídos por meio da utilização do coeficiente  $c_{10}$  produzido pelos aproximantes  $[2/7]$  e  $[4/5]$  e selecionados de acordo com a sistemática correspondente à coletânea  $\chi$  em [41]. Aproximantes selecionados, com  $L+M<9$ , foram também utilizados, para comparação de resultados.

### 3.3. Escolha do aproximante de Padé

Levando em conta a variedade de aproximantes de Padé que podem ser construídos a partir de um mesmo conjunto de coeficientes viriais conhecidos, foi necessário obter a sistemática de seleção dos aproximantes que segue relatada neste item.

Primeiramente, tem-se que os primeiros 10 coeficientes viriais para esferas rígidas ( $B_1=1$ ,  $B_2$ , ...,  $B_9$ [29] e  $B_{10}$ [30]) podem ser utilizados para construir nove conjuntos de aproximantes de Padé, respectivamente obtidos de nove conjuntos de coeficientes  $\langle B_1=1, B_2, \dots, B_{L+M+1} \rangle$ , onde  $L+M+1=2, \dots, 10$ . O primeiro conjunto, que corresponde a  $\langle B_1=1, B_2 \rangle$ , contém  $L+M+1=2$  aproximantes; o segundo, que corresponde a  $\langle B_1=1, B_2, B_3 \rangle$ , contém  $L+M+1=3$  aproximantes e assim por diante, até o nono conjunto, que corresponde a  $\langle B_1=1, B_2, \dots, B_{10} \rangle$  e que apresenta  $L+M+1=10$  aproximantes. Para cada um dentre os oito primeiros conjuntos obtidos sem a utilização de  $B_{10}$ , calculam-se  $L+M+1$  valores preditos  $B_{L+M+2}^p$  (dois valores de  $B_3^p$  para o conjunto de dois aproximantes obtidos de  $\langle B_1=1, B_2 \rangle$ , ..., nove valores de  $B_{10}^p$  para o conjunto de nove aproximantes obtidos de  $\langle B_1=1, B_2, \dots, B_9 \rangle$ ). Então, para cada um desses oito conjuntos de valores de  $B_{L+M+2}^p$ , os correspondentes  $L+M+1$  desvios do valor conhecido de  $B_{L+M+2}$  podem ser comparados. Por exemplo, para  $\langle B_1=1, B_2, B_3 \rangle$  existem  $L+M+1=3$  aproximantes, portanto três valores de  $B_4^p$ , correspondentes a três desvios (do valor conhecido de  $B_4$ ), os quais podem ser comparados.

Para cada um dentre os oito primeiros conjuntos de aproximantes que são obtidos sem a utilização de  $B_{10}$ , pode ser feita uma representação gráfica dos  $L+M+1$  desvios de  $B_{L+M+2}^p$  em relação a  $B_{L+M+2}$  (representada em linhas contínuas nas Figuras 1 a 8 da seção 4.1. com os desvios correspondentes a cada valor de  $L$  marcados com um losango). O ponto mínimo de cada uma dentre estas oito linhas de desvio de  $B_{L+M+2}$  indica o melhor aproximante de Padé (para  $B_{L+M+2}$ ) dentre os membros do correspondente conjunto. Obtemos, então, uma coletânea  $\alpha$  dos melhores valores de  $B_{L+M+2}^p$ , para  $3 \leq L+M+2 \leq 10$  e uma coletânea  $\beta$  de

valores  $B_{L+M+3}^p$ , para  $4 \leq L+M+3 \leq 11$ , sendo ambas as coletâneas resultantes da mesma seleção de melhores aproximantes para  $B_{L+M+2}$ .

Para cada um dentre os sete conjuntos de aproximantes obtidos sem a utilização de  $B_9$  e  $B_{10}$ , pode ser feita uma representação gráfica dos desvios de  $B_{L+M+3}^p$  em relação a  $B_{L+M+3}$  (representada em linhas pontilhadas nas Figuras 1 a 7 da seção 4.1. com os desvios correspondentes a cada valor de  $L$  marcados com um quadrado). Para o conjunto dos nove aproximantes correspondentes a  $\langle B_1=1, B_2, \dots, B_9 \rangle$ , os desvios para  $B_{L+M+3}$  não podem ser obtidos pois o valor de  $B_{11}$  não é conhecido. No entanto, pode ser observada a forma similar das curvas dos desvios dos valores preditos de  $B_{L+M+3}^p$  e  $B_{L+M+2}^p$ , em relação a  $B_{L+M+3}$  e  $B_{L+M+2}$  respectivamente (conforme será apresentado adiante, na seção 4.1.), para os sete primeiros conjuntos de aproximantes. Esta similaridade indica que, usando as 7 curvas de desvios de  $B_{L+M+3}$ , para  $4 \leq L+M+3 \leq 10$ , os melhores aproximantes de Padé selecionados são sempre aqueles escolhidos usando a correspondente curva de desvios de  $B_{L+M+2}$ , para  $3 \leq L+M+2 \leq 9$ , com exceção do caso onde  $L+M=1$ . Note que valores indistinguíveis são encontrados frequentemente, como no caso dos valores obtidos por  $[3/4]$  e  $[2/5]$  para  $B_{10}^p$  (para definir o que seriam valores distintos, entre valores preditos de  $B_j^p$ , uma fronteira pode ser fixada, como por exemplo a variação de 1% nos desvios para  $B_j$ ). Todos os gráficos são apresentados posteriormente (seção 4.1.).

A similaridade entre as curvas de desvios de  $B_{L+M+3}^p$  e  $B_{L+M+2}^p$ , em relação a  $B_{L+M+3}$  e  $B_{L+M+2}$  respectivamente, sugere que possam ser utilizados os valores de  $B_{L+M+3}^p$  (componentes da coletânea  $\beta$ ), em substituição a  $B_{L+M+3}$ , para que se calcule os desvios dos conjuntos de aproximantes de ordem superior. A coletânea composta pelos coeficientes aproximados por esta metodologia seria análoga à coletânea  $\alpha$ , mudando, no entanto, o coeficiente utilizado para o cálculo dos desvios. Esta coletânea será denominada coletânea  $\chi$  (os desvios estão representados em linhas tracejadas nas Figuras 3 a 9 da seção 4.1. com os desvios correspondentes a cada valor de  $L$  marcados com um triângulo). Por exemplo, para o conjunto de três aproximantes correspondentes a  $\langle B_1=1, B_2, B_3 \rangle$ , um é selecionado porque seu valor  $B_4^p$  é o mais próximo de  $B_4$  (para este conjunto

de aproximantes,  $B_4$  é  $B_{L+M+2}$  e o valor selecionado  $B_{L+M+2}^p$ , correspondente ao mínimo da linha cheia na Figura 2, é incluído na coletânea  $\alpha$ ). O valor  $B_5^p$  produzido pelo aproximante selecionado, que pertence à coletânea  $\beta$  e corresponde ao quadrado mais à esquerda sobre a linha pontilhada na Figura 2, pode substituir  $B_5$  como parâmetro para escolher o melhor aproximante para  $B_5$  dentre os componentes do conjunto de aproximantes correspondentes a  $\langle B_1=1, B_2, B_3, B_4 \rangle$ , conforme mostrado pela linha tracejada na Figura 3 (para este conjunto,  $B_5$  é  $B_{L+M+2}$  e o valor  $B_5^p$  assim obtido seria incluído na coletânea  $\chi$ ).

Os cálculos realizados para o desenvolvimento da metodologia de escolha dos aproximantes de Padé foram realizados com o conjunto de coeficientes viriais ( $B_1=1, B_2, \dots, B_9$  e  $B_{10}$ [30]) publicados por Clisby et al.. No entanto, os coeficientes utilizados posteriormente para a realização dos cálculos desta dissertação de mestrado levam em conta o conjunto de coeficientes ( $B_1=1, B_2, \dots, B_9$ [29] e  $B_{10}$ [30]) composto por  $B_1$  a  $B_9$  publicados por Labik et al. e o coeficiente  $B_{10}$  publicado por Clisby et al.. Tal substituição não influencia na metodologia de escolha dos aproximantes, mas foi efetuada por prover um conjunto de aproximantes com valores mais precisos.

Encontram-se na bibliografia outras metodologias de seleção dos aproximantes de Padé a serem utilizados [42], como por exemplo a suposição de que os melhores aproximantes seriam aqueles nos quais a ordem dos polinômios do numerador e do denominador do aproximante de Padé teriam valores mais próximos. A avaliação desta metodologia também pode ser feita pela comparação das curvas dos desvios dos valores aproximados dos coeficientes viriais.

### **3.4. Outros métodos para a alteração do termo repulsivo**

A metodologia baseada na utilização dos aproximantes de Padé (que foi selecionada para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado) não é a única possível para a alteração do termo repulsivo da equação de van der Waals. Existe, por exemplo, o método da aceleração de Levin [43], usado por Baram et al. [44]. Aliás, estes últimos autores obtiveram uma relação linear entre os termos da expansão (5) e o inverso da potência, que foi confirmada para os termos a que elas se referem, mas não foi confirmada pelos termos de ordem superior, hoje disponíveis.

Não se pode descartar a possibilidade de que o uso dos aproximantes de Levin produzisse resultados mais precisos. Entretanto, foi verificado se as curvas obtidas para as equações que utilizam as séries truncadas nos termos de ordem 6, 7, 8, 9 e 10, de fato convergem para a curva obtida pela utilização do aproximante de Padé, ou seja, se a utilização do aproximante de Padé é suficiente para os propósitos desta pesquisa (ver resultados na seção 4.3.).

### 3.5. Proposta de alteração do termo atrativo

O termo atrativo é dado por  $P_{MF} = -\frac{a}{b^2} y^2 = -a \left( \frac{N}{V} \right)^2$  na equação original, onde o subscrito MF significa campo médio (em inglês “mean field”). No entanto, pode-se supor que uma boa equação seria obtida ao se substituir  $P_{MF}$  por

$$P_{PMF} = -a \left( \frac{N}{V + Nc} \right) \left( \frac{N}{V + Nd} \right), \quad (9)$$

onde o índice PMF indica campo médio perturbado (em inglês “perturbed mean field”) e as três constantes físicas  $a$ ,  $c$  e  $d$  são independentes da temperatura. A proposição desta modificação da equação original ocorreu em 2002 [45]. Considerando a equação (4), a equação de estado com correção simultânea das partes atrativa e repulsiva pode, então, ser dada por

$$P_{HS/PMF} = \frac{k_B T}{b} f_{HS}(y) - a \left( \frac{N}{V + Nc} \right) \left( \frac{N}{V + Nd} \right). \quad (10)$$

Definindo  $\phi = \frac{c}{b}$  e  $\varphi = \frac{d}{b}$  e lembrando que  $y = \frac{Nb}{V}$ , tem-se

$$P_{HS/PMF} = \frac{k_B T}{b} f_{HS}(y) - \frac{a}{b^2} \left( \frac{y}{1 + \phi y} \right) \left( \frac{y}{1 + \varphi y} \right). \quad (11)$$

O ajuste de  $\phi$  e  $\varphi$  foi realizado por uma metodologia baseada na auto-consistência da equação de estado e segue descrito a seguir.

### 3.6. Ajuste dos parâmetros $\phi$ e $\varphi$

Se  $\phi^2 y^2 < 1$  (caso  $\phi$  seja complexo deve-se usar  $\phi\phi^* y^2 < 1$ ), o desenvolvimento em série de Taylor centrada em  $y=0$  de  $\frac{1}{1+\phi y}$  é

$$\frac{1}{1+\phi y} = 1 + \phi y + \phi^2 y^2 + \phi^3 y^3 + \dots \quad (12)$$

e analogamente para  $\frac{1}{1+\varphi y}$ , portanto

$$\left(\frac{1}{1+\phi y}\right)\left(\frac{1}{1+\varphi y}\right) = 1 + (\phi + \varphi)y + (\phi^2 + \phi\varphi + \varphi^2)y^2 + (\phi^3 + \phi^2\varphi + \phi\varphi^2 + \varphi^3)y^3 + (\phi^4 + \phi^3\varphi + \phi^2\varphi^2 + \phi\varphi^3 + \varphi^4)y^4 + \dots \quad (13)$$

Define-se

$$f_{PMF}(y) = y^2 \left(\frac{1}{1+\phi y}\right)\left(\frac{1}{1+\varphi y}\right) = y^2 [1 + (\phi + \varphi)y + (\phi^2 + \phi\varphi + \varphi^2)y^2 + (\phi^3 + \phi^2\varphi + \phi\varphi^2 + \varphi^3)y^3 + \dots], \quad (14)$$

logo, de acordo com a equação (11),

$$P_{HS/PMF} = \frac{k_B T}{b} f_{HS}(y) - \frac{a}{b^2} f_{PMF}(y). \quad (15)$$

Substituindo a equação (14) na equação (15) e comparando a expressão resultante com a equação (4) percebe-se que, se a correção no termo atrativo for apenas uma perturbação no campo médio, então está justificada a suposição inicial de que  $\phi^2 y^2 < 1$ .

Definem-se, também, as coordenadas reduzidas

$$P^r = \frac{b^2}{a} P \text{ e } T^r = \frac{b k_B}{a} T, \quad (16)$$

o que indica que

$$P_{HS/PMF}^r = T_{HS/PMF}^r f_{HS}(y) - f_{PMF}(y). \quad (17)$$

Para a curva spinodal ( $\frac{dP^r}{dy}(\frac{HS}{PMF})(y_s) = 0$ ) e para o ponto crítico ( $\frac{d^2P^r}{dy^2}(\frac{HS}{PMF})(y_c) = 0$ ),

em variáveis reduzidas, tem-se, então, respectivamente,

$$\begin{aligned} \frac{df_{PMF}}{dy}(y_s) &= T_{sHS/PMF}^r \frac{df_{HS}}{dy}(y_s) & e \\ \frac{d^2f_{PMF}}{dy^2}(y_c) &= T_{cHS/PMF}^r \frac{d^2f_{HS}}{dy^2}(y_c). \end{aligned} \quad (18)$$

A equação (14) mostra que o desenvolvimento em série de  $\frac{d^2f_{PMF}}{dy^2}(y)$  pode ser escrito

$$\begin{aligned} \frac{d^2f_{PMF}}{dy^2}(y) &\approx 2 + 6(\phi + \varphi)y + 12(\phi^2 + \phi\varphi + \varphi^2)y^2 + \\ &20(\phi^3 + \phi^2\varphi + \phi\varphi^2 + \varphi^3)y^3 + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Considerando que, em uma primeira aproximação,  $T_{cHS/PMF}^r = T_{cHS/MF}^r$  e substituindo o desenvolvimento em série de  $\frac{d^2f_{PMF}}{dy^2}(y_c)$  na segunda dentre as equações (18), tem-se

$$\begin{aligned} 6(\phi + \varphi)y_c + 12(\phi^2 + \phi\varphi + \varphi^2)y_c^2 + \\ 20(\phi^3 + \phi^2\varphi + \phi\varphi^2 + \varphi^3)y_c^3 + \dots \approx T_{cHS/MF}^r \frac{d^2f_{HS}}{dy^2}(y_c) - 2, \end{aligned} \quad (20)$$

cujo segundo membro apresenta um valor numérico conhecido, determinável pela resolução do problema com apenas a correção repulsiva. Isto permite a obtenção de uma relação matemática entre  $\phi$  e  $\varphi$ . Para obter os valores dos parâmetros  $\phi$  e  $\varphi$  é necessário, no entanto, mais uma equação que estabeleça a relação entre eles. Tal relação é obtida por meio da escolha de condições iniciais (valores iniciais dos parâmetros).

