

Adaptação da equação de van der Waals.

André de O. Guerrero¹ (PG), Adalberto B. M. S. Bassi¹ (PQ)*

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: van der Waals, equação de estado

Introdução

Em 1873, van der Waals apresentou sua famosa equação empírica para descrever fluídos críticos, na sua defesa de doutorado, em Leiden, Holanda. No entanto, desenvolvimentos posteriores demonstraram que esta equação não permite uma rigorosa descrição de fluídos críticos e condensados^{1,2}. Mas o interesse em adaptar a equação de van der Waals, para a aplicação em líquidos e vidros, aumentou imprevisivelmente nas últimas décadas. Pode-se considerar que esta retomada de interesse começou em 1963³. O objetivo deste trabalho é discutir estes desenvolvimentos e checar algumas propostas recentes.

Resultados e Discussão

Partindo da equação van der Waals,

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

onde $y=Nb/V$, igualou-se $f(y)$ ao produto de y pelo fator de compressibilidade do modelo de esferas rígidas. No entanto, ao invés de utilizar a série virial truncada em um termo finito, usou-se uma aproximação que inclui os termos restantes da série, chamada aproximante de Padé⁴, devidamente selecionado⁵. As constantes a e b são ajustadas para que a equação represente o argônio, tomando como referência o ajuste das coordenadas experimentais do ponto crítico à isóbara crítica produzida pela equação.

Observa-se que a densidade do líquido no ponto triplo apresenta um erro de 0,70% em relação ao valor experimental, ao passo que a equação van der Waals original produz erro de 30,11%. Para a densidade do gás o valor difere de van der Waals original por 0,19%. Em baixas densidades, na temperatura crítica da isóbara com a pressão do ponto tríplice, a densidade do gás difere 0,02% da obtida por van der Waals original. Em altas densidades, na mesma pressão, mas na temperatura 16,9K, a densidade do líquido difere de van der Waals original por 91,84%.

Seguem os pontos experimentais, as isotermas de van der Waals (azul) e com a correção na parte repulsiva (vermelho), para a temperatura -122,5°C (próxima do ponto crítico):

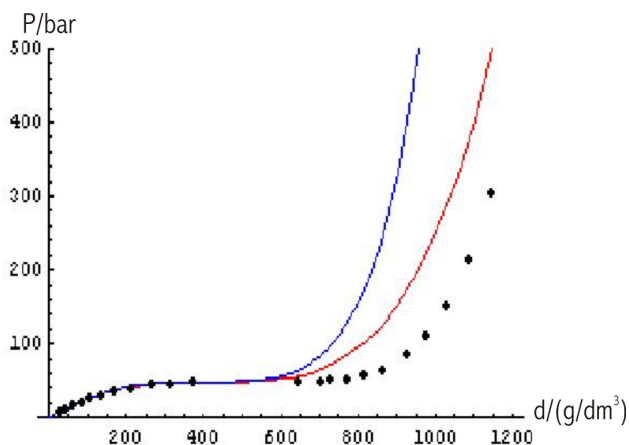


Figura 1. Pontos experimentais e Isotermas a 122,5°C. Isoterma de van der Waals (em azul) e com correção na parte repulsiva (em vermelho).

Conclusões

Observa-se que a equação obtida reproduziu os valores experimentais para o argônio com muito maior precisão do que a equação van der Waals original. Para o líquido a aproximação foi muito melhor e, para o gás, não foi pior, conforme esperado. Além disso, a equação obtida não negligencia a existência de uma temperatura Boyle para o gás.

Alguns resultados preliminares apontam que a correção simultânea das parcelas atrativa e repulsiva produz resultados ainda melhores para o argônio. Neste caso a correção da parcela repulsiva envolve a inserção de dois novos parâmetros adaptados por método auto consistente.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de mestrado que possibilitou a realização deste trabalho

¹ Baker, J. A.; Henderson, D. *Rev. Mod. Phys.* **1976**, 48, 587.

² Temperley, H. N. V.; Treveva, D. H., *Liquids and Their Properties: A Molecular and Macroscopic Treatise with Applications* (Wiley, New York, **1978**),

³ Widom, B. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2808.

⁴ Baker Jr., J. A., *Padé Approximants* (Cambridge U. P., Cambridge, **1996**).

⁵ Guerrero, A. O.; Bassi, A. B. M. S. *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 0445091.