



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

NATÁLIA ESPERANÇA LISBOA

**CALOR ESPECÍFICO A VOLUME CONSTANTE DE FLUIDOS CONFINADOS:
EFEITO DO TAMANHO DO PORO**

Campinas, SP

2021

NATÁLIA ESPERANÇA LISBOA

**CALOR ESPECÍFICO A VOLUME CONSTANTE DE FLUIDOS CONFINADOS:
EFEITO DO TAMANHO DO PORO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco

Este trabalho corresponde à Versão Final da Dissertação defendida pela aluna Natália Esperança Lisboa, e orientada pelo Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco.

Campinas, SP

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

L681c Lisboa, Natália Esperança, 1994-
Calor específico a volume constante de fluidos confinados : efeito do tamanho do poro / Natália Esperança Lisboa. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Luís Fernando Mercier Franco.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Calor específico. 2. Mecânica estatística. 3. Método de Monte Carlo. I. Franco, Luís Fernando Mercier, 1988-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Isochoric heat capacity of confined fluids : the effect of pore width

Palavras-chave em inglês:

Heat capacity

Statistical mechanics

Monte Carlo method

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Luís Fernando Mercier Franco [Orientador]

Pedro de Alcântara Pessoa Filho

Perci Odilon Bonetti Homrich

Data de defesa: 14-07-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-7762-5936>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0979520699002624>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado da aluna NATÁLIA ESPERANÇA LISBOA
– RA 261179 e aprovada em 14 de julho de 2021 pela comissão examinadora da defesa
constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco
Presidente e Orientador
FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Dr. Perci Odilon Bonetti Homrich
Escola Politécnica da USP/São Paulo
Videoconferência

Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Escola Politécnica da USP/São Paulo
Videoconferência

A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema
de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus pela bênção da vida e da saúde, por me capacitar e permitir conquistar essa vitória. À minha família, pai Gentil Neto, mãe Leida Mara, mano Gabriel Lisboa e esposo Romão Junior, saibam que é uma honra poder orgulhá-los com esse trabalho. Nossa família é uma das maiores bênçãos de Deus para mim. Obrigada por todo incentivo, apoio e sustento durante o processo. Amo vocês e quem eu sou graças a vocês.

Prof. Dr, Luís Fernando Mercier Franco, obrigada por não desistir de mim. Foi uma jornada turbulenta, dei dor de cabeça, eu sei, mas você foi excepcional, sempre paciente, transmitindo confiança, ânimo, incentivando e driblando junto os desafios. Agradeço a oportunidade, o aprendizado, o tempo e atenção dedicados a mim e o professor e amigo que foi nesse período. Não tem preço o conhecimento que adquiri com você.

Agradeço à UNICAMP, especialmente à Faculdade de Engenharia Química, que me cedeu espaço e condições de realizar este trabalho, assim como o apoio financeiro do Fundo de Apoio ao Ensino, Pesquisa e Extensão (FAEPEX/Unicamp), nº 2200/19. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – Processo 2018/02713-8 pelo financiamento do projeto de pesquisa, tornando possível a produção desta tese.

Agradeço ao grupo do LESC que me deu suporte e me acolheu nessa jornada desafiadora, todos de certa forma contribuíram para esse trabalho, seja com conhecimento computacional, termodinâmico, organizacional ou com companhia e amizade.

E a todos os familiares e amigos que me apoiaram e torceram para a conclusão desse trabalho e minha formação profissional, em especial às amigas adquiridas para a vida, Giovana, Tássia, Mariana e Daniela. Vocês foram muito importantes e especiais para mim nessa jornada e são presentes que ganhei e guardarei com carinho sempre. Obrigada.

“Tudo o que fizerem, façam de todo o coração, como para o Senhor, e não para os homens, sabendo que receberão do Senhor a recompensa da herança. É a Cristo, o Senhor, que vocês estão servindo.”

(Colossenses 3:23-24)

RESUMO

Fluidos confinados estão presentes em várias aplicações de interesse industrial e tecnológico. De reservatórios não convencionais de óleo e gás, passando por dispositivos como baterias lítio-ar, processos de adsorção, catálise heterogênea até sistemas biológicos, encontram-se fluidos confinados em escala nanométrica. Quando a distância entre as paredes do poro dista de poucos nanômetros, as interações entre as partículas do fluido e dos átomos que compõem o material confinante não podem ser desprezadas. Os efeitos de confinamento alteram de modo significativo tanto propriedades termodinâmicas quanto propriedades de transporte do fluido confinado. Embora haja na literatura corrente muitas abordagens propostas para a modelagem de fluidos confinados, muito pouco se sabe sobre o efeito do confinamento em propriedades derivadas como calor específico a volume constante, calor específico a pressão constante, compressibilidade isotérmica, coeficiente de expansão térmica, coeficiente de Joule-Thomson e velocidade do som. Nesta dissertação, propõe-se um estudo sistemático do efeito do tamanho de poro sobre o calor específico a volume constante de fluidos hipotéticos confinados em paredes planas de grafite através de simulações de Monte Carlo. Os fluidos hipotéticos estudados foram o gás ideal confinado e fluidos de esferas duras. Dois resultados principais foram obtidos. Em primeiro lugar, o calor específico residual a volume constante de um fluido confinado varia de forma não monotônica com a largura do poro, e depende fortemente de como o fluido está distribuído dentro do poro. Em segundo lugar, um fluido de esferas duras confinado com diâmetro independente da temperatura tem calor específico residual a volume constante diferente do de um gás ideal confinado nas mesmas condições. Isto mostra como o efeito do confinamento altera o comportamento termodinâmico do fluido em relação ao estado não confinado. Para um fluido de esferas duras não confinado com diâmetro independente da temperatura, a energia livre de Helmholtz residual é função linear da temperatura, e, portanto, não contribui para o valor do calor específico a volume constante. Assim, esta dissertação contribui com dois importantes resultados sobre a termodinâmica de fluidos confinados, que ainda resta bastante inexplorada. Qualquer esforço dedicado a entender melhor sistemas confinados terá um impacto bastante positivo sobre tecnologias nas quais fluidos estão confinados em escala nanométrica.

Palavras-chave: fluidos confinados; calor específico a volume constante; simulação de Monte Carlo

ABSTRACT

Confined fluids can be found in several applications of technological and industrial interest. From non-conventional oil and gas reservoirs, passing by devices such as lithium-air batteries, adsorption processes, heterogeneous catalysis to biological systems, one can find confined fluids at the nanometric scale. When the distance between the pore walls is only a few nanometers, the interactions between the fluid particles and the atoms that constitute the confining material cannot be neglected. The confinement effects significantly alter both thermodynamic and transport properties of confined fluids. Although in the current literature many approaches to model confined fluids have been proposed, very little is known on the confinement effect on derivative properties, such as isochoric heat capacity, isobaric heat capacity, isothermal compressibility, thermal expansion coefficient, Joule-Thomson coefficient, and the speed of sound. In this dissertation, a systematic study on the pore size effect on the isochoric heat capacity of hypothetical fluids confined by planar graphite walls is offered applying Monte Carlo simulations. The studied hypothetical fluids are the confined ideal gas and hard-sphere fluids. Two main results were obtained. In first place, the residual molar isochoric heat capacity varies nonmonotonically with the pore width, and strongly depends on how the fluid is distributed within the pore. In second place, a confined hard-sphere fluid with a temperature-independent diameter exhibits the same molar isochoric heat capacity of a confined ideal gas at the same conditions. This second result shows how the confinement effect alters the thermodynamic behavior of the fluid with respect to its unconfined state. For an unconfined, temperature-independent, hard-sphere fluid, the residual Helmholtz free energy is a linear function of temperature, and, hence, the hard-sphere potential does not contribute to the value of the isochoric heat capacity. Thus, this dissertation contributes with two important results on the thermodynamics of confined fluids, which remains unexplored at same extent. Any effort devoted to better understand confined systems will have a significant positive impact on the technologies, in which fluids are confined at nanoscale.

Keywords: confined fluids; isochoric heat capacity; Monte Carlo simulations

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 TERMODINÂMICA CLÁSSICA	13
2.2 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA	15
2.3 MÉTODO DE MONTE CARLO	20
3. METODOLOGIA.....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5. CONCLUSÕES.....	37
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
APÊNDICE A – CÓDIGO PARA GERAÇÃO DE CONFIGURAÇÃO INICIAL	45
APÊNDICE B – CÓDIGO PARA SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO.....	50
APÊNDICE C – CÓDIGO PARA CÁLCULO DO CALOR ESPECÍFICO.....	62

1. INTRODUÇÃO

Fluidos confinados estão presentes em um rol extenso de aplicações de interesse industrial e tecnológico: reservatórios não convencionais de óleo e gás, baterias lítio-ar, reações catalíticas e mesmo sistemas biológicos. Em todos esses sistemas, encontram-se fluidos adsorvidos em poros. Quando a distância entre as paredes do material sólido confinante tem ordem de magnitude na escala nanométrica, isto é, de algumas camadas de moléculas de fluido, os efeitos de superfície e de confinamento não podem ser desprezados.

A modelagem de fluidos confinados pode ter seu início demarcado com as propostas de isotermas de adsorção pelos modelos de Langmuir, assim como de Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich. As equações de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas pois preveem a capacidade máxima de adsorção e correlacionam bem o comportamento de dados experimentais para uma variedade de sistemas, além de possuírem apenas dois parâmetros de ajuste (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os modelos de Langmuir e Freundlich possuem argumentos moleculares razoáveis, porém são restritos a suposições como monocamada adsorvente e homogeneidade da superfície e, como consequência, preveem apenas certos tipos de isotermas e poucos dados do processo de adsorção, não fornecendo, por exemplo, dados termodinâmicos e não apresentando a distribuição do fluido dentro do poro do sólido adsorvente. Estes modelos comuns apresentam apenas a heterogeneidade química da superfície sólida, explicando a adsorção apenas em macroporos, sem incluir o efeito do tamanho e forma destes poros no processo (TRAVALLONI *et al.*, 2010).

A necessidade de se obter informações de propriedades termodinâmicas dos fluidos adsorvidos e do comportamento da fase de equilíbrio surge devido os avanços tecnológicos em nanoescala, além de outras aplicações industriais de fluidos confinados como a exploração não

convencional de reservatórios de petróleo, processos de separação por membrana, desenvolvimento de células de combustível, controle do atrito em componentes de engenharia, catálise heterogênea, entre outras. Essas propriedades termodinâmicas conhecidas e obtidas para sistemas com fluidos não confinados não se aplicam para os mesmos fluidos quando confinados devido as interações intermoleculares que existem e tem impacto na dinâmica do sistema (ARAÚJO; FRANCO, 2019).

Além de extensões da teoria de Langmuir, outras linhas de pesquisa teóricas vêm desenvolvendo estudos para melhor modelar fluidos confinados em poros idealizados. As principais linhas de pesquisa que consideram explicitamente a heterogeneidade do fluido confinado são a simulação molecular, seja a dinâmica molecular ou o método de Monte Carlo (MACEDONIA *et al.*, 2000; SMIT; MAESEN, 2008; PAPADOPOULOS; THEODOROU, 2009; SANTOS *et al.*, 2018), a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – do inglês: *Density Functional Theory*) (OLIVIER, 1995; BYMASTER; CHAPMANN, 2010; SCHINDLER *et al.*, 2013; MALHEIRO *et al.*, 2014) e a Teoria da Adsorção do Potencial Multicomponente (MPTA – do inglês: *Multicomponent Potential Theory of Adsorption*) (SHAPIRO; STENBY, 1998; MONSALVO; SHAPIRO, 2009; BJØRNER; SHAPIRO; KONTOGEORGIS, 2013; DAWASS *et al.*, 2016; ALYAZIDI *et al.*, 2021). Esses métodos são minuciosos, e permitem obter propriedades locais, como a distribuição de partículas no interior do poro.

Outras abordagens consideram implicitamente essa distribuição espacial heterogênea do fluido no poro, de forma a simplificar e facilitar a aplicações em simulação de processos, por exemplo. Tais métodos trabalham com dados médios de densidade, que, apesar de menos minuciosos, são considerados precisos o suficiente para descrever o efeito do confinamento no fluido e fornecer propriedades macroscópicas do processo em cálculos preditivos. Muitos desses métodos são empíricos, pois necessitam de ajuste de parâmetros para a interação das moléculas do fluido com o sólido através de dados experimentais ou provenientes dos métodos

explícitos de simulação (TRAVALLONI *et al.*, 2010; FRANCO; ECONOMOU; CASTIER, 2017; ARAÚJO; FRANCO, 2019).

