

Limites da metaestabilidade de líquidos e gases para um modelo generalizado de van der Waals.

André de Oliveira Guerrero¹ (PG), 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: Esferas Rígidas, Spinodal

Introdução

Próximo às regiões onde ocorrem as transições de fase entre sólido, líquido e gás estáveis termodinamicamente, diversos outros estados da matéria são observados. São exemplos: o líquido super-resfriado (estado vítreo), o líquido superaquecido e o líquido sob pressão negativa, que são estados fora do equilíbrio termodinâmico, nos quais fatores cinéticos dificultam o desenvolvimento de experimentos reproduzíveis.

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.

No presente trabalho utilizou-se uma equação do tipo van der Waals, generalizada por meio da substituição do termo repulsivo por uma expansão virial da pressão, $P_{HS}(\eta)$, de um sistema de esferas rígidas, em função da fração de espaço ocupada pelas esferas, η . Foram usados coeficientes viriais até ordem 10 em η publicados em janeiro de 2006¹ e o coeficiente de ordem 11 em η por nós obtido por meio de aproximantes de Padé².

A curva que limita a metaestabilidade dos estados líquido e gasoso é conhecida como spinodal. Ela se refere aos pontos onde a derivada parcial da pressão, com relação à fração de espaço ocupada pelas esferas rígidas, η , iguala-se a zero. De um lado da curva temos a região termodinamicamente permitida, onde a citada derivada é positiva. Tal região inclui, seja estados de equilíbrio termodinâmico, como também, estados de não equilíbrio (evidentemente, a teoria termodinâmica aqui referida não exige o equilíbrio). Do outro lado da curva temos os estados termodinamicamente proibidos, onde a derivada é negativa. Cada par de pontos da spinodal foi calculado obtendo-se as raízes reais da equação de 10º grau em η correspondente a um valor da temperatura reduzida, T_r .

A equação utilizada para a pressão foi definida em função de coordenadas reduzidas, de modo a não manter dependência com os parâmetros de repulsão e atração da equação de van der Waals, que caracterizariam sistemas físicos com potenciais bastante específicos.

Resultados e Discussão

O formato da curva mostrou grande semelhança com a obtida por Speedy em 2002³, o mesmo ocorrendo com o valor atingido para a temperatura crítica reduzida, $T_{cr}= 0,094$, correspondente a uma fração de espaço ocupada pelas esferas $\eta =0,13$. Speedy, porém, usou três coeficientes viriais a menos. Por isto, no presente trabalho foi possível contemplar mais efetivamente o fator repulsivo correspondente às esferas rígidas. Além disto, o cálculo de um número muito superior de pontos permitiu o desenho de uma curva suave, ao contrário da reportada por Speedy.

A existência da curva spinodal não é contestada. Porém, continua sendo motivo de polêmica o valor máximo da fração de espaço ocupada pelas esferas rígidas, para o qual a curva pode ser considerada válida. Isto acontece porque não há consenso quanto à existência de uma transição vítrea termodinâmica, ponto a partir do qual esta spinodal não deveria mais ser considerada. Em todo caso, sabe-se que o empacotamento máximo de um sistema cristalino de esferas rígidas é $\eta =0,74$.

Conclusões

A curva aqui obtida não é definitiva, porque onze coeficientes viriais não são suficientes para se determinar o raio de convergência da série. Entretanto, embora ela se constitua em significativo aprimoramento daquela previamente reportada, ela a confirma. Por outro lado, a equação de van der Waals generalizada mostrou-se experimentalmente muito apropriada para o argônio⁴. A termodinâmica do não equilíbrio mostra, assim, a sua consistência.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa de Mestrado que possibilita este trabalho.

¹ Clisby, N e McCoy, B. M. *J. Statistic. Phys.* **2006**, 122(1), 15-57.

² J. A. Baker Jr., *Padé Approximants, Encyclopedia of Mathematics and its Applications*, **1996**.

³ Speedy, R. J. *Liquids Under Negative Pressure*, NATO Science Series - II. Mathematics, Physics and Chemistry **2002**, (84), 1-12.

⁴ Longuet-Higgins, H. C. e Widom, B. *Mol. Phys* **1964**. 8, 549.