



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CAIO CÉSAR FERREIRA FLORINDO

**ESTUDO DE ESTADOS ESTÁVEIS E NÃO ESTÁVEIS ATRAVÉS DA
TERMODINÂMICA DOS PROCESSOS HOMOGÊNEOS EM MEIOS CONTÍNUOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA
NA ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.**

ORIENTADOR: PROF. Dr. ADALBERTO BONO MAURIZIO SACCHI BASSI

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR CAIO CÉSAR FERREIRA
FLORINDO ORIENTADO PELO PROF. Dr. ADALBERTO BONO MAURIZIO SACCHI BASSI.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

F664e Florindo, Caio César Ferreira (1988-).
Estudos de estados estáveis e não estáveis através
da termodinâmica dos processos homogêneos em meios
contínuos / Caio César Ferreira Florindo. – Campinas,
SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Coeficientes viriais. 2. Levin, transformações de.
3. van der Waals, equação de. 4. Argônio. I. Bassi,
Adalberto Bono Maurizio Sacchi. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of stable and unstable states using the thermodynamics of homogeneous processes in continuous media

Palavras-chave em inglês:

Virial coefficients
Levin's transformations
Van der Waals equation
Argon

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi [Orientador]
Paulo Augusto Netz
Ricardo Aparício

Data de defesa: 24/02/2012

Programa de pós-graduação: Química

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao ser sem descrição que nos proporciona a essência da vida;
- Agradeço ao Prof. Bassi meu orientador, pois sem suas idéias e críticas não poderia haver essa pesquisa. Com certeza foi uma honra trabalhar com ele durante esses dois anos.
- E por fim, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro e ao IQ-UNICAMP pelo suporte e amparo físico para realização dessa pesquisa.

Curriculum Vitae

1. Formação Acadêmica

1.1 Graduação em Licenciatura Plena em Química, Universidade do Estado do Amazonas (UEA), Tefé-AM. Data de ingresso: 03/ 2006, término: 12/ 2009.

1.2 Mestrado em Química: Estudo de estados estáveis e não estáveis através da termodinâmica dos processos homogêneos em meios contínuos. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP. Data de ingresso: 03/2010, defesa da dissertação: 24/02/2012.

2. Iniciação científica

2.1 Projeto de pesquisa: Aspectos ecológicos da população de urubu-de-cabeça-preta em Tefé, Amazonas, Brasil. Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá, IDSM-OS. Período: 08/2006 a 07/2007. Agência financiadora: CNPq.

2.2 Projeto de pesquisa: Distribuição, composição e abundância da comunidade de aves da cidade de Tefé, Amazonas, Brasil. Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá, IDSM-OS. Período: 08/2007 a 07/2008. Agência financiadora: CNPq.

2.3 Projeto de pesquisa: Obtenção de bioetanol a partir do resíduo fibroso da produção de farinha de mandioca. Universidade do Estado do Amazonas (UEA), Campus - Tefé. Período: 08/2008 a 07/2009. Agência financiadora: FAPEAM.

3. Produção científica

3.1 Jornais de notícias

- Florindo, C. C. F.; Ramalho, E. E.; Valsecchi, J. Relação entre o urubu-de-cabeça-preta e os poluentes em Tefé. O macaqueiro, Tefé, p.3, 10 março de 2008.

3.2 Resumos publicados em anais de congresso

- Florindo, C.C. F.; Bassi, A.B.M.S. Estimativa dos coeficientes viriais para esferas rígidas em três dimensões (3D) usando as transformações de Levin. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (34^aRASBQ), Florianópolis-SC, 2011.
- Florindo, C.C. F.; Bassi, A.B.M.S. Uso das transformações de Levin para o desenvolvimento de equações de estado para líquidos. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (34^aRASBQ), Florianópolis-SC, 2011.
- Florindo, C. C. F.; Ramalho, E. E.; Valsecchi, J. Aspectos ecológicos da população de urubu-de-cabeça-preta em Tefé, Amazonas, Brasil. IV Seminário Anual de Pesquisa do IDSM, Tefé-AM, 2007.
- Florindo, C. C. F.; Ramalho, E. E.; Valsecchi, J. Relação entre o urubu-de-cabeça-preta e os poluentes em Tefé. V Jornada Celiana de iniciação científica e III Mostrasanta, Santos-SP, 2007.

4. Atuação Profissional

4.1 Atual: Aluno do programa de pós-graduação do IQ-UNICAMP. Data de ingresso: 03/2010.

4.2 Professor de Física da escola Estadual Deputado Armando de Souza Mendes. Período: 08/2009 a 12/2009.

4.3 Estagiário no IDSM-OS, no grupo de pesquisa de ecologia de vertebrados terrestres. Período: 08/2006 a 07/2008.

RESUMO

Estudo de estados estáveis e não estáveis através da termodinâmica dos processos homogêneos em meios contínuos

O presente trabalho tem três metas principais: (1) usar as transformações de Levin para estimar coeficientes viriais e avaliar a qualidade das estimativas; (2) inserir adaptações, coerentes com as transformações de Levin, na equação original de van der Waals, de modo a aprimorar sua capacidade de se aproximar de dados experimentais para estados estáveis; (3) extrapolar a equação adaptada, para possibilitar o estudo de estados não estáveis. Os resultados indicam que as transformações de Levin podem ser usadas como uma forma aproximada de representar a série virial, porque os coeficientes viriais de alta ordem, por elas estimados, estão em boa concordância com os valores obtidos na literatura. A utilização das representações de Levin para a adaptação do termo repulsivo da equação de van der Waals, juntamente com uma alteração proposta para o termo atrativo, produz isothermas subcríticas e supercríticas em boa concordância com os dados experimentais e proporciona aprimoramento da previsão do comportamento do sistema. As novas equações podem ser aplicadas tanto em densidades referentes à região de fase gasosa, como de fase líquida. Devido às boas previsões de resultados produzidas pelas equações desenvolvidas neste trabalho, são obtidas curvas spinodais com um nível de exatidão muito superior àquele encontrado na literatura. Portanto, o presente trabalho descreve equações aprimoradas que representam estados estáveis tão bem que podem ser extrapoladas para estados não estáveis.

ABSTRACT

Study of stable and unstable states using the thermodynamics of homogeneous processes in continuous media

This work aims at three main goals: (1) to use Levin's sequence transformations for estimating virial coefficients, and to assess the quality of the estimates; (2) to insert in the van der Waals equation some modifications consistent with the Levin's sequence transformations, enhancing its ability to approximate experimental data for stable states; (3) to extrapolate the modified equation for studying unstable states. The results indicate that the Levin's sequence transformations can be used as an approximate way to represent the virial series, because the high order estimated virial coefficients are in good agreement with values reported in literature. The use of the Levin's sequence transformations for modifying the repulsive term of van der Waals equation, together with a proposed attractive term improvement, yields subcritical and supercritical isotherms in good agreement with experimental data and provides better predictions of the behavior of the system. The new equations can be applied both at densities corresponding to gaseous and liquid phases. According to the good predictions of experimental results produced by the equations developed in this work, spinodal curves which are much more accurate than those found in literature are obtained. Therefore, this work describes improved equations that represent stable states well enough to accept extrapolation to unstable states.

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	xi
Lista de Figuras	xii
Capítulo 1 – Considerações iniciais	1
1. Introdução	2
2. Objetivos	2
3. Divisão do trabalho	3
4. Justificativa do estudo	3
Capítulo 2	5
1. Teoria	6
1.1 Série Virial.....	6
1.1.1 Desenvolvimento do fator de compressibilidade.....	6
1.1.2 Coeficientes viriais.....	8
1.2 Transformações de sequências.....	10
1.2.1 Conceitos básicos.....	10
1.2.2 Transformações de Levin.....	11
2. Metodologia	15
2.1 Valores referenciais.....	15
2.2 Estimativa dos coeficientes.....	16
2.3 Representações de Levin utilizadas.....	17
2.4 Cálculo e análise dos resultados.....	19
3. Resultados e Discussão	20
3.1 Escolha das melhores representações.....	20
3.1.1 Transformação t	20
3.2.1 Transformação u	21
3.2.3 Transformação v	23
3.2 Estimativa dos coeficientes viriais.....	24

3.2.1 Transformação t	24
3.2.2 Transformação u	26
Capítulo 3	29
1. Teoria	30
1.1 Equações de Estado.....	30
1.2 Estados não estáveis.....	31
2. Metodologia	32
2.1 Adaptação da equação de van der Waals.....	32
2.1.1 Correção da parcela repulsiva.....	32
2.1.2 Correção da parcela atrativa.....	35
2.1.3 Obtenção dos parâmetros.....	36
2.2 Obtenção das isotermas e da curva spinodal para o Argônio.....	37
2.3 Dados experimentais e software utilizado nos cálculos.....	38
3. Resultados e Discussão	39
3.1 Obtenção dos parâmetros das equações.....	39
3.1.1 Parâmetros a e b	39
3.1.2 Parâmetros ϕ e ξ	41
3.2 Isotermas.....	42
3.3 Densidades limites.....	47
3.4 Curva spinodal.....	52
Capítulo 4 – Considerações finais	58
Conclusão geral	59
Referências bibliográficas	61
Apêndices	64

Lista de Tabelas

Tab. I - Coeficientes viriais conhecidos, B_i , calculados por Labík <i>et al.</i> em 2005 [10] e Clisby & McCoy em 2006 [25], para fator de empacotamento.....	15
Tab. II - As representações numa mesma linha apresentam mesmo $i = n + k$, logo podem estimar o mesmo B_i [eqs. (22) e (23)] e B_{i+1} [eq. (24)].....	18
Tab. III - Valores de η deduzidos para B_{11} e B_{12} , usando funções para interpolação de variações e de valores absolutos dos η ótimos encontrados de B_5 a B_{10} . Para B_{11} considera-se a representação t_3^8 e para B_{12} a representação t_3^9	24
Tab. IV - Estimativa dos coeficientes B_{11} e B_{12} usando os valores de η deduzidos por cada função. Para B_{11} considera-se a representação t_3^8 e para B_{12} a representação t_3^9	25
Tab. V - Valores de η deduzidos para B_{11} e B_{12} , usando funções para interpolações de variações e de valores absolutos dos η ótimos encontrados de B_6 a B_{10} . Para B_{11} considera-se a representação u_3^8 e para B_{12} a representação u_3^9	27
Tab. VI - Estimativa dos coeficientes B_{11} e B_{12} usando os valores de η deduzidos por cada função. Para B_{11} considera-se a representação u_3^8 e para B_{12} a representação u_3^9	28
Tab. VII - Valores experimentais de densidade, pressão e temperatura do ponto crítico e tríplice do Argônio. Dados obtidos das Ref. [47,48].....	39
Tab. VIII - Equações utilizadas e seus respectivos parâmetros a e b . A abreviação S. V. T. O. significa série virial truncada na ordem, C. R. indica correção apenas repulsiva e C. A. R. correção atrativa e repulsiva. Os valores na última linha foram retirados da Ref [49].....	41
Tab. IX - Convergência de $P_{cER/CMP}^r$, $T_{cER/CMP}^r$ e $\eta_{cER/CMP}$ para as equações corrigidas pelas séries truncadas t_3^n e u_3^n	42
Tab. X - Convergência dos parâmetros ϕ e ξ para as equações corrigidas pelas séries truncadas t_3^n e u_3^n	43

Lista de Figuras

Fig. 1.1 - Desvios relativos referentes à estimativa de B_5 , usando as possíveis representações t_k^n	20
Fig. 2.1 - Desvios relativos referentes à estimativa de B_5 , usando as possíveis representações u_k^n	22
Fig. 3.1 - Desvios relativos referentes à estimativa de B_5 , usando as possíveis representações v_k^n	23
Fig. 4. a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k e l – Isotermas em termos da pressão (bar) em função da densidade (kg/m^3) nas temperaturas -25°C , -50°C , -70°C , -85°C , -100°C , -110°C , -120°C , -122°C , -125°C , -130°C , -135°C e -140°C respectivamente. As curvas contínuas representam as equações com correção atrativa e repulsiva, com exceção da equação original de van der Waals. As curvas tracejadas indicam equações com correção repulsiva somente e os pontos escuros representam os dados experimentais [45]. As curvas azuis são referentes às equações com correção pela série truncada t_3^n e as curvas em vermelho referem-se às equações com correção pela série truncada u_3^n	43
Fig. 5. a e b - Isóbaras obtidas na pressão do ponto triplo do argônio a partir das equações corrigidas pelas séries t_3^n e u_3^n . A abreviação C. R. indica correção repulsiva e C. A. R. correção atrativa e repulsiva.....	49
Fig. 6. a e b - Isóbaras obtidas na pressão do ponto triplo do argônio, a partir das equações correspondentes à série t_3^n truncada no 12º, 13º, 14º e 15º termo. Correção apenas na parte repulsiva.	51
Fig. 7 - Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação original de van der Waals.....	53
Fig. 8 - Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida na parte apenas repulsiva pela série truncada t_3^n	54
Fig. 9 - Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida na parte apenas repulsiva pela série truncada u_3^n	54
Fig. 10 - Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida simultaneamente na parte atrativa e repulsiva pela série truncada t_3^n	55
Fig. 11 - Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida simultaneamente na parte atrativa e repulsiva pela série truncada u_3^n	55
Fig. 12 - Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida simultaneamente na parte atrativa e repulsiva pela série truncada u_3^n	57

CAPÍTULO 1

Título:

Considerações gerais.

1. INTRODUÇÃO

A termodinâmica dos processos homogêneos em meios contínuos (TPHMC) faz parte de uma termodinâmica bem mais abrangente, conhecida como termodinâmica dos meios contínuos, a qual surgiu em 1960 [1]. Para processos homogêneos as equações sofrem forte simplificação e passam a serem equações semelhantes àquelas provenientes da termodinâmica clássica. No entanto, as interpretações de equações formalmente iguais, nestas duas teorias, diferem significativamente uma da outra [2]. Talvez, a diferença mais notável seja a temporalidade, presente na TPHMC e ausente na termodinâmica clássica.

Para o estudo de estados metaestáveis e instáveis, os quais estão fora do equilíbrio termodinâmico, o uso ingênuo da termodinâmica clássica pode levar a interpretações totalmente equivocadas. Todavia, esses estados podem ser homogêneos, mesmo não estando em equilíbrio. Portanto, pode-se usar a TPHMC para o estudo e a descrição desses estados. Surge, porém, um grande problema, que se deve à falta de reprodutibilidade de dados experimentais com os quais possam ser comparados os resultados teóricos. Aliado a isso, também é inevitável que muitos desses resultados teóricos sejam extrapolações experimentalmente inatingíveis, devido a razões cinéticas [3-5].

A fronteira termodinâmica entre os estados acessíveis pela matéria e os não acessíveis é dada pela curva spinodal [6]. Ela se refere aos pontos onde é nula a derivada parcial da pressão com relação ao volume de um sistema que mantém constante seja a temperatura (ou a entropia) como as quantidades de matéria de todas as espécies químicas presentes. De um lado da curva tem-se a região termodinamicamente permitida, onde a citada derivada é negativa. Tal região inclui tanto os estados de equilíbrio termodinâmico, que são estáveis, quanto os estados de não equilíbrio. Do outro lado da curva a derivada é positiva. Deste lado e na curva temos estados termodinamicamente proibidos [7].

Toda a região termodinamicamente permitida é de fundamental importância no estudo de diagramas de fases porque, de acordo com a TPHMC, tais diagramas devem incluir todos os estados homogêneos em que a matéria pode ser encontrada,

não apenas os estados de equilíbrio. É interessante ressaltar que, além de líquidos metaestáveis existirem em pressões inferiores às correspondentes pressões de vapor (chamados líquidos superaquecidos), eles também existem em pressões negativas, i.e., depois de retirada toda a pressão exercida sobre o líquido e, além disto, aplicada uma tração, ou tensão, que tenda a separar as moléculas do líquido (e, mesmo assim, o estado de agregação do material continue líquido). Por isto, de acordo com a TPHMC é impossível traçar um diagrama completo ignorando a existência dos líquidos em pressões negativas.

Portanto, é necessária a obtenção de equações de estado que representem bem os estados líquido e gasoso, mesmo quando extrapoladas para regiões correspondentes a estados fora do equilíbrio termodinâmico. Mas, para a descrição desses últimos estados, é fundamental a determinação de valores de coeficientes viriais de alta ordem. Tais coeficientes são determinados com mais facilidade e exatidão na aproximação em que as partículas são consideradas esferas rígidas. Esta aproximação foi utilizada por Speedy [4] para a construção de diagrama de fases e curva spinodal em coordenadas reduzidas (logo diagrama e curva independentes da substância considerada), permitindo também a descrição de isóbaras e isotermas mais próximas das reais do que as correspondentes à equação de van der Waals original.

2. OBJETIVOS

- ✓ Usar as transformações de Levin para estimar coeficientes viriais e avaliar a qualidade destas estimativas.
- ✓ Inserir adaptações, coerentes com as transformações de Levin, na equação original de van der Waals, de modo a aprimorar sua capacidade de se aproximar dos dados experimentais para os estados estáveis do argônio. Este aprimoramento deve ocorrer desde as baixas densidades características dos sistemas gasosos até as altas densidades, características dos líquidos em elevada pressão. Além disso, determinar uma curva spinodal mais precisa do

que a proposta por Speedy [4], para o argônio e fornecer subsídios para futuros estudos de estados não estáveis.

3. JUSTIFICATIVA DO ESTUDO

Embora as transformações de Levin nunca tenham sido usadas para estimar valores de coeficientes viriais para esferas rígidas, a importância desta aplicação pode ser justificada. De fato, sabe-se que o conhecimento dos valores de apenas os dez primeiros coeficientes viriais não é suficiente para determinar o raio de convergência da série por eles formada (não da série virial, que depende da densidade do meio). Aliás, não é suficiente nem sequer para verificar se há um comportamento assintótico contínuo desta série (se a série converge). Por outro lado, existem estimativas de coeficientes de ordem superior à décima, obtidas por diversos métodos. Logo, é interessante averiguar se tais estimativas são confirmadas, ou não, por meio dos aceleradores de convergência de Levin. Esta confirmação é também importante para o estudo da termodinâmica do estado vítreo, ou mesmo do estado líquido em densidades superiores à do ponto triplo, onde é necessário conhecer, com boa precisão, coeficientes de ordem elevada.

4. DIVISÃO DO TRABALHO

Para uma elucidação mais abrangente das metodologias e dos resultados obtidos nesse trabalho, resolveu-se dividi-lo em dois capítulos:

Capítulo 2 - Aborda a obtenção de coeficientes viriais para esferas rígidas em três dimensões, a partir das transformações de Levin.

Capítulo 3 - Descreve as adaptações realizadas na equação original de van der Waals e seu uso em conjunto com as transformações de Levin, para a descrição de estados estáveis e não estáveis do argônio.

CAPÍTULO 2

Título:

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

1. TEORIA

1.1 SÉRIE VIRIAL

1.1.1 Desenvolvimento do fator de compressibilidade

A série virial para o desenvolvimento do fator de compressibilidade Z (para gás perfeito $Z = 1$ e para gás real esse valor corresponde a um real),

$$Z = \frac{1}{RT} \frac{V}{n} p, \quad (1)$$

em temperatura T fixa, é proporcional ao produto do volume molar V/n pelo desenvolvimento da pressão p em série de potências de n/V e, também, é proporcional ao produto de p pelo desenvolvimento de V/n em série de potências de p . O fator de proporcionalidade é a constante $1/RT$, sendo $R = N_A k_B$ e $N = nN_A$ (R é a constante dos gases perfeitos, k_B a constante de Boltzmann, N_A a constante de Avogadro, n a quantidade de substância e N o número de partículas).

Em teorias que consideram as características das partículas que formam o material, é mais conveniente efetuar o desenvolvimento da pressão p em série de potências da densidade numérica de partículas, $\rho = N/V$, logo

$$Z = \frac{1}{N_A k_B T} \frac{V}{n} p = \frac{1}{k_B T} \frac{V}{N} P = \frac{1}{k_B T} \rho^{-1} p, \quad (2)$$

ou em série de potências de alguma grandeza proporcional a ρ , como por exemplo a eficiência absoluta de empacotamento, η , também conhecida como fator de empacotamento, que é a razão entre o volume ocupado pelas partículas, V_p e o volume total do material, V . Supondo que as partículas sejam esferas rígidas com diâmetro σ , ter-se-á

$$V_p = N(\pi\sigma^3/6), \quad (3)$$

onde $(\pi\sigma^3/6)$ corresponde ao volume de uma esfera. Nesse caso,

$$\eta = \frac{V_p}{V} = \frac{N \pi\sigma^3}{V \cdot 6} = \rho \frac{\pi\sigma^3}{6}. \quad (4)$$

Para o fator de empacotamento máximo, a célula unitária é um cubo de face centrada que contém porções das partículas esféricas, porções estas que somam volume igual ao de quatro esferas rígidas com diâmetro σ . Como esferas tangenciam-se nas diagonais das faces do cubo, o comprimento destas diagonais é igual a 2σ . Logo, se a for a aresta do cubo, ter-se-á $\sqrt{2}a = 2\sigma$, portanto o volume da célula unitária será $a^3 = 2^{3/2}\sigma^3$, enquanto que o volume de esferas contido pela célula será $4(\pi\sigma^3/6)$.

Como o fator de empacotamento do cristal é o da sua célula, porque o cristal é uma repetição de células idênticas, dado um número de partículas, N , para o fator de empacotamento máximo o volume total do material será V_o e o fator será

$$\eta_o = \frac{V_p}{V_o} = \frac{4(\pi\sigma^3/6)}{2^{3/2}\sigma^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74. \quad (5)$$

Com isso, a razão entre o volume de empacotamento máximo e o verdadeiro volume total do material que contém N esferas rígidas será dado por

$$\frac{V_o}{V} = \frac{V_o V_p}{V_p V} = \frac{\eta}{\eta_o} = \rho \frac{\pi\sigma^3}{6} \frac{6}{\pi\sqrt{2}} = \frac{N\sigma^3}{V\sqrt{2}} = \frac{N\sigma^3/\sqrt{2}}{V}. \quad (6)$$

Isso indica que $V_o = N\sigma^3/\sqrt{2}$ e que $V_o/V = \eta/\eta_o = \eta_{rel}$ é uma eficiência relativa à de empacotamento máximo, $\eta_o \approx 0,74$, proporcional a ρ . Portanto, a pressão pode ser desenvolvida em série de potências de η_{rel} .

Considere, agora, que a forma genérica da série virial para o desenvolvimento do coeficiente de compressibilidade é

$$Z = 1 + B_2x + B_3x^2 + B_4x^3 + \dots, \quad (7)$$

onde x é proporcional a ρ . Nenhum dos termos do segundo membro desta equação pode ser alterado quando, por exemplo, muda-se de $x = \rho$ para $x = \eta$ ou $x = V_o/V$, ou seja, os coeficientes B_2, B_3, B_4, \dots devem modificar-se de modo a que os termos $B_2x, B_3x^2, B_4x^3, \dots$ permaneçam respectivamente iguais.

Quando $x = \rho$, ter-se-á $B_2 = 4(\pi\sigma^3/6)$, logo B_2 será o quádruplo do volume de uma esfera. Considerando δ , o quádruplo do volume de uma esfera e substituindo o

desenvolvimento em série de potências de ρ pelo desenvolvimento em série de potências de $\delta\rho = 4(\pi\sigma^3/6)\rho = 4\eta$, evidentemente tem-se $B_2 = 1$, já que o valor de B_2x não se pode alterar. Por esta mesma razão, para o desenvolvimento em série de η tem-se $B_2 = 4$. Aliás, se os coeficientes do desenvolvimento em série de $\delta\rho$ forem grafados como \tilde{B}_n , enquanto que aqueles do desenvolvimento em série de η forem denotados por $\tilde{\delta}_n$ [8], ter-se-á

$$\tilde{\delta}_n = 4^{n-1}\tilde{B}_n. \quad (8)$$

Portanto, para $x = 4(\pi\sigma^3/6)\rho = \delta\rho = 4\eta$, o desenvolvimento dado pela eq.(7) pode ser escrito

$$\begin{aligned} Z &= 1 + \delta\rho + \tilde{B}_3(\delta\rho)^2 + \tilde{B}_4(\delta\rho)^3 + \dots = 1 + 4\eta + \tilde{B}_3(4\eta)^2 + \tilde{B}_4(4\eta)^3 + \dots = \\ &= 1 + 4\eta + \tilde{\delta}_3(\eta)^2 + \tilde{\delta}_4(\eta)^3 + \dots . \end{aligned} \quad (9)$$

1.1.2 Coeficientes viriais

Os coeficientes viriais são importantes objetos de estudo da termodinâmica estatística, porque são ferramentas fundamentais para o entendimento do comportamento dos fluidos em densidades baixas, médias e altas. Eles são muito usados, tanto para o teste de teorias de aproximação a tal comportamento, quanto para o desenvolvimento de equações de estado [9,10]. Para esferas rígidas, especificamente para fluidos de um único componente, estes coeficientes são números que não dependem da temperatura, mas dependem da energia potencial molecular [11]. Neste trabalho, os coeficientes viriais serão definidos como parâmetros na expansão do fator de compressibilidade, Z , em série de potências do fator de empacotamento das partículas, η , conforme definido na eq.(9). Logo, utilizando a eq.(2), pode-se reescrever a eq.(9) sob a forma

$$Z = \frac{\beta p}{\rho} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i \eta^{(i-1)}, \quad (10)$$

onde $B_i = \tilde{\delta}_i$ (p.e., $B_2 = 4$) e o parâmetro $\beta = 1/(k_B T)$ é proporcional ao inverso da temperatura.

No final do século XIX, van der Waals [12], Boltzmann [13] e van Laar [14] calcularam analiticamente, para esferas rígidas tridimensionais, os coeficientes B_2 , B_3 e B_4 . Entretanto, ainda não existem expressões analíticas para os coeficientes posteriores a B_4 . Por isso, coeficientes de ordem superior a esta são calculados numericamente, por meio de integrais cujos integrandos são produtos de funções de Mayer [11]. O coeficiente virial B_5 , para esferas rígidas, foi calculado somente em 1953, por Rosenbluth e Rosenbluth [15] e, posteriormente, por Kratky [16-19]; os coeficientes B_6 e B_7 , por Ree e Hoover (1964 e 1967) [7, 20], Kim e Henderson [21] e Janse van Rensburg e Torrie [22]; o B_8 foi calculado por Janse van Rensburg em 1993 [23] e por Vlasov *et al.* [24]; o B_9 por Labík *et al.* em 2005 [10] e o B_{10} por Clisby e McCoy em 2006 [25,26].

É muito difícil calcular coeficientes além do B_{10} , devido ao enorme aumento no número de diagramas e integrais de Mayer a serem analisados [27]. Por exemplo, como $2^{\binom{n}{2}}$ diagramas com n pontos de campo devem ser analisados para cada coeficiente calculado, para $n = 10$ foram considerados $2^{45} = 3,5 \times 10^{13}$ diagramas, o que é apenas um milésimo do que deveria ser considerado para $n = 11$ ($2^{55} = 3,6 \times 10^{16}$) [9]. Logo, faz bastante sentido tentar estimar os coeficientes além de B_{10} . Dentre os vários métodos de extrapolação para coeficientes viriais, o mais utilizado é o dos aproximantes de Padé, mas na bibliografia também podem ser encontrados a aproximação de entropia máxima, o método do funcional de densidade, o da soma de séries por exponenciais continuadas, a utilização de resultados de dinâmica molecular e o método dos aproximantes diferenciais, entre outros.

Em 1973, David Levin [28] introduziu novas transformações de sequência, visando acelerar a convergência de sequências lentamente convergentes, ou mesmo definir um anti-limite em sequências divergentes. As transformações de Levin são uma generalização das transformações propostas por Shanks em 1955 [29], mas as primeiras são mais adequadas para diversas sequências que surgem da resolução de problemas físicos [30]. De acordo com Smith e Ford [31, 32], que compararam o desempenho de diversas transformações entre sequências (tanto transformações lineares como não-lineares), as transformações de Levin são provavelmente os mais poderosos e versáteis aceleradores de convergência conhecidos. Por causa disto,

espera-se boa qualidade nas estimativas que, por meio destas transformações, possam ser feitas para termos desconhecidos de uma sequência qualquer, subsequentes aos termos conhecidos da mesma [33].

1.2 TRANSFORMAÇÕES DE SEQUÊNCIAS

1.2.1 Conceitos Básicos

O passo básico para construção de uma transformação de sequência é a suposição que cada elemento de uma sequência convergente ou divergente, $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$, seja, respectivamente, a soma de um limite ou anti-limite, s , com um restante, χ_r , logo

$$s_r = s + \chi_r, \quad r \in \mathbb{N}, \quad (11)$$

onde \mathbb{N} representa o conjunto dos números naturais 1, 2, ... Por exemplo, se s_r for a soma parcial de uma série, então

$$s_r = \sum_{i=1}^r a_i \quad (12)$$

e o restante χ_r , obviamente, deverá satisfazer

$$\chi_r = - \sum_{i=r+1}^{\infty} a_i. \quad (13)$$

Quando a sequência $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$ convergir, o restante χ_r poderá ser negligenciado através do aumento de r tanto quanto for necessário. Todavia, muitas sequências convergem muito lentamente, ou divergem, tornando o aumento de r e o descarte de χ_r inviável. A magnitude de χ_r é uma medida natural para a convergência de uma sequência, sendo de interesse analisar o comportamento da sequência restante, $\{\chi_r\}_{r=1}^{\infty}$, quando $r \rightarrow \infty$.