Partindo-se dos valores dos parâmetros atrativo e repulsivo ( $a$  e  $b$ ) obtidos para a equação com correção apenas repulsiva faz-se um ajuste dos parâmetros  $\phi$  e  $\varphi$  tal que a equação (11) se aproxime dos valores experimentais para os

pontos crítico e triplo (fase líquida). Deste modo, obtém-se valores iniciais para  $\phi$  e  $\varphi$  que, quando substituídos na equação (17) e ajustado o valor da pressão para que se verifique visualmente a isóbara crítica, produzirão valores para  $T_c$ ,  $P_c$  e  $y_c$ . Por meio da equação (17) tais valores informam um valor para  $f_{PMF}(y_c)$  que, colocado na equação (14), produz uma nova relação entre  $\phi$  e  $\varphi$ . Esta, em conjunto com a equação (20), com o lado esquerdo truncado no termo de terceira ordem, produz um conjunto novo de soluções para os valores de  $\phi$  e  $\varphi$  sendo duas a duas iguais entre si. Estas soluções permitem a continuação do processo, que prossegue até que se atinja a auto-consistência. A auto-consistência foi verificada, tanto para  $\phi$  como para  $\varphi$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  e  $y_c$ , fazendo-se as escolhas das soluções, a cada ciclo, que levassem a uma convergência mais rápida.

Atingida a auto consistência novos valores para os parâmetros  $a$  e  $b$  são obtidos (de acordo com a metodologia descrita na seção 3.8. *Ajuste dos parâmetros  $a$  e  $b$  ao sistema real*). Estes valores substituídos na equação (11) permitem a obtenção de novas condições iniciais por meio do ajuste de  $\phi$  e  $\varphi$  que aproximem novamente a equação dos valores experimentais para os pontos crítico e triplo (fase líquida) e a sistemática é repetida até que o método não permita mais um ajuste adequado de  $\phi$  e  $\varphi$  (o último ajuste das condições iniciais foi o sexto) e seja atingida a auto consistência no ciclo que envolve as equações (14), (17) e (20).

### 3.7. Interpretação física da correção na parte atrativa

De acordo com Widom [46], num fluido uniforme tão denso como um líquido no seu ponto triplo, as forças atrativas exercidas sobre qualquer molécula pelas suas vizinhas majoritariamente se cancelam, enquanto que seus potenciais negativos, correspondentes a estas forças, majoritariamente se somam, de modo que cada molécula, em tal líquido, pode ser considerada como uma esfera rígida imersa num potencial de fundo uniforme e atrativo. Dado um determinado volume fixo, a intensidade deste potencial de fundo é proporcional à densidade do fluido. Logo, tal intensidade é dada por  $-a\frac{N}{V}$ , onde  $a$  é uma constante positiva. Como este potencial de fundo é uniforme, ele não produz força alguma sobre as esferas nele imersas e as configurações de equilíbrio das esferas, neste potencial, são idênticas às que elas apresentariam em um fluido de esferas rígidas na mesma densidade, mas sem potencial de fundo. O efeito deste potencial de fundo, uniforme e negativo, na equação de estado para um sistema de esferas rígidas é, exclusivamente, abaixar a pressão.

A energia potencial atrativa total, num fluido com  $N$  moléculas, será dada por  $-aN\frac{N}{V}$ , energia esta que, dividida pelo volume do sistema, corresponde a um abaixamento da pressão proporcional ao quadrado da densidade. O fato de que, num líquido uniforme próximo de seu ponto triplo, as correlações devidas às forças de curto alcance repulsivas sejam mais significativas do que aquelas devidas às forças de longo alcance atrativas, enquanto que num fluido uniforme próximo do ponto crítico ocorra exatamente o contrário, pode ser visto como decorrência do fato de que, no ponto triplo, a densidade do líquido está próxima daquela do sólido, enquanto que, tipicamente, no ponto crítico a densidade é um terço deste valor. Para entender isto, basta pensar na curva de potencial intermolecular.

De acordo com Weeks et al. [47], o modelo físico para forças atrativas que Widom propôs, para justificar a aproximação do campo médio em um líquido uniforme, pode ser aperfeiçoado. Tal aperfeiçoamento produziria correção até

mesmo nas densidades mais altas possíveis, mas tornar-se-ia cada vez mais perceptível ao passo que diminuísse a densidade do líquido. Isto porque o cancelamento das forças atrativas, por simetria, tornar-se-ia menos eficiente quando aumentasse a flutuação nas posições das moléculas vizinhas, aumento este causado pela diminuição na densidade.

Um fluido sujeito a um campo externo causado, por exemplo, pelas paredes do recipiente que o contém, é não uniforme. Neste caso, evidentemente o efeito médio das forças atrativas não se cancela por simetria. Portanto, num fluido não uniforme deve-se considerar o efeito das forças atrativas sobre a estrutura do fluido, ao contrário do que acontece no modelo proposto por Widom, além de também considerar o efeito das forças repulsivas sobre tal estrutura. Logo, num fluido não uniforme deve-se abandonar a aproximação do campo médio. Mas, mesmo num fluido uniforme, pode-se detectar o erro produzido pela aproximação do campo médio, conforme colocado anteriormente.

Lembrando a forma da curva do potencial intermolecular, logo após o mínimo desta curva (empacotamento máximo) ele sobe rapidamente com o aumento da distância, mas em seguida a inclinação da subida diminui. Ou seja, após o mínimo da curva a intensidade das forças atrativas (em cada ponto da curva, a força é o simétrico da inclinação da curva) é muito forte, mas tal intensidade cai rapidamente. Aliás, cai mais rapidamente do que aumenta o efeito destas forças na determinação da estrutura do líquido. Por isto, no estado gasoso é irrelevante corrigir a aproximação do campo médio.

Sendo assim, levou-se em conta que, de acordo com as hipóteses levantadas por Weeks, a aproximação do campo médio perturbado deve ser considerada para as menores densidades do líquido, no entanto conforme a densidade aumenta, esta deveria convergir para a aproximação do campo médio. Estabeleceu-se então, como critério de avaliação para a extensão da validade da equação com correção simultânea nas parcelas atrativa e repulsiva, a relação entre a curva dada por esta aproximação e a curva com mesma correção repulsiva e com a parcela atrativa dada pelo campo médio.

Além disso, há outro fator que deve ser levado em conta para avaliar a extensão da validade da aproximação do campo médio perturbado. No desenvolvimento do ajuste dos parâmetros  $\phi$  e  $\varphi$  (seção 3.6.) a expansão em série apresentada na equação (12) só tem validade para  $\phi^2 y^2 < 1$ . Como  $y < 1$ , caso sejam obtidos valores com  $\phi^2 > 1$  (ou  $\phi\phi^* > 1$  no caso de parâmetros complexos) os valores de  $y$  para os quais a expansão é válida restringem-se a uma densidade limite que deve ser calculada e que serve também como uma limitação da extensão da validade da equação com correções nas partes atrativa e repulsiva.

Os resultados e a análise da extensão da validade da equação serão posteriormente apresentados na seção 4.8.: *Extensão da validade da equação com correção simultânea nas parcelas atrativa e repulsiva.*

### 3.8. Ajuste dos parâmetros $a$ e $b$ ao sistema real

Para que pudessem ser avaliadas por comparação com os dados experimentais, tanto as equações obtidas por meio da correção do termo repulsivo apenas, como as corrigidas nos termos atrativo e repulsivo, como também a equação original de van der Waals foram colocadas em sua forma plena (não reduzida). Para isto, os seus parâmetros  $a$  e  $b$  foram ajustados por meio da comparação com a temperatura e pressão críticas ( $T_c$  e  $P_c$ ) do argônio, respectivamente 150,87K e 48,98bar [48]. Na Tabela 1 encontram-se os valores das coordenadas críticas do argônio.

<b>Tabela 1: Coordenadas críticas do argônio [48]</b>		
<b><math>T_c</math>/K</b>	<b><math>P_c</math>/bar</b>	<b><math>V_c</math>/(cm<sup>3</sup>/mol)</b>
150,87	48,98	75

Para a equação original de van der Waals existem expressões analíticas conhecidas para  $T_c$  e  $P_c$  ( $T_c = 8a/27kb$  e  $P_c = a/27b^2$ ). Logo, a atribuição dos valores dos parâmetros é simples. No entanto, para as demais equações obtidas pelas modificações nos termos só repulsivo, ou atrativo e repulsivo, a atribuição de  $a$  e  $b$  depende de averiguação visual da pressão reduzida cuja isóbara crítica apresenta um patamar característico. Os valores da temperatura reduzida crítica e da pressão reduzida crítica, se inseridos nas relações de redução de coordenadas

( $P_{HSvdW}^r = \frac{b^2}{a} P_{HSvdW}$  e  $T_{HSvdW}^r = \frac{b k_B}{a} T$ ), retornam então os valores de  $a$  e  $b$  ajustados ao ponto crítico do argônio.

### 3.9. Comparação entre as equações e os dados experimentais

A primeira comparação entre as equações de estado obtidas e dados experimentais foi efetuada com a densidade do argônio líquido em seu ponto triplo (Tabela 2). Produziu-se uma tabela (Tabela 8 da seção 4.7.) com os valores das densidades obtidas na pressão do ponto triplo, tanto para o argônio líquido como gasoso neste ponto, como para o gás nessa pressão, mas na temperatura crítica e para o sistema de alta densidade na mesma pressão, porém com temperatura de 16,9 K (temperatura do ponto triplo somada à diferença entre esta mesma e a temperatura crítica). Nesta tabela foram incluídos os resultados provenientes das equações apenas com correção repulsiva, usando-se tanto séries viriais quanto aproximantes de Padé, da equação com correção atrativa e repulsiva, da equação de van der Waals original e da equação para gás ideal (apenas para os sistemas gasosos).

<b>Tabela 2:</b> Coordenadas do líquido no ponto triplo do argônio [48,38]		
<b>T<sub>pt</sub>/K [48]</b>	<b>P<sub>pt</sub>/bar [48]</b>	<b>d<sub>pt</sub>/(g/ dm<sup>3</sup>) [38]</b>
83,8058	68,95	1415

Posteriormente, foram traçados trios de isotermas em diversas temperaturas, uma para a equação com correção repulsiva pelo aproximante [4/6], outra com as correções atrativa e repulsiva (pelo mesmo aproximante) e outra com a equação original de van der Waals, sendo lançados nos mesmos gráficos os pontos experimentais obtidos na literatura [39] (Figura 14 seção 4.7.). Cabe ressaltar que as temperaturas, pressões e densidades experimentais disponíveis são dadas respectivamente em graus Celsius, atmosferas e Amagat, sendo necessária a conversão para K, Pa e g/dm<sup>3</sup>.

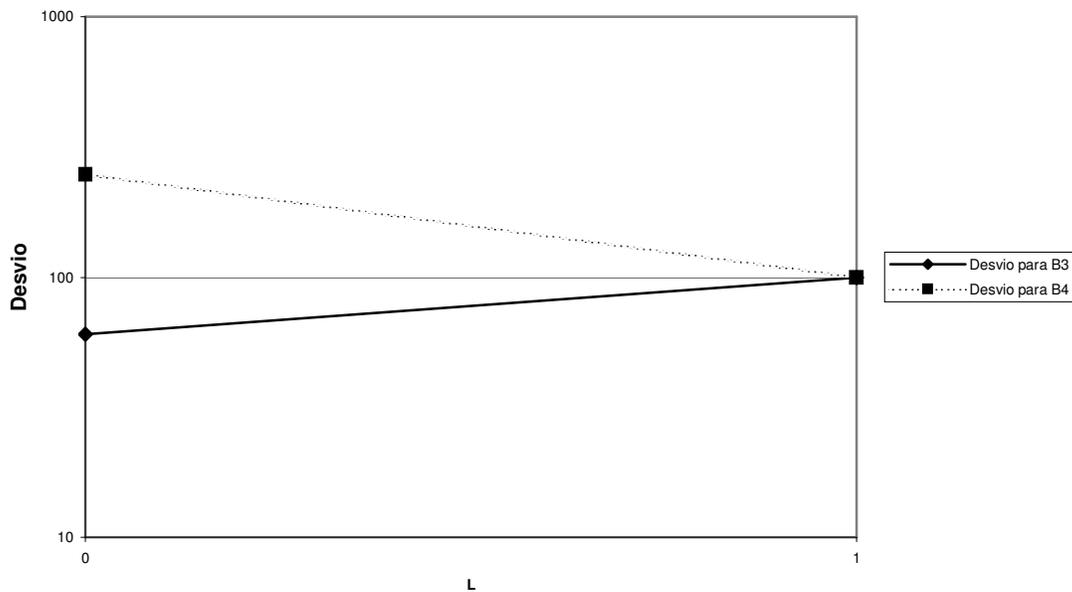
### **3.10. Obtenção de isóbaras e da spinodal para a equação com correção atrativa e repulsiva**

A pressão dada pela equação com correção simultânea das partes atrativa e repulsiva é dada pela equação (11), com os parâmetros  $\phi$  e  $\varphi$  obtidos ao final dos ciclos de auto consistência. Logo, igualando sua derivada primeira a zero obtém-se a curva spinodal, dada pela primeira dentre as equações (18). Construiu-se, então, a Figura 20 (da seção 4.9.) contendo a curva spinodal, por meio da primeira dentre as equações (18) passada para coordenadas plenas e as isóbaras a -20bar, 0bar, 20 bar e 40bar, por meio da equação (11).

