

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS**

200328597
**DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL DE NOVAS METODOLOGIAS DE
CÁLCULOS PARA PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS**

Autor: Nagel Alves Costa

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

**Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.**

Campinas - São Paulo

FEVEREIRO - 2003

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/Vnicamp
	C823d
V	EX
TOMBO BC	55428
PROC.	10-124103
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	30/08/03
Nº CPD	

CM00188451-2

Bib id 298611

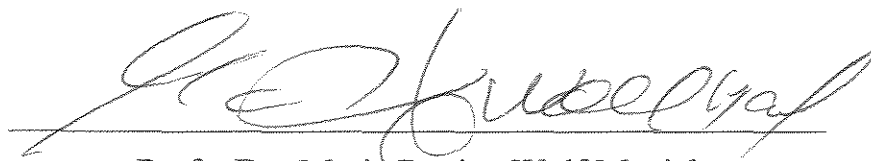
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C823d Costa, Nagel Alves
Desenvolvimento computacional de novas metodologias de cálculos para propriedades termodinâmicas / Nagel Alves Costa. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

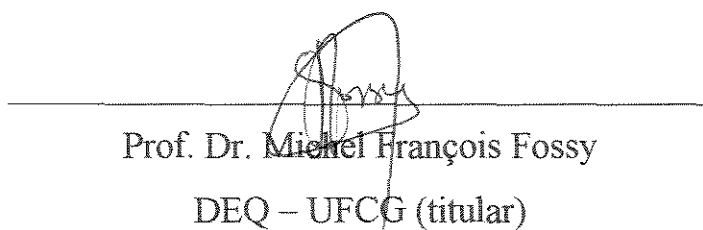
1. Analise de intervalos (Matemática). 2. Método de Monte Carlo. 3. Azeótropo. 4. Equações de estado. 5. Teoria molecular. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Nagel Alves Costa e aprovada em 27 de fevereiro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



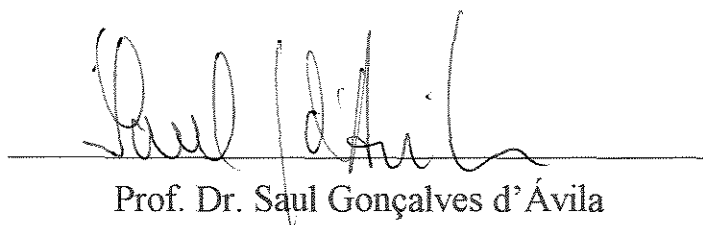
Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

DPQ/FEQ – UNICAMP (Orientadora)



Prof. Dr. Michel François Fossy

DEQ – UFCG (titular)



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

DPQ/FEQ – UNICAMP (titular)



Prof. Dr. Reginaldo Guinardello

DPQ/FEQ – UNICAMP (titular)



Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo

DPQ/FEQ – UNICAMP (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida pelo M.Sc. Nagel Alves Costa e aprovada pela banca examinadora em fevereiro de 2003.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Maria Regina Wolf Maciel', is written over a horizontal line.

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

DEDICATÓRIA

A minha Josilene de Assis Cavalcante pelos muitos momentos de felicidade ao longo da nossa caminhada.

Aos meus pais: Alcino e Peta, pelo carinho, respeito e admiração.

Aos meus irmãos e irmãs: Rangel, Ustâne, Telê, Artime, Artemizio, Arianne, Aymar, Marcial, Athenne, Verena, Calvert e Edna.

Aos meus sobrinhos.

À memória de Alcimar, meu querido irmão.

A todos os companheiros que fizeram e ainda fazem parte da minha vida acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A Professora **Maria Regina Wolf Maciel** pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores **Michel Fossy, Kepler Borges e Paulo Guimarães** que acreditaram no meu potencial.

Aos Professores **Rubens Maciel Filho, Eduardo Coselli, Luiz Meleiro, Wilton, Pedro Filho e Lúbia Conrado** pela amizade, colaboração e incentivo na elaboração deste trabalho.

Aos alunos **Dom Mardoni, Agremis/Ana Paula, Sebastião, Eduardo Inglez, José Marcos, Jefferson, Osvaldo, Dirceu, Rogério, Edvaldo, Emerson/Miria, Delba, Roberto, Marta, Virgínia, Mylene/Rodrigo, Vanessa, Natasha e Caliane** pela amizade sincera e conversas de mesa de bar na sexta feira.

Aos técnicos **Cristiano e Rodrigo** (in memoriam) pela ajuda ao longo dos quatro anos.

A UFPB.

RESUMO

O objetivo desse trabalho é a implementação FORTRAN de técnicas modernas, tais como: a matemática intervalar, otimização e simulação Monte Carlo e redes neurais. Estas técnicas foram utilizadas para o desenvolvimento computacional de novas metodologias de cálculos para a predição de propriedades termodinâmicas, determinação de pontos de azeotropia de misturas multicomponentes, determinação de propriedades termodinâmicas através da equação de estado de Lennard-Jones e determinação dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e de Stockmayer. Além disso, desenvolveu-se uma extensão do método de contribuição de grupos CSGC, de forma que o mesmo forneça as propriedades críticas e a entalpia de vaporização. Na matemática intervalar, a partir dos conceitos básicos da teoria dos intervalos, foram desenvolvidos os códigos computacionais para as operações aritméticas, topológicas, funções transcendentais intervalares e algoritmo de Newton intervalar. A integração Monte Carlo e a rede neural foram utilizadas no tratamento do *ensemble* NVT para a determinação das propriedades termodinâmicas para fluidos de Lennard-Jones. O método de contribuição de grupos funcionais é tratado em duas partes: na primeira, duas expressões polinomiais foram propostas para a determinação das propriedades críticas (temperatura e pressão) através da contribuição de grupos funcionais do método CSGC; na segunda parte, desenvolveu-se um procedimento híbrido para avaliação da entalpia de vaporização. A otimização Monte Carlo foi usada no desenvolvimento de um algoritmo adaptativo para a determinação de todos os pontos de azeotropia de uma mistura multicomponente e nas das determinações dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer, a partir dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial. Finalmente, alguns exemplos de cálculos, empregando as metodologias propostas foram realizados.

ABSTRACT

The objective of this work is the FORTRAN implementation of modern techniques, such as: the interval analysis, simulation and optimization Monte Carlo and neural network. These techniques were used for the computational development of new calculation methodologies for the prediction of thermodynamic properties, for determination of azeotropy points of multicomponent mixtures, for determination of thermodynamic properties through the equation of state of Lennard-Jones and for determination of Lennard-Jones and Stockmayer potential parameters. Besides, an extension of CSGC group contribution method was developed, in order to calculate the critical properties and the vaporization enthalpy. In the interval analysis, starting from the basic concepts of the interval theory, the computing codes for the arithmetic and topological operations, interval functions and interval Newton method were developed. The Monte Carlo integration and the neural network were used for treating the ensemble NVT for the determination of the thermodynamic properties for fluids of Lennard-Jones. The method of functional group contribution was divided in two parts: in the first one, two polynomial expressions were proposed for the determination of the critical properties (temperature and pressure) through the group contribution of the CSGC method; in the second part, a hybrid procedure was developed for evaluation of the vaporization enthalpy. The Monte Carlo optimization was used in the development of an adaptive algorithm for the determination of all azeotropic points of a multicomponent mixture and for the determination of the Lennard-Jones and Stockmayer potential parameters, starting from the experimental data of the second virial coefficient. Finally, some calculation examples are shown using the developed methodologies.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - OBJETIVOS DO TRABALHO	1
CAPÍTULO 2 - INTRODUÇÃO	3
CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL DA MATEMÁTICA INTERVALAR 10	
3.1 - INTRODUÇÃO	10
3.2 - IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DA ARITMÉTICA INTERVALAR	13
3.3 - CODIFICAÇÃO FORTRAN 90 PARA AS OPERAÇÕES ARITMÉTICAS INTERVALARES	15
3.4 - TOPOLOGIA DOS INTERVALOS	24
3.5 - FUNÇÕES INTERVALARES	26
3.6 - PARÂMETROS DA MÁQUINA	29
3.7 - ARREDONDAMENTO	30
3.8 - SÉRIE DE TAYLOR	32
3.9 - MÉTODO DE NEWTON INTERVALAR	34
3.10 - CODIFICAÇÃO FORTRAN DO MÉTODO DE NEWTON INTERVALAR	38
3.11 - PILHAS, LISTAS LIGADAS E PONTEIROS	45
3.12 - DESEMPENHO NUMÉRICO DA SUBROTINA DO MÉTODO INTERVALAR IMPLEMENTADO	54
3.13 - CONCLUSÃO	57
CAPÍTULO 4 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO ENSEMBLE CANÔNICO PARA FLUIDOS DE LENNARD-JONES ATRAVÉS DE REDES NEURAI	58
4.1 - INTRODUÇÃO	58
4.2 - ENSEMBLE CANÔNICO	58
4.3 - CONEXÃO DO <i>ENSEMBLE</i> CANÔNICO COM A TERMODINÂMICA	67
4.4 - TRATAMENTO CLÁSSICO	80
4.5 - CÁLCULO DAS PROPRIEDADES POR INTEGRAÇÃO	86
4.6 - IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DO <i>ENSEMBLE</i> CANÔNICO	100
4.7 - EQUAÇÃO DE ESTADO DE LENNARD-JONES	110
4.8 - DESENVOLVIMENTO DA REDE NEURAL	112
4.9 - RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DOS PROCEDIMENTOS DESENVOLVIDOS	116
4.10 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESQUEMA MONTE CARLO-METROPOLIS	120
4.11 - CONCLUSÕES	121
CAPÍTULO 5 - PROCEDIMENTO HÍBRIDO PARA A DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SUBSTÂNCIAS PURAS USANDO MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	123
5.1 - INTRODUÇÃO	123
5.2 - MÉTODO CSGC (CORRESPONDING-STATES GROUP-CONTRIBUTION)	124
5.3 - PROCEDIMENTO HÍBRIDO PARA A DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES CRÍTICAS ATRAVÉS DO MÉTODO CSGC	127
5.4 - RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO PROCEDIMENTO PROPOSTO PARA AS PROPRIEDADES CRÍTICAS DAS SUBSTÂNCIAS	130
5.4.1 - <i>Resultados para os Alcanos</i>	131
5.4.2 - <i>Resultados obtidos para os Alcoois</i>	135
5.4.3 - <i>Resultados Obtidos para os Alcenos</i>	139
5.4.4 - <i>Resultados Obtidos para os Aldeídos-Cetonas</i>	143
5.5 - PROCEDIMENTO HÍBRIDO PARA A PREDIÇÃO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO ATRAVÉS DA DO MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	145

5.5.1 - Resultados para a Acetona.....	150
5.5.2 - Resultados para o Propanal.....	151
5.5.3 - Resultados para o 2-Butanol.....	152
5.5.4 - Resultados para a Etanol.....	154
5.5.5 - Resultados para a 1-Pentanol.....	155
5.6 - CONCLUSÕES.....	156
CAPÍTULO 6 - DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO MONTE CARLO ADAPTATIVO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE AZEOTROPIA HOMOGÊNEOS DE MISTURAS MULTICOMPONENTES.....	158
6.1 - INTRODUÇÃO.....	158
6.2 - FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS DE SISTEMAS AZEOTRÓPICOS HOMOGÊNEOS.....	159
6.3 - DESENVOLVIMENTO DO ALGORITMO PROPOSTO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE AZEOTROPIA DE UMA MISTURA MULTICOMPONENTE.....	164
6.4 - RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO.....	173
6.4.1 - Procura dos pontos de Azeotropia usando a equação de Wilson.....	174
6.4.1.1 - Sistema Acetona(1) – Acetato de metila(2) – Metanol (3).....	174
6.4.1.2 - Sistema Metanol(1) – Benzeno(2) – i-Propanol(3) – n-Propanol(4).....	176
6.4.1.3 - Sistema Acetona(1)-Clorofórmio(2)-Metanol(3)-Etanol(4)-Benzeno(5).....	177
6.4.2 - Procura dos pontos de Azeotropia usando o modelo NRTL (Non-Random Two Liquid).....	179
6.4.2.1 - Sistema Etanol(1) – MetilÉtilCetona(2) – Água(3).....	179
6.4.2.2 - Sistema Metanol(1) – Benzeno(2) – i-Propanol(3) – n-Propanol(4).....	180
6.4.3 - Procura dos pontos de Azeotropia usando o modelo Modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical).....	182
6.4.3.1 - Sistema Etanol(1) – Metilciclopentano(2) – Benzeno(3) – Hexano(4).....	182
6.5 - CONCLUSÃO.....	184
CAPÍTULO 7 - DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO MONTE CARLO ADAPTATIVO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS POTENCIAIS DE LENNARD-JONES E STOCKMAYER.....	185
7.1 - INTRODUÇÃO.....	185
7.2 - SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL.....	187
7.2.1 - Potencial de Lennard-Jones.....	187
7.2.2 - Potencial de Stockmayer.....	193
7.3 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS COEFICIENTES DO VIRIAL.....	202
7.4 - METODOLOGIA UTILIZADA NA LITERATURA DISPONÍVEL PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO POTENCIAL INTERMOLECULAR A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS PVT.....	204
7.4.1 - Potencial de Lennard-Jones.....	204
7.4.2 - Potencial de Stockmayer.....	211
7.5 - DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL DO ALGORITMO MONTE CARLO ADAPTATIVO PROPOSTO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS POTENCIAIS INTERMOLECULARES.....	214
7.5.1 - Potencial de Lennard-Jones.....	214
7.5.2 - Potencial de Stockmayer.....	226
7.6 - RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO ALGORITMO MONTE CARLO ADAPTATIVO PROPOSTO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS POTENCIAIS INTERMOLECULARES.....	241
7.6.1 - Potencial de Lennard-Jones.....	243
7.6.1.1 - Otimização do Xenônio.....	243
7.6.1.2 - Otimização do Neônio.....	246
7.6.1.3 - Otimização do Tetrafluorometano.....	249
7.6.1.4 - Otimização do Metano.....	251
7.6.1.5 - Otimização do Dióxido de Carbono.....	254
7.6.1.6 - Otimização do Nitrogênio.....	256
7.6.1.7 - Otimização do Pentano.....	259
7.6.1.8 - Otimização do Oxigênio.....	262
7.6.1.9 - Otimização do Argônio.....	265
7.6.1.10 - Otimizações Adicionais.....	267
7.6.2 - Potencial de Stockmayer.....	268
7.6.2.1 - Otimização da Água.....	268

7.6.2.2 - Otimização da Amônia.....	271
7.6.2.3 - Otimização da Acetona	274
7.6.2.4 - Otimização do Metanol.....	277
7.6.2.5 - Otimização do Clorofórmio.....	279
7.6.2.6 - Otimização do Acetonitrila	281
7.7 - CONCLUSÃO.....	284
CAPÍTULO 8 - ALGUNS ESQUEMAS DE CÁLCULO PARA APLICAÇÕES DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS	286
8.1 - INTRODUÇÃO	286
8.2 - CICLO PADRÃO DE REFRIGERAÇÃO	286
8.2.1 - <i>Propriedades Termodinâmicas do Ponto 1</i>	289
8.2.2 - <i>Propriedades Termodinâmicas do Ponto 3</i>	289
8.2.3 - <i>Propriedades Termodinâmicas do Ponto 2</i>	290
8.2.4 - <i>Propriedades Termodinâmicas do Ponto 4</i>	291
8.3 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO - MÉTODOS RIGOROSOS.....	293
8.4 - DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE GASES	294
CAPÍTULO 9 - CONCLUSÃO GERAL	300
CAPÍTULO 10 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	302
CAPÍTULO 11 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	303
APÊNDICE I - MÉTODOS MONTE CARLO	318
I.1 - INTRODUÇÃO	318
I.2 - MÉTODO MONTE CARLO DIRETO.....	319
I.3 - AMOSTRAGEM DE IMPORTÂNCIA.....	328
I.4 - MÉTODO DE METROPOLIS.....	338
I.5 - OTIMIZAÇÃO MONTE CARLO.....	350
I.6 - DISTRIBUIÇÃO INICIAL DAS PARTÍCULAS NA CAIXA DE SIMULAÇÃO.....	350
1.6.1 - <i>Introdução</i>	350
1.6.2 - <i>Estrutura Cúbica Simples</i>	353
1.6.3 - <i>Estrutura Cúbica Face Centrada</i>	357
1.6.4 - <i>Estrutura Cúbica de Corpo Centrado</i>	361
I.7 - CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTO RNO.....	365
I.8 - A TRANSFORMAÇÃO INTEGRAL	375
APÊNDICE II - FUNÇÕES DESVIOS DA IDEALIDADE	376
II.1 - INTRODUÇÃO.....	376
II.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DAS FUNÇÕES DESVIOS	376
II.2.1 - <i>Desvio de idealidade da energia livre de Helmholtz</i>	377
II.2.2 - <i>Desvios de Entropia</i>	378
II.2.3 - <i>Desvio da idealidade da energia livre de Gibbs</i>	379
II.2.4 - <i>Desvio da idealidade da Energia Interna</i>	380
II.2.5 - <i>Desvio da idealidade da Entalpia</i>	380
II.2.6 - <i>Coefficiente de Fugacidade</i>	381
II.3 - CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DAS SUBSTÂNCIAS PURAS.....	383
II.3.1 - <i>Equação de estado generalizada</i>	384
II.3.2 - <i>Equação do virial</i>	401
II.3.2.1 - Correlação de TSONOPOULOS	404
II.3.2.2 - Segundo coeficiente do virial – Potencial intermolecular.....	409
II.3.2.2.1 Testes para as derivadas parciais do segundo coeficiente do virial com relação a temperatura.....	411
II.3.2.2.2 Testes para as propriedades termodinâmicas.....	415

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.2.1 - POSSIBILIDADES PARA A OPERAÇÃO DE MULTIPLICAÇÃO.....	14
TABELA 3.2.2 – RESUMO DAS OPERAÇÕES DE MULTIPLICAÇÃO E DIVISÃO	14
TABELA 3.3.1 - INTERFACES PARA A SOBRECARGA DOS OPERADORES ARITMÉTICOS	19
TABELA 3.3.2 - CODIFICAÇÃO FORTRAN PARA OPERAÇÕES ARITMÉTICAS INTERVALARES.....	20
TABELA 3.3.3– OPERAÇÕES INTERVALARES ADICIONAIS	22
TABELA 3.3.4 - IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN DAS FUNÇÕES	23
TABELA 3.3.5 – MÓDULO UTILIZADO NO AGRUPAMENTO DAS INTERFACES E OPERAÇÕES INTERVALARES	24
TABELA 3.4.1 – CODIFICAÇÃO FORTRAN DAS FUNÇÕES TOPOLÓGICAS	25
TABELA 3.4.2 - PROCEDIMENTOS ADICIONAIS DO MÓDULO TOPOLOGIA.....	26
TABELA 3.4.3 – IMPLEMENTAÇÃO DO MÓDULO TOPOLOGIA	26
TABELA 3.5.1 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN DAS FUNÇÕES INTERVALARES.....	28
TABELA 3.5.2 – CODIFICAÇÃO FORTRAN DO MÓDULO FUNC_INTERVALO	29
TABELA 3.6.1 - IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN DO MÓDULO MAQUINA	30
TABELA 3.7.1 – IMPLEMENTAÇÃO DA SUBROTINA DE ARREDONDAMENTO	31
TABELA 3.10.1 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN DO MÉTODO DE NEWTON INTERVALAR.....	44
TABELA 3.11.1 – IMPLEMENTAÇÃO DA SUBROTINA FORTRAN PUSH.....	49
TABELA 3.11.2 – IMPLEMENTAÇÃO DA SUBROTINA FORTRAN POP	53
TABELA 3.11.3 – IMPLEMENTAÇÃO DA FUNÇÃO FORTRAN PARA A VERIFICAÇÃO DO.....	53
TABELA 3.12.1 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN PARA AS EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO	55
TABELA 3.12.2 –COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO OXIGÊNIO	56
TABELA 4.2.1 - ESQUEMA DE DISTRIBUIÇÃO DO ENSEMBLE CANÔNICO	59
TABELA 4.3.1 – RESUMO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	77
TABELA 4.6.1 – ALGORITMO GERAL PARA O ENSEMBLE CANÔNICO	103
TABELA 4.6.2 – ALGORITMO DE METROPOLIS	104
TABELA 4.6.3 - SUBROTINA FORTRAN PARA O CÁLCULO	106
TABELA 4.6.4 - SUBROTINA FORTRAN PARA O ALGORITMO DE METROPOLIS	107

TABELA 4.6.5 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN PARA O CÁLCULO DA ENERGIA TOTAL DO SISTEMA.....	108
TABELA 4.6.6 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN PARA O POTENCIAL DE LENNARD-JONES	108
TABELA 4.6.7 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN PARA O CÁLCULO DA ENERGIA DE UMA DETERMINADA PARTÍCULA.....	109
TABELA 4.8.1 – PESOS DETERMINADOS ATRAVÉS DO TREINAMENTO DA REDE A PARTIR DOS DADOS DO ENSEMBLE NVT	115
TABELA 4.8.2 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN DA SUBROTINA REDE_LJ	116
TABELA 4.9.1–COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS FORNECIDOS PELA REDE E OS CALCULADOS POR NICOLAS <i>ET AL.</i> (1979).....	117
TABELA 4.9.2 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS FORNECIDOS PELA REDE E OS CALCULADOS POR LEVESQUE & VERLET (1969).....	118
TABELA 4.9.3 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA REDE E OS CALCULADOS POR ADAMS (1975)	118
TABELA 4.9.4 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA REDE E OS CALCULADOS POR ADAMS (1976)	119
TABELA 4.9.5 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS FORNECIDOS PELA REDE E OS CALCULADOS POR McDONALD & SINGER (1972).....	119
TABELA 4.9.6 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS FORNECIDOS PELA REDE E OS CALCULADOS POR McDONALD & SINGER (1972).....	120
TABELA 4.10.1 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO ESQUEMA MONTE CARLO- METROPOLIS E OS REPORTADOS POR JOHNSON <i>ET AL.</i> (1993).....	121
TABELA 5.2.1 - EXPRESSÕES PARA O CÁLCULO DAS CONSTANTES DA EQUAÇÃO CSGC	125
TABELA 5.2.2 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN DO MÉTODO CSGC	127
TABELA 5.3.1 – VALORES ESTATÍSTICOS FORNECIDOS PELO VETOR STAT.....	130
TABELA 5.4.1 - COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES PROPOSTAS PARA OS ALCANOS OBTIDOS POR REGRESSÃO POLINOMIAL.....	131
TABELA 5.4.2 - DESVIOS MÉDIOS DAS TEMPERATURAS E PRESSÕES CRÍTICAS OBTIDOS ATRAVÉS DOS MÉTODOS HÍBRIDO-CSGC E JOBACK	132
TABELA 5.4.3 - RESULTADOS OBTIDOS PARA AS TEMPERATURAS CRÍTICAS DOS ALCANOS ATRAVÉS DOS MÉTODOS HÍBRIDO-CSGC E JOBACK	133
TABELA 5.4.4 - RESULTADOS OBTIDOS PARA AS PRESSÕES CRÍTICAS DOS ALCANOS ATRAVÉS DOS MÉTODOS HÍBRIDO-CSGC E JOBACK	134
TABELA 5.4.5 – VALIDAÇÃO DA TEMPERATURA CRÍTICA PARA OS ALCANOS.....	135
TABELA 5.4.6 – VALIDAÇÃO DA PRESSÃO CRÍTICA PARA OS ALCANOS	135
TABELA 5.4.7 - COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES PROPOSTAS PARA OS ÁLCÓIS OBTIDOS POR REGRESSÃO POLINOMIAL.....	136
TABELA 5.4.8 - DESVIOS MÉDIOS DAS TEMPERATURAS E PRESSÕES CRÍTICAS OBTIDOS ATRAVÉS DOS MÉTODOS HÍBRIDO-CSGC E JOBACK PARA OS ÁLCÓIS	136

TABELA 5.4.9 – TEMPERATURAS CRÍTICAS DOS ÁLCOOIS ATRAVÉS DOS MÉTODOS HÍBRIDO-CSGC E JOBACK	137
TABELA 5.4.10 - PRESSÕES CRÍTICAS DOS ÁLCOOIS ATRAVÉS DOS MÉTODOS HÍBRIDO-CSGC E JOBACK	138
TABELA 5.4.11 – VALIDAÇÃO DA TEMPERATURA CRÍTICA PARA OS ÁLCOOIS	138
TABELA 5.4.12 – VALIDAÇÃO DA PRESSÃO CRÍTICA PARA OS ÁLCOOIS	139
TABELA 5.4.13 – COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES PROPOSTAS PARA OS ALCENOS OBTIDOS POR REGRESSÃO POLINOMIAL.....	139
TABELA 5.4.14 - DESVIOS MÉDIOS DAS TEMPERATURAS E PRESSÕES CRÍTICAS OBTIDOS ATRAVÉS DOS MÉTODOS HÍBRIDO-CSGC E JOBACK PARA OS ALCENOS	140
TABELA 5.4.15 – RESULTADOS OBTIDOS PARA AS TEMPERATURAS CRÍTICAS DOS ALCENOS ATRAVÉS DOS MÉTODOS HÍBRIDO-CSGC E JOBACK	141
TABELA 5.4.16 - RESULTADOS OBTIDOS PARA AS PRESSÕES CRÍTICAS DOS ALCENOS ATRAVÉS DOS MÉTODOS CSGC E JOBACK	142
TABELA 5.4.17 – COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES PROPOSTAS PARA OS ALDEÍDOS E CETONAS OBTIDOS POR REGRESSÃO POLINOMIAL	143
TABELA 5.4.18 - DESVIOS MÉDIOS DAS TEMPERATURAS E PRESSÕES CRÍTICAS OBTIDOS ATRAVÉS DO MODELO CSGC E JOBACK PARA ALDEÍDOS E CETONAS	144
TABELA 5.4.19 – RESULTADOS OBTIDOS PARA AS TEMPERATURAS CRÍTICAS DOS ALDEÍDOS E CETONAS ATRAVÉS DOS MÉTODOS CSGC E JOBACK	144
TABELA 5.4.20– RESULTADOS OBTIDOS PARA AS PRESSÕES CRÍTICAS DOS ALDEÍDOS E CETONAS ATRAVÉS DOS MÉTODOS CSGC E JOBACK	145
TABELA 5.5.1 – COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES CALCULADAS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO E FORNECIDAS PELO BANCO DE DADOS PARA A ACETONA	150
TABELA 5.5.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES FORNECIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO CSGC HÍBRIDOS PARA PROPRIEDADES CRÍTICAS PREDITAS NESSE TRABALHO PARA A ACETONA	151
TABELA 5.5.3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS FORNECIDOS ATRAVÉS DOS PROCEDIMENTOS PR E V1 PARA A ACETONA	151
TABELA 5.5.4 – COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES CALCULADAS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO E FORNECIDAS PELO BANCO DE DADOS PARA A PROPANAL	152
TABELA 5.5.5 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES FORNECIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO CSGC HÍBRIDOS PARA PROPRIEDADES CRÍTICAS PREDITAS NESSE TRABALHO PARA O PROPANAL	152
TABELA 5.5.6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS FORNECIDOS ATRAVÉS DOS PROCEDIMENTOS PR E V1 PARA A PROPANAL	152
TABELA 5.5.7 – COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES CALCULADAS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO E FORNECIDAS PELO BANCO DE DADOS PARA O 2-BUTANOL	153
TABELA 5.5.8 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES FORNECIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO CSGC HÍBRIDOS PARA PROPRIEDADES CRÍTICAS PREDITAS NESSE TRABALHO PARA O 2-BUTANOL	153
TABELA 5.5.9 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS FORNECIDOS ATRAVÉS DOS PROCEDIMENTOS PR E V1 PARA A 2-BUTANOL	154