Suponha que cada transformação de sequência corresponda a uma transformação ψ que, quando aplicada à sequência $\{s_r\}$, produza uma nova sequência, $\{s'_r\}$, logo

$$\psi : \{s_r\} \mapsto \{s'_r\}. \quad (14)$$

Como o algoritmo computacional só pode envolver um número finito de operações, apenas subconjuntos finitos da sequência $\{s_r\}$ podem ser associados a uma nova sequência $\{s'_r\}$, por meio da transformação ψ . É sempre suposto que esses subconjuntos finitos consistam de elementos consecutivos, ou seja, são considerados apenas subconjuntos do tipo $\{s_n, s_{n+1}, \dots, s_{n+\ell}\}$, com $n, \ell \in \mathbb{N}$.

Por isto, uma dada transformação entre sequências, ψ , corresponde a um conjunto de representações ψ_k^n , com $k, n \in \mathbb{N}$. O superíndice n é o primeiro e menor índice no subconjunto $\{s_n, s_{n+1}, \dots, s_{n+\ell}\}$, enquanto que o valor do subíndice k indica a complexidade da representação [33, 34, 35, 36]. A ordem ℓ da representação ψ_k^n , a qual informa que o subconjunto contém $\ell + 1$ elementos [30], é uma função estritamente crescente de k . Logo, quando aumentar a complexidade da representação também aumentará a sua ordem, sendo específica para cada transformação a relação exata entre k e ℓ .

1.2.2 Transformações de Levin

As transformações de sequência de Levin são aplicáveis com exatidão, a sequências do tipo

$$s_r = s + \omega_r \sum_{j=1}^k c_j / (r + \gamma)^{j-1}, \quad k, r \in \mathbb{N}, \quad (15)$$

onde $l = k$ (será considerado que a ordem da representação é k) e s é o limite da sequência quando esta converge, ou o anti-limite se ela diverge, dependendo isto do comportamento de ω_r quando $r \rightarrow \infty$. Na eq. (15) é requerido que $(r + \gamma)$ não seja nulo, portanto o parâmetro γ , que no mais é completamente arbitrário, não pode ser um inteiro negativo. Apenas o caso $\gamma = 0$ é considerado nas transformações propostas por Levin em 1973 [28].

Na eq. (15) existem $k + 1$ quantidades desconhecidas, a saber, o limite ou anti-limite s e os k coeficientes c_1, \dots, c_k . Logo, são necessários $k + 1$ elementos da sequência, s_n, \dots, s_{n+k} ($k + 1$ equações) para a determinação de s . Porém, evidentemente a maioria das sequências não obedece à eq. (15). Mas em muitos

casos, para $n \geq N$, onde $N \in \mathbb{N}$, a sequência é, aproximadamente, de k – ésima ordem, ou seja,

$$s_r = s_{kn} + \omega_r \sum_{j=1}^k c_{jn} / (r + \gamma)^{j-1}, \quad n \leq r \leq n + k, \quad n \geq N, \quad (16)$$

sendo

$$s = \lim_{n \rightarrow \infty} s_{kn}, \quad (17)$$

logo s é o limite da sequência $\{s_{kn}\}_{n=N}^{\infty} = \{s'_r\}$, cuja convergência para este mesmo limite foi acelerada em relação à de $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$, ou mesmo criada, caso em que s é o anti-limite de $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$.

De acordo com a regra de Cramer, o resultado da aplicação da representação φ_k^n das transformações de sequência de Levin à sequência $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$, grafado $\varphi_k^n(\gamma, s_r, \omega_r)$, pode ser definido pela razão de determinantes

$$\varphi_k^n(\gamma, s_r, \omega_r) = \frac{\begin{vmatrix} s_n & \dots & s_{n+k} \\ \omega_n & \dots & \omega_{n+k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \omega_n/(\gamma+n)^{k-1} & \dots & \omega_{n+k}/(\gamma+n+k)^{k-1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \dots & 1 \\ \omega_n & \dots & \omega_{n+k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \omega_n/(\gamma+n)^{k-1} & \dots & \omega_{n+k}/(\gamma+n+k)^{k-1} \end{vmatrix}} \quad (18)$$

e, se os elementos da sequência satisfizerem a eq.(15), então as transformações de sequência de Levin serão exatas, i.e., $\varphi_k^n(\gamma, s_r, \omega_r) = s$ e $s = \{s'_r\}$. Mas, se apenas satisfizerem as eqs. (16) e (17), ter-se-á $\varphi_k^n(\gamma, s_r, \omega_r) = s_{kn}$ e $\{s_{kn}\}_{n=N}^{\infty} = \{s'_r\}$. Calcular este resultado por meio da razão entre dois determinantes não é adequado para aplicações práticas. Por isto, são preferidas expressões alternativas, que não envolvam determinantes. Por exemplo, a eq. (18) pode ser re-escrita

$$\varphi_k^n(\gamma, s_r, \omega_r) = \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \left(\frac{\gamma+n+j}{\gamma+n+k}\right)^{k-1} \frac{s_{(n+j)}}{\omega_{(n+j)}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \left(\frac{\gamma+n+j}{\gamma+n+k}\right)^{k-1} \frac{1}{\omega_{(n+j)}}}. \quad (19)$$

A afirmação de que o comportamento dos termos ω_r determina se a sequência converge ou diverge pode ser aprofundada por meio das eqs. (11) e (15), as quais permitem definir o restante, χ_r , como a diferença

$$\chi_r = s_r - s = \omega_r \left(c_1 + \frac{c_2}{(r + \gamma)} + \dots + \frac{c_k}{(r + \gamma)^{k-1}} \right). \quad (20)$$

A eq. (20) continua válida em caso de transformação não exata, mas nesta situação s será proveniente das eqs. (16) e (17). Para uma sequência $\{s_r\}$ convergente, o uso das transformações de Levin para acelerar tal convergência só será adequado quando a eq. (15), ou as eqs. (16) e (17), forem obedecidas, o que somente ocorrerá se

$$\chi_r = \omega_r c_1 + O(r^{-1}) \quad \text{e} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \chi_r = 0, \quad (21)$$

ou seja, se a expansão de χ_r em termos de r for assintótica a zero e o termo dominante desta expansão for $\omega_r c_1$, logo tal termo for proporcional a ω_r [29,30,31].

Por isto, $\{\omega_r\}$ recebe o nome de sequência de estimativas do restante, cujos elementos, para todo r finito, são reais não nulos que diferem entre si. As sequências $\{\omega_r\}$, porém, não são unicamente determinadas pela condição dada pela eq. (21), pois para cada sequência $\{s_r\}$ é, em princípio, possível encontrar uma variedade de diferentes sequências $\{\omega_r\}$ que satisfaçam essa condição [30,33]. Impondo a eq. (12) e com base em argumentos puramente heurísticos, Levin sugeriu três possíveis tipos de sequências $\{\omega_r\}$:

1. Quando as somas parciais consecutivas forem alternantes sempre que se aumentar r em uma unidade na eq. (12), de acordo com Levin considera-se $\omega_r = a_r$ e impõe-se $a_r \neq 0$ para $a_n \leq a_r \leq a_{n+k}$. Substituindo esta igualdade na eq. (19) obtém-se o resultado da aplicação da representação t_k^n da transformação t de Levin à sequência $\{s_r\}_{r=1}^\infty$,

$$t_k^n(\gamma, s_r) = \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \left(\frac{\gamma + n + j}{\gamma + n + k} \right)^{k-1} \frac{s_{(n+j)}}{a_{(n+j)}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \left(\frac{\gamma + n + j}{\gamma + n + k} \right)^{k-1} \frac{1}{a_{(n+j)}}}. \quad (22)$$

2. Para o caso em que, na eq. (12), a seqüência de somas parciais obedecer a uma convergência logarítmica, Levin sugeriu a igualdade $\omega_r = (\gamma + r)a_r$, impondo $a_r \neq 0$ para $a_n \leq a_r \leq a_{n+k}$, que substituída na eq. (19) produz o resultado da aplicação da representação u_k^n da transformação u de Levin à seqüência $\{s_r\}_{r=1}^\infty$,

$$u_k^n(\gamma, s_r) = \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \frac{(\gamma + n + j)^{k-2} s_{(n+j)}}{(\gamma + n + k)^{k-1} a_{(n+j)}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \frac{(\gamma + n + j)^{k-2}}{(\gamma + n + k)^{k-1} a_{(n+j)}}}. \quad (23)$$

3. Ainda, Levin sugeriu $\omega_r = a_r a_{r+1} / (a_r - a_{r+1})$, impondo $a_r \neq 0$ para $a_n \leq a_r \leq a_{n+k+1}$, que substituída na eq. (19) proporciona o resultado da aplicação da representação v_k^n da transformação v de Levin à seqüência $\{s_r\}_{r=1}^\infty$,

$$v_k^n(\gamma, s_r) = \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \left(\frac{\gamma + n + j}{\gamma + n + k} \right)^{k-1} \frac{a_{n+j} - a_{n+j+1}}{a_{n+j} a_{n+j+1}} s_{(n+j)}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \left(\frac{\gamma + n + j}{\gamma + n + k} \right)^{k-1} \frac{a_{n+j} - a_{n+j+1}}{a_{n+j} a_{n+j+1}}}. \quad (24)$$

2. METODOLOGIA

2.1 VALORES REFERENCIAIS

Os dados usados para validar as estimativas do presente trabalho, apresentados na Tabela I, são os coeficientes viriais calculados por Clisby & McCoy em 2006 [25], para esferas rígidas em três dimensões. Esta tabela também contém os valores obtidos por Labík *et al.*, em 2005 [10], mas os últimos autores não calcularam o coeficiente B_{10} (apenas estimaram seu valor). Até o presente momento os valores de B_{11} e B_{12} ainda não foram calculados, mas existem estimativas de seus valores apresentadas tanto no trabalho de Clisby & McCoy [25], conseguidas por meio de aproximantes diferenciais, quanto de Labík *et al.* [10], efetuadas considerando resultados de dinâmica molecular. Por isto, as estimativas de B_{11} e B_{12} , obtidas neste trabalho, foram comparadas aos valores estimados por esses autores. Também, foram feitas comparações em relação aos valores estimados por Guerrero & Bassi [37], que efetuaram suas estimativas mediante o uso de aproximantes de Padé.

TABELA I. Coeficientes viriais conhecidos, B_i , calculados por Labík *et al.* em 2005 [10] e Clisby & McCoy em 2006 [25], para fator de empacotamento (eq. 10).

i	Ref. 10	Ref. 25
1	1	1
2	4	4
3	10	10
4	18.3647684	18.364768
5	28.2245 ± 0.00010	28.2245 ± 0.0003
6	39.81550 ± 0.00036	39.81507 ± 0.00092
7	53.3413 ± 0.0016	53.34426 ± 0.00368
8	68.540 ± 0.010	68.538 ± 0.018
9	85.80 ± 0.080	85.813 ± 0.085
10	...	105.77 ± 0.39

2.2 ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES

Usando a eq.(10), a qual define o fator de compressibilidade via fator de empacotamento, η e definido $B_1 = 1$, tem-se

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} B_i \eta^{i-1}. \quad (25)$$

Considerando que o desenvolvimento em série virial do fator de compressibilidade, dado pela eq. (25), corresponda a uma sequência de somas parciais

$$s_r = \sum_{i=1}^r B_i \eta^{i-1}, \quad (26)$$

por comparação com a eq. (12) tem-se $a_i = B_i \eta^{i-1}$. Nesse caso, s_r é o valor da série virial truncada no termo proporcional a η^{r-1} , cujo coeficiente é B_r .

Deve-se destacar que a convergência do desenvolvimento virial do fator de compressibilidade, dado pela eq. (25), depende do valor de η . Por exemplo, para os baixos valores de η que caracterizam os gases, a soma dos primeiros termos já produz um valor próximo do limite, enquanto que para altos valores, próximos do empacotamento máximo, pelo menos uma dezena de termos são seguramente necessários para que resultados razoáveis sejam obtidos. Por isto, espera-se que o efeito dos aceleradores de convergência propostos por Levin também dependa do valor de η e, conseqüentemente, o mesmo ocorra com as estimativas dos valores dos coeficientes viriais.

Até aqui, considerou-se alguma sequência conhecida, $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$, à qual se aplica uma dada representação φ_k^n de uma transformação de Levin para obter uma nova sequência, $\{s_{k n}\}_{n=N}^{\infty}$, a princípio desconhecida e que se espera ser mais rapidamente convergente do que $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$, conforme o caso. Para estimar coeficientes viriais, ao invés disto supõe-se que a sequência $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$ não seja completamente definida, mas que seja bem determinado o efeito da aplicação, a esta sequência, da representação φ_k^n . Impõe-se, então, que a aplicação de φ_k^n a $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$ produza $\varphi_k^n(\gamma, s_r, \omega_r) = s_{k n} = s_{n+k}$, ou seja, iguale o n -ésimo elemento da sequência $\{s_{k n}\}_{n=N}^{\infty}$ ao $(n+k)$ -ésimo elemento da sequência $\{s_r\}_{r=1}^{\infty}$, para todo $n \geq N$. Neste caso, na eq. (19) poder-se-á

substituir $\varphi_k^n(\gamma, s_r, \omega_r)$ por $s_{n+k} = \sum_{i=1}^{n+k} B_i \eta^{i-1}$, onde usou-se a eq. (26). Substituições análogas poderão ser efetuadas nas eqs. (22), (23) e (24).

Conforme já mencionado, atualmente são conhecidos os coeficientes viriais para esferas rígidas até B_{10} , ou seja, até o termo proporcional a η^9 . Porém, para as eqs. (22) e (23) suponha que o primeiro termo desconhecido seja $a_{n+k} = B_{n+k} \eta^{n+k-1}$, sendo $2 \leq n+k \leq 10$, enquanto que para a eq. (24) o primeiro termo desconhecido seja $a_{n+k+1} = B_{n+k+1} \eta^{n+k}$, sendo $2 \leq n+k \leq 9$. Neste caso, nas eqs. (22) e (23) a incógnita $B_{n+k} \eta^{n+k-1}$ pode ser calculada, enquanto que na eq. (24) a incógnita $B_{n+k+1} \eta^{n+k}$ pode ser obtida, em função de η . Consequentemente, o valor do coeficiente virial contido na incógnita pode ser encontrado, em função de η . Pode-se, então, verificar se existe valor de η correspondente ao valor exato deste coeficiente virial (Tabela I) e, existindo, a que estado de agregação da matéria se refere tal valor do fator de empacotamento.

2.3 REPRESENTAÇÕES DE LEVIN UTILIZADAS

Na tabela II, as representações contidas na mesma linha correspondem ao mesmo valor $i = n+k$, podendo-se estimar o mesmo termo $a_{n+k} = B_{n+k} \eta^{n+k-1}$ [eqs. (22) e (23)] ou $a_{n+k+1} = B_{n+k+1} \eta^{n+k}$ [eq. (24)]. Portanto, para cada uma das três transformações de Levin deve-se escolher, em cada linha, a melhor representação, considerando os desvios relativos das estimativas dos coeficientes viriais e os correspondentes valores de η .

Para as transformações t e u , as representações com $k \leq 2$ correspondem a valores estimados, para os coeficientes viriais, com ordem entre 10^{-14} e 10^{-9} , ou seja, correspondem a estimativas absurdas, por isso as mesmas foram descartadas nos cálculos. Desvios relativos aceitáveis aparecem somente de B_5 a B_{10} , logo a representação φ_3^1 também foi descartada. Os resultados deste estudo, portanto, apóiam-se em 27 representações da transformação t e 27 da transformação u , cujas estimativas de B_i serão comparadas com os valores apresentados na tabela I ($i = 5, \dots, 10$). Para a transformação v , também são efetuadas estimativas desde B_5 até B_{10} , para que estas possam ser comparadas com as estimativas obtidas por meio das

transformações t e u . Portanto, são comparadas com os valores referenciais as estimativas de B_{i+1} ($i + 1 = 5, \dots, 10$) e, como nenhuma representação é descartada, são utilizadas 33 representações da transformação v .

TABELA II. As representações numa mesma linha apresentam mesmo $i = n + k$, logo podem estimar o mesmo B_i [eqs. (22) e (23)] e B_{i+1} [eq. (24)].

i	Representações de Levin, $\varphi_k^n(\gamma, s_r, \omega_r)$
	$\varphi_k^{(n)}$
2	φ_1^1
3	φ_2^1, φ_1^2
4	$\varphi_3^1, \varphi_2^2, \varphi_1^3$
5	$\varphi_4^1, \varphi_3^2, \varphi_2^3, \varphi_1^4$
6	$\varphi_5^1, \varphi_4^2, \varphi_3^3, \varphi_2^4, \varphi_1^5$
7	$\varphi_6^1, \varphi_5^2, \varphi_4^3, \varphi_3^4, \varphi_2^5, \varphi_1^6$
8	$\varphi_7^1, \varphi_6^2, \varphi_5^3, \varphi_4^4, \varphi_3^5, \varphi_2^6, \varphi_1^7$
9	$\varphi_8^1, \varphi_7^2, \varphi_6^3, \varphi_5^4, \varphi_4^5, \varphi_3^6, \varphi_2^7, \varphi_1^8$
10	$\varphi_9^1, \varphi_8^2, \varphi_7^3, \varphi_6^4, \varphi_5^5, \varphi_4^6, \varphi_3^7, \varphi_2^8, \varphi_1^9$

A melhor ordem desde B_5 até B_{10} , em termos dos desvios relativos das estimativas dos coeficientes viriais para $0,01 \leq \eta \leq 0,74$, é facilmente detectável tanto para a transformação t como para a u . Obtida a ordem correspondente a determinada transformação procura-se, inicialmente, o η ótimo referente a cada uma das suas representações consideradas (uma representação para cada coeficiente estimado, desde B_5 até B_{10}), de tal forma que os desvios relativos máximos dos valores dos coeficientes viriais estimados, em comparação aos coeficientes apresentados na tabela I, estejam próximos de 1% ou inferiores a este parâmetro.

Uma vez estabelecidos os η ótimos de cada representação considerada de determinada transformação (transformações t e u), são efetuadas interpolações, tanto

a partir dos seis valores absolutos de η ótimos usados nas estimativas de B_5, B_6, B_7, B_8, B_9 e B_{10} , quanto por meio das suas cinco variações, ou seja, por meio das diferenças entre cada η posterior ao de B_5 e o seu antecessor (η de $B_6 - \eta$ de B_5 e assim por diante), para obter-se a função $\eta = f(B)$ capaz de prever os valores de η a serem usados nas estimativas de B_{11} e B_{12} .

2.4 CÁLCULO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

As estimativas dos coeficientes viriais, por meio das transformações de Levin, foram todas realizadas no programa Mathematica (versão 7.0). Para elaboração das figuras, bem como para a confecção dos cálculos estatísticos mostrados no Apêndice, foi utilizado o programa Origin (versão 8.1). As funções para interpolação dos valores ótimos do fator de empacotamento foram obtidas por meio do programa Excel 2007 (poderíamos obter dezenas de outras funções através de programas específicos como, por exemplo, TableCurve (2D), mas isto foi considerado desnecessário em vista dos resultados que claramente indicaram um determinado tipo de função que descrevia muito bem os pontos).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESCOLHA DAS MELHORES REPRESENTAÇÕES

3.1.1 Transformações t

Foi constatado que, desde B_5 até B_{10} , as representações t_3^n sempre correspondem a estimativas dos coeficientes viriais com desvios relativos menores, em comparação aos correspondentes valores referenciais, do que as demais representações da transformação t . Por exemplo, na Fig. 1.1 são apresentados os desvios relativos referentes às únicas duas estimativas viáveis para B_5 . Nessa figura observa-se que apenas a representação t_3^2 apresenta uma faixa de fatores de empacotamento que fornece estimativas próximas ao valor referencial de B_5 . Conclusões semelhantes, envolvendo as representações t_3^n , também são extraídas das estimativas de B_6, B_7, B_8, B_9 e B_{10} (respectivamente Fig.1.2, 1.3, 1.4, 1.5 1.6 do Apêndice A).

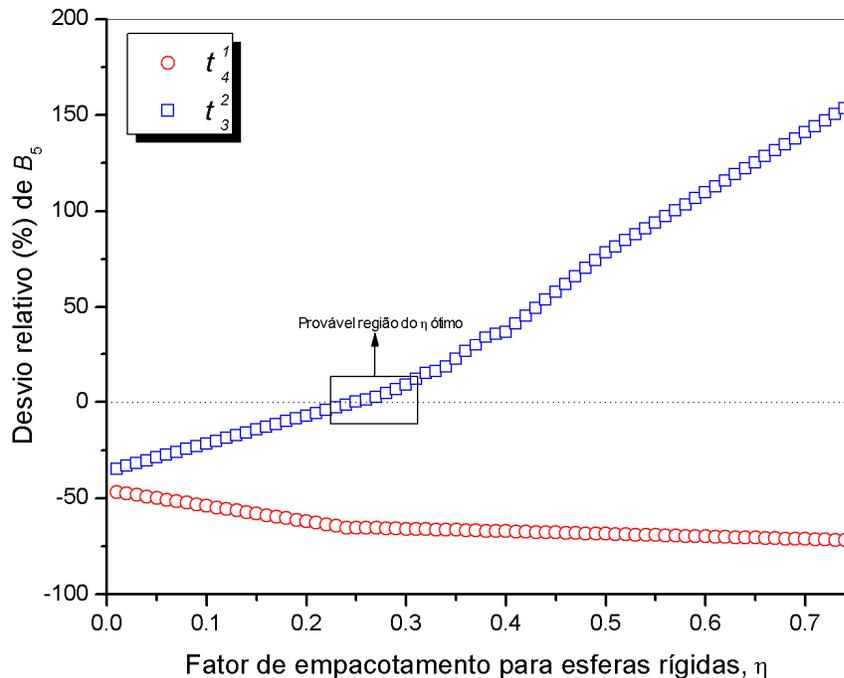


Figura 1.1 Desvios relativos referentes à estimativa de B_5 , usando as possíveis representações t_k^n .

Nas estimativas referentes às representações t_3^n , para os coeficientes desde B_5 até B_{10} , observa-se um intervalo de valores de fatores de empacotamento onde os coeficientes viriais calculados apresentam boa concordância com os correspondentes valores referenciais (desvios não superiores a 10%). Tal intervalo corresponde aos valores de η entre 0,17 e 0,30 aproximadamente, cujo início situa-se perto do ponto crítico (entre 0,12 e 0,14). Esta faixa abrange líquido estável, metaestável [38]. Os η ótimos, um para cada coeficiente virial, encontram-se no interior desta faixa.

Outro aspecto que a Fig.1.1 ressalta é a inclinação bem maior do gráfico referente à representação t_3^2 . Novamente, esta característica das representações t_3^n não se restringe aos desvios relativos referentes às estimativas para B_5 , porque também é notada nas estimativas de B_6, B_7, B_8, B_9 e B_{10} (respectivamente Fig.1.2, 1.3, 1.4, 1.5 e 1.6 do Apêndice A). Percebe-se assim, visualmente, que a representação que fornece as melhores estimativas dos coeficientes viriais é, também, aquela cujos valores estimados mais dependem do valor do fator de empacotamento. Entretanto, para dar mais precisão a esta afirmação foram efetuados testes estatísticos, relatados no item D.1 do Apêndice D. Tais testes permitem afirmar que as representações t_3^n são significativamente diferentes das outras, no que se refere à dependência dos valores estimados em relação a η .

3.1.2 Transformações u

Foi constatado que, desde B_5 até B_{10} , as representações u_3^n sempre correspondem a estimativas dos coeficientes viriais com desvios relativos menores, em comparação aos correspondentes valores referenciais, do que as demais representações da transformação u . Porém, ao contrário do que se nota na Fig. 1.1, a Fig. 2.1 indica que a representação u_3^2 não apresenta um η ótimo para B_5 , embora as representações u_3^n apresentem η ótimos para B_6, B_7, B_8, B_9 e B_{10} (respectivamente Fig. 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6 do Apêndice B). Analogamente às representações t_3^n , testes estatísticos permitem afirmar que as representações u_3^n são significativamente diferentes das outras representações da transformação u , porque mostram muito mais intensa dependência dos valores estimados, em relação a η (ver o item D.2 do Apêndice D).

Entretanto, quando se comparam as representações t_3^n e u_3^n nota-se forte diferença entre os formatos das curvas de desvios relativos de estimativas, em função dos fatores de empacotamento. As doze Fig. 1.1-6 e 2.1-6 claramente mostram que, enquanto as representações t_3^n aproximam-se linearmente dos correspondentes η ótimos, as representações u_3^n não se aproximam linearmente. Talvez, o formato dessas curvas esteja relacionado ao tipo de convergência para o qual cada transformação constitui-se num acelerador de convergência mais eficiente. Em 1979, A. Sidi [36] considerou que a transformação t_k^n desempenha melhor sua função em séries que convergem linearmente, enquanto que, para séries de convergência logarítmica, as transformações u_k^n são as mais indicadas.

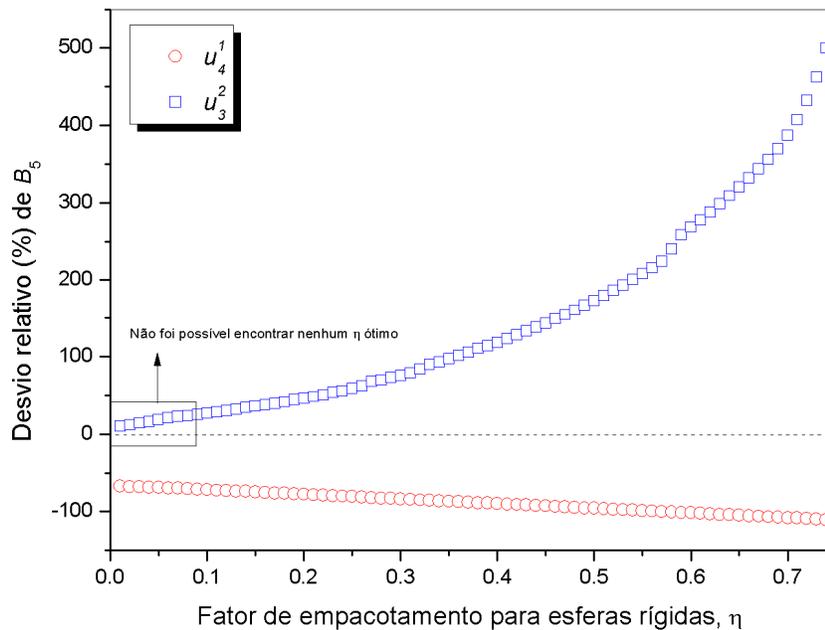


Figura 2.1. Desvios relativos referentes à estimativa de B_5 , usando as possíveis representações u_k^n .

Além disso, é importante ressaltar que, mesmo que em ambas as transformações t e u as representações com $k = 3$ sempre apresentem os menores desvios em relação às demais representações, isso não significa que as suas melhores estimativas se interceptem em uma mesma faixa de valores do fator de empacotamento. De fato, tais intervalos diferem. Enquanto as representações t_3^n possuem estimativas muito boas na faixa de fatores de empacotamento entre 0,17 e

0,30, as representações u_3^n apenas fornecem estimativas razoáveis na faixa de 0,01 a 0,1 aproximadamente, a qual compreende exclusivamente os gases.

3.1.3 Transformações v

Diferentemente do que ocorre nas outras duas transformações, as representações v_3^n nem sempre apresentam os menores desvios relativos das estimativas, quando comparadas às demais representações. Para B_5 , essa representação apresenta duas faixas de valores de fatores de empacotamento, distante uma da outra, nas quais o valor estimado aproxima-se do referencial (Fig. 3.1).

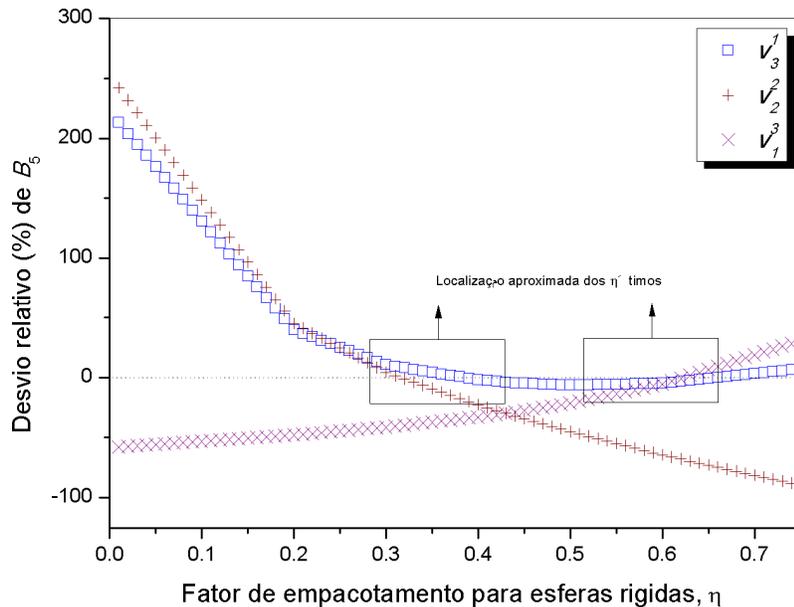


Figura 3.1 Desvios relativos referentes à estimativa de B_5 , usando as possíveis representações v_k^n .

