

Comparação entre os comportamentos de equações de estado em regiões próximas à transição vítrea.

Emerson Parazzi Lyra (IC), Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi (PQ).

Resumo

Utilizando uma análise pautada em considerações físicas justificáveis, este trabalho traz evidências de equações de estado, dentro de um conjunto estudado de largo uso em Engenharia, que poderiam ter maior representatividade para regiões não estáveis próximas à transição vítrea, em caso de extrapolação.

Palavras Chave: coeficientes viriais, transição vítrea, equações de estado.

Introdução

Equações empíricas podem conseguir ajustes melhores aos dados experimentais, sendo por isto, frequentemente, mais úteis para a Engenharia. Porém, nem sempre é fácil interpretar fisicamente estas últimas. Além disso, equações de estado (EOS) podem ser muito apropriadas em determinadas faixas de valores de suas variáveis, mas insatisfatórias em outras faixas. Por isto, equações experimentalmente mais precisas em regiões onde há estabilidade podem não ser as melhores em regiões onde tal estabilidade não ocorra.

O objetivo deste trabalho é comparar o comportamento extrapolado de algumas EOS para argônio, metano e água em regiões próximas à transição vítrea, procurando identificar o comportamento mais adequado, de acordo com algumas considerações físicas [1].

Resultados e Discussão

Para o estudo, obtiveram-se parâmetros de algumas EOS, relativos aos termos de atração e repulsão (co-volume), a e b respectivamente, por meio de regressão não linear no *software Mathematica 8.0* (Copyright 1988-2011 Wolfram Research, Inc.). No primeiro momento consideraram-se somente dados experimentais do estado gasoso (situação 1) nas regressões e em um segundo momento foram adicionados ao conjunto os dados do estado líquido (situação 2), todos provenientes do NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Os resultados mais relevantes dizem respeito à adequação da equação Carnahan - Starling - Van der Waals (CSVDW) ao argônio. Na tabela 1 pode se encontrar a variação percentual dos parâmetros originais, dependentes de propriedades críticas, frente aos parâmetros obtidos por regressão não linear em termos do incremento no valor original, utilizando-se como dados experimentais as isóbaras de 0,25; 1 e 4 MPa.

Tabela 1. Variação dos parâmetros a e b da equação CSVDW para o argônio.

parâmetro	situação 1	situação 2
a	1,84%	35,80%
b	0,51%	10,68%

De um modo geral, para a situação 2 a melhor representatividade de dados experimentais foi obtida pela equação CSVDW. Além disso, tal equação, e somente para o argônio, foi a única em que o desvio entre o volume calculado e o volume experimental diminuiu com a redução da temperatura para as 3 isóbaras estudadas. Vale salientar, também, que o incremento da pressão não aumentou significativamente os desvios.

Conclusões

Como a equação CSVDW tem sua teoria embasada no modelo de esferas rígidas, era esperada a adequação para o argônio, por sua geometria molecular. Desta forma, aproximando o estado vítreo para temperaturas baixas com o aumento de pressão, se o volume experimental continuar com a tendência de decrescer em valor com a redução de temperatura, a equação de CSVDW poderia ser uma boa opção inicial na necessidade de uma extrapolação de dados experimentais. Resultados razoáveis desta mesma EOS foram obtidos para metano (geometria tetraédrica que pode ser inscrita numa esfera), porém não para a água (geometria angular planar e de alta polaridade).

Agradecimentos

Ao PIBIC/CNPq pelo incentivo.

¹ Debenedetti, P. G. (1996) *Metastable Liquids*. Princeton: Princeton.