TABELA 5.5.10 – COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES CALCULADAS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO E FORNECIDAS PELO BANCO DE DADOS PARA O ETANOL.....	154
TABELA 5.5.11 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES FORNECIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO CSGC HÍBRIDOS PARA PROPRIEDADES CRÍTICAS PREDITAS NESSE TRABALHO O ETANOL.....	155
TABELA 5.5.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS FORNECIDOS ATRAVÉS DOS PROCEDIMENTOS PR E V1 PARA O ETANOL.....	155
TABELA 5.5.13 – COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES CALCULADAS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO E FORNECIDAS PELO BANCO DE DADOS PARA O 1-PENTANOL.....	156
TABELA 5.5.14 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES FORNECIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO CSGC HÍBRIDOS PARA PROPRIEDADES CRÍTICAS PREDITAS NESSE TRABALHO PARA O 1-PENTANOL.....	156
TABELA 5.5.15 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS FORNECIDOS ATRAVÉS DOS PROCEDIMENTOS PR E V1 PARA O 1-PENTANOL.....	156
TABELA 6.2.1 - CARACTERÍSTICAS DO BANCO DE DADOS DORTMUND DATA BANK.....	164
TABELA 6.3.1 - PROGRAMA FORTRAN PARA A DETERMINAÇÃO DE AZEÓTROPO.....	171
TABELA 6.4.1 - RESULTADOS OBTIDOS PELO ALGORITMO PROPOSTO PARA O SISTEMA.....	175
TABELA 6.4.2 - RESULTADOS OBTIDOS PELO ALGORITMO PROPOSTO PARA O SISTEMA.....	177
TABELA 6.4.3 - RESULTADOS OBTIDOS PELO ALGORITMO PROPOSTO PARA O SISTEMA.....	178
TABELA 6.4.4 - RESULTADOS OBTIDOS PELO ALGORITMO PROPOSTO PARA O SISTEMA.....	180
TABELA 6.4.5 - RESULTADOS OBTIDOS PELO ALGORITMO PROPOSTO PARA O SISTEMA.....	181
TABELA 6.4.6 - RESULTADOS OBTIDOS PELO ALGORITMO PROPOSTO PARA O SISTEMA.....	183
TABELA 7.2.1 – FATORES DE ADIMENSIONALIZAÇÃO.....	187
TABELA 7.2.2 - ALGORITMO PARA IMPLEMENTAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL.....	190
TABELA 7.2.3 - FUNÇÃO FORTRAN PARA AVALIAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL.....	191
TABELA 7.2.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS PELA FUNÇÃO B_LJ E OS FORNECIDOS POR HIRSCHFELDER <i>ET AL.</i> (1964).....	192
TABELA 7.2.5 - IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL.....	200
TABELA 7.2.6 - COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PELA FUNÇÃO PROGRAMADA E OS FORNECIDOS POR HIRSCHFELDER (1964).....	201
TABELA 7.2.7 - DADOS ADICIONAIS PARA A COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES OBTIDOS PELA FUNÇÃO PROGRAMADA E OS FORNECIDOS POR HIRSCHFELDER <i>ET AL.</i> (1964).....	202
TABELA 7.5.1 – PESOS DETERMINADOS ATRAVÉS DO TREINAMENTO DA REDE RN-1.....	222
TABELA 7.5.2 - PESOS DETERMINADOS ATRAVÉS DO TREINAMENTO DA REDE RN-2.....	223
TABELA 7.5.3 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN PARA A AVALIAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL REDUZIDO.....	225

TABELA 7.5.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS PELA SUBROTINA REDE_LJ E OS CALCULADOS ATRAVÉS DA SOLUÇÃO ANALÍTICA	226
TABELA 7.5.5 – PESOS DETERMINADOS ATRAVÉS DO TREINAMENTO DA REDE RN-1 – POTENCIAL DE STOCKMAYER	232
TABELA 7.5.6 - PESOS DETERMINADOS ATRAVÉS DO TREINAMENTO DA REDE RN-2 – POTENCIAL DE STOCKMAYER	233
TABELA 7.5.7 - PESOS DETERMINADOS ATRAVÉS DO TREINAMENTO DA REDE RN-3 – POTENCIAL DE STOCKMAYER	234
TABELA 7.5.8 – IMPLEMENTAÇÃO FORTRAN DA FUNÇÃO B_STOCK_REDE	236
TABELA 7.5.9 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS PELA SUBROTINA B_REDE_STOCK E OS FORNECIDOS ATRAVÉS DA SOLUÇÃO ANALÍTICA PARA $T^* = 0,1$	238
TABELA 7.5.10 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS PELA SUBROTINA B_REDE_STOCK E OS FORNECIDOS ATRAVÉS DA SOLUÇÃO ANALÍTICA PARA $T^* = 0,2$	239
TABELA 7.5.11 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS PELA SUBROTINA B_REDE_STOCK E OS FORNECIDOS ATRAVÉS DA SOLUÇÃO ANALÍTICA PARA $T^* = 0,3$	240
TABELA 7.6.1 - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES PARA O XENÔNIO	245
TABELA 7.6.2 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS CALCULADOS DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O XENÔNIO	246
TABELA 7.6.3 -COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES PARA O NEÔNIO	248
TABELA 7.6.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS CALCULADOS DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O NEÔNIO.....	248
TABELA 7.6.5 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES PARA O TETRAFLUOROMETANO.....	251
TABELA 7.6.6 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS CALCULADOS DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O TETRAFLUOROCARBONO	251
TABELA 7.6.7 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES OBTIDOS DAS OTIMIZAÇÕES COM OS FORNECIDOS NA LITERATURA PARA O METANO	253
TABELA 7.6.8 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O METANO	253
TABELA 7.6.9 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES OBTIDOS DAS OTIMIZAÇÕES COM OS FORNECIDOS NA LITERATURA PARA O DIÓXIDO DA CARBONO	256
TABELA 7.6.10 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O DIÓXIDO DE CARBONO	256
TABELA 7.6.11 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES OBTIDOS DAS OTIMIZAÇÕES COM OS FORNECIDOS NA LITERATURA PARA O NITROGÊNIO	258
TABELA 7.6.12 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O NITROGÊNIO.....	259
TABELA 7.6.13 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES OBTIDOS DAS OTIMIZAÇÕES COM OS FORNECIDOS NA LITERATURA PARA O PENTANO	262

TABELA 7.6.14 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PENTANO.....	262
TABELA 7.6.15 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES OBTIDOS DAS OTIMIZAÇÕES COM OS FORNECIDOS NA LITERATURA PARA O OXIGÊNIO	264
TABELA 7.6.16 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O OXIGÊNIO.....	265
TABELA 7.6.17 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE LENNARD-JONES OBTIDOS DAS OTIMIZAÇÕES COM OS FORNECIDOS NA LITERATURA PARA O ARGÔNIO	267
TABELA 7.6.18 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O ARGÔNIO.....	267
TABELA 7.6.19 – PARÂMETROS DO POTENCIAL DE LENNARD-JONES PARA O ETANO E MONÓXIDO DE CARBONO	268
TABELA 7.6.20 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DO POTENCIAL DE STOCKMAYER OBTIDOS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO COM OS FORNECIDOS POR ROWLINSON (1949) PARA A ÁGUA.	271
TABELA 7.6.21 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL DA ÁGUA	271
TABELA 7.6.22 -- COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DO POTENCIAL DE STOCKMAYER OBTIDOS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO COM OS FORNECIDOS POR ROWLINSON (1949) PARA A AMÔNIA.....	273
TABELA 7.6.23 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL DA AMÔNIA	274
TABELA 7.6.24 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DO POTENCIAL DE STOCKMAYER OBTIDOS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO COM OS FORNECIDOS NA LITERATURA PARA A ACETONA.....	276
TABELA 7.6.25 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA A ACETONA	276
TABELA 7.6.26 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DO POTENCIAL DE STOCKMAYER OBTIDOS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO COM OS FORNECIDOS POR ROWLINSON (1949) PARA O METANOL.	279
TABELA 7.6.27 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL DO METANOL	279
TABELA 7.6.28 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DO POTENCIAL DE STOCKMAYER OBTIDOS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO COM OS FORNECIDOS POR ROWLINSON (1949) PARA O CLOROFÓRMIO	281
TABELA 7.6.29 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA O CLOROFÓRMIO	281
TABELA 7.6.30 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DO POTENCIAL DE STOCKMAYER OBTIDOS ATRAVÉS DO ALGORITMO PROPOSTO COM OS FORNECIDOS NA LITERATURA PARA A ACETONITRILA.....	283
TABELA 7.6.31 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESVIOS OBTIDOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA A ACETONITRILA	284
TABELA 8.2.1 – PROPRIEDADES ELV DO ETANO PARA O PONTO 1 DO CICLO DE REFRIGERAÇÃO.....	289
TABELA 8.2.2 - PROPRIEDADES ELV DO ETANO PARA O PONTO 3 DO CICLO DE REFRIGERAÇÃO	290

TABELA 8.2.3 - PROPRIEDADES DO ETANO PARA O PONTO 2 DO CICLO DE REFRIGERAÇÃO	291
TABELA 8.2.4 - PROPRIEDADES DE VAPOR SUPERAQUECIDO DO ETANO PARA O PONTO 4 DO CICLO DE REFRIGERAÇÃO	292
TABELA 8.4.1 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS COM OS FORNECIDOS POR HIRSCHFELDER <i>ET AL.</i> (1964).....	298
TABELA 8.4.2 – COMPARAÇÃO ENTRE AS VISCOSIDADES OBTIDAS NESTE TRABALHO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE VÁRIAS SUBSTÂNCIAS	299
TABELA I.2.1 - ALGORITMO PARA INTEGRAÇÃO MULTIDIMENSIONAL.....	327
TABELA I.2.2 - SUBROTINA FORTRAN PARA O CÁLCULO DA INTEGRAL MULTIDIMENSIONAL	328
TABELA I.3.1 - ALGORITMO PARA O MÉTODO MONTE CARLO POR AMOSTRAGEM DE IMPORTÂNCIA	337
TABELA I.3.2 - SUBROTINA FORTRAN PARA O MÉTODO MONTE CARLO - AMOSTRAGEM DE IMPORTÂNCIA	338
TABELA I.4.1 - ALGORITMO DE METROPOLIS	342
TABELA I.4.2 - SUBROTINA FORTRAN PARA A INTEGRAÇÃO ATRAVÉS DO ALGORITMO DE METROPOLIS.....	342
TABELA I.4.3 - SUBROTINA MONTE CARLO-METROPOLIS.....	349
TABELA I.4.4 - MÓDULO DE DADOS PARA O ALGORITMO DE METROPOLIS	349
TABELA I.6.1 - SUBROTINA FORTRAN PARA A DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO INICIAL DAS PARTÍCULAS PARA ESTRUTURA CÚBICA SIMPLES.....	356
TABELA I.6.2 - SUBROTINA FORTRAN PARA A DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO INICIAL DAS PARTÍCULAS EM UMA ESTRUTURA CÚBICA DE FACE CENTRADA	360
TABELA I.6.3 - SUBROTINA FORTRAN PARA A DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO INICIAL DAS PARTÍCULAS EM UMA ESTRUTURA CÚBICA DE CORPO CENTRADO	364
TABELA I.7.1 - ESQUEMA PARA O CÁLCULO DAS CONDIÇÕES PERIÓDICAS.....	368
TABELA I.7.2 - SUBROTINA FORTRAN PARA AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTORNO.....	369
TABELA I.7.3 - ALGORITMO PARA O CÁLCULO DO POTENCIAL USANDO O RAIO DE CORTE	369
TABELA I.7.4 - SUBROTINA PARA A CORREÇÃO DE LONGO ALCANCE DA ENERGIA E DA PRESSÃO PARA FLUIDOS DE LENNARD-JONES	374
TABELA II.2.1 - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS USANDO O TEOREMA DE EULER	379
TABELA II.2.2 – RESUMOS DAS EXPRESSÕES PARA A OBTENÇÃO DOS DESVIOS DA IDEALIDADE	383
TABELA II.3.1 – CONSTANTES PARA A FORMA GENERALIZADA POR REID <i>ET AL.</i> (1986).....	384

TABELA II.3.2 – SUBROTINA FORTRAN PARA AVALIAÇÃO DAS FUNÇÕES DESVIOS DE IDEALIDADE	399
TABELA II.3.3 – SUBROTINA PARA O CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR	400
TABELA II.3.4 - RESULTADOS OBTIDOS PARA OS TESTE NUMÉRICO DAS SUBROTINAS NO CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR.....	401
TABELA II.3.5 – VALORES DAS CONSTANTES PARA A ESTIMATIVA DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL RECOMENDADOS POR TSONOPOULOS (1974)	405
TABELA II.3.6 – VALORES DO PARÂMETROS b RECOMENDADO POR TSONOPOULOS (1974)	405
TABELA II.3.7 – IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DA CORRELAÇÃO DE TSONOPOULOS	407
TABELA II.3.8 – IMPLEMENTAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	407
TABELA II.3.9 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO COM OS REPORTADOS POR SANDLER (1999).....	408
TABELA II.3.10 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA SUBROTINA USANDO O POTENCIAL DE LENNARD-JONES COM OS REPORTADOS POR HIRSCHFELDER <i>et al.</i> (1964) PARA O COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON REDUZIDO	414
TABELA II.3.11 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS USANDO O POTENCIAL DE STOCKMAYER PARA $t^* = 0,1$ COM OS REPORTADOS POR HIRSCHFELDER <i>et al.</i> (1964) PARA O COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON REDUZIDO	415
TABELA II.3.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO COM OS REPORTADOS POR SANDLER (1999).....	416

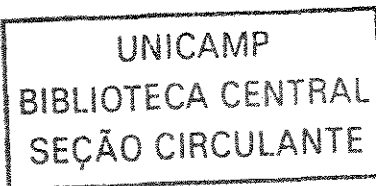
ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.10-1 – ESQUEMA PARA IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE NEWTON INTERVALAR	43
FIGURA 4.2-1 – FORMA ESQUEMÁTICA DE UM <i>ENSEMBLE</i> CANÔNICO	59
FIGURA 4.8-1 – ESQUEMA DE TREINAMENTO, VALIDAÇÃO E INTEGRAÇÃO DA REDE NEURAL PARA A DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO ENSEMBLE NVT	113
FIGURA 4.8-2 – ESQUEMA DAS CONEXÕES DAS REDES NEURAI PROPOSTAS PARA O TREINAMENTO DO DADOS DO ENSEMBLE NVT.....	113
FIGURA 5.3.1 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REGRESSÃO POLINOMIAL	129
FIGURA 6.3.1 – ESQUEM DO ALGORITMO PARA O CÁLCULO DE PONTOS AZEOTRÓPICOS DE MISTURA MULTICOMPONENTES	172
FIGURA 7.5.1 – ESQUEMA COMPUTACIONAL PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE	219
FIGURA 7.5.2 – ESQUEMA DE TREINAMENTO, VALIDAÇÃO E INTEGRAÇÃO DA REDE NEURAL PARA A DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL REDUZIDO.....	221
FIGURA 7.5.3 – PESOS DA REDE NEURAL.....	222
FIGURA 7.5.4 – BIAS DA REDE NEURAL	222
FIGURA 7.5.5 – ESQUEMA PROPOSTO PARA O CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE STOCKMAYER A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL	228
FIGURA 7.5.6 – ESQUEMA DE TREINAMENTO, VALIDAÇÃO E INTEGRAÇÃO DA REDE NEURAL PARA A DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL REDUZIDO A PARTIR DO POTENCIAL DE STOCKMAYER.	230
FIGURA 7.5.7 – ESQUEMA DAS CONEXÕES DAS REDES NEURAI PROPOSTAS PARA O TREINAMENTO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL REDUZIDO PARA O POTENCIAL DE STOCKMAYER.	231
FIGURA 8.2.1 – FORMA ESQUEMÁTICA DE UM CICLO PADRÃO DE REFRIGERAÇÃO	287
FIGURA I.6.1 – REDE CRISTALINA COM CÉLULAS UNITÁRIAS BIDIMENSIONAL	351
FIGURA I.6.2 – REDES CRISTALINAS CÚBICAS: a) FACE CENTRADA, b) CORPO CENTRADO.	352
FIGURA I.6.3 – CÉLULA UNITÁRIA CÚBICA SIMPLES	353
FIGURA I.6.4 – FORMA ESQUEMÁTICA DO VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA	354
FIGURA I.6.5 – ESQUEMA DA CÉLULA UNITÁRIA.....	355
FIGURA I.6.6 – CÉLULA UNITÁRIA DE FACE CENTRADA	357
FIGURA I.6.7 – FORMA ESQUEMÁTICA DO VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA	358

FIGURA I.6.8 – ESQUEMA PARA ESPECIFICAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA CÚBICA DE FACE CENTRADA	359
FIGURA I.6.9 – CÉLULA UNITÁRIA DE CORPO CENTRADO	361
FIGURA I.6.10 – FORMA ESQUEMÁTICA DO VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA	362
FIGURA I.6.11 – ESQUEMA PARA ESPECIFICAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DE CORPO CENTRADO	363
FIGURA I.7.1 – CONVENÇÃO DE MÍNIMA IMAGEM E CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTORNO	366
FIGURA I.7.1 – ESQUEMA PARA A TRANSLAÇÃO DAS PARTÍCULAS.....	368

CAPÍTULO 1 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho de tese são:



- ✓ Desenvolvimento e implementação computacional da matemática intervalar e do algoritmo de Newton intervalar. As rotinas produzidas foram agrupadas em uma biblioteca padrão da linguagem FORTRAN, podendo ser utilizadas facilmente para aplicações em engenharia química.
- ✓ Desenvolvimento e implementação computacional para a determinação das propriedades termodinâmicas reduzidas do ensemble NVT para fluidos de Lennard-Jones através de redes neurais;
- ✓ Desenvolvimento e implementação computacional de um procedimento híbrido para a determinação das propriedades termodinâmicas do equilíbrio líquido-vapor de compostos orgânicos, usando o método de contribuição de grupos desenvolvido por PING LI *et al.* (1994), a equação de Lee-Kesler e uma equação de estado. Inicialmente, são utilizadas as informações fornecidas através das propriedades pseudo-críticas para a predição da temperatura crítica e da pressão crítica. A partir do cálculo das propriedades críticas, pode-se determinar o fator acêntrico por meio da equação de Lee-Kesler. Assim, todas as informações necessárias para as estimativas das propriedades volumétricas das fases vapor e líquida estão disponíveis, podendo-se estimar todas as propriedades termodinâmicas do equilíbrio líquido-vapor de compostos orgânicos.
- ✓ Desenvolvimento e implementação computacional de uma metodologia para a determinação de pontos de azeotropia de misturas multicomponentes usando o método Monte Carlo adaptativo. A idéia básica é combinar dois algoritmos de procura: não adaptativa e adaptativa. O algoritmo resultante deve possuir as seguintes características: a) fácil implementação computacional; b) tempo de

CPU de mesma ordem de grandeza quando comparado com os principais métodos fornecidos na literatura disponível; c) fornecer os pontos de azeotropia com confiabilidade.

- ✓ Desenvolvimento e implementação computacional de um algoritmo de otimização Monte Carlo adaptativo para a determinação dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer a partir de dados experimentais do segundo coeficiente do virial. O segundo coeficiente do virial é calculado de duas formas tanto para o potencial de Lennard-Jones como para o de Stockmayer: solução analítica e redes neurais. A solução analítica é uma série infinita da função gama que pode ou não convergir rapidamente. A idéia da utilização da rede neural tem como objetivo reduzir o tempo computacional no ajuste dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer, visto que a determinação do segundo coeficiente do virial pela rede é muito mais rápida que a solução analítica.

A realização destes objetivos poderá vir a contribuir com o avanço no cálculo de propriedades termodinâmicas seja no que se refere à predição de propriedades seja na obtenção de resultados confiáveis e algoritmos robustos. Os desenvolvimentos aqui apresentados representam importantes ferramentas para a área de simulação molecular, simulação e otimização de processos e estimativas de parâmetros para aplicação diversas. Além disso, vários softwares inéditos na literatura publicada estarão disponíveis em breve.

CAPÍTULO 2 - INTRODUÇÃO

A solução numérica do sistema de equações resultantes da modelagem matemática de um determinado problema na tecnologia de separação depende fortemente da confiabilidade dos dados experimentais; na ausência desses dados, torna-se necessária a utilização de modelos termodinâmicos confiáveis relacionando as propriedades intensivas (pressão, temperatura e composição) para a determinação das condições adequadas para o equilíbrio entre as fases. O conhecimento preliminar do equilíbrio entre fases é um fator determinante na escolha do tipo de processo de separação, pois com esta informação é possível, além da caracterização do sistema, conhecer se um determinado equipamento pode operar em uma dada temperatura e pressão, se o sistema forma azeótropo, se a fase líquida é estável, etc. Além disso, os métodos matemáticos utilizados na solução do sistema de equações devem ter precisão, confiabilidade e rapidez.

O objetivo deste trabalho é a implementação computacional FORTRAN de técnicas modernas, tais como: a matemática intervalar, otimização e simulação pelo método de Monte Carlo e redes neurais. Estas técnicas serão utilizadas para o desenvolvimento computacional de novas metodologias de cálculo para a predição de propriedades termodinâmicas, determinação de pontos de azeotropia de misturas multicomponentes, determinação de propriedades termodinâmicas através da equação de estado de Lennard-Jones e determinação dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e de Stockmayer. Além disso, desenvolve-se a extensão do método de contribuição de grupos CSGC através da regressão de dados experimentais, de forma que o mesmo forneça a temperatura crítica e a pressão crítica.

A matemática intervalar tem sido, na atualidade, grandemente aplicada em engenharia química na solução de problemas não lineares nas áreas de simulação, projeto e otimização de processos químicos, devido à confiabilidade dos resultados numéricos obtidos e condições seguras de convergência.

A estimativa de parâmetros é um problema comum em muitas áreas da engenharia química, incluindo aplicações como modelagem cinética de reações e equilíbrio de fases. GAU *et al.* (2000a e 2000b) fornecem dois artigos que tratam da estimativa de parâmetros usando a matemática intervalar. O artigo identificado por 2000a estima os parâmetros de interação binária da equação de Wilson. O artigo identificado por 2000b trata da estimativa de parâmetros dos seguintes problemas: a) Parâmetros de van Laar para o equilíbrio líquido-vapor; b) parâmetros de Arrhenius para um CSTR adiabático com uma reação de primeira ordem irreversível; c) constantes de Arrhenius para um reator em batelada com uma reação de primeira ordem. Os autores destacam que os pontos ótimos encontrados possuem completa confiabilidade com garantia matemática e computacional.

MAIER *et al.* (2000) utilizam a matemática intervalar para a determinação dos pontos de azeótropos reativos. Os casos analisados foram: a) um problema hipotético constituído por 3 componentes para uma pressão de 1 atm e reação $A + B \rightarrow C$, com a fase líquida ideal; b) um problema hipotético constituído por 3 componentes para uma pressão de 1 atm e reação $A + B \rightleftharpoons C + D$, com a fase líquida ideal; c) Sistema isobuteno(IB)-Metanol(M)-Metil t-butil éter (MTBE) para 8 atm e reação $IB + M \rightleftharpoons MTBE$, a equação de Wilson foi utilizada para a correção da não idealidade da fase líquida; d) Sistema isobuteno(IB)-Metanol(M)-Metil t-butil éter (MTBE) e Inerte (I), n-Butano, para 10, 20 e 30 atm com reação $IB + M + I \rightleftharpoons MTBE + I$, a equação de Wilson foi utilizada para a correção da não idealidade da fase líquida. e) Sistema Ácido acético (AA)-Isopropanol(IPOH)-Isopropil acetato (IPAC) e água, para pressão de 1 atm com reação $AA + IPOH \rightleftharpoons IPAC + H_2O$, a correção da não idealidade da fase líquida foi realizada através da equação NRTL.

O Capítulo 3 apresenta as definições básicas da teoria dos intervalos e implementação computacional FORTRAN para as operações aritméticas, topológicas e funções transcendentais intervalares. Em seguida, o método de Newton intervalar é desenvolvido a partir da série de Taylor e codificado em FORTRAN 90 utilizando o algoritmo de HANSEN (1992). Adicionalmente, este trabalho apresenta os conceitos modernos e os códigos FORTRAN 90 para a construção de estruturas de dados dinâmicas

através da utilização de ponteiros. Estes conceitos são essenciais no processamento dos intervalos para uma determinada aplicação científica, uma vez que a biblioteca padrão do FORTRAN 90 não fornece recursos para a computação científica através da matemática intervalar. Assim, as rotinas implementadas constituem-se em uma grande contribuição para futuras aplicações científicas em engenharia química.

Neste trabalho, a matemática intervalar é utilizada na solução numérica da equação cúbica de estado de Peng-Robinson, pois fornece uma técnica rápida, com condições de convergência segura e obtenção direta das três raízes. O objetivo da solução numérica da equação cúbica de estado é a determinação do fator de compressibilidade da fase vapor e da fase líquida, que serão usados no desenvolvimento de um procedimento híbrido para o cálculo da entalpia de vaporização a partir do método de contribuição de grupos CSGC. Deve ser observado que as rotinas implementadas são válidas para a solução numérica de qualquer equação não linear.

Na atualidade, consideráveis avanços têm sido feitos na aplicação da teoria da perturbação para termodinâmica de fluidos apolares, polares e eletrolíticos. A idéia básica da teoria da perturbação é a expansão em série de Taylor da energia livre de Helmholtz no inverso da temperatura ($1/kT$) para um fluido de referência com propriedades termodinâmicas conhecidas. O objetivo é a obtenção de uma equação de estado através da escolha de uma função potencial satisfatória (LIU *et al.* 2001). As propriedades reduzidas do fluido de referência são, geralmente, fornecidas através do potencial de Lennard-Jones. Este fato trouxe a motivação para o desenvolvimento de um programa computacional que efetue os cálculos das propriedades termodinâmicas reduzidas do ensemble NVT, para o potencial de Lennard-Jones, através de rede neural.

O Capítulo 4 apresenta, inicialmente, as definições básicas da simulação molecular do ensemble NVT. Em seguida, foram desenvolvidas e implementadas as rotinas FORTRAN necessárias para a determinação das propriedades mecânicas médias do ensemble canônico através de uma rede neural e do algoritmo Monte Carlo-Metropolis. A rede neural foi treinada e validada usando os estados termodinâmicos obtidos por JOHNSON *et al.* (1993). Os dados fornecidos através da subrotina do esquema Monte

Carlo-Metropolis para fluidos de Lennard-Jones foram usados para a comparação com os calculados através da rede neural. Deve ser observado que as subrotinas e funções desenvolvidas para o esquema Monte Carlo-Metropolis podem ser utilizados para outros potenciais intermoleculares, necessitando-se, somente, trocar as subrotinas correspondentes ao potencial de Lennard-Jones. O objetivo do uso da rede neural na avaliação das propriedades termodinâmicas médias reduzidas é o emprego da mesma de forma rápida e eficiente em várias outras aplicações, tais como: teoria da perturbação, avaliação de propriedades termodinâmicas de fluidos simples, utilização como fluido de referência, etc.

Os cálculos dos processos químicos, análises e projetos requerem propriedades características de uma substância pura ou de constituintes de uma mistura de interesse, tais como: propriedades críticas, fator acêntrico, pressão de vapor e entalpia de vaporização, etc. Devido à pouca disponibilidade de dados experimentais, torna-se necessária a predição dessas propriedades. Assim, este trabalho fornece uma metodologia híbrida de cálculo para as predições das propriedades críticas e da entalpia de vaporização. Esta metodologia é descrita a seguir.

