

Adaptação das parcelas da equação de van der Waals.

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

*andreoguerrero@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P.6154, CEP13084-971, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: van der Waals, equação de estado.

Introdução

Em 1873, van der Waals apresentou sua famosa equação empírica para descrever fluidos críticos, na sua defesa de doutorado, em Leiden, Holanda. No entanto, desenvolvimentos posteriores demonstraram que esta equação não permite uma rigorosa descrição de fluidos críticos e condensados.^{1,2} Mas o interesse em adaptar a equação de van der Waals, para a aplicação em líquidos e vidros, aumentou sensivelmente nas últimas décadas. Pode-se considerar que esta retomada de interesse começou em 1963³. O objetivo deste trabalho é discutir estes desenvolvimentos e implementar duas modificações na equação, levando-a a uma melhor representação do estado líquido.

Resultados e Discussão

Partindo da equação van der Waals,

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

$$P_{HS/PMF} = \frac{k_B T}{b} f_{HS}(y) - \frac{a}{b^2} \left(\frac{y}{1+\phi y} \right) \left(\frac{y}{1+\varphi y} \right),$$

onde $y = Nb/V$ e, na parcela repulsiva, igualou-se $f(y)$ ao produto de y pelo fator de compressibilidade do modelo de esferas rígidas, $f_{HS}(y)$. 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 Padé,⁴ devidamente selecionado.⁵

Na parcela atrativa, os parâmetros ϕ e φ são obtidos por auto-consistência. As constantes a e b são tais que a equação represente o argônio, tomando como referência o ajuste das coordenadas experimentais do ponto crítico à isóbara crítica produzida pela equação. Na Figura 1 têm-se os pontos experimentais e as isotermas de van der Waals original (azul), apenas com a correção na parte repulsiva (vermelho) e com correção repulsiva e atrativa (verde), para a temperatura $-122,5^\circ\text{C}$ (próxima da temperatura crítica).

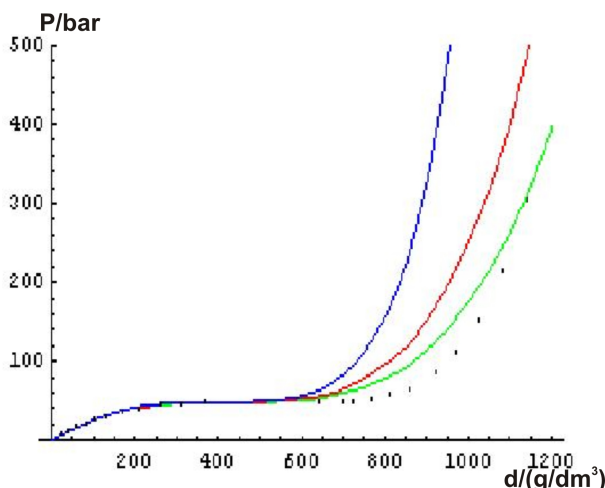


Figura 1. Pontos experimentais e Isotermas a $122,5^\circ\text{C}$. Isoterma de van der Waals (em azul), com correção na parte repulsiva (em vermelho) e com correções atrativa e repulsiva (em verde).

Conclusões

Observa-se que a sucessiva modificação da parte repulsiva e, posteriormente, repulsiva e atrativa da equação, implicou em melhor aproximação aos dados experimentais, em comparação com o obtido pela equação de van der Waals original. Para o líquido a aproximação foi muito melhor e, para o gás, não foi pior, conforme esperado (a equação original pode ser considerada muito boa para o gás). As três equações não negligenciam a evidência experimental de uma temperatura Boyle para o gás. A equação representada pela curva verde da Figura 1 não é conhecida na literatura e será brevemente submetida para publicação.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de doutorado que possibilitou a realização deste trabalho

¹ Barker, 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., G. A., *Padé Approximants* (Cambridge U. P., Cambridge, **1996**).

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