

1) Introdução

A equação original de Van der Waals foi alterada, a fim de se obter uma equação que melhor representasse o comportamento de fluidos estáveis, desde densidades baixas (gases) até altas (líquidos próximos do seu ponto tríplice). Com esta abrangência, tal equação poderia ser utilizada para prever o comportamento de estados não estáveis da matéria (líquidos em pressões negativas, vidros), comportamento este difícil de obter experimentalmente. O presente estudo objetivou a validação da nova equação, onde as pressões originais da parcela repulsiva e atrativa foram substituídas e os coeficientes viriais de ordem alta foram obtidos por meio do método matemático denominado aceleradores de Levin. Utilizando o metano como molécula de estudo, buscou-se verificar a aplicabilidade da equação, anteriormente testada apenas para o argônio, átomo que se aproxima mais do modelo de esferas rígidas do que a molécula tetraédrica de metano. Através de uma leve alteração no critério de convergência anteriormente empregado, foi obtido para o argônio um método ainda mais eficiente que o originalmente proposto, no que se refere à aderência aos resultados experimentais. Utilizando este novo método para o metano, concluiu-se que, apesar de a nova molécula testada se distanciar mais do modelo de esferas rígidas, foram obtidos resultados bem satisfatórios.

2) Metodologia

- Equação de Van der Waals:

$$P_{vdW} = \frac{NK_bT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

- Acelerador de convergência u_k^n de Levin:

$$u_k^n(y, s_r) = \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \frac{(y+n+j)^{k-2} s_{(n+j)}}{(y+n+k)^{k-1} a_{(n+j)}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \frac{(y+n+j)^{k-2}}{(y+n+k)^{k-1} a_{(n+j)}}}$$

- Correção da parcela repulsiva da equação de Van der Waals:

$$P_{vdW/ER} = \frac{K_bT}{b} f_{ER}(n) - \frac{a}{b^2} n^2 \quad f_{ER}(n) = nu_3^n$$

- Correção da parcela atrativa da equação de Van der Waals:

$$P_{ER/CMP} = \frac{K_bT}{b} f_{ER}(n) - \frac{a}{b^2} f_{CMP}(n)$$

$$f_{CMP}(n) = n^2 \left(\frac{1}{1+\phi n} \right) \left(\frac{1}{1+\phi n} \right) = n^2 [1 - (\phi + \phi)n + (\phi^2 + \phi\phi + \phi^2)n^2 - \dots]$$

3) Resultados e Discussão

A utilização da nova metodologia obtida, que se baseava em um novo critério de convergência das séries trabalhadas, permitiu a obtenção de melhores resultados para o argônio do que aqueles obtidos por André [1] e Caio [2], em seus respectivos trabalhos.

As isotermas obtidas na figura 1 mostram que a presente metodologia produz resultados bem satisfatórios para o metano, uma vez que as isotermas se aproximam bem dos dados experimentais, principalmente a temperaturas supercríticas. Comparando a equação obtida com a correção simultânea

repulsiva e atrativa com os outros métodos, percebe-se a grande melhora que a metodologia impõe ao modelo de Van der Waals para altas densidades. Observa-se, também, ligeira melhora em relação ao mesmo método, mas utilizando os aproximantes de Padé, apesar das curvas pouco se diferenciarem.