O Capítulo 5 trata da contribuição de grupos funcionais e foi dividido em duas partes. Na primeira parte, duas expressões polinomiais foram propostas para a determinação das propriedades críticas (temperatura e pressão) através da contribuição de grupos funcionais do método CSGC. As dependências funcionais das expressões polinomiais são as propriedades pseudo-críticas (temperatura e pressão) do método CSGC. Os parâmetros foram obtidos por regressão dos dados experimentais das propriedades críticas (temperatura e pressão), para cada família, usando as informações fornecidas pelas propriedades pseudo-críticas do método CSGC. Na segunda parte, desenvolveu-se um procedimento híbrido para avaliação da entalpia de vaporização. Assim, a partir da especificação da temperatura normal e de uma temperatura qualquer, utiliza-se o método CSGC estendido para as seguintes avaliações: pressão de vapor, derivada da pressão de vapor com relação a temperatura, temperatura crítica e pressão crítica. Tendo-se, estas propriedades (propriedades críticas e a temperatura normal), pode-se determinar o fator de compressibilidade através da equação de Lee-Kesler. Assim, todos os parâmetros necessários para a determinação do fator de compressibilidade das fases líquida e vapor através da equação de Peng-Robinson estão disponíveis. Conhecendo-se o fator de

compressibilidade das fases, calculam-se a entalpia de vaporização e as propriedades do equilíbrio líquido-vapor. Observe que as únicas propriedades necessárias na avaliação são as temperaturas do sistema e normal de ebulição, constituindo-se uma grande contribuição na predição de propriedades de substâncias não disponíveis na literatura.

Um algoritmo capaz de fornecer com confiabilidade todos os pontos de azeotropia em uma mistura multicomponente é de importância fundamental para o projeto de colunas de destilação, visto que estes pontos fornecem restrições adicionais quanto ao grau de separação que pode ser obtido por meio dessa operação unitária. Diante do exposto, este trabalho apresenta um algoritmo capaz de fornecer estes pontos com rapidez e eficiência.

No Capítulo 6, desenvolve-se um algoritmo Monte Carlo adaptativo para a determinação de todos os pontos de azeotropia de uma mistura multicomponente de forma rápida e eficiente. O algoritmo proposto tem como idéia básica que se uma função $f(x)$ possui um zero sobre o intervalo $[a, b]$, existe um x^* , satisfazendo a seguinte condição $x^* = \lim_{i \rightarrow \infty} x_i$, para o qual a função $f(x^*) \approx 0$. Assim, pode-se gerar aleatoriamente os valores x_i de uma distribuição uniforme sobre o mesmo intervalo que, em um determinado instante, obtém-se um valor tal que $x^* \approx x_i$ para o qual a função é, aproximadamente, igual a zero. O algoritmo proposto possui as seguintes propriedades: muito rápido, numericamente eficiente e de fácil implementação. Portanto, a metodologia proposta constitui-se em uma contribuição relevante à área de caracterização termodinâmica de sistemas.

Recentemente, KUSTOVA *et al.* (2001) apresentaram um artigo que trata da influência do potencial de interação molecular sobre as estimativas das propriedades de transporte. Os autores reportam que três fatores influenciam na precisão ou confiabilidade dos dados: a) aproximação cinética; b) algoritmo para a solução do sistema de transporte linear; c) modelo para interação molecular. Uma das conclusões do artigo é que, dependendo do potencial de Lennard-Jones reportados na literatura, podem ou não existirem boas avaliações dos coeficientes de transporte. Assim, um bom procedimento para a determinação dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer, a partir de dados experimentais do segundo coeficiente do virial, é de grande importância para as

avaliações dos coeficientes das propriedades de transporte de substâncias puras ou de misturas de fluidos polares ou apolares.

O Capítulo 7 trata das determinações dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer a partir dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial. Inicialmente, os aspectos teóricos são tratados e, em seguida, implementa-se a solução analítica do segundo coeficiente do virial reduzido para os potenciais intermoleculares. Por último, a metodologia proposta para a determinação dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer é desenvolvida e implementada computacionalmente. Através da análise dos resultados, observou-se que o maior consumo de tempo de CPU foi na avaliação analítica do segundo coeficiente do virial reduzido, pois o mesmo é uma expansão em série da função gama, tanto para o potencial de Lennard-Jones como para o de Stockmayer. Para reduzir o tempo de CPU, foi proposta a avaliação do segundo coeficiente do virial através de uma rede neural. Para o potencial de Lennard-Jones, os cálculos do segundo coeficiente do virial reduzido através da rede neural foram excelentes com o tempo de CPU muito pequeno. Para o potencial de Stockmayer, os cálculos do segundo coeficiente do virial reduzido através da rede neural não foram bons em uma região compreendida na faixa de temperatura reduzida de 0,2 a 0,9, sendo, portanto, necessária a utilização de uma rede neural híbrida. Deve ser observado que, para algumas substâncias analisadas, os tempos de CPU foram aproximadamente iguais aos fornecidos através da solução analítica, não justificando a utilização da rede neural híbrida. O objetivo das determinações dos parâmetros de Lennard-Jones e Stockmayer é o emprego dos mesmos em várias aplicações, tais como: cálculo de propriedades de transporte, desenvolvimento da teoria da perturbação, cálculo de propriedades termodinâmicas de fluidos simples, etc.

O capítulo 8 fornece a aplicação de algumas metodologias desenvolvidas nos capítulos anteriores para os cálculos das propriedades termodinâmicas de um ciclo padrão de refrigeração. Neste ciclo, pode-se utilizar a matemática intervalar, o método híbrido desenvolvido no Capítulo 5 e os parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones. Além disso, descreve como as metodologias desenvolvidas ao longo desse trabalho pode ser aplicadas em processos de separação, em particular a destilação, devido à adoção do modelo de estágio de equilíbrio. Por último, aplica-se os parâmetros de Lennard-Jones otimizados no

Capítulo 7 para a determinação da viscosidade de substâncias puras e misturas no estado gasoso. A dificuldade de avaliação da integral de colisão para o potencial de Lennard-Jones é suprida fazendo-se uso de uma rede neural.

Vários softwares de importância acadêmica/científico foram desenvolvidos tais como: UTIL (cálculos de propriedades termodinâmicas), MCG (método de contribuição de grupos – propriedades críticas, coeficiente de atividade, pressão de vapor e entalpia de vaporização), MC_AZEO (determinação de pontos de azeotropia homogênea), MAT_Estado (cálculo das propriedades termodinâmicas através de equação de estado), INT_MOL (cálculo das propriedades termodinâmicas e de transporte usando os potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer).

CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL DA MATEMÁTICA INTERVALAR

3.1 - Introdução

A computação numérica de um problema físico via computador é caracterizado pelo seguintes tipos de erros:

- Erro Inerente: é originado no levantamento de dados, pois todo instrumento de medida está sujeito à limitação de precisão;
- Erro de truncamento: é originado através da escolha do método numérico, pois o mesmo é construído como aproximação numérica da solução exata;
- Erro de conversão – arredondamento: é originado através da representação interna dos números em um computador.

A matemática intervalar fornece uma nova técnica que permite o controle dos erros cometidos dentro de limites confiáveis. Desde que a solução numérica de um problema físico seja representada por intervalos, os limites inferior e superior quantificam, teoricamente, os efeitos dos erros de truncamento e conversão descritos acima. Diversos autores (MOORE, 1966, 1979; HANSEN, 1992; ALEFELD & HERZBERGER, 1983), descrevem várias dificuldades que surgem na resolução numérica de problemas matemáticos e, adicionalmente, fornecem as provas de convergência e unicidade da solução de diversos algoritmos via computador.

A matemática intervalar tem sido aplicada em engenharia química na solução de problemas não lineares nas áreas de simulação, projeto e otimização de processos químicos. Entre as principais aplicações destacam-se:

- HUA *et al.* (1996) utilizaram a matemática intervalar para a predição da estabilidade da fase líquida para sistema binários, nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor (ELV) e do equilíbrio líquido-líquido (ELL) usando a análise do

plano tangente desenvolvido por MICHELSSEN (1982). A equação de estado de van der Waals foi usada na predição da energia livre de Gibbs de mistura.

- HUA *et al.* (1998) apresentaram outro artigo com a mesma formulação, mas utilizando a equação de estado generalizada por REID *et al.* (1987) para van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Os sistemas analisados foram os seguintes: Sulfeto de hidrogênio–Metano, Metano–Propano, Nitrogênio–Etano, Dióxido de Carbono–metano.
- MAIER *et al.* (2000) utilizaram a matemática intervalar para obtenção da localização de azeótropos homogêneos em sistemas multicomponentes. A correção da fase líquida foi realizada através das equações de Wilson e NRTL com os parâmetros de interação fornecidos por GMEHLING *et al.* (1977-1990). Os volumes dos líquidos saturados foram calculados através da equação de Gunn & Yamada. As pressões de vapor dos componentes foram estimadas através da equação de Antoine. Os sistemas estudados foram: a) o quaternário metanol-benzeno-isopropanol-propanol; b) o binário benzeno-hexafluorobenzeno; c) o ternário etanol-metiletilcetona-água; d) o ternário acetona-clorofórmio-metanol; e) o quaternário acetona-clorofórmio-metanol-etanol-benzeno.
- GAU *et al.* (2000a) utilizaram a análise intervalar na regressão dos parâmetros de interação da equação de Wilson. Os sistemas estudados foram os seguintes: a) Água–Ácido Fórmico; b) t-Butanol–Butanol, Água–Etanodiol, c) Benzeno–Hexafluorobenzeno.

A biblioteca padrão do FORTRAN 90 não fornece recursos para a computação científica através da matemática intervalar. Assim, para a utilização dessa linguagem de programação como plataforma de desenvolvimento, torna-se necessário codificar todas as operações intervalares: aritméticas, topológicas e funções transcendentais intervalares. Após as codificações, as funções desenvolvidas podem ser agrupadas em uma biblioteca não padrão da linguagem FORTRAN 90.

Neste capítulo, foram desenvolvidos, a partir dos conceitos básicos da teoria dos intervalos, os códigos computacionais para as operações aritméticas, topológicas e funções transcendentais intervalares. Após a codificação das operações básicas, apresenta-se o desenvolvimento teórico do método de Newton intervalar e, em seguida, implementa-se computacionalmente o mesmo por meio da modificação do algoritmo fornecido por HANSEN (1992). Adicionalmente, este trabalho fornece os conceitos modernos e a codificação FORTRAN 90 para a construção de estruturas dinâmicas de dados através da utilização de ponteiros. As estruturas dinâmicas desenvolvidas são: Pilha (Stack) e Lista Ligada (Linked List). Estes conceitos são essenciais no processamento dos intervalos para uma determinada aplicação científica. Por último, testa-se o desempenho da estrutura dinâmica de dados – Pilha e a eficiência numérica das subrotinas e funções intervalares desenvolvidas nesse capítulo através do cálculo das propriedades do oxigênio usando a equação de estado de Peng-Robinson.

Neste trabalho, o algoritmo de Newton intervalar é utilizado na solução numérica da equação cúbica de estado de Peng-Robinson, pois a matemática intervalar fornece uma técnica rápida e com condições de convergência segura na obtenção desse tipo de equação. O objetivo da solução numérica da equação cúbica de estado é a determinação do fator de compressibilidade, que será utilizado no desenvolvimento de um procedimento híbrido para o cálculo da entalpia de vaporização a partir do método de contribuição de grupos de PING LI *et al.* (1994).

Evidentemente, os códigos FORTRAN 90 desenvolvidos poderão ser utilizados em outras aplicações em engenharia química. Estas funções foram agrupadas em uma biblioteca denominada OPERA_INTER, podendo ser facilmente utilizada por pesquisadores e alunos de graduação e/ou pós-graduação.

Todos os desenvolvimentos teóricos desse capítulo foram baseados nas seguintes referências: MOORE, (1966, 1977a, 1977b, 1979); HANSEN, (1968, 1978a, 1978b, 1980, 1981, 1992); OLIVEIRA *et al.*, (1997), KEARFOTT, (1987a, 1987b, 1990, 1994, 1995, 1996), CLÁUDIO & MARINS (2000) e SUN MICROSYSTEMS, Inc., (2001).

3.2 - Implementação computacional da Aritmética Intervalar

A aritmética intervalar é uma extensão da aritmética real. Para uma operação aritmética real elementar, os operadores são $\{+, -, *, \div\}$. Assim, considere que $\otimes \in \{+, -, *, \div\}$ corresponde a um operador utilizado no conjunto dos reais de forma que as operações aritméticas sobre os intervalos possam ser definidas por:

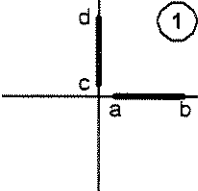
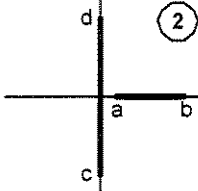
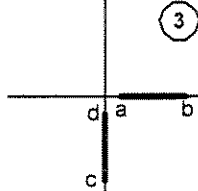
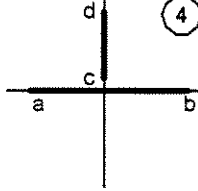
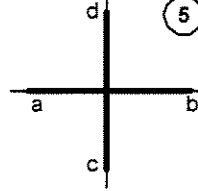
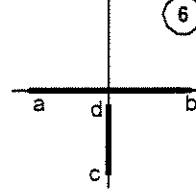
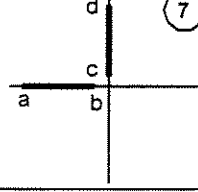
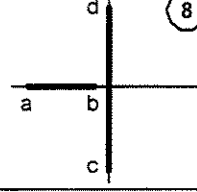
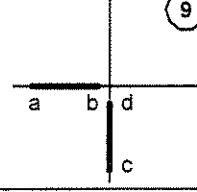
$$X \otimes Y = \{x \otimes y \mid x \in X, y \in Y\} \quad (3.1)$$

onde X e Y são os intervalos, $X = [a, b]$ e $Y = [c, d]$. Para X e Y pertencentes ao conjunto de todos os intervalos **IR** (reais intervalares), as seguintes propriedades devem ser satisfeitas:

- $X + Y = [a+c, b+d]$
- $X - Y = [a-d, b-c]$
- $X * Y = [\min(ac, ad, bc, bd), \max(ac, ad, bc, bd)]$
- Se $0 \notin Y$, então $X \div Y = [a, b] * \left[\frac{1}{d}, \frac{1}{c}\right]$
- $-X = [-a, -b]$

Segundo CLÁUDIO & MARINS (2000), a operação de multiplicação, como definida acima, não é apropriada para implementação computacional, visto que a cada passo são necessárias quatro operações de multiplicação e diversas comparações, sendo mais eficiente efetuar as comparações diretamente com os operadores e realizar, com isso, um menor número de multiplicações. A Tabela 3.2.1 fornece uma visão dos nove casos possíveis para as operações de multiplicação e divisão.

Tabela 3.2.1 - Possibilidades para a Operação de Multiplicação

$Y = [c, d]$ $X = [a, b]$	$c \geq 0$	$c < 0 \text{ e } d \geq 0$	$d < 0$
$a \geq 0$			
$a < 0 \text{ e } b \geq 0$			
$b < 0$			

Fonte: CLAUDIO & MARINS (2000)

Fazendo-se uma inspeção na Tabela 3.2.1, verifica-se que somente no caso 5 são necessárias quatro multiplicações. Nos outros casos, o problema é resolvido com apenas duas multiplicações. A Tabela 3.2.2 mostra o resumo dos resultados das operações de multiplicação e divisão.

Tabela 3.2.2 – Resumo das operações de multiplicação e divisão

	Multiplicação		
	$c \geq 0$	$c < 0 \leq d$	$d < 0$
$a \geq 0$	$[ac, bd]$	$[bc, bd]$	$[bc, ad]$
$a < 0 \leq b$	$[ad, bd]$	$[\min(ad, bc), \max(ac, bd)]$	$[bc, ac]$
$b < 0$	$[ad, bc]$	$[ad, ac]$	$[bd, ac]$
	Divisão		
	$c > 0$	$0 \in [c, d]$	$d < 0$
$a > 0$	$[a/d, b/c]$	não definido	$[b/d, a/c]$
$a < 0 < b$	$[a/c, b/c]$	não definido	$[b/d, a/d]$
$b < 0$	$[a/c, b/d]$	não definido	$[b/c, a/d]$

A potenciação X^n , com o valor de n sujeito às restrições: inteiro e $n \geq 0$, depende das propriedades do intervalo e da potência n (par ou ímpar). HANSEN (1992) descreve as operações realizadas na potenciação levando em conta as propriedades do intervalo e da potência n . Estas operações são:

$$X^n = \begin{cases} [1, 1] & \text{se } n = 0 \\ [a^n, b^n] & \text{se } a \geq 0 \text{ ou } a \leq 0 \leq b \text{ e } n \text{ é ímpar} \\ [b^n, a^n] & \text{se } b \leq 0 \\ [0, \max(a^n, b^n)] & \text{se } a \leq 0 \leq b \text{ e } n \text{ é par} \end{cases} \quad (3.2)$$

Para a potenciação com expoente sendo um intervalo ou um número real (simples ou dupla precisão), utiliza-se a seguinte expressão para a determinação numérica:

$$X^A = \exp[A \ln(X)] \quad (3.3)$$

onde X é um intervalo e A pode ser um intervalo ou uma constante real (simples ou dupla precisão). Na definição (3.3), deve-se respeitar a restrição imposta pela função transcendental logaritmo natural, ou seja, o argumento deve ser maior que zero.

3.3 - Codificação FORTRAN 90 para as Operações Aritméticas Intervalares

O FORTRAN Powerstation 4.0 da Microsoft fornece vários comandos que permitem a implementação computacional das operações intervalares. Estes comandos são descritos, resumidamente, a seguir:

- **MODULE:** permite agrupar ou encapsular um conjunto de especificações (declarações) para um objeto juntamente com subrotinas e/ou funções que realizem alguma operação com estas especificações.
- **CONTAINS:** especifica que um módulo ou procedimento contém um procedimento interno (subrotinas e/ou funções);
- **TYPE:** declara variável como sendo do tipo derivado;

- TYPE – END TYPE: define tipos derivados a partir de tipos de dados intrínsecos;
- INTERFACE: especifica uma interface para um procedimento externo. A interface em conjunto com a palavra chave OPERATOR pode ser usada para a criação de operadores definidos pelo usuário em tipos de dados também definidos pelo usuário, ou seja, permite a sobrecarga de operadores unário e binários (aritméticos e relacionais).
- MODULE PROCEDURE: identifica o procedimento do módulo em um bloco de interface associada com um nome genérico.

Um intervalo em FORTRAN 90 pode ser construído usando uma declaração do tipo derivado. A sintaxe de construção pode ser a seguinte:

```
TYPE Intervalo
  SEQUENCE
  REAL*8 :: Inf, Sup
END TYPE
```

onde os comandos FORTRAN acima definem uma estrutura do tipo derivado de nome Intervalo, possuindo dois componentes Inf e Sup especificados como dupla precisão. Os componentes Inf e Sup denotam os limites inferior e superior do intervalo. O comando SEQUENCE preserva a ordem de armazenamento na definição dos tipos derivados Inf e Sup.

As estruturas podem ser especificadas no programa principal e/ou subprogramas através do seguinte exemplo:

```
USE Topologia
TYPE (Intervalo) :: X, Y
  X = Intervalo ( 0.0d0, 1.0d0)
  Y = Intervalo ( 5.3d0, 6.5d0)
END
```

onde X e Y são estruturas do tipo intervalo com valores iniciais $[0,0, 1,0]$ e $[5,3, 6,5]$, respectivamente. Nesta codificação, a palavra chave Topologia indica a chamada de um módulo no qual encontra-se especificada a estrutura do tipo derivado Intervalo.

A partir da definição do tipo derivado, pode-se implementar computacionalmente as operações intervalares utilizando uma técnica de programação conhecida como sobrecarga de operadores. O manual online do FORTRAN Powerstation 4.0 e outras referências sobre programação FORTRAN 90 (CHAPMAN, 1995; SMITH, 1995; ETTER, 1995; NYHOFF & LEESTMA, 1997) fornecem as técnicas para as sobrecargas de operadores e de funções (*overloading*). As sobrecargas de operadores e de funções permitem ao usuário redefinir os operadores aritméticos e/ou lógicos e, também, usar os mesmos nomes de funções intrínsecas de várias maneiras dependendo da necessidade, em outras palavras, permite que dois ou mais procedimentos possuam o mesmo nome, sendo distinguidos através dos tipos de argumentos das funções e de seu valor de retorno. Portanto, para programar as operações intervalares, necessita-se somente escrever as expressões com seus respectivos operadores. Por exemplo, considere três intervalos X , Y e Z declarados como sendo estruturas e que X e Y são, inicialmente, especificados como $[0,0, 1,0]$ e $[5,3, 6,5]$, respectivamente. Denotando-se o intervalo Z como o resultado da soma dos intervalos X e Y , pode-se escrever o seguinte código FORTRAN:

```
USE Topologia
TYPE(Intervalo) :: X, Y, Z
  X = Intervalo ( 0.0d0, 1.0d0)
  Y = Intervalo ( 5.3d0, 6.5d0)
  Z = X + Y
END
```

onde o operador $+$ está sobrecarregado, necessitando-se, porém, de uma função para a realização da operação de soma intervalar. Esta função será descrita no próximo parágrafo. Outra forma alternativa do código anterior pode ser implementada utilizando-se a aritmética em ponto flutuante e fazendo-se uso da definição do tipo derivado *Inf* e *Sup* definidos na estrutura do tipo derivado,

```
USE Topologia
TYPE(Intervalo) :: X, Y, Z
  X      = Intervalo ( 0.0d0, 1.0d0)
  Y      = Intervalo ( 5.3d0, 6.5d0)
  Z%Inf  = X%Inf + Y%Inf
  Z%Sup  = X%Sup + Y%Sup
END
```

Para sobrecarregar os operadores aritméticos e/ou relacionais, utiliza-se o comando *INTERFACE* com a palavra chave *OPERATOR*. A sintaxe de sobrecarga é:

```

INTERFACE OPERATOR (OP)
MODULE PROCEDURE FUNC
END INTERFACE

```

onde OP é o operador definido ou sobrecarregado pelo usuário. O comando *MODULE PROCEDURE* identifica a função associada ao nome FUNC que realiza as operações aritméticas intervalares. Os argumentos da função FUNC devem ser, obrigatoriamente, declarados ou especificados como sendo INTENT(IN). Por exemplo, considere uma operação aritmética intervalar entre dois intervalos X e Y . O código FORTRAN, para esta operação, é dado pela seguinte sequência de comandos:

```

FUNCTION FUNC_OP(X, Y)
  TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: X, Y
  TYPE(Intervalo) Func_Op
  Func_Op%Inf =      ! tipo de operação
  Func_Op%Sup =      ! tipo de operação
  CALL Arredondamento(Func_Op)
END FUNCTION

```

onde a função FUNC_OP é associada através do comando *INTERFACE* e identificada pelo comando *MODULE PROCEDURE*. A subrotina Arredondamento é utilizada para arredondar as variáveis usando os parâmetros da máquina e será descrita posteriormente. Para a operação de soma intervalar, tem-se que:

```

FUNCTION FUNC_Soma(X, Y)
  TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: X, Y
  TYPE(Intervalo) Func_Op
  Func_Op%Inf = X%Inf + Y%Inf
  Func_Op%Sup = X%Sup + Y%Sup
  CALL Arredondamento(Func_Op)
END FUNCTION

```

Partindo-se das definições anteriores, pode-se escrever as interfaces associadas às operações intervalares. A Tabela 3.3.1 mostra as interfaces implementadas no programa. A simbologia empregada na codificação das interfaces são as seguintes:

- $X \otimes Y$ significa uma operação entre dois intervalos X e Y . As funções associadas são identificadas por: *_Soma*, *_Subtra*, *_Mult*, *_Div* e *_Pot*;
- $X \otimes D$ e $D \otimes X$ significam operações entre um intervalo X e um número real em dupla precisão D . As funções associadas são identificadas por: *_MR8* e *_R8M*;

- $X \otimes R$ e $R \otimes X$ significam operações entre um intervalo X e um número real em precisão simples R . As funções associadas são identificadas por ***_MR4*** e ***_R4M***;
- $X \otimes I$ e $I \otimes X$ significam operações entre um intervalo X e um número inteiro I . As funções associadas são identificadas por ***_MI*** e ***_IM***;
- $X \otimes \otimes I$, $X \otimes \otimes R$, $X \otimes \otimes D$, e $X \otimes \otimes Y$ significam um intervalo X elevado a uma potência, respectivamente, inteira, real simples, dupla precisão e intervalo. As funções associadas são identificadas por: ***Pot_MI***, ***Pot_MR***, ***Pot_MD*** e ***Pot_MM***;
- A operação unária é realizada através da função denominada de ***MI_Una***;
- A função ***MI_IVL*** transforma um número real dupla precisão em um intervalo.

Os códigos FORTRAN 90 das funções aritméticas, para as operações de soma, identificadas pelo comando MODULE PROCEDURE são fornecidas na Tabela 3.3.1. A implementação computacional das outras operações são análogas.

Tabela 3.3.1 - Interfaces para a Sobrecarga dos operadores Aritméticos

Soma
INTERFACE OPERATOR(+) MODULE PROCEDURE MI_Soma, So_MR8, So_MR4, So_MI, So_R8M, So_R4M, So_IM END INTERFACE
Subtração
INTERFACE OPERATOR(-) MODULE PROCEDURE MI_Subtra, Su_MR8, Su_MR4, Su_MI, Su_R8M, Su_R4M, Su_IM, MI_Una END INTERFACE
Multiplicação
INTERFACE OPERATOR(*) MODULE PROCEDURE MI_Mult, Mu_R8M, Mu_R4M, Mu_IM, Mu_MR8, Mu_MR4, Mu_MI END INTERFACE
Divisão
INTERFACE OPERATOR(/) MODULE PROCEDURE MI_Div, Di_MR8, Di_MR4, Di_MI, Di_R8M, Di_R4M, Di_IM END INTERFACE
Potenciação
INTERFACE OPERATOR(**) MODULE PROCEDURE Pot_MI, Pot_MR8, Pot_MR4, Pot_MM END INTERFACE

A Tabela 3.3.2 descreve as funções para avaliação das operações intervalares associadas a cada um dos procedimentos definidos na interface de construção de sobrecarga de operadores.

Tabela 3.3.2 - Codificação FORTRAN para operações aritméticas intervalares

Soma	
<pre> FUNCTION MI_Soma(A, B) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: A, B TYPE(Intervalo) :: MI_Soma MI_Soma%Inf = A%Inf + B%Inf MI_Soma%Sup = A%Sup + B%Sup CALL Arredondamento(MI_Soma) END FUNCTION MI_Soma </pre>	<pre> FUNCTION So_MR8(B, A) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: B TYPE(Intervalo) :: C, So_MR8 REAL*8, INTENT(IN) :: A C = MI_IVL(A) So_MR8 = B + C END FUNCTION So_MR8 </pre>
<pre> FUNCTION So_MR4(B, A) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: B TYPE(Intervalo) :: C, So_MR4 REAL, INTENT(IN) :: A REAL*8 :: A1 A1 = DBLE(A) C = MI_IVL(A1) So_MR4 = B + C END FUNCTION So_MR4 </pre>	<pre> FUNCTION So_MI(B, A) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: B TYPE(Intervalo) :: C, So_MI INTEGER, INTENT(IN) :: A REAL*8 :: A1 A1 = DBLE(A) C = MI_IVL(A1) So_MI = B + C END FUNCTION So_MI </pre>
<pre> FUNCTION So_R8M(A, B) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: B TYPE(Intervalo) :: C, So_R8M REAL*8, INTENT(IN) :: A C = MI_IVL(A) So_R8M = C + B END FUNCTION So_R8M </pre>	<pre> FUNCTION So_R4M(A, B) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: B TYPE(Intervalo) :: C, So_R4M REAL, INTENT(IN) :: A REAL*8 :: A1 A1 = DBLE(A) C = MI_IVL(A1) So_R4M = C + B END FUNCTION So_R4M </pre>

As funções para os cálculos das operações aritméticas descritas na Tabela 3.3.2 não foram programadas para a previsão de resultados fora dos limites do sistema aritmético em operações críticas, ou seja, quando o expoente final excede o limite superior (região de *overflow*) ou fica abaixo do limite inferior (região de *underflow*). Nestas regiões, o sistema aritmético do FORTRAN Powerstation 4.0 utiliza os seguintes padrões:

- *Underflow* – o resultado aritmético é zero;
- *Overflow* – Ocorre erro fatal e a execução do software é abortada pelo sistema operacional.