Para B_6 , os valores estimados nunca apresentam desvio relativo menor do que 20% (Fig. 3.2 do Apêndice C). Na estimativa de B_9 não é possível encontrar um η ótimo para a representação, a não ser que se usem fatores de empacotamento acima de 0,74, o que é fisicamente inconsistente (Fig. 3.5 do Apêndice C). Esses resultados mostram que, na transformação v , as representações com $k = 3$ não seguem padrão semelhante ao das representações com esta ordem, nas transformações t e u . Aliás, padrão semelhante ao das representações de terceira ordem das transformações t e u não é seguido por representação de ordem alguma, na transformação v . Além disto,

uma simples inspeção visual dos gráficos desde D.3.1 até D.3.6, do item D.3 do Apêndice D, indica que não existe uma ordem de representação significativamente diferente das outras, no que se refere à dependência do valor estimado em relação ao fator de empacotamento. Por estas razões, nas estimativas de B_{11} a B_{12} foi descartado o uso da transformação v .

3.2 ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES VIRIAIS

3.2.1 Transformações t

Em coerência com o colocado anteriormente, na estimativa do coeficiente virial B_i foi utilizada a representação t_3^{i-3} , para $i = 5, \dots, 12$. Logo, nas estimativas dos coeficientes sem valor referencial conhecido, B_{11} e B_{12} (ver Tabela I), foram respectivamente usadas as representações t_3^8 e t_3^9 . Nos cálculos das estimativas desde B_5 até B_{10} (valores referenciais conhecidos), os η ótimos encontrados foram: $B_5 \rightarrow 0,27$, $B_6 \rightarrow 0,245$, $B_7 \rightarrow 0,221$, $B_8 \rightarrow 0,21$, $B_9 \rightarrow 0,2003$ e $B_{10} \rightarrow 0,1945$. Quando se interpolam esses η ótimos são obtidas seis funções, que podem prever os possíveis η a serem usados para estimar B_{11} e B_{12} . No entanto, apenas três entre estas seis funções conseguem interpolar satisfatoriamente as variações destes η ótimos. São apresentados na Tabela III os valores de η deduzidos para estimar B_{11} e B_{12} , tanto usando interpolações de valores absolutos quanto interpolações de variações.

TABELA III. Valores de η deduzidos para B_{11} e B_{12} , usando funções para interpolação de variações e de valores absolutos dos η ótimos encontrados de B_5 a B_{10} . R^2 corresponde ao coeficiente de determinação (coeficiente de correlação de Pearson ao quadrado), o qual indica o grau de correlação entre as variáveis. E poli. se refere a polinomial.

Funções	η - variações		r^2	η - valores absolutos		r^2
	B_{11}	B_{12}		B_{11}	B_{12}	
Logarítmica	0.189	0.1854	0.41	0.1993	0.193	0.7163
Exponencial	não obtido		-	0.1873	0.17459	0.8778
Potencial	não obtido		-	0.1977	0.1923	0.719
Poli. 2ª ordem	0.2035	0.2195	0.9501	0.201	0.205	0.9107
Poli. 3ª ordem	0.3355	0.5455	1	0.273	0.3212	0.9958
Linear	não obtido		-	0.179	0.162	0.8703

Utilizando os valores de η apresentados na tabela III, os valores de B_{11} e B_{12} são estimados e comparados com valores presentes na literatura (Tabela IV). As estimativas para B_{11} , utilizando os valores de η deduzidos por meio das interpolações logarítmica, exponencial, potencial, polinomial de segunda ordem e linear dos valores absolutos são razoavelmente próximas ao valor 129 ± 2 , predito por Labík *et al* [10] e ao valor de 127,9 estimado por Clisby & McCoy [25]. As mesmas interpolações dos valores absolutos produzem estimativas aceitáveis para B_{12} , considerando que os valores propostos por Labík *et al* [10] e Clisby & McCoy [25] são respectivamente 155 ± 10 e 152,7.

Considerando que: (1) a melhor interpolação não garante a melhor extrapolação e que (2) os valores estimados na literatura para B_{11} e B_{12} são bastante confiáveis, porque são confirmados por métodos conceitualmente bem diferentes, as interpolações polinomiais de segunda e terceira ordem foram excluídas. Note-se a coerência da exclusão da interpolação polinomial de segunda e terceira ordem, considerando a estimativa de B_{12} .

TABELA IV. Estimativa dos coeficientes B_{11} e B_{12} usando os valores de η deduzidos por cada função. Para B_{11} considera-se a representação t_3^8 e para B_{12} a representação t_3^9 .

Funções	Estimativa/ η variações		Estimativa / η absolutos	
	B_{11}	B_{12}	B_{11}	B_{12}
Logarítmica	128,715	158,06	130,313	159,409
Exponencial	não obtido		128,433	155,293
Potencial	não obtido		130,012	159,023
Polinomial de 2ª ordem	131,629	175,209	130,12	165,814
Polinomial de 3ª ordem	163,643	602,845	155,51	323,189
Linear	não obtido		126,016	150,436

As estimativas para B_{11} e B_{12} , utilizando os valores de η deduzidos por meio da interpolação logarítmica das variações, são boas em relação aos valores das Ref.[10] e [25], enquanto que as duas interpolações polinomiais devem ser descartadas (considerando os mesmos argumentos já colocados no parágrafo acima). A

interpolação logarítmica, portanto, oferece bons resultados tanto para valores absolutos quanto para variações de η . Além disto, os resultados obtidos, para valores absolutos e para variações, apenas diferem entre si em torno de 1%. A interpolação logarítmica, portanto, é aquela selecionada. Esta interpolação mostra que, à medida que se avança para coeficientes de maior ordem na série virial, menor é a variação entre os correspondentes η ótimos, ou seja, a representação t_3^n tende a um único fator ótimo de empacotamento. Em outras palavras, para qualquer precisão desejada existe $N \leq n$ (eq. (16)) suficientemente alto para que a representação t_3^n reproduza a série virial correspondente a um específico valor único de η .

Quando se comparam as estimativas produzidas pela interpolação logarítmica àquelas efetuadas por Guerrero & Bassi em 2008 [37], usando aproximantes de Padé (128.6 para B_{11} e 155 para B_{12}), percebe-se que as representações t_3^n e os aproximantes de Padé, mesmo sendo metodologias totalmente diferentes entre si, conduzem a estimativas semelhantes, com ligeira diferença apenas no valor de B_{12} . Esta última comparação, junto com as estimativas das Ref.[10] e [25], nos leva a preferir os valores de B_{11} e B_{12} obtidos mediante o uso da interpolação logarítmica das variações de η .

3.2.2 Transformações u

Em coerência com o colocado anteriormente, na estimativa do coeficiente virial B_i foi utilizada a representação u_3^{i-3} , para $i = 6, \dots, 12$. Logo, nas estimativas dos coeficientes sem valores referenciais conhecidos, B_{11} e B_{12} (ver Tabela I), foram respectivamente usadas as representações u_3^8 e u_3^9 . Nos cálculos das estimativas desde B_6 até B_{10} (valores referenciais conhecidos), os η ótimos encontrados foram: $B_6 \rightarrow 0,0196$, $B_7 \rightarrow 0,067$, $B_8 \rightarrow 0,0738$, $B_9 \rightarrow 0,0736$, $B_{10} \rightarrow 0,0764$ (não foi possível obter η ótimo para B_5 , dentro da faixa fisicamente permitida). Quando se interpola esses cinco valores absolutos de η são determinadas seis funções, as quais prevêm os possíveis η a serem usados para estimar B_{11} e B_{12} . Já na interpolação das quatro variações entre estes cinco valores, apenas quatro funções são obtidas. São apresentados na Tabela V os valores de η calculados, tanto pelas interpolações dos valores absolutos,

quanto pelas interpolações das variações. Os valores de B_{11} e B_{12} estimados, usando os η contidos na Tabela V, são apresentados na Tabela VI.

As estimativas de B_{11} e B_{12} obtidas por interpolação logarítmica e polinomial de segunda ordem de valores absolutos estão em boa concordância com os valores propostos nas Ref. [10] e [25]. Por outro lado, apenas as estimativas de B_{11} e B_{12} obtidas por interpolação logarítmica das variações são coerentes com os valores apresentados nas Ref. [10] e [25]. Constata-se que, assim como ocorre com as transformações t , para as transformações u a interpolação logarítmica das variações dos valores de η produz os resultados mais próximos àqueles apresentados nas Ref. [10], [25] e [37]. Por isto, estes são os valores selecionados.

TABELA V. Valores de η deduzidos para B_{11} e B_{12} , usando funções para interpolação de variações e de valores absolutos dos η ótimos encontrados de B_5 a B_{10} . r^2 corresponde ao coeficiente de determinação (coeficiente de correlação de Pearson ao quadrado), o qual indica o grau de correlação entre as variáveis. E poli. se refere a polinomial.

Funções	η - variações		r^2	η - valores absolutos		r^2
	B_{11}	B_{12}		B_{11}	B_{12}	
Logarítmica	0.189	0.1854	0.8337	0.1993	0.193	0.8217
Exponencial	não obtido		-	0.1873	0.17459	0.5735
Potencial	não obtido		-	0.1977	0.1923	0.7764
Poli. 2ª ordem	0.2035	0.2195	0.9814	0.201	0.205	0.914
Poli. 3ª ordem	0.3355	0.5455	1	0.273	0.3212	0.9965
Linear	não obtido		0.6633	0.179	0.162	0.62271

Ao contrário do que ocorre para a transformação t , no caso da transformação u as interpolações logarítmicas dos valores absolutos e das variações não diferem apenas em torno de 1%, no que se refere aos valores estimados para B_{11} e B_{12} . Pelo contrário, as estimativas de B_{11} e B_{12} variam mais do que 2% e 7%, respectivamente. As duas interpolações logarítmicas referentes à transformação t produzem valores, tanto para B_{11} como para B_{12} , intermediários em relação àqueles produzidos pela transformação u .

Porém, a transformação u confirma a escolha da interpolação logarítmica, ou seja, confirma que, à medida que a sequência correspondente à série virial avance, a transformação tenda a apresentar não apenas uma única ordem, mas também um só fator de empacotamento. Este fato aumenta a confiança no uso das transformações de Levin para a previsão de coeficientes viriais de alta ordem. Por isto, os valores de B_{11} e B_{12} obtidos mediante o uso da interpolação logarítmica das variações de η , presentes na Tabela VI, não serão descartados. Aliás, estes são os valores mais próximos daqueles propostos na Ref. [25], entre todos os encontrados, enquanto que os valores de B_{11} e B_{12} obtidos mediante o uso da interpolação logarítmica das variações de η , presentes na Tabela IV, são os mais próximos daqueles propostos na Ref. [37] (os dois pares de valores são coerentes com aqueles sugeridos nas Ref. [10]).

TABELA VI. Estimativa dos coeficientes B_{11} e B_{12} usando os valores de η deduzidos por cada função. Para B_{11} considera-se a representação u_3^8 e para B_{12} a representação u_3^9 .

Funções	Estimativa/ η variações		Estimativa / η absolutas	
	B_{11}	B_{12}	B_{11}	B_{12}
Logarítmica	127,522	151,225	130,657	162,012
Exponencial	não obtido		170,395	130,174
Potencial	não obtido		132,105	133,712
Polinomial de 2ª ordem	130,721	172,669	129,219	152,348
Polinomial de 3ª ordem	146,47	247,389	-	-
Linear	125,462	162,901	129,013	130,174

CAPÍTULO 3

Título:

Equação de estado de van der Waals com correção na parcela repulsiva e atrativa e sua aplicação para descrição de líquidos estáveis e não-estáveis.

1. TEORIA

1.1 EQUAÇÃO DE ESTADO

Uma equação de estado pode ser definida como uma relação entre variáveis de estado, a qual tenta descrever a matéria sob um determinado conjunto de condições físicas [39]. Equações de estado são comumente empregadas no estudo de gases e líquidos, para a descrição de equilíbrios de fases, em cálculos de simulação de processos e até em avaliações econômicas, entre outras utilidades aqui não especificadas. Desde que van der Waals propôs seu modelo de equação de estado [40], elas vem sendo classificadas em dois tipos: teórico e empírico. No entanto, existem equações de estado que carregam alguma base teórica, mas são empiricamente ajustadas, sendo comumente consideradas como semiempíricas.

Um modelo totalmente empírico de equação de estado consiste basicamente de uma indicação matemática do comportamento de como os dados experimentais correlacionam-se entre si. Esse modelo é baseado somente nas observações e na confirmação dos dados observáveis, sem qualquer fundamentação teórica. Em química, esse modelo é comumente utilizado devido à facilidade proporcionada pela representação analítica dos dados experimentais, o que favorece a diferenciação e a integração dos mesmos para a obtenção das propriedades desejadas.

Todavia, as equações empíricas são específicas para um dado material. Portanto, para n materiais distintos haverá n equações de estado. Além disso, essas equações carregam um número relativamente grande de parâmetros ajustáveis, o que aumenta a sua complexidade matemática. Por exemplo, a equação de Gosman e colaboradores [41] requer 16 constantes para representar o estado do argônio, enquanto a equação de Bender, também para o argônio, requer 20 constantes [42].

Ao contrário do modelo empírico, as equações de estado teóricas e semiempíricas não necessitam de muitos dados experimentais para o seu desenvolvimento. Algumas vezes são necessários apenas alguns dados experimentais característicos, como temperatura crítica, pressão crítica e densidade crítica. Essas equações permitem o cálculo preditivo de propriedades em outras condições físicas, além daquelas consideradas no experimento. Além disto, para materiais onde os dados

experimentais são de pouca confiabilidade, ou muito difíceis de serem obtidos, esses modelos de equações são definitivamente indispensáveis.

1.2 ESTADOS NÃO ESTÁVEIS

Estados não estáveis abrangem regiões que se encontram fora do equilíbrio termodinâmico, porém, ainda dentro da região termodinamicamente permitida. Dentro da região não estável, a literatura costuma dar maior atenção ao estado metaestável, devido à sua importância na natureza e pela sua aplicabilidade na área industrial. Exemplos, que corroboram a importância da metaestabilidade em diferentes formas de vida e em aplicações industriais, podem ser encontrados no livro de Debenedetti [6] e nos trabalhos que o mesmo referencia.

Há diferentes maneiras de definir metaestabilidade. Por exemplo, Skripov [43] descreveu sistemas metaestáveis como estados de fases parcialmente estáveis de um sistema, o qual pode sofrer transição de fase de primeira ordem. Outro conceito de sistema metaestável foi proposto no trabalho de Kivelson & Reiss [44], os quais o definem como um estado em que quase todas as relaxações ocorrem rapidamente, em relação ao tempo constante do experimento t_{exp} sendo, porém, necessário que pelos menos uma ou um pequeno número de relaxações apresentem tempos de relaxação t muito maiores que t_{exp} . Para que estados metaestáveis possam ser descritos pelas teorias clássicas, Kivelson & Reiss mudaram a condição $t \gg t_{exp}$ por $t \rightarrow \infty$ e, assim, substituíram o sistema metaestável por um sistema equilibrado equivalente, o qual corresponde macroscopicamente ao sistema metaestável real. Tais aproximações eliminam a dependência em relação ao tempo e permitem que a termodinâmica atemporal e a mecânica estatística do equilíbrio sejam usadas para o estudo desses estados.

Na investigação termodinâmica da metaestabilidade, normalmente consideram-se dois tipos de aproximação: fenomenológica e a microscópica [6]. Na aproximação fenomenológica aplicam-se argumentos da termodinâmica do contínuo, com o propósito de obter critérios para a estabilidade de sistemas macroscópicos. Nessa aproximação, equações de estado são usadas para a determinação da curva spinodal e de propriedades termodinâmicas de fases metaestáveis. Já na aproximação

microscópica, a descrição de metaestabilidade é baseada em mecânica estatística. Para o estudo de estados estáveis e não estáveis, nesse trabalho a descrição fenomenológica será a aproximação utilizada. Tal aproximação englobará o uso de diferentes equações de estado obtidas pela correção da equação original de van der Waals.

2. METODOLOGIA

2.1 ADAPTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

2.1.1 Correção da parcela repulsiva

Seja a equação original de van der Waals,

$$p_{vdW} = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2, \quad (1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, V o volume, T a temperatura absoluta, N o adimensional igual ao número de partículas do sistema fechado, a e b respectivamente os parâmetros de atração e repulsão de van der Waals. Usando o adimensional $\eta = Nb/V$ na eq.(1) obtém-se

$$p_{vdW} = \frac{k_B T}{b} \left(\frac{\eta}{1 - \eta} \right) - \frac{a}{b^2} \eta^2, \quad (2)$$

onde o ajuste dos parâmetros a e b ocorre a partir do conhecimento da temperatura e da pressão críticas do material. A eq.(2) pode ser fragmentada em duas parcelas, uma repulsiva (primeiro termo do segundo membro) e uma atrativa (segundo termo do segundo membro). Mantendo-se a parcela atrativa, substitui-se a repulsiva pela pressão exercida por esferas rígidas, $p_{ER} = \frac{k_B T}{b} f_{ER}(\eta)$. A eq.(2), então, passa a ser escrita

$$p_{vdW/ER} = \frac{k_B T}{b} f_{ER}(\eta) - \frac{a}{b^2} \eta^2. \quad (3)$$

Note que os parâmetros a e b que aparecem na eq.(3) não são os mesmos da equação (2), embora o ajuste ainda ocorra a partir do conhecimento da temperatura e da pressão crítica do material.

Efetuada a redução de coordenadas dada por $P_r = \frac{b^2}{a} p_{vdW/ER}$ e $T_r = \frac{bk_B}{a} T$,

tem-se

$$P_r = T_r f_{ER}(\eta) - \eta^2. \quad (4)$$

Nota-se que essa não é a redução de coordenadas apresentada nos livros de físico-química, a qual obriga definir as variáveis reduzidas como sendo a razão entre o valor da variável em um estado considerado e o valor da mesma variável no ponto crítico. Todavia, existem infinitos conjuntos possíveis de variáveis reduzidas, que respectivamente correspondem a infinitas formas para a equação de van der Waals em variáveis reduzidas.

A função $f_{ER}(\eta)$ pode ser determinada descrevendo-se o efeito repulsivo das esferas rígidas. Esse efeito pode ser representado pela expansão virial do fator de compressibilidade do sistema, dada por

$$\frac{p_{ER}V}{Nk_B T}(\eta) = Z(\eta) = B_1 + B_2\eta + B_3\eta^2 + B_4\eta^3 + \dots, \quad (5)$$

Apenas os coeficientes dos dez primeiros termos da série são conhecidos. Porém, para uma descrição acurada do estado líquido, é necessária a inclusão de termos posteriores ao décimo. Por isto, foram usados os resultados obtidos a partir das representações t_3^n e u_3^n das transformações de Levin, assim englobando os coeficientes viriais B_{11} e B_{12} obtidos pelo uso do η advindo da interpolação logarítmica das variações dos η ótimos desde B_5 até B_{10} (ver capítulo 1).

Usando os símbolos t_3^n e u_3^n para indicar a série dada pela eq. (5) para qualquer η fisicamente possível, truncada no termo de décima segunda ordem e incluindo os valores de B_{11} e B_{12} obtidos respectivamente a partir das representações t_3^n e u_3^n tem-se, porque $\eta/b = N/V$,

$$\frac{p_{ER}b}{\eta k_B T}(\eta) = Z(\eta) \approx t_3^n, \text{ ou } p_{ER} \approx \frac{k_B T}{b} \eta t_3^n \text{ e} \quad (6)$$

$$\frac{p_{ER}b}{\eta k_B T}(\eta) = Z(\eta) \approx u_3^n, \text{ ou } p_{ER} \approx \frac{k_B T}{b} \eta u_3^n. \quad (7)$$

Evidentemente, os significados de t_3^n e u_3^n , respectivamente nas eqs. (6) e (7), não são os mesmos daqueles apresentados no capítulo 1, para as correspondentes representações. Comparando essas equações com a eq. (3), percebe-se que função $f_{ER}(\eta)$ é aproximadamente igual ao produto do fator de empacotamento η pela série truncada t_3^n , se for usada a representação t_3^n , ou ao produto entre η e a série truncada u_3^n , no caso de uso da representação u_3^n .

2.1.2 Correção da parcela atrativa

O termo atrativo da eq.(3) pode ser considerado como a pressão que um campo médio (CM) exerceria sobre uma esfera rígida, a qual é dada por $p_{CM} = -(a/b^2)\eta^2$. No entanto, pode-se usar a proposta feita por Polishuk *et al.* em 2002 [45], conforme a qual a parte atrativa pode ser substituída por

$$p_{CMP} = -a \left(\frac{N}{V + Nc} \right) \left(\frac{N}{V + Nd} \right), \quad (8)$$

que pode ser considerada a pressão de um campo médio perturbado (CMP). Definindo $\phi = c/b$, $\xi = d/b$ e novamente utilizando a relação $\eta = Nb/V$, a eq.(8) pode reescrita

$$p_{CMP} = -\frac{a}{b^2} \left(\frac{\eta}{1 + \phi\eta} \right) \left(\frac{\eta}{1 + \xi\eta} \right), \quad (9)$$

a qual substituída na eq.(3) produz

$$p_{ER/CMP} = \frac{k_B T}{b} f_{ER}(\eta) - \frac{a}{b^2} \left(\frac{\eta}{1 + \phi\eta} \right) \left(\frac{\eta}{1 + \xi\eta} \right). \quad (10)$$

Se $\phi\eta^2 < 1$ (ϕ pode ser um número complexo), para o desenvolvimento em série de Taylor de $1/(1 + \phi\eta)$, centrada em $\eta = 0$, têm-se

$$\frac{1}{1 + \phi\eta} = 1 - \phi\eta + (\phi\eta)^2 - (\phi\eta)^3 + \dots, \quad (11)$$

Havendo também uma expressão análoga para $\frac{1}{1 + \xi\eta}$, logo

$$\left(\frac{1}{1+\phi\eta}\right)\left(\frac{1}{1+\xi\eta}\right) = 1 - (\phi + \xi)\eta + (\phi^2 + \phi\xi + \xi^2)\eta^2 - (\phi^3 + \phi^2\xi + \phi\xi^2 + \xi^3)\eta^3 + \dots \quad (12)$$

Quando os parâmetros ϕ e ξ são números complexos têm-se um o complexo conjugado do outro. De fato, o produto de frações apresentado na eq. (12) obrigatoriamente é real, o que exige que sejam reais todos os coeficientes do desenvolvimento em série do segundo membro desta equação. Para isto, ou ϕ e ξ são, ambos, reais, ou um é o complexo conjugado do outro.

Define-se, então,

$$f_{CMP}(\eta) = \eta^2 \left(\frac{1}{1+\phi\eta}\right)\left(\frac{1}{1+\xi\eta}\right) = \eta^2 [1 - (\phi + \xi)\eta + (\phi^2 + \phi\xi + \xi^2)\eta^2 - \dots] \quad (13)$$

e, de acordo com a eq.(10),

$$P_{ER/CMP} = \frac{k_B T}{b} f_{ER}(\eta) - \frac{a}{b^2} f_{CMP}(\eta). \quad (14)$$

Em termos de coordenadas reduzidas, definidas de modo análogo àquelas usadas na eq.(3), onde os parâmetros a e b da eq. (14) não são nem aqueles da eq. (2), nem os da eq. (3), logo a eq.(14) pode ser escrita

$$P_{ER/CMP}^r = T_{ER/CMP}^r f_{ER}(\eta) - f_{CMP}(\eta) \quad (15)$$

Vale ressaltar que a eqs. (10), (14) e (15) representam a equação com correção nas parcelas atrativa e repulsiva, enquanto que as eqs.(3) e (4) consideram apenas a correção na parcela repulsiva.

2.1.3 Obtenção dos parâmetros

Com a função $f_{ER}(\eta)$, aproximadamente determinada pela eq. (6) ou (7), isóbaras correspondentes à eq. (4) podem ser desenhadas e, por inspeção visual, pode-se perceber qual é a pressão reduzida correspondente à isóbara crítica, por causa da forma característica que tal isóbara apresenta. A partir disso, obtêm-se os valores $P_{cER/CM}^r$, $T_{cER/CM}^r$ e $\eta_{cER/CM}$. Como, sendo p_c e T_c valores experimentais

conhecidos, tem-se as relações $P_{c\,ER/CM}^r = \frac{b_{ER/CM}^2}{a_{ER/CM}} p_c$ e $T_{c\,ER/CM}^r = \frac{b_{ER/CM} k_B}{a_{ER/CM}} T_c$, determina-se então $a_{ER/CM}$ e $b_{ER/CM}$ para a substância em questão.

Considerando agora, ao invés da eq. (4), a eq. (15) e lembrando que $\frac{\partial^2 P_{ER/CM}^r}{\partial \eta^2}(\eta_c, T_{c\,ER/CM}^r) = 0$ para o ponto crítico, derivando-se a eq. (15) obtém-se

$$\frac{d^2 f_{CMP}}{d\eta^2}(\eta_c) = T_{c\,ER/CM}^r \frac{d^2 f_{ER}}{d\eta^2}(\eta_c). \quad (16)$$

Logo, usando a definição de $f_{CMP}(\eta)$ dada pela eq. (13), tem-se

$$-6(\phi + \xi)\eta_c + 12(\phi^2 + \phi\xi + \xi^2)\eta_c^2 - 20(\phi^3 + \phi^2\xi + \xi^2\phi + \xi^3)\eta_c^3 \approx T_{c\,ER/CM}^r \frac{d^2 f_{ER}}{d\eta^2}(\eta_c) - 2. \quad (17)$$

Como primeira aproximação considera-se $a_{ER/CMP} = a_{ER/CM}$ e $b_{ER/CMP} = b_{ER/CM}$ na eq. (10) e ajustam-se os valores de ϕ e ξ de modo a que os valores experimentais de temperatura, pressão e fator de empacotamento dos pontos triplo e crítico sejam satisfeitos.

Estes são os valores iniciais de ϕ e ξ que, quando substituídos na eq. (15), por ajuste visual da isóbara crítica produzem os valores iniciais de $P_{c\,ER/CMP}^r$, $T_{c\,ER/CMP}^r$ e $\eta_{c\,ER/CMP}$. Estes últimos, quando substituídos na própria eq. (15) informam um valor para $f_{CMP}(\eta_c)$ que, colocado na eq. (13), produz uma relação entre os parâmetros ϕ e ξ . Esta relação, conjuntamente com aquela obtida a partir da eq. (17), usando-se nesta equação os valores iniciais de $T_{c\,ER/CMP}^r$ e $\eta_{c\,ER/CMP}$, produz um novo conjunto de valores para ϕ e ξ . Estes são substituídos na eq. (15) e repete-se o ciclo, até que seja atingida a autoconsistência (diferenças entre os últimos e penúltimos valores de $P_{c\,ER/CMP}^r$, $T_{c\,ER/CMP}^r$, $\eta_{c\,ER/CMP}$, ϕ e ξ respectivamente inferiores a 0,001%).

Sendo $P_{c\,ER/CMP}^r$ e $T_{c\,ER/CMP}^r$ valores autoconsistentes, bem como p_c e T_c valores experimentais conhecidos, tem-se $P_{c\,ER/CMP}^r = \frac{b_{ER/CMP}^2}{a_{ER/CMP}} p_c$ e $T_{c\,ER/CMP}^r = \frac{b_{ER/CMP} k_B}{a_{ER/CMP}} T_c$. Determina-se, então, $a_{ER/CMP}$ e $b_{ER/CMP}$ para a substância em questão. Usando estes dois valores na eq. (10), ajustam-se os valores de ϕ e ξ de modo a que os valores

experimentais de temperatura, pressão e fator de empacotamento dos pontos triplo e crítico sejam satisfeitos. Repete-se a sistemática descrita no parágrafo anterior, até que nova autoconsistência entre ϕ e ξ seja atingida. Determinam-se, então, novos valores $a_{ER/CMP}$ e $b_{ER/CMP}$. Essa sistemática é seguida até a autoconsistência dos parâmetros $a_{ER/CMP}$, $b_{ER/CMP}$, ϕ e ξ .

2.2 OBTENÇÃO DE ISOTERMAS E DA CURVA SPINODAL PARA O ARGÔNIO

Para cada temperatura considerada nesse trabalho foram traçadas, em um gráfico, cinco isotermas teóricas. Duas delas correspondem às equações com correção só repulsiva, dadas pelas séries truncadas t_3^n e u_3^n e outras duas curvas referem-se às equações com correção simultânea na parte atrativa e repulsiva, esta última dada pelas mesmas séries truncadas. Também foi traçada a isoterma obtida pela equação original de van der Waals, além de acrescentados pontos experimentais, obtidos na literatura [46].