A heterogeneidade imposta pelo confinamento afeta propriedades de equilíbrio e de transporte, como viscosidade (HOANG; GALLIERO, 2012) e coeficiente de difusão (FRANCO; CASTIER; ECONOMOU, 2016a e 2016b; SPERA; FRANCO, 2020) por exemplo. Dentre fatores que alteram o efeito do confinamento, tem-se a geometria e o tamanho dos poros, e a natureza do material adsorvente que permite diferentes formas moleculares (SRIVASTAVA; SANTISO; GUBBINS, 2017).

Apesar de todos os esforços que têm sido empregados na modelagem de fluidos confinados, muitas questões fundamentais permanecem abertas. Uma delas é relacionada ao comportamento de propriedades derivadas (como calor específico a volume constante, calor específico a pressão constante, compressibilidade isotérmica, coeficiente de expansão térmica, coeficiente de Joule-Thomson e velocidade do som) de fluidos confinados, em particular o calor específico a volume constante, que é muito desafiador mesmo para sistemas não confinados (LOPES; FRANCO, 2020).

Nesta dissertação, pretende-se estudar como a largura do poro afeta o valor do calor específico a volume constante de fluidos confinados. Sistemas idealizados como um gás ideal e um fluido de esferas duras, ambos confinados por paredes de grafite descritas por um potencial de Steele (1973), são estudados por simulações de Monte Carlo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TERMODINÂMICA CLÁSSICA

A primeira e a segunda lei da Termodinâmica podem ser combinadas na chamada Equação Fundamental da Termodinâmica, que para um sistema com C componentes pode ser expressa como (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$du = Tds - pdv + \sum_{i=1}^c \mu_i dx_i \quad (2 - 1)$$

em que u é a energia interna molar, T é a temperatura absoluta, s é a entropia molar, p é a pressão, v é o volume molar, μ_i é o potencial químico do componente i e x_i é a fração molar do componente i .

As variáveis naturais da energia interna são a entropia, o volume, e a quantidade de matéria de cada componente:

$$u = u(s, v, x_1, \dots, x_c) \quad (2 - 2)$$

Portanto, como consequência matemática, a forma diferencial da energia interna molar pode ser escrita como:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v, x_i} ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T, x_i} dv + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)_{s, v, x_{j \neq i}} dx_i \quad (2 - 3)$$

Assim, comparando as Equações (2-1) e (2-3), têm-se as seguintes identidades:

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v, x_i} \quad (2 - 4)$$

$$p = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s, x_i} \quad (2 - 5)$$

$$\mu_i = -\left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)_{s, v, x_{j \neq i}} \quad (2 - 6)$$

Entretanto, escrevendo-se a energia interna molar como função da temperatura, do volume molar, e das frações molares dos componentes:

$$u = u(T, v, x_1, \dots, x_c) \quad (2 - 7)$$

tem-se que a forma diferencial da energia interna molar pode ser escrita como:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v, x_i} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T, x_i} dv + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)_{T, v, x_{j \neq i}} dx_i \quad (2 - 8)$$

À primeira derivada parcial que aparece na Equação (2-8) dá-se o nome de calor específico a volume constante, c_v – o nome mais preciso talvez fosse capacidade calorífica molar a volume constante, mas aqui adotar-se-á o nome que mais frequentemente encontra-se nos textos escritos em língua vernacular. Assim:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v, x_i} \quad (2 - 9)$$

Utilizando a regra da cadeia para explicitar a diferencial em termos da entropia molar, pode-se escrever também que:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v, x_i} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v, x_i} \quad (2 - 10)$$

E, substituindo a identidade expressa na Equação (2-4) na Equação (2-10), tem-se que:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v, x_i} \quad (2 - 11)$$

Aplicando uma transformada de Legendre à energia interna molar para permutar as variáveis conjugadas entropia molar e temperatura, chega-se a uma expressão para a diferencial da energia livre de Helmholtz molar, a :

$$da = -sdT - pdv + \sum_{i=1}^c \mu_i dx_i \quad (2 - 12)$$

Nota-se assim que as variáveis naturais da energia livre de Helmholtz são temperatura, volume e quantidade de matéria de cada componente:

$$a = a(T, v, x_1, \dots, x_C) \quad (2 - 13)$$

Como consequência, a forma diferencial da energia livre de Helmholtz molar pode ser escrita como:

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{v, x_i} dT + \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_{s, x_i} dv + \sum_{i=1}^C \left(\frac{\partial a}{\partial x_i}\right)_{T, v, x_{j \neq i}} dx_i \quad (2 - 14)$$

Para que as Equações (2-12) e (2-14) sejam consistentes entre si, têm-se as seguintes identidades:

$$s = -\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{v, x_i} \quad (2 - 15)$$

$$p = -\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_{T, x_i} \quad (2 - 16)$$

$$\mu_i = -\left(\frac{\partial a}{\partial x_i}\right)_{T, v, x_{j \neq i}} \quad (2 - 17)$$

Substituindo a Equação (2-15) na Equação (2-11), tem-se que o calor específico a volume constante também pode ser diretamente calculado pela energia livre de Helmholtz molar:

$$c_v = -T \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right)_{v, x_i} \quad (2 - 18)$$

2.2 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

A Termodinâmica Estatística é um ramo da mecânica estatística de equilíbrio que visa a construir uma ponte entre a descrição atômica da matéria e as propriedades termodinâmicas observadas na escala macroscópica.

Supondo um sistema com N partículas esféricas, a evolução espaço-temporal da função de distribuição de probabilidades é dada pela Equação de Liouville (HANSEN; McDONALD, 2006):

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_j} \right) \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_j} \right) - \left(\frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_j} \right) \right] = 0 \quad (2-19)$$

em que t é o tempo, \mathbf{r}_j é o vetor posição da partícula j , \mathbf{p}_j é o momento da partícula j e \mathcal{H} é a função hamiltoniana do sistema, que é dada pela soma das energias cinética e potencial de todas as partículas que compõem o sistema.

No equilíbrio, a função de distribuição de probabilidades será dada pela solução estacionária da Equação de Liouville. Entre as várias soluções possíveis, uma delas, proposta por Gibbs (1902), é tal que:

$$f^{(N)} = C e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (2-20)$$

Diferentes soluções estacionárias da Equação de Liouville implicam diferentes conjuntos estatísticos (em inglês chamados de *ensembles*). A Equação (2-20) é a distribuição do chamado conjunto canônico, para o qual são especificados o número de partículas, o volume, e a temperatura do sistema. Como essas são as variáveis naturais da energia livre de Helmholtz, como visto na seção anterior, a energia livre de Helmholtz será o potencial termodinâmico natural no conjunto canônico.

Para ser de fato uma distribuição de probabilidades, a função expressa na Equação (2-20) precisa respeitar os axiomas de Kolmogorov, portanto:

$$\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} f^{(N)} \mathbf{dr}_1 \dots \mathbf{dr}_N \mathbf{dp}_1 \dots \mathbf{dp}_N = 1 \quad (2-21)$$

Substituindo a Equação (2-20) na Equação (2-21), tem-se que:

$$C = \left(\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{H}} \mathbf{dr}_1 \dots \mathbf{dr}_N \mathbf{dp}_1 \dots \mathbf{dp}_N \right)^{-1} \quad (2-21)$$

E, por consequência:

$$f^{(N)} = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{H}} \mathbf{dr}_1 \dots \mathbf{dr}_N \mathbf{dp}_1 \dots \mathbf{dp}_N} \quad (2-22)$$

O denominador da Equação (22) define o que se chama de função de partição canônica, $Q(N, V, T)$:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (2 - 23)$$

em que h é a constante de Planck, adicionada *a posteriori* para corrigir um problema dimensional da mecânica estatística clássica, e o termo do $N!$ aparece para corrigir o chamado paradoxo de Gibbs para levar em conta a indistinguibilidade das partículas.

Pode-se mostrar que a função de partição canônica tem uma relação única com a energia livre de Helmholtz (GIBBS, 1902):

$$\beta A = -\ln Q(N, V, T) \quad (2 - 24)$$

e que $\beta = 1/(k_B T)$, em que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

A energia interna, por sua vez, é a média da energia do sistema no conjunto, que pode ser obtida pela média da hamiltoniana do sistema:

$$\langle E \rangle = \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \mathcal{H} f^{(N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (2 - 25)$$

Substituindo a expressão para a função de distribuição de probabilidades dada pela Equação (2-22) na Equação (2-25), tem-se que:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N}{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N} \quad (2 - 26)$$

Aplicando a definição do calor específico a volume constante dada pela Equação (2-9):

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{N k_B T^2} \left[\frac{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \mathcal{H}^2 e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N}{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N} - \langle E \rangle^2 \right] \quad (2 - 27)$$

ou ainda, de forma mais sucinta (McQUARRIE, 2000):

$$c_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{N k_B T^2} \quad (2 - 28)$$

A Equação (2-28) ilustra como as propriedades derivadas podem ser interpretadas como uma medida das flutuações de outras grandezas. No caso do calor específico a volume constante no conjunto canônico, ele é obtido pela variância da energia do sistema.

Como a função hamiltoniana é dada pela soma das energias cinética e potencial das partículas que compõem o sistema, considerando apenas forças conservativas:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = K(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2 - 29)$$

em que K é a energia cinética, U é a energia potencial e m é massa da partícula.

Substituindo a Equação (2-29) na Equação (2-26), tem-se que:

$$\langle E \rangle = \frac{3Nk_B T}{2} + \frac{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} U e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (2 - 30)$$

O segundo termo do lado direito da Equação (2-30) é a energia interna residual. Por consequência, o calor específico residual a volume constante pode ser obtido pela variância da energia potencial no conjunto canônico:

$$c_v^R = \frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{Nk_B T^2} \quad (2 - 31)$$

Apenas para modelos de energia potencial muito simples, como por exemplo um gás ideal, é que as integrais que aparecem nas Equações (2-30) e (2-31) podem ser resolvidas de forma analítica. Para quaisquer outros casos, uma solução exata pode apenas ser obtida por simulação molecular, seja dinâmica molecular ou o método de Monte Carlo, em que pese que soluções aproximadas podem ser obtidas de forma analítica, por exemplo usando teoria de perturbação.

Além de propriedades termodinâmicas, a mecânica estatística também provê ferramentas de análise para a estrutura de sistemas fluidos. Integrando a função de distribuição de probabilidades dada pela Equação (2-22) nos momentos das partículas, a função resultante é a distribuição de probabilidades nas posições das partículas tal que:

$$\rho^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{e^{-\beta U}}{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (2-32)$$

Para um subconjunto de n partículas em N :

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta U} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (2-33)$$

A partir da Equação (2-33), é possível gerar uma função de correlação adimensionalizada para n partículas, tal que:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2-34)$$

em que ρ é a densidade numérica. Portanto (McQUARRIE, 2000):

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta U} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (2-35)$$

Para $n = 2$, tem-se a chamada função de correlação de pares, que para um sistema com simetria esférica é também chamada de função de distribuição radial. Já para $n = 1$, tem-se a chamada distribuição de uma partícula:

$$g^{(1)}(\mathbf{r}_1) = V \frac{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta U} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (2-36)$$

Da mesma forma que para propriedades termodinâmicas, a distribuição de uma partícula, ou mesmo a função de correlação de n partículas de uma forma geral, só tem solução analítica para casos simples como o de um gás ideal confinado. Soluções exatas para outros modelos de interação podem ser obtidos com simulações moleculares, seja dinâmica molecular ou o método de Monte Carlo.

2.3 MÉTODO DE MONTE CARLO

O método de Monte Carlo nasceu em meados do século passado com o advento da computação aplicada a problemas científicos e tecnológicos. A ideia básica do método consiste na execução de uma grande sequência de experimentos aleatórios que permitam representar uma dada função de distribuição de probabilidades (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Este é um problema central na mecânica estatística. Como mostrado na seção anterior, uma solução analítica e exata dos problemas de termodinâmica estatística só é possível para situações extremamente idealizadas como um gás ideal confinado.

Aqui cabe uma ressalva de definições: a mecânica estatística é mais ampla e abrange também situações fora do equilíbrio, a termodinâmica estatística, no entanto, é limitada à mecânica estatística de equilíbrio. O método de Monte Carlo só pode ser aplicado para situações de equilíbrio, uma vez que a sequência de experimentos aleatórios não representa uma trajetória dinâmica do sistema físico. Por outro lado, para situações de equilíbrio, a trajetória dinâmica das partículas do sistema passa a ser equivalente a uma sucessão de experimentos aleatórios.

O problema básico da mecânica estatística de equilíbrio é calcular médias em um dado conjunto estatístico. Assim, o valor médio de uma propriedade ϕ qualquer será dado por:

$$\langle \phi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) f(x) dx \quad (2 - 37)$$

em que $f(x)$ é a função de distribuição de probabilidades. A Equação (2-37) é análoga à Equação (2-25) usada na seção anterior para o cálculo do valor médio da energia no conjunto canônico.