Portanto, de acordo com o padrão FORTRAN, o *overflow* é grave e deve ser previsto pelo conjunto de rotinas de um software computacional de qualidade, pois aborta a execução. Desde que o *overflow* é atingido quando o resultado de uma operação atinge

valores $-\infty$ e $+\infty$, torna-se necessário calcular o maior número que pode ser representado por um determinado tipo de argumento para a previsão da região de *overflow*. Desta maneira, pode-se escrever rotinas adicionais para esta previsão. No FORTRAN Powerstation 4.0, o maior número que pode ser representado por um determinado tipo de dado é fornecido através da função de biblioteca HUGE. A sintaxe de chamada da função para um argumento em dupla precisão é:

$$\boxed{\text{LPN} = \text{HUGE}(1.0\text{d}0)}$$

onde o valor retornado para o argumento em dupla precisão é igual a $\text{LPN} = 1,797693134862316 \times 10^{308}$. Assim, pode-se escrever as seguintes igualdades: $-\infty = -\text{LPN}$ e $\infty = \text{LPN}$.

As operações adicionais realizadas sobre dois intervalos $X = [a, b]$ e $Y = [c, d]$ são descritas a seguir:

Igualdade: a igualdade entre dois intervalos X e Y é definida como sendo:

$$X = Y = \begin{cases} \text{True.} & \text{se } a = c \text{ e } b = d \\ \text{False.} & \text{outros casos} \end{cases} \quad (3.4)$$

Interseção: a interseção entre intervalos X e Y pode ser:

- vazia, se $a > d$ ou $c > b$. Em notação matemática,

$$X \cap Y = \emptyset \quad \text{se } a > d \text{ ou } c > b \quad (3.5)$$

- um intervalo definido por:

$$X \cap Y = [\max(a, c); \min(b, d)] \quad (3.6)$$

União: se a interseção não é vazia, define-se a união $X \cup Y$ como sendo dada por:

$$X \cup Y = [\min(a, c); \max(b, d)] \quad (3.7)$$

União Convexa: A união convexa entre dois intervalo é definida como sendo:

$$X \bar{\cup} Y = [\min(a, c); \max(b, d)] \quad (3.8)$$

Observe que esta definição é idêntica à união. Neste caso, a interseção dos dois intervalos pode ser vazia. O resultado reflete somente o intervalo de menor diâmetro que contém, simultaneamente, ambos os intervalos operados (OLIVEIRA, et. al., 1997).

Inclusão de intervalo: a inclusão de um intervalo X em um intervalo Y é definido como sendo:

$$X \subseteq Y = \begin{cases} .True. & \text{se } c \leq a \text{ e } b \leq d \\ .False. & \text{outros casos} \end{cases} \quad (3.9)$$

Pertence: Um número real R pertence a um intervalo X , se a seguinte condição for satisfeita:

$$R \in X = \begin{cases} .True. & \text{se } a \leq r \leq b \\ .False. & \text{outros casos} \end{cases} \quad (3.10)$$

As interfaces e as funções FORTRAN associadas para as operações intervalares adicionais são descritas, respectivamente, nas Tabelas 3.3.3 e 3.3.4.

Tabela 3.3.3– Operações intervalares adicionais

Interseção: $A \cap B$	União: $A \cup B$
INTERFACE OPERATOR (.IN.) MODULE PROCEDURE MI_Intersec END INTERFACE	INTERFACE OPERATOR (.UN.) MODULE PROCEDURE MI_Uniao END INTERFACE
Pertence: $r \in A$	$A \subseteq B$
INTERFACE OPERATOR (.PT.) MODULE PROCEDURE MI_Pertence END INTERFACE	INTERFACE OPERATOR (.CT.) MODULE PROCEDURE MI_Inclus END INTERFACE
União Convexa	Igualdade entre intervalos
INTERFACE OPERATOR (.UC.) MODULE PROCEDURE MI_Convexa END INTERFACE	INTERFACE OPERATOR (.IG.) MODULE PROCEDURE MI_Igual END INTERFACE

Tabela 3.3.4 - Implementação FORTRAN das funções

Interseção
<pre> FUNCTION MI_Inter(A, B) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: A, B TYPE(Intervalo) :: C, MI_Inter C = Intervalo(-SPN, SPN) MI_Inter = Intervalo(DMAX1(A%Inf, B%Inf), DMIN1(A%Sup, B%Sup)) Flag_Intersec = MI_Inter%Sup .GE. MI_Inter%Inf IF(.NOT. Flag_Intersec) MI_Inter = C END FUNCTION </pre>
União
<pre> FUNCTION MI_UNIAO(A, B) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: A, B TYPE(Intervalo) :: C, MI_UNIAO C = A .IN. B IF (Flag_Intersec) THEN MI_Uniao = Intervalo(DMIN1(A%Inf, B%Inf), DMAX1(A%Sup, B%Sup)) ELSE MI_Uniao = Intervalo(-SPN, SPN) END IF END FUNCTION MI_UNIAO </pre>
Pertence
<pre> FUNCTION MI_Pertence(R,A) RESULT(L_Pert) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: A REAL*8, INTENT(IN) :: R LOGICAL :: L_Pert L_Pert = R .GE. A%Inf .AND. R .LE. A%Sup END FUNCTION MI_Pertence </pre>
Inclusão
<pre> FUNCTION MI_Inclus(A,B) RESULT(L_Inclus) TYPE(Intervalo), INTENT(IN) :: A, B LOGICAL :: L_Inclus L_Inclus = B%Inf .LE. A%Inf .AND. A%Sup .LE. B%Sup END FUNCTION MI_Inclus </pre>

O próximo passo do desenvolvimento das operações intervalares é o agrupamento de todas as interfaces e funções em um módulo. A sintaxe resumida para a implementação é descrita na Tabela 3.3.5.

O módulo “Operadores”, implementado na Tabela 3.3.5, necessita de três outras definições modulares descritas a seguir:

- *Topologia*: o módulo “Topologia” especifica o tipo derivado “Intervalo” e também contém as definições das funções que calculam as propriedades topológicas do espaço intervalar, tais como: distância entre dois intervalos, módulo de um intervalo, diâmetro de um intervalo e ponto médio do intervalo. A topologia é descrita no tópico 3.4;

- *Maquina*: é um módulo que contém as definições dos parâmetros da máquina. Este módulo é descrito no tópico 3.6;
- *Func_Intervalo*: o módulo “*Func_Intervalo*” contém as funções FORTRAN que realizam os cálculos das funções transcendentais intervalares, tais como: exponencial, logaritmo, tangente, seno e cosseno, etc.

Tabela 3.3.5 – Módulo utilizado no agrupamento das interfaces e operações intervalares

```

MODULE Operadores
  USE Topologia
  USE Maquina
  USE Func_Intervalo
  LOGICAL Flag_Div, Flag_Intersec
  !-----Local para escrever todas as interfaces-----
  INTERFACE Nome
  !-----Procedimentos-----
  END INTERFACE
  :
  CONTAINS
  !-----Local Para Escrever todas as funções-----
  [Tipo] FUNCTION Nome
  !-----Corpo da função-----
  END FUNCTION
  :
END MODULE

```

3.4 - Topologia dos Intervalos

As expressões para as propriedades topológicas do espaço intervalar são as fornecidas por várias referências, tais como: MOORE, (1979); HANSEN, (1992); OLIVEIRA *et al.*, (1997), KEARFOTT, (1996) e SUN MICROSYSTEMS, Inc., (2001).

Para facilitar a compreensão da topologia intervalar, considere dois intervalos $X = [a, b]$ e $Y = [c, d]$ de forma que as seguintes propriedades possam ser definidas:

- a distância entre dois intervalos é definida por :

$$D(X, Y) = \max(|a - c|, |b - d|) \quad (3.11)$$

- o valor absoluto ou módulo de um intervalo é definido por:

$$|X| = \max(a, b) \quad (3.12)$$

- o diâmetro de um intervalo é definido por:

$$w(X) = b - a \quad (3.13)$$

- o ponto médio de um intervalo é definido por:

$$m = \frac{a + b}{2} \quad (3.14)$$

Partindo-se das definições acima, pode-se implementar computacionalmente as funções para a avaliação dessas propriedades topológicas. A Tabela 3.4.1 descreve as funções FORTRAN associadas a cada uma das propriedades topológicas.

Tabela 3.4.1 – Codificação FORTRAN das funções topológicas

Distâncias entre dois intervalos	Valor absoluto de um intervalo
<pre> FUNCTION MI_Dist(A, B) TYPE(Intervalo) :: A, B, X REAL*8 :: MI_Dist X%Inf = DABS(A%Inf - B%Inf) X%Sup = DABS(A%Sup - B%Sup) MI_Dist = MI_MOD(X) END FUNCTION </pre>	<pre> FUNCTION MI_MOD(A) TYPE(Intervalo) :: A REAL*8 :: A1, A2, MI_MOD A1 = DABS(A%Inf) A2 = DABS(A%Sup) MI_MOD = DMAX1(A1, A2) END FUNCTION </pre>
Diâmetro de um intervalo	Ponto médio de um intervalo
<pre> FUNCTION MI_Diam(A) TYPE(Intervalo) :: A REAL*8 :: MI_Diam MI_Diam = A%Sup - A%Inf END FUNCTION </pre>	<pre> FUNCTION MI_Media(A) TYPE(Intervalo) :: A REAL*8 :: MI_Media MI_Media = (A%Inf + A%Sup) / 2.0d0 END FUNCTION </pre>

O módulo Topologia contém dois procedimentos adicionais. Estes procedimentos são: a especificação do tipo derivado *Intervalo* e uma função que converte um número real em um intervalo utilizando os parâmetros característicos da máquina. A Tabela 3.4.2 descreve as implementações FORTRAN.

Tabela 3.4.2 - Procedimentos adicionais do módulo Topologia

Tipo derivado Intervalo	Transformação de um número em um intervalo
<pre> TYPE Intervalo SEQUENCE REAL*8 Inf, Sup END TYPE </pre>	<pre> FUNCTION MI_IVL(X) TYPE(Intervalo) :: MI_IVL REAL*8 :: X MI_IVL = Intervalo(X, X) CALL Arredondamento(MI_IVL) END FUNCTION </pre>

O passo final é a codificação computacional do módulo *Topologia*. A sintaxe de implementação é descrita na Tabela 3.4.3.

Tabela 3.4.3 – Implementação do Módulo Topologia

<pre> MODULE Topologia TYPE Intervalo SEQUENCE REAL*8 Inf, Sup END TYPE CONTAINS !-----Local para a implementação de todas as funções----- FUNCTION Nome !-----Corpo da função----- END FUNCTION : END MODULE Topologia </pre>

3.5 - Funções Intervalares

As funções intervalares são avaliadas utilizando-se o conceito de monotonicidade de funções. Uma função é monotônica se, e somente se, for crescente ou decrescente em um determinado intervalo. Assim, se X for um intervalo no qual a função f é monotônica, então, $f(X)$ pode ser avaliada através da seguinte expressão:

$$f(X) = [\min\{f(x)|x \in X\}, \max\{f(x)|x \in X\}] \quad (3.15)$$

Para um intervalo $X = [a, b]$, os seguintes casos devem ser considerados:

- se f é uma função crescente, então $f(a) < f(b)$. Assim, a Equação (3.15), torna-se $f(X) = [f(a), f(b)]$;
- se f é uma função decrescente, então $f(b) < f(a)$. Assim, a Equação (3.15), torna-se $f(X) = [f(b), f(a)]$.

Quando o arredondamento está presente, pode-se avaliar $f(a)$ e $f(b)$ usando a subrotina correspondente ao arredondamento para a obtenção de $[f(\underline{a}), f(\overline{a})]$ e $[f(\underline{b}), f(\overline{b})]$, onde $\underline{a}$ e $\overline{a}$ denotam, respectivamente, os valores inferior e superior do intervalo. Assim, a Equação (3.15), torna-se:

$$f(X) = [f(\underline{a}), f(\overline{b})] \quad (3.16)$$

As funções algébricas e transcendentais podem ser implementadas computacionalmente utilizando a Equação (3.15). Antes porém, torna-se necessária a definição dessas funções. Assim, uma função é algébrica quando for formada por um número finito de operações algébricas (adição, subtração, multiplicação, divisão, potenciação e radiciação). Por outro lado, uma função é transcendental quando não for algébrica (seno, exponencial, logaritmo, ... etc.).

Para demonstrar a técnica empregada neste trabalho na avaliação das funções algébricas e transcendentais, considere um intervalo $X = [a, b]$ e que deseja-se a obtenção de expressões para avaliar as seguintes funções: **EXP**, **SENO**, **LOG** e **SQRT**. O procedimento é o seguinte:

- **EXP:** calcular $\exp(a)$ e $\exp(b)$ que, após o arredondamento, produz $[\underline{\exp(a)}, \overline{\exp(a)}]$ e $[\underline{\exp(b)}, \overline{\exp(b)}]$. Assim, o valor desejado da função é

dada por:

$$f(X) = [\min\{\underline{\exp(a)}, \overline{\exp(b)}\}, \max\{\underline{\exp(a)}, \overline{\exp(b)}\}]$$

- **SENO:** calcular $\text{seno}(a)$ e $\text{seno}(b)$ que, após o arredondamento, produz $[\underline{\text{seno}(a)}, \overline{\text{seno}(a)}]$ e $[\underline{\text{seno}(b)}, \overline{\text{seno}(b)}]$. Assim, o valor desejado da

função é dada por:

$$f(X) = [\min\{\underline{\text{seno}(a)}, \overline{\text{seno}(b)}\}, \max\{\underline{\text{seno}(a)}, \overline{\text{seno}(b)}\}]$$

- **LOG:** calcular $\log(a)$ e $\log(b)$ que, após o arredondamento, produz $\left[\underline{\log(a)}, \overline{\log(a)} \right]$ e $\left[\underline{\log(b)}, \overline{\log(b)} \right]$. Assim, o valor desejado da função é dada por:

$$f(X) = \left[\min \left\{ \underline{\log(a)}, \overline{\log(b)} \right\}, \max \left\{ \underline{\log(a)}, \overline{\log(b)} \right\} \right]$$

O desenvolvimento para as outras funções transcendentais é análogo ao procedimento descrito acima.

Tabela 3.5.1 – Implementação FORTRAN das funções intervalares

Exponencial
<pre> FUNCTION MI_EXP(X) TYPE(Intervalo) :: X, MI_EXP REAL*8 :: A1, A2 A1 = DEXP(X%Inf) A2 = DEXP(X%Sup) MI_EXP = Intervalo(DMIN1(A1, A2), DMAX1(A1, A2)) CALL Arredondamento(MI_EXP) END FUNCTION </pre>
Logaritmo Natural
<pre> FUNCTION MI_LOG(X) TYPE(Intervalo) :: MI_LOG, X REAL*8 :: A1, A2 A1 = DLOG(X%Inf) A2 = DLOG(X%Sup) MI_LOG = Intervalo(DMIN1(A1, A2), DMAX1(A1, A2)) CALL Arredondamento(MI_LOG) END FUNCTION </pre>
Logaritmo
<pre> FUNCTION MI_LOG10(X) TYPE(Intervalo) :: MI_LOG10, X REAL*8 :: A1, A2 A1 = DLOG10(X%Inf) A2 = DLOG10(X%Sup) MI_LOG10 = Intervalo(DMIN1(A1, A2), DMAX1(A1, A2)) CALL Arredondamento(MI_LOG10) END FUNCTION </pre>
Seno
<pre> FUNCTION MI_SENO(X) TYPE(Intervalo) :: X, MI_SENO REAL*8 :: A1, A2 A1 = DSIN(X%Inf) A2 = DSIN(X%Sup) MI_SENO = Intervalo(DMIN1(A1, A2), DMAX1(A1, A2)) CALL Arredondamento(MI_SENO) END FUNCTION </pre>

A etapa final é o desenvolvimento do módulo *Func_Intervalo*. Este módulo tem por finalidade agrupar todas as rotinas para avaliação das funções algébricas e transcendentais. A codificação FORTRAN do módulo *Func_Intervalo* é mostrada na Tabela 3.5.2.

Tabela 3.5.2 – Codificação FORTRAN do Módulo *Func_Intervalo*

```

MODULE Func_Intervalo
  USE Topologia
  CONTAINS
  !-----Local para a implementação de todas as funções-----
  FUNCTION Nome
  !-----Corpo da função-----
  END FUNCTION
END MODULE Func_Intervalo

```

3.6 - Parâmetros da Máquina

O FORTRAN PowerStation 4.0 fornece funções de biblioteca que retornam detalhes sobre a representação numérica de uma determinada máquina. As funções de biblioteca incluídas no módulo *Maquina* são as seguintes:

- ***EPSILON***: retorna o menor incremento que, quando adicionado ao número 1, produz um número maior que este número para um determinado tipo de argumento real (simples ou dupla precisão). A sintaxe de chamada é:

$$X = \textit{EPSILON} (z)$$

onde z é o argumento. O valor assumido pela variável X depende do argumento z . Este valor em precisão simples é $1,192093 \times 10^{-7}$ e para dupla precisão é $2,22044049250313 \times 10^{-16}$.

- ***TINY***: retorna o menor número positivo que pode ser representado para um determinado tipo de argumento. A sintaxe de chamada é:

$$X = \textit{TINY} (z)$$

Os valores assumidos por X dependem da precisão do argumento z . Assim, os valores de X são: $1,175494 \times 10^{-38}$ para o argumento em precisão simples e $2,225073858507201 \times 10^{-308}$ para o argumento em dupla precisão.

- **HUGE:** retorna o maior número positivo que pode ser representado para um determinado tipo de argumento. A sintaxe de chamada é:

$$X = \text{HUGE}(z)$$

onde o argumento z pode ser inteiro, real simples e dupla precisão. Os valores de X são de mesmo tipo que o argumento. A codificação FORTRAN para os parâmetros da máquina é descrita na Tabela 3.6.1.

Tabela 3.6.1 - Implementação FORTRAN do módulo Máquina

```

MODULE Maquina
  REAL*8 :: Aprox_Abaixo, Aprox_Acima, EPS, LPN, SPN
  CONTAINS
  SUBROUTINE Para_Maquina
    EPS = EPSILON(1.0d0)
    SPN = TINY(1.0d0)
    LPN = HUGE(1.0d0)
    Aprox_Abaixo = (1.0d0 - 10.0d0*EPS)
    Aprox_Acima = (1.0d0 + 10.0d0*EPS)
  END SUBROUTINE
END MODULE

```

3.7 - Arredondamento

As operações intervalares podem ser convenientemente implementadas por meio da precisão relativa da máquina ε , denominada de epsilon da máquina. O epsilon da máquina é o menor número positivo tal que as representações $1-\varepsilon$ e $1+\varepsilon$ diferem da unidade. Para o controle do erro nos cálculos aritméticos, KNÜPPEL (1993) utiliza as seguintes desigualdades:

$$\begin{cases} (1-\varepsilon)\tilde{x}-\eta \leq x \leq (1+\varepsilon)\tilde{x}+\eta & \text{se } \tilde{x} \geq 0 \\ (1+\varepsilon)\tilde{x}-\eta \leq x \leq (1-\varepsilon)\tilde{x}+\eta & \text{se } \tilde{x} \leq 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

onde x e $\tilde{x}$ são, respectivamente, os valores verdadeiro e calculado. η é o menor número positivo representável em uma máquina.

Neste trabalho, o controle do erro nos cálculos aritméticos é realizado fazendo uma pequena modificação na desigualdade de KNÜPPEL (1993). A forma proposta é dada por:

$$\begin{cases} \underline{x} = (1-10\epsilon)\tilde{x} & \text{e} & \bar{x} = (1+10\epsilon)\tilde{x} & \text{Se } \tilde{x} \geq 0 \\ \underline{x} = (1+10\epsilon)\tilde{x} & \text{e} & \bar{x} = (1-10\epsilon)\tilde{x} & \text{Se } \tilde{x} \leq 0 \end{cases} \quad (3.18)$$

onde $\underline{x}$ e $\bar{x}$ são, respectivamente, os limites inferior e superior do intervalo $X = [\underline{x}, \bar{x}]$. Assim, após as operações de soma, subtração, multiplicação e divisão, deve-se atualizar os limites do intervalo através da Equação (3.18).

De posse da Equação (3.18), pode-se implementar o código FORTRAN para o arredondamento. Este código é descrito na Tabela 3.7.1. As variáveis Aprox_Abaixo e Aprox_Acima são definidas e calculadas no módulo *Maquina*.

Tabela 3.7.1 – Implementação da subrotina de arredondamento

```

SUBROUTINE Arredondamento(X)
  USE Maquina
  USE Operadores
  IMPLICIT NONE
  TYPE(Intervalo) :: X
  ! -----Arredondamento do limite inferior-----
  IF(X%Inf .GE. 0.0d0) THEN
    X%Inf = Aprox_Abaixo*X%Inf
  ELSE
    X%Inf = Aprox_Acima*X%Inf
  END IF
  ! -----Arredondamento do limite superior-----
  IF(X%Sup .GE. 0.0d0) THEN
    X%Sup = Aprox_Acima*X%Sup
  ELSE
    X%Sup = Aprox_Abaixo*X%Sup
  END IF
END SUBROUTINE Arredondamento

```


3.8 - Série de Taylor

A série de Taylor fornece um meio para predizer o valor de uma função, em um certo ponto, em termos do valor da mesma função e de suas derivadas avaliadas em um outro ponto. O desenvolvimento de funções em série de Taylor será utilizado na dedução do método de Newton intervalar.

Teorema de Taylor: Considere uma função f definida em um intervalo fechado, que possui $n+1$ derivadas contínuas no intervalo contendo a e x . Expandindo esta função em série de potência em torno do ponto a , encontra-se que:

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n + R_n \quad (3.19)$$

onde R_n é chamado de erro ou termo complementar, sendo definido por:

$$R_n = \int_a^x \frac{(x-t)^n}{n!} f^{(n+1)}(t) dt \quad (3.20)$$

As Equações (3.19) e (3.20) são chamadas, respectivamente, de série de Taylor (fórmula de Taylor) e fórmula integral para o erro (forma de Lagrange). Segundo CHAPA & CANALE (1998), uma formulação alternativa para o erro pode ser obtida através do primeiro e segundo teorema do valor médio para integrais.

Primeiro Teorema do Valor Médio para Integrais: Se uma função g é contínua e integrável sobre um intervalo contendo a e x , então existe um ponto ξ entre a e x , tal que:

$$\int_a^x g(t) dt = g(\xi)(x-a) \quad (3.21)$$

onde $\xi = a + \theta(x-a)$ para algum $\theta \in [0, 1]$. Desde que o valor médio da integral deve ocorrer entre os valores mínimo e máximo do intervalo, existe um ponto $x = \xi$ para o qual a função possui um valor médio.

Segundo Teorema do Valor Médio para Integrais: Se a função g e h são contínuas e integráveis sobre um intervalo a e x e a função h não muda de sinal neste intervalo, então existe um ponto ξ entre a e x tal que:

$$\int_a^x g(t)h(t)dt = g(\xi) \int_a^x h(t)dt \quad (3.22)$$

fazendo $g(t) = f^{(n+1)}(t)$ e $h(t) = \frac{(x-t)^n}{n!}$, encontra-se que:

$$\int_a^x f^{(n+1)}(t) \left[\frac{(x-t)^n}{n!} \right] dt = g(\xi) \int_a^x \left[\frac{(x-t)^n}{n!} \right] dt \quad (3.23)$$

comparando as Equações (3.20) e (3.23), obtém-se:

$$R_n = g(\xi) \int_a^x \left[\frac{(x-t)^n}{n!} \right] dt \quad (3.24)$$

Definindo uma variável auxiliar, tal que: $u = x - t$. Portanto, $du = -dt$ e os limites inferior e superior da integral tornam-se, respectivamente, $x - a$ e 0. Estes resultados podem ser substituídos na Equação (3.24) para fornecer a seguinte expressão:

$$R_n = -\frac{g(\xi)}{n!} \int_{x-a}^0 u^n du \quad (3.25)$$

A integração da Equação (3.25) fornece:

$$\begin{aligned} R_n &= -\frac{g(\xi)}{(n+1)n!} u^{n+1} \Big|_{x-a}^0 \\ &= \frac{g(\xi)(x-a)^{n+1}}{(n+1)!} \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde $(n+1)! = (n+1)n!$. A Equação (3.26) é conhecida como forma de Lagrange para o erro ou termo complementar.

3.9 - Método de Newton Intervalar

O método de Newton convencional é um algoritmo utilizado para solução de equações não lineares algébricas e transcendentais,

$$F(x) \approx 0$$

onde F é uma função escalar de variável x .

Este método combina duas idéias básicas: linearização e iteração. A linearização é obtida através da expansão da função em série de Taylor em torno da solução. Na iteração, o processo é repetido sistematicamente até que seja atingida a aproximação desejada. As condições que devem ser satisfeitas para a convergência do método de Newton convencional são:

- a função $f(x)$ deve ser diferenciável no intervalo $[a, b]$;
- $f(a)f(b) < 0$;
- as derivadas $f'(x)$ e $f''(x)$ devem existir e preservar os sinais no intervalo $[a, b]$, significando que a função $f(x)$ deve ser estritamente crescente ou decrescente neste intervalo.
- a aproximação inicial x_0 deve satisfazer a seguinte condição:
 $f(x_0)f''(x_0) > 0$

Uma dificuldade encontrada na implementação do método de Newton convencional é a determinação de uma vizinhança adequada para a partida do procedimento iterativo, pois dependendo da escolha do ponto inicial x_0 , o algoritmo pode divergir. Assim,

torna-se necessária a verificação inicial das condições de convergência descrita acima, para uma estimativa segura do valor de partida.

O método de Newton intervalar pode ser aplicado nos problemas onde as condições de convergência do método convencional não são satisfeitas. Além disso, a versão intervalar fornece facilmente todas as soluções, para um determinado intervalo, de uma equação polinomial ou de uma equação transcendental. O método convencional tem que obedecer as condições de convergência, ou seja, determina uma única raiz por intervalo. Para exemplificar uma das vantagens do método intervalar, considere que para uma determinada temperatura T e pressão P , deseja-se conhecer o estado de uma substância pura e, em seguida, determinar o fator de compressibilidade. Para este problema, a matemática intervalar fornece diretamente o estado da substância por meio da quantidade de raízes calculadas. Já o método convencional tem que ser aplicado, no mínimo, duas vezes.

As derivações do método de Newton intervalar foram realizadas por MOORE (1966 e 1979) e HANSEN, (1968, 1977a, 1977b e 1992). Neste trabalho, são discutidas somente as formulações de Hansen (1968, 1977a, 1977b e 1992).

HANSEN (1968) emprega duas formulações para a obtenção do método de Newton intervalar. A primeira formulação é análoga à empregada por MOORE (1966). A segunda formulação descreve como certos elementos da matriz Jacobiana podem ser substituídos por números reais, enquanto os outros elementos permanecem inalterados. Com este procedimento, o autor reporta que o processo melhora a convergência e a precisão, podendo ser aplicado onde o método de MOORE (1966) falha. Neste trabalho, utiliza-se somente a primeira formulação.