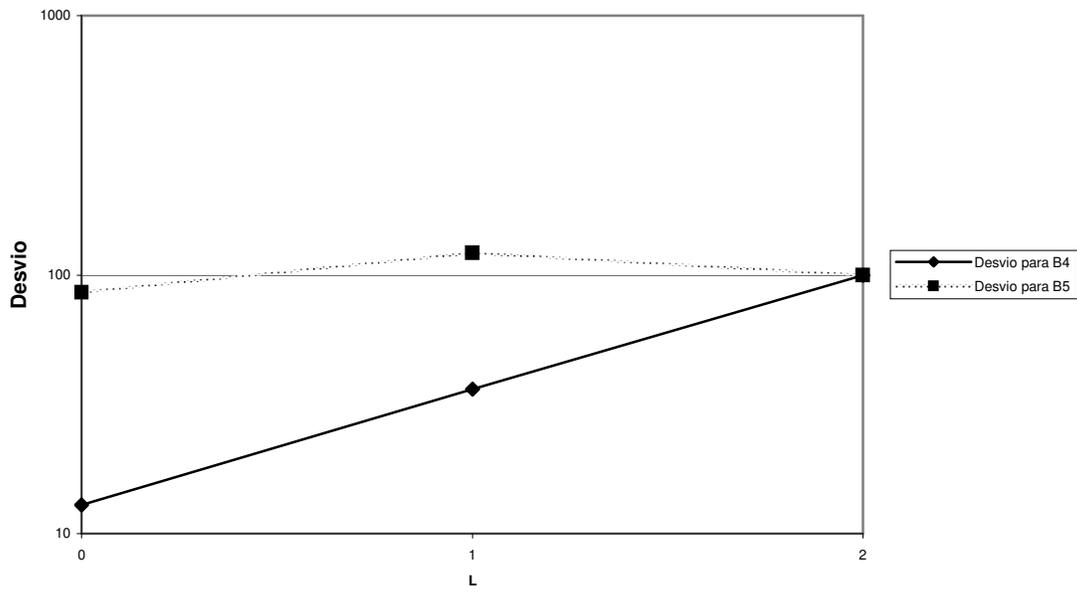
## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Semelhança entre as curvas de desvio

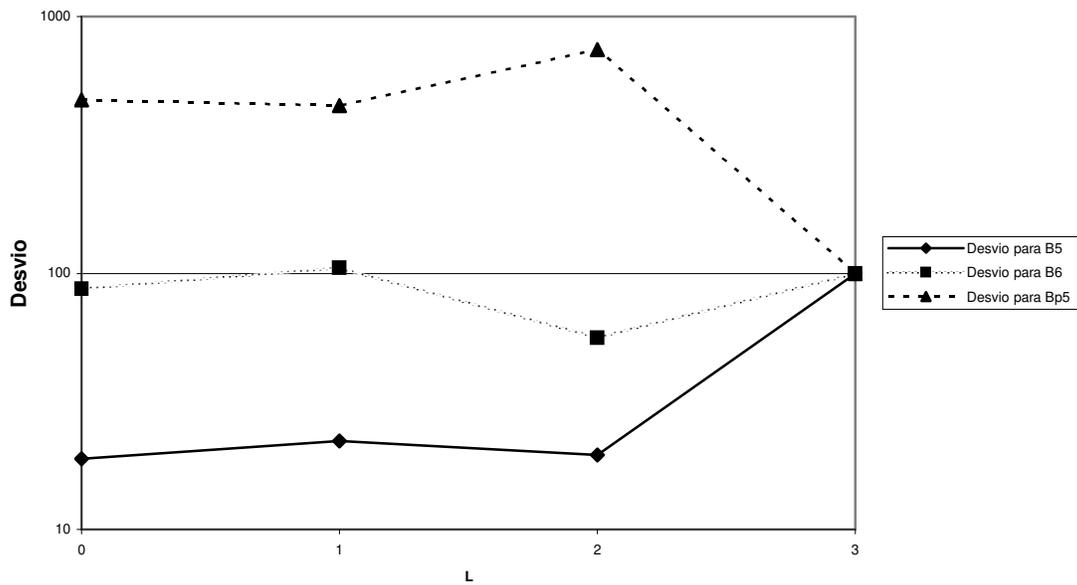
A forma similar das curvas dos desvios dos valores preditos de  $B_{L+M+3}^p$  para  $B_{L+M+3}$  (linhas pontilhadas com os desvios correspondentes a cada valor de  $L$  marcados com um quadrado),  $B_{L+M+2}^p$  para  $B_{L+M+2}$  (linhas contínuas com os desvios correspondentes a cada valor de  $L$  marcados com um losango) e  $B_{L+M+2}^p$  para  $B_{L+M+3}^p$  da coletânea  $\beta$  do conjunto de aproximantes de ordem inferior (linhas tracejadas com os desvios correspondentes a cada valor de  $L$  marcados com um triângulo) pode ser observada nas Figuras de 1 a 9.



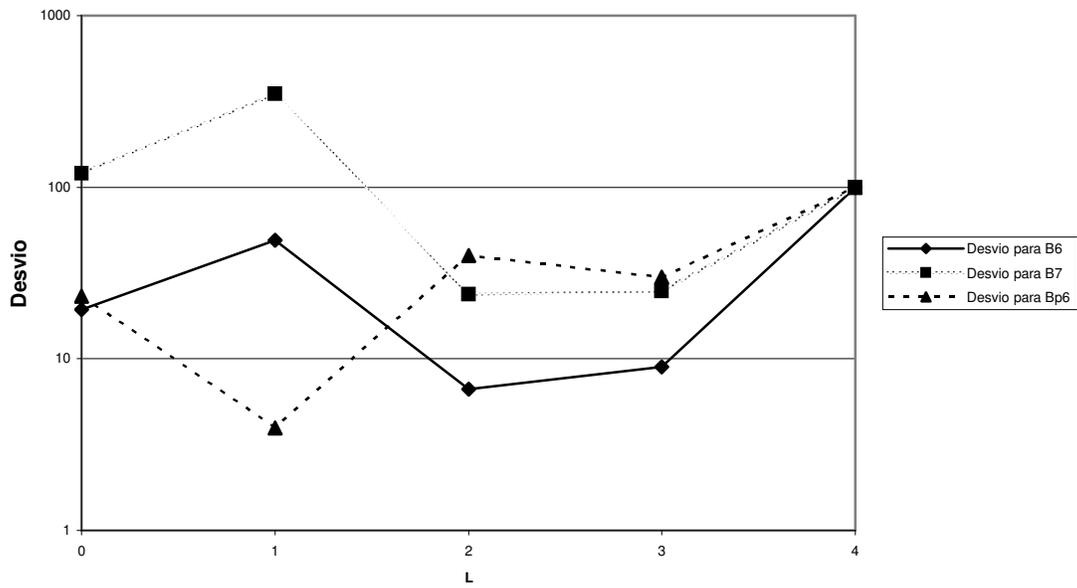
**Figura 1:** Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com  $L+M=1$



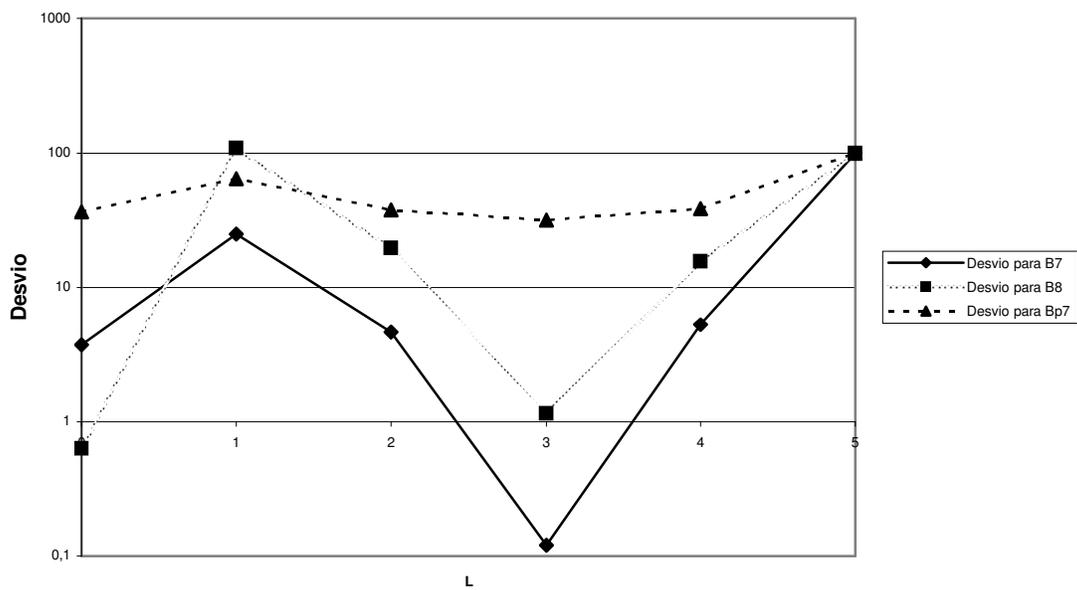
**Figura 2:** Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com  $L+M=2$



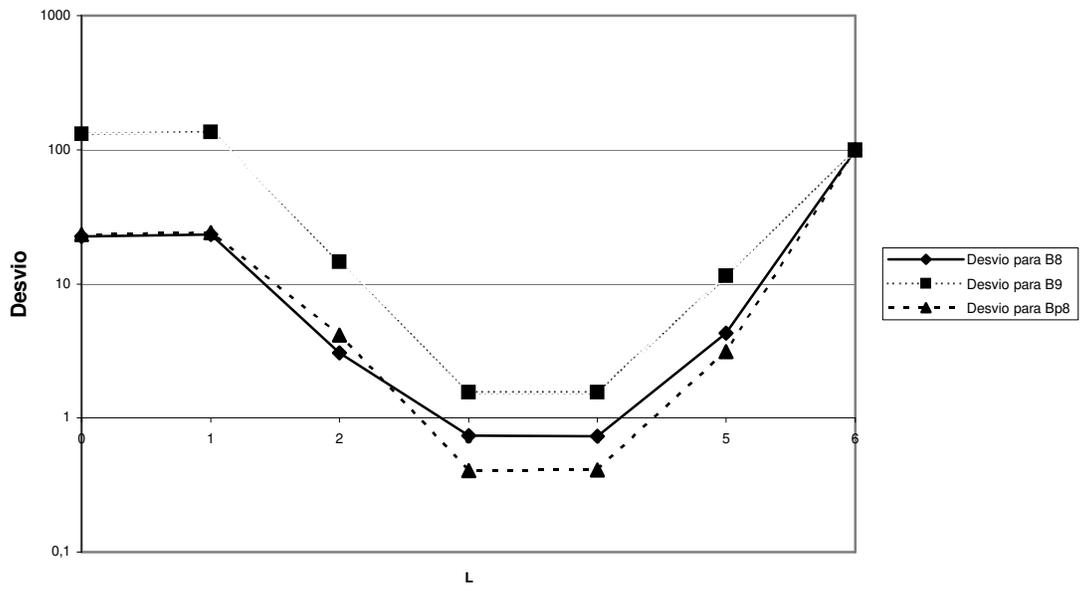
**Figura 3:** Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com  $L+M=3$



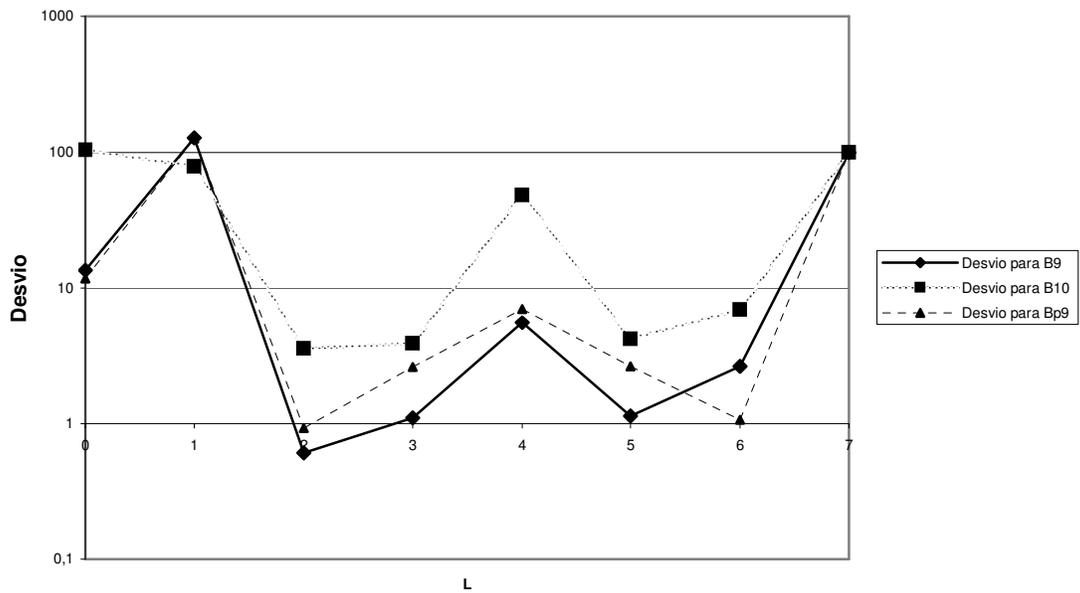
**Figura 4:** Devios das aproximações obtidas pelos aproximantes com  $L+M=4$



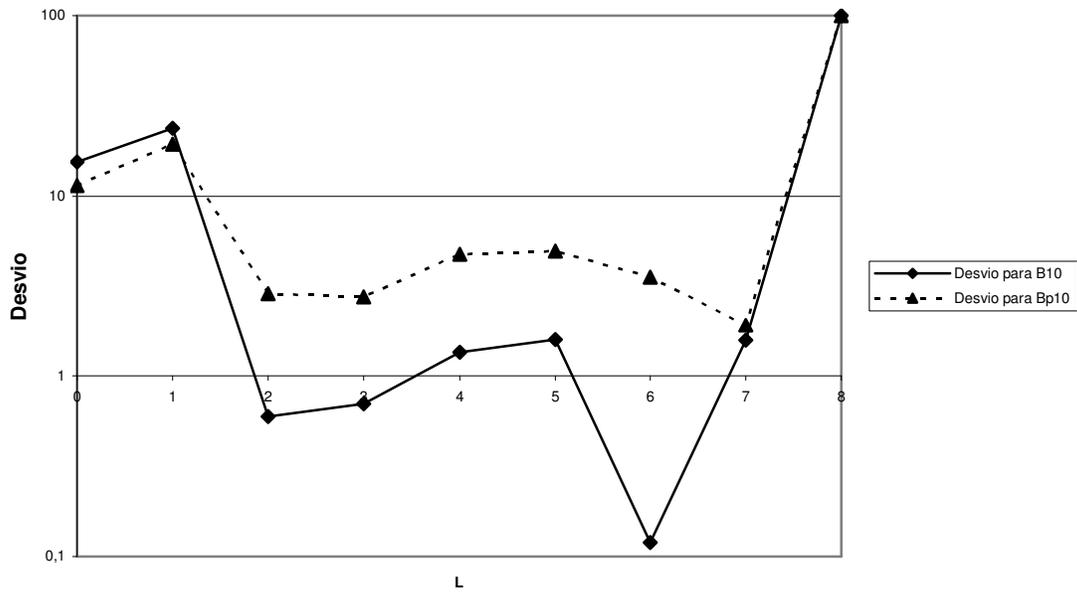
**Figura 5:** Devios das aproximações obtidas pelos aproximantes com  $L+M=5$



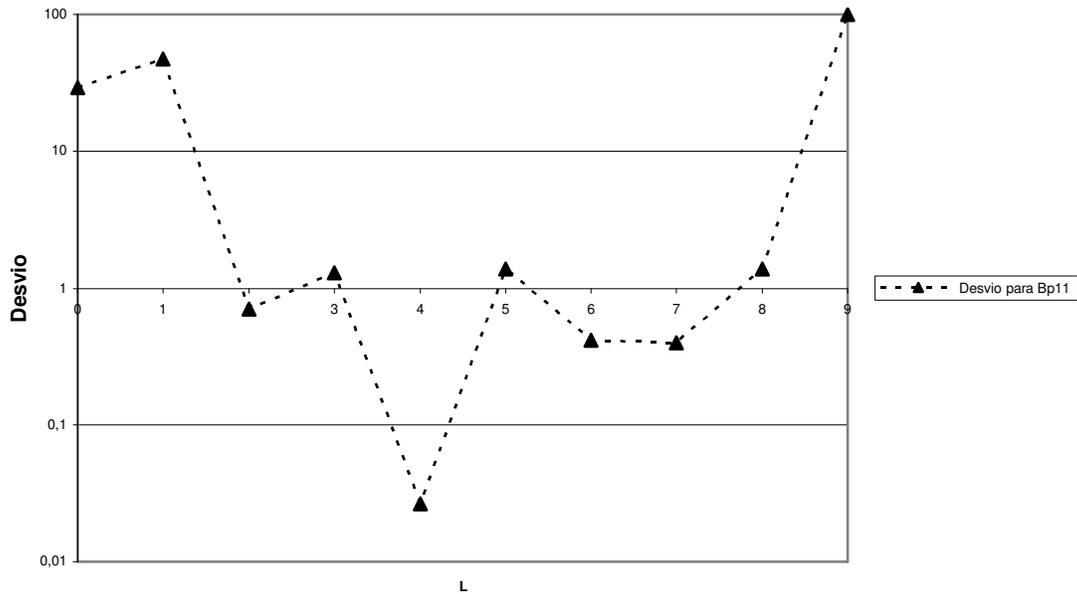
**Figura 6:** Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com  $L+M=6$