No método de Monte Carlo, é gerada uma sequência de valores (ou estados) x_1, \dots, x_m tal que:

$$\langle X \rangle = \lim_{m \rightarrow +\infty} \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \phi(x_k) \quad (2 - 38)$$

Os valores do vetor x_1, \dots, x_m podem ser obtidos de forma aleatória e independente, contudo uma melhor convergência é alcançada como eles são amostrados sequencialmente $x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow \dots \rightarrow x_m$ e de tal sorte que se tenha uma regra para calcular o estado x_{k+1} a partir do estado x_k . Sequências de eventos em que o estado x_{k+1} só dependa de x_k são chamadas cadeias de Markov, e são centrais para o método de Monte Carlo (TUCKERMAN, 2010).

Considerem-se dois estados m e n , ambos microestados acessíveis a um dado sistema físico. Seja $P(n|m)$ a função de distribuição de probabilidades de o sistema ir do estado m para o estado n , ou melhor, a função de distribuição de probabilidades condicional de encontrar n dado m . Assim, $P(n|m)$ é potencialmente uma regra para satisfazer uma cadeia de Markov. Entretanto, para que a cadeia de Markov satisfaça o princípio da reversibilidade microscópica, o chamado balanço detalhado deve ser respeitado tal que:

$$P(n|m)f(x_m) = P(m|n)f(x_n) \quad (2 - 38)$$

O algoritmo proposto por Metropolis *et al.* (1953) consiste em um método de aceite e rejeição de movimentos. As tentativas de movimento são realizadas de acordo com uma função de distribuição de probabilidades, $T(n|m)$, tal que:

$$P(n|m) = A(n|m)T(n|m) \quad (2 - 39)$$

em que $A(n|m)$ é a probabilidade de aceitar o movimento.

Assim, pelo balanço detalhado expresso na Equação (2-38), tem-se que:

$$A(n|m)T(n|m)f(x_m) = A(m|n)T(m|n)f(x_n) \quad (2 - 40)$$

E, por consequência:

$$A(n|m) = \frac{T(m|n)f(x_n)}{T(n|m)f(x_m)} A(m|n) = r(n|m)A(m|n) \quad (2 - 41)$$

Como $A(n|m)$ é uma probabilidade, ela é limitada a valores menores ou iguais a 1.

Assim, um critério a ser obedecido para o valor de $A(n|m)$ é:

$$A(n|m) = \min[1, r(n|m)] \quad (2 - 42)$$

Geralmente, para um conjunto de partículas, a função de distribuição de probabilidade de tentativas de movimento, $T(n|m)$, é escolhida como uma distribuição uniforme no domínio. Isso impõe que $T(n|m) = T(m|n)$. Por esta simetria, tem-se que:

$$A(n|m) = \min[1, f(x_n)/f(x_m)] \quad (2 - 43)$$

No conjunto canônico, dada a função de distribuição de probabilidades expressa na Equação (2-22), tem-se que:

$$A(n|m) = \min[1, \exp(-\beta(U_n - U_m))] \quad (2 - 44)$$

em que U_n é a energia potencial do estado n e U_m é a energia potencial do estado m .

O procedimento para a geração de novos estados pelo método de Monte Carlo usando o algoritmo de Metropolis *et al.* (1953) no conjunto canônico, considerando apenas tentativas de translação de partículas esféricas, pode ser descrito pelas seguintes etapas (SHELL, 2015):

1. Seleção aleatória de uma das partículas;
2. Perturbação aleatória das coordenadas x , y , z da partícula escolhida dentro do deslocamento máximo;
3. Cálculo da nova energia potencial devido ao movimento da partícula e cálculo da diferença de energia potencial;
4. Critério de aceite do movimento: caso a diferença entre os valores das energias potenciais seja negativa, a partícula assume essa nova posição, caso contrário se $\exp[-\beta(U_n - U_m)]$ for maior que um número aleatório gerado entre 0 e 1, o movimento será aceito, senão o movimento é rejeitado, de acordo com a Equação (2-44).
5. Sendo o movimento aceito, a nova configuração é assumida. Caso o movimento seja rejeitado, as partículas permanecem com a posição anterior (SHELL, 2015).

O valor do deslocamento máximo é ajustável visando a eficiência do movimento durante a etapa de equilíbrio. O valor não pode ser nem muito baixo pois gerará movimentos muito curtos e diferenças de energia potencial pequenas, conseqüentemente a etapa de equilíbrio

será mais lenta, e nem muito alto pois pode favorecer sobreposição entre partículas de modo que a energia alcance valores elevados e ocorram frequentes rejeições.

3. METODOLOGIA

Foram realizadas simulações de Monte Carlo com configurações iniciais de 1372 partículas esféricas dispostas aleatoriamente em uma caixa de simulação na forma de um paralelepípedo. Além do número de partículas, foram fixadas as distâncias entre as duas paredes confinantes (apenas no eixo x) e a densidade do fluido, de tal forma que a área superficial é dependente da distância entre as paredes. Essas paredes confinantes foram descritas como um campo externo, simulando duas superfícies planas e sólidas de um poro com fluido confinado.

Na geração de posições aleatórias para as partículas, considerou-se um diâmetro característico para a molécula de metano (MARTÍN; SIEPMANN, 1998) de forma a não haver sobreposição destas inicialmente. Além da distância equivalente ao diâmetro médio entre a partícula do fluido e da parede para que as partículas não estivessem inicialmente tão próximas das superfícies confinantes, devido às interações sólido-fluido.

Utilizou-se o algoritmo de Metropolis *et al.* (1953) para a aceitação ou não de movimentos translacionais no conjunto canônico. Para respeitar o princípio do balanço detalhado (FRENKEL; SMIT, 2001), partículas foram selecionadas aleatoriamente e suas posições foram perturbadas também aleatoriamente. A quantidade de passos utilizada para a equibração variou conforme a distância entre as paredes, sendo de $1,5 \times 10^6$ para distâncias de até 2 nm, $4,0 \times 10^6$ até 4 nm, $1,5 \times 10^7$ até 6 nm e $4,0 \times 10^7$ até 8 nm. Em cada passo, realizou-se a tentativa de mover 1372 partículas aleatoriamente selecionadas através da análise da diferença de potencial e do algoritmo de Metropolis.

No total analisaram-se 31 distâncias entre as paredes confinantes, desde 0,65 nm até 1 nm com acréscimo de 0,025 nm, depois acrescentando 0,1 nm até uma distância de 2 nm e, por fim, 1 nm até atingir 8 nm, como é possível observar nos códigos para geração da

configuração inicial e para simulação de Monte Carlo disponíveis nos Apêndices A e B, respectivamente.

A energia potencial foi calculada e analisada em duas condições do sistema determinadas: em uma considerou o gás metano como um gás ideal, de modo que as partículas interagissem apenas com as paredes e não entre si; e na outra considerou interações intermoleculares de esferas duras entre as moléculas de metano, dessa forma tanto a interação entre as partículas quanto entre estas e as paredes foram consideradas no cálculo da energia potencial do sistema.

O potencial de esferas duras pode ser descrito matematicamente como:

$$u_{ij}^{\text{HS}}(r_{ij}) = \begin{cases} +\infty, & \text{se } r_{ij} \leq \sigma_{ij} \\ 0, & \text{se } r_{ij} > \sigma_{ij} \end{cases} \quad (3 - 1)$$

em que r_{ij} é a distância euclidiana entre duas partículas esféricas i e j e σ_{ij} é a mínima distância de contato entre as partículas i e j .

Quanto ao potencial externo, foi utilizado o potencial de Steele 10-4-3 (STEELE, 1973) para representar as interações entre o fluido e as duas paredes planas de grafite:

$$u_{wf}(x) = 2\pi\rho_w\varepsilon_{wf}\sigma_{wf}^2\Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{wf}}{x} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{wf}}{x} \right)^4 - \frac{\sigma_{wf}^4}{3\Delta(0,61\Delta + x)^3} \right] \quad (3 - 2)$$

em que x é a distância entre uma dada partícula do fluido e a parede confinante, ρ_w é a densidade do grafite, ε_{wf} é o mínimo da energia potencial da interação fluido-parede, σ_{wf} está relacionado com o diâmetro médio entre as partículas do fluido e da parede, e Δ é o espaçamento entre camadas de grafite.

A Tabela 1 contém os parâmetros utilizados para o cálculo do potencial de Steele (1973). Os parâmetros para interação metano e grafite foram obtidos por Li, Jin e Firoozabadi (2014) através de cálculos de Teoria do Funcional da Densidade clássica – DFT (do inglês: *Density Functional Theory*).

Tabela 1 – Parâmetros de interação metano-grafite para o potencial de Steele (LI; JIN; FIROOZABADI, 2014).

ρ_w / nm^{-3}	Δ / nm	$(\epsilon_{wf}/k_B) / \text{K}$	σ_{wf} / nm
114	0,335	153,5	0,354

Já o valor de σ_{ij} para o cálculo do diâmetro de esferas duras, que foi considerado igual ao valor de σ_{ij} do potencial de Lennard-Jones ($\sigma_{ij} = 0,373 \text{ nm}$) usado para moléculas de metano no campo de forças TraPPE (do inglês: *Transferable Potential for Phase Equilibria*) (MARTIN; SIEPMANN, 1998).

Como as duas paredes confinantes agem sobre as partículas, o potencial externo, na verdade, é dado por:

$$u^{EXT}(x) = u_{wf}(x) + u_{wf}(H - x) \quad (3 - 3)$$

em que H é a distância entre as paredes do sólido confinante.

Já a energia potencial total é dada por:

$$U = \sum_{j=1}^N u_j^{EXT}(x_j) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_{ij}(r_{ij}) \quad (3 - 4)$$

em que $u_j^{EXT}(x_j)$ é calculado pelas Equações (3-2) e (3-3) e, no caso de um fluido de esferas duras, $u_{ij}(r_{ij})$ é calculado pela Equação (3-1), e no caso de um gás ideal confinado $u_{ij}(r_{ij}) = 0$.

Todas as simulações foram realizadas a 300 K, e o deslocamento máximo foi ajustado a cada 5000 passos visando o ajuste da taxa de aceite para 0,5, apenas durante a equilibração. Após a equilibração, 3×10^5 passos de simulação foram gerados (produção) dos quais obtiveram-se os dados necessários para o cálculo do calor específico residual a volume constante e a função de distribuição de uma partícula dentro do poro.

Para o cálculo da energia potencial, foram aplicadas condições periódicas de contorno apenas nas direções paralelas à superfície confinante.

A Figura 1 traz uma ilustração de uma configuração de um fluido de esferas duras confinado ($\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) entre paredes de grafite. Pode-se notas claramente a adsorção de metano nas paredes de grafite.

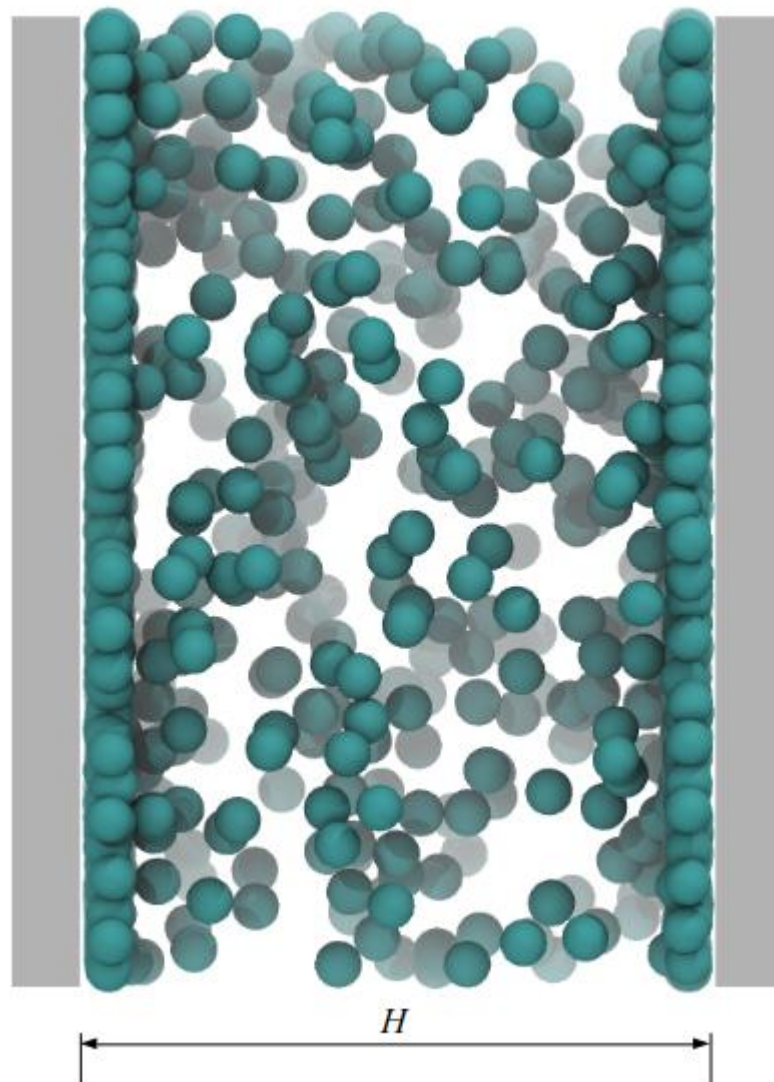


Figura 1 - Ilustração de uma configuração de um fluido de esferas duras confinado ($\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) entre paredes de grafite. As esferas ciano representam moléculas de metano, e as paredes cinzas emulam a parede de grafite implícita.