Na primeira formulação, considere que $F(x)$ seja uma função real racional de um valor real x . Assumindo-se que y seja a solução desejada, então:

$$F(y) = 0 \tag{3.27}$$

Para o desenvolvimento da formulação, expande-se $F(x)$ em série de Taylor em torno da solução y . Esta expansão é de ordem zero, $n = 0$, com termo complementar. De acordo com as Equações (3.19) e (3.26), encontra-se que:

$$\begin{aligned} F(x) &= F(y) + R_0 \\ &= F(y) + F'(\xi)(x - y) \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde $R_0 = f'(\xi)(x - y)$ e $\xi = y + \theta(x - y)$ para algum $\theta \in [0, 1]$ $\theta \in [0, 1]$. Desde que $F(y) = 0$, então:

$$F(x) = F'(\xi)(x - y) \quad (3.29)$$

A conversão para sistema multidimensional é imediata. Assim,

$$F(\mathbf{x}) = F(\mathbf{y}) + \sum_{i=1}^m (x_i - y_i) \frac{\partial F}{\partial x_i} \Big|_{x_i = y_i + \theta_i (x_i - y_i)} \quad (3.30)$$

onde $\mathbf{x}$ e $\mathbf{y}$ são grandezas vetoriais. A Equação (3.30) pode ser escrita como:

$$F(\mathbf{x}) = J(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (3.31)$$

onde J é a matriz Jacobiana com elementos definidos pela seguinte expressão:

$$J_{ji} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \Big|_{\mathbf{x} = \mathbf{y} + \theta_i (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \quad (3.32)$$

Para o caso unidimensional, denotando $X^{(0)}$ como um intervalo real que contém x e y , então:

$$\xi = y + \theta(x - y) \in X^{(0)} \quad (3.33)$$

Os resultados fornecidos pelas Equações (3.29) e (3.33) implicam que a solução y deve estar contida em:

$$y \subset x - \frac{F(x)}{F'(X^0)} \quad (3.34)$$

ou

$$Y^{(0)} = x - \frac{F(x)}{F'(X^{(0)})} \quad (3.35)$$

onde $y \subset Y^{(0)}$. Observe que se $X^{(1)}$ contém a solução Y , então a interseção entre $X^{(0)}$ e $Y^{(0)}$ não é vazia, $X^{(0)} \cap Y^{(0)} \neq \emptyset$.

O procedimento pode ser escrito em uma forma geral, para uma iteração k , através das seguintes expressões:

$$\begin{cases} N(X^{(k)}) = x^{(k)} - \frac{F(x^{(k)})}{F'(X^{(k)})} \\ X^{(k+1)} = X^{(k)} \cap N(X^{(k)}) \end{cases} \quad (3.36)$$

onde $N^{(k)}$ é o operador Newtoniano da iteração k . $F'(X^{(k)})$ é avaliada sobre o intervalo corrente $X^{(k)}$. $x^{(k)}$ é um ponto do interior de $X^{(k)}$, usualmente é tomado como sendo o ponto médio do intervalo $X^{(k)}$. Vários pesquisadores (HANSEN, 1968, 1978a, 1978b, 1980, 1981 e 1992; MOORE, 1968, 1977a, 1977b; KEARFOTT, 1987a) mostraram que se a função possui uma raiz x^* , então: $x^* \in X^{(k)}$ e $x^* \subset N^{(k)}$. Este fato implica que se a interseção entre $X^{(k)}$ e $N^{(k)}$ é vazia, então, não existe raiz neste intervalo. Assim, o método de Newton intervalar pode ser resumido da seguinte forma:

- verifica a existência de raízes da função em um intervalo $[a, b]$. Se a função possui uma raiz, então $X^{(k)} \cap N(X^{(k)}) \neq \emptyset$, para $k = 1, 2, \dots$, e existe uma iteração na qual $F(x) = F(x^*) \approx 0$;
- fornece um método que prova a não existência da raiz em um determinado intervalo $[a, b]$, ou seja, se a função F não possui raiz no intervalo $[a, b]$, então existe uma iteração k na qual $X^{(k)} \cap N(X^{(k)}) = \emptyset$.

3.10 - Codificação FORTRAN do método de Newton Intervalar

HANSEN (1992) descreve e fornece vários teoremas que ilustram a confiabilidade, eficiência e outras propriedades (critérios de parada, existência da solução, etc.) de um algoritmo computacional para implementar o método de Newton intervalar. As etapas do algoritmo são as seguintes:

1. Coloque um intervalo X_0 em uma Pilha (ou em uma Lista Ligada) para ser processado;
2. Se a Pilha estiver vazia, pare o processamento. Caso contrário, selecione um intervalo X e, em seguinte, apague o mesmo da Pilha;
3. Se o diâmetro do intervalo for menor que a tolerância pré-estabelecida para o intervalo e o valor absoluto da função avaliada no intervalo X for menor que a tolerância pré-estabelecida para a função, imprima o intervalo e pare o processamento. Matematicamente, se $w(X) < \varepsilon_X$ e $|f(X)| < \varepsilon_F$, imprima o intervalo X e pare o processamento;
4. Calcule uma aproximação para x (um valor real chamado de intervalo degenerado) como sendo o valor médio do intervalo, $x = m(X)$. Avalie:
 - a função escalar $f(x)$, o resultado deve ser um intervalo $f^I(x)$;
 - a derivada da função intervalar $f'(X)$

Principia-se a fase de teste do algoritmo:

- Se $0 \notin f'(X)$, vá para etapa 5;
 - Se $0 \notin f'(X)$ ou $0 \in f'(X)$, vá para etapa 6;
 - Se $0 \in f'(X)$ e $0 \in f'(X)$, vá para etapa 7;
5. Calcule um novo intervalo através da Equação (3.36). Se o resultado da interseção entre os intervalos for vazio, vá para etapa 2. Se não existe variação do intervalo, imprima X e vá para etapa 2. Caso contrário, vá para etapa 3;
 6. Calcule um novo intervalo através da Equação (3.36) com $N(x, X)$ dado pela aritmética estendida. Se o resultado é vazio, vá para etapa 2. Se o resultado é um único intervalo, vá para etapa 3. Se o resultado for dois intervalos, coloque um na Pilha e chame o outro de X , vá para etapa 3;
 7. Se $R(X) < 1024$, imprima X e vá para etapa 2. Caso contrário, particione X . Coloque uma metade na pilha (ou lista ligada) e chame a outra metade de X , vá para etapa 3. O valor 1024 foi escolhido por HANSEN (1992) como critério de convergência.

A razão $R(X)$ foi definida por HANSEN (1992) através da seguinte expressão:

$$R(X) = \frac{w[f'(X)]}{w[f'(X)]} \quad (3.37)$$

onde o parâmetro $w(Z)$ indica o diâmetro do intervalo Z . Assim, para um intervalo $Z = [z_1, z_2]$, o diâmetro é dado por $w(Z) = z_2 - z_1$.

Para reduzir o tempo de CPU, o teste de convergência $R(X) < 1024$, pode ser evitado fazendo a seguinte modificação na etapa 7:

7. Particione X . Coloque uma metade na pilha (ou lista ligada) e chame a outra metade de X , vá para etapa 3.

Na etapa 6, a avaliação do operador Newtoniano $N(x, X)$ é realizada por meio da aritmética estendida. Segundo HANSEN (1992), dois casos devem ser considerados para os intervalos $f'(x_n) = [a_n, b_n]$ e $f'(X_n) = [c_n, d_n]$:

- se $a_n > 0$, então:

$$N(x_n, X_n) = \begin{cases} [-\infty, q_n] & \text{se } c_n = 0 \\ [q_n, \infty] & \text{se } d_n = 0 \\ [-\infty, q_n] \cup [p_n, \infty] & \text{se } c_n < 0 < d_n \end{cases} \quad (3.38)$$

onde $q_n = x_n - \frac{a_n}{c_n}$ e $p_n = x_n - \frac{a_n}{d_n}$.

- se $b_n < 0$, então:

$$N(x_n, X_n) = \begin{cases} [q'_n, \infty] & \text{se } c_n = 0 \\ [-\infty, p'_n] & \text{se } d_n = 0 \\ [-\infty, p'_n] \cup [q'_n, \infty] & \text{se } c_n < 0 < d_n \end{cases} \quad (3.39)$$

onde $p'_n = x_n - \frac{b_n}{c_n}$ e $q'_n = x_n - \frac{b_n}{d_n}$.

A aritmética estendida é utilizada quando, em uma operação de divisão intervalar, o denominador contém zero. Para evitar a utilização da mesma, o critério de seleção fornecido pela etapa 4 do algoritmo de HANSEN (1992) deve ser modificado. No processo de seleção original, a função intervalar $f'(x)$ é gerada através da função $f(x)$ avaliada em um número real x . Esta função $f'(x)$ é utilizada em conjunto com a derivada intervalar $f'(X)$ como critério de seleção das etapas 5, 6 e 7, sendo que a etapa 6 (aritmética estendida) é selecionada quando $0 \in f'(X)$. Este procedimento pode ser modificado por meio da avaliação e teste das funções intervalares $f(X)$ e $f'(X)$ para o intervalo X . Para o caso em que $0 \in f'(X)$, particiona-se o intervalo X em dois subintervalos, evitando o uso da aritmética estendida. Em resumo, as modificações na etapa 4 podem ser descritas como:

4. Avalie:

- as funções intervalares $f(X)$ e $f'(X)$

Principia-se a fase de teste do algoritmo:

- Se $0 \notin f(X)$ então não existe raiz no intervalo, vá para etapa 2;
- Senão
 - Se $0 \in f'(X)$ então, vá para etapa 7;
 - Senão, vá para etapa 5;
 - Fim Se
- Fim Se

A Figura 3.10.1 mostra o esquema do algoritmo implementado neste trabalho. Deve ser observado que o mesmo constitui-se em uma modificação do algoritmo proposto por HANSEN (1992), conforme descrito nos parágrafos anteriores.

A Tabela 3.10.1 mostra a codificação da subrotina FORTRAN correspondente ao algoritmo de Hansen modificado.

O procedimento é inicializado com a atribuição do intervalo global (Boxe_G) que contém, a priori, todas as soluções do problema em questão. Em seguida, a pilha (ver tópico 3.11), usada no processamento de todos os intervalos, é inicializada com o seguinte comando FORTRAN:

NULLIFY(Inter_Temp)

onde Inter_Temp é um ponteiro. O comando FORTRAN NULLIFY desassocia o ponteiro de seu alvo (ver tópico 3.11).

A primeira etapa do algoritmo de HANSEN (1992) é colocar um intervalo em uma pilha (stack). O intervalo é colocado na pilha por meio da subrotina de nome PUSH (os nomes PUSH e POP são, usualmente, utilizados nos livros especializados em estruturas de dados e algoritmos). Em seguida, o ciclo de procura da solução pode ser definido através do seguinte código:

```

DO WHILE (Pilha_Vazia(Inter_Temp))
    ...
END DO

```

A repetição do ciclo é realizada através da verificação do valor retornado pela função lógica `Pilha_Vazia`. Se o valor retornado for verdadeiro, o ciclo é repetido. Caso contrário, o procedimento é finalizado, pois todos os intervalos foram processados.

As etapas de cálculos intervalares são iniciadas através da remoção de um intervalo da pilha fazendo uma chamada a subrotina de nome `POP` (tópico 3.11). Para o processamento desse intervalo removido, é necessário definir um ciclo de procura interno. O objetivo desse ciclo é verificar se o intervalo removido é uma solução esperada da função. A implementação FORTRAN pode ser realizada usando o seguinte trecho de programa:

```

VPE2: DO
    ...
    IF(L_VPE2) EXIT VPE2
    ...
END DO VPE2

```

onde `L_VPE2` é uma variável lógica correspondendo aos critérios de convergência estabelecidos pelo o algoritmo de HANSEN (1992). `VPE2` é o nome da estrutura de repetição. Nesta estrutura, a condição `L_VPE2` é testada, havendo duas possibilidades. Se a condição `L_VPE2` é falsa, as instruções dentro do ciclo são executadas. Caso contrário, termina-se o processamento do intervalo removido da pilha.

A rotina FORTRAN descrita na Tabela 3.10.1 utiliza duas subrotinas auxiliares. As mesmas são:

- a) `Inser_Sol` – é uma Pilha, ou seja, uma estrutura dinâmica de dados (ver tópico 3.11) usada para a verificação e armazenamento da solução encontrada para um particular problema físico;
- b) `Sub_Bis` - utilizada na bisseção dos intervalos;

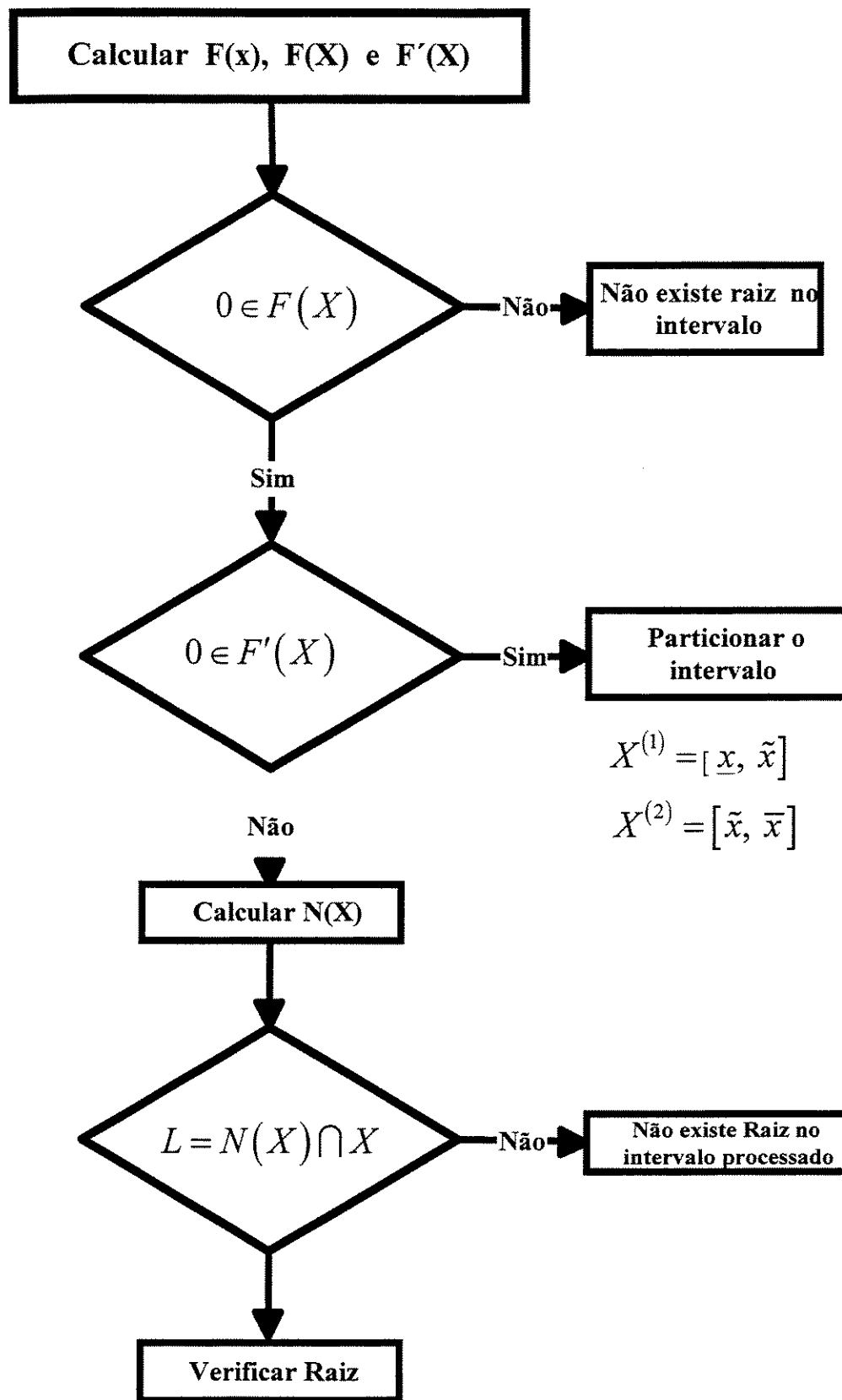


Figura 3.10-1 – Esquema para implementação do método de Newton Intervalar

Tabela 3.10.1 – Implementação FORTRAN do método de Newton Intervalar

```

SUBROUTINE NEWTON
  USE Topologia
  USE ModPilha
  USE Operadores
  USE Global
  USE DEF_FUNC
  USE ModSol

  !-----Especificação das variáveis-----
  IMPLICIT NONE
  TYPE(Intervalo)      :: X, XmedioI, FM, FMI, Novo_Boxe, Boxe1, Boxe
  TYPE(Pilha), POINTER :: Inter_Temp
  INTEGER, PARAMETER   :: Const_Hansen = 1024
  REAL*8               :: Xmedio

  !-----Etapas 1, 2 e 3 do algoritmo de Hansen (1992)-----
  Boxe = Boxe_G
  NULLIFY(Inter_Temp)
  CALL PUSH(boxe, Inter_Temp)
  DO WHILE(Pilha_Vazia(Inter_Temp))
    X = POP(Inter_Temp)
    VPE2: DO
      Xmedio = MI_Media(X)      ;      XmedioI = MI_IVL(Xmedio)
      FMI     = F(X)            ;      FM       = F(XmedioI)
      IF (.NOT. (0.0d0.PT. FMI)) EXIT VPE2
      IF(MI_Diam(X).LT. Erro_X.AND. MI_MOD(FMI).LT. Erro_F) THEN
        CALL Insere_Sol(X)
        EXIT VPE2
      END IF
    !-----Etapas 4, 5 e 7 do algoritmo de Hansen (1992)-----
    IF (0.0d0.PT. DF(X)) THEN
      IF (Xmedio.EQ. X%Inf.OR. Xmedio.EQ. X%Sup) EXIT VPE2
      CALL Bis_Intervalo(X, Novo_Boxe, Boxe1, Xmedio)
      CALL PUSH(boxe1, Inter_Temp)
      X = Novo_Boxe
    ELSE
      Novo_Boxe = Xmedio - F_Escalar(Xmedio)/DF(X)
      Novo_Boxe = X.IN. Novo_Boxe
      IF (.NOT. Flag_Intersec) THEN
        EXIT VPE2
      ELSE IF (X.IG. Novo_Boxe) THEN
        CALL Insere_Sol(X)
        EXIT VPE2
      END IF
      X = Novo_Boxe
    END IF
  END DO VPE2
END DO
END SUBROUTINE NEWTON

```

3.11 - Pilhas, Listas Ligadas e Ponteiros

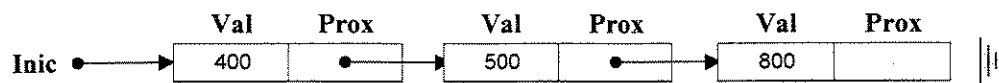
O algoritmo de HANSEN (1992) utiliza uma pilha (*stack*) ou uma lista ligada (*linked list*) para o processamento dos intervalos. Uma pilha ou lista ligada consiste de um conjunto de elementos chamados nós, onde cada nó armazena duas informações: a) um elemento da pilha ou da lista; b) uma conexão (link); esta conexão é realizada por meio de um ponteiro (pointer) que indica a localização do nó contendo o sucessor do elemento da pilha ou da lista (ETTER, 1995; NYHOFF & LEESTMAN, 1997; CHAPMAN, 1995).

Este trabalho utiliza uma estrutura dinâmica de dados, denominada pilha (*stack*), para o processamento dos intervalos. As construções da lista ligada e da pilha são idênticas, mas os seus processamentos são diferentes. A diferença entre os processamentos pode ser estabelecida por meio das características da pilha e da lista:

- Pilha: a retirada dos elementos é realizada na ordem oposta à inserção, ou seja, o último a entrar é o primeiro a sair. No estudo das estruturas dinâmicas, a pilha é denominada por LIFO (Last-In, First-Out);
- Lista Ligada: a retirada dos elementos é realizada na ordem de inserção, ou seja, o primeiro a entrar é o primeiro a sair. No estudo das estruturas dinâmicas, a lista ligada é denominada de FIFO (First-In, First-Out).

Para facilitar a derivação computacional para a construção da pilha, utiliza-se a aritmética real e, em seguida, a partir do código estabelecido, por analogia, são escrita as subrotinas FORTRAN para a matemática intervalar.

O desenvolvimento da pilha principia-se com a representação FORTRAN dos nós como uma estrutura consistindo de dois componentes para: armazenar os dados (*Val*) e localização do sucessor do elemento (*Prox*). O primeiro componente *Val* é um inteiro usado no armazenamento dos dados. O segundo componente *Prox* é um ponteiro que aponta para o próximo nó da pilha. O esquema na memória do computador pode ser representado por:



A representação acima pode ser definida em FORTRAN através de uma estrutura de dados. O código computacional associado às estruturas de dados FORTRAN pode ser escrito como:

```

TYPE Pilha
  INTEGER :: Val
  TYPE(Pilha), POINTER :: Prox
END TYPE
  
```

A partir do código para aritmética real pode-se, facilmente, implementar a versão para a matemática intervalar em dupla precisão. Por analogia, pode-se implementar a seguinte estrutura:

```

TYPE Pilha
  TYPE(Intervalo) :: Val_Inter
  TYPE(Pilha), POINTER :: Proximo
END TYPE Pilha
  
```

A primeira etapa da construção da estrutura dinâmica de dados é a inicialização de uma pilha vazia. Os comandos FORTRAN para esta finalidade correspondem ao seguinte trecho de programa:

```

TYPE(Pilha), POINTER :: Inic
NULLIFY(Inic)
  
```

O esquema na memória do computador pode ser representado por:

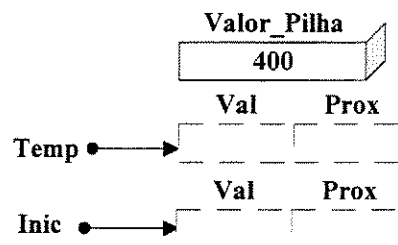


Para a inserção dos elementos na pilha vazia, suponha que deseja-se adicionar os elementos 400, 500 e 800 e que estes valores são armazenados um a um em uma variável

do tipo inteiro, denominada de *Valor_Pilha*. A adição dos elementos pode ser realizada através da definição de dois ponteiros: *Corrente* para o primeiro nó da pilha (inicialmente, *Corrente* é o ponteiro *Inic*) e *Temp* como um ponteiro temporário. O linha de código para a definição dos ponteiros e da variável que armazena os dados é:

```
INTEGER :: Valor_Pilha
TYPE(Pilha), POINTER :: Corrente, Temp
```

Para facilitar o desenvolvimento da inserção dos elementos *Valor_Pilha* na estrutura de dados dinâmica, suponha que o valor atribuído à variável *Valor_Pilha* seja igual a 400. Assim, o esquema na memória do computador pode ser representado por:

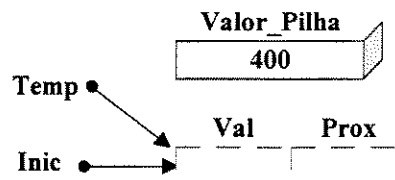


As etapas de inserção dos elementos podem ser descritas como:

1. Os ponteiros *Corrente* e *Temp* estão inicialmente desassociados. Assim, pode-se apontar o ponteiro *Temp* para o ponteiro *Corrente* que os mesmos continuam desassociados. A linha de código FORTRAN pode ser escrita como:

```
Temp => Corrente
```

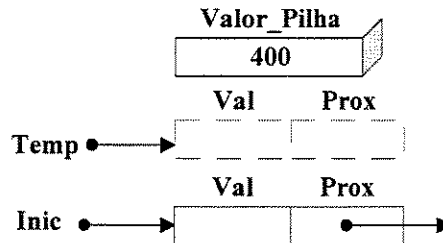
A forma esquemática na memória do computador é:



2. Na etapa 2, associa-se o ponteiro *Corrente* com seu alvo. A linha de código FORTRAN para associação ou alocação é:

```
ALLOCATE(Corrente)
```

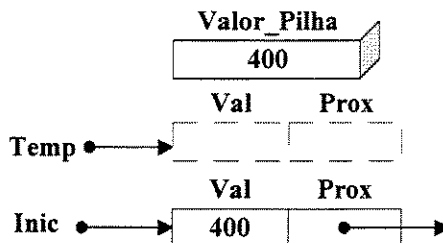
O esquema na memória do computador, torna-se:



3. Na etapa 3, o valor armazenado na variável *Valor_Pilha* é adicionado na estrutura dinâmica. A linha de código correspondente é:

```
Corrente%Val = Valor_Pilha
```

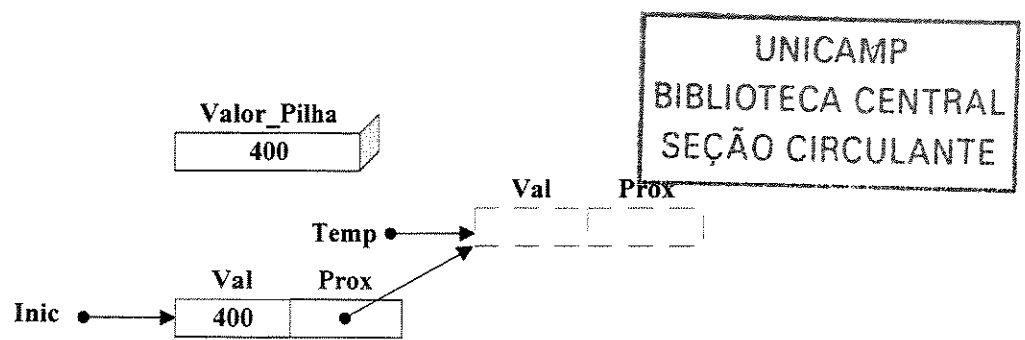
O esquema na memória do computador pode ser representado por:



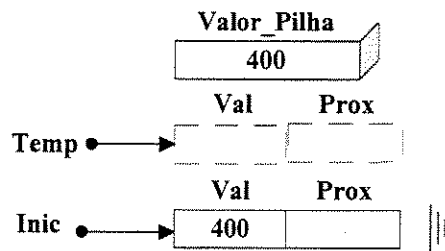
4. Na etapa 4, desassocia-se a memória apontada pela localização *Prox*. Este procedimento pode ser realizado fazendo o ponteiro *Corrente* apontar para o ponteiro temporário. Assim, a linha de código FORTRAN pode ser a seguinte:

```
Corrente%Prox => Temp
```

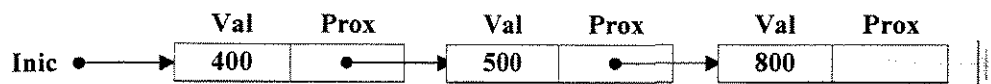
O esquema na memória do computador é:



O Resultado é o armazenamento do valor 400 na pilha,



Os outros valores podem ser adicionados de forma semelhante. O resultado final após a adição de todos os elementos é:



As etapas de 1 a 4 podem ser agrupadas em um código FORTRAN. A subrotina desenvolvida é denominada de PUSH que é um nome padrão para inserção de elementos nos algoritmos de estrutura dinâmica de dados. A Tabela 3.11.1 mostra a implementação computacional para a rotina PUSH intervalar.