Além disto, se o primeiro membro das eqs. (2), (3) e (10) for uma constante conhecida, a correspondente isóbara pode ser traçada num gráfico de temperatura contra fator de empacotamento. Pode-se, também, efetuar as derivadas parciais dessas equações, em relação ao fator de empacotamento e a temperatura constante para, no mesmo gráfico, traçar a curva referente a um determinado valor fixo de $\partial p / \partial \eta$. Impondo $(\partial p / \partial \eta) = 0$, tal curva será a spinodal, porque esta igualdade implica em $(\partial p / \partial V) = 0$ e vice-versa.

2.3 DADOS EXPERIMENTAIS E SOFTWARE UTILIZADO NOS CÁLCULOS

Na Tabela VII são listados os dados experimentais referentes à densidade, pressão e temperatura do ponto crítico e tríplice do Argônio [47,48]. Tal conjunto de dados foi utilizado para o ajuste dos parâmetros repulsivo b e atrativos a , ϕ e ξ .

TABELA VII. Valores experimentais de densidade, pressão e temperatura do ponto crítico e tríplice do Argônio. Dados obtidos das Ref. [47,48]

Variáveis	Ponto crítico	Ponto tríplice
Pressão	48,98 <i>bar</i>	0,6895 <i>bar</i>
Densidade	530,7 kg.m ⁻³	1415 kg.m ⁻³
Temperatura	150,87 <i>K</i>	83,8058 <i>K</i>

Os cálculos para o ajuste dos parâmetros, construção de isotermas e isóbaras e descrição da curva spinodal foram todos realizados no programa Mathematica (versão 7.0). Para a elaboração das figuras, o programa Origin (versão 8.1) foi incrementado em conjunto com o software do cálculo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES

3.1.1 Parâmetros a e b

Os valores obtidos para os parâmetros a e b são apresentados na Tabela VIII. Nessa tabela são inseridos os valores referentes: (a) às séries viriais truncadas nas ordens 6, 7, 8, 9 e 10, que consideram apenas correções na parte repulsiva, de acordo com a eq. (3); (b) às séries viriais truncadas t_3^n e u_3^n , tanto considerando apenas correções na parte repulsiva, como com correções simultâneas da parte repulsiva e atrativa, de acordo com a eq. (10); (c) à equação de van der Waals original.

Vale lembrar que, para a equação original de van der Waals, existem expressões analíticas bem conhecidas que relacionam os parâmetros a e b às variáveis críticas, a saber, $V_c = 3Nb$, $T_c = 8a/27k_B b$ e $P_c = a/27b^2$ (note que estas equações são válidas seja para as variáveis aqui definidas, $\eta = nb/V$, $T_r = bk_B T/a$ e $P_r = b^2 P/a$, como para as variáveis reduzidas tradicionalmente definidas nos livros didáticos). Mas os valores lançados na Tabela VIII [49] correspondem ao melhor ajuste experimental da equação original, logo não resultam da aplicação destas expressões aos valores críticos listados na Tab.VII.

Comparando os valores do parâmetro a referentes às equações corrigidas apenas na parte repulsiva (C. R.), com os valores relativos à equação original de van der Waals, percebe-se um desvio mínimo de 17,52% para a equação truncada na ordem 10 (S. V. T. O. 10) e um desvio máximo de 17,7% para a equação truncada na ordem 6 (S. V. T. O. 6). No caso dos valores referentes às equações com correções simultâneas na parte atrativa e repulsiva (C. A. R), os desvios sofrem uma ligeira queda, com máximo de 16,57% para a equação obtida pela representação t_3^n e um mínimo de 16,48% para a equação obtida pela representação u_3^n .

Os desvios dos valores do parâmetro b referentes às equações alteradas, em relação ao valor para a equação de van der Waals original, são bem maiores do que aqueles observados para o parâmetro a . De fato, entre equações corrigidas somente

na parte repulsiva o desvio mínimo é de 62,55%, para a equação truncada na ordem 6 e o máximo é de 62,62%, para equação obtida pela representação t_3^n . Já para os valores das equações com correções simultâneas nas respectivas partes atrativa e repulsiva, os desvios foram um pouco mais acentuados, com um mínimo de 64,05% para equação pela representação t_3^n um máximo de 64,17% para equação truncada obtida pela representação u_3^n .

TABELA VIII. Equações utilizadas e seus respectivos parâmetros a e b . A abreviação S. V. T. O. significa série virial truncada na ordem, C. R. indica correção apenas repulsiva e C. A. R. correção atrativa e repulsiva. Os valores na última linha foram retirados da Ref [49].

Equações	$a/10^{-4}\text{bar. } L^2$	$b/10^{-2} L$
C. R. - S. V. T. O. 6	$4,39840 \times 10^{-44}$	$1,99095 \times 10^{-24}$
C. R. - S. V. T. O. 7	$4,39327 \times 10^{-44}$	$1,98731 \times 10^{-24}$
C. R. - S. V. T. O. 8	$4,39222 \times 10^{-44}$	$1,98659 \times 10^{-24}$
C. R. - S. V. T. O. 9	$4,39202 \times 10^{-44}$	$1,98645 \times 10^{-24}$
C. R. - S. V. T. O. 10	$4,39199 \times 10^{-44}$	$1,98642 \times 10^{-24}$
C. R. Transformação t_3^n	$4,39297 \times 10^{-44}$	$1,98712 \times 10^{-24}$
C. R. Transformação u_3^n	$4,39312 \times 10^{-44}$	$1,98726 \times 10^{-24}$
C. A. R. Transformação t_3^n	$4,35619 \times 10^{-44}$	$1,91132 \times 10^{-24}$
C. A. R. Transformação u_3^n	$4,35311 \times 10^{-44}$	$1,90464 \times 10^{-24}$
van der Waals original	$3,73142 \times 10^{-44}$	$5,31592 \times 10^{-24}$

Em geral, nota-se que os valores para os parâmetros a e b , levando em conta somente as equações com correção apenas repulsiva, respectivamente diferem muito pouco entre si, analogamente acontecendo considerando somente as equações com ambas as correções. Também se constata, em todas as equações com algum tipo de correção, que o parâmetro a , associado à atração, é bem menos afetado pelas correções do que o parâmetro b , associado à repulsão, em relação aos respectivos valores na equação de van der Waals original. Talvez isto seja uma indicação de que a correção efetuada na parcela repulsiva da equação original de van der Waals é mais significativa do que a correção feita na sua parcela atrativa.

3.1.2 Parâmetros ϕ e ξ

A autoconsistência de ϕ e ξ foi sempre observada ao fim do terceiro ciclo, tanto para a série truncada t_3^n quanto para u_3^n . São apresentados na Tabela IX os valores da convergência de $P_{cER/CMP}^r$, $T_{cER/CMP}^r$ e $\eta_{cER/CMP}$ obtidos pelas séries truncadas t_3^n e u_3^n ao final de cada último ciclo de autoconsistência de ϕ e ξ , enquanto que os correspondentes valores autoconsistentes dos parâmetros ϕ e ξ são apresentados na Tabela X.

Nas Tabelas IX e X nota-se claramente que, quanto mais ajustes são realizados, menor é a variação dos valores de todas as cinco grandezas, em relação aos correspondentes valores para o ajuste anterior, o que caracteriza a autoconsistência do processo de ajustes. É importante ressaltar, também, que o valor do produto entre os parâmetros ϕ e ξ do último ajuste (Tabela X) e seus respectivos complexos conjugados, para ambas as séries truncadas, são menores do que a unidade ($\phi\phi^* < 1$ e $\xi\xi^* < 1$). Isso implica na validade da eq. (11) para todos os valores de η fisicamente consistentes.

TABELA IX. Convergência de $P_{cER/CMP}^r$, $T_{cER/CMP}^r$ e $\eta_{cER/CMP}$ para as equações corrigidas pelas séries truncadas t_3^n e u_3^n .

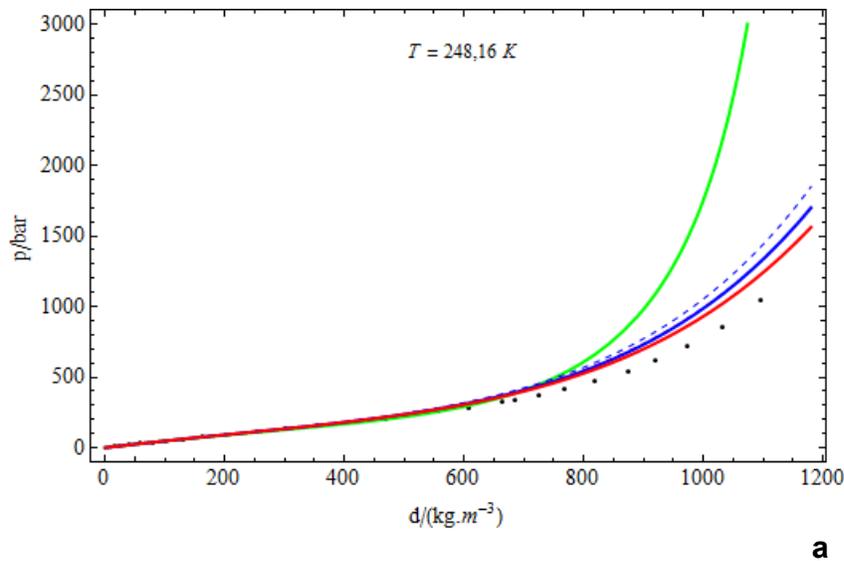
Ajuste	Série truncada t_3^n – terceiro ciclo			Série truncada u_3^n - terceiro ciclo		
	$P_{cER/CMP}^r$	$T_{cER/CMP}^r$	$\eta_{cER/CMP}$	$P_{cER/CMP}^r$	$T_{cER/CMP}^r$	$\eta_{cER/CMP}$
1	0,004107523	0,0913931	0,126222	0,00408173	0,0911379	0,125882
2	0,004107511	0,091393	0,126222	0,00408172	0,0911379	0,125882
3	0,004107503	0,091393	0,126222	0,00408172	0,0911379	0,125882
4	0,004107504	0,091393	0,126222
5	0,004107505	0,091393	0,126222
6	0,004107505	0,091393	0,126222

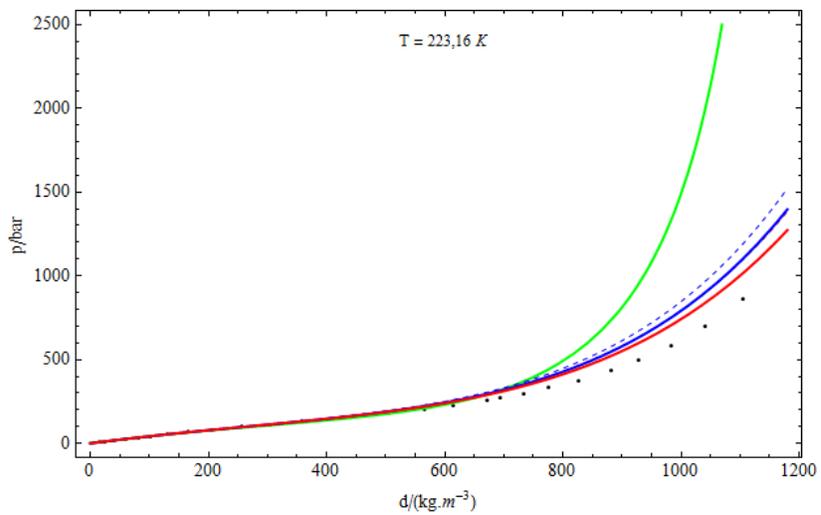
TABELA X. Convergência dos parâmetros ϕ e ξ para as equações corrigidas pelas séries truncadas t_3^n e u_3^n .

Ajuste	Série truncada t_3^n		Série truncada u_3^n	
	ϕ	ξ	ϕ	ξ
1	0,0797115687	0,0797115834	0.087235187	0.087235180
2	0,079707 + 0,008872 i	0,079707 - 0,008874 i	0,08723 + 0,00441 i	0.087236 - 0.00441 i
3	0,079709 + 0,008785 i	0,079709 - 0,008785 i	0.08723 + 0.00781 i	0.087230 - 0.00781 i
4	0,079706 + 0,009911 i	0,079706 - 0,009911 i	0.08723 + 0.00708 i	0.087232 - 0.00707 i
5	0,079707 + 0,009627 i	0,079707 - 0,009627 i
6	0,079707 + 0,009703 i	0,079707 - 0,009703 i

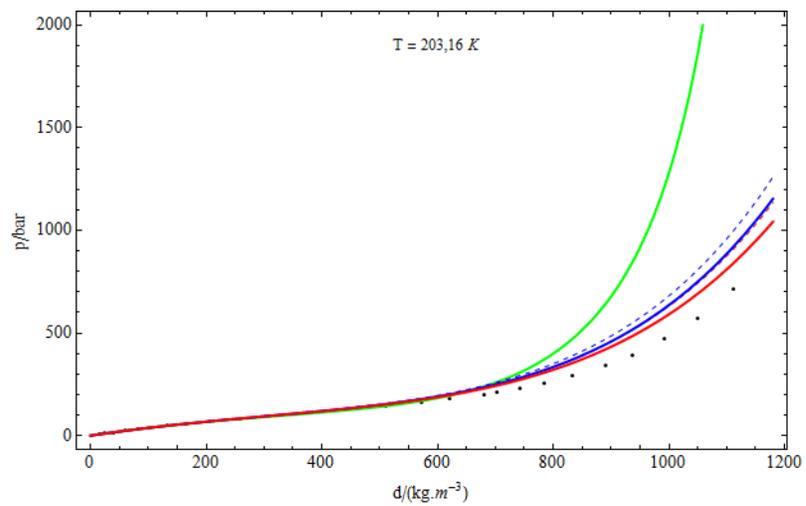
3.2 ISOTERMAS

As Fig. 4a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k e l são doze gráficos contendo, cada um, cinco isotermas (curvas coloridas contínuas e tracejadas) mais os pontos experimentais (pontos pretos cheios [46]). Quatro dessas figuras apresentam isotermas em temperaturas abaixo da temperatura crítica do argônio (150,72 K), uma figura com isotermas em temperatura muito próxima da crítica (151,16 K) e outras sete figuras com isotermas em temperaturas acima da crítica.

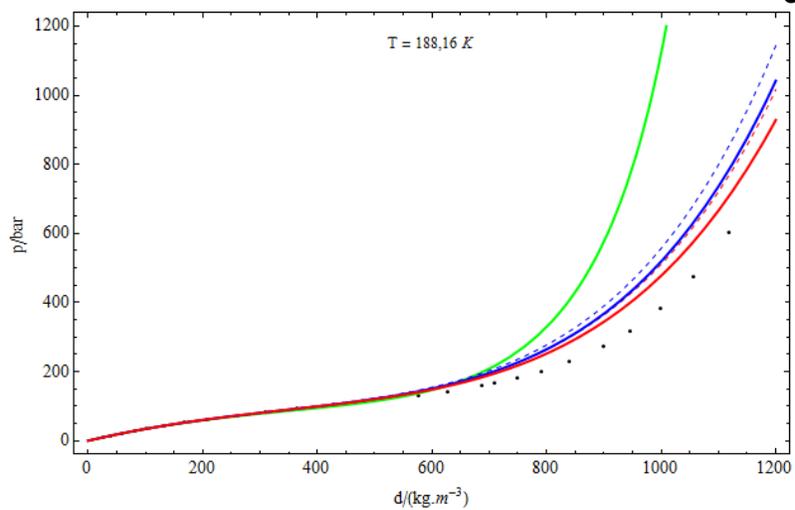




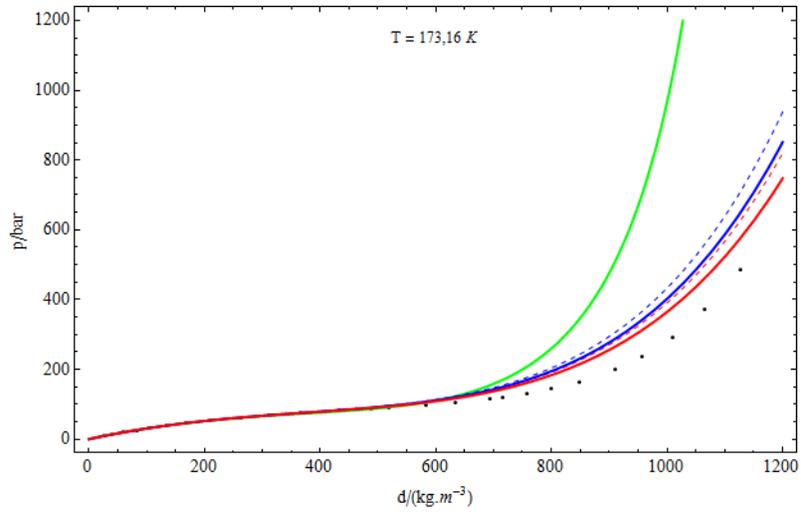
b



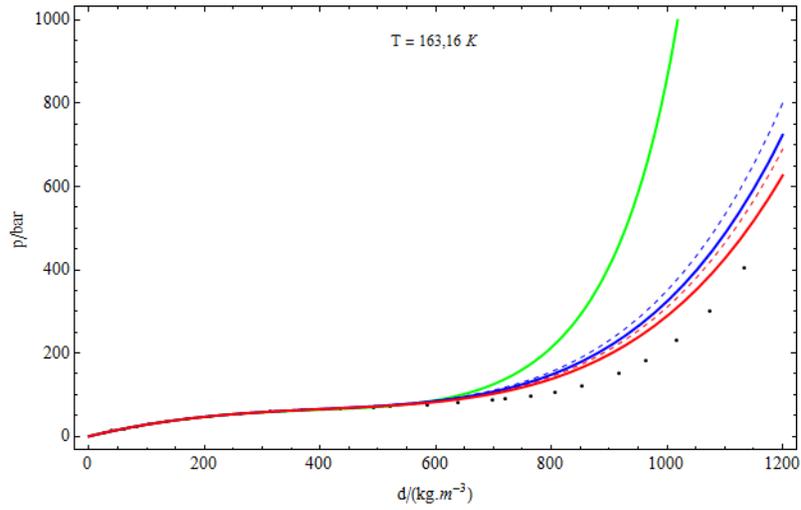
c



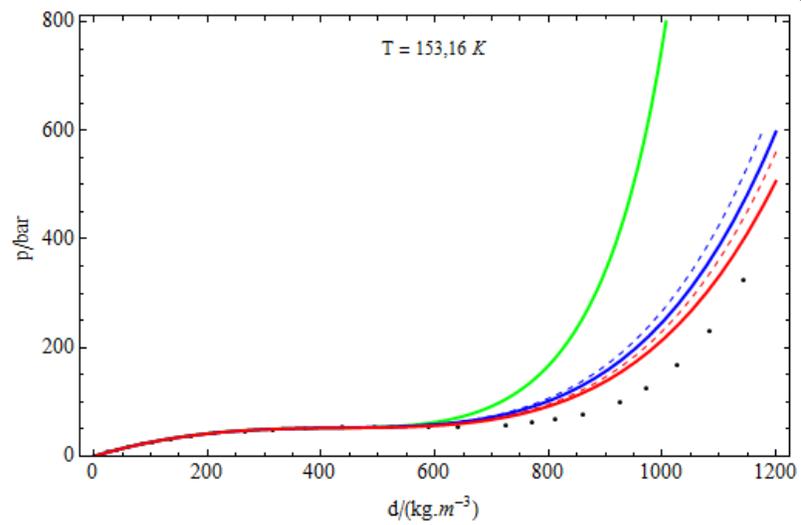
d



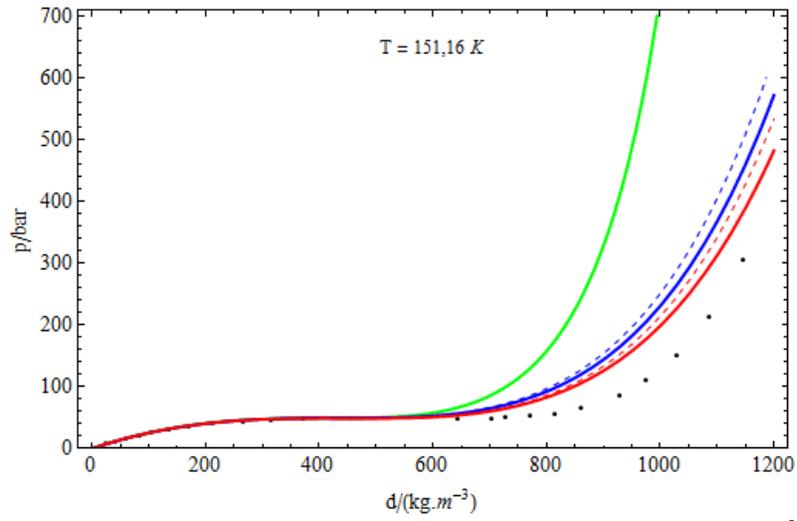
e



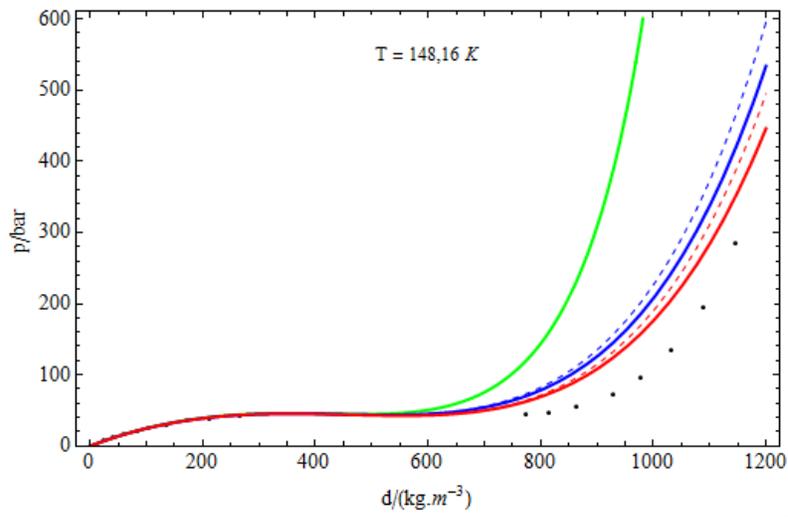
f



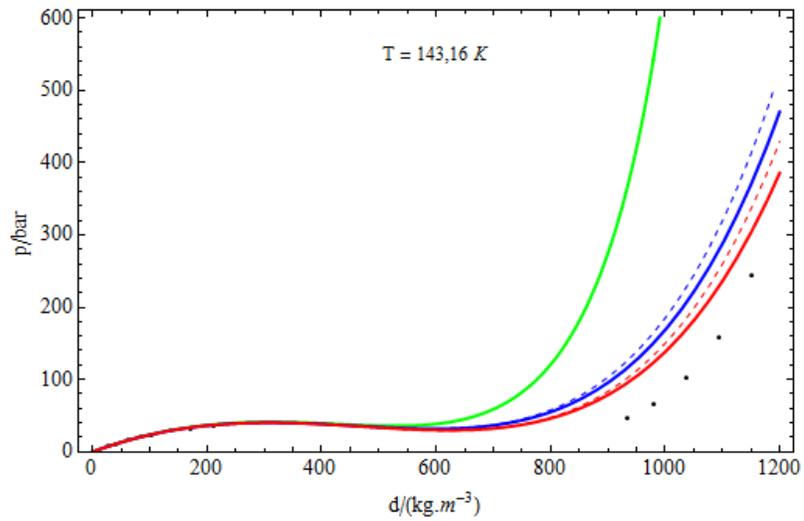
g



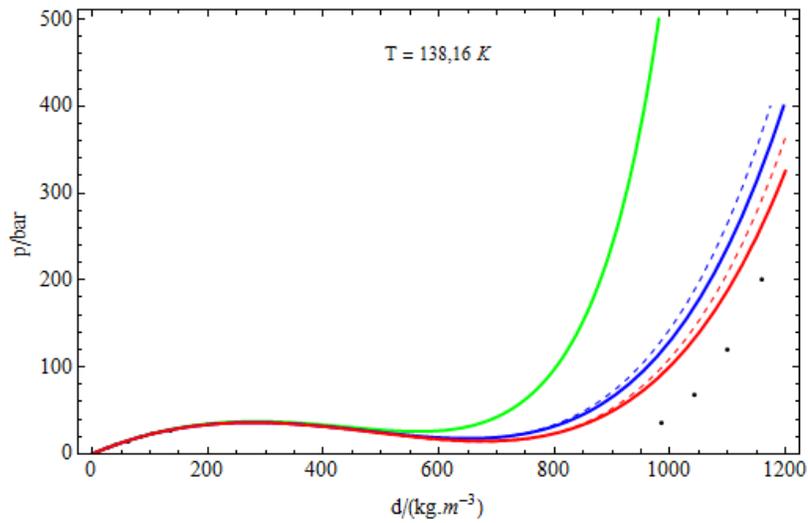
h



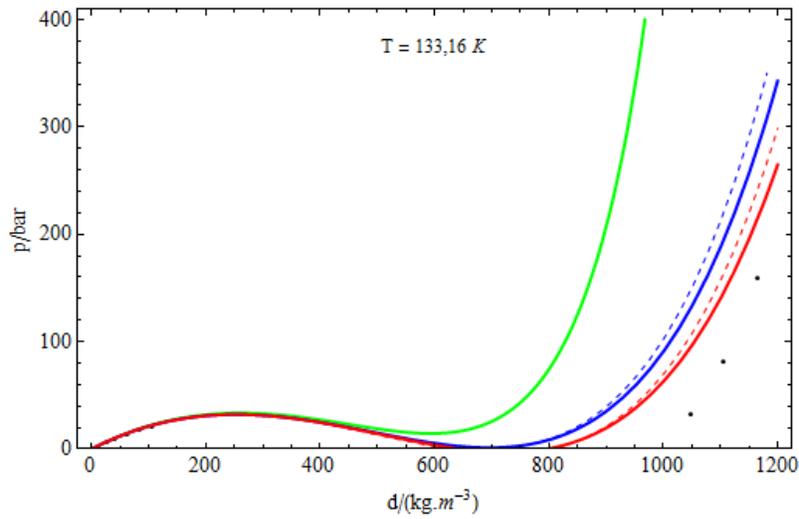
i



j



k



l

Figura 4. a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k e l – Isotermas em termos da pressão (bar) em função da densidade (kg/m^3) nas temperaturas -25°C , -50°C , -70°C , -85°C , -100°C , -110°C , -120°C , -122°C , -125°C , -130°C , -135°C e -140°C respectivamente. As curvas contínuas representam as equações com correção atrativa e repulsiva, com exceção da equação original de van der Waals (curva verde). As curvas tracejadas indicam equações com correção repulsiva somente e os pontos escuros representam os dados experimentais [46]. As curvas azuis são referentes às equações com correção pela série truncada t_3^n e as curvas em vermelho referem-se às equações com correção pela série truncada u_3^n .

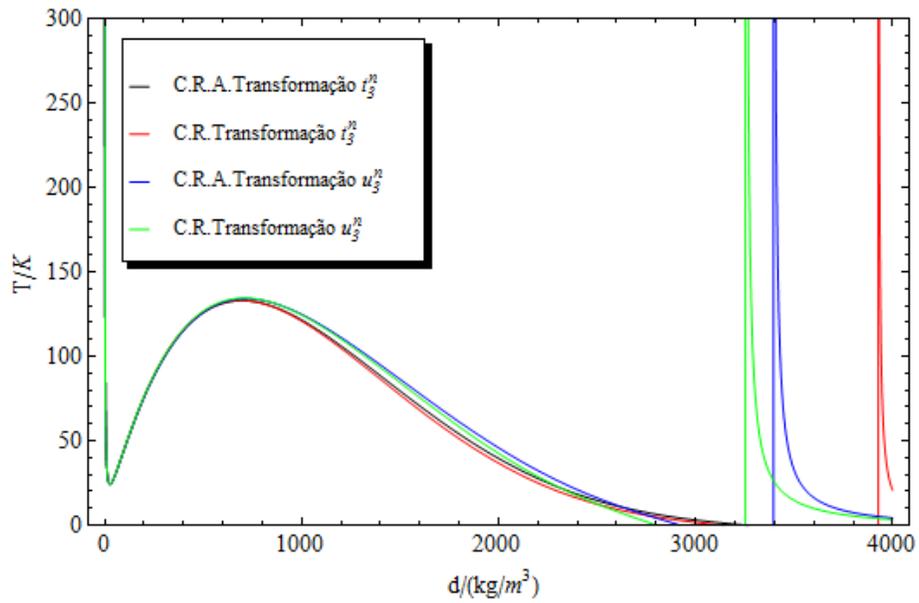
Estas figuras mostram claramente uma melhora na aproximação aos dados experimentais quando se aplica correção na parte repulsiva da equação de van der Waals e uma aproximação um pouco melhor quando se aplica a correção repulsiva e atrativa simultaneamente. A equação com correção só repulsiva pela série truncada u_3^n apresenta um pequeno abaixamento de sua curva em altas densidades, em relação às curvas obtidas pelas equações com correção só repulsiva pela série truncada t_3^n . Vale notar que, em temperaturas relativamente altas (-25°C a -85°C), a curva só repulsiva dada pela série truncada u_3^n praticamente se sobrepõem àquela obtida pela equação com correção simultânea da parte atrativa e repulsiva usando a série truncada t_3^n .