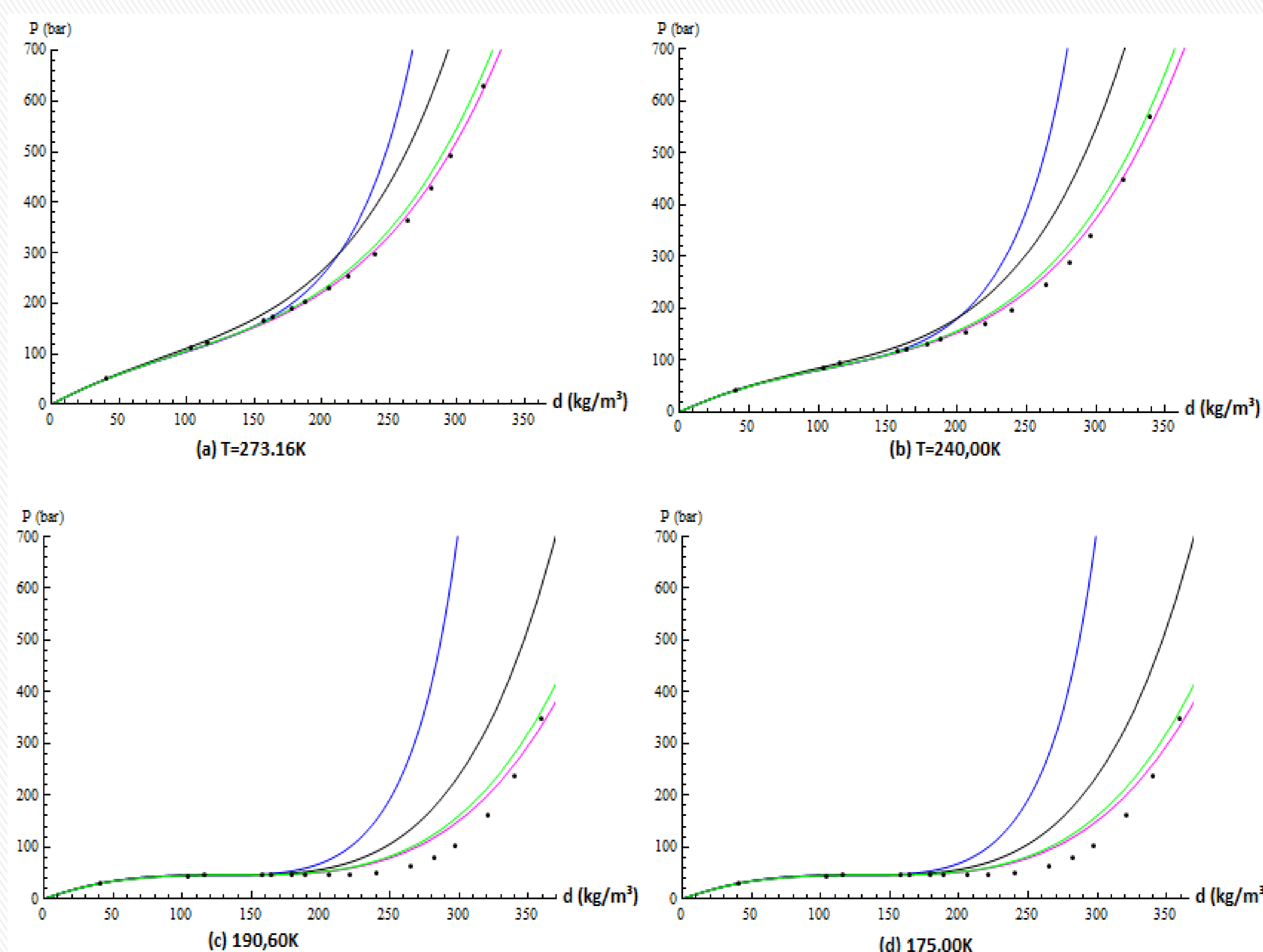


Figura 1 – Gráficos obtidos para o metano nas temperaturas de (a) 273,16K, (b) 240,00K, (c) 190,60K e (d) 175,00K, onde a curva em azul corresponde a eq. de vdW; a curva em preto corresponde à eq. com correção repulsiva; a curva em verde à eq. de Padé e a curva em rosa à correção repulsiva/atrativa de Levin.

4) Conclusões

Considerando que a estrutura da molécula de metano se distancia bastante do modelo de esferas rígidas quando comparada ao argônio, as isotermas obtidas são bem plausíveis. Para a água, que se distancia quase que completamente da teoria proposta, os resultados foram bem insatisfatórios, como já era esperado. A equação obtida para esta substância não se aproxima dos dados experimentais para altas densidades, já que a obtenção dos parâmetros necessários para esta convergência não foram nem sequer obtidos. Podemos, finalmente, concluir que o método proposto foi validado, dentro de suas limitações.

5) Referências

[1] Guerrero, A. O. (2010) *Aplicação da Termodinâmica dos Meios Homogêneos ao Estudo de Estados Metaestáveis e Instáveis*. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

[2] Florindo, C. C. F. (2012) *Estudo dos estados estáveis e não estáveis através da termodinâmica dos processos homogêneos em meios contínuos*. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.