

Estimativas de coeficientes viriais para esferas rígidas em três dimensões (3D) usando as transformações de Levin.

Caio César Ferreira Florindo¹(PG)*, Adalberto B.M.S.Bassi¹(PQ). * caioflorindo@iqm.unicamp.br

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

Palavras Chave: Transformações de Levin, Coeficientes Viriais.

Introdução

Os coeficientes viriais para esferas rígidas em três dimensões foram calculados analiticamente até o quarto, enquanto que a partir do quinto coeficiente eles são obtidos numericamente. No presente momento, são conhecidos apenas os valores até o décimo coeficiente. O aumento exponencial no número de integrais e diagramas a serem analisados torna mais útil estimar os coeficientes de ordem maior, ao invés de tentar calculá-los numericamente com exatidão.¹

Nesse trabalho, estimamos os valores do décimo primeiro e do décimo segundo coeficiente virial para esferas rígidas em três dimensões, por meio das transformações t e u desenvolvidas por David Levin² em 1973.

Resultados e Discussão

Utilizando o programa Mathematica (versão 7.0), foram então calculadas aproximações para os coeficientes viriais B_{11} e B_{12} . Para isto, foram considerados valores de η (fator de empacotamento para esferas rígidas) encontrados por funções que surgiram por interpolação de valores de η ótimos para as estimativas dos coeficientes virais conhecidos, desde B_6 até B_{10} . As interpolações foram efetuadas tanto pelos cinco valores absolutos de η usados nas estimativas de B_6 , B_7 , B_8 , B_9 e B_{10} , quanto pelos seus quatro desvios, i.e., pelas diferenças entre cada η posterior ao do B_6 e o seu antecessor (η do B_7 - η do B_6 e assim por diante).

Os resultados das estimativas feitas pela transformação t (Tab.1), através dos valores dos η obtidos pela função logarítmica dos desvios e da reta dos valores absolutos, estão razoavelmente próximos aos valores de 129 ± 2 para B_{11} e 155 ± 10 para B_{12} , preditos por Labík *et al.* em 2005,³ por meio de uma equação de estado baseada em dados de dinâmica molecular. Os valores obtidos nesse trabalho estão também próximos aos encontrados por Clisby & McCoy em 2006,⁴ através de aproximantes diferenciais, a saber, 127,9 para B_{11} e 152,7 para B_{12} . As estimativas pela transformação u (Tab.2), através dos η obtidos pela função logarítmica e exponencial dos desvios, também apresentaram boa concordância em relação aos divulgados nessas duas referências.

Tabela 1. Estimativa dos coeficientes B_{11} e B_{12} pela transformação t ("P." significa polinomial).

Funções	Desvio de η		η absoluto	
	B_{11}	B_{12}	B_{11}	B_{12}
Logarítmica	128.715	158.06	133.785	170.209
Exponencial	não obtida		170.395	230.374
Potência	não obtida		132.105	165.911
P. de 2ª ordem	134.629	165.779	129.964	161.521
P. de 3ª ordem	124.634	141.845	128.699	174.714
Reta	não obtida		129.013	156.072

Tabela 2. Estimativa dos coeficientes B_{11} e B_{12} pela transformação u ("P." significa polinomial).

Funções	Desvio de η		η absoluto	
	B_{11}	B_{12}	B_{11}	B_{12}
Logarítmica	127.674	155.223	115.702	130.513
Exponencial	127.377	150.054	119.913	117.455
Potência	124.909	143.88	111.983	125.646
P. de 2ª ordem	139.766	91.2887	119.925	197.681
P. de 3ª ordem	128.505	176.022	271.613	98.9771
Reta	não obtida		não obtida	

Conclusões

As transformações t e u usando valores de η obtidos pelas funções especificadas fornecem estimativas dos coeficientes B_{11} e B_{12} muito boas, em relação àquelas presentes na literatura, indicando assim a aplicabilidade dessas transformações para série virial. O conhecimento dos coeficientes viriais de maior ordem é importante para uma descrição termodinâmica razoável dos estados líquido e vítreo.

Agradecimentos

CAPES e IQ/UNICAMP.

¹ Malijevský, A. e Kolafa, J. *Lect. Notes Phys.* **2008**, 753.

² Levin, D. *Intern. J. Computer. Math.* **1973**, 3, Sec.B.

³ Labík, S.; Kolafa, J. e Malijevský, A. *Phys. Rev. E.* **2005**, 71, 021105.

⁴ Clisby, N. e McCoy, B.M. *J. Stat. Phys.* **2006**, 122, 15.