Para cada densidade e distância entre as paredes, foram geradas 5 diferentes configurações iniciais para cada condição, de modo a obter trajetórias independentes para análise estatística posterior.

A partir dos dados de energia potencial do sistema para os passos de produção em cada um dos cinco resultados simulados a partir das diferentes configurações aleatórias iniciais, calculou-se o c_v^R pela Equação (2-31).

A incerteza no cálculo do calor específico residual a volume constante foi estimada pelo desvio-padrão entre os valores obtidos para cada uma das cinco simulações independentes para cada condição:

$$\sigma_{c_v^R} = \sqrt{\frac{1}{n_d} \sum_{l=1}^{n_d} (c_{v_l}^R - \langle c_v^R \rangle)^2} \quad (3 - 5)$$

em que n_d é número de simulações independentes (neste caso $n_d = 5$), $c_{v_l}^R$ é o calor específico residual a volume constante calculado na simulação l e $\langle c_v^R \rangle$ é o valor médio do calor específico residual a volume constante dentre as simulações independentes.

Já a função de distribuição de uma partícula, $g^{(1)}(x)$, definida de forma geral pela Equação (2-36), foi obtida pela razão entre o perfil de densidade dentro do poro na direção do confinamento e a densidade numérica média do fluido confinado:

$$g^{(1)}(x) = \frac{\rho(x)}{\rho} \quad (3 - 6)$$

Pelo bem da simplicidade de notação, a função de distribuição de uma partícula será referida apenas como $g(x)$. Esta função considera as correlações na distribuição das moléculas que surgem devido às forças atrativas e repulsivas (potencial) que elas exercem umas sobre as outras. Quando o potencial é zero (gás ideal) significa que as moléculas do fluido não influenciam umas às outras e, portanto, a $g(x)$ é igual a 1 em toda a extensão de x , para o caso

de não confinamento (McQUARRIE, 2000). Para o gás ideal confinado, é possível encontrar uma solução analítica para $g(x)$ (FRANCO, 2019; GONÇALVES; FRANCO, 2021).

Com os dados de posição das partículas na etapa de produção obtidos com as simulações de Monte Carlo, calcularam-se os valores da $g(x)$ a partir da discretização do espaço entre as paredes em um histograma de 1000 intervalos idênticos, que contabiliza as partículas ao longo da direção x , fornecendo um perfil de densidade entre as paredes confinantes. Três larguras de poros diferentes, 0,8 nm, 2 nm e 5 nm, foram considerados para análise do perfil de densidade, por se comportarem de forma distinta quando analisados para o gás ideal e para o potencial de esferas duras com densidade de $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e de $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os valores do calor específico residual a volume constante como função da largura do poro para poros bem apertados (até 2 nm), calculados por simulações de Monte Carlo, comparando um gás ideal confinado com um fluido de esferas duras com duas densidades diferentes: $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

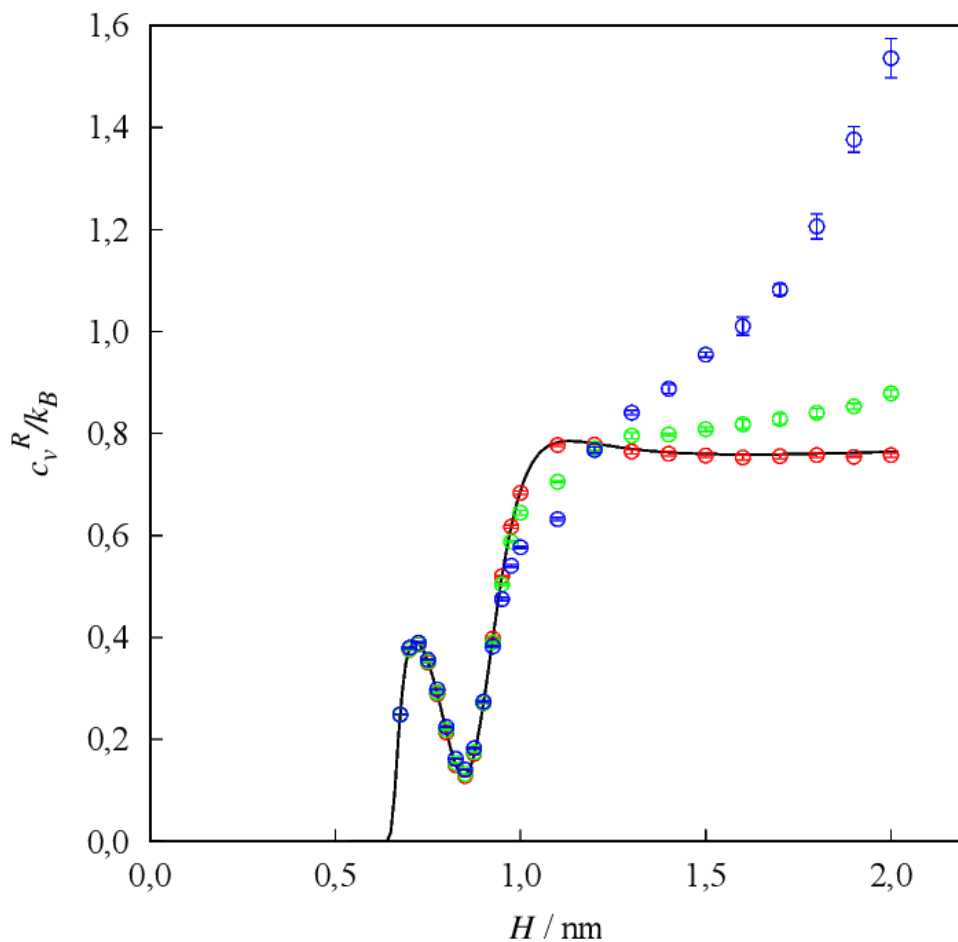


Figura 2 - Calor específico residual a volume constante como função da largura do poro, H , para poros com $H < 2$ nm. Linha preta contínua, resultado analítico para um gás ideal confinado. Símbolos vermelhos, resultados de simulação de Monte Carlo para um gás ideal confinado. Símbolos verdes, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Símbolos azuis, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Para um gás ideal confinado, o calor específico residual a volume constante pode ser calculado analiticamente pelas Equações (2-31) e (3-4):

$$\frac{c_v^R}{k_B} = \beta^2 \left[\frac{\int_0^H (u^{EXT}(x))^2 e^{-\beta u^{EXT}(x)} dx}{\int_0^H e^{-\beta u^{EXT}(x)} dx} - \left(\frac{\int_0^H u^{EXT}(x) e^{-\beta u^{EXT}(x)} dx}{\int_0^H e^{-\beta u^{EXT}(x)} dx} \right)^2 \right] \quad (4-1)$$

em que u^{EXT} é o potencial externo aplicado dado pelas Equações (3-2) e (3-3).

Os resultados exatos da Equação (4-1) concordam perfeitamente com os resultados das simulações de Monte Carlo para o gás ideal confinado para todos os valores de largura de poro.

Para poros com $H < 1$ nm, todos os fluidos exibem essencialmente o mesmo valor para o calor específico residual a volume constante para uma certa largura de poro. Para poros extremamente pequenos, apenas uma única camada de moléculas pode ser encontrada entre as duas paredes sólidas paralelas. Assim, as distribuições de uma partícula para todos os fluidos são coincidentes, como mostrado na Figura 3 para um poro com $H = 0,8$ nm. A partir disso, pode-se conjecturar que o calor do calor específico é governado pela distribuição de uma partícula subjacente, e, por consequência, das interações fluido-parede dentro deste intervalo de largura de poro. Ao se estudar meios confinados, a primeira lição é que, aumentando a largura do poro, o efeito do confinamento diminui. Em último instância, a distâncias macroscópicas entre as paredes confinantes, o efeito de confinamento torna-se desprezível para qualquer razão prática. Contudo, um comportamento aparentemente contraintuitivo emerge aqui. Aumentando a largura do poro, o valor do calor específico residual a volume constante também aumenta. Um comportamento similar pode ser encontrado para um cristal de partículas de Lennard-Jones confinadas perto da transição sólido-fluido (GAI *et al.*, 2015) e para o calor específico a pressão constante de discos duros confinados (YAMCHI; ASHWIN; BOWLES, 2012).

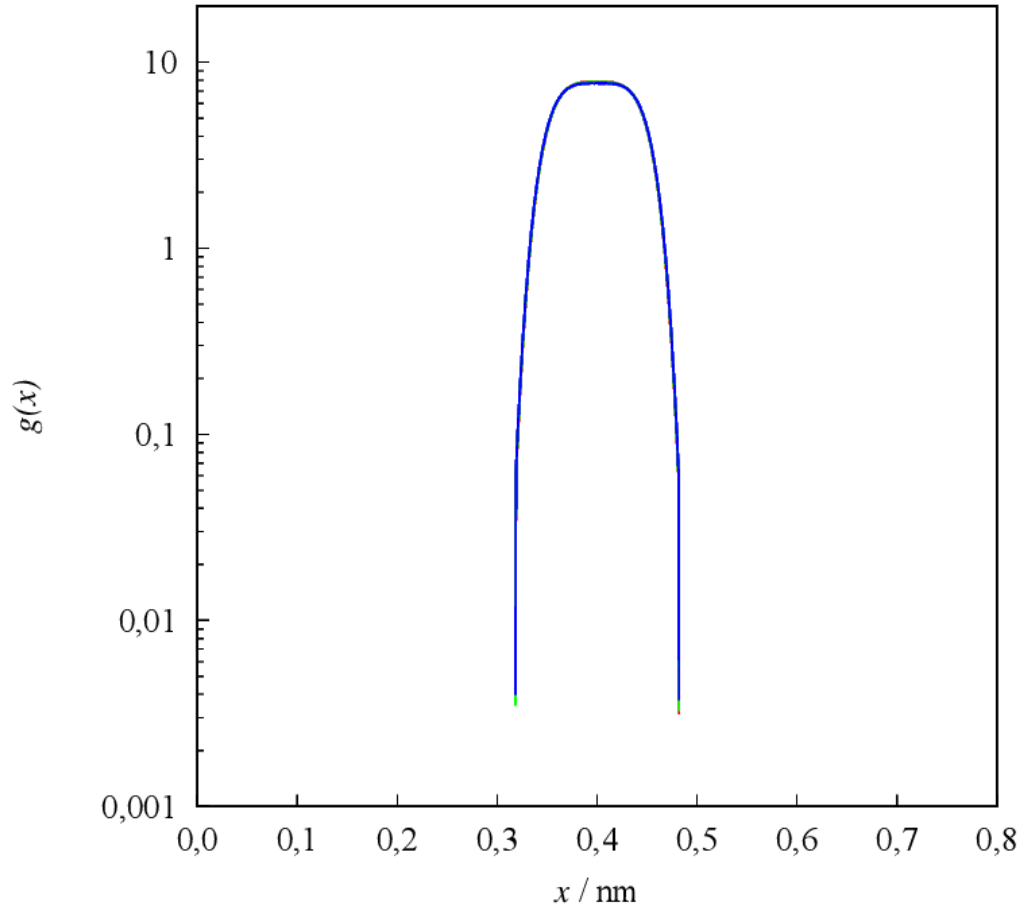


Figura 3 - Função de distribuição de uma partícula dentro de um poro com $H=0,8$ nm. Curva vermelha, resultados de simulações de Monte Carlo para um gás ideal confinado. Curva verde, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 50$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Curva azul, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 100$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Entretanto, aumentando a largura do poro ainda mais, como mostrado na Figura 4, ao menos para os fluidos de esferas duras confinados, o calor específico residual a volume constante alcança um valor máximo, e depois começa a diminuir. Isso indica a existência de um valor crítico de largura de poro, acima do qual o valor do calor específico residual a volume constante diminui. Esta largura de poro crítico depende do valor médio de densidade do fluido dentro do poro, sendo menor para fluidos mais densos. Para um gás ideal confinado, tal transição não pode ser detectada, e o calor específico residual parece crescer monotonamente para poros com largura maior que 2 nm. Tanto as predições teóricas analíticas quanto as

simulações de Monte Carlo concordam neste ponto, e mostram esse aumento. Assim, para a hipótese de gás ideal confinado por paredes atrativas, o efeito de confinamento sobre o calor específico parece ser persistente na escala macroscópica.