Tabela 3.11.1 – Implementação da subrotina FORTRAN PUSH

```
SUBROUTINE PUSH(Valor_Pilha, Corrente)
  TYPE(Intervalo) :: Valor_Pilha
  TYPE(Pilha), POINTER :: PT_Temp, Corrente
  PT_Temp => Corrente
  ALLOCATE(Corrente)
  Corrente%Val_Inter = Valor_Pilha
  Corrente%Proximo => PT_Temp
END SUBROUTINE PUSH
```

O procedimento para remover um elemento da pilha é praticamente idêntico ao de inserção. Para facilitar o entendimento considere a pilha gerada anteriormente, cujo esquema é mostrado a seguir:



As pilhas são caracterizadas pelo fato da retirada ser feita na ordem oposta à inserção, ou seja, o último elemento a entrar é o primeiro a sair. Assim, no caso acima, o elemento a ser retirado da pilha para processamento possui valor igual a 800. Por analogia com o procedimento de inserção, a remoção de um elemento utiliza dois ponteiros: *Corrente* para os nós da pilha e *Temp* como um ponteiro temporário. A linha de código para a definição dos ponteiros é:

```

REAL*8 :: Valor_Pilha
TYPE(Lista), POINTER :: Corrente, Temp
  
```

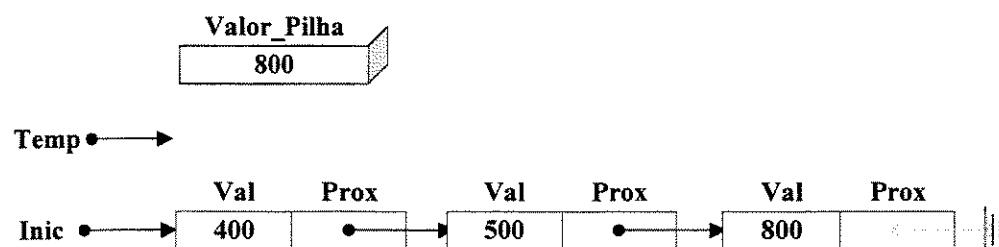
A retirada dos elementos da estrutura de dados dinâmica é realizada através das seguintes etapas:

1. O primeiro passo é atribuir a variável *Valor_Pilha*, o valor 800. A atribuição é realizada através do seguinte código:

```

Valor_Pilha = Corrente%Val
  
```

O esquema na memória do computador para a variável *Valor_Pilha*, torna-se:

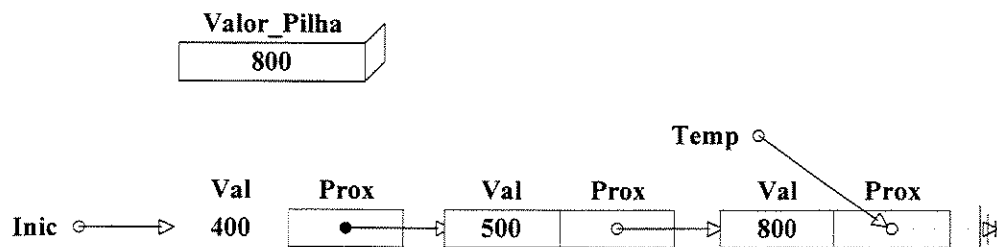


2. Na etapa 2, remove-se o valor 800 da pilha de dados. Os passos de remoção são:

- No primeiro passo, o ponteiro temporário *Temp*, aponta para o endereço de memória corrente, o código FORTRAN correspondente é

```
Temp => Corrente%Prox
```

O esquema na memória, torna-se:

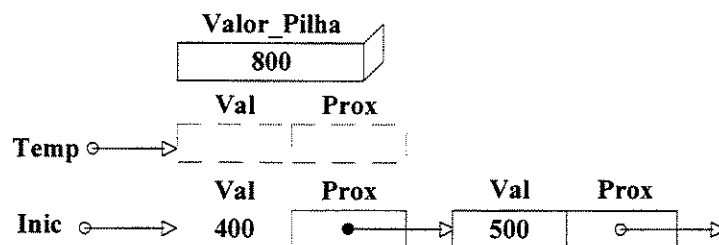


- o segundo passo é a desalocação da memória corrente. A linha de código FORTRAN correspondente é:

```
DEALLOCATE(Corrente)
```

onde DEALLOCATE é um comando FORTRAN para a desalocação dinâmica de memória.

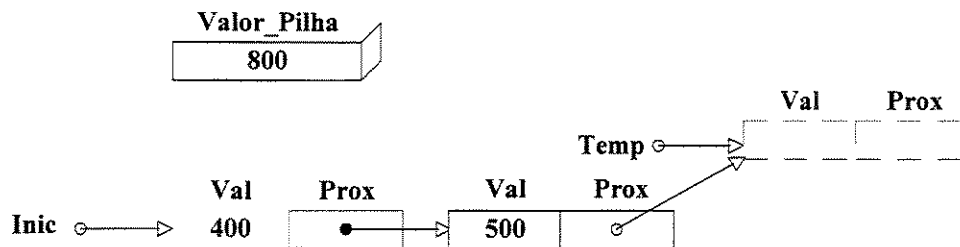
O esquema na memória do computador, torna-se:



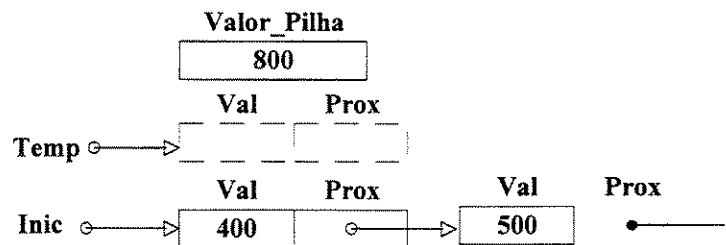
- No terceiro passo, o ponteiro *Corrente* é desassociado. A desassociação é realizada fazendo o ponteiro *Corrente* apontar para o ponteiro temporário *Temp*. A linha de código FORTRAN é a seguinte:

```
Corrente => PT Temp
```

O esquema na memória do computador, torna-se:



O resultado final da desassociação do ponteiro *Corrente* é mostrado a seguir



3. A remoção dos outros elementos da pilha é idêntica.

As etapas de 1 a 3 podem ser agrupadas em um código FORTRAN. A subrotina desenvolvida é denominada de POP que é um nome padrão para remoção de elementos nos algoritmos de estrutura dinâmica de dados. A Tabela 3.11.2 mostra a implementação computacional para a rotina POP intervalar.

Tabela 3.11.2 – Implementação da subrotina FORTRAN POP

```

FUNCTION POP(Corrente) RESULT(Valor_Pilha)
  TYPE(Intervalo) :: Valor_Pilha
  TYPE(Pilha), POINTER :: PT_Temp, Corrente
  Valor_Pilha = Corrente%Val_Inter
  PT_Temp => Corrente%Proximo
  DEALLOCATE(Corrente)
  Corrente => PT_Temp
END FUNCTION POP

```

No procedimento de remoção dos elementos é necessário verificar se a pilha está vazia, ou seja, se todos os elementos foram removidos. O teste pode ser realizado através da verificação do estado do ponteiro *Corrente*. Se o ponteiro *Corrente* está associado, então, a pilha contém elementos. Caso contrário, o ponteiro está desassociado e a pilha se encontra vazia. A linha FORTRAN para a verificação pode ser escrita como:

```
L_Pilha_Vazia = ASSOCIATED(Corrente)
```

onde *L_Pilha_Vazia* é uma variável lógica que armazena o valor retornado pela função. ASSOCIATED é uma função intrínseca do FORTRAN que verificar se um ponteiro está associado com seu alvo. O valor retornado é verdadeiro (.TRUE.) se o ponteiro está associado com seu alvo. Caso contrário, o valor retornado é falso.

A codificação FORTRAN completa para a verificação do estado da pilha é descrita na Tabela 3.11.3.

Tabela 3.11.3 – Implementação da função FORTRAN para a verificação do estado da pilha

```

FUNCTION Pilha_Vazia(Corrente) RESULT(L_Pilha_Vazia)
  LOGICAL :: L_Pilha_Vazia
  TYPE(Pilha), POINTER :: Corrente
  L_Pilha_Vazia = ASSOCIATED(Corrente)
END FUNCTION Pilha_Vazia

```

3.12 - Desempenho Numérico da Subrotina do Método Intervalar Implementado

A construção da pilha, as subrotinas e as funções intervalares desenvolvidas foram testadas através da determinação das propriedades do oxigênio usando a equação de estado de Peng-Robinson. O oxigênio foi escolhido para o teste da eficiência numérica das rotinas, porque os seus dados são apresentados por SANDLER (1999). Os dados de SANDLER (1999) foram calculados através da equação de Peng-Robinson usando o método de Newton convencional.

Os parâmetros necessários para o cálculo das propriedades são:

- Propriedades críticas e fator acêntrico;
- Constantes da equação polinomial para a capacidade calorífica do oxigênio;

Todos os parâmetros foram obtidos do banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.*, 1999). Este banco de dados é, praticamente, idêntico ao reportado por REID *et al.* (1988). Desde que todo método numérico necessita de uma estimativa inicial do intervalo, este foi especificado como sendo $z = [0, 1]$ em todos os cálculos, onde z é o fator de compressibilidade.

Como pode ser observado da Tabela 3.12.2, a estimativa inicial contém todas as soluções, exceto, para $P = 100$ bar e $T = 423,15$ K. Neste caso, não houve convergência, pois o intervalo inicial não contém a solução, ou seja, a mensagem retornada pelo programa foi que não existia raiz para este intervalo. Assim, para este estado, o intervalo inicial foi estimado como sendo $z = [0, 1, 1]$. Com esta especificação, houve a convergência do método de Newton Intervalar.

O Módulo FORTRAN que implementa $f(x)$, $F(X)$ e $F'(X)$ é mostrado na Tabela 3.12.1. A simbologia empregada pode ser descrita como:

- $f(x)$ é a função cúbica de estado escalar. Esta função é empregada na verificação da solução da equação cúbica e na definição do operador newtoniano;
- $X = [x_1, x_2]$ é um intervalo. Inicialmente, X assume o intervalo que contém a solução e no processamento final é o intervalo da solução;
- $F = [f_1, f_2]$ e $f' = (f'_1, f'_2)$ são, respectivamente, a função e sua derivada na forma intervalar.

Tabela 3.12.1 – Implementação FORTRAN para as equações cúbicas de estado

```

MODULE DEF_FUNC
  USE Operadores
  USE Topologia
  USE Para_Estado

  CONTAINS

  REAL*8 FUNCTION F_Escalar(X)
    REAL*8 :: X, A2E, A1E, A0E
    A2E     = MI_Media(A2)
    A1E     = MI_Media(A1)
    A0E     = MI_Media(A0)
    F_Escalar = X**3 + A2E*X**2 + A1E*X + A0E
  END FUNCTION

  FUNCTION F(X)
    TYPE(Intervalo) :: F, X
    F = X**3 + A2*X**2 + A1*X + A0
  END FUNCTION

  FUNCTION DF(X)
    TYPE(Intervalo) :: DF, X
    DF = 3.0d0*X**2 + 2.0d0*A2*X + A1
  END FUNCTION

END MODULE DEF_FUNC

```

Os módulos auxiliares utilizados nas definições das funções são:

- Para_Estado: define os coeficientes da equação cúbica de estado (van der Waals, Redlich-Kwong, Soave e Peng-Robinson);
- Topologia: define a estrutura de dados *Intervalo* e as operações topológicas dos intervalos;
- Operadores: define as operações intervalares por meio da sobrecarga de operadores.

A Tabela 3.12.2 mostra a comparação entre os dados obtidos através da matemática intervalar com os fornecidos por SANDLER (1999) usando a equação de Peng-Robinson. Observa-se a excelente concordância entre as propriedades termodinâmicas calculadas e as reportadas. Portanto, as subrotinas intervalares implementadas representam com eficiência o comportamento do oxigênio por meio da equação de Peng-Robinson.

Tabela 3.12.2 – Comparação das propriedades termodinâmicas do Oxigênio

	Matemática Intervalar	Sandler
$P = 1 \text{ bar e } T = 173,15 \text{ K}$		
Z	[9,944752656481731E-001, 9,944752656481757E-001]	0,9945
V	[14316,158631413970000, 14316,158631414100000]	14,3200
H	[-3603,747590377128000, -3603,747590376954000]	-3603,75
S	[-15,616339864033350, -15,616339864032780]	-15,59
$P = 1 \text{ bar e } T = 423,15 \text{ K}$		
Z	[9,999130954694850E-001, 9,999130954694877E-001]	0,9999
V	[35,177633638565330000, 35,177633638565660000]	35,1800
H	[3753,071848083373000, 3753,071848083657000]	3753,10
S	[10,501828168237780, 10,501828168238250]	10,50
$P = 50 \text{ bar e } T = 173,15 \text{ K}$		
Z	[6,916730848483519E-001, 6,916730848483536E-001]	0,6922
V	[1,991422400498721E-001, 1,991422400498747E-001]	0,1993
H	[-4970,603548662703000, -4970,603548662477000]	-4968,26
S	[-53,666441648288140, -53,666441648287270]	-53,66
$P = 50 \text{ bar e } T = 423,15 \text{ K}$		
Z	[9,981388634704620E-001, 9,981388634704647E-001]	0,9981
V	[7,023042986169066E-001, 7,023042986169158E-001]	0,7023
H	[3536,867240361114000, 3536,867240361412000]	3537,15
S	[-22,508493046591560, -22,508493046590930]	-22,51
$P = 100 \text{ bar e } T = 173,15 \text{ K}$		
Z	[4,295507527189759E-001, 4,295507527189768E-001]	0,4297
V	[6,183679904959754E-002, 6,183679904959834E-002]	0,0619
H	[-7029,967985536431000, -7029,967985536111000]	-7026,48
S	[-68,707573756560320, -68,707573756559190]	-68,69
$P = 100 \text{ bar e } T = 423,15 \text{ K}$		
Z	[1,001005835662387, 1,001005835662389]	1,0010
V	[3,521607699363503E-001, 3,521607699363548E-001]	0,3522
H	[3344,608448818512000, 3344,608448818823000]	3345,07
S	[-28,720150129840120, -28,720150129839440]	-28,72

3.13 - Conclusão

Os resultados do desempenho numérico das operações aritméticas intervalares apresentam excelente concordância com os obtidos por SANDLER (1999). Portanto, pode-se concluir que as codificações FORTRAN realizam com eficiência todas as operações aritméticas intervalares, podendo ser integrada ao sistema híbrido para a determinação das propriedades termodinâmicas e das propriedades críticas.

As codificações para as funções intervalares transcendentais são descritas neste capítulo sem os testes de verificação das restrições apresentadas por cada uma delas. Objetivo dos códigos descritos no tópico 3.5 é fornecer uma compreensão da programação FORTRAN para estas funções. A lista completa dos códigos de erros computacionais é bastante extensa e inconveniente para apresentação neste trabalho. Evidentemente, o programa completo efetua os testes de restrição.

As rotinas implementadas constituem-se em uma grande contribuição para futuras aplicações científicas em engenharia química, podendo ser utilizadas por pesquisadores, alunos de graduação e/ou pós-graduação para resolução das equações resultantes da modelagem matemática de um determinado problema.

Outro aspecto importante do trabalho é que os desenvolvimentos teóricos da teoria dos intervalos e códigos computacionais são desenvolvidos e implementados, passo a passo, para facilitar a compreensão dos leitores.

CAPÍTULO 4 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO ENSEMBLE CANÔNICO PARA FLUIDOS DE LENNARD-JONES ATRAVÉS DE REDES NEURAIAS

4.1 - Introdução

Este capítulo trata da simulação molecular do *ensemble* canônico (*ensemble* NVT) e da possibilidade de utilização de uma rede neural para a predição das propriedades termodinâmicas desse *ensemble* e posterior comparação com os resultados fornecidos pela integração Monte Carlo-Metropolis. Inicialmente, os aspectos teóricos necessários aos desenvolvimentos são descritos. Em seguida, implementa-se, em FORTRAN 90, a rede neural e o esquema Monte Carlo-Metropolis. A próxima final é a obtenção das propriedades mecânicas médias para o *ensemble* NVT desenvolvido através da rede neural e do esquema Monte Carlo-Metropolis.

4.2 - Ensemble Canônico

Considere um sistema fechado com número de partículas N , volume V e temperatura T como variáveis termodinâmicas independentes. Este sistema original pode ser reproduzido um grande número de vezes e o conjunto dessa reprodução é conhecido como ensemble canônico (Figura 4.2.1). Assim, o *ensemble* canônico é um supersistema caracterizado por kV (volume total), kN (número total de partículas) e temperatura T . k é a quantidade total de réplicas do sistema termodinâmico original.

NVT	NVT	NVT	NVT	NVT
...	...	...	...	...
NVT	NVT	NVT	NVT	NVT
...	...	...	...	...
NVT	NVT	NVT	NVT	NVT

Figura 4.2-1 – Forma esquemática de um *ensemble* canônico

Se $n_1, n_2, \dots, n_k$ sistemas estão nos estados quânticos $1, 2, \dots, k$ com autovalores de energia $E_1, E_2, \dots, E_k$, respectivamente, o ensemble canônico pode ser descrito através de todos os diferentes estados possíveis dos sistemas n_i . Assim, os valores de $n_1, n_2, \dots, n_k$ são chamados de distribuição (SCHRÖDINGER, 1989; HILL, 1986; McQUARRIE, 1973 e 2000; PRAUSNITZ *et al.*, 1986 e 1999). A Tabela 4.2.1 mostra esquematicamente cada constituinte do ensemble.

Tabela 4.2.1 - Esquema de distribuição do Ensemble Canônico

Estado Quântico	1	2	3	4	...	k	...
energia	E_1	E_2	E_3	E_4	...	E_k	...
ocupação	n_1	n_2	n_3	n_4	...	n_k	...

As várias distribuições que podem ser observadas estão sujeitas a duas restrições:

$$\sum_i n_i = \aleph \quad (4.1)$$

e

$$\sum_i n_i E_i = E \quad (4.2)$$

onde $\aleph$ é a quantidade total de sistemas e E é a energia do *ensemble* canônico.

Segundo GUPTA (1990) e GREINER *et al.* (2000), para uma distribuição particular e compatível com as Equações (4.1) e (4.2), pode-se obter uma fórmula fechada para o peso estatístico do *ensemble* canônico. Com esta finalidade, considere o problema de encontrar o número de maneiras de selecionar n_1 sistemas com energia E_1 em um total de $\aleph$ sistemas. Este problema é dado por combinação simples ou coeficientes binomiais:

$$W_1 = \binom{\aleph}{n_1} = \frac{\aleph !}{n_1! (\aleph - n_1) !} \quad (4.3)$$

onde W_1 é o peso estatístico de n_1 sistemas com energias E_1 para alguma distribuição. Analogamente, o número de maneiras para selecionar n_2 sistemas com energia E_2 de um total de $\aleph - n_1$ sistemas é dado por:

$$W_2 = \frac{(\aleph - n_1) !}{n_2! (\aleph - n_1 - n_2) !} \quad (4.4)$$

onde W_2 é o peso estatístico de n_2 sistemas com energias E_2 para alguma distribuição.

Em geral, para a seleção de k sistema, tem-se que:

$$W_k = \frac{(\aleph - n_1 - n_2 - \dots - n_{k-1}) !}{n_k! (\aleph - n_1 - n_2 - \dots - n_k) !} \quad (4.5)$$

O peso estatístico total do *ensemble* é dado pelo produto dos pesos individuais de cada sistema. Assim:

$$W = W_1 W_2 \dots W_{\aleph}$$

logo,

$$W = \frac{\aleph !}{n_1!(\aleph - n_1) !} \frac{(\aleph - n_1) !}{n_2!(\aleph - n_1 - n_2) !} \dots \frac{(\aleph - n_1 - n_2 - \dots - n_{\aleph-1}) !}{n_{\aleph}!(\aleph - n_1 - n_2 - \dots - n_{\aleph}) !} \quad (4.6)$$

que pode ser simplificada para fornecer:

$$W(n) = \frac{\aleph !}{n_1!n_2!\dots n_k!} = \aleph ! \prod_{j=1}^{\aleph} \frac{1}{n_j!} \quad (4.7)$$

onde $W(n)$ é o número de estados possíveis de uma distribuição particular n para o *ensemble* canônico.

A probabilidade de uma distribuição particular n para o estado quântico E_j é definida como:

$$p_j(n) = \frac{n_j(n)}{\aleph} \quad (4.8)$$

onde $n_j(n)$ é a distribuição do estado quântico j na distribuição particular n . Em geral, existe um número grande de distribuições que satisfaz as Equações (4.1) e (4.2). Assim, faz-se necessário tomar a média das probabilidades de todas as distribuições possíveis para o supersistema. Para isso, utiliza-se o conceito de probabilidade igual, a priori, afirmando que todos os estados quânticos acessíveis e distinguíveis do supersistema são igualmente prováveis. Logo,

$$\bar{p}_j = \frac{\sum_n p_j(n)W(n)}{\sum_n W(n)} \quad (4.9)$$

ou

$$\bar{p}_j = \frac{1}{\aleph} \frac{\sum_n n_j(n) W(n)}{\sum_n W(n)} \quad (4.10)$$

A Equação (4.10) não é conveniente para o cálculo da probabilidade média, pois os somatórios são realizados sobre todas as distribuições possíveis do supersistema. Para encontrar uma expressão conveniente, utiliza-se o limite termodinâmico quando $\aleph \rightarrow \infty$. Segundo HILL (1986), neste limite haverá uma distribuição dominante ou mais provável, de forma que as propriedades termodinâmicas podem ser estimadas tomando uma média sobre o *ensemble*. Denotando n^* como sendo a distribuição dominante, ou seja, a distribuição que maximiza o valor de $W(n)$, então, os somatórios da Equação (4.10) podem ser trocados pelos valores máximos n^* e $W(n^*)$, pois os outros termos são desprezíveis quando comparados com estes valores. Logo,

$$\bar{p}_j = \frac{1}{\aleph} \frac{n_j^* W(n^*)}{W(n^*)} = \frac{n_j^*}{\aleph} \quad (4.11)$$

O próximo passo é determinar os valores das distribuições $n_1^*, n_2^*, \dots, n_{\aleph}^*$ de forma que o peso estatístico assuma o valor máximo. Com esta finalidade, inicialmente, aplica-se logaritmo natural na Equação (4.7), pois é mais conveniente devido à facilidade de aproximação dos termos fatoriais pela fórmula de Stirling. Assim:

$$\begin{aligned} \ln W(n) &= \ln \aleph! - \ln(n_1! n_2! \dots n_{\aleph}!) \\ &= \ln \aleph! - (\ln n_1! + \ln n_2! + \dots + \ln n_{\aleph}!) \\ &= \ln \aleph! - \sum_j \ln n_j! \end{aligned} \quad (4.12)$$

usando a aproximação de Stirling $\ln x! \approx x \ln x - x$, na Equação (4.12), obtém-se:

$$\ln W(n) = \aleph \ln \aleph - \aleph - \sum_j (n_j \ln n_j - n_j) \quad (4.13)$$

Substituindo-se a Equação (4.1) no segundo membro do lado direito da Equação (4.13), encontra-se que:

$$\ln W(n) = \aleph \ln \aleph - \sum_j n_j \ln n_j \quad (4.14)$$

onde $\sum_j n_j = \aleph$. Fazendo a derivada parcial da Equação (4.14) em relação a n_j mantendo-se os n_x constantes para $j \neq x$, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial \ln W(n)}{\partial n_j} \right)_{n_x} = \ln \aleph \left(\frac{\partial \aleph}{\partial n_j} \right)_{n_x} + \aleph \left(\frac{\partial \ln \aleph}{\partial n_j} \right)_{n_x} - \sum_i \left[\ln n_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right)_{n_{x \neq i}} + n_i \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial n_j} \right)_{n_{x \neq i}} \right] \quad (4.15)$$

As parcelas envolvendo as derivadas parciais do lado direito da Equação (4.15) são:

- $\ln \aleph \left(\frac{\partial \aleph}{\partial n_j} \right)_{n_x} = \ln \aleph \left(\frac{\partial (n_1 + n_2 + \dots + n_{\aleph})}{\partial n_j} \right)_{n_x} = \ln \aleph$
- $\aleph \left(\frac{\partial \ln \aleph}{\partial n_j} \right)_{n_x} = \left(\frac{\partial \aleph}{\partial n_j} \right)_{n_x} = \left(\frac{\partial (n_1 + n_2 + \dots + n_{\aleph})}{\partial n_j} \right)_{n_x} = 1$
- $\sum_i \ln n_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right)_{n_{x \neq i}} = \ln n_j$, pois todas as derivadas parciais são iguais a zero, exceto para $i = j$, cuja derivada parcial é igual a 1.
- $\sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial n_j} \right)_{n_{x \neq i}} = 1$, mesma explicação das derivadas parciais do item anterior.

Substituindo estes resultados na Equação (4.15), encontra-se que:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} \right)_{n_i} &= \ln \aleph + 1 - \ln n_j - 1 \\
&= \ln \aleph - \ln n_j \\
&= \ln \left(\frac{\aleph}{n_j} \right)
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Em seguida, procura-se relacionar a derivada parcial da Equação (4.16) com a diferencial total ou Equação de variação $d \ln W$, pois os valores das distribuições que maximizam a função peso estatístico fornecem $d \ln W = 0$. Assim, parte-se da dependência funcional da Equação (4.7),

$$W = f(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

cuja diferencial total é:

$$dW = \sum_j \left(\frac{\partial W}{\partial n_j} \right)_{n_i} dn_j \tag{4.17}$$

A Equação (4.17) pode ser dividida, membro a membro, por W , tornando-se,

$$d \ln W = \sum_j \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} \right)_{n_i} dn_j \tag{4.18}$$

comparando-se as Equações (4.16) e (4.18), obtém-se:

$$d \ln W = \sum_j \left[\ln \left(\frac{\aleph}{n_j} \right) \right] dn_j \tag{4.19}$$

Deve-se observar que o valor máximo $d \ln W = 0$ não pode ser obtido diretamente da Equação (4.19), pois as variações das distribuições n_j estão sujeitas às duas restrições fornecidas pelas derivadas das Equações (4.1) e (4.2). Estas derivadas são:

$$\sum_j dn_j = 0 \quad (4.20)$$

e

$$\sum_j E_j dn_j = 0 \quad (4.21)$$

Para a obtenção do máximo condicionado, utiliza-se o método dos multiplicadores de Lagrange. Este método exige que cada equação de restrição seja multiplicada por um fator constante e cada produto obtido seja adicionado à equação de variação. Assim, multiplicando-se as Equações (4.20) e (4.21) por α e $-\beta$, respectivamente e, em seguida, adicionando-as na Equação (4.19), encontra-se que:

$$d \ln W = -\sum_j \ln \left(\frac{n_j}{N} \right) dn_j + \alpha \sum_j dn_j - \beta \sum_j E_j dn_j \quad (4.22)$$

ou

$$d \ln W = \sum_j \left[-\ln \left(\frac{n_j}{N} \right) + \alpha - \beta E_j \right] dn_j \quad (4.23)$$

No ponto de máximo $d \ln W = 0$ e $n_j = n_j^*$. Assim, como os dn_j são independentes e arbitrários, a única forma do lado direito da Equação (4.23) ser nulo é através da imposição de que cada termo entre colchetes seja separadamente igual a zero. Então,

$$-\ln \left(\frac{n_j^*}{N} \right) + \alpha - \beta E_j = 0 \Rightarrow \frac{n_j^*}{N} = e^{\alpha - \beta E_j} \quad (4.24)$$

ou, em termos da probabilidade média,

$$\bar{p}_j = e^{\alpha - \beta E_j(N,V)} \quad (4.25)$$

mas, $\sum_j \bar{p}_j = 1$. Logo,

$$1 = e^\alpha \sum_j e^{-\beta E_j(N,V)} \quad (4.26)$$

onde o termo e^α é igual a:

$$e^\alpha = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} \quad (4.27)$$

Substituindo-se a Equação (4.27) na Equação (4.15), obtém-se:

$$\begin{aligned} p_j &= \frac{n_j^*}{\aleph} \\ &= \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} \end{aligned} \quad (4.28)$$

O somatório do denominador da Equação (4.28) é chamado de função de partição canônica Q_{NVT} . Logo,

$$Q_{NVT} = \sum_j e^{-\beta E_j(N,V)} \quad (4.29)$$

Segundo HILL (1986), para estabelecer a relação entre os ensembles, é conveniente agrupar todos os estados de energia que pertencem ao mesmo nível. Assim, denotando-se $\Omega_i(N,V)$ como sendo o número de sistemas que possuem a mesma energia (estados degenerados) para um determinado nível, tem-se:

$$\mathcal{Q}_{NVT} = \sum_{\substack{j \\ (\text{estados})}} e^{-\beta E_j(N,V)} = \sum_{\substack{i \\ (\text{níveis})}} \Omega_i(N,V) e^{-\beta E_i(N,V)} \quad (4.30)$$

SCHRÖDINGER (1989), HILL (1986) e McQUARRIE (2000) demonstram que a conexão entre a temperatura termodinâmica T e o parâmetro da mecânica estatística β é dada por:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (4.31)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

4.3 - Conexão do *Ensemble* Canônico com a Termodinâmica

A conexão do *ensemble* canônico com as propriedades termodinâmicas macroscópicas é obtida através do primeiro postulado da mecânica estatística. Este postulado afirma que pode-se associar as propriedades termodinâmicas pressão P e energia interna U com as médias dos *ensembles* da mecânica estatística $\bar{P}$ e $\bar{E}$. Matematicamente, estas médias são dadas por:

$$\bar{E} = \sum_j p_j E_j \quad (4.32)$$

e

$$\bar{P} = \sum_j p_j P_j \quad (4.33)$$

onde P_j é a pressão no estado quântico E_j . p_j é a probabilidade média para o estado de energia j . A conexão da termodinâmica com a mecânica estatística é dada por:

$$\begin{cases} P \Leftrightarrow \bar{P} \\ U \Leftrightarrow \bar{E} \end{cases} \quad (4.34)$$

A expressão da energia interna, a partir da conexão, é escrita como:

$$U \Leftrightarrow \bar{E} = \sum_j p_j E_j \quad (4.35)$$

onde $p_j = \bar{p}_j$ é a probabilidade média.