Desvios evidentes em relação aos dados experimentais estão presentes principalmente em temperaturas subcríticas. Entretanto, em temperaturas supercríticas as correções atrativas e repulsivas usando as séries truncadas t_3^n e u_3^n descrevem muito bem os pontos experimentais, com ligeira melhora quando se usa a equação dada pela série truncada u_3^n . Até densidades em torno de 500 kg/m³, próximo à densidade crítica do argônio (530,7 kg/m³), as isotermas descritas pelas equações praticamente coincidem com os dados experimentais, independentemente de haver ou não correção na equação original de van der Waals. A proximidade entre as isotermas teóricas e os dados experimentais indica que as equações corrigidas, obtidas neste trabalho, descrevem o comportamento do argônio de modo confiável ao longo de uma ampla faixa de densidades, o que sugere a utilização destas equações em extrapolações para regiões não estáveis, onde não existe nenhum dado experimental disponível. Isto torna tais equações consideravelmente úteis.

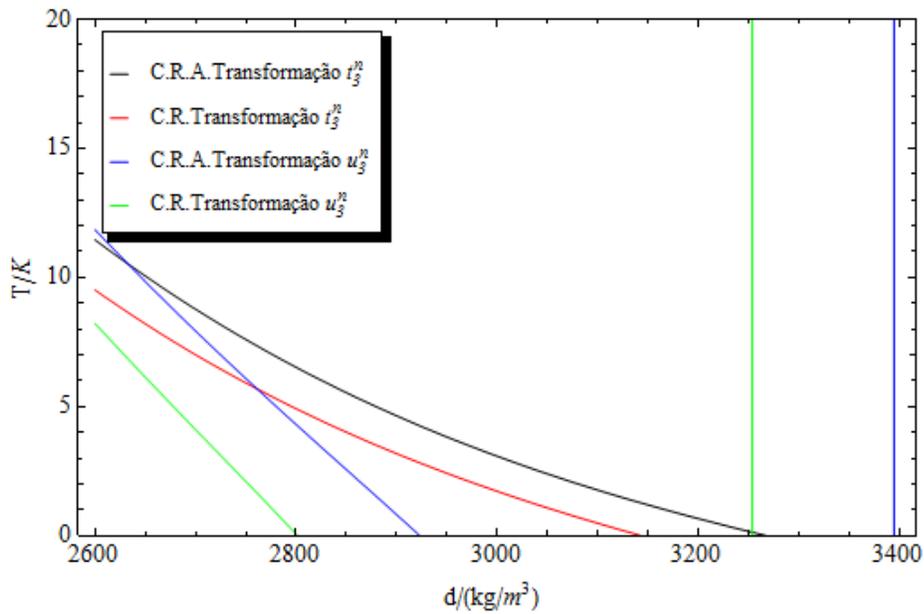
3.3 DENSIDADES LIMITES

Usando isóbaras na pressão do ponto triplo do argônio (0,6895 bar), foi possível determinar as densidades previstas por cada equação, quando a temperatura tender para 0 K. Na Fig.5a são apresentadas quatro isóbaras: duas delas determinadas a partir das equações com correção apenas na parte repulsiva, usando as séries truncadas t_3^n e u_3^n respectivamente e outras duas obtidas por equações com correção simultânea na parte atrativa e repulsiva, a partir das mesmas séries truncadas. Na Fig.5b são apresentadas as mesmas isóbaras, porém em uma faixa de densidades que

permite uma melhor visualização dos limites de densidade, quando cada equação tender ao zero absoluto.



a



b

Figura - 5 a e b. Isóbaras obtidas na pressão do ponto triplo do argônio a partir das equações corrigidas pelas séries t_3^n e u_3^n . A abreviação C. R. indica correção repulsiva e C. A. R. correção atrativa e repulsiva.

As isóbaras obtidas pelas equações com correção apenas repulsiva praticamente coincidem até densidades em torno de 800 kg.m^{-3} , mas afastam-se uma da outra até 2550 kg.m^{-3} aproximadamente, onde se cruzam e, novamente, afastam-se. As isóbaras obtidas pela equação corrigida apenas na parte repulsiva usando a série truncada t_3^n e aquela da equação corrigida simultaneamente na parte repulsiva e atrativa pela mesma série são muito semelhantes e apenas afastam-se uma da outra em temperaturas abaixo de 20 K , o que correspondente a densidades acima de 2500 kg.m^{-3} . Conclusão análoga é também obtida analisando as isóbaras construídas a partir das equações corrigidas pela série truncada u_3^n .

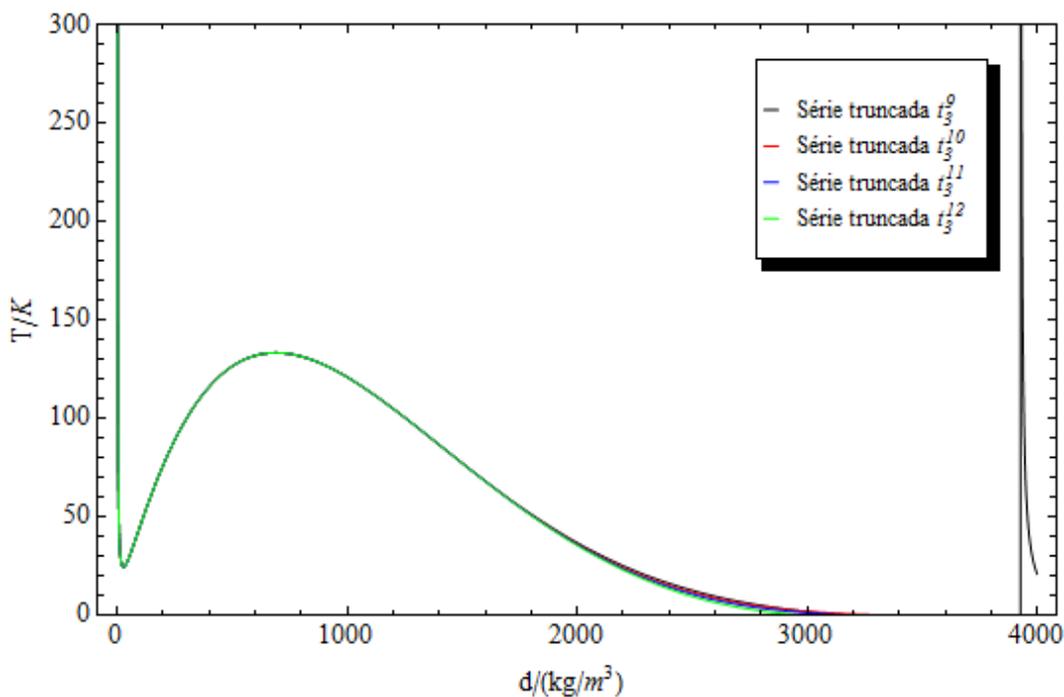
Percebe-se na Fig. 5b que a isóbara com correção apenas repulsiva pela série truncada t_3^n tende ao zero absoluto na densidade de 3143 kg.m^{-3} , já aquela com correção repulsiva e atrativa pela mesma série truncada, em 3261 kg.m^{-3} . A isóbara com correção só repulsiva e aquela com correção simultânea repulsiva e atrativa, pela série truncada u_3^n , tendem ao zero absoluto em 2805 kg.m^{-3} e 2920 kg.m^{-3} , respectivamente. Usando a relação $\eta = Nb/V$, tem-se $d = M_{Ar}\eta/N_A b$, onde d é a densidade em kg.m^{-3} e M_{Ar} é a massa molar em kg.mol^{-1} . Pode-se, então, calcular que o empacotamento máximo ($\eta = 0,74$) corresponde a $2470,3 \text{ kg.m}^{-3}$ e $2470,14 \text{ kg.m}^{-3}$ para as equações com correção só repulsiva, dadas pelas séries truncadas t_3^n e u_3^n respectivamente. Por outro lado, corresponde a $2568,28 \text{ kg.m}^{-3}$ e $2577,29 \text{ kg.m}^{-3}$ para as equações com correção repulsiva e atrativa simultaneamente, respectivamente dadas pelas mesmas séries truncadas.

Para as quatro isóbaras a densidade prevista, quando a temperatura tender ao zero absoluto, é superior à correspondente densidade máxima de empacotamento fisicamente permitida. Para as isóbaras obtidas a partir da série truncada t_3^n a densidade é 27% superior, independentemente de ser utilizada, ou não, a correção na parcela atrativa. Para as isóbaras obtidas a partir da série truncada u_3^n a densidade é 9% superior, independentemente de ser utilizada, ou não, a correção na parcela atrativa. A diferença, portanto, independe da correção aqui aplicada à parte atrativa da equação de van der Waals.

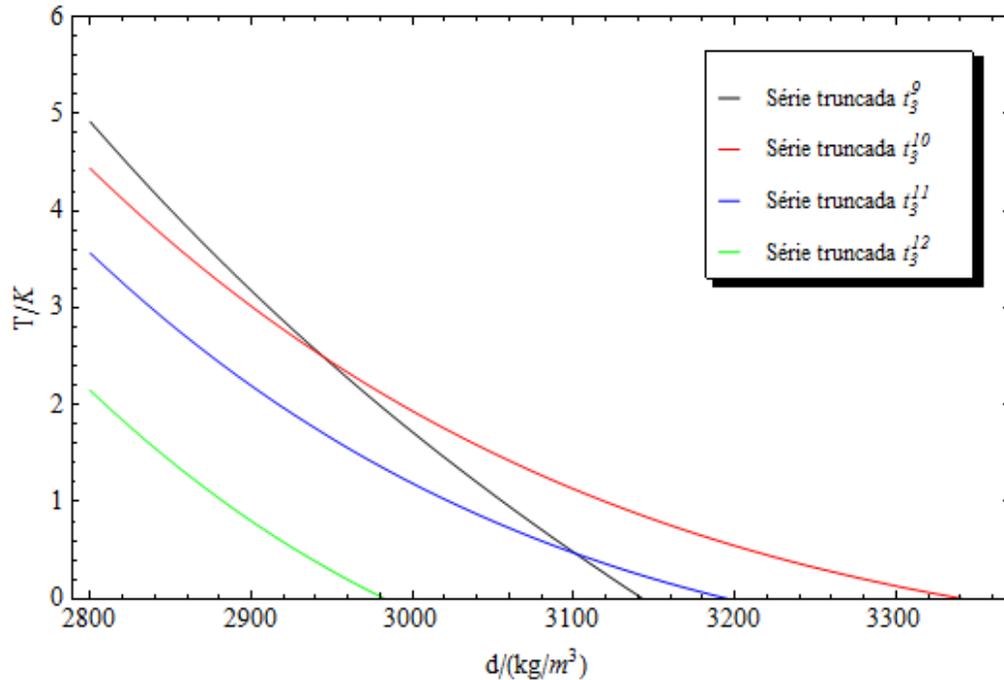
Como as isóbaras estão na pressão do ponto tríplice, em temperaturas acima daquela do ponto tríplice ($83,8 \text{ K}$) tem-se um gás estável, enquanto que em

temperaturas inferiores tem-se um líquido não estável, com densidade superior à do líquido no ponto tríplice ($1417 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). À medida que a temperatura deste líquido super-resfriado abaixar e a sua densidade aumentar, a transição vítrea se aproximará. Ocorrida esta transição, haverá um vidro cada vez mais frio e denso.

Como o efeito dos coeficientes de alto índice na série virial aumenta com o aumento da densidade, investigou-se a necessidade de incluir, na descrição das isóbaras, termos posteriores ao décimo segundo. Foram, então, comparadas isóbaras na pressão do ponto triplo do argônio, obtidas a partir de equações com correção apenas na parcela repulsiva, correspondentes a séries t_3^n truncadas nos termos 12° (usada na descrição das isóbaras anteriores), 13° , 14° e 15° . Essas isóbaras são apresentadas na Fig. 6a e 6b.



a



b

Figura 6 - a e b. Isóbaras obtidas na pressão do ponto triplo do argônio, a partir das equações correspondentes à série t_3^n truncada no 12º, 13º, 14º e 15º termo. Correção apenas na parte repulsiva.

Na Fig. 6a as isóbaras praticamente se sobrepõem, em densidades baixas e razoavelmente altas, afastando-se uma da outra somente a partir de 1800 kg.m^{-3} , aproximadamente. A Fig. 6b mostra que as isóbaras obtidas tendem para diferentes densidades, em 0 K . Para a isóbara obtida pela equação corrigida com a série t_3^n truncada no 13º termo (t_3^{10}) a densidade limite foi de 3341 kg.m^{-3} , para t_3^{11} de 3196 kg.m^{-3} e para t_3^{12} de 2982 kg.m^{-3} . Mas a faixa de variação dos valores limites da densidade, da ordem de 10% destes valores, pode ser atribuída à incerteza que se tem, em relação aos valores dos termos posteriores ao 12º.

Estas figuras parecem indicar que, para uma descrição mais apurada de líquidos com densidades próximas àquelas referentes ao estado vítreo, bem como para o estado vítreo, termos posteriores ao 12º são necessários para uma melhor descrição do argônio. Porém, a série virial truncada no 12º termo já se constitui em um excelente aprimoramento, em relação à equação original de van der Waals.

3.4 CURVA SPINODAL

Efetuada as derivadas parciais das eq. (2), (3) e (10) em relação ao fator de empacotamento, a temperatura constante e impondo $(\partial p/\partial \eta) = 0$, foram obtidas as correspondentes curvas spinodais. São apresentadas as curvas spinodais (em vermelho), juntamente com as isóbaras referentes às pressões -20 bar, 0 bar, 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas usando as equações de van der Waals original (Fig. 7), com correção apenas repulsiva pelas séries truncadas t_3^n (Fig.8) e u_3^n (Fig. 9) e com correção simultânea da parte repulsiva e atrativa pelas mesmas séries t_3^n (Fig. 10) e u_3^n (Fig. 11).

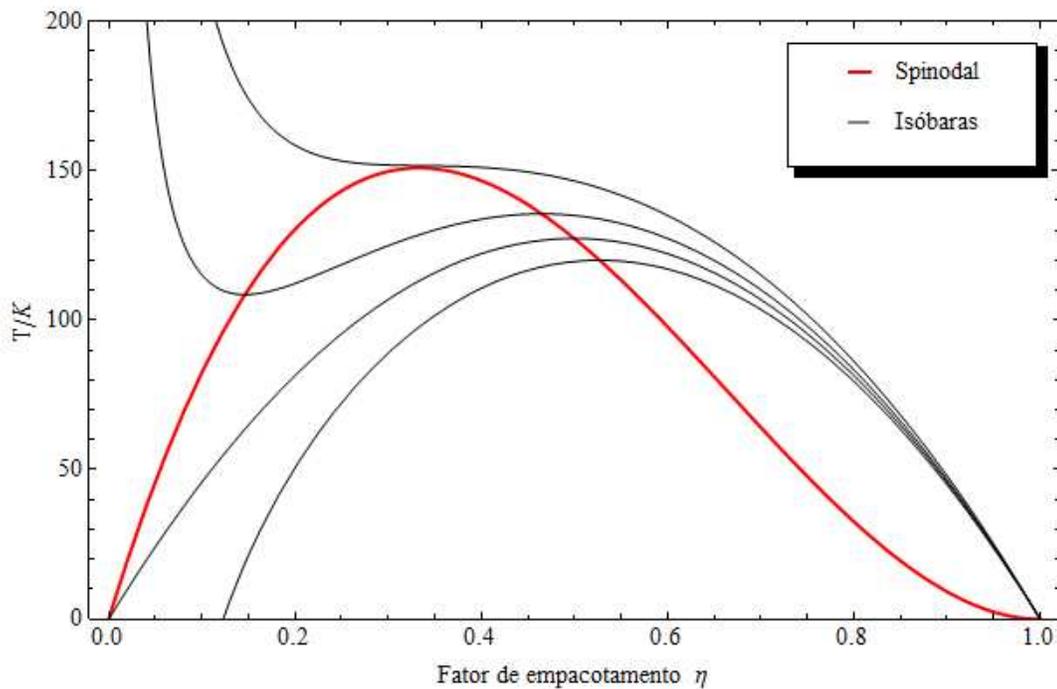


Figura 7. Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar, 0 bar, 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação original de van der Waals.

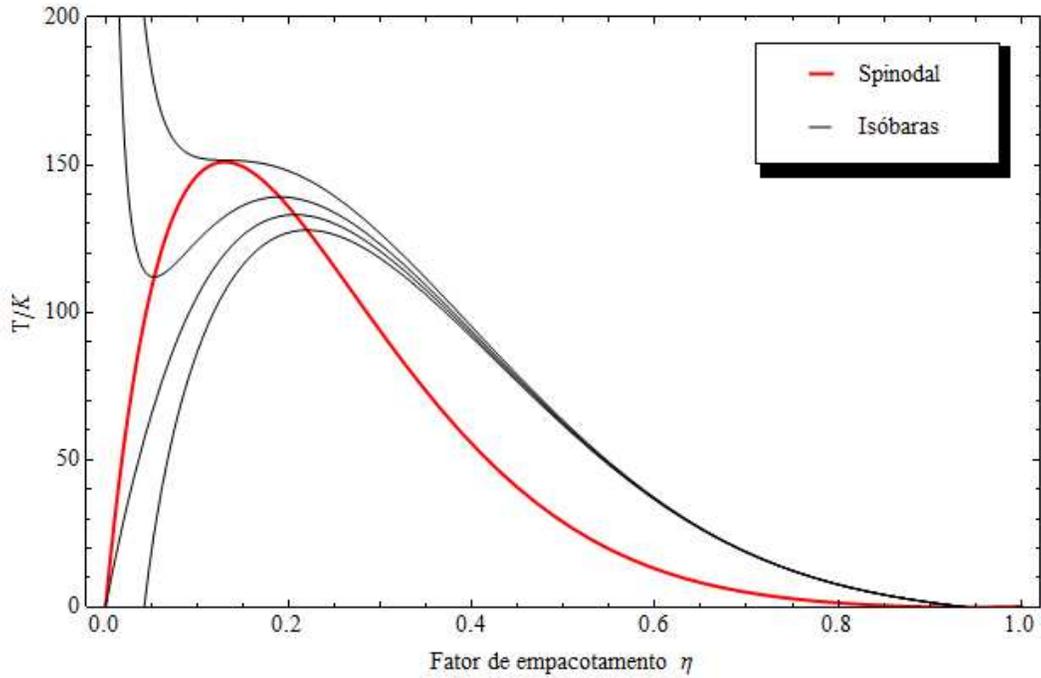


Figura 8. Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida na parte apenas repulsiva pela série truncada t_3^n .

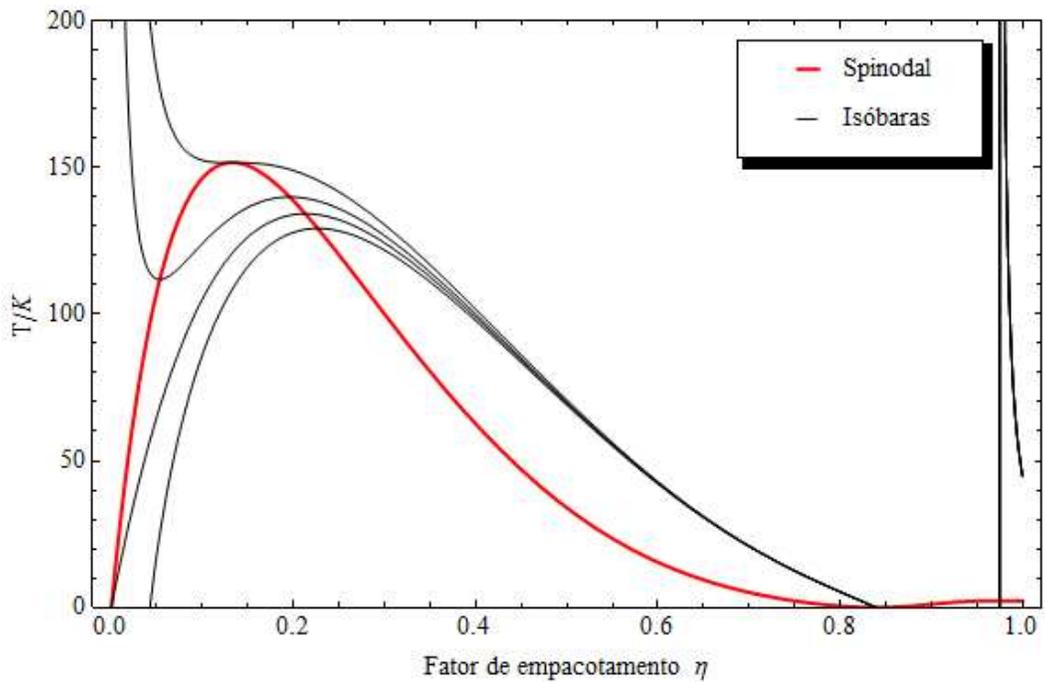


Figura 9. Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida na parte apenas repulsiva pela série truncada u_3^n .

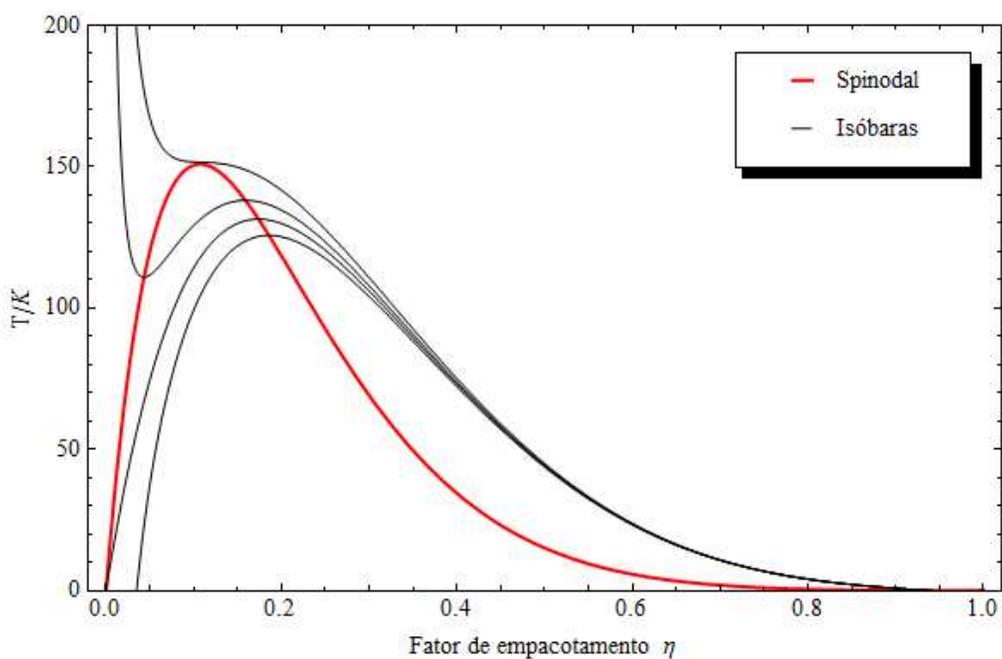


Figura 10. Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida simultaneamente na parte atrativa e repulsiva pela série truncada t_3^n .

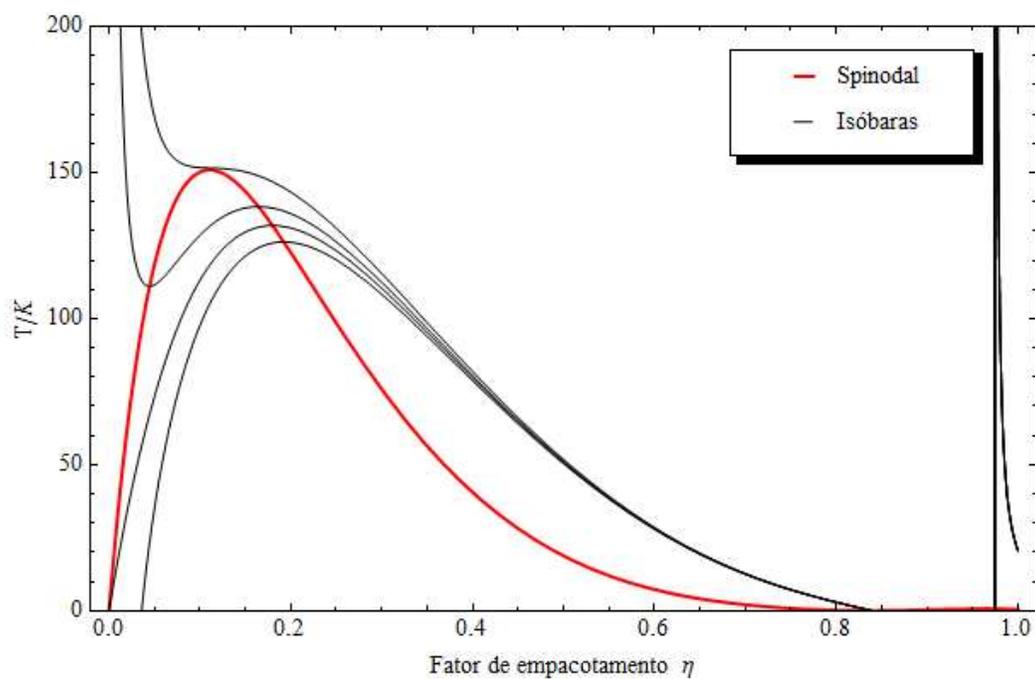


Figura 11. Curva spinodal (em vermelho) e isóbaras a pressões de -20 bar , 0 bar , 20 bar e 50 bar (de baixo pra cima), obtidas pela equação corrigida simultaneamente na parte atrativa e repulsiva pela série truncada u_3^n .

Nas figuras acima, percebe-se uma diferença visual marcante das spinodais e isóbaras construídas por meio das equações corrigidas, em relação às aquelas obtidas pela equação original de van der Waals. De fato, nota-se que as densidades limites das isóbaras e spinodais, quando a temperatura tender ao zero absoluto, corresponderão a fatores de empacotamento menores do que 1 nas equações corrigidas, enquanto que se igualarão a 1 para a equação de van der Waals original. Essa diferença pode ser justificada com base no parâmetro repulsivo b . Na equação de van der Waals original tal parâmetro não é considerado como o volume de uma partícula esférica do sistema, mas sim como um parâmetro matemático associado à repulsão, obtido experimentalmente. Logo, nada impede que a equação apresente densidades correspondentes a 100% do espaço ocupado (fator de empacotamento igual a 1).

Além disso, se consideramos que $\eta/(1 - \eta)$ (ver eq. 2) é o desenvolvimento adequado para um modelo unidimensional de bastonetes rígidos, um fator de empacotamento igual a 1 é perfeitamente aceitável, uma vez que bastonetes rígidos podem ocupar 100% do espaço unidimensional [50,51]. Entretanto, quando a pressão de esferas rígidas é inserida nas equações corrigidas, o significado do parâmetro b muda e, com isso, o sistema fica impedido de atingir 100% do espaço ocupado, ficando restrito a valores próximos ao empacotamento máximo de esferas rígidas (em torno de 74% i.e, $\eta = 0,74$).

O ponto limite máximo das curvas spinodais é o ponto crítico. Nas Fig. 7 a 11, ele praticamente coincide com inflexão da isóbara a 50 *bar* do argônio. Porém, tal isóbara não é precisamente a isóbara crítica, porque a pressão crítica do argônio é 48,98 *bar*. De acordo com estas figuras, as isóbaras com pressão -20 *bar* e 0 *bar* não apresentam nenhum ponto permitido na região da fase gasosa, passando somente a apresentar pontos permitidos na região da fase líquida, onde tais pontos indicam líquidos sob pressão nula e negativa (no último caso, líquido mantido sob tensão [52], onde essa tensão pode ser produzida através de muitas formas, por exemplo, pelo método do tubo de Berthelot [53], tensionamento dinâmico [54], centrifugação [55] e tensão acústica[56]).

Para equação de van der Waals, esses pontos permitidos iniciam-se em fatores de empacotamento relativamente altos (após $\eta = 0,45$), enquanto que para as equações corrigidas o início se dá em aproximadamente $\eta = 0,2$ e em temperaturas um

pouco mais altas do que aquelas para equação de van der Waals. Vale ressaltar que, para as equações corrigidas simultaneamente na parte repulsiva e atrativa esse início se dá em η ligeiramente mais baixo do que aquele das equações corrigidas apenas na parte repulsiva.

As bem conhecidas curvas de equilíbrio líquido-vapor, embora não traçadas juntamente com as isóbaras e as spinodais nas Fig. 7 a 11, poderiam ser facilmente delineadas. Para isto, pontos correspondentes às temperaturas de condensação/vaporização de equilíbrio seriam marcados em isóbaras subcríticas com pressão mínima igual à do ponto tríplice. Tais pontos seriam então interligados produzindo assim a curva de equilíbrio, a qual tem um máximo no ponto crítico, coincidindo assim com o máximo da spinodal. Uma vez construída, pontos entre a curva de equilíbrio e a spinodal seriam pontos permitidos, mas corresponderiam a estados metaestáveis (líquidos superaquecidos e vapores superesfriados). Se tivessem sido traçadas isotermas ao invés de isóbaras, a curva de equilíbrio líquido-vapor poderia ser obtida por meio da conhecida construção de Maxwell, entretanto, não é qualquer isoterma que permite tal construção. Por exemplo, em isotermas nas temperaturas de 110 e 120 K (Fig. 12) é impossível essa construção, uma vez que não existem pontos para traçar a horizontal.