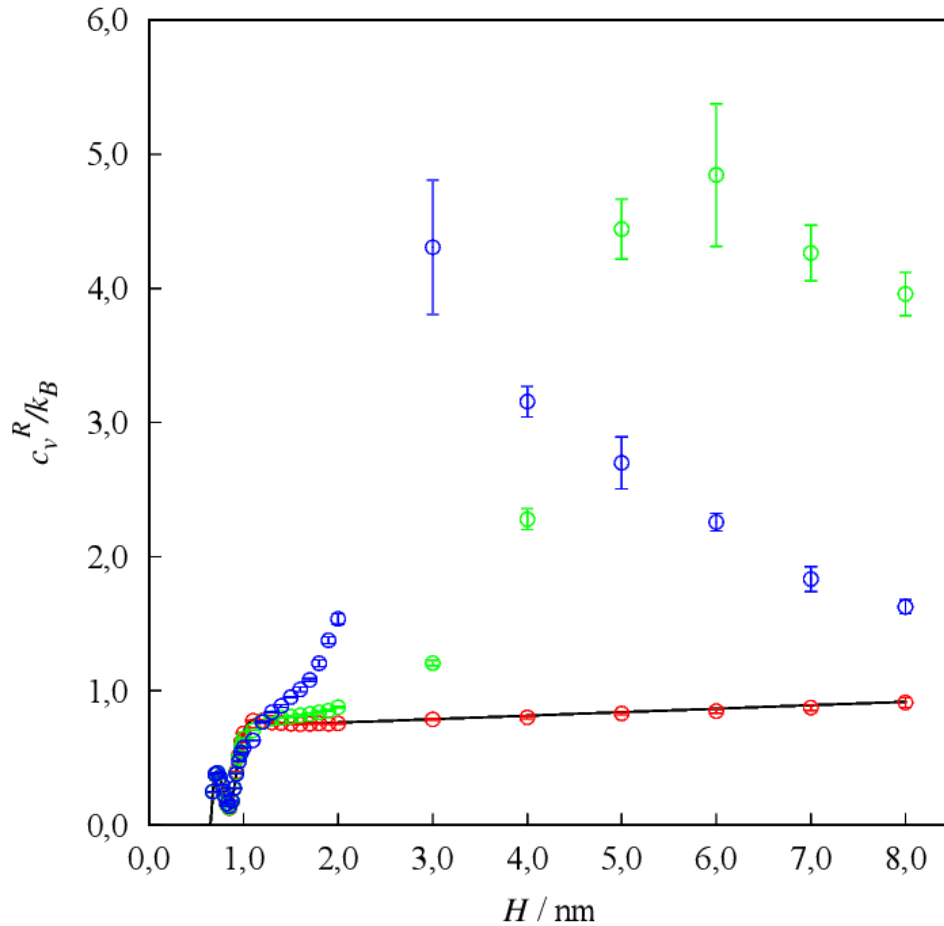


Figura 4 - Calor específico residual a volume constante como função da largura do poro, H , para poros com $H < 8$ nm. Linha preta contínua, resultado analítico para um gás ideal confinado. Símbolos vermelhos, resultados de simulação de Monte Carlo para um gás ideal confinado. Símbolos verdes, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Símbolos azuis, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Outro resultado aparentemente contraintuitivo é que o calor específico residual a volume constante para um gás ideal confinado e para fluidos de esferas duras confinados são diferentes para poros com largura superior a 1 nm. Para um fluido de esferas duras não confinado, com um diâmetro independente da temperatura, como usualmente feito nas estratégias de teoria de perturbação (GUBBINS, 2016; FRANCO; CASTIER; ECONOMOU, 2017), a energia livre de Helmholtz residual é uma função linear da temperatura. Como exemplo, pode-se considerar a equação de Carnahan-Starling (1969):

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (4 - 2)$$

em que Z é o fator de compressibilidade e η é a fração de empacotamento: $\eta = \rho\pi\sigma^3/6$, em que ρ é a densidade numérica e σ é o diâmetro da partícula.

A partir da Equação (4-2), pode-se obter uma expressão para a energia livre de Helmholtz residual para um fluido de Carnahan-Starling (GIL-VILLEGAS *et al.*, 1997):

$$\frac{\alpha^{CS}}{k_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (4 - 3)$$

Assim, pela Equação (2-18), tem-se que o calor específico residual para um fluido de Carnahan-Starling é igual a zero. Isso só seria alterado caso o diâmetro da partícula fosse considerado dependente da temperatura.

Entretanto, para um fluido de esferas duras confinado, o comportamento é diferente, e as diferenças nas distribuições das partículas para densidades diferentes, como mostrado na Figura 5, afetam de modo significativo o calor específico mesmo para um potencial fluido-fluido puramente repulsivo. Disto, pode-se inferir que um desacoplamento entre as interações sólido-fluido e fluido-fluido no cálculo da energia de Helmholtz, como geralmente considerado em teorias de perturbação, em equações de estado estendidas para fluidos confinados (TRAVALLONI *et al.*, 2010; FRANCO *et al.*, 2017; ARAÚJO; FRANCO, 2019) e na Teoria da Adsorção do Potencial Multicomponente (SHAPIRO; STENBY, 1998; MONSALVO;

SHAPIRO, 2009; BJØRNER; SHAPIRO; KONTOGEOGRIS, 2013; DAWASS *et al.*, 2016; ALYAZIDI *et al.*, 2021), pode levar a descrições imprecisas do calor específico residual a volume constante de fluidos confinados.

Finalmente, as diferenças nas distribuições de uma partícula também podem explicar por que a largura de poro crítico para a transição no comportamento do calor específico residual depende da densidade do fluido. Para um poro com $H = 2$ nm, os picos de adsorção para fluidos de esferas duras confinados com $\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e com $\rho = 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ são essencialmente os mesmos (Figura 5).

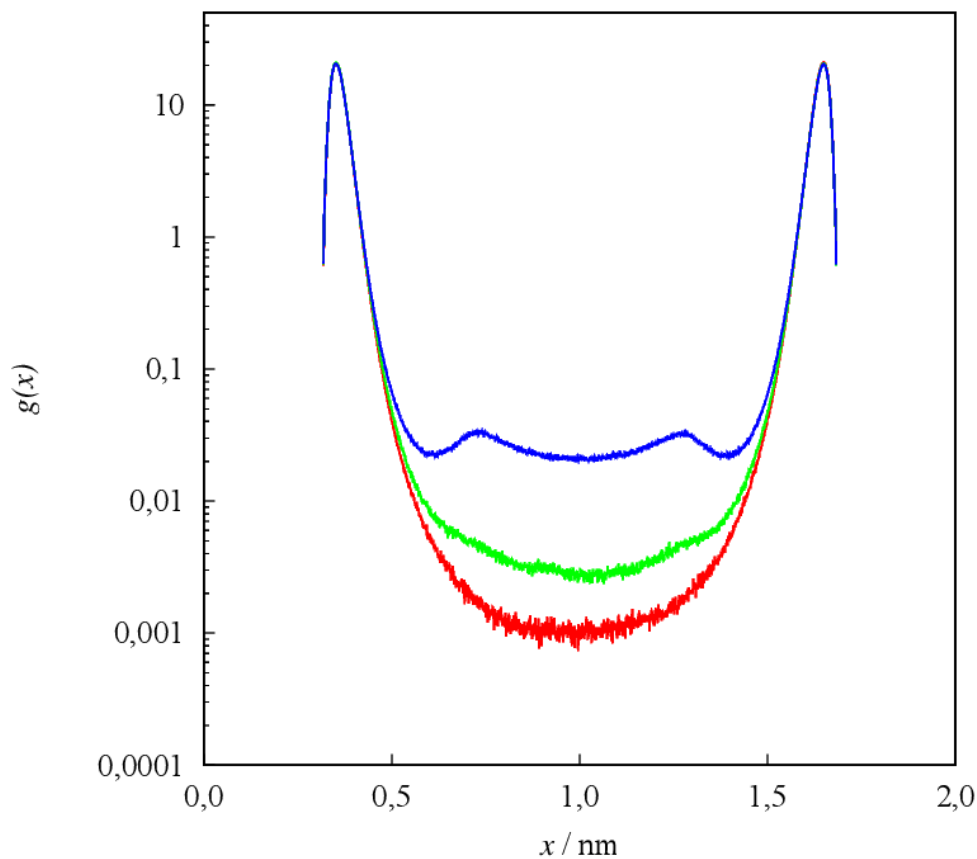


Figura 5 - Função de distribuição de uma partícula dentro de um poro com $H = 2$ nm. Curva vermelha, resultados de simulações de Monte Carlo para um gás ideal confinado. Curva verde, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Curva azul, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Contudo, quando a largura de poro é aumentada para 5 nm, o pico de adsorção para um fluido confinado de esferas duras com $\rho = 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ é menor que o de um fluido confinado de esferas duras com $\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 6). Assim, o calor específico residual a volume constante de um fluido confinado de esferas duras com $\rho = 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ é menor que o de um fluido confinado de esferas duras com $\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, como mostrado na Figura 4.

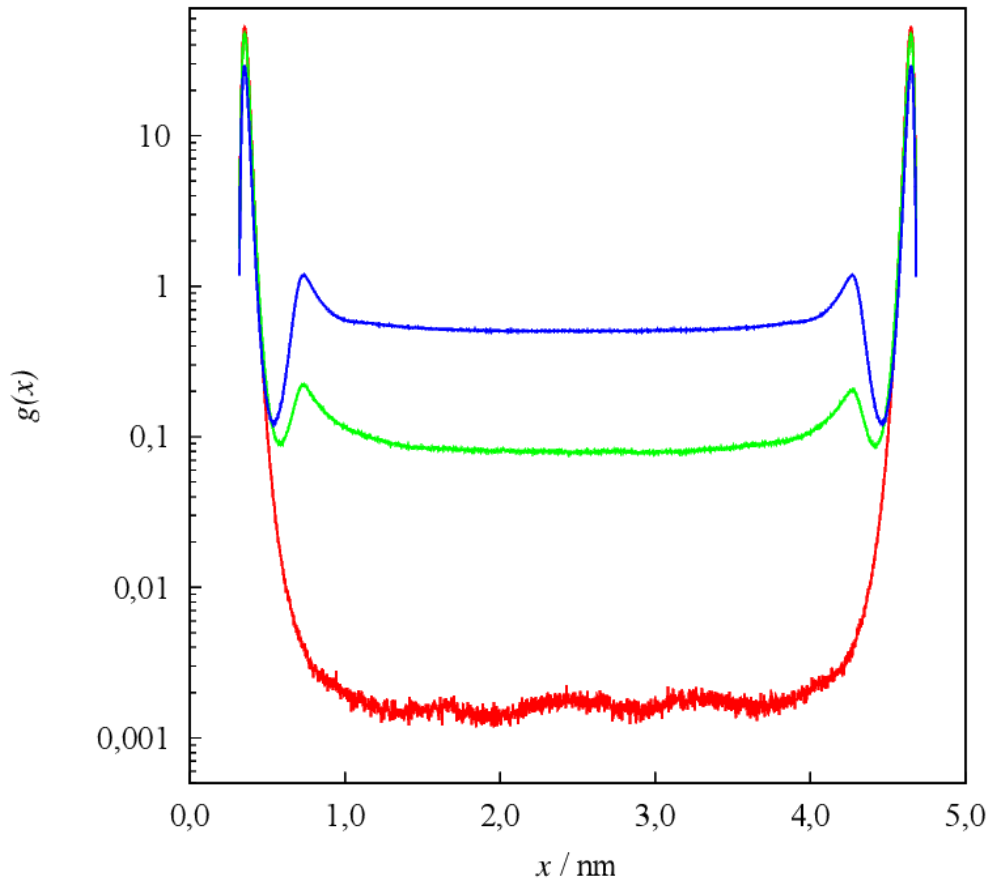


Figura 6 - Função de distribuição de uma partícula dentro de um poro com $H = 5 \text{ nm}$. Curva vermelha, resultados de simulações de Monte Carlo para um gás ideal confinado. Curva verde, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Curva azul, resultados de simulação de Monte Carlo para um fluido de esferas duras confinados com $\rho = 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentado um estudo pormenorizado do efeito da largura de poro sobre o calor específico residual a volume constante de fluidos confinados hipotéticos. O comportamento desta propriedade derivada não é monotônico com respeito à largura do poro. A distribuição das partículas dentro do poro tem um papel significativo no valor do calor específico residual.