**Figura 7:** Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com  $L+M=7$



**Figura 8:** Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com L+M=8



**Figura 9:** Desvios das aproximações obtidas pelos aproximantes com L+M=9

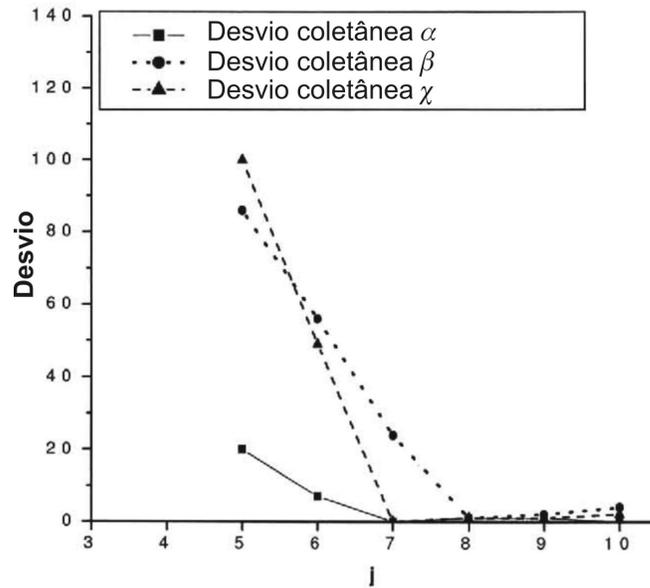
A verificação da semelhança entre as curvas dos desvios de  $B_{L+M+2}^p$  para  $B_{L+M+2}$  (linhas contínuas com os desvios correspondentes a cada valor de L marcados com um losango) e de  $B_{L+M+3}^p$  para  $B_{L+M+3}$  (linhas pontilhadas com os

desvios correspondentes a cada valor de L marcados com um quadrado) denotam que está correta a suposição de que os valores  $B_{L+M+3}^p$  (da coletânea  $\beta$ ) a serem utilizados para avaliar os desvios da coletânea  $\chi$  devam ser os obtidos pelos mesmos aproximantes que produziram as melhores aproximações para  $B_{L+M+2}$ . Os aproximantes que apresentam a melhor aproximação para  $B_{L+M+2}$  e para  $B_{L+M+3}$  são os mesmos, com a exceção do conjunto de aproximantes com  $L+M=1$  e com a ressalva de que são considerados indistinguíveis valores de aproximações cuja variação nos desvios para  $B_j$  sejam menores que 1%.

Por sua vez, a semelhança entre as curvas citadas no parágrafo anterior e a curva para os desvios de  $B_{L+M+2}^p$  para  $B_{L+M+3}^p$  da coletânea  $\beta$  do conjunto de aproximantes de ordem inferior (linhas tracejadas com os desvios correspondentes a cada valor de L marcados com um triângulo) justificam a utilização da coletânea  $\chi$  para a previsão de coeficientes viriais desconhecidos.

O fato de todos os gráficos terminarem em um desvio de 100% decorre do fato de que o aproximante correspondente a  $L=L+M$  ser idêntico à própria série truncada, de modo que a aproximação do termo seguinte retorna um valor nulo, que desvia em 100% do valor do coeficiente. A constatação de que, em geral, os desvios para os demais aproximantes são menores que 100% indica que o uso dos aproximantes de Padé é melhor do que o uso das séries truncadas.

A figura abaixo compara os desvios das aproximações dos coeficientes agrupados nas coletâneas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\chi$ .



**Figura 10:** Desvios das aproximações dos coeficientes agrupados nas coletâneas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\chi$ .

Como pode ser verificado na Figura 10, a coletânea  $\chi$  apresenta bons valores de desvios para a aproximação dos coeficientes de maior ordem da série virial, pelo menos até o coeficiente  $B_{10}$ , a partir do qual já não é mais possível avaliar os desvios das demais coletâneas. Esta é mais uma confirmação da validade da utilização dos valores preditos pela coletânea  $\chi$ .

## 4.2. Seleção dos aproximantes de Padé

A seleção dos melhores aproximantes de Padé de cada conjunto de aproximantes com igual valor de  $L+M$  (ou seja, que partem de um mesmo número de coeficientes viriais conhecidos) forneceu a seguinte coletânea de aproximantes, a serem utilizados para a construção das equações de estado:

<b>Tabela 3: Aproximantes de Padé selecionados</b>	
<b>L+M</b>	<b>Aproximante selecionado</b>
1	[0/1]
2	[0/2]
3	[0/3]
4	[2/2]
5	[3/2]
6	[4/2]
7	[2/5]
8	[6/2]
9	[2/7]
10	[2/8] e [3/7]

onde os aproximantes com  $L+M < 9$  foram selecionados de acordo com a proximidade do valor do primeiro coeficiente obtido com o valor de  $B_{L+M+2}$  (por exemplo, se  $L+M=5$  foi testada a capacidade do aproximante de aproximar o coeficiente  $B_7$ ) e os aproximantes com  $L+M=9$  e  $L+M=10$  foram selecionados de acordo com os critérios da coletânea  $\chi$  de [41]. Dentre os aproximantes com  $L+M=10$ , os valores das aproximações de  $B_{12}$  obtidos pelos aproximantes [2/8] e [3/7] foram iguais, de modo que ambos os aproximantes foram utilizados para a obtenção de equações de estado.

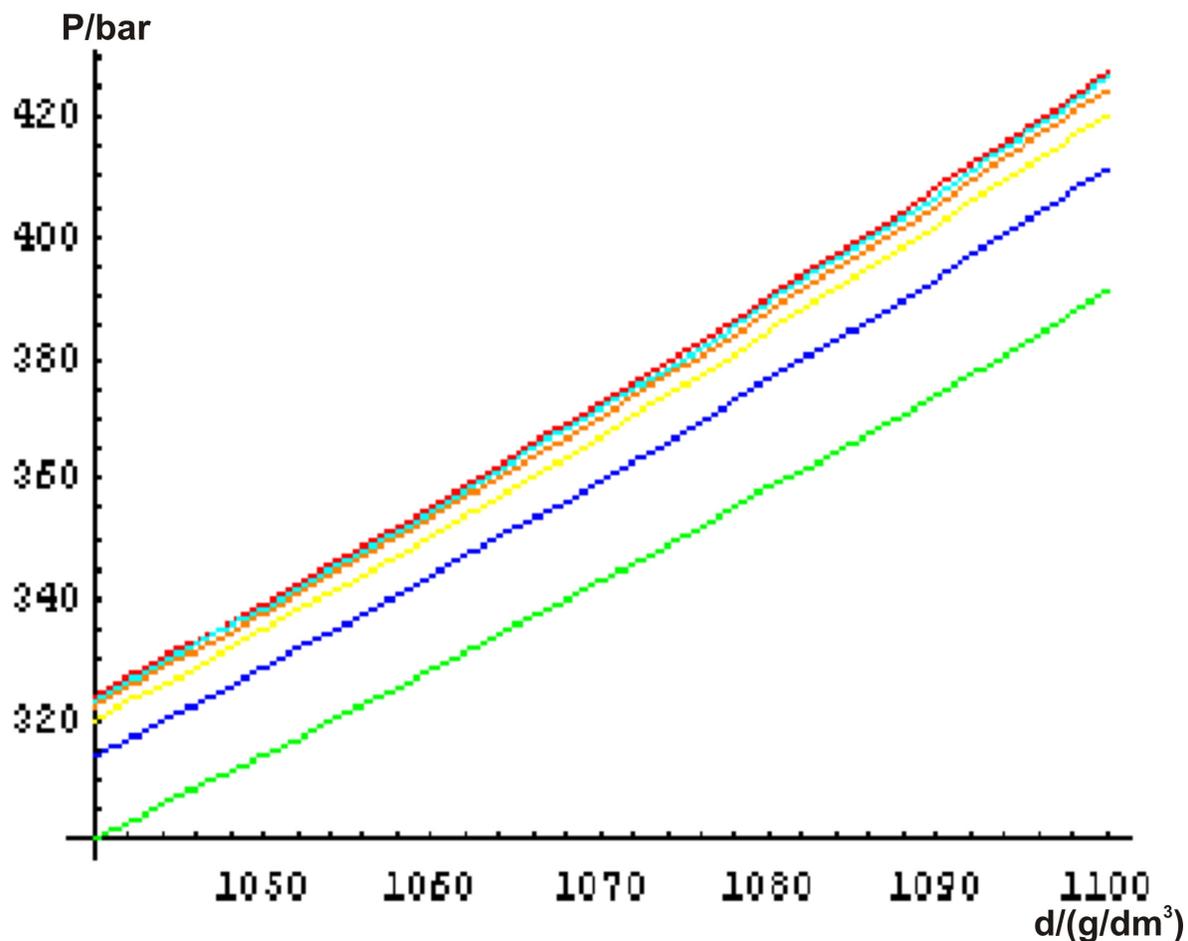
Além disso, mesmo que na Tabela 3 o aproximante de ordem nove selecionado seja o aproximante [2/7] e os aproximantes de ordem 10 selecionados

pela metodologia citada sejam  $[2/8]$  e  $[3/7]$ , a diferença entre os desvios apresentados na aproximação do coeficiente de ordem 10 para o aproximante  $[2/7]$  e para o aproximante  $[4/5]$  (que figurava como o melhor aproximante caso partíssemos do conjunto completo de coeficientes viriais publicado por Clysby [30]) é praticamente desprezível (apenas 0,06%). Portanto foram utilizados também os aproximantes  $[4/5]$  e  $[4/6]$ , sendo o último construído a partir do coeficiente de ordem 10 que  $[4/5]$  produz.

O valor de  $B_{11}$  obtido pelo aproximante  $[2/8]$  ref.  $[2/7]$  foi de 155,498, valor este que difere do publicado no artigo sobre o método de seleção dos aproximantes (154,77) [41] em decorrência da mudança do conjunto de coeficientes viriais utilizados.

### 4.3. Convergência das séries truncadas para o aproximante de Padé

Abaixo são apresentadas imagens em zoom (densidades entre 1040 e 1100g/dm<sup>3</sup>) das 6 isothermas (a 120°C) construídas pelas equações com alteração na parcela repulsiva efetuada pelas séries truncadas no termo de ordem 6 (verde), 7 (azul marinho), 8 (amarelo), 9 (alaranjado), 10 (azul piscina) e pelo aproximante de Padé [4/6] ref. [4/5].

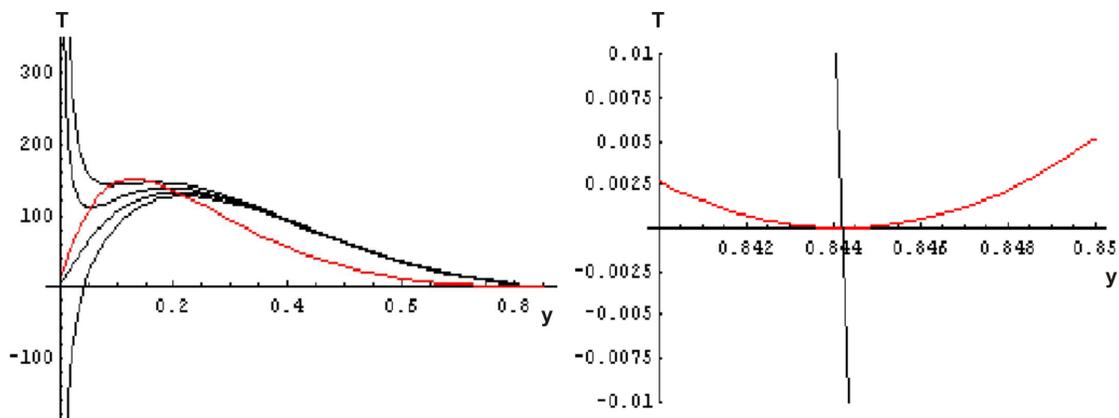


**Figura 11:** Representação do zoom nas isothermas  $P/\text{bar}$  X  $d/(\text{g}/\text{dm}^3)$  entre 1040g/dm<sup>3</sup> e 1100g/dm<sup>3</sup>, obtidas pelas equações com alteração na parcela repulsiva efetuada pelas séries truncadas no termo de ordem 6 (verde), 7 (azul marinho), 8 (amarelo), 9 (alaranjado), 10 (azul piscina) e pelo aproximante de Padé [4/6] ref. [4/5] (vermelho).

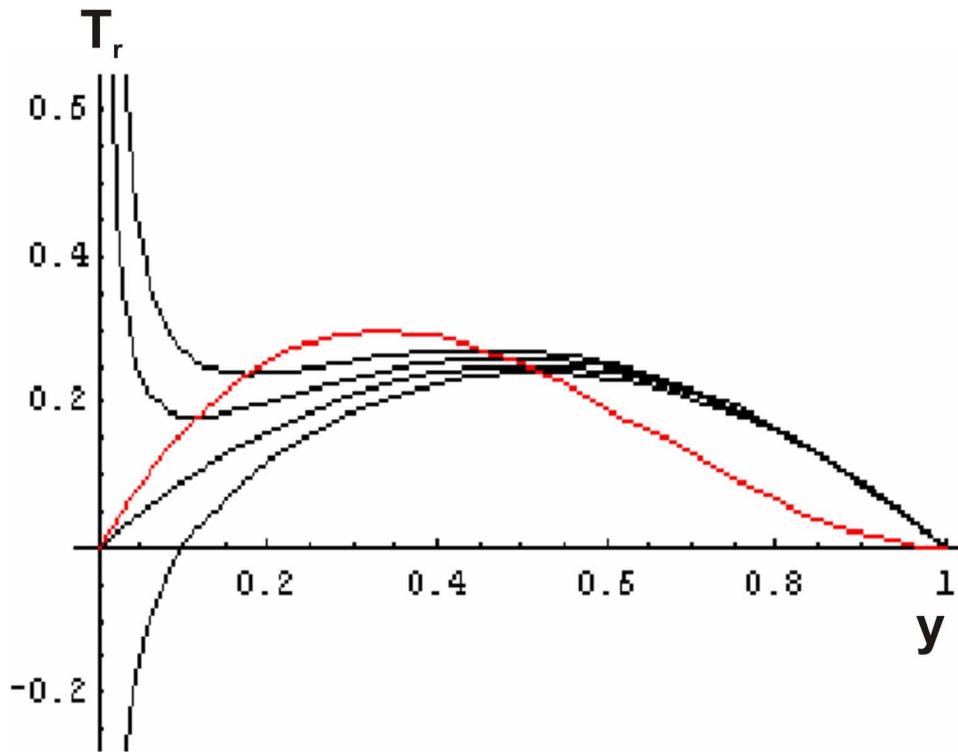
Pode-se observar na Figura 11 que, conforme são adicionados mais termos nas séries viriais truncadas, ocorre uma maior aproximação da curva obtida pela utilização do aproximante de Padé. Tal observação sugere que a série virial com infinitos termos possa ser bem representada pelo aproximante de Padé.