A probabilidade do ensemble canônico é definido através da Equação (4.28). Assim, a Equação (4.35), torna-se:

$$U \Leftrightarrow \bar{E} = \frac{\sum_j E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q_{NVT}} \quad (4.36)$$

Esta equação pode ser manipulada para a obtenção da energia interna U em termos da função de partição canônica. Para isso, deriva-se parcialmente a Equação (4.29) com relação a β mantendo-se N e V constantes. Logo,

$$\left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial \beta} \right)_{V, N} = - \sum_j E_j e^{-\beta E_j(N, V)} \quad (4.37)$$

Comparando-se as Equações (4.36) e (4.37), encontra-se que:

$$\begin{aligned} U &= \frac{- \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial \beta} \right)_{V, N}}{Q_{NVT}} \\ &= - \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \beta} \right)_{V, N} \end{aligned} \quad (4.38)$$

mas, β é dado pela Equação (4.31). Então:

$$U = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{V,N} \quad (4.39)$$

As outras propriedades termodinâmicas podem ser obtidas através da diferenciação da Equação (4.32):

$$d\bar{E} = \sum_j p_j dE_j + \sum_j E_j dp_j \quad (4.40)$$

A energia do estado quântico E_j é obtida aplicando-se logaritmo à Equação (4.28),

$$\ln p_j + \ln Q_{NVT} = -\beta E_j(N, V)$$

ou

$$E_j = - \left(\frac{\ln p_j + \ln Q_{NVT}}{\beta} \right) \quad (4.41)$$

A dependência funcional da energia E_j do estado quântico j é $E_j = f(N, V)$ cuja derivada total é dada por:

$$dE_j = \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV + \left(\frac{\partial E_j}{\partial N} \right)_V dN \quad (4.42)$$

desde que no *ensemble* canônico, o número de partículas N é constante, então:

$$dE_j = \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV \quad (4.43)$$

Substituindo-se as Equações (4.41) e (4.43) na Equação (4.40), encontra-se que:

$$d\bar{E} = -\left(\frac{1}{\beta}\right) \sum_j (\ln p_j + \ln Q_{NTV}) dp_j + \sum_j p_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV \quad (4.44)$$

Denominando-se o primeiro somatório da Equação (4.44) por M ,

$$M = \sum_j \ln p_j dp_j + \ln Q_{NTV} \sum_j dp_j \quad (4.45)$$

definindo variáveis auxiliares de forma que: $M = M_1 + M_2$, onde:

$$\begin{cases} M_1 = \sum_j \ln p_j dp_j \\ M_2 = \ln Q_{NTV} \sum_j dp_j \end{cases} \quad (4.46)$$

mas, $\sum_j p_j = 1$. Logo, $\sum_j dp_j = 0$, então, $M_2 = 0$. A expressão para M_1 pode ser escrita

como:

$$M_1 = d\left(\sum_j p_j \ln p_j\right) \quad (4.47)$$

visto que:

$$M_1 = \sum_j p_j d \ln p_j + \sum_j \ln p_j dp_j$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação é igual a zero, pois:

$$\sum_j p_j d \ln p_j = dp_1 + dp_2 + \dots dp_k = 0$$

logo, a Equação (4.45), torna-se:

$$M = d \left(\sum_j p_j \ln p_j \right) \quad (4.48)$$

Substituindo-se a Equação (4.48) na Equação (4.44), obtém-se:

$$d\bar{E} = - \left(\frac{1}{\beta} \right) d \left(\sum_j p_j \ln p_j \right) + \sum_j p_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV \quad (4.49)$$

devido ao primeiro postuldo, $U \Leftrightarrow \bar{E}$ e substituindo-se o valor de β , encontra-se que:

$$dU = -kTd \left(\sum_j p_j \ln p_j \right) + \sum_j p_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV \quad (4.50)$$

Para estabelecer a relação entre as variáveis da mecânica-estatística e a termodinâmica clássica, utiliza-se a definição da primeira lei da termodinâmica para um sistema de composição constante. Assim,

$$dU = TdS - PdV \quad (4.51)$$

comparando-se as Equações (4.50) e (4.51), encontra-se que:

$$S = -k \sum_j p_j \ln p_j \quad (4.52)$$

e

$$P = - \sum_j p_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (4.53)$$

Para a obtenção da expressão da energia livre de Helmholtz, parte-se da Equação (4.28), escrita em termos da função de partição. Assim,

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q_{NVT}} \quad (4.54)$$

Aplicando-se logaritmo natural,

$$\ln p_j = -\beta E_j(N,V) - \ln Q_{NVT} \quad (4.55)$$

Fazendo-se o produto entre as Equações (4.54) e (4.55), encontra-se que:

$$p_j \ln p_j = \left[-\beta \frac{E_j(N,V) e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q_{NVT}} - \ln Q_{NVT} \left(\frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q_{NVT}} \right) \right] \quad (4.56)$$

Somando-se sobre todos os estados quânticos, obtém-se:

$$\sum_j p_j \ln p_j = \left[-\beta \frac{\sum_j E_j(N,V) e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q_{NVT}} - \ln Q_{NVT} \left(\frac{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q_{NVT}} \right) \right] \quad (4.57)$$

Os termos do lado direito da igualdade da Equação (4.57) podem ser identificados como:

$$\begin{cases} \frac{\sum_j E_j(N,V) e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q_{NVT}} = \bar{E} = U \\ \left(\frac{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q_{NVT}} \right) = \frac{Q_{NVT}}{Q_{NVT}} = 1 \end{cases} \quad (4.58)$$

Substituindo-se estes resultados na Equação (4.57), obtém-se:

$$\sum_j p_j \ln p_j = -\beta U - \ln Q_{NVT} \quad (4.59)$$

Comparando-se o somatório do lado esquerdo da Equação (4.59) com a Equação (4.55), encontra-se que:

$$-\frac{S}{k} = -\beta U - k \ln Q_{NVT} \quad (4.60)$$

ou

$$S = k\beta U + k \ln Q_{NVT} \quad (4.61)$$

mas, $\beta = \frac{1}{kT}$. Então,

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q_{NVT} \quad (4.62)$$

Por definição, a energia livre de Helmholtz é dada por:

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (4.63)$$

A integração da Equação (4.63) equivale a aplicar o teorema de Euler com $a = T$, $x = V$ e $y = N$ (ver Relatório Interno da UNICAMP, *Teorema de Euler*, COSTA & WOLF MACIEL, 2002), encontrando-se como resultado:

$$A = U - TS \quad (4.64)$$

que pode ser escrita como:

$$S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T} \quad (4.65)$$

Comparando-se as Equações (4.62) e (4.65), encontra-se que:

$$A = -kT \ln Q_{NVT} \quad (4.66)$$

A Equação (4.66) é a função característica do *ensemble* canônico, pois a sua definição, Equação (4.63), envolve todas as variáveis independentes do *ensemble* canônico. Assim, o conjunto completo de propriedades termodinâmicas, em termos da função de partição, pode ser obtido através das equações (4.63) e (4.66). Este conjunto é obtido nos parágrafos seguintes.

Entropia – É obtida através da derivada parcial da Equação (4.63) com relação à temperatura, mantendo-se o número de partículas e o volume constantes. Assim:

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} \\ &= k \ln Q_{NVT} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{N,V} + kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial T}\right)_{N,V} \\ &= k \ln Q_{NVT} + k \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T}\right)_{N,V} \end{aligned} \quad (4.67)$$

Pressão - É obtida através da derivada parcial da Equação (4.63) com relação ao volume, mantendo-se o número de partículas e a temperatura constantes. Assim,

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} \\ &= kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V}\right)_{N,T} \end{aligned} \quad (4.68)$$

Produto PV - O produto PV , em termos da função de partição canônica, é obtido multiplicando-se a Equação (4.68) por V . Assim,

$$\begin{aligned}
PV &= kTV \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V} \right)_{N,T} \\
&= kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln V} \right)_{N,T}
\end{aligned} \tag{4.69}$$

Energia Interna – A energia interna é obtida através de um rearranjo da Equação (4.64):

$$U = A + TS \tag{4.70}$$

Substituindo-se as Equações (4.66) e (4.67) na Equação (4.70), encontra-se que:

$$\begin{aligned}
U &= -kT \ln Q_{NVT} + T \left[k \ln Q_{NVT} + k \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V} \right] \\
&= kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V}
\end{aligned} \tag{4.71}$$

Entalpia – Por definição, a entalpia é dada por:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \tag{4.72}$$

A integração da Equação (4.72) equivale a aplicar o teorema de Euler com $a = P$, $x = S$ e $y = N$ (ver Relatório Interno da UNICAMP, *Teorema de Euler*, COSTA & WOLF MACIEL, 2002), encontrando-se como resultado:

$$H = U + PV \tag{4.73}$$

Substituindo-se as Equações (4.69) e (4.71) na Equação (4.73), obtém-se:

$$H = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln V} \right)_{N,T} \right] \tag{4.74}$$

Energia livre de Gibbs – Por definição, a energia livre de Gibbs é dada por:

$$dG = SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (4.75)$$

A integração da Equação (4.75) equivale a aplicar o teorema de Euler com $a = P$, $b = T$ e $y = N$ (ver Relatório Interno da UNICAMP, *Teorema de Euler*, COSTA & WOLF MACIEL, 2002), encontrando-se como resultado:

$$G = H - TS \quad (4.76)$$

Substituindo-se as Equações (4.67) e (4.74) na Equação (4.76), encontra-se que:

$$\begin{aligned} G &= kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln V} \right)_{N,T} \right] - T \left[k \ln Q_{NVT} + k \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V} \right] \\ &= kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln V} \right)_{N,T} - \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V} \right] \end{aligned} \quad (4.77)$$

Potencial Químico – Para sistemas multicomponentes, o potencial químico pode ser obtido através da derivada parcial da Equação (4.63) com relação ao número de partículas do componente i e mantendo-se à temperatura, o volume e o número de partículas do componente j ($j \neq i$) constantes. Logo:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \\ &= -kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \end{aligned} \quad (4.78)$$

A Tabela 4.3.1 mostra o resumo das propriedades termodinâmicas em termos da função de partição canônica.

Tabela 4.3.1 – Resumo das propriedades termodinâmicas

Propriedades	Expressão
Energia Interna	$U = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V}$
Entropia	$S = k \ln Q_{NVT} + k \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V}$
Pressão	$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V} \right)_{N,T}$
PV	$PV = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln V} \right)_{N,T}$
Entalpia	$H = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln V} \right)_{N,T} \right]$
Energia livre de Gibbs	$G = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln V} \right)_{N,T} - \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V} \right]$
Energia livre de Helmholtz	$A = -kT \ln Q_{NVT}$
Potencial Químico	$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}}$

As propriedades mecânicas médias podem ser resumidas pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
 \bar{E} &= \sum_j E_j \bar{p}_j \\
 &= \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} \\
 &= \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q(N,V,T)} \\
 &= kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V}
 \end{aligned} \tag{4.79}$$

e

$$\begin{aligned}
\bar{P} &= \sum_j P_j \bar{P}_j \\
&= \frac{-\sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} \\
&= \frac{-\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} \\
&= kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V} \right)_{N,T}
\end{aligned} \tag{4.80}$$

McQUARRIE (2000) afirma que quando um sistema está no estado quântico j , o trabalho realizado sobre o sistema é $dE_j = -P_j dV$. Assim, a pressão no estado quântico j , para um número de partículas fixa, é dada por:

$$P_j = - \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \tag{4.81}$$

confirmando que $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T}$ é o trabalho realizado sobre o sistema.

Outra propriedade que pode ser calculada diretamente através da simulação Monte Carlo é a capacidade calorífica a volume constante. Esta propriedade é definida por:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \tag{4.82}$$

onde $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$ pode ser relacionada com a função de partição canônica derivando-se parcialmente a Equação (4.71) com relação à temperatura, mantendo-se o volume e o número de partículas constantes. A Equação (4.71) pode ser escrita como:

$$U = \left(\frac{kT^2}{Q_{NVT}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (4.83)$$

Para facilitar o processo de derivação da Equação (4.83), define-se uma variável auxiliar, tal que:

$$X = \frac{kT^2}{Q_{NVT}} \quad (4.84)$$

Substituindo-se a Equação (4.84) na Equação (4.83), encontra-se que:

$$U = X \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (4.85)$$

Derivando-se a energia interna com relação à temperatura mantendo-se constantes o volume e o número de partículas, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{N,V} + X \left(\frac{\partial^2 Q_{NVT}}{\partial T^2} \right)_{N,V} \quad (4.86)$$

mas, $\left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{N,V}$ é obtido através da derivada parcial da Equação (4.84),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{N,V} &= \frac{2kTQ_{NVT} - kT^2 \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T} \right)_{N,V}}{Q_{NVT}^2} \\ &= \frac{2kT}{Q_{NVT}} - \frac{kT^2}{Q_{NVT}^2} \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= \frac{2kT - U}{Q_{NVT}} \end{aligned} \quad (4.87)$$

Substituindo-se a Equação (4.87) na Equação (4.86), encontra-se que:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} &= \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T}\right)_{N,V} \left(\frac{2kT-U}{Q_{NVT}}\right) + X \left(\frac{\partial^2 Q_{NVT}}{\partial T^2}\right)_{N,V} \\
&= \left(\frac{2kT}{Q_{NVT}} \frac{T}{T}\right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T}\right)_{N,V} - \left(\frac{U}{Q_{NVT}} \frac{kT^2}{kT^2}\right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T}\right)_{N,V} + X \left(\frac{\partial^2 Q_{NVT}}{\partial T^2}\right)_{N,V} \quad (4.88) \\
&= \left(\frac{U}{T}\right) - \left(\frac{U^2}{kT^2}\right) + X \left(\frac{\partial^2 Q_{NVT}}{\partial T^2}\right)_{N,V}
\end{aligned}$$

Substituindo-se a expressão de X na Equação (4.88), obtém-se:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{U}{T}\right) - \left(\frac{U^2}{kT^2}\right) + \left(\frac{kT^2}{Q_{NVT}}\right) \left(\frac{\partial^2 Q_{NVT}}{\partial T^2}\right)_{N,V} \quad (4.89)$$

assim,

$$C_V = \left(\frac{U}{T}\right) - \left(\frac{U^2}{kT^2}\right) + \left(\frac{kT^2}{Q_{NVT}}\right) \left(\frac{\partial^2 Q_{NVT}}{\partial T^2}\right)_{N,V} \quad (4.90)$$

4.4 - Tratamento clássico

Supondo que a energia total, denominada de Hamiltoniana, em um sistema constituído por partículas independentes possa ser separada em duas parcelas de forma que:

$$E = E_C + E_Q \quad (4.91)$$

onde E_C é a Hamiltoniana com $6N$ graus de liberdade (uma posição e uma quantidade de movimento para cada coordenada de cada partícula) que podem ser tratadas classicamente (movimento de translação). E_Q se refere aos graus de liberdade restantes que são tratados de acordo com a mecânica quântica (rotação, estados eletrônicos e vibração). Dessa forma, a função de partição canônica pode ser fatorada em duas partes:

$$Q_{NVT} = Q_I Q_C \quad (4.92)$$

onde Q_I é a função de partição devido à rotação, vibração e estados eletrônicos. Q_C é a função de partição devido à posição e movimento dos centros de massa das partículas. HILL (1986) fornece uma excelente discussão sobre as bases da derivação e campo de aplicação da Equação (4.92).

Na aproximação clássica, os estados energéticos discretos da função de partição canônica podem ser substituídos por uma integração sobre o volume total do espaço de fase. Assim, para um sistema constituído por N partículas idênticas de massa m , a função de partição pode ser escrita como:

$$Q_C = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint \exp\left(\frac{-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (4.93)$$

onde h é a constante de Planck. $E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ é igual a E_C definido pela Equação (4.91), ou seja, é a Hamiltoniana do sistema na aproximação clássica. Nas condições descritas, a Hamiltoniana do sistema é escrita como a soma das energias cinética e potencial das partículas. Assim,

$$E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = K(\mathbf{p}^N) + \phi(\mathbf{r}^N) \quad (4.94)$$

onde K e ϕ são, respectivamente, as partes cinética e potencial da Hamiltoniana do sistema. A Equação (4.94) pode ser reescrita como:

$$E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \frac{(p_{x1}^2 + \dots + p_{zN}^2)}{2m} + \phi(\mathbf{r}^N) \quad (4.95)$$

Substituindo-se a Equação (4.95) na Equação (4.93), encontra-se que:

$$Q_C = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \exp\left(-\frac{(p_{x1}^2 + \dots + p_{zN}^2)}{2mkT} - \frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (4.96)$$

deve ser observado que a integral da Equação (4.96) pode ser separada da seguinte forma:

$$Q_C = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(p_{x1}^2 + \dots + p_{zN}^2)}{2mkT}\right) d\mathbf{p}^N \int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N \quad (4.97)$$

onde a primeira integral fornece o termo cinético, podendo ser resolvida facilmente, pois a mesma é uma integral gaussiana cuja solução é dada por:

$$\begin{aligned} g &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx \\ &= 2 \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx \\ &= 2 \left(\frac{\pi}{4a} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.98)$$

Comparando-se a forma das Equações (4.97) e (4.98), tem-se que: $a = 1/2mkT$ e a integral da Equação (4.97) é realizada para $3N$ graus de liberdade devido aos movimentos dos centros de massas das partículas. Assim:

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(p_{x1}^2 + \dots + p_{zN}^2)}{2mkT}\right) d\mathbf{p}^N \\ &= \left[2 \left(\frac{mkT\pi}{2} \right)^{1/2} 2 \left(\frac{mkT\pi}{2} \right)^{1/2} \dots 2 \left(\frac{mkT\pi}{2} \right)^{1/2} \right] \\ &= \left[(2mkT\pi)^{1/2} (2mkT\pi)^{1/2} \dots (2mkT\pi)^{1/2} \right] \\ &= (2mkT\pi)^{3N/2} \end{aligned} \quad (4.99)$$

Substituindo-se o resultado da integral do termo cinético na Equação (4.97), obtém-se:

$$Q_C = \frac{(2mkT\pi)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N \quad (4.100)$$

que pode ser escrita como:

$$Q_C = \left(\frac{2mkT\pi}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{N!} \int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N \quad (4.101)$$

definindo a função de partição cinética,

$$Q_{Cinético} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2mkT\pi}{h^2}\right)^{3N/2} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \quad (4.102)$$

onde $\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi mkT}$ é o comprimento de onda de de Broglie. A Equação (4.102) mostra que a dependência funcional do termo cinético é a temperatura e o número de partículas.

O resultado fornecido pela Equação (4.102) pode ser substituído na Equação (4.101), para a obtenção da seguinte expressão:

$$Q_C = Q_{Cinético} Z_{NVT} \quad (4.103)$$

onde Z_{NVT} é a função de partição configuracional do ensemble NVT sendo definida pela seguinte expressão:

$$Z_{NVT} = \int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N \quad (4.104)$$

A parte configuracional depende das restrições do ensemble NVT (número de partícula, volume e temperatura). Conseqüentemente, fornece a contribuição devido às forças intermoleculares (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

A função de partição canônica semi-clássica (Equação (4.92)) pode ser escrita como:

$$Q_{NVT} = Q_I(N, T) Q_{Cinetico}(N, T) Z_{NVT}(N, V, T) \quad (4.105)$$

Na simulação molecular de fluidos, levam-se em consideração somente os graus de liberdade que podem ser tratados classicamente. Então:

$$Q_{NVT} = Q_{Cinetico}(N, T) Z_{NVT}(N, V, T) \quad (4.106)$$

pois, Q_I não pode ser tratada classicamente. Logo,

$$Q_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N \quad (4.107)$$

Para um gás ideal, a função de partição clássica pode ser escrita como:

$$Q_{NVT}^{Ideal} = Q_{Cinetico}(N, T) Z_{NVT}^{Ideal}(N, V, T) \quad (4.108)$$

O termo configuracional da Equação (4.108) é obtido da Equação (4.104) com o potencial intermolecular igual a zero, pois em um gás ideal não existe interações entre partículas. Assim,

$$Z_{NVT} = \int d\mathbf{r}^N = V^N \quad (4.109)$$

Substituindo-se as Equações (4.102) e (4.109) na Equação (4.108), obtém-se a função de partição do gás ideal:

$$Q_{NVT}^{Ideal} = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \quad (4.110)$$

Este resultado pode ser substituído na Equação (4.68) de forma que:

$$\begin{aligned} P &= \left(\frac{\partial \ln(V^N / \Lambda^{3N} N!)}{\partial V} \right)_{N,T} \\ &= kT \left[\left(\frac{\partial N \ln V}{\partial V} \right)_{N,T} - \left(\frac{\partial \Lambda^{3N} N!}{\partial V} \right)_{N,T} \right] \\ &= \frac{NkT}{V} \end{aligned} \quad (4.111)$$

que é a equação dos gases ideais e mostrando que todos os desvios do comportamento ideal são devidos às interações entre as partículas do sistema.

Os resultados fornecidos pelas Equações (4.107) e (4.110) mostram que a função de partição canônica para um sistema real possui duas contribuições: uma devido ao comportamento do gás ideal (termo cinético) e a outra contribuição é devido as interações intermoleculares (termo potencial). Este fato é utilizado por ALLEN & TILDESLEY, (1996) para definir uma propriedade em excesso. Assim, multiplicando-se e dividindo-se a Equação (4.107) por V^N , obtém-se:

$$\begin{aligned} Q_{NVT} &= \left(\frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \right) \left(\frac{1}{V^N} \right) \int \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N \\ &= Q_{NVT}^{Ideal} Q_{NVT}^{Exc} \end{aligned} \quad (4.112)$$

onde

$$Q_{NVT}^{Exc} = \left(\frac{1}{V^N} \right) \int \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N \quad (4.113)$$

comparando-se com a Equação (4.104), encontra-se que:

$$Q_{NVT}^{Exc} = \frac{Z_{NVT}}{V^N} \quad (4.114)$$

As razões para a utilização da Equação (4.112) são as seguintes:

- devido à forma em que as propriedades termodinâmicas estão relacionadas com a função de partição (logaritmo natural), as mesmas podem ser calculadas usando a seguinte relação: $M = M^{Exc} + M^{Ideal}$;
- as propriedades termodinâmicas de um gás ideal são facilmente obtidas na mecânica estatística;
- as propriedades dinâmicas em excesso são obtidas através da parte configuracional da função de partição.

4.5 - Cálculo das propriedades por integração

Na aproximação clássica, uma propriedade dinâmica é função do tempo, das coordenadas espaciais (x, y, z) e de quantidade de movimento (p_x, p_y, p_z) . A hipótese ergódica é utilizada para converter as médias temporais em médias do *ensemble* através da definição apropriada de uma função de distribuição de probabilidade. Conseqüentemente, cada propriedade temporal pode ser substituída por uma média instantânea do *ensemble*. Assim, na simulação de fluidos determinam-se as propriedades dinâmicas por integração através do método Monte Carlo e, em seguida, as mesmas são utilizadas para os cálculos de todas as outras propriedades termodinâmicas. Portanto, no método Monte Carlo pode-se calcular, somente, as médias dos *ensembles* que são as médias das propriedades dinâmicas pela hipótese ergódica. Partindo-se desse princípio, as expressões para a energia interna e para a pressão são deduzidas nos parágrafos seguintes; visto que as mesmas podem ser obtidas por integração através do método Monte Carlo.

A energia interna, em termos da função de partição, é definida através da Equação (4.71),

$$U = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial \ln T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (4.115)$$

Esta equação não é conveniente para a determinação do valor médio da energia interna através do método Monte Carlo, pois a integração é realizada sobre as coordenadas espaciais com grau de liberdade igual a $3N$. Portanto, para a obtenção de uma expressão conveniente, se faz necessária a introdução da função de partição fatorada nos termos ideal e excesso. Assim, substituindo-se a Equação (4.112) na Equação (4.115), encontra-se que:

$$\begin{aligned} U &= kT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}^{Exc}}{\partial T} \right)_{N,V} \right] \\ &= kT^2 \left[\left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Ideal}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial T} \right)_{N,V} + \left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Exc}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Exc}}{\partial T} \right)_{N,V} \right] \end{aligned} \quad (4.116)$$

definindo-se variáveis auxiliares, tais que:

$$\xi = \left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Ideal}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (4.117)$$

e

$$\psi = \left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Exc}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Exc}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (4.118)$$

Substituindo-se as Equações (4.117) e (4.118) na Equação (4.116), obtém-se:

$$U = kT^2 [\xi + \psi] \quad (4.119)$$

Para calcular ξ , parte-se da função de partição para um gás ideal obtida no tópico 4.4. Assim,

$$Q_{NVT}^{Ideal} = \left(\frac{V^N}{N!} \right) \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (4.120)$$

definindo constantes, tais que $C_1 = V^N/N!$ e $C_2 = 2\pi mk/h^2$. Assim, a Equação (4.120) torna-se:

$$Q_{NVT}^{Ideal} = C_1 (C_2 T)^{3N/2} \quad (4.121)$$

derivando a Equação (4.121) com relação à temperatura, mantendo constantes o número de partículas e o volume, encontra-se que:

$$\left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{3N}{2} \right) C_1 C_2 (C_2 T)^{(3N/2)-1} \quad (4.122)$$

multiplicando-se e dividindo-se o segundo membro da Equação (4.122) pela temperatura T , obtém-se:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial T} \right)_{N,V} &= \left(\frac{3N}{2T} \right) C_1 (C_2 T) (C_2 T)^{(3N/2)-1} \\ &= \left(\frac{3N}{2T} \right) C_1 (C_2 T)^{3N/2} \\ &= \left(\frac{3N}{2T} \right) Q_{NVT}^{Ideal} \end{aligned} \quad (4.123)$$

Substituindo-se a Equação (4.123) na Equação (4.117), encontra-se que:

$$\xi = \left(\frac{3N}{2T} \right) \quad (4.124)$$

Para calcular ψ , parte-se da função de partição em excesso:

$$Q_{NVT}^{Exc} = \left(\frac{1}{V^N} \right) \int \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N \quad (4.125)$$

Derivando-se a função de partição em excesso com relação à temperatura, mantendo-se constantes o número de partículas e o volume, obtém-se:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Exc}}{\partial T} \right)_{N,V} &= \left(\frac{1}{V^N} \right) \int \left(\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT^2} \right) \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N \\ &= \left(\frac{1}{kT^2 V^N} \right) \int \phi(\mathbf{r}^N) \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N \end{aligned} \quad (4.126)$$

Substituindo-se as Equações (4.125) e (4.126) na Equação (4.118), encontra-se que:

$$\psi = \frac{\left(\frac{1}{kT^2} \right) \int \phi(\mathbf{r}^N) \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N} \quad (4.127)$$

A energia interna é obtida através da substituição das expressões de ξ e ψ na Equação (4.119). Assim:

$$U = kT^2 \left[\left(\frac{3N}{2T} \right) + \frac{\left(\frac{1}{kT^2} \right) \int \phi(\mathbf{r}^N) \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\mathbf{r}^N} \right] \quad (4.128)$$

que pode ser escrita como:

$$U = \frac{3NkT}{2} + \frac{\int \phi(\mathbf{r}^N) \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N} \quad (4.129)$$

ou

$$U = U^{Ideal} + U^{Exc} \quad (4.130)$$

onde

$$U^{Ideal} = \frac{3NkT}{2} \quad (4.131)$$

e

$$U^{Exc} = \frac{\int \phi(\mathbf{r}^N) \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N} \quad (4.132)$$

A pressão, em termos da função de partição, é definida através da Equação (4.68),