Mostrou-se também que um fluido de esferas duras confinado apresenta valores diferentes de calor específico em relação a um gás ideal confinado. Para sistemas não confinados, sabe-se que um potencial de esferas duras com um diâmetro independente da temperatura não contribui para o valor do calor específico. Contudo, uma vez confinado, as interações fluido-parede alteram a distribuição das partículas, e como consequência o valor do calor específico também é alterado. Este resultado revela a relação intrínseca entre uma propriedade derivada e o arranjo estrutural do fluido.

Ao invés de calcular um único valor de calor específico para o poro, uma outra abordagem seria dividir o poro em várias regiões e calcular o calor específico em cada região. Provavelmente, essa abordagem alternativa mostraria diferenças significativas entre o valor do calor específico para regiões no centro do poro e para o valor do calor específico para regiões próximas à parede confinante, em particular para poros maiores.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros, há vários pontos que ainda restam ser explorados, como por exemplo:

- i) ao invés de utilizar uma parede implícita, como feito neste trabalho com o potencial de Steele, poder-se-ia explorar o efeito de uma parede com descrição atomística no cálculo do calor específico;
- ii) estudar o comportamento do calor específico para sistemas confinados que emulem sistemas reais, como gás natural confinado em rochas carbonáticas, ou mesmo uma solução eletrolítica confinada entre folhas de grafeno;
- iii) estender o estudo aqui realizado para outras propriedades derivadas, a saber: calor específico a pressão constante, compressibilidade isotérmica, coeficiente de expansão térmica, coeficiente de Joule-Thomson e velocidade do som;
- iv) por fim, um estudo interessante seria ao invés de calcular um único valor de calor específico para o poro todo, dividir o poro em diferentes regiões e calcular como o calor específico varia com a distância da parede.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. 2 ed. New York: Oxford University Press, 2017

ALYAZIDI, A.; FRANCO, L. F. M.; ECONOMOU, I. G.; CASTIER, M. Modeling confined fluids with the multicomponent potential theory of adsorption and the SAFT-VR Mie equation of state. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 534, p. 112941, 2021

ARAÚJO, I. S.; FRANCO, L. F. M. A model to predict adsorption of mixtures coupled with SAFT-VR Mie equation of state. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 496, p. 61-68, 2019

BJØRNER, M. G.; SHAPIRO, A. A.; KONTOGEORGIS, G. M. Potential theory of adsorption for associating mixtures: possibilities and limitations. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, p. 2672-2684, 2013

BYMASTER, A.; CHAPMANN, W. G. An iSAFT density functional theory for associating polyatomic molecules. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, p. 12298-12307, 2010

CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. **J. Chem. Phys.**, v. 51, 635-636, 1969

DAWASS, N.; D'LIMA, M. L.; ECONOMOU, I. G.; CASTIER, M. Phase equilibrium with external fields: application to confined fluids. **J. Chem. Eng. Data.**, v. 61, p. 2873-2885, 2016

FRANCO, L. F. M.; CASTIER, M.; ECONOMOU, I. G. Anisotropic parallel self-diffusion coefficients near the calcite surface: a molecular dynamics study. **J. Chem. Phys.**, v. 145, p. 084702, 2016a

FRANCO, L. F. M.; CASTIER, M.; ECONOMOU, I. G. Diffusion in homogeneous and in homogeneous media: a new unified approach. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 12, p. 5247-5255, 2016b

FRANCO, L. F. M.; ECONOMOU, I. G.; CASTIER, M. Statistical mechanical model for adsorption coupled with SAFT-VR Mie equation of state. **Langmuir**, v. 33, p. 11291-11298, 2017

FRANCO, L. F. M.; CASTIER, M.; ECONOMOU, I. G. Two-body perturbation theory versus first order perturbation theory: a comparison based on the square-well fluid. **J. Chem. Phys.**, v. 147, p. 214108, 2017

FRANCO, L. F. M. On the structure of a confined ideal gas: a statistical mechanical description with an external field. **Fluid Phase Equilib.**, v. 489, p. 99-103, 2019

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. San Diego: Academic Press, 2002

GAI, L.; IACOVELLA, C. R.; WAN, L.; McCABE, C.; CUMMINGS, P. T. Examination of the phase transition behavior of nano-confined fluids by statistical temperature molecular dynamics. **J. Chem. Phys.**, v. 143, p. 054504, 2015

GIL-VILLEGAS, A.; GALINDO, A.; WHITEHEAD, P. J.; MILLS, S. J.; JACKSON, G. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. **J. Chem. Phys.**, v. 106, p. 4168-4186, 1997

GONÇALVES, A. de F.; FRANCO, L. F. M. On the conversion of the confined ideal gas distribution between the canonical and the grand canonical ensembles. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 533, p. 112962, 2021

GUBBINS, K. E. Perturbation theories of the thermodynamics of polar and associating liquids: a historical perspective. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 416, p. 3-17, 2016

HANSEN, J.-P.; McDONALD, I. R. **Theory of simple liquids**. 3 ed. London: Academic Press, 2006

HOANG, H.; GALLIERO, G. Shear viscosity of inhomogeneous fluids. **J. Chem. Phys.**, v. 136, p. 124902, 2012

LI, Z.; JIN, Z.; FIROOZABADI, A. Phase behavior and adsorption of pure substances and mixtures and characterization in nanopore structures by density functional theory. **SPE J.**, v. 19, p. 1096-1109, 2014

LOPES, J. T.; FRANCO, L. F. M. Prediction of isochoric heat capacity: discrete versus continuous potentials. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 520, p. 112380, 2020

MACEDONIA, M. D.; MOORE, D. D.; MAGINN, E. J.; OLKEN, M. M. Adsorption studies of methane, ethane, and argon in the zeolite mordenite: molecular simulations and experiments.

Langmuir, v. 16, p. 3823-3834, 2000

MALHEIRO, C.; MENDIBOURE, B.; PLATIER, F.; BLAS, F. J.; MIQUEU, C. Density functional theory for the description of spherical non-associating monomers in confined media using the SAFT-VR equation of state and weighted density approximations. **J. Chem. Phys.**, v. 140, p. 134707, 2014

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of *n*-alkanes. **J. Phys. Chem. B.**, v. 102, p. 2569-2577, 1998

McQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. New York: University Science Books, 2000

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. **J. Chem. Phys.**, v. 21, p. 1087, 1953

MONSALVO, M. A.; SHAPIRO, A. A. Study of high-pressure adsorption from supercritical fluids by the potential theory. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 283, p. 56-64, 2009

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014

OLIVIER, J. P. Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory. **J. Porous Mater.**, v. 2, p. 9-17, 1995

PAPADOULOS, G. K.; THEODOROU, D. N. Simulation studies of methane, carbon dioxide, hydrogen and deuterium in ITQ-1 and NaX zeolites. **Mol. Sim.**, v. 35, p. 79-89, 2009

PRAUNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**. 3 ed. New Jersey: Upper Saddle River, 1999

SANTOS, M. S.; FRANCO, L. F. M.; CASTIER, M.; ECONOMOU, I. G. Molecular dynamics simulation of *n*-alkanes and CO₂ confined by calcite nanopores. **Energy Fuels.**, v. 32, p. 1934-1941, 2018

SCHINDLER, B. J.; MITCHELL, L. A.; McCABE, C.; CUMMINGS, P. T.; LeVAN, M. D. Adsorption of chain molecules in slit-shaped pores: development of a SAFT-FMT-DFT approach, **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 21337-21350, 2013

SHAPIRO, A. A.; STENBY, E. H. Potential theory of multi-component adsorption. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 201, p. 146-157, 1998

SMIT, B.; MAESEN, T. L. M. Molecular simulations of zeolites: adsorption, diffusion, and shape selectivity. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 4125-4184, 2008

SPERA, M. B. de M.; FRANCO, L. F. M. Surface and confinement effects on the self-diffusion coefficients for methane-ethane mixtures within calcite nanopores. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 522, p. 112740, 2020

SRIVASTAVA, D.; SANTISO, E. E.; GUBBINS, K. E. Pressure enhancement in confined fluids: effect of molecular shape and fluid-wall interactions. **Langmuir**, v. 33, p. 11231-11245, 2017

STEELE, W. A. The physical interactions of gases with crystalline solids. I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. **Surf. Sci.**, v. 102, p. 2569-2577, 1973

TRAVALLONI, L.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W.; SANDLER, S. I. Thermodynamic modeling of confined fluids using an extension of the generalized van der Waals theory. **Chem. Eng. Sci.**, v. 65, p. 3088-3099, 2010

TUCKERMAN, M. E. **Statistical mechanics: theory and molecular simulation**. New York: Oxford University Press, 2010

YAMCHI, M. Z.; ASHWIN, S. S.; BOWLES, R. K. Fragile-strong fluid crossover and universal relaxation times in a confined hard-disk fluid. **Phys. Rev. Lett.**, v. 109, p. 225701, 2012

APÊNDICE A – CÓDIGO PARA GERAÇÃO DE CONFIGURAÇÃO INICIAL

```

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
C Código para configuração inicial aleatória C
C Universidade Estadual de Campinas C
C Faculdade de Engenharia Química - DESQ C
C C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
PROGRAM CONF_INICIAL_ALEATORIA
IMPLICIT NONE
INTEGER I, J, K, CONT, Y, W, X, N_DESVIO
C Número de sementes para o gerador de números aleatórios C
INTEGER SEED
C Penalidade por sobreposição C
INTEGER PENAL
C Número aleatório entre 0 e 1 C
DOUBLE PRECISION ALEATORIO
C Número de partículas C
INTEGER N_INICIAL, N_FINAL, N_VARIABEL
C Densidade C
DOUBLE PRECISION RHO
C Massa molar C
DOUBLE PRECISION MM
C Deslocamento máximo (sigma) C
DOUBLE PRECISION DRMAX
C Comprimento da Caixa C
DOUBLE PRECISION BOXLX, BOXLY, BOXLZ, BOXLXMAX
C Distância na qual o potencial é zero C
DOUBLE PRECISION SIGMA
C Distâncias entre partículas C
DOUBLE PRECISION RXIJ, RYIJ, RZIJ, RIJ
C Coordenadas de tentativa C
DOUBLE PRECISION RXTRIAL, RYTRIAL, RZTRIAL
C Diâmetro das esferas C
DOUBLE PRECISION SIGFF, SIGWW, SIGWF
C Constante de Avogadro C
DOUBLE PRECISION AVOGADRO
C Coordenadas cartesianas de cada partícula C
DOUBLE PRECISION RX(10000), RY(10000), RZ(10000)
DOUBLE PRECISION RXI, RYI, RZI, RXJ, RYJ, RZJ