#### 4.4. Spinodal e isóbaras para a equação com correção repulsiva

Na Figura 12 estão apresentados os gráficos da spinodal e das isóbaras construídas pela equação com correção apenas na parte repulsiva, por meio do aproximante [4/6] ref. [4/5] e um zoom na região de altas densidades da curva spinodal. Na Figura 13 estão representadas as curvas spinodal e isóbaras construídas pela equação original de van der Waals.



**Figura 12:** Equação com correção na parte repulsiva. Gráficos de  $T/K$  x  $y$  para a spinodal (em vermelho) e isóbaras (em preto, sendo correspondentes, de baixo para cima, a pressões reduzidas de -20bar, 0bar, 20bar e 40bar) com correção repulsiva e zoom na spinodal em altas densidades



**Figura 13:** Equação de van der Waals. Gráficos de  $T_r$  x  $y$  para a spinodal (em vermelho) e isóbaras (em preto, sendo correspondentes, de baixo para cima, a pressões reduzidas de -0,01, 0, 0,01 e 0,02).

Nestes gráficos podemos observar uma diferença marcante entre a equação com correção repulsiva e van der Waals puro. Para van der Waals puro (Figura 13) pode-se obter das equações que a curva spinodal somente pode cruzar o eixo das abscissas em ( $T_r=0$ ) em  $y=0$  e  $y=1$ , ou seja, para 0 ou 100% do espaço ocupado pelas partículas do sistema. Já para a equação com correção repulsiva (Figura 12) observa-se que a curva spinodal cruza o eixo das abscissas em menores densidades.

Esta diferença acontece porque o parâmetro repulsivo  $b$  da equação original de van der Waals não pode ser considerado como o volume de uma partícula esférica do sistema, mas apenas como um parâmetro matemático associado à repulsão. Portanto, não há nenhum impeditivo formal na equação de

van der Waals original para que a densidade do sistema atinja valores correspondentes a 100% do espaço ocupado. Quando a correção repulsiva é efetuada pela inserção da pressão de esferas rígidas, o significado físico do parâmetro repulsivo se modifica, de modo a constituir um impeditivo para que o sistema atinja tais densidades (a densidade fica limitada a valores próximos ao empacotamento máximo de esferas, que é em torno de 74% de espaço ocupado), o que fica representado na curva spinodal e nas isóbaras correspondentes à equação de van der Waals com a correção de esferas rígidas aplicada à parte repulsiva.

Se observarmos do ponto de vista das equações envolvidas, obteremos que para a equação original de van der Waals, o limite do volume, suposto finito quando a pressão tender a infinito, para quantidade de matéria e temperatura constantes será dado por  $\left(\lim_{P_{vdW} \rightarrow \infty} V\right) = Nb$  ou  $\lim_{P_{vdW} \rightarrow \infty} V = 0$ . Evidentemente, este limite vai a zero para o gás, mas vai para  $Nb$  para a fase condensada, não atingindo o valor esperado caso o parâmetro  $b$  fosse o volume de partículas esféricas, pois o sistema com  $V=Nb$  teria 100% do espaço ocupado pelas partículas, empacotamento muito superior aos 74% esperados para o empacotamento máximo de esferas rígidas.

Na verdade, van der Waals utilizou para a formulação de sua equação apenas parâmetros experimentais. A percepção de que  $\frac{y}{1-y}$  fosse o desenvolvimento adequado a um modelo unidimensional de bastonetes rígidos [49,50], é bastante posterior. Se pensarmos em termos de um sistema unidimensional composto por bastonetes rígidos, os valores de 0 e 1 obtidos para o cruzamento da curva spinodal com o eixo das abscissas é perfeitamente compreensível, dado que bastonetes rígidos podem perfeitamente ocupar 100% do espaço unidimensional, quando submetidos a pressões que tendem a infinito.

## 4.5. Convergência da correção da parte atrativa

A equação com correção na pressão repulsiva, dada pelo aproximante [4/6] ref. [4/5], foi submetida à correção da parte atrativa, de modo que fossem seguidas sempre as soluções do sistema de equações que conferiam a maior convergência no processo auto-consistente, sendo os valores iniciais  $\phi_i$  e  $\varphi_i$  apresentados na Tabela 5. Os valores de  $T_c^r$ ,  $P_c^r$  e  $y_c$  a cada aproximação e seus respectivos desvios percentuais, com relação à aproximação imediatamente anterior, seguem apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Convergência de $T_c^r$ , $P_c^r$ e $y_c$						
aproximação	$T_c^r$	desvio %	$y_c$	desvio %	$P_c^r$	desvio %
1	0,09421	-	0,13000	-	0,00440	-
2	0,08106	-14,17004	0,11205	-14,86154	0,00314	-29,47749
3	0,08086	-0,25079	0,11068	-1,22531	0,00310	-1,16479
4	0,08086	-0,00371	0,11066	-0,01717	0,00310	-0,01705

Observa-se uma convergência consideravelmente rápida para  $T_c^r$ ,  $P_c^r$  e  $y_c$ . Os parâmetros  $\phi$  e  $\varphi$  são, na maioria dos casos, números complexos, sendo que a convergência também é observada, para o mesmo conjunto de soluções, tanto para os valores da parte real, como para o coeficiente da parte imaginária, para o módulo e para o quadrado deste.

Os parâmetros  $\phi$  e  $\varphi$  obtidos ao fim do último ciclo (terceiro ciclo) encontram-se representados na Tabela 5.

<b>Tabela 5: <math>\phi_i</math>, <math>\varphi_i</math>, <math>\phi</math> e <math>\varphi</math></b>	
$\varphi_i$	$\phi_i$
0,425816	0,425816
$\varphi^4$	$\phi^4$
0,40131– 0,67661i	0,40131+ 0,67661i

Na Tabela 6 são apresentados os valores do quadrado do módulo de cada um dos parâmetros da Tabela 5.

<b>Tabela 6: <math>\phi^* \phi</math> e <math>\varphi^* \varphi</math></b>	
$\varphi^{4*} \varphi^4$	$\phi^{4*} \phi^4$
0,61885333	0,61885333

Evidencia-se na Tabela 6 que os valores obtidos para o produto entre os parâmetros  $\phi$  e  $\varphi$  e seus respectivos complexos conjugados são menores que a unidade. Tal observação implica na validade, para todos os valores de  $y$ , da expansão em série utilizada na equação (12) da seção 3.6.. Esta avaliação será discutida na seção 4.8. *Extensão da validade da equação com correção simultânea nas parcelas atrativa e repulsiva.*

A utilização da expansão em série de  $f_{PMF}$ , ao invés do produto de frações, foi efetuada para simplificar o cálculo dos parâmetros  $\varphi^4$  e  $\phi^4$ . O uso desta simplificação é respaldado pelo fato do desvio percentual entre  $f_{PMF}$  calculado (utilizando os valores  $\varphi^4$  e  $\phi^4$  apresentados na Tabela 5) com a série truncada no termo de ordem 3 e de ordem 4 da equação (13) ser inferior a 2%, mesmo na densidade máxima de 74% do espaço ocupado, o que indica que a inclusão de termos de ordem maior teria pouca influência nos resultados.

#### 4.6. Parâmetros $a$ e $b$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  das equações obtidas, ajustados de modo a que o ponto crítico do argônio seja bem representado, encontram-se na Tabela 7, onde vdW representa a equação original de van der Waals, R representa correção apenas na parcela repulsiva, AR representa correção conjunta das partes atrativa e repulsiva, st6, st7, st8, st9 e st10 informam que a correção na parte repulsiva foi efetuada por meio das séries truncadas respectivamente nas ordens 6, 7, 8, 9 e 10, [L/M] representa que a correção na parte repulsiva foi efetuada por meio de um aproximante de Padé [L/M] e [L/M] ref. [N/O] representa que o aproximante [L/M] utilizado para a correção da parte repulsiva foi construído utilizando a aproximação do coeficiente de ordem 10 produzida pelo aproximante [N/O].

<b>equação</b>	$a / 10^{-4}\text{bar.L}^2$	$b / 10^{-24}\text{L}$
vdW	$3,73714 \times 10^{-44}$	$5,31592 \times 10^{-24}$
R st6	$4,39840 \times 10^{-44}$	$1,99095 \times 10^{-24}$
R st7	$4,39327 \times 10^{-44}$	$1,98731 \times 10^{-24}$
R st8	$4,39222 \times 10^{-44}$	$1,98659 \times 10^{-24}$
R st9	$4,39202 \times 10^{-44}$	$1,98645 \times 10^{-24}$
R st10	$4,39199 \times 10^{-44}$	$1,98642 \times 10^{-24}$
R [2/7]	$4,39203 \times 10^{-44}$	$1,98643 \times 10^{-24}$
R [4/5]	$4,39197 \times 10^{-44}$	$1,98642 \times 10^{-24}$
R [2/8] ref. [2/7]	$4,39203 \times 10^{-44}$	$1,98643 \times 10^{-24}$
R [3/7] ref. [2/7]	$4,39203 \times 10^{-44}$	$1,98643 \times 10^{-24}$
R [4/6] ref. [4/5]	$4,39197 \times 10^{-44}$	$1,98642 \times 10^{-24}$
AR [4/6] ref. [4/5]	$4,20360 \times 10^{-44}$	$1,63175 \times 10^{-24}$

Pode-se observar que, considerando todas as possibilidades de modificações na equação original de van der Waals aqui apresentadas, o

parâmetro  $a$ , associado à atração, é menos afetado do que  $b$ , associado à repulsão. Considerando as equações que apresentaram, para cada parâmetro, a maior disparidade comparativamente aos  $a$  e  $b$  de van der Waals original, temos um desvio máximo de 17,7% para o parâmetro  $a$  de R st6 e um desvio de 69,3% para o parâmetro  $b$  de AR [4/6] ref [4/5].

Além disso, enquanto a alteração no parâmetro  $a$ , relativamente a vdW, efetuada por R [4/6] ref [4/5] é de 17,5% (correção apenas da parte repulsiva), a alteração simultânea das partes atrativa e repulsiva, empreendida pela equação AR [4/6] ref [4/5], apresenta uma diferença de 4,3% para  $a$ , relativamente ao valor para R [4/6] ref [4/5]. Para o parâmetro  $b$  a diferença entre os efeitos das correções é mais drástica. Enquanto a alteração no parâmetro  $b$ , relativamente a vdW, efetuada por R[4/6] ref [4/5] é de 62,6%, a alteração simultânea das partes atrativa e repulsiva, empreendida pela equação AR [4/6] ref [4/5], apresenta uma diferença de 17,9% para  $b$ , relativamente ao valor para R [4/6] ref [4/5].

Sobre os valores dos parâmetros  $a$  e  $b$ , outra importante discussão a ser feita refere-se à comum suposição de que tomar a equação de van der Waals com  $a = 0$  e  $b \neq 0$  produziria uma aproximação intermediária entre o gás perfeito e o gás de van der Waals. Se tomarmos a equação de van der Waals original com a expansão em série da sua parte repulsiva, ter-se-á

$$P_{vdW} = \frac{k_B T}{b} \left[ y + \left( 1 - \frac{a}{b k_B T} \right) y^2 + y^3 + \dots \right]. \quad (21)$$

Logo, para  $a = 0$  e  $b \neq 0$ , o coeficiente do termo de segunda ordem em  $y$  será 1. Porém, sabe-se experimentalmente que toda substância pura gasosa apresenta a temperatura Boyle,  $T_B$ , na qual o coeficiente de segunda ordem deveria ser igual a 0, o que permitiria que o gás se comportasse semelhantemente a um gás perfeito para uma larga faixa de valores de  $y$ , ao invés de apenas para valores de  $y$  suficientemente baixos. Para  $T < T_B$  o coeficiente de segunda ordem seria negativo e para  $T > T_B$  seria positivo. Portanto, impor que o coeficiente de

segunda ordem seja igual a 1 em qualquer temperatura não é melhor do que impor que seja igual a 0 em qualquer temperatura (como se faz para o gás perfeito).

#### 4.7. Comparação entre as equações e os dados experimentais

Os resultados para a densidade obtida na pressão do ponto triplo para as temperaturas do ponto crítico,  $T_c$ , do ponto triplo (líquido e gás),  $T_{pt}$ , e a 16,9K seguem na Tabela 8. As nomenclaturas referentes às equações seguem as mesmas que na Tabela 7, com a adição de GI para gás ideal.

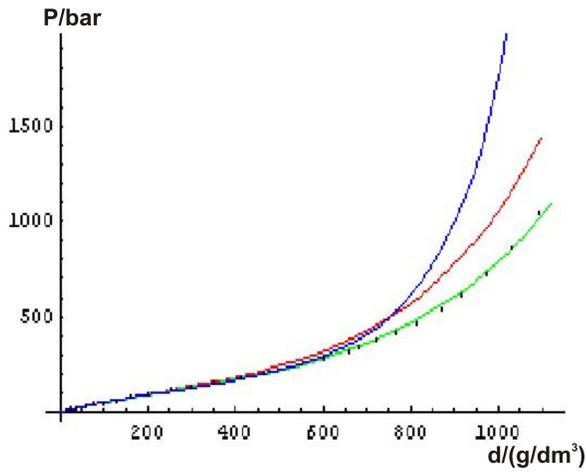
<b>Tabela 8: Densidades na pressão do ponto triplo</b>				
<b>equação</b>	<b>d gás na <math>T_c</math> / g/dm<sup>3</sup></b>	<b>d gás na <math>T_{pt}</math> / g/dm<sup>3</sup></b>	<b>d líq na <math>T_{pt}</math> / g/dm<sup>3</sup></b>	<b>d a 16,9K / g/dm<sup>3</sup></b>
GI	2,19579	3,95294	-	-
vdW	2,20504	4,01859	988,91300	1204,99000
R st6	2,20543	4,02632	1527,16000	3252,35000
R st7	2,20542	4,02625	1474,55000	2894,94000
R st8	2,20542	4,02623	1449,81000	2699,23000
R st9	2,20542	4,02623	1437,80000	2581,51000
R st10	2,20542	4,02623	1431,85000	2505,79000
R [2/7]	2,20542	4,02623	1426,05000	2353,92000
R [4/5]	2,20542	4,02623	1424,98000	2311,69000
R [2/8] ref. [2/7]	2,20542	4,02623	1426,05000	2353,87000
R [3/7] ref. [2/7]	2,20542	4,02623	1426,05000	2353,87000
R [4/6] ref. [4/5]	2,20542	4,02623	1425,83000	2311,69000
AR [4/6] ref. [4/5]	2,20579	4,02564	1525,83	2615,25
experimental	-	-	1415,00000 [38]	-

Para as densidades referentes ao gás na pressão do ponto triplo a densidade obtida varia pouco com a equação utilizada. Na  $T_c$  e na  $T_{pt}$  as maiores disparidades são, respectivamente de AR [4/6] ref. [4/5] e R st6 relativamente a GI, sendo 0,4% e 1,9%. Para o líquido no ponto triplo a maior disparidade é de R st6 relativamente a vdW, 54,4%, que, para o sistema a 16,9K, chega a 169,9%. Relativamente ao dado experimental para a densidade do líquido no ponto triplo, AR [4/6] ref. [4/5] diverge em 7,8%, R [2/8] ref. [2/7], R [3/7] ref. [2/7], R [4/6] ref. [4/5] e R [2/7] divergem em 0,8% e R [4/5] diverge em 0,7%.