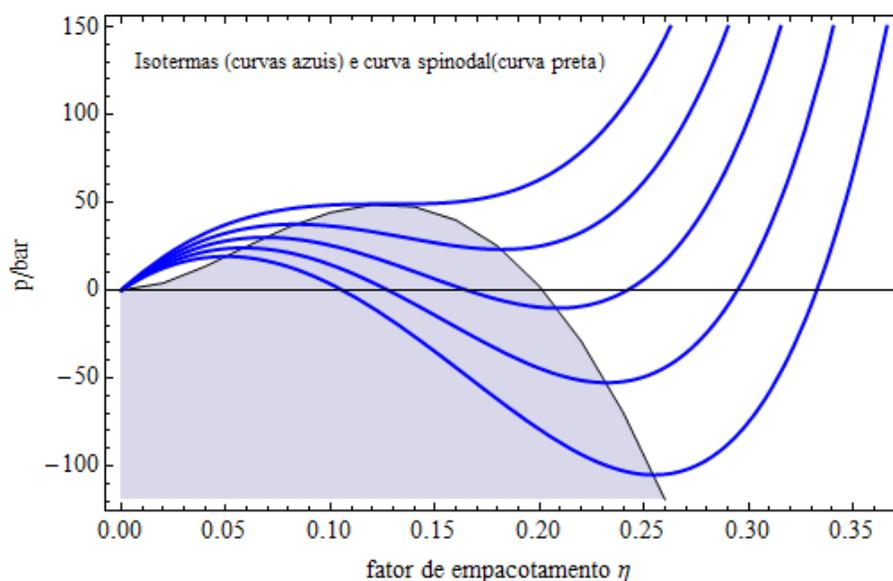


Figura 12. Isotermas (curvas azuis) em 110, 120, 130, 140 e 150 K (de baixo para cima respectivamente) e a curva spinodal (curva preta) com a área sombreada correspondendo à região termodinamicamente proibida ou inacessível.

CAPÍTULO 4

Título:

Considerações finais

CONCLUSÃO GERAL

Há várias representações para cada transformação de Levin, mas apenas as representações t_k^n e u_k^n , com $k=3$, estimam os coeficientes dos termos da série virial com precisão. Os valores estimados para os coeficientes viriais dependem do adimensional fator de empacotamento, η , o que causa a necessidade de procurar o valor de η adequado ao coeficiente que se deseja estimar. Em virtude disso, para a obtenção desses η desconhecidos foram desenvolvidas funções baseadas nos η ótimos desde B_5 até B_{10} . A dependência das estimativas, em relação a η , provém do fato da série virial infinita ser por definição igual ao fator de compressibilidade e este ser um real dependente de η .

O comportamento dos η ótimos, para as representações t_3^n e u_3^n , é descrito por interpolação logarítmica das variações destes η ótimos com os coeficientes viriais conhecidos que lhes correspondem, o que gera estimativas de B_{11} e B_{12} em boa concordância com a literatura [10, 25]. Além disto, as estimativas de B_{11} e B_{12} também estão em boa concordância com os resultados obtidos por Guerrero & Bassi, usando os aproximantes de Padé como método de estimativa [37].

Os aproximantes de Padé levam certa vantagem sobre as transformações de Levin, porque em suas estimativas não há dependência em relação ao fator de empacotamento e, conseqüentemente, é descartada a necessidade de obtenção de funções aproximadas para predizer qual densidade usar em estimativas de coeficientes de maior ordem. Todavia, o uso das transformações de Levin, para a estimativa de coeficientes de maior ordem, é fisicamente mais consistente do que o uso dos aproximantes de Padé, porque as primeiras utilizam a própria série virial, enquanto que os aproximantes supõem a existência de uma série separada, formada apenas pelos coeficientes. Deve ser ressaltado que transformações de Levin nunca foram anteriormente utilizadas para prever coeficientes viriais.

A utilização das representações t_3^n e u_3^n , para a correção do termo repulsivo da equação de van der Waals juntamente com a correção do termo atrativo, produz isotermas subcríticas e supercríticas com boa concordância em relação aos dados

experimentais, o que proporciona certo aprimoramento da previsão do comportamento do sistema. Além disso, essas correções realizadas podem ser aplicadas tanto em densidades referentes à região de fase gasosa, como de fase líquida. Devidos às boas previsões de resultados produzidas pelas equações desenvolvidas neste trabalho, as curvas spinodais obtidas apresentam um nível de exatidão muito superior às aquelas desenvolvidas na Ref. [38], além de serem contínuas.

Portanto, o presente trabalho traz equações aprimoradas pelas transformações de Levin que representam bem os estados estáveis do argônio e podem ser moderadamente extrapoladas para estados líquidos não estáveis com densidades superiores à do líquido no ponto tríplice e temperaturas inferiores à do ponto tríplice. A equação é muito confiável para gases super-resfriados, líquidos superaquecidos e líquidos em pressão negativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C.A. Truesdell and R. Toupin (1960). The Classical Field Theories. *Handbuch der Physik*, 226-793. Springer: Berlin.
2. C. A. Truesdell (1984). *Rational Thermodynamics*. Springer, 2nd edition: New York.
3. S. Balibar. and F. Caupin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 575-582 (2003).
4. R. Speedy. *J. Mol. Phys.* **95**, 169-178 (1998).
5. Q. Zheng, D. J. Durben, G. H. Wolf and C. A. Angell. *Science*, **254**, 829-833 (1991).
6. P. G. Debenedetti (1996). *Metastable Liquids*. Princeton University Press: Princeton.
7. C. Truesdell and S. Bharatha (1977). *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*. Springer: New York.
8. I. C. Sanchez. *J. Chem. Phys.* **101**, 7003-7006 (1994).
9. A. Malijevsky J. Kolafa, *J. Lect. Not. Phys.*, **753**, 27- 36 (2008) .
10. S. Labík, J. Kolafa e A. Malijevský, *Phys. Rev. E*, **71**, 021105 (2005).
11. T. L. Hill, *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, NewYork 1956).
12. J. D. van der Waals, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **1**, 138 (1899).
13. L. Boltzmann, Versl. Gewone Vergad. Afd. Natuurkd., *K. Ned. Akad. Wet.* **7**, 484 (1899).
14. J.J.Van Laar, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **1**, 273 (1899).
15. M. N. Rosenbluth e A. W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.* **33**, 1439 (1953).
16. K. W. Kratky, *Physica A*, **85**, 607 (1976).
17. K. W. Kratky, *Physica A*, **87**, 548 (1977).
18. K. W. Kratky, *J. Stat. Phys.*, **27**, 533 (1982).
19. K. W. Kratky, *J. Stat. Phys.*, **29**, 129 (1982).
20. F. H. Ree e W. G. Hoover, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4181 (1967).

21. S. Kim e D. Henderson, *Phys. Lett. A*, **27**, 379 (1968).
22. E.J.Janse van Rensburg e G. M. Torrie, *J. Phys. A: Math.Gen.*, **26**, 943(1992).
23. E. J. Janse van Rensburg, *J. Phys. A: Math. Gen*, **26**, 4805 (1993).
24. A. Y. Vlasov, X. – M e You, A. J. Masters, *Mol. Phys.* **100**, 3313 (2002).
25. N.Clisby e B.M.McCoy, *J. Stat. Phys.*,**122**, 15 (2006).
26. N.Clisby, B.M.McCoy, *Pramana -J. Phys.*, **4**, 3609 (2005).
27. J. Mayer and M. G. Mayer (1940). *Statistical Mechanics*. Wiley: New York.
28. D. Levin, *Intern. J. Computer. Math.*, **3**, 371–388 (1973).
29. D. Shanks, *J. Math. and Phys.*, **34**, 1-42 (1955).
30. E. J. Weniger, *Comput. Phys. Rep.*, **10**, 189–371 (1989).
31. D. A. Smith and W. F. Ford, *SI AM J. Numer. Anal.* **16**, 223 – 240 (1979).
32. D. A. Smith and W. F. Ford, *Math. Comput*, **38**, 481 – 499 (1982).
33. E. J. Weniger. *J. Math and Phys*, **45**, 3 (2004).
34. K. Knopp, *Infinite sequence and series* (Dover, New York 1956).
35. P. Wynn, *Math. Tables Aids Comput.*,**10** , 91 - 96 (1956).
36. A.SIDI, *Math. Comp.*, **35**,151 (1979).
37. A. O. Guerrero e A. B. M. S. Bassi. *J. Chem. Phys.*, **129**, 0445091(2008).
38. R. J. Speedy, Limits of Stability for Liquids under Tension, em *Liquids under Negative Pressure* (Kluwer, Dordrecht 2002).
39. P. Perrot. *A to Z of Thermodynamics* (Oxford University Press, 1998).
40. J. D. van der Waals, *Over de continuïtet van den gas-en vloeistofloestand*, Doctoral Dissertation, Leiden, 1873.
41. A. L. Gosman, R. D. Mc Carthy e J. G. Hust, *National standard reference data series (NBS)*, 27 (1969).
42. E. Bender. *Cryogenics*, **13**, p.11 (1973).
43. V.P. Skripov (1974). *Metastable Liquids*. Keter Publishing House Jerusalém: Jerusalém.

44. D. Kivelson and H. Reiss, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8837 (1999).
45. I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura e T. Kraska, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 17 (2002).
46. A. Michels, J. M. Levelt e W. Graaff, *Physica*, **24**, 659-671(1958).
47. Shuen-Chen Hwang, Lein, R. D. and Morgan, D. A. (2005) "Noble Gases". *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley. 343–383 p.
48. CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*. 89 ed., 2008-2009.
49. C. R. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. 53 ed., 1972.
50. H. C. Longuet-Higgins and B. Widom, *Molecular Physics*, **100**, 23-27(2002).
51. B. Widom, *Physica A*, **263**, 500-515 (1999).
52. P. G. Debenedetti and M. C. D'Antonio, *J. Chem. Phys*, **84**, 6 (1986).
53. B. E. Richards And D. H. Trevena, *J. Phys. D*, **9**, 123 (1976).
54. S. A. Sedgewick and D. H. Trevena, *J. Phys. D*, **9**, 1983 (1976).
55. L. Briggs, *Science*, **21**, 721 (1950).
56. R. E. Apfel, *J. Acoust. Soc. Am.*, **49**, 145 (1971).

Apêndices

Apêndice A - Estimativas feitas pelas representações t_k^n .

Apêndice B - Estimativas feitas pelas representações u_k^n .

Apêndice C - Estimativas feitas pelas representações v_k^n .

Apêndice D – Análise estatística das representações.

Apêndice A - Estimativas feitas pelas representações t_k^n

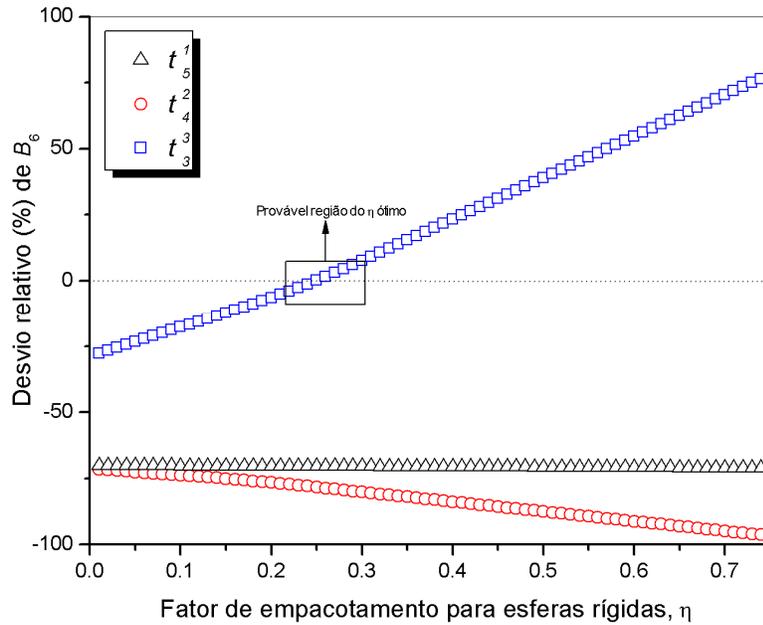


Figura 1.2 Desvios relativos referentes à estimativa de B_6 , usando as possíveis representações t_k^n .

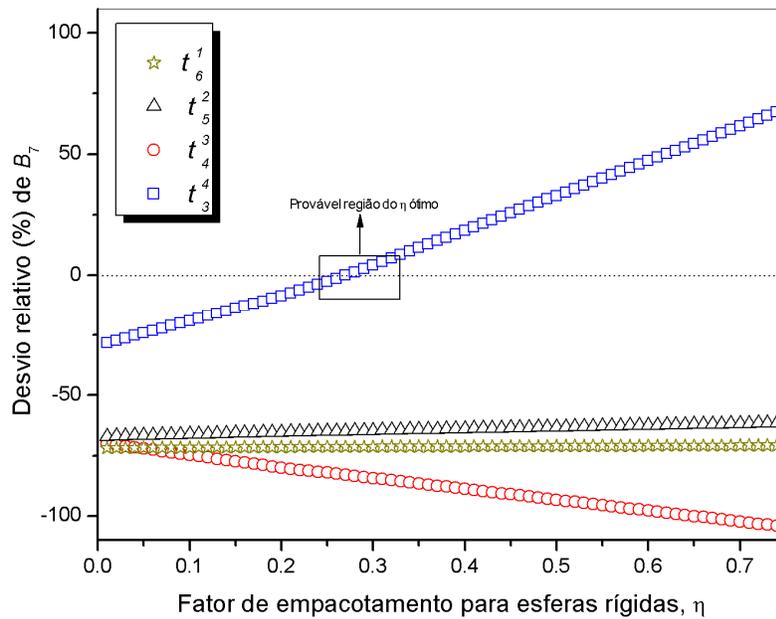


Figura 1.3 Desvios relativos referentes à estimativa de B_7 , usando as possíveis representações t_k^n .

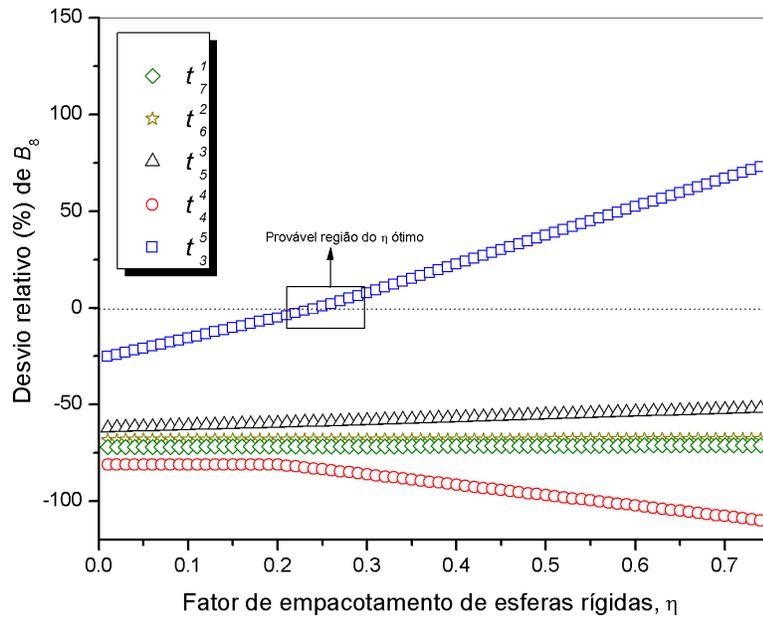


Figura 1.4 Desvios relativos referentes à estimativa de B_8 , usando as possíveis representações t_k^n .

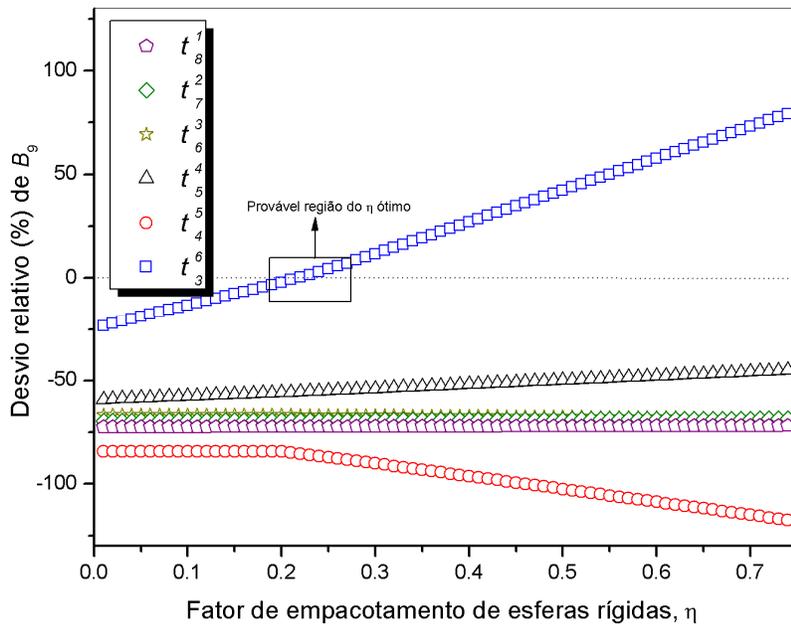


Figura 1.5 Desvios relativos referentes à estimativa de B_9 , usando as possíveis representações t_k^n .

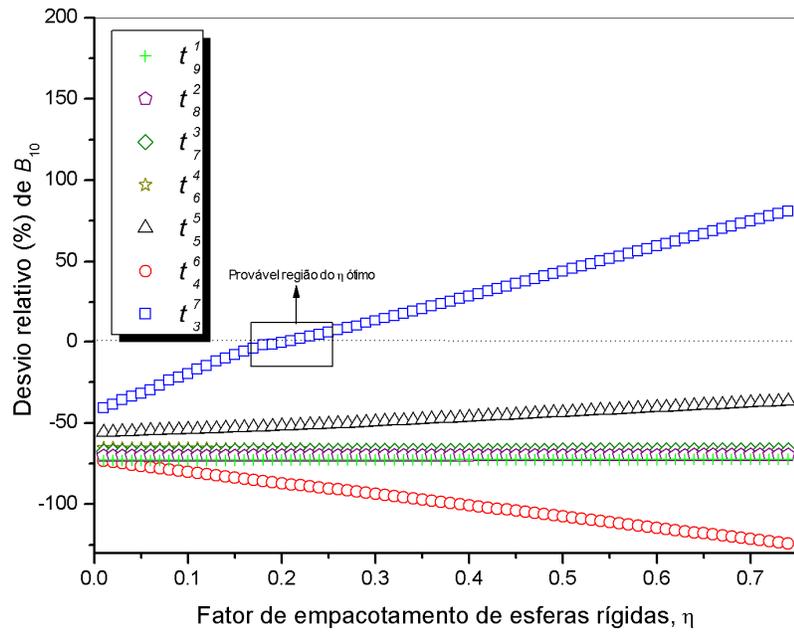


Figura 1.6 Desvios relativos referentes à estimativa de B_{10} , usando as possíveis representações t_k^n .

Apêndice B – Estimativas feitas pelas representações u_k^n

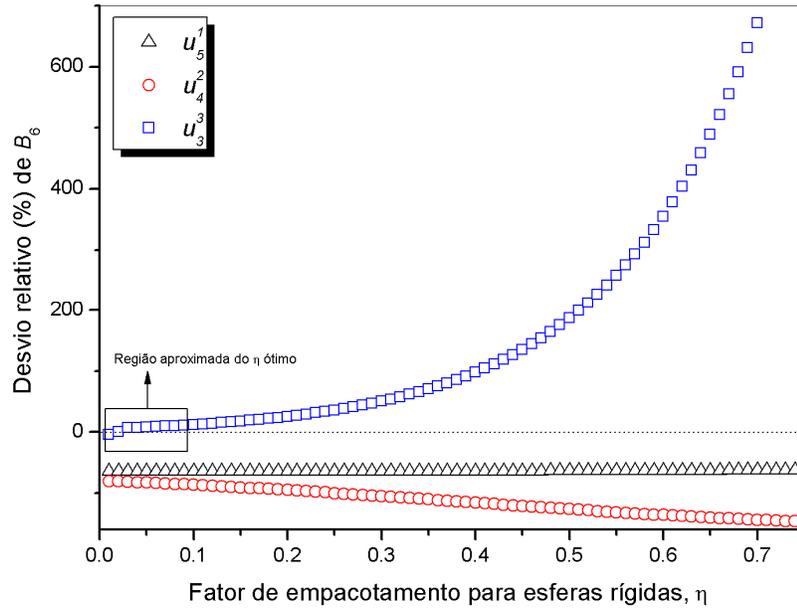


Figura 2.2 Desvios relativos referentes à estimativa de B_6 , usando as possíveis representações u_k^n .

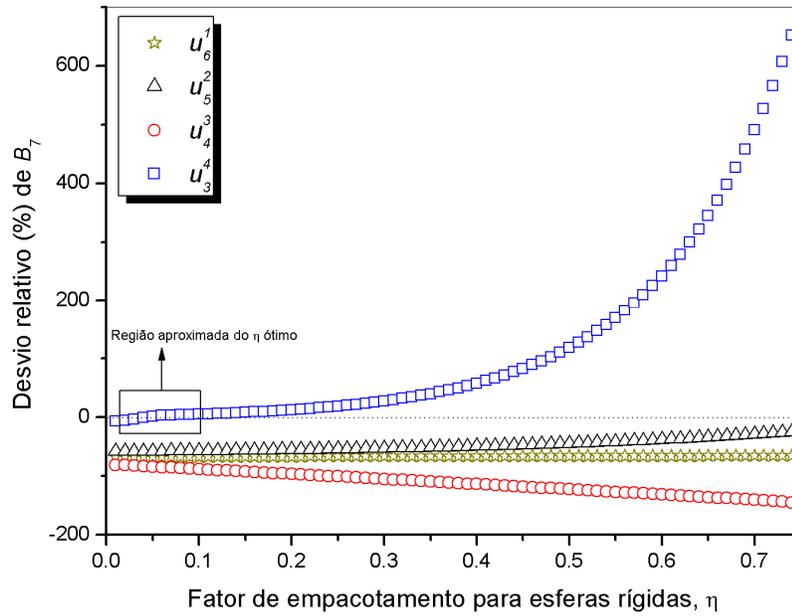


Figura 2.3 Desvios relativos referentes à estimativa de B_7 , usando as possíveis representações u_k^n .

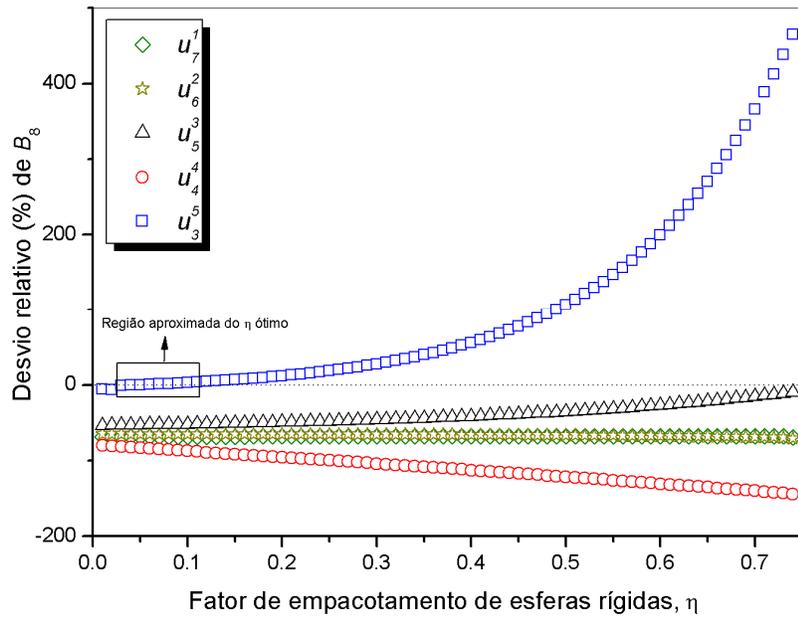


Figura 2.4 Desvios relativos referentes à estimativa de B_8 , usando as possíveis representações u_k^n .

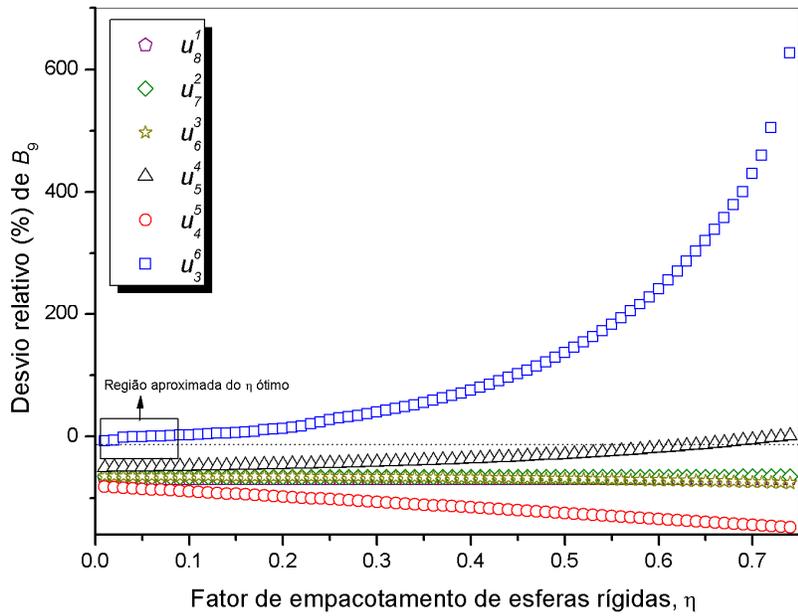


Figura 2.5 Desvios relativos referentes à estimativa de B_9 , usando as possíveis representações u_k^n .

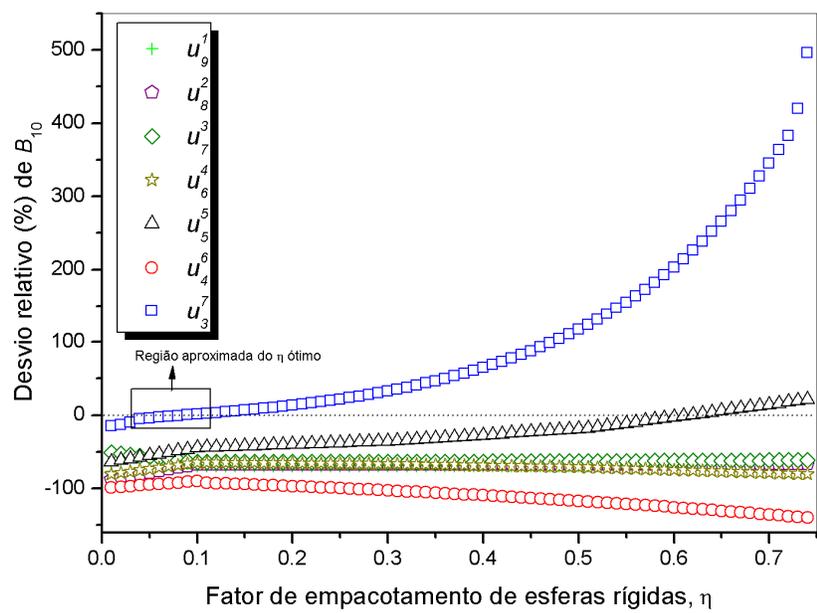


Figura 2.6 Desvios relativos referentes à estimativa de B_{10} , usando as possíveis representações u_k^n .

Apêndice C – Estimativas feitas pelas representações v_k^n

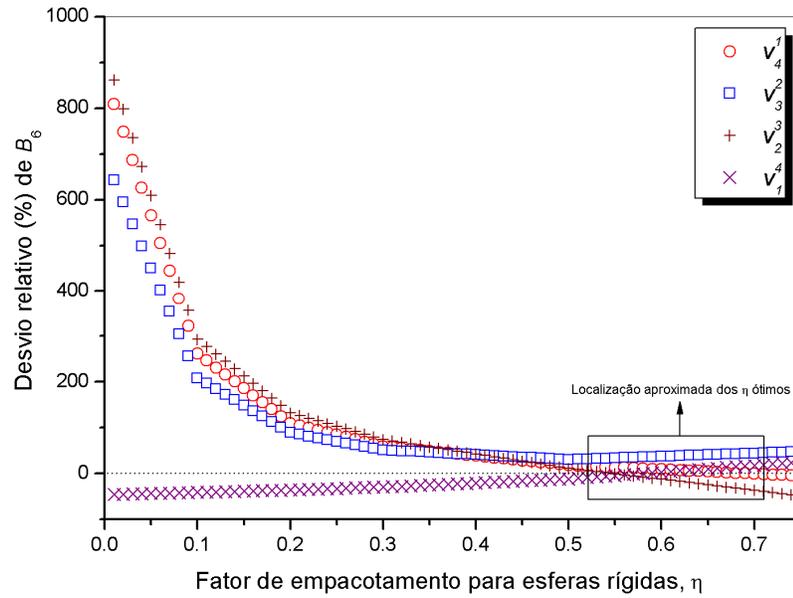


Figura 3.2 Desvios relativos referentes à estimativa de B_6 , usando as possíveis representações v_k^n .