```

```

CHARACTER GET*100,CONFFILE*40,SYS*100,MFILE*40
CHARACTER ATOM*1,NUM_FILE1*10,NUM_FILE2*10,NUM_FILE3*10

READ(*,*) MFILE

OPEN(1,FILE=MFILE)
READ(1,*) GET,SYS
READ(1,*) GET,N_INICIAL
READ(1,*) GET,N_FINAL
READ(1,*) GET,N_DESVIO
READ(1,*) GET,BOXLX
READ(1,*) GET,BOXLXMAX
READ(1,*) GET,MM
READ(1,*) GET,SIGMA
READ(1,*) GET,RHO
READ(1,*) GET,DRMAX
READ(1,*) GET,SIGWW
READ(1,*) GET,SIGFF
READ(1,*) GET,W
READ(1,*) GET,Y
READ(1,*) GET,X
CLOSE(1)

N_VARIAVEL = N_INICIAL
AVOGADRO   = 6.0221409D23
SEED       = 350895229
ATOM       = 'C'
RHO        = RHO*1.D-30
SIGWF      = 0.5D0*(SIGWW+SIGFF)

DO WHILE (BOXLX .LE. BOXLXMAX)
  DO WHILE (N_VARIAVEL .LE. N_FINAL)
    DO WHILE (X .LE. N_DESVIO)
      BOXLY   = SQRT(DBLE(N_VARIAVEL)*MM/RHO/AVOGADRO/BOXLX)
      BOXLZ   = BOXLY
      WRITE(*,*) BOXLX,BOXLY,BOXLZ

      DO 11 I=1,N_VARIAVEL
        RX(I) = 0.D0
        RY(I) = 0.D0
        RZ(I) = 0.D0
    
```

```

11          CONTINUE

          CONT = 1

          DO WHILE (CONT .LE. N_VARIAVEL)
            CALL RAND(SEED,ALEATORIO)
            RXTRIAL = ALEATORIO*(BOXLX-2.D0*SIGWF)+SIGWF
            CALL RAND(SEED,ALEATORIO)
            RYTRIAL = ALEATORIO*BOXLY
            CALL RAND(SEED,ALEATORIO)
            RZTRIAL = ALEATORIO*BOXLZ
            PENAL = 0
            DO 10 I=1,CONT
              RXIJ = RX(I)-RXTRIAL
              RYIJ = RY(I)-RYTRIAL
              RZIJ = RZ(I)-RZTRIAL
              RYIJ = RYIJ-BOXLY*ANINT(RYIJ/BOXLY)
              RZIJ = RZIJ-BOXLZ*ANINT(RZIJ/BOXLZ)
              RIJ = SQRT(RXIJ*RXIJ+RYIJ*RYIJ+RZIJ*RZIJ)
              IF (RIJ .LT. 1.1D0*SIGMA) THEN
                PENAL = PENAL+1
              END IF
            CONTINUE
10          IF (PENAL .EQ. 0) THEN
              RX(CONT) = RXTRIAL
              RY(CONT) = RYTRIAL
              RZ(CONT) = RZTRIAL
              CONT = CONT+1
            END IF
          END DO

          DO 12 I=1,N_VARIAVEL
            RX(I) = RX(I)-0.5D0*BOXLX
            RY(I) = RY(I)-0.5D0*BOXLY
            RZ(I) = RZ(I)-0.5D0*BOXLZ
12          CONTINUE

          WRITE(NUM_FILE1,'(i3)') W
          WRITE(NUM_FILE2,'(i3)') Y
          WRITE(NUM_FILE3,'(i3)') X
          CONFFILE = 'conf'//TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE1))

```

```

:           //TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE2))
:           //TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE3))//'.xyz'
      OPEN(3,FILE=CONFFILE)
      WRITE(3,*) N_VARIAVEL,BOXLX
      WRITE(3,110) SYS
      DO 13 I=1,N_VARIAVEL
          WRITE(3,120) ATOM,RX(I),RY(I),RZ(I)
13      CONTINUE
          X = X+1
      END DO
      X          = 1
      N_VARIAVEL = N_VARIAVEL + 1000
      Y          = Y + 1
      CLOSE(3)
      END DO

      IF (BOXLX .LT. 10.D0) THEN
          BOXLX = BOXLX+0.25D0
      ELSE IF (BOXLX .LT. 20.D0) THEN
          BOXLX = BOXLX+1.D0
      ELSE IF (BOXLX .LT. 100.D0) THEN
          BOXLX = BOXLX+10.D0
      ELSE IF (BOXLX .LT. 200.D0) THEN
          BOXLX = BOXLX+50.D0
      ELSE
          BOXLX = BOXLX+100.D0
      END IF
      W          = W+1
      Y          = 1
      N_VARIAVEL = N_INICIAL
      END DO

100 FORMAT(I6)
110 FORMAT(A100)
120 FORMAT(A1,3E15.7)

      END

      SUBROUTINE RAND(SEED,ALEATORIO)
      IMPLICIT NONE
      INTEGER M,R,C,SEED

```



```
DOUBLE PRECISION ALEATORIO
```

```
M = 1029
```

```
C = 221591
```

```
R = 1048576
```

```
SEED = MOD(SEED*M+C,R)
```

```
ALEATORIO = DBLE(SEED)/DBLE(R)
```

```
END
```



```

DOUBLE PRECISION V
C Antiga Energia Potencial C
DOUBLE PRECISION VOLD
C Nova Energia Potencial C
DOUBLE PRECISION VNEW
C Diferença de Energias Potenciais C
DOUBLE PRECISION DV
C Diferença Reduzida de Energias Potenciais C
DOUBLE PRECISION DVB
C Deslocamento máximo (sigma) C
DOUBLE PRECISION DRMAX, DRMAXR
C Comprimento da Caixa C
DOUBLE PRECISION BOXLX,BOXLY,BOXLZ,BOXLXMAX
C Número Aleatório C
DOUBLE PRECISION RANF
C Número de Avogadro C
DOUBLE PRECISION AVOGADRO
C Constante de Boltzmann C
DOUBLE PRECISION KB
C Massa Molar (kg/mol) C
DOUBLE PRECISION MM
C Número PI C
DOUBLE PRECISION PI
C Tamanho do Bin C
DOUBLE PRECISION DELR,R,MAXR
C Constante de Normalização para a g(r) e variáveis auxiliares C
DOUBLE PRECISION CONST,RLOWER,RUPPER,NIDEAL
C Diâmetro das esferas C
DOUBLE PRECISION SIGMAFF,SIGMAWW,SIGMAWF
C Matriz com valores da g(x) C
DOUBLE PRECISION GR(2000000)
C Coordenadas Cartesianas de Cada Partícula C
DOUBLE PRECISION RX(2000000),RY(2000000),RZ(2000000)
CHARACTER GET*100,CONFFILE*40,RATFILE*40,THERMOFILE*40,ATOM*1
CHARACTER SYS*100,NUM_FILE1*10,NUM_FILE2*10,NUM_FILE3*10
CHARACTER MFILE*40,GRFILE*40,GRF*7

DOUBLE PRECISION VOL,RHOW,EPSILONWF,ALFA,ENERGIA
DOUBLE PRECISION DELTA,EPSILONWW,EPSILONFF

CALL CPU_TIME (T_START)

```

```

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
C Comando de Leitura e arquivo de dados C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC

```

```

READ(*,*) MFILE

OPEN(1,FILE=MFILE)
READ(1,*) GET,SYS
READ(1,*) GET,N_INICIAL
READ(1,*) GET,N_FINAL
READ(1,*) GET,N_DESVIO
READ(1,*) GET,BOXLX
READ(1,*) GET,BOXLXMAX
READ(1,*) GET,MM
READ(1,*) GET,SIGMA
READ(1,*) GET,RHO
READ(1,*) GET,DRMAXR
READ(1,*) GET,SIGMAWW
READ(1,*) GET,SIGMAFF
READ(1,*) GET,W
READ(1,*) GET,Y
READ(1,*) GET,X
READ(1,*) GET,T
READ(1,*) GET,RCUT
READ(1,*) GET,NSTEPPEMAX
READ(1,*) GET,NSTEPPE
READ(1,*) GET,NADJUST
READ(1,*) GET,RHOW
READ(1,*) GET,DELTA
READ(1,*) GET,EPSILONWW
READ(1,*) GET,EPSILONFF
CLOSE(1)

```

```

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC

```

```

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
C Inicialização de Variáveis C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC

```

```

AVOGADRO = 6.0221409D23
KB        = 1.38064852D-23
ALFA     = 0.9D0
PI       = 3.1415926535897932384626433D0
SIGMAWF  = 0.5D0*(SIGMAWW+SIGMAFF)

```



```

CONT      = 1
PASSO     = 1
DO 13 STEP=1,NSTEP
  DO 11 J=1,N_VARIAVEL
    CALL RAND(SEED1,RANF)
    I = FLOOR(RANF*DBLE(N))+1
    RXIOLD = RX(I)
    RYIOLD = RY(I)
    RZIOLD = RZ(I)

C Calculo da "VELHA" Energia Potencial de Configuração
CALL ENERGY(RX,RY,RZ,RXIOLD,RYIOLD,RZIOLD,RCUTSQ,
:           BOXLX,BOXLY,BOXLZ,I,N_VARIAVEL,SIGSQ,
:           ALFA,SIGMAWF,DELTA,RHOW,EPSILONWF,VOLD)

C Movendo a particula I
CALL RAND(SEED2,RANF)
RXINEW = RXIOLD+(2.D0*RANF-1.D0)*DRMAX
CALL RAND(SEED2,RANF)
RYINEW = RYIOLD+(2.D0*RANF-1.D0)*DRMAX
CALL RAND(SEED2,RANF)
RZINEW = RZIOLD+(2.D0*RANF-1.D0)*DRMAX

C Seleção da Imagem Central
RYINEW = RYINEW-BOXLY*ANINT(RYINEW/BOXLY)
RZINEW = RZINEW-BOXLZ*ANINT(RZINEW/BOXLZ)

C Calculo da "NOVA" Energia Potencial de Configuração
CALL ENERGY(RX,RY,RZ,RXINEW,RYINEW,RZINEW,RCUTSQ,
:           BOXLX,BOXLY,BOXLZ,I,N_VARIAVEL,SIGSQ,
:           ALFA,SIGMAWF,DELTA,RHOW,EPSILONWF,VNEW)

C Criterio de Aceite
DV = VNEW-VOLD
DVB = DV/T

IF (DVB .LT. 75.D0) THEN
  CALL RAND(SEED2,RANF)
  IF (DVB .LE. 0.D0 .OR. EXP(-DVB) .GT. RANF) THEN
    V = V+DV

```

```

        RX(I) = RXINEW
        RY(I) = RYINEW
        RZ(I) = RZINEW
        NACCPT = NACCPT+1
    END IF
END IF
VN      = V/DBLE(N_VARIAVEL)
CONT    = CONT+1
IF (STEP .LE. NSTEPE) THEN
    IF (MOD(CONT,NADJUST) .EQ. 0.D0) THEN
        RATIO = DBLE(NACCPT)/DBLE(NADJUST)
        WRITE(4,100) CONT,RATIO,DRMAX
        IF (RATIO .GT. 0.5D0) THEN
            DRMAX = 1.05D0*DRMAX
        ELSE
            DRMAX = 0.95D0*DRMAX
        END IF
        NACCPT = 0
    END IF
END IF
11      CONTINUE

ENERGIA = VN*KB
WRITE(*,110) STEP,VN,ENERGIA
IF (STEP .GT. NSTEPE) THEN
    WRITE(10,110) PASSO,VN,ENERGIA
    PASSO = PASSO + 1
    WRITE(*,*) STEP
    CALL GOFR(RX,BOXLX,DELR,HIST,N_VARIAVEL,MAXBIN)
END IF
13      CONTINUE

GRFILE = 'GRF'//TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE1))
:      //TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE2))
:      //TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE3))//'.dat'
OPEN(5,FILE=GRFILE)
CONST = DBLE(N_VARIAVEL)/BOXLX
DO 14 BIN=1,MAXBIN
    RLOWER = DBLE(BIN-1)*DELR
    RUPPER  = RLOWER+DELR
    NIDEAL  = CONST*(RUPPER-RLOWER)

```



```

GR (BIN) = DBLE (HIST (BIN) ) /DBLE (NSTEPP) /NIDEAL
WRITE (5,120) DBLE (BIN) *DELR,GR (BIN)
14 CONTINUE
NWIN = NWIN+1
X = X+1
BIN = 0
R = 0.D0
CLOSE (5)
END DO
X = 1
Y = Y + 1
N_VARIAVEL = N_VARIAVEL + 1000
CLOSE (4)
CLOSE (10)
END DO
IF (BOXLX .LT. 10.D0) THEN
BOXLX = BOXLX+0.25D0
ELSE IF (BOXLX .LT. 20.D0) THEN
BOXLX = BOXLX+1.D0
ELSE IF (BOXLX .LT. 100.D0) THEN
BOXLX = BOXLX+10.D0
ELSE IF (BOXLX .LT. 200.D0) THEN
BOXLX = BOXLX+50.D0
ELSE
BOXLX = BOXLX+100.D0
END IF
IF (BOXLX .LE. 20.D0) THEN
NSTEPE = 1500000
ELSE IF (BOXLX .LE. 40.D0) THEN
NSTEPE = 4000000
ELSE IF (BOXLX .LE. 60.D0) THEN
NSTEPE = 15000000
ELSE IF (BOXLX .LE. 80.D0) THEN
NSTEPE = 40000000
ELSE IF (BOXLX .LE. 100.D0) THEN
NSTEPE = 100000000
ELSE
NSTEPE = NSTEPEMAX
END IF
NSTEP = NSTEPE+NSTEPP
W = W+1