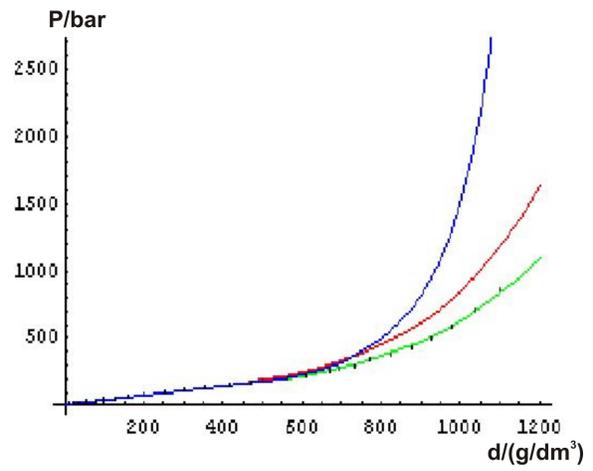
Embora esta comparação aponte a equação R [4/5], que conta com correção apenas na parte repulsiva, como melhor que AR [4/6] ref. [4/5] (7,0% melhor), trata-se de um único ponto experimental. No entanto, a indicação de que a aproximação melhora conforme se aumenta o número de termos da série truncada fortalece a credibilidade deste dado experimental.

Tomando um conjunto de dados um pouco mais amplo [39], apresentando graficamente, podemos efetuar uma melhor comparação entre vdW, R [4/6] ref. [4/5], AR [4/6] ref. [4/5] e os dados experimentais, representados respectivamente pela linha azul, linha vermelha, linha verde e por pontos.

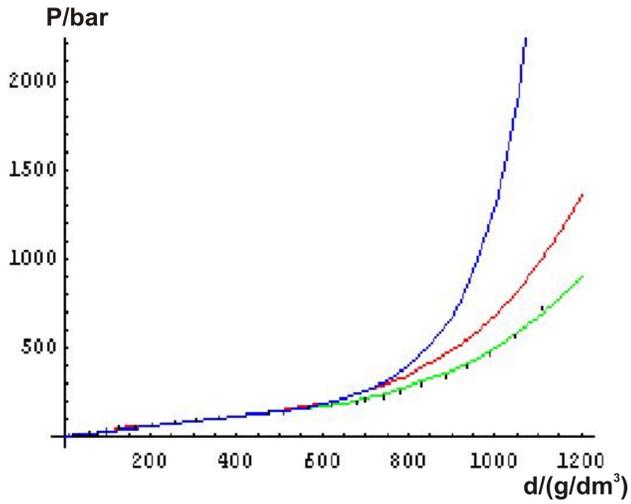
(a)  $-25^{\circ}\text{C} = 248,16\text{K}$



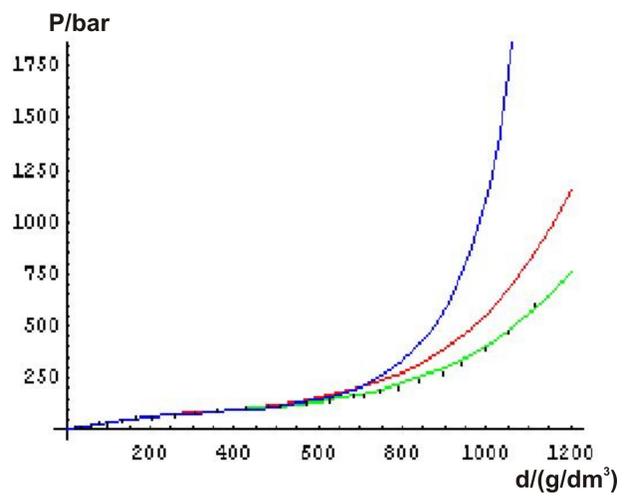
(b)  $-50^{\circ}\text{C} = 223,16\text{K}$



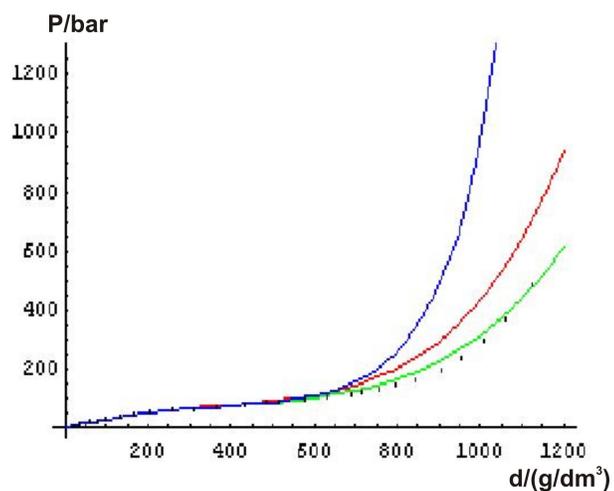
(c)  $-70^{\circ}\text{C} = 203,16\text{K}$



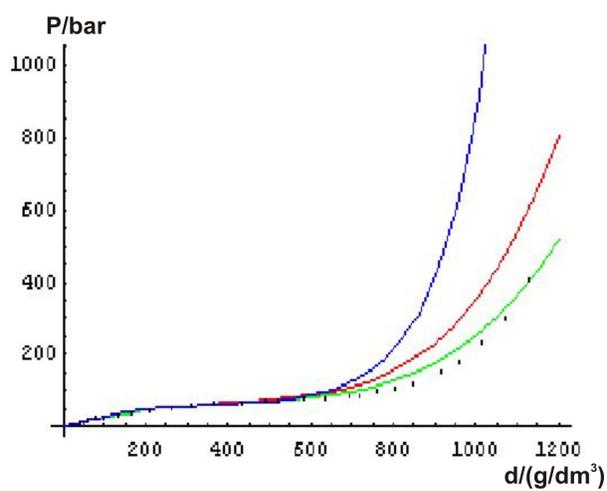
(d)  $-85^{\circ}\text{C} = 188,16\text{K}$



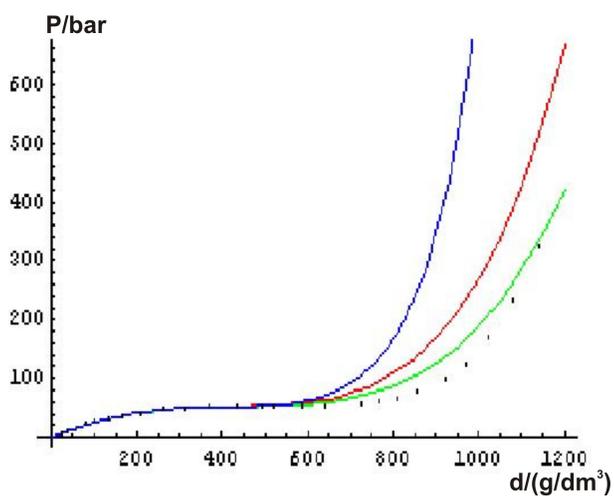
(e)  $-100^{\circ}\text{C} = 173,16\text{K}$



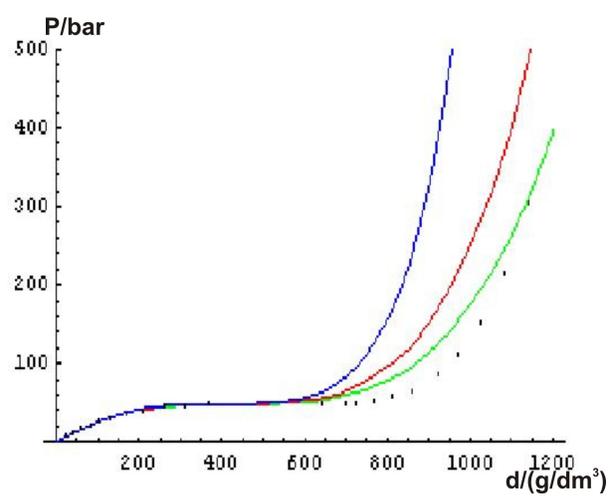
(f)  $-110^{\circ}\text{C} = 163,16\text{K}$

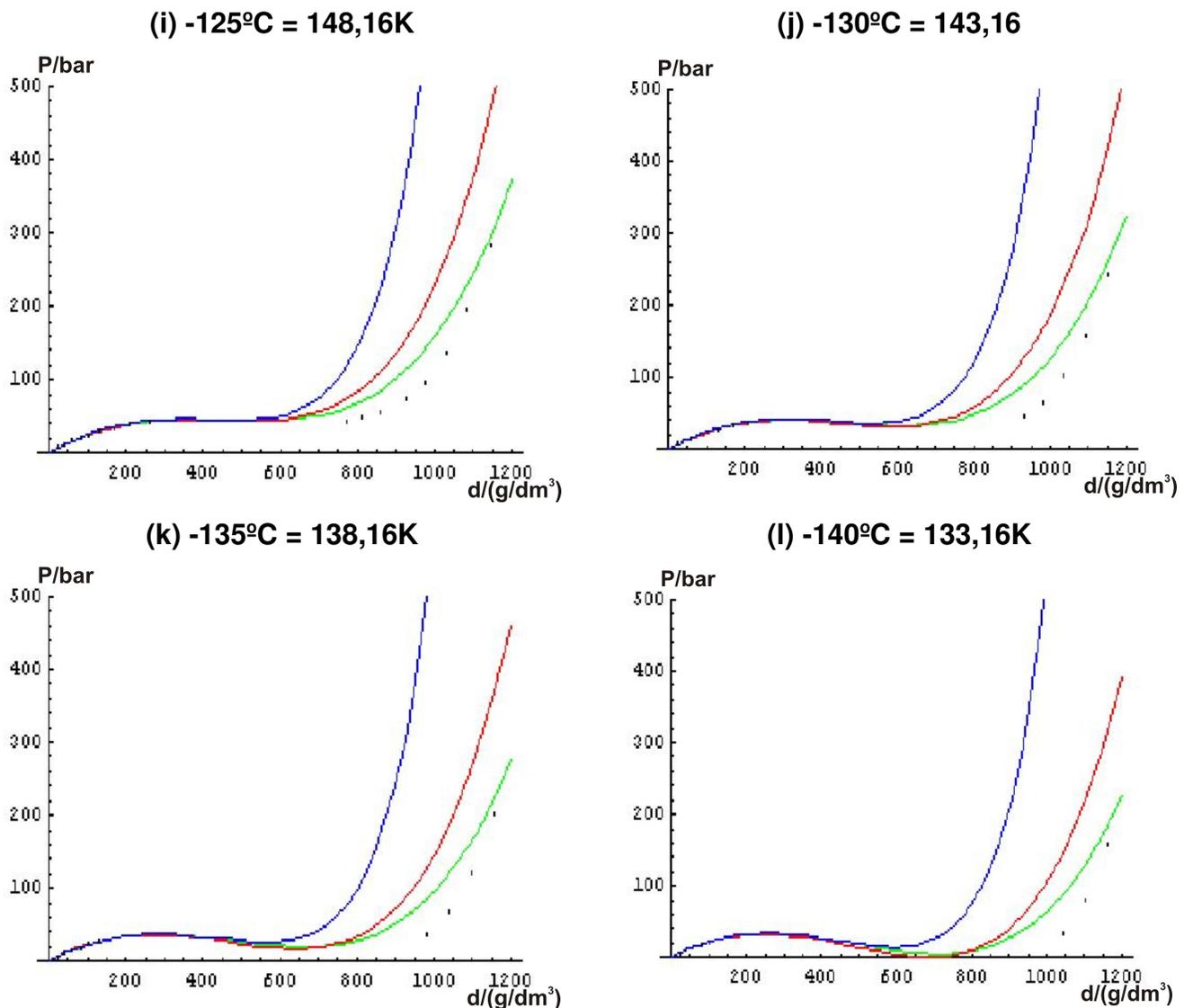


(g)  $-120^{\circ}\text{C} = 153,16\text{K}$



(h)  $-122,5^{\circ}\text{C} = 150,66\text{K}$





**Figura 14:** isothermas ( $P/\text{bar} \times d/(\text{g}/\text{dm}^3)$ ) para vdW (azul), R[4-6] ref [4-5] (vermelho) e AR[4-6] ref [4-5] (verde) e pontos experimentais

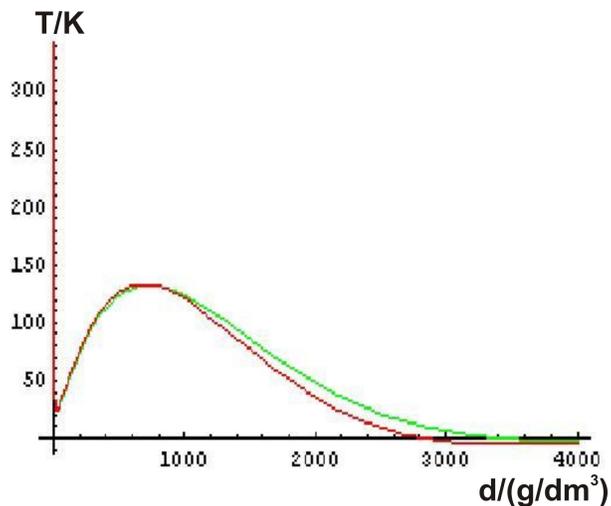
A observação dos gráficos apresentados na Figura 14 indica claramente a melhora na aproximação dos dados experimentais conforme se aplica à equação original de van der Waals a correção na parte repulsiva da equação (curva vermelha), e um ajuste ainda melhor quando são combinadas as correções nas partes repulsiva e atrativa (curva verde) para todas as temperaturas observadas. Para as isothermas supercríticas (acima de  $T_c = 150,87\text{K}$ ), principalmente em (a),

(b), (c), (d), (e) e (f), o ajuste de AR[4/6] ref [4/5] é particularmente adequado, já para as isotermas subcríticas o ajuste é um pouco pior para a parte líquida nas 3 equações, no entanto a equação AR[4/6] ref [4/5] permanece mais adequada do que vdW e R[4/6] ref [4/5]. Para o gás, as três equações apresentam curvas muito próximas entre si e próximas também aos dados experimentais, o que é coerente com a segunda e terceira colunas da Tabela 8.

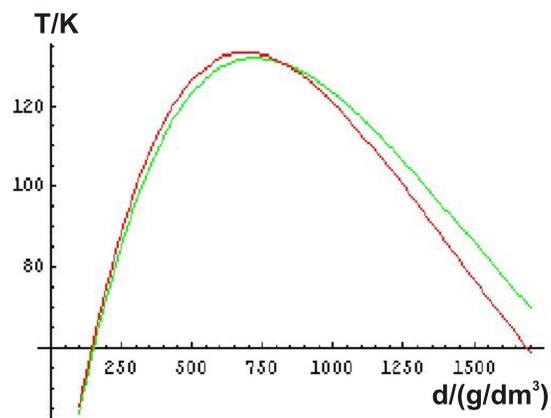
Os dados experimentais disponíveis [39] são apresentados em tabelas para diferentes temperaturas, com valores para a pressão e a densidade, o que forçou o uso de gráficos de isotermas, embora isso nem sempre seja adequado em termodinâmica. De fato sabe-se que, para uma fase, a pressão é uma função da temperatura e do volume do sistema,  $P = P(T, V)$ . Sabe-se, também, que a variação da pressão com o volume a uma dada temperatura apresenta sempre o mesmo sinal,  $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$  [22], logo a função pode ser invertida e o volume pode ser considerado, para uma fase, como função da temperatura e da pressão  $V = V(T, P)$ . Isotermas são figuras correspondentes a curvas de nível da suposta função  $T = T(P, V)$ . No entanto, existem sistemas reais, como a água por exemplo, nos quais T não pode ser considerado como uma função de P e V nem mesmo para uma única fase. São sistemas que apresentam as chamadas anomalias de densidade, onde  $\frac{\partial V}{\partial T} < 0$  para uma dada faixa de temperaturas e  $\frac{\partial V}{\partial T} > 0$  para outras faixas. Logo, nestes casos,  $P = P(T, V)$  não pode ser invertida em relação à temperatura e a função  $T = T(P, V)$  não existe. Note-se, porém, que as equações semelhantes à de van der Waals não apresentam em sua forma restrição deste tipo, pois T pode ser evidentemente colocado como uma função de P e V, o que justifica o uso de isotermas no presente trabalho.

