

Obtenção de aproximações de coeficientes viriais para um líquido de esferas rígidas por meio de aproximantes de Padé.

André de Oliveira Guerrero¹ (IC), Adalberto B.M.S. Bassi¹ (PQ)*

¹ Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil
E-mail: bassi@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Aproximantes de Padé, Coeficientes Viriais

Introdução

A obtenção de equações de estado que representem bem o estado líquido, mesmo quando extrapoladas para regiões correspondentes a estados fora do equilíbrio termodinâmico, é de grande importância para a compreensão de sistemas cujo estudo experimental seja dificultado. Como exemplos, têm-se líquidos superesfriados, superaquecidos, ou sob pressão negativa, nos quais fatores cinéticos dificultam o desenvolvimento de experimentos adequados.

A expansão virial do fator de compressibilidade pode consistir em representar esse fator por uma série de potências da fração do espaço ocupada pelas esferas rígidas que se supõe representem as partículas (ou potências de outra variável como, por exemplo, a densidade volumétrica). Porém, o cálculo dos coeficientes de maior ordem é realmente muito trabalhoso, tanto que o coeficiente correspondente ao monômio de ordem nove só foi publicado em janeiro de 2006¹.

Sendo assim, para uma boa representação do líquido proposto, a qual possa também contemplar extrapolações para estados não estáveis, faz-se necessário um método confiável de aproximação dos coeficientes viriais desconhecidos. Um método bastante utilizado para efetuar essa aproximação é a construção de aproximantes de Padé [L/M], onde se supõe que a série virial possa ser representada por uma divisão de polinômios, sendo o numerador de grau L e o denominador de grau M. Partindo-se dos primeiros L+M+1 coeficientes viriais, pode-se calcular L+M+1 diferentes aproximantes [L/M].

As divisões de polinômios representadas por [L/M] correspondem a séries infinitas, conseguidas fazendo-se a expansão do quociente em uma série de potências centrada em zero (expansão de McLaurin), obtendo-se assim aproximações para os coeficientes desconhecidos da série virial.

A avaliação de um método de escolha do aproximante mais adequado, entre os citados L+M+1 diferentes aproximantes, é o objeto de estudo deste trabalho.

Resultados e Discussão

Utilizando o programa Mathematica, versão 5.2,

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

foram calculadas aproximações para os coeficientes viriais, por meio de aproximantes de Padé que partiram de um número de coeficientes inferior ao disponível na literatura¹.

Usando-se os aproximantes de Padé assim calculados, foram conseguidos os dois coeficientes posteriores aos utilizados em cada caso. Com os resultados obtidos e com os valores dos coeficientes que não haviam sido utilizados para o cálculo, foram percebidos desvios percentuais que permitiram efetuar a comparação entre os aproximantes.

Foi possível, deste modo, testar regras empíricas para o cálculo dos aproximantes, como, por exemplo, a suposição de que os aproximantes ditos mais “equilibrados” (aproximantes com dividendo e divisor com graus semelhantes) seriam os que efetuariam as melhores aproximações².

Conclusões

Obtivemos uma metodologia adequada para comparar a eficiência da aproximação efetuada por aproximantes de Padé calculados a partir de um mesmo número de coeficientes viriais. Tal metodologia difere, de acordo com a paridade da soma L+M, tendo sido mais claramente estabelecida para valores pares da soma L+M.

Com esta comparação, concluímos que não foi confirmada a suposição que atribui a melhor aproximação para aproximantes de Padé com dividendo e divisor com graus semelhantes. Porém, as comparações obtidas facilitam sensivelmente a busca por novas regras empíricas para a escolha do aproximante de Padé mais adequado.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Campinas, pela bolsa de IC que possibilita este trabalho.

¹ Clisby, N e McCoy, B. M. *Journal of Statistical Physics* **2006**, *122(1)*, 15-57.

² Sanchez, I. C. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101(8)*, 7003-7006.