```

```

      Y = 1
      N_VARIAVEL = N_INICIAL
    END DO

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
      CALL CPU_TIME (T_STOP)
      WRITE(*,*) ' Elapsed time =',T_STOP-T_START,'seconds ...'

100 FORMAT(I10,2E15.7)
110 FORMAT(I10,E15.7,E15.7)
120 FORMAT(2E15.7)
130 FORMAT(A100)
140 FORMAT(A1,3E15.7)

      END

      SUBROUTINE TOTENERGY (RX, RY, RZ, RCUTSQ, BOXLX, BOXLY, BOXLZ, N,
:                          SIGSQ, ALFA, SIGMAWF, DELTA, RHOW, EPSILONWF, V)
      IMPLICIT NONE
      INTEGER I, N, J
      DOUBLE PRECISION V, RXIW, RXIH, ZO, YO, BOXLX, ALFA, SIGMAWF
      DOUBLE PRECISION RXI, RYI, RZI, POTIJ, POTEXT, RHOW, EPSILONWF, DELTA
      DOUBLE PRECISION RXJ, RYJ, RZJ, RCUTSQ, BOXLY, BOXLZ, RIJSQ, SIGSQ
      DOUBLE PRECISION RX(500000), RY(500000), RZ(500000)

      V      = 0.D0
      RXIW   = 0.D0
      RXIH   = 0.D0
      ZO     = -((0.5D0*BOXLX) - (ALFA*SIGMAWF))
      YO     = (0.5D0*BOXLX) - (ALFA*SIGMAWF)
      DO 11 I=1,N-1
         RXI = RX(I)
         RYI = RY(I)
         RZI = RZ(I)
         IF ((RXI .GT. ZO) .AND. (RXI .LT. YO)) THEN
            RXIH = 0.5D0*BOXLX-RXI
            RXIW = 0.5D0*BOXLX+RXI
            V    = V+POTEXT(RHOW, EPSILONWF, SIGMAWF, RXIH, DELTA) +
:             POTEXT(RHOW, EPSILONWF, SIGMAWF, RXIW, DELTA)
         DO 10 J=I+1,N
            RXJ = RX(J)

```

```

        RYJ = RY(J)
        RZJ = RZ(J)
        CALL DISTSQ(RXI, RYI, RZI, BOXLY, BOXLZ, RXJ, RYJ, RZJ, RIJSQ)
        IF (RIJSQ .LE. RCUTSQ) THEN
            V = V+POTIJ(RIJSQ, SIGSQ)
        END IF
10      CONTINUE
        ELSE
            V = V+1.D15
            WRITE(*,*) 'ERRO'
        END IF
11 CONTINUE

END

SUBROUTINE ENERGY(RX, RY, RZ, RXI, RYI, RZI, RCUTSQ, BOXLX, BOXLY,
:             BOXLZ, I, N, SIGSQ, ALFA, SIGMAWF, DELTA, RHOW, EPSILONWF, V)
IMPLICIT NONE
INTEGER I, J, N
DOUBLE PRECISION V, RXIW, RXIH, ZO, YO, BOXLX, BOXLY, BOXLZ, ALFA, RXI
DOUBLE PRECISION RYI, RZI, RCUTSQ, RHOW, EPSILONWF, SIGMAWF, DELTA
DOUBLE PRECISION POTIJ, POTEXT, RX(500000), RY(500000), RZ(500000)
DOUBLE PRECISION SIGSQ, RIJSQ

V      = 0.D0
RXIW   = 0.D0
RXIH   = 0.D0
ZO     = -((0.5D0*BOXLX) - (ALFA*SIGMAWF))
YO     = (0.5D0*BOXLX) - (ALFA*SIGMAWF)
IF ((RXI .GT. ZO) .AND. (RXI .LT. YO)) THEN
    RXIH = 0.5D0*BOXLX-RXI
    RXIW = 0.5D0*BOXLX+RXI
    V    = V+POTEXT(RHOW, EPSILONWF, SIGMAWF, RXIH, DELTA) +
:       POTEXT(RHOW, EPSILONWF, SIGMAWF, RXIW, DELTA)
DO 10 J=1, N
    IF (I .NE. J) THEN
        CALL DISTSQ(RXI, RYI, RZI, BOXLY, BOXLZ, RX(J), RY(J), RZ(J),
:             RIJSQ)
        IF (RIJSQ .LE. RCUTSQ) THEN
            V = V+POTIJ(RIJSQ, SIGSQ)
        END IF

```

```

        END IF
10    CONTINUE
    ELSE
        V = V+1.D15
    END IF

END

SUBROUTINE DISTSQ (RXI, RYI, RZI, BOXLY, BOXLZ, RXJ, RYJ, RZJ, RIJSQ)
    IMPLICIT NONE
    DOUBLE PRECISION BOXLY, BOXLZ, RIJSQ
    DOUBLE PRECISION RXI, RYI, RZI
    DOUBLE PRECISION RXJ, RYJ, RZJ
    DOUBLE PRECISION RXIJ, RYIJ, RZIJ

    RXIJ = RXI-RXJ
    RYIJ = RYI-RYJ
    RZIJ = RZI-RZJ
    RYIJ = RYIJ-BOXLY*ANINT (RYIJ/BOXLY)
    RZIJ = RZIJ-BOXLZ*ANINT (RZIJ/BOXLZ)
    RIJSQ = RXIJ*RXIJ+RYIJ*RYIJ+RZIJ*RZIJ

END

DOUBLE PRECISION FUNCTION POTIJ (RIJSQ, SIGSQ)
    IMPLICIT NONE
    DOUBLE PRECISION SIGSQ, RIJSQ
    DOUBLE PRECISION SIGMA, RIJ
    SIGMA = SQRT (SIGSQ)
    RIJ = SQRT (RIJSQ)
    IF (RIJ .LT. SIGMA) THEN
        POTIJ = 1.D15
    ELSE
        POTIJ = 0.D0
    END IF

END

DOUBLE PRECISION FUNCTION POTEXT (RHOW, EPSILONWF, SIGMAWF, RXI, DELTA)
    IMPLICIT NONE
    DOUBLE PRECISION PI, SIGX

```

```

DOUBLE PRECISION RHOW, EPSILONWF, SIGMAWF, RXI, DELTA

PI      = 3.14159265359D0
SIGX    = SIGMAWF/RXI
POTEXT  = 2.D0*PI*RHOW*EPSILONWF*(SIGMAWF**2.D0)*DELTA*
:       (2.D0*(SIGX**10.D0)/5.D0-(SIGX**4.D0)-(SIGMAWF**4.D0)/
:       3.D0/DELTA/(0.61D0*DELTA+RXI)**3.D0)

END

SUBROUTINE RAND(SEED, RANF)
IMPLICIT NONE
INTEGER L, C, M, SEED
DOUBLE PRECISION RANF

L = 1029
C = 221591
M = 1048576

SEED = MOD(SEED*L+C, M)
RANF = DBLE(SEED)/DBLE(M)

END

SUBROUTINE GOFR(RX, BOXLX, DELR, HIST, N, MAXBIN)
IMPLICIT NONE
INTEGER I, BIN, MAXBIN, N
INTEGER HIST(2000000)
DOUBLE PRECISION RXI, DELR, BOXLX
DOUBLE PRECISION RX(200000)

DO 10 I=1, N
  RXI = RX(I)+0.5D0*BOXLX
  BIN = INT(RXI/DELR)+1
  IF (BIN .LE. MAXBIN) THEN
    HIST(BIN) = HIST(BIN)+1
  END IF
10 CONTINUE

END

```

APÊNDICE C – CÓDIGO PARA CÁLCULO DO CALOR ESPECÍFICO

```

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
C Cálculo da capacidade calorífica para fluido ideal confinado           C
C Universidade Estadual de Campinas                                     C
C Faculdade de Engenharia Química - DESQ                               C
C Steele Potential                                                    C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC

PROGRAM CV
IMPLICIT NONE
INTEGER I,W,X,Y,NSTEPP,NSTEPMAX,NSTEPE
INTEGER N_VARIAVEL,N_INICIAL,N_FINAL,N_DESVIO
REAL T_START,T_STOP
DOUBLE PRECISION MM,SIGMA,RHO,BOXLX,DRMAX,SIGMAWW,SIGMAFF
DOUBLE PRECISION T,NADJUST,RHOW,DELTA,KB,AVOGADRO
DOUBLE PRECISION ENERGYA,ENERGYB,EPSILONWW,EPSILONFF,SOMA
DOUBLE PRECISION SOMATORIO,MEDIA,DESVIO,BOXLXMAX,RCUT
DOUBLE PRECISION VN(500000),ENERGIA(500000),CVPKB(100)
CHARACTER GET*100,CONFFILE*40,SCIFILE*40,MFILE*40,RATFILE*40
CHARACTER POSFILE*40,THERMOFILE*40,SYS*100,CVRESPKB*40
CHARACTER NUM_FILE1*10,NUM_FILE2*10,NUM_FILE3*10

CALL CPU_TIME (T_START)

READ(*,*) MFILE

OPEN(1,FILE=MFILE)
READ(1,*) GET,SYS
READ(1,*) GET,N_INICIAL
READ(1,*) GET,N_FINAL
READ(1,*) GET,N_DESVIO
READ(1,*) GET,BOXLX
READ(1,*) GET,BOXLXMAX
READ(1,*) GET,MM
READ(1,*) GET,SIGMA
READ(1,*) GET,RHO
READ(1,*) GET,DRMAX
READ(1,*) GET,SIGMAWW
READ(1,*) GET,SIGMAFF
READ(1,*) GET,W

```

```

READ(1,*) GET,Y
READ(1,*) GET,X
READ(1,*) GET,T
READ(1,*) GET,RCUT
READ(1,*) GET,NSTEPMAX
READ(1,*) GET,NSTEPP
READ(1,*) GET,NADJUST
READ(1,*) GET,RHOW
READ(1,*) GET,DELTA
READ(1,*) GET,EPSILONWW
READ(1,*) GET,EPSILONFF
CLOSE(1)

KB          = 1.38064852D-23
AVOGADRO    = 6.0221409D23
ENERGYA     = 0.D0
ENERGYB     = 0.D0
SOMA        = 0.D0
N_VARIAVEL = N_INICIAL
OPEN(2,FILE='cvrespkb_HS.dat')
DO WHILE (BOXLX .LE. BOXLXMAX)
  DO WHILE (N_VARIAVEL .LE. N_FINAL)
    DO WHILE (X .LE. N_DESVIO)
      WRITE(NUM_FILE1,'(i3)') W
      WRITE(NUM_FILE2,'(i3)') Y
      WRITE(NUM_FILE3,'(i3)') X
      THERMOFILE = 'thermo'//TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE1))
:                //TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE2))
:                //TRIM(ADJUSTL(NUM_FILE3))//'.dat'
      OPEN(4,FILE=THERMOFILE)
      READ(4,*) GET,N_VARIAVEL,GET,BOXLX
      DO 10 I=1,NSTEPP
        READ(4,*) GET,VN(I),ENERGIA(I)
        ENERGYA = ENERGYA+ENERGIA(I)*ENERGIA(I)
        ENERGYB = ENERGYB+ENERGIA(I)
10      CONTINUE
      CVPKB(X) = ((ENERGYA/NSTEPP) - (ENERGYB/NSTEPP)**2)*
:                DBLE(N_VARIAVEL)/KB**2.D0/T**2.D0
      SOMA      = SOMA+CVPKB(X)
      WRITE(*,*) 'H= ',BOXLX,'N= ',N_VARIAVEL,
:                'CONF= ',X,'CVRESPKB= ',CVPKB(X)

```

```

ENERGYA = 0.D0
ENERGYB = 0.D0
X        = X+1
CLOSE(4)
END DO

SOMATORIO = 0.D0
MEDIA = SOMA/N_DESVIO

DO 11 I=1,N_DESVIO
    SOMATORIO = SOMATORIO + (CVPKB(I)-MEDIA)**2.D0
11 CONTINUE

DESVIO = SQRT(SOMATORIO/N_DESVIO)
WRITE(*,*) 'H= ',BOXLX,'N= ',N_VARIAVEL,'MEDIA= ',MEDIA,
:          'DESVIO PADRAO= ',DESVIO
WRITE(2,*) 'H= ',BOXLX,'N= ',N_VARIAVEL,'MEDIA= ',MEDIA,
:          'DESVIO PADRAO= ',DESVIO

N_VARIAVEL = N_VARIAVEL + 1000
Y          = Y + 1
X          = 1
SOMA      = 0.D0

END DO

IF (BOXLX .LT. 10.D0) THEN
    BOXLX = BOXLX+0.25D0
ELSE IF (BOXLX .LT. 20.D0) THEN
    BOXLX = BOXLX+1.D0
ELSE IF (BOXLX .LT. 100.D0) THEN
    BOXLX = BOXLX+10.D0
ELSE IF (BOXLX .LT. 200.D0) THEN
    BOXLX = BOXLX+50.D0
ELSE
    BOXLX = BOXLX+100.D0
END IF

W          = W+1
Y          = 1
N_VARIAVEL = N_INICIAL

```



```
END DO

CLOSE (2)
CALL CPU_TIME (T_STOP)
WRITE(*,*) ' Elapsed time =',T_STOP-T_START,'seconds ...'

110 FORMAT(A7)

END
```