#### 4.8. Extensão da validade da equação com correção simultânea nas parcelas atrativa e repulsiva

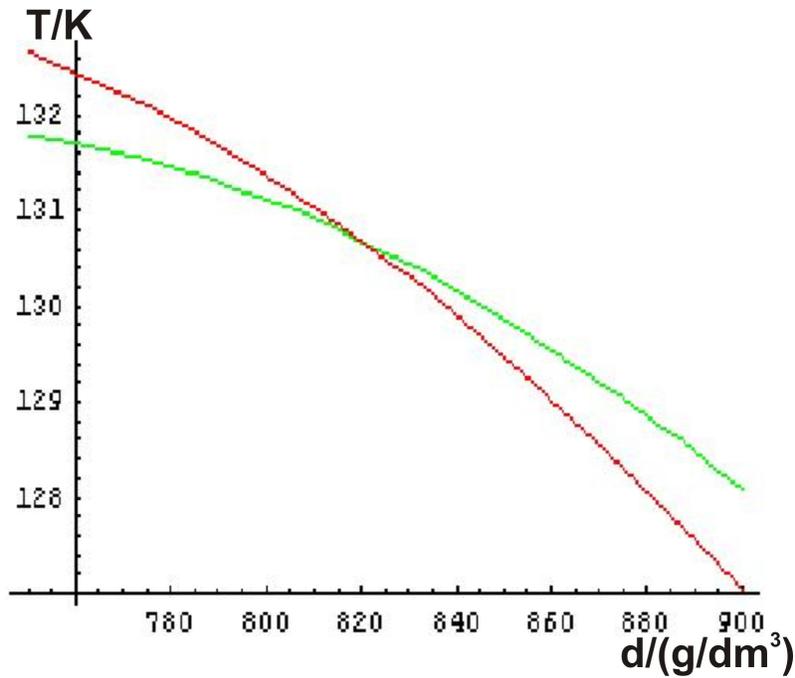
As Figuras 15 a 19 mostram as isóbaras  $T/K \times d/(g/dm^3)$ , à pressão do ponto triplo do argônio, obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (curva em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (curva em verde).



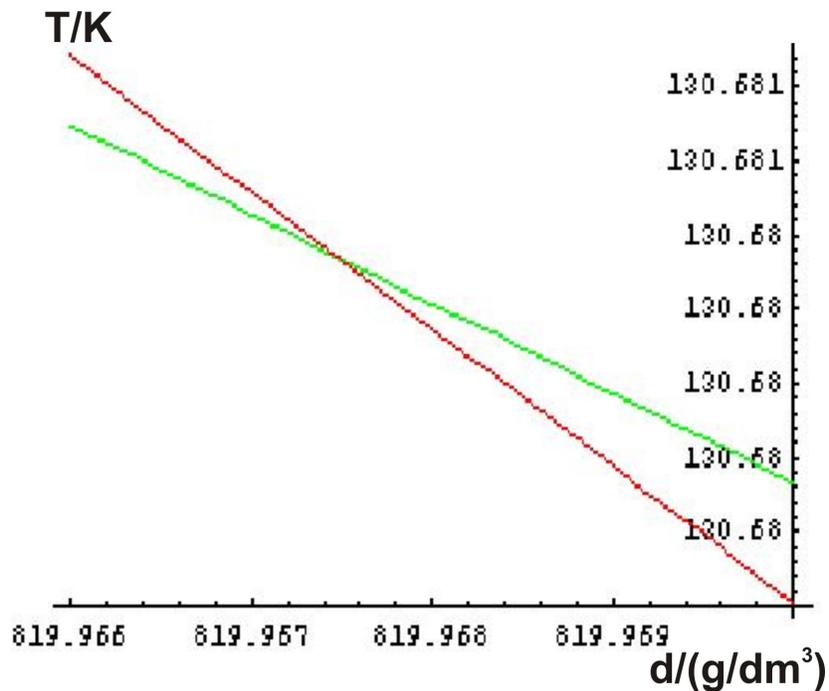
**Figura 15:** Isóbaras  $T/K \times d/(g/dm^3)$  à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde).



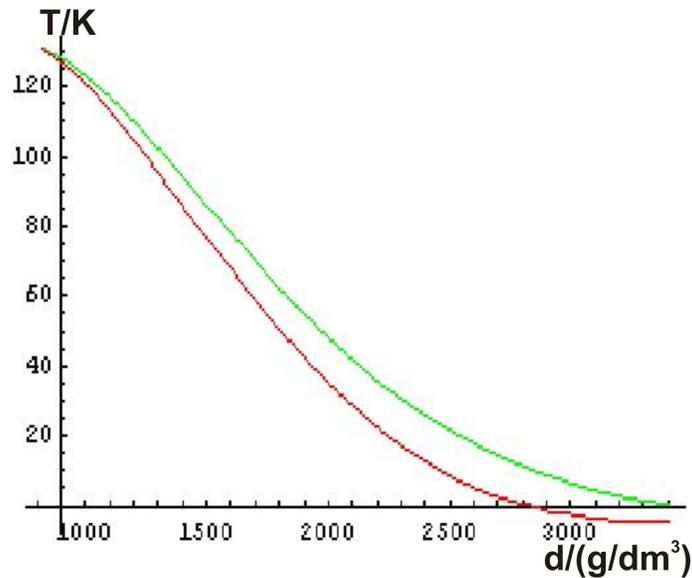
**Figura 16:** Isóbaras  $T/K \times d/(g/dm^3)$  à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde). Excluindo a parte gasosa.



**Figura 17:** Isóbaras  $T/K \times d/(g/dm^3)$  à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde). De 760 a 900  $g/dm^3$ .



**Figura 18:** Isóbaras  $T/K \times d/(g/dm^3)$  à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde). De 819,966 a 819,970  $g/dm^3$ .



**Figura 19:** Isóbaras  $T/K \times d/(g/dm^3)$  à pressão do ponto triplo do argônio obtidas pela utilização das equações R[4/6] ref. [4/5] (em vermelho) e AR[4/6] ref. [4/5] (em verde). De 1000 a 4000  $g/dm^3$ .

As Figuras de 15 a 19, por abordarem uma faixa de densidades maior do que a Figura 14 da seção 4.7. (nesta havia uma limitação na faixa de densidades apresentada, decorrente do fato dos pontos experimentais disponíveis se estenderem a densidades máximas próximas a  $1200g/dm^3$ ), permitem a observação de um comportamento do par de curvas (isotermas na Figura 14 e isóbaras nas Figuras 15 a 19) que não poderia ser observado anteriormente.

O fato novo observado é que, na Figura 16, vemos as curvas praticamente coincidentes quando saem das densidades características do gás e se afastando conforme aumenta a densidade, fato observado até a densidade que apresenta o máximo valor da temperatura. Após este ponto é observada a reaproximação das curvas até um ponto de cruzamento, apresentado na Figura 17, cujo valor pode ser melhor averiguado na Figura 18, localizando-se em torno de  $819,957g/dm^3$ . Em seguida, como pode ser observado na Figura 19, as curvas voltam a se afastar conforme a densidade aumenta e só se reaproximam a altas densidades, sendo que a maior aproximação das curvas só se dá em valores de temperatura sem sentido físico ( $T < 0$ ).

Na seção 3.7. foi informado que, de acordo com Weeks [47], a aproximação do campo médio perturbado deveria convergir para a aproximação do campo médio em altas densidades. No entanto, levando-se em conta que  $y = \frac{Nb}{V}$  e  $d = \frac{100M_{Ar}y}{N_A b}$ , consideradas as adequações de unidades, pode-se então calcular que o empacotamento máximo corresponderia a 2473g/dm<sup>3</sup> para R[4/6] ref. [4/5] e 3010g/dm<sup>3</sup> para AR[4/6] ref. [4/5], sendo que nesta última densidade o afastamento entre as isóbaras ainda é consideravelmente alto.

Porém, a suposição de que um dos critérios para que a densidade limite de validade da equação com correção atrativa e repulsiva fosse o ponto de cruzamento das isóbaras também não condiz com a observação dos dados experimentais expostos na Figura 14, pois AR[4/6] ref. [4/5] evidentemente aproxima-se mais destes dados mesmo a densidades por volta de 1200g/dm<sup>3</sup> (para largas faixas de temperaturas), muito superiores aos 819,957g/dm<sup>3</sup> do cruzamento. Por outro lado, a aproximação dos dados experimentais estáveis pela equação AR[4/6] ref. [4/5] (observada na Figura 14) não pode ser garantida para todas as densidades inferiores ao empacotamento máximo de 74%.

<b>Tabela 9: Densidade do cruzamento das isóbaras e do empacotamento máximo</b>	
-	<b>d/(g/dm<sup>3</sup>)</b>
Cruzamento	819,957
R[4/6] ref. [4/5] $y = 0,74$	2473
AR[4/6] ref. [4/5] $y = 0,74$	3010

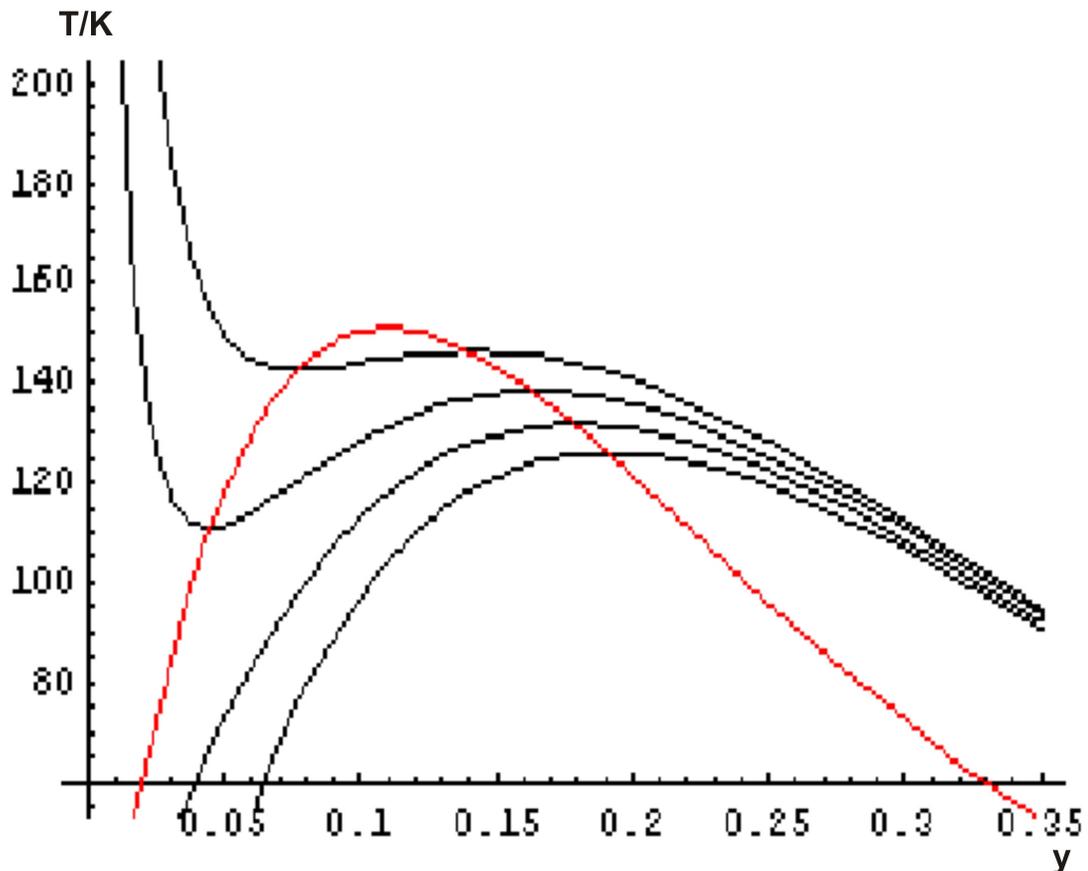
No que diz respeito à validade da expansão em série da equação (12) os valores para o produto  $\phi^*\phi$  (apresentados na Tabela 6) são menores que a unidade, de modo que, sendo  $y^2 < 1$ , a condição  $\phi^*\phi y^2 < 1$  é respeitada para todas as densidades.

Mesmo sem uma avaliação precisa da faixa de densidades para a qual a equação deva ser utilizada, é importante observar na Figura 19 que, sendo  $T_{pt}=83,8058K$  [48] para o argônio, a separação entre as duas isóbaras nesta temperatura é da ordem de  $100g/dm^3$ , ou seja, é inferior a 10% do valor da densidade no ponto triplo. Além disto, tal separação é menos do que 50% maior daquela que ocorre a  $1200g/dm^3$ , onde a curva com correção atrativa ainda se aproxima mais dos dados experimentais do que aquela sem esta correção.

Por isto, grosseiramente supõe-se que a equação possa ser utilizada até a densidade do líquido no ponto triplo. Sendo assim, a equação obtida, que por um lado representa, com mais precisão, os líquidos a baixas densidades, características de líquidos superaquecidos, por outro lado também pode ser utilizada para representar líquidos superesfriados (líquidos abaixo da temperatura de fusão), porque continua aceitável em densidades próximas à do ponto triplo.

#### 4.9. Obtenção de isóbaras e da spinodal para a equação com correção atrativa e repulsiva

A equação AR[4/6] ref [4/5] foi utilizada para traçar a curva spinodal (em vermelho) e as isóbaras referentes às pressões -20bar, 0bar, 20 bar e 40bar (de baixo para cima em preto) apresentadas no gráfico  $T/K$  x  $y$  da Figura 20.



**Figura 20:** Spinodal e isóbaras para -20bar, 0bar, 20bar e 40bar ( $T/K$  x  $y$ ) para a equação AR[4/6] ref [4/5]

A curva spinodal delimita abaixo de si a região na qual  $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$ , proibida termodinamicamente. Acima da curva os estados são possíveis, embora não necessariamente sejam estáveis. Um aspecto interessante a se observar é a isóbara apresentada mais abaixo ( $P = -20bar$ ). Esta isóbara, assim como a de

$P = 0bar$  , não apresenta nenhum ponto permitido na região da fase gasosa (para o gás  $P = 0bar$  só seria atingido no vácuo absoluto), no entanto apresenta na fase líquida. Tais pontos permitidos referem-se aos líquidos sob pressão negativa.

Evidentemente, os pontos extremos de cada isóbara que chegam à curva spinodal pelo lado do gás e do líquido não se referem ao líquido e ao gás em equilíbrio, pois inclusive apresentariam a mesma temperatura se fosse o caso. Existe a curva do equilíbrio líquido gás, mas esta não foi traçada. Deste modo, entre a curva spinodal e a curva de equilíbrio se encontrariam uma série de estados possíveis termodinamicamente, porém não estáveis, como vapor super-resfriado ou líquido super aquecido.