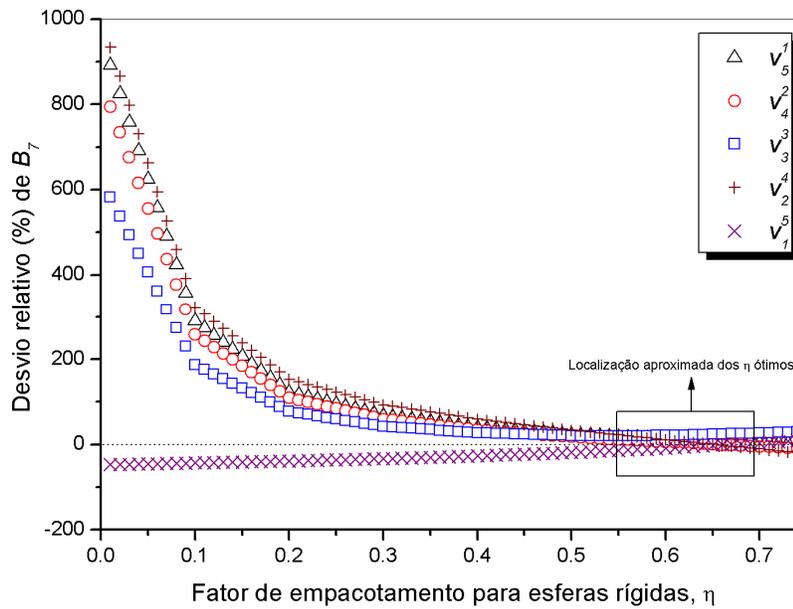


Figura 3.3 Desvios relativos referentes à estimativa de B_7 , usando as possíveis representações v_k^n .

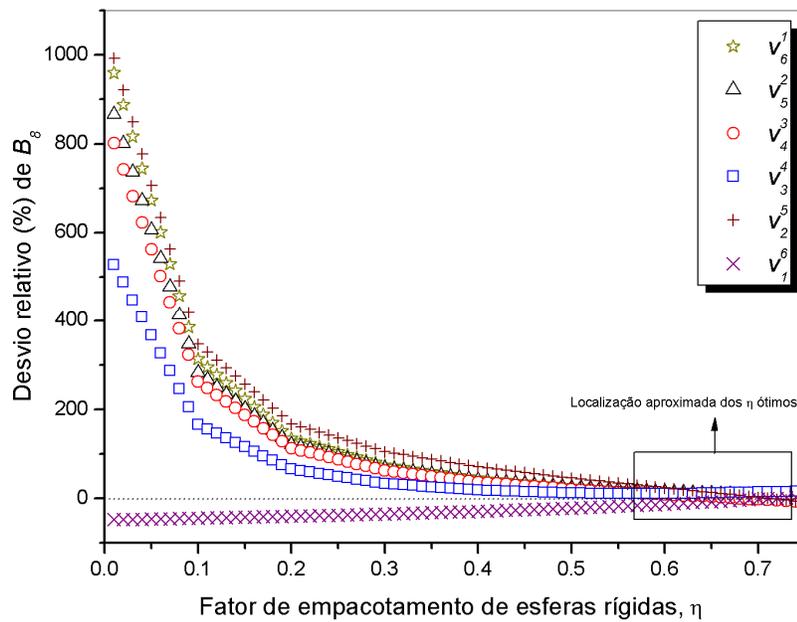


Figura 3.4 Desvios relativos referentes à estimativa de B_8 , usando as possíveis representações v_k^n .

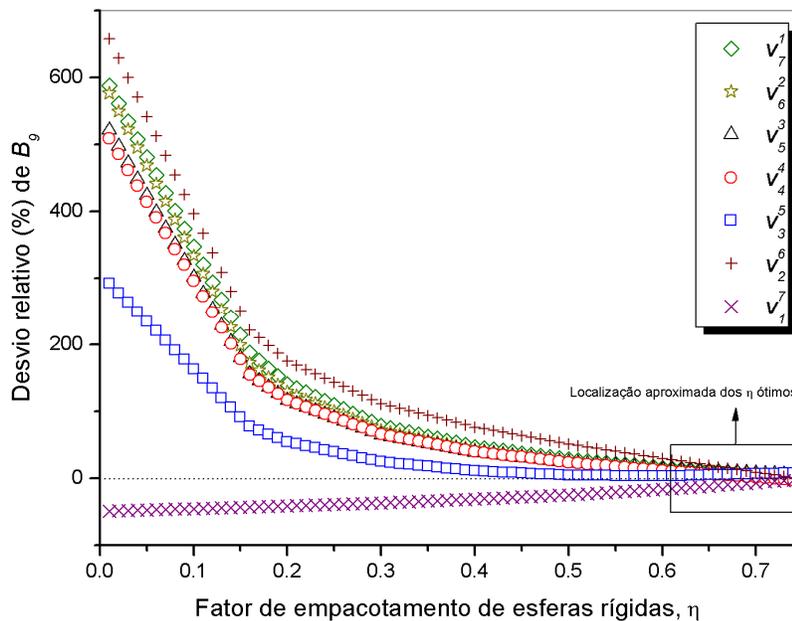


Figura 3.5 Desvios relativos referentes à estimativa de B_9 , usando as possíveis representações v_k^n .

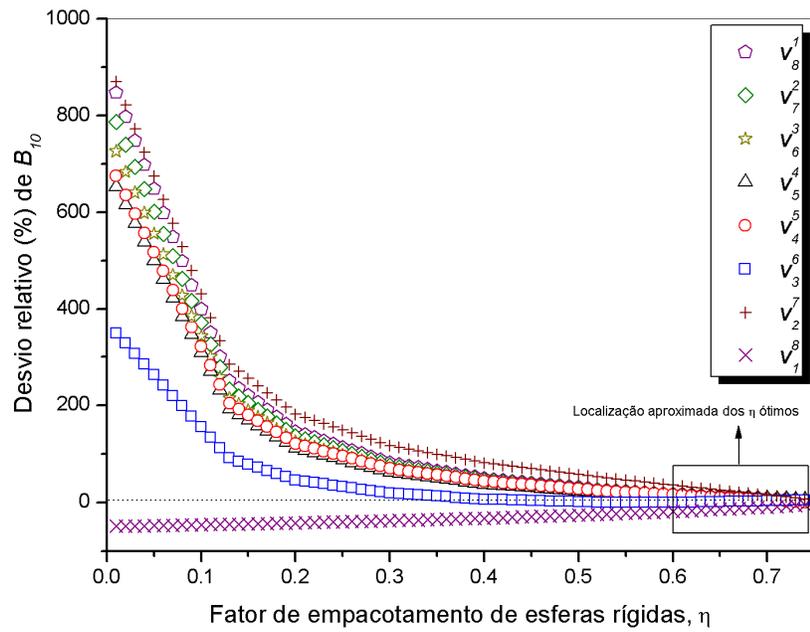


Figura 3.6 Desvios relativos referentes à estimativa de B_{10} , usando as possíveis representações v_k^n .

APÊNDICE D - Análise estatística das representações

Os desvios relativos das estimativas, em comparação aos coeficientes apresentados na Ref. (25), foram analisados via ANOVA (***Analysis of Variance***), com a designação do critério de considerar como hipótese nula, H_0 , que os diferentes tipos de representação não influenciem as estimativas dos coeficientes viriais e , como hipótese alternativa, H_1 , que as representações influenciem as estimativas. No caso dos grupos de variâncias não serem estatisticamente iguais, foi usado o teste de *Brown-Forsythe* para a análise da homogeneidade das variâncias, baseada na mediana de cada representação.

A escolha deste critério deve-se ao fato de serem comparadas somente as variações entre os tratamentos (representações de Levin), cujo resultado é traduzido no valor do *F-Teste* complementado com um exame, *a priori* (como *Bonferroni*) ou *a posteriori* (*Tukey* ou *teste t de Student*), das diferenças entre as médias amostrais. Nesse trabalho usamos o exame *a posteriori* de *Tukey*, com nível de decisão (α) de 0,05, onde consideramos os fatores de empacotamento, η , como pontos amostrais.

D. 1 - Representações t_k^n

Quando se visualiza os desempenhos das representações t_k^n , através de um “*Box Plot*”, percebe-se que as representações t_3^n , para todos os coeficientes estimados, sempre apresentam diferenças entre os valores máximos e mínimos dos intervalos de percentil maiores que as demais representações. Isso indica que os desvios de seus valores estimados variam bastante entre um fator de empacotamento e outro, logo tais representações apresentam forte dependência em relação ao fator de empacotamento (Fig. D.1.1 a D.1.6). Por exemplo, na estimativa de B_5 , a representação t_3^2 possui diferença entre os valores máximos e mínimos do intervalo de percentil muito maior que a representação t_4^1 (Fig.D.1.1). Além disso percebe-se que, nas estimativas feitas pelas representações t_k^n , à medida que são usados valores de k maiores e, conseqüentemente, menores valores de n , a dependência em relação ao fator de empacotamento diminui (Fig. D.1.1 a D.1.6).

Analisando as representações usadas na estimativa de B_5 , tanto o resultado da ANOVA ($F = 246, 83041$), quando do teste da homogeneidade de variância de *Brown-Forsythe* ($F = 160, 07898$) mostraram que existe diferença significativa entre as duas representações, no que se refere à dependência dos desvios relativos das estimativas, em relação ao fator de empacotamento. Comparando as representações entre si foi constatado pelo teste de *Tukey* que a representação t_3^2 exibe diferença significativa em relação a t_4^1 ($p_{Tukey} = 1.10^{-6}$). Para o B_6 também foi constatado diferença significativa entre as três representações tanto pela ANOVA ($F = 681, 90342$) quanto pelo teste *Brown-Forsythe* ($F = 178, 47997$). No teste de *Tukey* novamente as três representações exibiram diferenças significativas entre si, com valor de $p_{Tukey} = 0$ na comparação entre a representação t_3^3 e as demais, sendo $p_{Tukey} = 1,71.10^{-4}$ na comparação entre t_4^2 e t_5^1 .

No caso de B_7 também existe diferença significativa entre as representações, conforme apresenta o teste da ANOVA ($F = 684, 9758$) e o de *Brown-Forsythe* ($F = 171, 61613$). Na comparação entre as representações entre si, houve diferença significativa entre t_3^4 e as demais ($p_{Tukey} = 0$), t_4^3 e as demais ($p_{Tukey} = 0$), mas, entre t_6^1 e t_5^2 , obteve-se $p_{Tukey} = 0,02373$. Para o B_8 também foi observado diferença significativa entre as representações, tanto pela ANOVA ($F = 709, 6613$) quanto pelo teste de *Brown-Forsythe* ($F = 182, 4148$). Comparando as representações entre si, o teste de *Tukey* apresentou diferença significativa entre t_3^5 e as demais representações ($p_{Tukey} = 0$), entre t_4^4 e as demais ($p_{Tukey} = 0$) e, também, entre t_5^3 e t_6^2 ($p_{Tukey} = 3,5955.10^{-5}$) e entre t_5^3 e t_7^1 ($p_{Tukey} = 3,61872.10^{-9}$). Todavia, não foi observada diferença significativa entre as representações t_6^2 e t_7^1 ($p_{Tukey} = 0.056517$).

Em B_9 novamente foi constatado diferença significativa entre as representações, tanto pela ANOVA ($F = 709, 2596$) quanto pelo teste de *Brown-Forsythe* ($F = 183, 75433$). Comparando as representações entre si, houve diferença significativa entre t_3^6 e as demais representações ($p_{Tukey} = 0$) e entre t_4^5 e as demais ($p_{Tukey} = 0$). Também houve diferença significativa entre t_5^4 e t_6^3 ($p_{Tukey} = 9,9057.10^{-9}$), t_5^4 e

t_7^2 ($p_{Tukey} = 6,3998.10^{-9}$) e entre t_5^4 e t_8^1 ($p_{Tukey} = 3,7547.10^{-9}$). Não houve diferença significativa entre as representações t_6^3 e t_7^2 ($p_{Tukey} = 0,97361$), t_6^3 e t_8^2 ($p_{Tukey} = 0,24393$) e entre t_7^2 e t_8^1 ($p_{Tukey} = 0,70934$).

Para B_{10} também foi observado diferença significativa entre as representações na ANOVA ($F = 715, 743$) e no teste de *Brown-Forsythe* ($F = 183, 75433$). Na comparação entre as representações entre si, houve diferença significativa entre t_3^7 as demais ($p_{Tukey} = 0$), t_4^6 e as demais ($p_{Tukey} = 0$) e entre t_5^5 e as demais ($p_{Tukey} = 0$). No entanto, não houve diferença significativa entre as representações t_6^4 e t_7^3 ($p_{Tukey} = 1$), t_6^4 e t_8^2 ($p_{Tukey} = 0.82184$), t_6^4 e t_9^1 ($p_{Tukey} = 0.1635$), t_7^3 e t_8^2 ($p_{Tukey} = 0.87567$), t_7^3 e t_9^1 ($p_{Tukey} = 0.21004$) e entre t_8^2 e t_9^2 ($p_{Tukey} = 0.91805$).

Tanto pela ANOVA quanto pelo teste de *Brown-Forsythe* pode-se perceber, pelos altos valores de F , que em todas as estimativas dos coeficientes viriais existe diferença significativa entre as representações t_k^n . No entanto, quando se compara as representações entre si, através do exame a *posteriori* de Tukey, em geral não é observada diferença significativa entre as representações com $k > 5$, confirmando a afirmação anteriormente efetuada, baseada apenas em “Box Plot”.

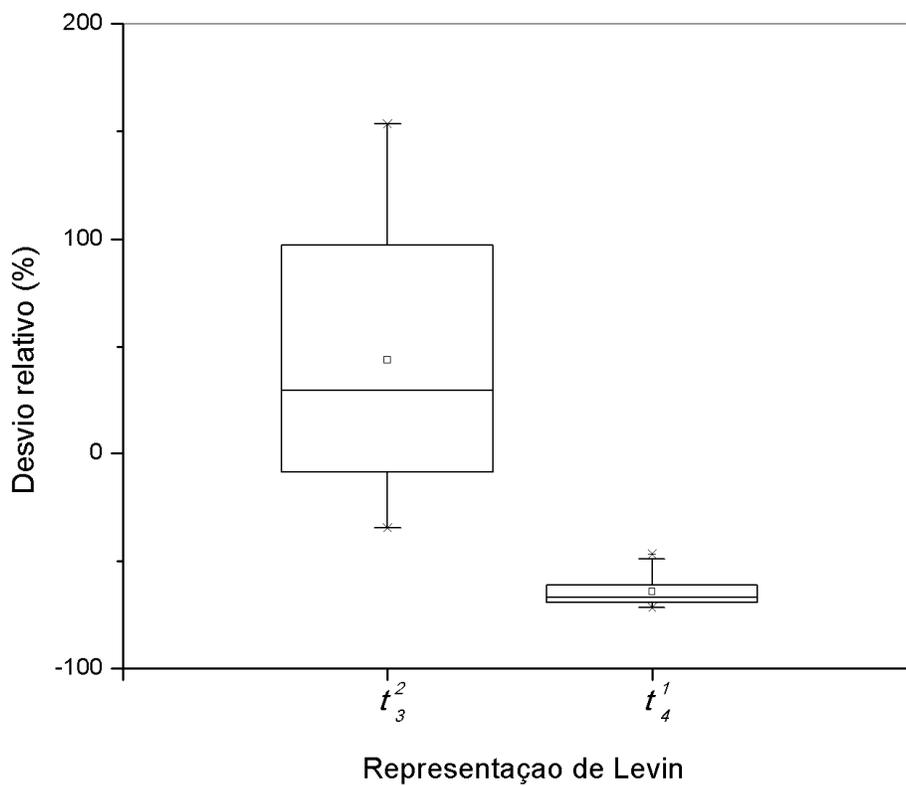


Figura D.1.1 Comparação estatística entre as representações t_k^n usadas na estimativa de B_5 .

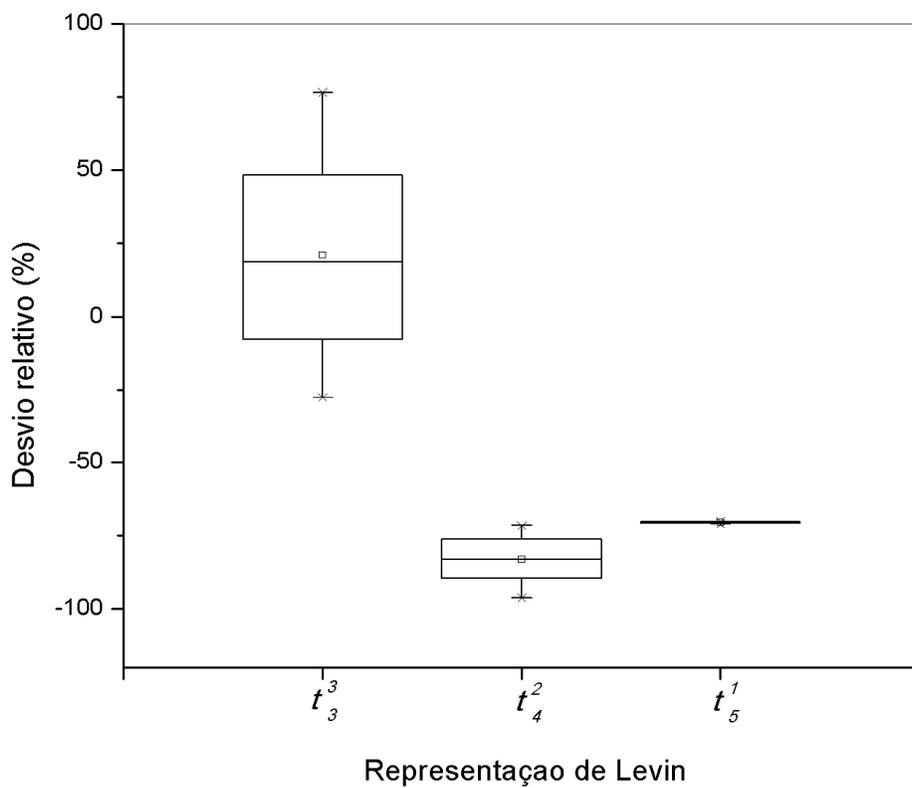


Figura D.1.2 Comparação estatística entre as representações t_k^n usadas na estimativa de B_6 .

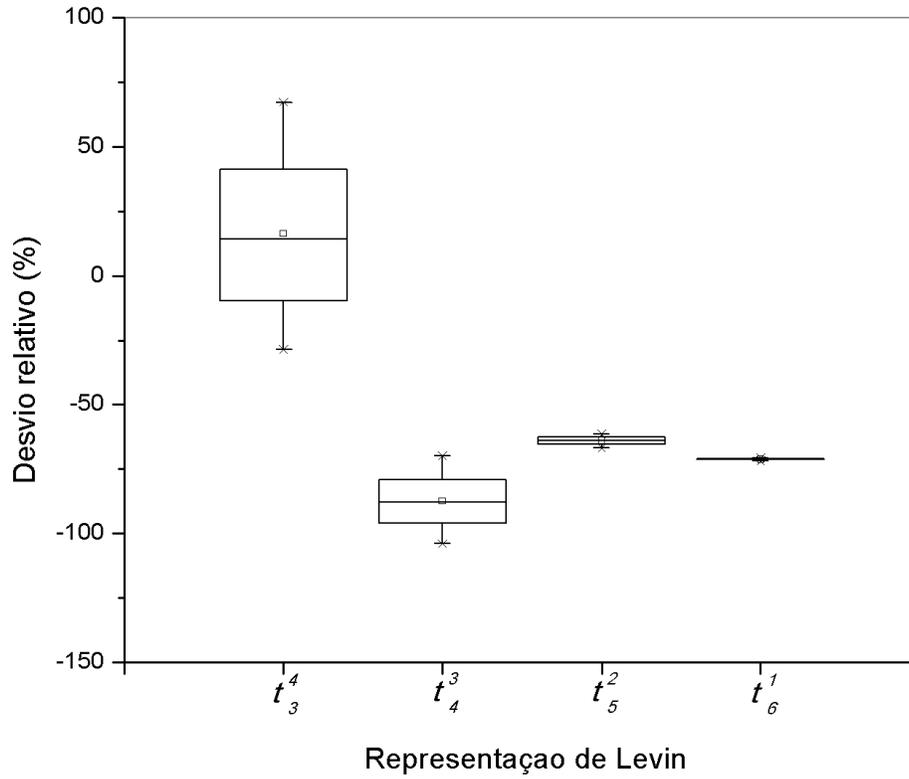


Figura D.1.3 Comparação estatística entre as representações t_k^n usadas na estimativa de B_7 .

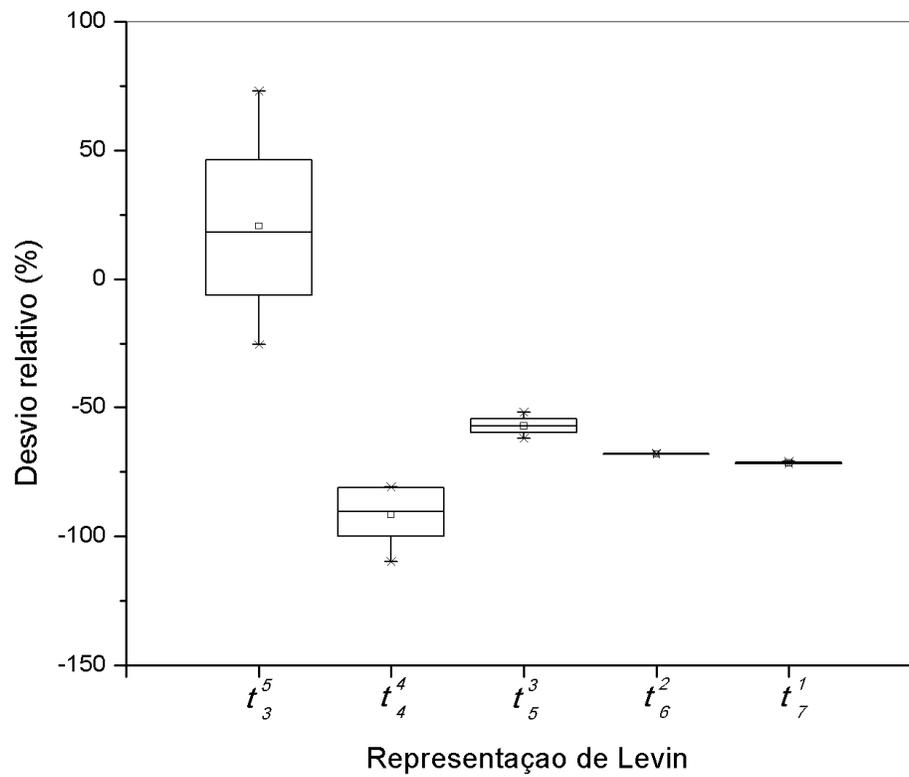


Figura D.1.4 Comparação estatística entre as representações t_k^n usadas na estimativa de B_8 .

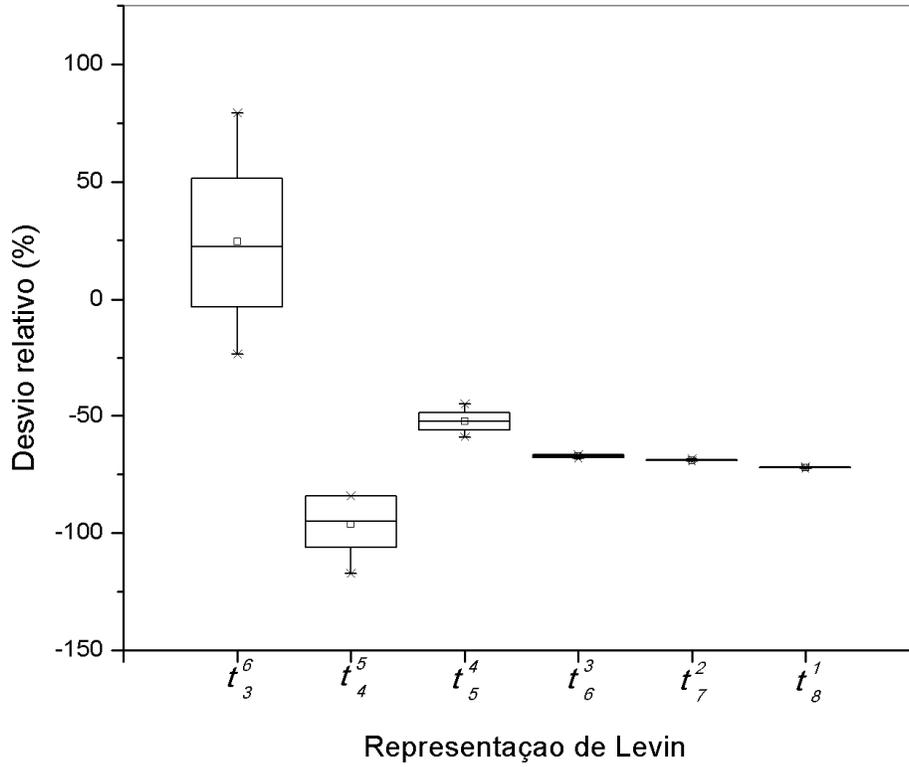


Figura D.1.5 Comparação estatística entre as representações t_k^n usadas na estimativa de B_9 .

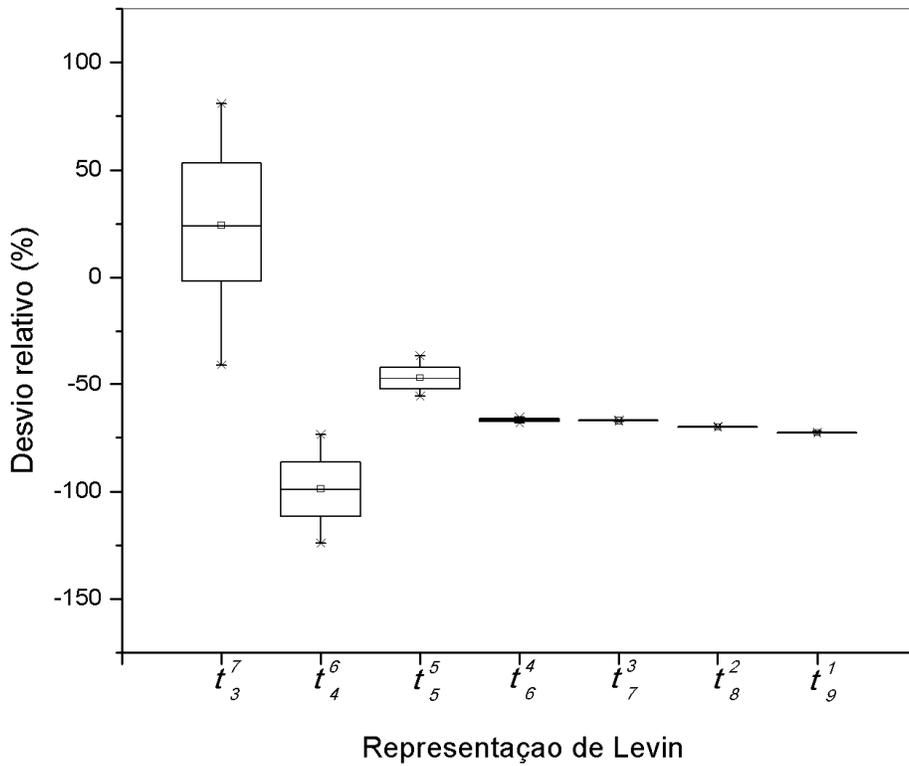


Figura D.1.6 Comparação estatística entre as representações t_k^n usadas na estimativa de B_{10} .

D. 2 - Representações u_k^n

Semelhantemente ao observado para as representações t_3^n , as representações u_3^n também sempre apresentam diferenças entre os valores máximos e mínimos dos intervalos de percentil maiores que as demais representações (Fig. D.2.1 a D.2.6). Isso indica que os desvios de seus valores estimados variam bastante entre um fator de empacotamento e outro, logo tais representações também apresentam forte dependência em relação ao fator de empacotamento.

Na análise das representações usadas na estimativa de B_5 , tanto o resultado da ANOVA ($F = 256, 4857$), quanto o teste da homogeneidade de variância de *Brown-Forsythe* ($F = 72, 18071$) mostram que existe diferença significativa entre as duas representações. Comparando as representações pelo teste de *Tukey* foi constatado que a representação u_3^2 exibe diferença significativa em relação à u_4^1 ($p_{Tukey} = 4,36229 \cdot 10^{-8}$). Para o B_6 também foi constatado diferença significativa entre as três representações tanto pela ANOVA ($F = 111, 89388$) quanto pelo teste *Brown-Forsythe* ($F = 44, 15088$). No teste de *Tukey* novamente as três representações exibiram diferenças significativas entre si, com valor de $p_{Tukey} = 0$ na comparação entre a representação u_3^3 e as demais. Não houve diferença significativa entre as representações u_4^2 e u_5^1 ($p_{Tukey} = 0,05643$).

