

## Uso das transformações de Levin para o desenvolvimento de equações de estado para líquidos.

Caio César Ferreira Florindo<sup>1</sup>(PG)\*, Adalberto B.M.S.Bassi<sup>1</sup>(PQ). \* caioflorindo@iqm.unicamp.br

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

Palavras Chave: Transformações de Levin, Equações de Estado, Líquido.

### Introdução

O estudo experimental de estados líquidos não estáveis (superaquecidos e super-resfriados) é dificultado por efeitos cinéticos devidos ao não equilíbrio termodinâmico. Isto torna de suma importância o desenvolvimento de equações de estado adequadas a todos os estados líquidos (estáveis ou não).<sup>1</sup> Essas equações podem usar aproximantes de Padé ao desenvolvimento virial do fator de compressibilidade.<sup>2</sup> Mas, nesse trabalho, estudamos o uso das transformações de Levin<sup>3</sup> para aproximar a expansão virial do fator de compressibilidade.

### Resultados e Discussão

Utilizando as três transformações de Levin, a saber, **t**, **u** e **v**, a partir de cada uma delas desenvolvemos a série virial, calculando desde o sexto até ao décimo termo da série. Na figura 1, apresentamos a média dos desvios (diferença em % entre o valor calculado e o valor quase exato obtido por Labík *et al.*<sup>4</sup> em 2005 e Clisby *et al.*<sup>5</sup> em 2006 ) dos termos da série virial calculados pelas três transformações, mostrando a sua dependência em relação ao fator de empacotamento de esferas rígidas. Consideramos apenas as faixas ideais para cada transformação (aquelas que correspondem a desvios menores do que 10%). O estabelecimento dessas faixas ideais foi efetuado a partir de um único tipo de aproximante para cada transformação ( $t_3^{(n)}$ ,  $u_3^{(n)}$  e  $v_3^{(n)}$ ), porque os demais aproximantes não forneceram resultados bons, ou seja, resultados comparáveis aos acima destacados.

As transformações **t** fornecem os termos viriais, com razoável precisão, apenas na faixa de empacotamento desde 0,15 até 0,30, aproximadamente, cujo início situa-se perto do ponto crítico líquido-gás (entre 0,12 e 0,14). Esta faixa abrange líquidos em ebulição e, também, empacotamentos referentes à curva spinodal<sup>6</sup> do líquido. Já as transformações **u** só podem ser usadas, para a série virial, na faixa desde 0,50 até 0,64, aproximadamente. Essa faixa abrange parte da curva spinodal e, também, o empacotamento correspondente à transição vítrea ideal do líquido.<sup>7</sup> Por fim, as transformações **v** apenas podem ser utilizadas em faixa superior ao limite de empacotamento máximo para esferas rígidas, 0,74,

o que torna as mesmas descartáveis para uso em série virial.

É importante ressaltar que os limites das faixas de empacotamento para as transformações **t**, **u** e **v** podem ser diferentes daqueles calculados nesse trabalho porque, na literatura, termos superiores ao décimo são apenas estimados, logo não são aqui considerados.

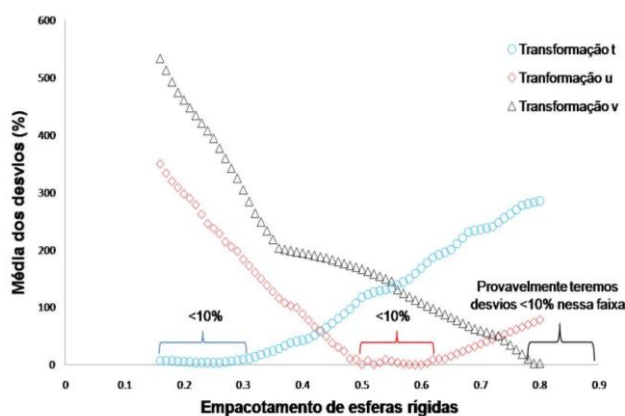


Figura 1. Média dos desvios (%) dos termos da série virial obtidos em relação ao fator de empacotamento de esferas rígidas. Faixas com desvios menores do que 10% foram consideradas ideais para as transformações.

### Conclusões

As transformações **t** e **u** estimam corretamente os termos da série virial, para faixas de empacotamento que descrevem tanto estados estáveis como instáveis de um líquido formado por partículas que possam ser consideradas esferas rígidas.

### Agradecimentos

CAPES e IQ/UNICAMP pelo apoio financeiro e estrutural para realização da pesquisa.

<sup>1</sup> Carnahan, N. F. e Starling, K. E. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635.

<sup>2</sup> Guerrero, A. O. e Bassi, A. B. M. S. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 0445091.

<sup>3</sup> Levin, D. *Intern. J. Computer Math.* **1973**, *B3*, 371.

<sup>4</sup> Labík, S.; Kolafa, J. e Malijevský, A. *Phys. Rev. E.* **2005**, *71*, 021105.

<sup>5</sup> Clisby, N e McCoy, B.M. *J. Stat. Phys.* **2006**, *122*, 15.

<sup>6</sup> Debenedetti, P. G. Princeton Un. Press, 1996.

<sup>7</sup> Speedy, R.J. Kluwer Academic Publishers, 2002.