Outra observação relevante é que, embora possamos afirmar que (por definição) os máximos e mínimos de um conjunto de isotermas coincidam com os pontos da curva spinodal, qualquer que seja a equação de estado utilizada, o mesmo não pode ser afirmado para um conjunto de isóbaras, pois não

necessariamente é válida a igualdade  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$ , porque a  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  pode

ser atribuído o valor zero em determinadas condições, para um sistema que apresente anomalia de densidade. Porém, conforme discutido anteriormente a respeito da validade da utilização de isotermas para equações do tipo da de van der Waals, as equações utilizadas neste trabalho permitem a atribuição da igualdade acima citada, porque não admitem anomalias de densidade.

Consequentemente, há coincidência dos pontos com  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$  e  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 0$ , conforme pode ser observado na Figura 20.

Embora o traçado da curva de equilíbrio não tenha sido efetuado, sua discussão baseia-se na construção de Maxwell. O método de Maxwell consiste em reconhecer que, num sistema cuja pressão seja bem definida e homogênea e a pressão do exterior também seja bem definida, as duas pressões serão iguais (equilíbrio mecânico). Isto indica que a área sob qualquer isoterma, entre dois

valores de volume num gráfico de pressão contra volume, é o trabalho de compressão referente à redução de volume considerada. Caso se trate do trabalho referente à condensação de um gás, seu valor é dado por

$$w = -P_0(V_l - V_g), \quad (22)$$

onde  $P_0$  é a pressão de vapor da substância na temperatura considerada.

Portanto, para a região da isoterma correspondente à condensação do gás deve-se ter

$$w = -\int_{V_g}^{V_l} P dV = -P_0(V_l - V_g). \quad (23)$$

As isotermas tipo van der Waals apresentam o “looping” nesta região. Isto indica que a área acima de  $P_0, V_l$  e  $V_g$  e abaixo da isoterma deve ser igual à área abaixo de  $P_0$  e acima da isoterma, o que permite obter  $P_0$ , para cada isoterma. Logo, para cada isóbara, obtém-se a correspondente temperatura de condensação-vaporização. Marcando, na Figura 20, tais temperaturas nas isóbaras a 20 bar e 40 bar, obtém-se pontos acima da curva spinodal que, em cada curva, separam estados estáveis de estados não estáveis. É importante ressaltar que, conforme pode ser inferido da Figura 20, o acesso à curva spinodal para o equilíbrio estável ocorre somente no ponto crítico.

## 5. Conclusões

A construção de equações de estado adequadas à representação do sistema é um passo determinante para o andamento dos estudos sobre estados fora do equilíbrio termodinâmico. A utilização de diferentes aproximantes de Padé para corrigir o termo  $P_{HS}$  produz variações nas curvas spinodais, alterando substancialmente a localização desse limite para os estados acessíveis ao sistema. As isóbaras, traçadas junto com a curva spinodal da Figura 12 (seção 4.4.) e 20 (seção 4.9), permitem a visualização da região que contém estados possíveis, nos quais o sistema apresenta valores negativos para sua pressão. Tais estados não são estáveis (líquidos superaquecidos e sob pressão negativa) e compõem uma região do gráfico na qual o correspondente estado estável seria caracterizado pela separação do sistema em mais de uma fase.

O método dos aproximantes de Padé, utilizado para a aproximação da série virial na correção da parcela repulsiva da equação, aparentemente é aplicável à expansão do fator de compressibilidade de um sistema composto por esferas rígidas. No entanto, para séries diferentes (e mesmo para a série virial) existem outros métodos que podem ser mais adequados em cada caso específico, por exemplo a aproximação da entropia máxima [33], o aproximante de Padé corrigido por volume exclusivo efetivo [34], o método do funcional de densidade [35], a soma de séries por meio de exponenciais continuados [36], equações de estado baseadas em dados de dinâmica molecular [37] e os aproximantes diferenciais [30], dentre outros.

O estudo realizado propicia uma melhor compreensão de quais hipóteses físicas estão envolvidas em cada modelo. Por exemplo, foi discutido que o parâmetro  $b$ , no termo repulsivo da equação de van der Waals, ao invés de representar o volume de uma partícula rígida e esférica é melhor compreendido como um parâmetro repulsivo experimentalmente determinado, incluído em uma equação matemática. Na verdade, o termo repulsivo da equação original se refere a bastonetes rígidos, os quais, ao serem compactados, podem ocupar todo o espaço unidimensional disponível, ao invés de se referir a esferas rígidas [49,50].

Como outro exemplo, a convergência obtida para o método auto-consistente de correção da parte atrativa da equação, pelo campo médio perturbado, demonstra que o desdobramento de  $a$ , em três parâmetros empiricamente determinados, fornece uma equação mais coerente com o sistema que se visa representar.

Observando os parâmetros associados à atração e à repulsão, respectivamente  $a$  e  $b$ , nota-se que a correção na parte atrativa é bem mais sutil do que a correção na parte repulsiva. É evidente, também, a maior influência das correções do parâmetro  $b$ . Como a correção atrativa promoveu a diminuição do valor de ambos os parâmetros, relativamente à equação com mesma correção repulsiva, considerando que conforme a densidade aumenta a parte repulsiva se torna mais significativa, é compreensível que, para as maiores densidades, a pressão de AR[4/6] ref [4/5] seja menor do que para as outras equações, conforme foi observado na Figura 14 (seção 4.7.).

O conjunto de isotermas apresentado na Figura 14 (seção 4.7.) demonstra que a utilização conjunta das correções atrativa e repulsiva, sobre a equação de van der Waals, adapta consideravelmente a equação aos dados experimentais e, portanto, as correções são úteis no sentido de aprimorar a previsão do comportamento do sistema. Observa-se nas isotermas que a curva com alteração conjunta das partes atrativa e repulsiva apresenta uma menor inclinação na parte líquida, o que representaria uma maior compressibilidade nesta fase, se comparada com as demais equações. As densidades apresentadas na Tabela 8 (seção 4.7.) confirmam que as equações estudadas no presente trabalho apresentam valores muito próximos para a região gasosa e diferem para o líquido.

Além disso, a constatação feita na seção 4.8. (por meio da observação das Figuras 15 a 19), de que a utilização da equação de estado obtida por meio da correção simultânea das parcelas atrativa e repulsiva da equação de van der Waals pode ser adequada mesmo para sistemas líquidos abaixo da temperatura de fusão, corrobora a utilização da mesma equação para os estados líquidos super-resfriados.

Entre as sugestões para futuras pesquisas, evidentemente deve figurar o traçado das curvas para os equilíbrios líquido-gás e sólido-líquido, de modo a tornar mais evidentes as regiões não estáveis acessíveis ao sistema, assim como a investigação dos limites para os estados não estáveis entre o líquido e o sólido. Além disso, os demais métodos para a aproximação da série virial citados nesta dissertação também podem gerar uma investigação frutífera, bem como um estudo mais aprofundado sobre as implicações da substituição da aproximação do campo médio pelo campo médio perturbado, ao invés do uso de parâmetros dependentes da temperatura. Estes últimos, muito utilizados em aplicações práticas, são mais convenientes em faixas delimitadas de temperatura.

Com este trabalho foi possível: obter um método para a escolha dos aproximantes de Padé [41]; desenvolver o cálculo dos parâmetros  $\varphi$  e  $\phi$ , obtendo uma sistemática que, em breve, será submetida a publicação; obter uma curva spinodal com nível de exatidão muito superior às desenvolvidas até o presente momento; além de compreender que a proposta de alteração da parte atrativa da equação é uma perturbação, conforme pode ser observado na Figura 15, o que levou à denominação campo médio perturbado.

## 6. Bibliografia

- [1] Truesdell, C. A. and Toupin. R. (1960) The Classical Field Theories. *Handbuch der Physik*, 226-793. Springer: Berlin.
- [2] De Groot, S. R. and Mazur, P. (1962) *Non-equilibrium Thermodynamics*. North-Holland: Amsterdam.
- [3] Onsanger, L. (1931) *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I*. Physical Review (2) 37, 405-426.
- [4] Onsanger, L. (1931) *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II*. Physical Review (2) 38, 2265-2279.
- [5] Casimir, H. B. G. (1945) *O Onsanger's Principle of Microscopic Reversibility*. Reviews of Modern Physics 17, 343-350.
- [6] Gibbs, J. W. (1902) *Elementary Principles in Statistical Mechanics developed with especial reference to the rational foundations of thermodynamics*. Yale: New York.
- [7] Silhavý M. (1997) *The Mechanics and Thermodynamics of Continuous Media*. Springer: Berlin.
- [8] Truesdell, C. A. and Muncaster, R. G. (1980) *Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of Simple Monoatomic Gas – Treated as a Branch of Rational Mechanics*. Academic Press: Boston.
- [9] Muller, I. and Ruggeri, T. (1998) *Rational Extended Thermodynamics*. Springer Tracts in Natural Philosophy vol. 37 2<sup>nd</sup>ed. Springer: New York
- [10] Truesdell C. A. (1984) *Rational Thermodynamics*. Springer, 2<sup>nd</sup> edition: New York.
- [11] Nery, A. R. L. e Bassi, A. B. M. S. (2009) *A Primeira Lei da Termodinâmica dos Processos Homogêneos*. Química Nova 32, 522-529.
- [12] Truesdell, C. A. (1980) *The Tragicomical History of Thermodynamics: 1822-1854*. Springer: New York
- [13] Planck, M. K. E. L. (1891) *Vorlesungen über Thermodynamik*, Veit: Leipzig.
- [14] Plank, M. K. E. L. (1948) *Wissenschaftliche Selbstbiographie*, Barth: Leipzig.
- [15] Kestin, J. (1976) *The Second Law of Thermodynamics*. Dowden, Hutchinson and Ross: Stroudsburg.
- [16] Nery, A. R. L. (2007) *Dissertação de Mestrado: Comparação Crítica de Livros Didáticos de Termodinâmica*. Universidade Estadual de Campinas: Campinas.
- [17] Balibar, S. and Caupin, F. (2003) *Metastable Liquids*. J. Phys.: Condens. Matter 15, 575-582.
- [18] Netz, P. A., Starr, F. W., Stanley, H. E. and Barbosa M. C. (2001) *Static and Dynamic Properties of Stretched Water*. J. Chem. Phys. 115, 344-348.
- [19] Speedy, R. J. (1998) *The Hard Sphere Glass Transition*. Mol. Phys. 95, 169-178.
- [20] Zheng, Q., Durben, D. J., Wolf, G. H. and Angeli, C. A. (1991) *Liquids at large negative pressures: water at the homogeneous nucleation limit*. Science 254, 829-833.
- [21] Debenedetti, P. G. (1996) *Metastable Liquids*. Princeton University Press: Princeton.

- [22] Truesdell, C. Bharatha, S. (1977) *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*. Springer: New York.
- [23] van der Waals, J. D. (1899) *Koninklike Nederlandse Akademie Wetenschap* vol. 1, 138.
- [24] Boltzman, L. (1899) *Verslag Gewone Vergadering Afdeling Natuurkunde Koninklike Nederlanse Akademie Wetenschap* vol.7, 484.
- [25] van Laar, J. J. (1899) *Koninklike Nederlanse Akademie Wetenschap* vol.1, 273.
- [26] Ree, F. H. and Hoover, W. G. (1964) *Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks*. J. Chem. Phys. 40, 939-950.
- [27] Ree, F. H. and Hoover, W. G. (1967) *Seventh Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks*. J. Chem. Phys. 46, 4181-4197.
- [28] Janse van Rensburg, E. J. (1993) *Virial coefficients for hard discs and hard spheres*. J. Phys. A 26, 4805.
- [29] Labik, S. Kolafa, J. and Malijevský, A. (2005) *Virial coefficients of hard spheres and hard disks up to the ninth*. Phys. Rev. E 71, 021105.
- [30] Clisby, N. and McCoy, B. M. (2006) *Ninth and Tenth Order Virial Coefficients for Hard Spheres in D Dimensions*. J. Statist. Phys. 122, 15-57.
- [31] Mayer, J. E. and Mayer, M. G. (1940) *Statistical Mechanics*. Wiley: New York.
- [32] Baker Jr., G. A. (1996) *Padé Approximants (Encyclopedia of Mathematics and its Applications)*. Cambridge, 2<sup>nd</sup> edition: Cambridge.
- [33] Wang, D. Mead, L. R. and de Llano, M. (1991) *Maximum-entropy approach to classical hard-sphere and hard-disk equations of state*. J. Math. Phys. 32, 2258.
- [34] Todo, S. and Suzuki, M. (1994) *Effective Exclusive Volume for Hard-Core Systems in the Liquid Region*. J. Phys. Soc. Jpn. 63, 3552-3555.
- [35] Rickayzen, G. Kalpaxis, P. and Chacon, E. (1994) *A self-consistent approach to a density functional for homogeneous fluids*. J. Chem. Phys. 101, 7963.
- [36] Poland, D. (1998) *Summation of series in statistical mechanics by continued exponentials*. Physica A 250, 394-422.
- [37] Kolafa, J. Labík, S. and Maliyevský, A. (2004) *Accurate equation of state of the hard sphere fluid in stable and metastable regions*. Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 2335-2340.
- [38] Shuen-Chen Hwang, Lein, R. D. and Morgan, D. A. (2005) "Noble Gases". *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley. 343-383.
- [39] Michels, A. Levelt, J. M. and de Graaff, W. (1958) *Compressibility Isotherms os Argon at Temperatures Between -25°C and -155°C, and at Densities up to 640 Amagat (Pressures up to 1050 Atmospheres)*. Physica 24, 659-671.
- [40] R. J. Speedy (2002), in *Limits of Stability for Liquids Under Tension*, edited by A. R. Imre, H. J. Maris, and P. R. Willims. (Kluwer, Dordrecht).
- [41] Guerrero, A. O. and Bassi, A. B. M. S. (2008) *On Padé Approximants to Virial Series*. J. Chem. Phys. 129, 044509.
- [42] Sanchez, I. C. (1994) *Virial coefficients and close-packing of hard spheres and disks*. J. Chem. Phys. 101 (8), 7003-7006.

- [43] Levin, D. (1973) *Development of Non-Linear Transformations for Improving Convergence of Sequences*. International Journal of Computer Mathematics, section B, vol. 3, 371-388.
- [44] Baram, A. and Luban, M. (1973) *Divergence of the virial series for hard discs and hard spheres at closest packing*. J. Phys. C: Solid State Phys. 22, L659-L664.
- [45] Polishuk, I. Wisniak, J. Segura, H. Kraska, T. (2002) *About the Relation between the Empirical and the Theoretically Based Parts of van der Waals-like Equations of State*. Ind. Eng. Chem. Res. 41 (17), 4414-4421.
- [46] Widom, B. (1967) *Intermolecular Forces and the Nature of the Liquid State*. Science 157, n° 3787, 375-382.
- [47] Weeks, J. D. Vollmayr, K. and Katsov, K. (1997) *Intermolecular forces and the structure of uniform and nonuniform fluids*, Physica A 244, 461-475.
- [48] CRC Handbook of Chemistry and Physics 89th Edition, 2008-2009
- [49] Longuet-Higgins, H. C. and Widom, B. (2002) *A Rigid Sphere Model for the Melting of Argon*. Molecular Physics 100, 23-27.
- [50] Widom, B. (1999) *What do we know that van der Waals did not know? Physica A – Statistical Mechanics and Its Applications*. 263, 500-515.