No caso de B_7 também existe diferença significativa entre as representações conforme apresentado pelo teste da ANOVA ($F = 114, 728$) e pelo teste de *Brown-Forsythe* ($F = 37, 68213$). Na comparação entre as representações entre si, houve diferença significativa entre u_3^4 e as demais representações ($p_{Tukey} = 0$), entre u_4^3 e u_5^2 ($p_{Tukey} = 2,491 \cdot 10^{-5}$) e, também, entre u_4^3 e u_6^1 ($p_{Tukey} = 0,00603$). Mas não houve diferença significativa entre as representações u_6^1 e u_5^2 ($p_{Tukey} = 0,50451$). Para o B_8 também foi observado diferença significativa entre as representações, tanto pela ANOVA ($F = 156, 26326$) quanto pelo teste de *Brown-Forsythe* ($F = 47, 32263$). Comparando as representações entre si, o teste de *Tukey* apresentou diferença significativa entre u_3^5 e as demais representações ($p_{Tukey} = 0$), entre u_4^4 e u_5^3 ($p_{Tukey} = 0$), u_4^4 e u_6^2 ($p_{Tukey} = 1,9158 \cdot 10^{-5}$), u_4^4 e u_7^1 ($p_{Tukey} = 3,5955 \cdot 10^{-5}$), u_5^3 e u_6^2 ($p_{Tukey} = 0,02774$) e entre u_5^3 e

u_7^1 ($p_{Tukey} = 0,01557$). Todavia, não foi observada diferença significativa entre u_6^2 e u_7^1 ($p_{Tukey} = 0,99971$).

Em B_9 novamente foi constatado diferença significativa entre as representações tanto pela ANOVA ($F = 10, 81903$) quanto pelo teste de *Brown-Forsythe* ($F = 4, 5544$). Comparando as representações entre si, houve diferença significativa entre u_3^6 e as demais representações ($p_{Tukey} < 1.10^{-4}$). No entanto, não houve diferença significativa entre u_4^5 e u_5^4 ($p_{Tukey} = 0,58189$), u_4^5 e u_6^3 ($p_{Tukey} = 0,93899$), u_4^5 e u_7^2 ($p_{Tukey} = 0,9266$), u_4^5 e u_8^1 ($p_{Tukey} = 0,94568$), u_5^4 e u_6^3 ($p_{Tukey} = 0,98223$), u_5^4 e u_7^2 ($p_{Tukey} = 0,98669$), u_5^4 e u_8^1 ($p_{Tukey} = 0,9791$), u_6^3 e u_7^2 ($p_{Tukey} = 1$), u_6^3 e u_8^1 ($p_{Tukey} = 1$) e entre u_7^2 e u_8^1 ($p_{Tukey} = 1$).

Para o B_{10} , assim como para os coeficientes antecessores, também foi observado diferença significativa entre as representações na ANOVA ($F = 163, 90869$) e no teste de *Brown-Forsythe* ($F = 56, 50265$). Na comparação entre as representações entre si, houve diferença significativa entre u_3^7 e as demais representações ($p_{Tukey} = 0$), u_4^6 e as demais ($p_{Tukey} < 1.10^{-5}$) e para u_5^5 e as demais ($p_{Tukey} < 1.10^{-5}$). No entanto, não houve diferença significativa entre as representações u_6^4 e u_7^3 ($p_{Tukey} = 0,92929$), u_6^4 e u_8^2 ($p_{Tukey} = 0,9994$), u_6^4 e u_9^1 ($p_{Tukey} = 1$), u_7^3 e u_8^2 ($p_{Tukey} = 0,98531$), u_7^3 e u_9^1 ($p_{Tukey} = 0,94609$) e entre u_8^2 e u_9^1 ($p_{Tukey} = 0,9999$).

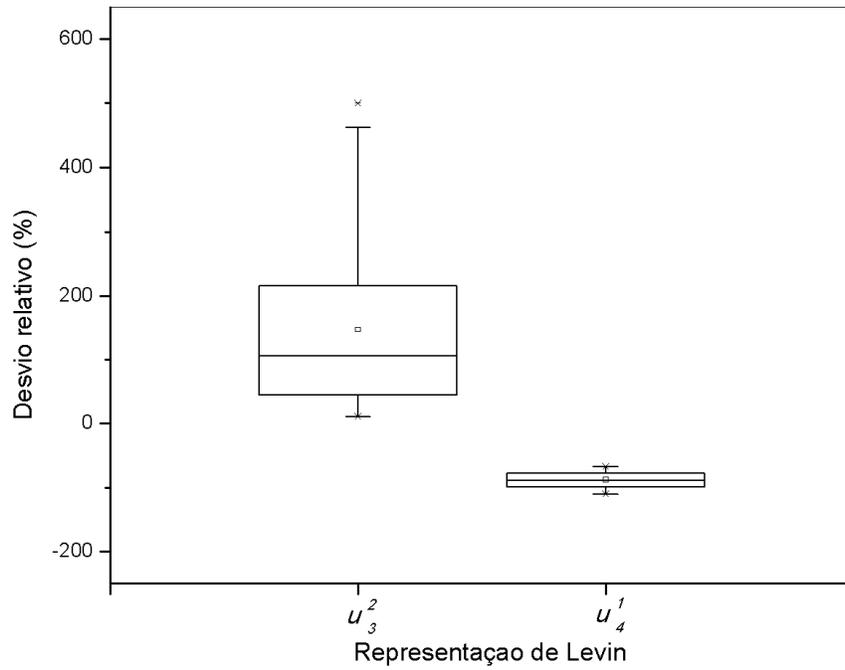


Figura D.2.1 Comparação estatística entre as representações u_k^n usadas na estimativa de B_5 .

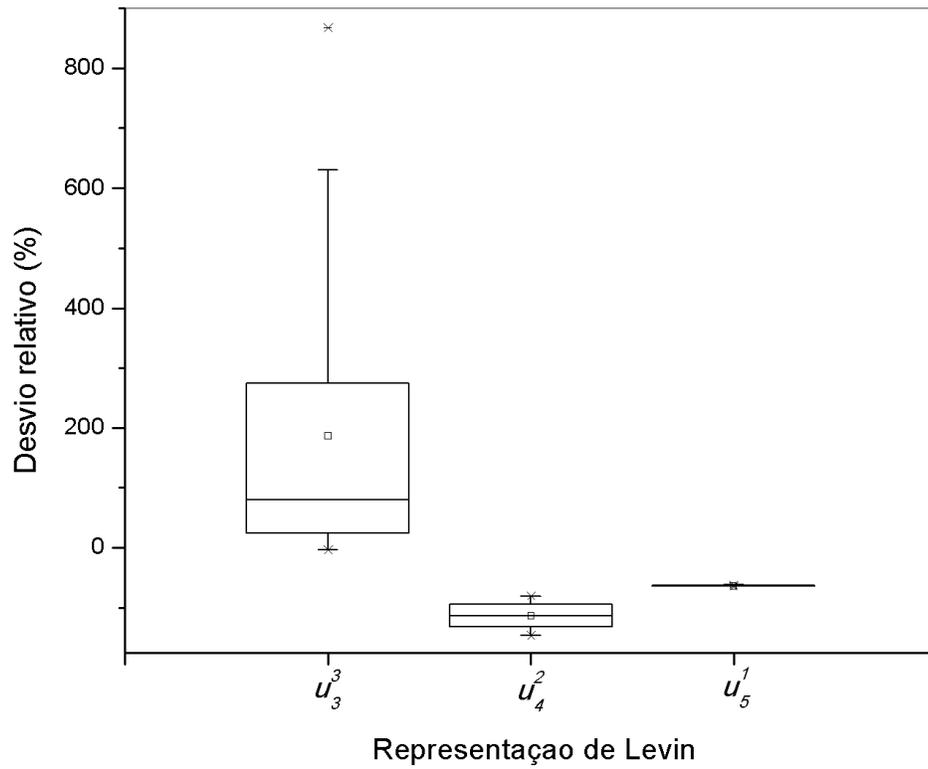


Figura D.2.2 Comparação estatística entre as representações u_k^n usadas na estimativa de B_6 .

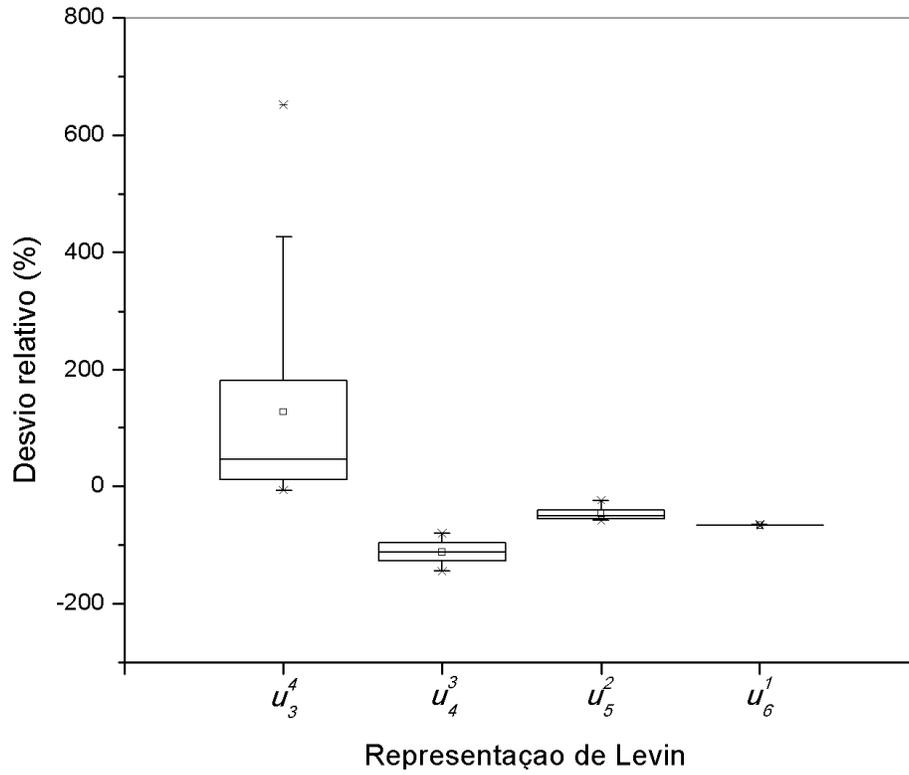


Figura D.2.3 Comparação estatística entre as representações u_k^n usadas na estimativa de B_7 .

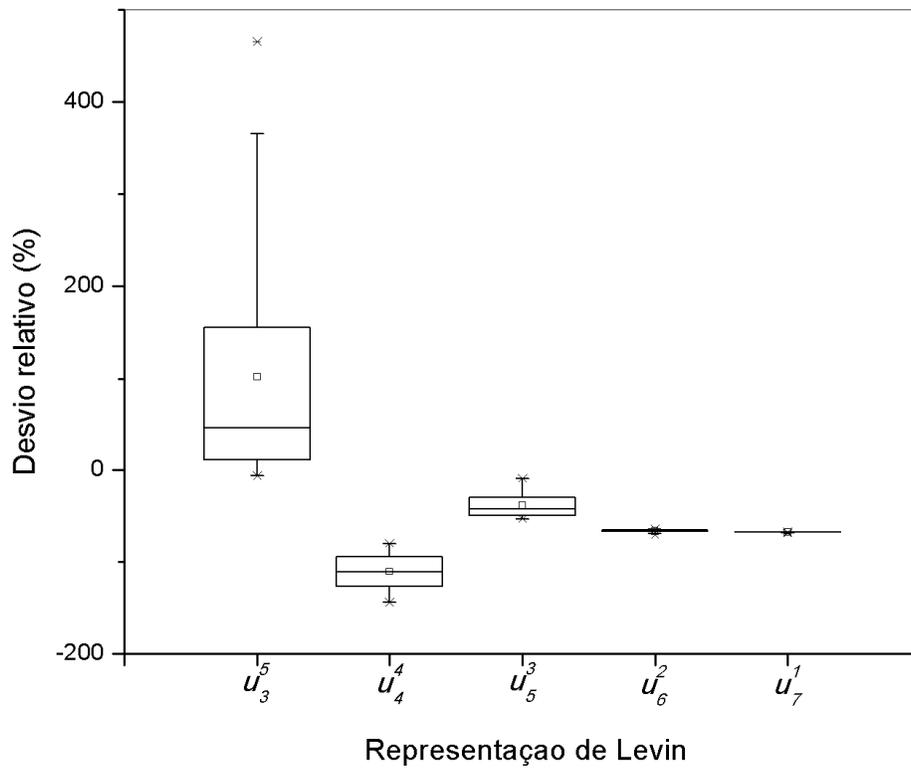


Figura D.2.4 Comparação estatística entre as representações u_k^n usadas na estimativa de B_8 .

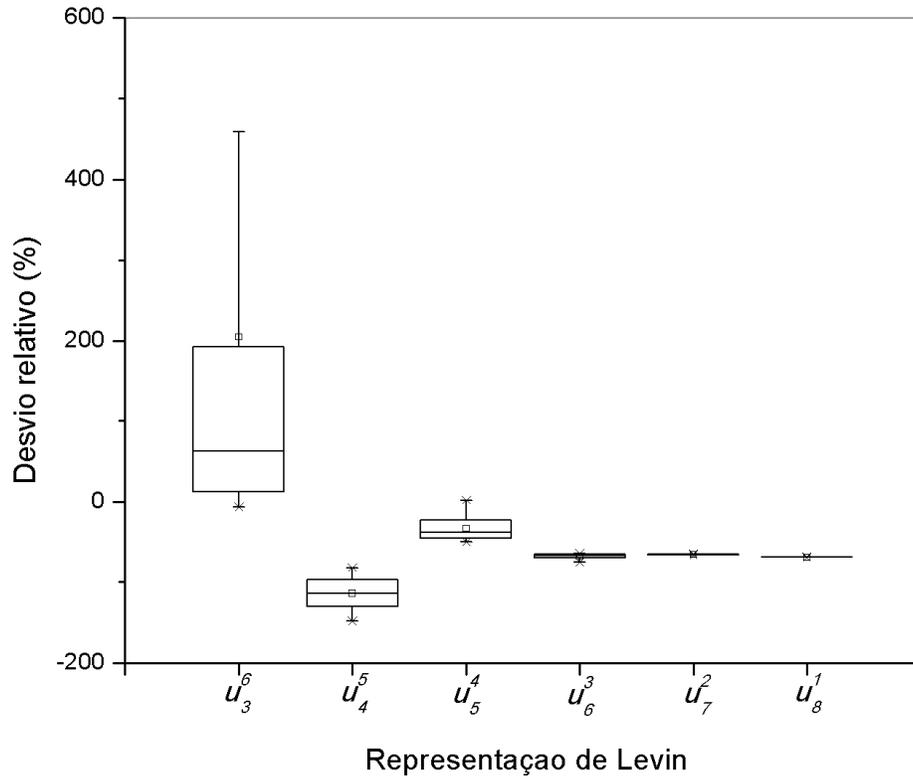


Figura D.2.5 Comparação estatística entre as representações u_k^n usadas na estimativa de B_9 .

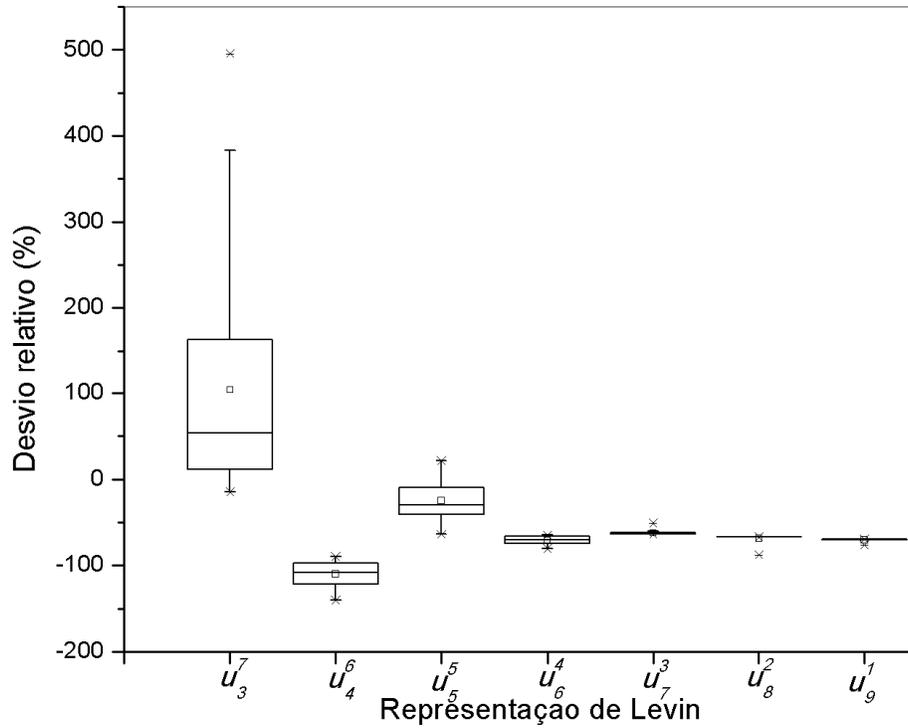


Figura D.2.6 Comparação estatística entre as representações u_k^n usadas na estimativa de B_{10} .

D. 3 - Representações v_k^n

Como a transformação v não apresentou nenhum padrão nas estimativas, foram apenas efetuados os "Box Plot" correspondentes a estas representações.

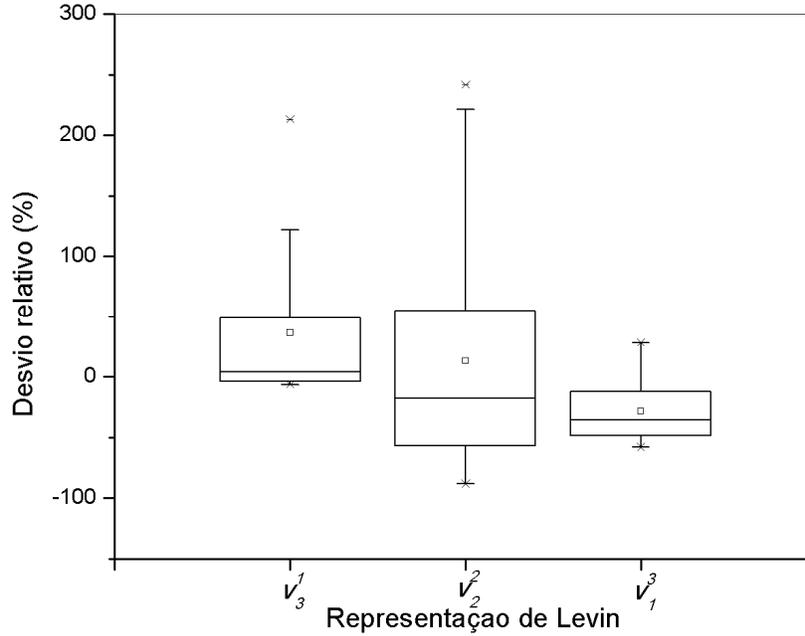


Figura D.3.1 Comparação estatística entre as representações v_k^n usadas na estimativa de B_5 .

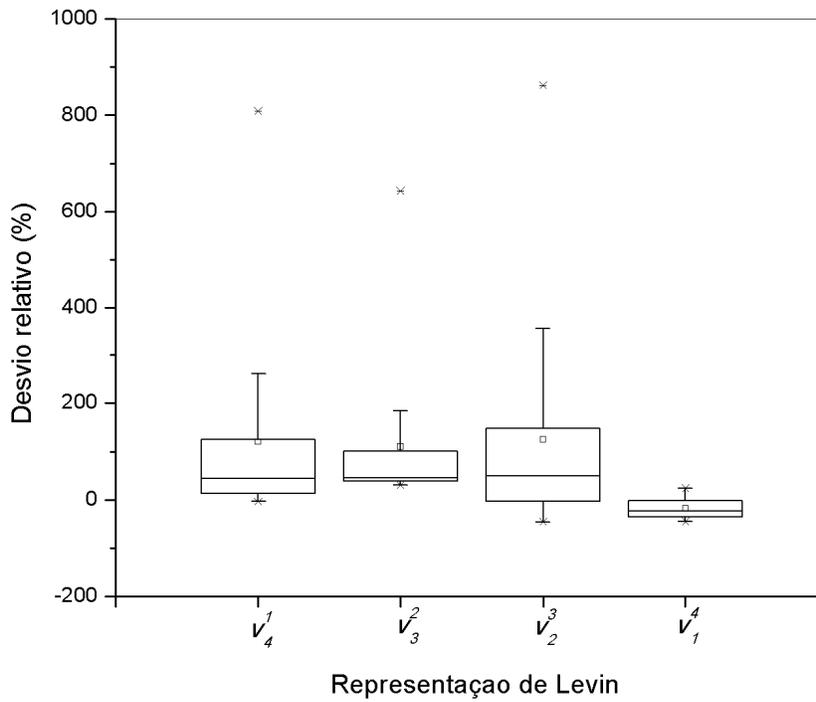


Figura D.3.2 Comparação estatística entre as representações v_k^n usadas na estimativa de B_6 .

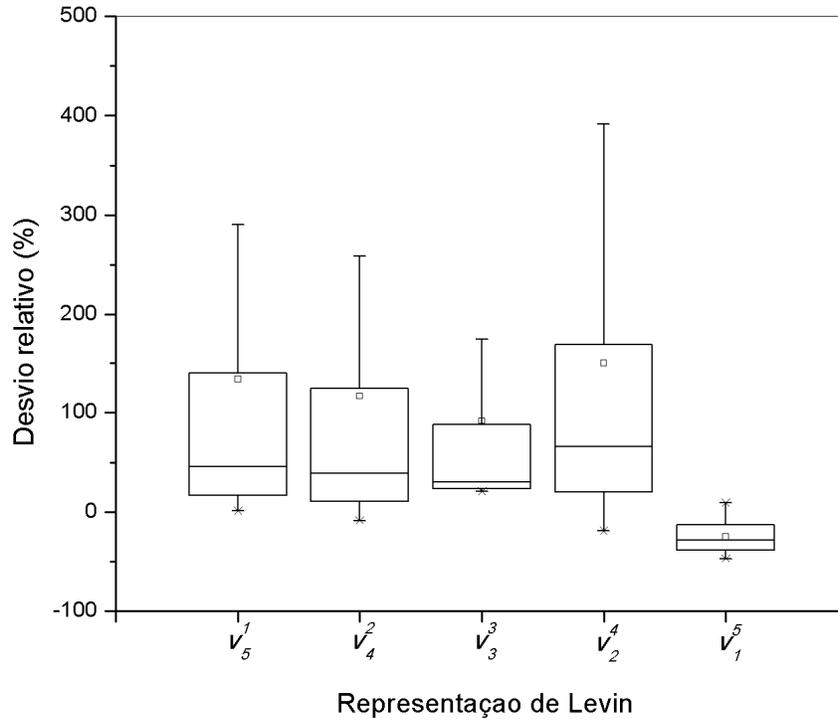


Figura D.3.2 Comparação estatística entre as representações v_k^n usadas na estimativa de B_7 .

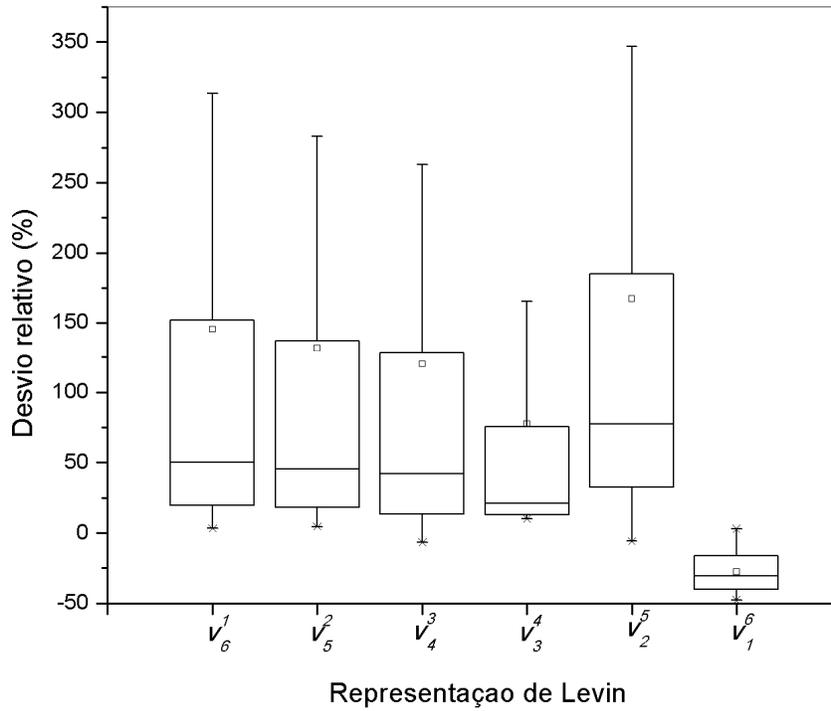


Figura D.3.4 Comparação estatística entre as representações v_k^n usadas na estimativa de B_8 .

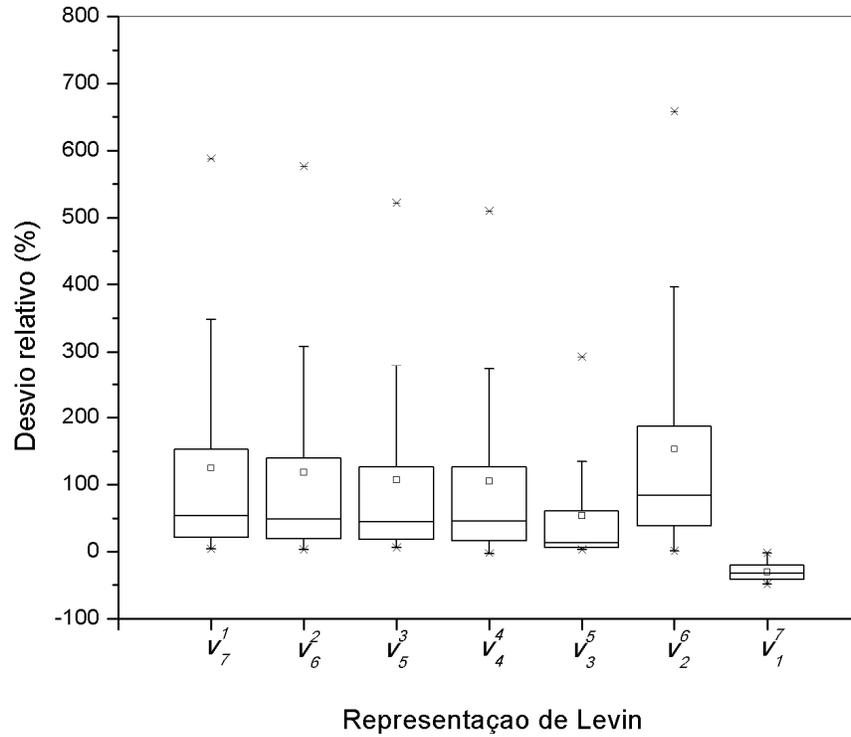


Figura D.3.5 Comparação estatística entre as representações v_k^n usadas na estimativa de B_9 .

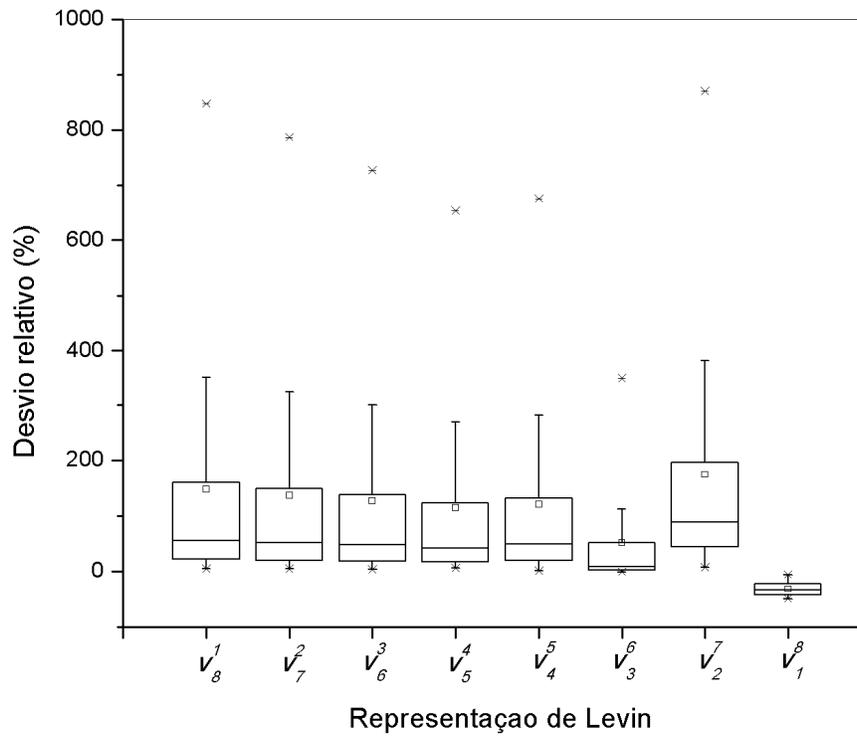


Figura D.3.6 Comparação estatística entre as representações v_k^n usadas na estimativa de B_{10} .