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (4.133)$$

A Equação (4.133) não é conveniente para a determinação dos valores médios instantâneos da pressão através do método Monte Carlo, pois a integração é realizada sobre as coordenadas espaciais com grau de liberdade igual a $3N$. Portanto, para a obtenção de uma expressão conveniente se faz necessária a introdução da função de partição fatorada

nos termos ideal e excesso. Assim, substituindo-se a Equação (4.112) na Equação (4.133), obtém-se:

$$\begin{aligned}
 P &= kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial V} \right)_{N,T} + \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}^{Exc}}{\partial V} \right)_{N,T} \right] \\
 &= kT \left[\left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Ideal}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial V} \right)_{N,T} + \left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Exc}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Exc}}{\partial V} \right)_{N,T} \right]
 \end{aligned} \tag{4.134}$$

definindo variáveis auxiliares, tais que:

$$\xi = \left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Ideal}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial V} \right)_{N,T} \tag{4.135}$$

e

$$\psi = \left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Exc}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Exc}}{\partial V} \right)_{N,T} \tag{4.136}$$

substituindo as Equações (4.135) e (4.136) na Equação (4.134), obtém-se:

$$P = kT [\xi + \psi] \tag{4.137}$$

Para calcular ξ , parte-se da função de partição para um gás ideal definida por:

$$Q_{NVT}^{Ideal} = \left(\frac{V^N}{N!} \right) \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right)^{3N/2} \tag{4.138}$$

definindo uma constante auxiliar de forma que $C_1 = (1/N!) \left(2\pi mk/h^2 \right)^{3N/2}$. Assim, a Equação (4.138), torna-se:

$$Q_{NVT}^{Ideal} = V^N C_1 \quad (4.139)$$

derivando-se a Equação (4.139) com relação ao volume mantendo-se constantes o número de partículas e a temperatura, encontra-se que:

$$\left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial V} \right)_{N,T} = NV^{N-1} C_1 \quad (4.140)$$

Multiplicando-se e dividindo-se o segundo membro da Equação (4.140) pelo volume V , obtém-se:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Ideal}}{\partial V} \right)_{N,T} &= \left(\frac{N}{V} \right) V^N C_1 \\ &= \left(\frac{N}{V} \right) Q_{NVT}^{Ideal} \end{aligned} \quad (4.141)$$

Substituindo-se a Equação (4.141) na Equação (4.135), encontra-se que:

$$\xi = \frac{N}{V} \quad (4.142)$$

Para calcular ψ , HIRSCHFELDER *et al.* (1964) recomendam a introdução de variáveis reduzidas para facilitar a derivação parcial com relação ao volume. Essas variáveis são obtidas através da definição de um comprimento macroscópico L . Assim,

$$\begin{cases} V = L^3 \\ \bar{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i / L \end{cases} \quad (4.143)$$

logo,

$$\begin{aligned}
Q_{NVT}^{Exc} &= \left(\frac{L^{3N}}{L^{3N}} \right) \int \exp \left(-\frac{\phi(L\bar{\mathbf{r}}^N)}{kT} \right) d\bar{\mathbf{r}}^N \\
&= \int \exp \left(\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\bar{\mathbf{r}}^N
\end{aligned} \tag{4.144}$$

e

$$\psi = \left(\frac{1}{3L^2} \right) \left(\frac{1}{Q_{NVT}^{Exc}} \right) \left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Exc}}{\partial L} \right)_{N,T} \tag{4.145}$$

Derivando-se a Equação (4.145) com relação ao comprimento característico mantendo-se constantes o número de partículas e a temperatura, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial Q_{NVT}^{Exc}}{\partial L} \right)_{N,T} = -\frac{1}{kT} \int \left(\frac{\partial \phi(L\bar{\mathbf{r}}^N)}{\partial L} \right) \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\bar{\mathbf{r}}^N \tag{4.146}$$

Substituindo-se as Equações (4.144) e (4.146) na Equação (4.145), encontra-se que:

$$\begin{aligned}
\psi &= \left(\frac{1}{3L^2} \right) \left(\frac{1}{\int \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\bar{\mathbf{r}}^N} \right) \left(-\frac{1}{kT} \int \left(\frac{\partial \phi}{\partial L} \right) \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\bar{\mathbf{r}}^N \right) \\
&= -\left(\frac{1}{3L^2} \right) \left(\frac{1}{kT} \right) \frac{\int \left(\frac{\partial \phi}{\partial L} \right) \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\bar{\mathbf{r}}^N}{\int \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right) d\bar{\mathbf{r}}^N}
\end{aligned} \tag{4.147}$$

Observe que o retorno de $\bar{\mathbf{r}}$ para $\mathbf{r}$ não altera a expressão fornecida pela Equação (4.145), pois o fator L^{3N} é cancelado. Assim, multiplicando-se e dividindo-se os termos do lado direito da igualdade da Equação (4.147) por L , encontra-se que:

$$\begin{aligned}
\psi &= -\left(\frac{1}{3L^3}\right)\left(\frac{1}{kT}\right) \frac{\int L\left(\frac{\partial\phi}{\partial L}\right) \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N} \\
&= -\left(\frac{1}{3V}\right)\left(\frac{1}{kT}\right) \frac{\int L\left(\frac{\partial\phi}{\partial L}\right) \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}
\end{aligned} \tag{4.148}$$

A pressão instantânea é obtida através da substituição das expressões de ξ e ψ na Equação (4.137). Assim:

$$\begin{aligned}
P &= kT \left[\frac{N}{V} - \left(\frac{1}{3kTV}\right) \frac{\int L\left(\frac{\partial\phi}{\partial L}\right) \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N} \right] \\
&= \frac{NkT}{V} - \left(\frac{1}{3V}\right) \frac{\int L\left(\frac{\partial\phi}{\partial L}\right) \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}
\end{aligned} \tag{4.149}$$

que pode ser escrita como:

$$P = P^{Ideal} + P^{Exc} \tag{4.150}$$

onde

$$P^{Ideal} = \frac{NkT}{V} \tag{4.151}$$

e

$$P^{Exc} = -\left(\frac{1}{3V}\right) \frac{\int L\left(\frac{\partial\phi}{\partial L}\right) \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N} \quad (4.152)$$

mas, $L\left(\frac{\partial\phi}{\partial L}\right) = \sum_{i=1}^N r_i \cdot \frac{\partial\phi(\mathbf{r}^N)}{\partial r_i} = w$. Logo, a Equação (4.149), torna-se:

$$P = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{1}{3V}\right) \frac{\int w \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N} \quad (4.153)$$

Finalmente, as Equações (4.129) e (4.153) podem ser transformadas em unidades reduzidas usando os fatores da Tabela 7.2.1.

As contribuições cinéticas podem ser convertidas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{3NkT}{2} \\ &= \frac{3N\epsilon T^*}{2} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{NkT}{L^3} \\ &= \frac{N\epsilon T^*}{L^{*3} \sigma^3} \end{aligned}$$

onde $L^* = (L/\sigma)$, $T^* = kT/\epsilon$ e N é o número de partículas do ensemble NVT.

Os termos configuracionais são convertidos usando-se as seguintes transformações:

$$C_3 = \frac{\int \phi(\mathbf{r}^N) \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}$$

$$= \frac{\int \varepsilon u^*(\mathbf{r}^{*N}) \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}}{\int \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}}$$

e

$$C_4 = -\left(\frac{1}{3V}\right) \frac{\int w \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N}$$

$$= \left(\frac{1}{L^3}\right) \frac{\int \varepsilon w^* \exp\left(-\frac{\varepsilon u^*(\mathbf{r}^{*N})}{kT}\right) d\mathbf{r}^{*N}}{\int \exp\left(-\frac{\varepsilon u^*(\mathbf{r}^{*N})}{kT}\right) d\mathbf{r}^{*N}}$$

$$= -\left(\frac{\varepsilon}{3L^3 \sigma^3}\right) \frac{\int w^* \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}}{\int \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}}$$

O fator de conversão de $d\mathbf{r}^N$ para $d\mathbf{r}^{*N}$ é cancelado, pois aparece no numerador e no denominador do termo configuracional. Substituindo-se as expressões de C_1 , C_2 , C_3 e C_4 nas Equações (4.129) e (4.153), encontra-se que:

$$U = \frac{3N\varepsilon T^*}{2} + \varepsilon \frac{\int u^*(\mathbf{r}^{*N}) \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}}{\int \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}} \quad (4.154)$$

e

$$P = \frac{N\varepsilon T^*}{L^{*3}\sigma^3} - \left(\frac{\varepsilon}{3L^{*3}\sigma^3}\right) \frac{\int w^* \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}}{\int \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}} \quad (4.155)$$

mas, $U^* = U/\varepsilon$ e $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$. Assim, as Equações (4.154) e (4.155), tornam-se:

$$U^* = \frac{3NT^*}{2} + \frac{\int u^*(\mathbf{r}^{*N}) \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}}{\int \exp\left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*}\right) d\mathbf{r}^{*N}} \quad (4.156)$$

e

$$P = \rho^* T^* - \left(\frac{1}{3L^3} \right) \frac{\int w^* \exp \left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*} \right) d\mathbf{r}^{*N}}{\int \exp \left(-\frac{u^*(\mathbf{r}^{*N})}{T^*} \right) d\mathbf{r}^{*N}} \quad (4.157)$$

onde $\rho^* = N/L^{*3}$.

A expressão para w^* pode ser obtida através do potencial empírico de Mie. Este potencial é definido pela seguinte expressão:

$$u(r) = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (4.158)$$

que pode ser escrita em unidades reduzidas,

$$u^*(r^*) = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)} \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^n - \left(\frac{1}{r^*} \right)^m \right] \quad (4.159)$$

onde $u^* = u/\varepsilon$ e $r^* = r/\sigma$.

Para facilitar o processo de derivação da Equação (4.158), define-se uma variável auxiliar z , tal que: $z = \sigma/r$. Assim,

$$u(r) = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)} \varepsilon \left[(z)^n - (z)^m \right] \quad (4.160)$$

derivando-se com relação a z , obtém-se:

$$\begin{aligned}
\frac{du(r)}{dr} &= \varepsilon C \left[\left(nz^{n-1} - mz^{m-1} \right) \frac{dz}{dr} \right] \\
&= \varepsilon C \left[-\frac{\sigma}{r^2} \left(n \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{n-1} - m \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{m-1} \right) \right] \\
&= \varepsilon C \left[\frac{1}{r} \left(-n \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n + m \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right) \right]
\end{aligned} \tag{4.161}$$

onde $C = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)}$ e $\frac{dz}{dr} = -\frac{\sigma}{r^2}$. Logo, w é dado por:

$$w = r \frac{du(r)}{dr} = \varepsilon C \left[\left(-n \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n + m \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right) \right] \tag{4.162}$$

mas, em unidades reduzidas, $w^* = w/\varepsilon$. Então,

$$w^* = C \left[\left(-n \left(\frac{1}{r^*} \right)^n + m \left(\frac{1}{r^*} \right)^m \right) \right] \tag{4.163}$$

A capacidade calorífica a volume constante pode ser escrita em unidades reduzidas da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
C_V &= \left(\frac{\varepsilon^2 k^2}{k T^{*2} \varepsilon^2} \right) \left[\overline{E^{*2}} - (\bar{E}^*)^2 \right] \\
&= \left(\frac{k}{T^{*2}} \right) \left[\overline{E^{*2}} - (\bar{E}^*)^2 \right]
\end{aligned} \tag{4.164}$$

mas, $C_V = k C_V^*$. Logo,

$$C_V^* = \left(\frac{1}{T^{*2}} \right) \left[\overline{E^{*2}} - (\bar{E}^*)^2 \right] \tag{4.165}$$

4.6 - Implementação Computacional do *Ensemble* Canônico

O problema básico da simulação molecular do *ensemble* canônico é a determinação numérica das propriedades termodinâmicas fornecidas pelas Equações (4.156), (4.157) e (4.165). Estas propriedades são obtidas através do método Monte Carlo – Algoritmo de Metropolis. Todos os desenvolvimentos a seguir baseiam-se nos procedimentos apresentados no Apêndice I.

O ponto de partida para o desenvolvimento do algoritmo computacional é a derivação do critério de aceitação das configurações do *ensemble* canônico. Este critério é obtido pela definição de probabilidade canônica, Equação (4.28),

$$\begin{aligned}\bar{p}_j &= \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} \\ &= \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{Z_{NVT}}\end{aligned}\tag{4.166}$$

A implementação computacional do ensemble NVT através do algoritmo de METROPOLIS *et al.* (1953) consiste na escolha de uma sequência de configurações independentes por meio da construção de um processo markoviano cuja probabilidade estacionária é $P(x)$. A probabilidade estacionária é obtida por meio da solução particular da equação mestra (ver Apêndice I):

$$T(x \rightarrow x')P(x) = T(x' \rightarrow x)P(x')\tag{4.167}$$

onde $T(x \rightarrow x')$ é a probabilidade de transição do estado x para o estado x' . $T(x' \rightarrow x)$ é a probabilidade de transição do estado x' para o estado x . $P(x)$ e $P(x')$ são, respectivamente, as probabilidades de encontrar o sistema nos estados x e x' .

A Equação (4.167) é conhecida como a condição de balanço detalhado sendo equivalente à reversibilidade microscópica. Neste caso, $P(x)$ é a probabilidade de equilíbrio termodinâmico, pois $\sum_x T(x \rightarrow x') = 1$.

A Equação (4.167) pode ser escrita como:

$$\frac{T(x \rightarrow x')}{T(x' \rightarrow x)} = \frac{P(x')}{P(x)} \quad (4.168)$$

De acordo com a discussão do Apêndice I, sobre o método Monte Carlo, o critério de aceitação do movimento de um estado x para outro estado x' é dado por:

$$\frac{T(x \rightarrow x')}{T(x' \rightarrow x)} = \frac{P(x')}{P(x)} \geq U_i \quad (4.169)$$

onde U_i é um número pseudo-aleatório uniformemente distribuído sobre o intervalo $[0, 1]$. As probabilidades $P(x)$ e $P(x')$ são obtidas através da aplicação da Equação (4.166) para o estado x e para o estado x' . Assim, a Equação (4.168) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{T(x \rightarrow x')}{T(x' \rightarrow x)} &= \frac{e^{-\beta E(x')}}{e^{-\beta E(x)}} \\ &= e^{-\beta [E(x') - E(x)]} \end{aligned} \quad (4.170)$$

Combinando-se as Equações (4.169) e (4.170), encontra-se que:

$$R \geq U_i \quad (4.171)$$

onde $R = e^{-\beta [E(x') - E(x)]}$. A variável R foi introduzida para facilitar o desenvolvimento descrito no parágrafo seguinte.

Para a implementação computacional do critério de aceitação deve-se considerar as seguintes condições:

- Para $\Delta E = [E(x) - E(x')] \leq 0$ implica que $R \geq 1$. Logo, a condição fornecida pela Equação (4.171) é satisfeita, pois os valores possíveis de U_i se posicionam no intervalo $[0, 1]$. Neste caso, o movimento do estado x para o estado x' é aceito;
- Para $\Delta E = [E(x) - E(x')] > 0$ implica que $R < 1$. Logo, torna-se necessário gerar um número pseudo-aleatório U_i e comparar com R . Se a condição fornecida pela Equação (4.171) for satisfeita, o movimento do estado x para o estado x' é aceito. Caso contrário, é descartado.

A probabilidade de aceitação pode ser resumida através da seguinte expressão:

$$A(x \rightarrow x') = \min[1, R] \quad (4.172)$$

onde $A(x \rightarrow x')$ é a probabilidade de aceitação definida no Apêndice I.

A cadeia de Markov é gerada através das seguintes expressões:

$$\begin{cases} x_{i+1} = x_i + \delta (2U_i - 1) \\ y_{j+1} = y_j + \delta (2U_j - 1) \\ z_{k+1} = z_k + \delta (2U_k - 1) \end{cases} \quad (4.173)$$

De posse das Equações (4.171) e (4.173), pode-se implementar o algoritmo computacional. O esquema geral Monte Carlo e o algoritmo de Metropolis são descritos, respectivamente, nas Tabelas 4.6.1 e 4.6.2.

Tabela 4.6.1 – Algoritmo Geral para o Ensemble Canônico

1. Especificações:
 - $N, \rho, T, NEtapaMC, NEquil, RC, Cmca, Seed$
2. Inicialização das variáveis:
 - $LCS \leftarrow (N/\rho)^{1/3}, HCS \leftarrow LCS/2$
 - $\sigma \leftarrow 1, \varepsilon \leftarrow 1, \beta \leftarrow 1/T, RC \leftarrow (RC, HCS)$
3. Distribuição inicial das partículas na caixa de simulação;
4. Cálculo da Energia e pressão total da distribuição inicial;
5. Cálculo das correções de longo alcance UC e VC ;
6. Inicialização dos acumuladores
 - $SU \leftarrow 0; SU2 \leftarrow 0; SP \leftarrow 0; SP2 \leftarrow 0; NA \leftarrow 0; NC \leftarrow 0$
7. Etapa Monte Carlo:
 - Faça $i = 1$ até $NEtapaMC$
 - Faça $j = 1$ até N
 - Chamada do algoritmo de Metropolis ($j, U, V, NA, Seed$)
 - Se $i > NEquil$ Então
 - $U_{inst} \leftarrow (U + UC)/N$
 - $SU \leftarrow SU + U_{inst}$
 - $SU2 \leftarrow SU2 + U_{inst} * U_{inst}$
 - $P_{inst} \leftarrow \rho T - V / (3LCS^3) + VC$
 - $SP \leftarrow SP + P_{inst}$
 - $SP2 \leftarrow SP2 + P_{inst} * P_{inst}$
 - $NC \leftarrow NC + 1$
 - Fim Se
 - Fim Faça
 - Ajuste do comprimento máximo do caminho aleatório
 - Fim Faça
8. Cálculos dos valores médios:
 - $U \leftarrow SU / NC, P \leftarrow SP / NC, SU2 \leftarrow SU2 / NC, SP2 \leftarrow SP2 / NC$
9. Cálculos das flutuações:
 - $FU \leftarrow \sqrt{|SU2 - U^2|}, FP \leftarrow \sqrt{|SP2 - P^2|}$
10. Cálculos dos desvios padrões:
 - $\sigma_U \leftarrow \sqrt{FU/NC}, \sigma_P \leftarrow \sqrt{FP/NC}$ e $CV \leftarrow |SU2 - U^2|/T$
11. Fim Algoritmo

Tabela 4.6.2 – Algoritmo de Metropolis

1. Parâmetros passados pelo algoritmos Monte Carlo: ($j, U, V, NA, Seed$)
2. Posições das partículas anteriores,
 $Xant \leftarrow XPos(j), Yant \leftarrow YPos(j), Zant \leftarrow ZPos(j)$
3. Cálculo da energia para as posições anteriores:
 - Algoritmo para o cálculo da energia: parâmetros $Xant, Yant, Zant, j, Uant, Vant$
4. Geração da cadeia de Markov
 $Xnova \leftarrow Xant + Cmca (2.0Unif - 1.0)$
 $Ynova \leftarrow Yant + Cmca (2.0Unif - 1.0)$
 $Znova \leftarrow Zant + Cmca (2.0Unif - 1.0)$
5. Implementar as condições periódicas de contorno
 - Algoritmo Cond_Per: parâmetros $Xnova, Ynova, Znova$
6. Cálculo da energia das novas posições:
 - Algoritmo para o cálculo da energia: parâmetros $Xant, Yant, Zant, j, Uant, Vant$
7. Cálculo da diferença de energia
 $\Delta U \leftarrow Unova - Uant, \Delta V \leftarrow Vnova - Vant, \Delta E \leftarrow \beta \Delta U$
8. Critério de aceitação
 Se $\Delta U \leq 0$ Então
 • $E \leftarrow E + \Delta U, V \leftarrow V + \Delta V$
 • $XPos(j) \leftarrow Xant, YPos(j) \leftarrow Yant, ZPos(j) \leftarrow Zant$
 • $NA \leftarrow NA + 1$
 Senão Se $e^{-\Delta E} > U$ Então
 • $E \leftarrow E + \Delta U, V \leftarrow V + \Delta V$
 • $XPos(j) \leftarrow Xant, YPos(j) \leftarrow Yant, ZPos(j) \leftarrow Zant$
 • $NA \leftarrow NA + 1$
 Fim Se
9. Fim Algoritmo

A simulação do ensemble NVT principia-se com os seguintes valores: número de partículas N , densidade do fluido ρ e temperatura T , em unidades reduzidas. Os parâmetros adicionais são: o raio de corte RC , o número de ciclo Monte Carlo $NEtapaMC$ e comprimento máximo do caminho aleatório $Cmca$. Para remover a autocorrelação inicial do sistema é necessário especificar o número de ciclo para a equilibração do sistema $NEquil$, ou seja, a energia e a pressão são acumuladas somente após o número de ciclo de equilíbrio. Os parâmetros característicos do potencial intermolecular ϵ e σ são unitários, pois as especificações são realizadas em unidades reduzidas.

A partir das especificações descritas no parágrafo anterior, pode-se calcular o comprimento da caixa de simulação LCS por $LCS = (N/\rho)^{1/3}$ e a metade do comprimento HCS por $HCS = LCS/2$. Assim, o valor do raio de corte pode ser escolhido como o valor mínimo entre a especificação inicial e o parâmetro HCS .

Dispõe-se, agora, de todas as informações necessárias para a estimativa da distribuição inicial das partículas na caixa de simulação. A estimativa inicial pode ser obtida através de uma das seguintes estruturas cristalinas (ver Apêndice I): cúbica simples (CS), cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC). Após a configuração inicial das partículas na caixa de simulação, calculam-se a energia total, o termo de virial e as correções de longo alcance devido ao raio de corte. Deve ser observado que os vetores $XPos$, $YPos$ e $ZPos$ são definidos globalmente.

Todos os dados estão disponíveis para a simulação propriamente dita, ou seja, os cálculos dos ciclos externo (Monte Carlo) e interno (sobre as partículas). Em seguida, efetua-se a chamada do algoritmo de Metropolis cujos parâmetros são: o índice da partícula j , a energia total U , o termo do virial V , número de aceitação $Naceita$ e a semente do gerador $Seed$. O objetivo da chamada do algoritmo de Metropolis é a geração da cadeia de Markov e o teste do critério de aceitação do novo estado da partícula. Após o retorno do algoritmo de Metropolis, os valores da energia, do termo do virial e da localização da partícula j são diferentes se, e somente se, o novo estado da partícula j for aceito. Caso contrário, os valores da energia, do termo de virial e da localização da partícula j não se alteram.

As acumulações de energia e do termo de virial são efetuadas quando o número de ciclo Monte Carlo for maior que o número de etapas de equilíbrio do sistema. Após um certo número de etapas Monte Carlo, é necessário ajustar o comprimento máximo do caminho aleatório de forma que a taxa de aceitação seja, aproximadamente, 50%.

As subrotinas FORTRAN correspondentes aos algoritmos descritos nas Tabelas 4.6.1 e 4.6.2 são mostrados, respectivamente, nas Tabelas 4.6.3 e 4.6.4.

Tabela 4.6.3 - Subrotina FORTRAN para o cálculo

```

SUBROUTINE Sub_MC()
  USE Global
  USE Prop_termo
  USE Mod_Par

  !-----Especificações Locais-----
  IMPLICIT NONE
  INTEGER :: I, J, NA, Seed
  REAL*8 :: N_Aceita, N_Conf, P_Inst, SP, SP2, SU, SU2, U, U_C, U_Inst, V, V_C

  !-----Valores Iniciais e cálculo das constantes-----
  SU      = 0.0d0      ! Acumulador da energia interna
  SU2     = 0.0d0      ! Acumulador do quadrado da função
  SP      = 0.0d0      ! Acumulador da pressão
  SP2     = 0.0d0      ! Acumulador da pressão ao quadrado
  NA      = 0          ! Contador da taxa de aceitação
  N_Aceita = 0.0d0     ! Número de aceitação
  N_Conf  = 0.0d0     ! Número de configurações
  Seed    = 123457     ! Semente do gerador

  !-----subrotinas para o cálculo da energia e do fator de virial para a configuração inicial-----
  CALL Sub_CFC()        ! Configuração inicial – Caixa de simulação CFC
  CALL Energia_Total(U, V) ! Energia e do fator de virial
  CALL Prop_Cor(U_C, V_C) ! Correções de longo alcance

  !-----Início do Cálculo Monte Carlo-----
  DO I = 1, N_Etapa_MC, 1
    DO J = 1, N_Part
      CALL Sub_Metro_NVT(J, U, V, N_Aceita, S1, S2)
      IF(I.GT. NEQUIL) THEN
        U_Inst = (U+U_C)/DBLE(N_Part)
        SU     = SU + U_Inst
        SU2    = SU2 + U_Inst*U_Inst
        P_Inst = Rho_Ast*T_Ast - V/(3.0*LCS*LCS*LCS) + V_C
        SP     = SP + P_Inst
        SP2    = SP2 + P_Inst*P_Inst
        N_Conf = N_Conf + 1.0d0
      END IF
    END DO

    !-----Ajuste do comprimento máximo do caminho aleatório-----
    IF(MOD(I, N_Etapa_MC/5).EQ. 0) THEN
      NA = NA + 1
      CmcaVetor(NA) = Cmca
      Frac_Aceita(NA) = N_Aceita/DBLE(N_Part*N_Etapa_MC/5)
      IF(Frac_Aceita(NA).GT. 0.5d0) THEN
        Cmca = Cmca*1.05d0
      ELSE
        Cmca = Cmca*0.95d0
      ENDIF
      N_Aceita = 0.0d0
    END IF
  END DO

  !-----Cálculos: integral, desvio padrão e flutuações-----
  E_Ast = SU/N_Conf
  P_Ast = SP/N_Conf
  SU2    = SU2/N_Conf
  SP2    = SP2/N_Conf
  Flut_E = DSQRT(DABS(SU2 - E_Ast**2))
  Flut_P = DSQRT(DABS(SP2 - P_Ast**2))
  DP_E   = Flut_E/N_Conf
  DP_P   = Flut_P/N_Conf
  CV_Ast = (DABS(SU2 - E_Ast**2))/T_Ast**2

  RETURN
END SUBROUTINE Sub_MC

```

Tabela 4.6.4 - Subrotina FORTRAN para o algoritmo de Metropolis

```

SUBROUTINE Sub_Metro_NVT(J, U, V, N_Aceita, S1)
  USE Pos_Part
  USE Mod_Par
  USE Global
  IMPLICIT NONE
  INTEGER :: J, S1
  REAL*8 :: Delta_U, Delta_E, Delta_V, N_Aceita, U, U_Ant, U_Atual, V, V_Ant, V_Atual
  REAL*8 :: X_Ant, Y_Ant, Z_Ant, X_Atual, Y_Atual, Z_Atual
  !-----Posições e cálculos da energia e do fator de virial para a partícula J-----
  -
  X_Ant = X_Pos(J)      ;      Y_Ant = Y_Pos(J)      ;      Z_Ant = Z_Pos(J)
  CALL Sub_Pot(X_Ant, Y_Ant, Z_Ant, J, U_Ant, V_Ant)
  !-----Geração da cadeia de Markov-----
  X_Atual = X_Ant + Cmca*(2.0d0*Gera(S1) - 1.0d0)
  Y_Atual = Y_Ant + Cmca*(2.0d0*Gera(S1) - 1.0d0)
  Z_Atual = Z_Ant + Cmca*(2.0d0*Gera(S1) - 1.0d0)
  !-----Condições Periódicas de Contorno-----
  CALL Cond_Per(X_Atual)
  CALL Cond_Per(Y_Atual)
  CALL Cond_Per(Z_Atual)
  !-----Cálculos da energia e fator do virial para a nova localização da partícula J-----
  -
  CALL Sub_Pot(X_Atual, Y_Atual, Z_Atual, J, U_Atual, V_Atual)
  !-----Cálculos da variação de energia e do fator de virial da partícula J-----
  -
  Delta_U = U_Atual - U_Ant
  Delta_V = V_Atual - V_Ant
  Delta_E = Beta1 * Delta_U
  !-----Critério de aceitação do algoritmo de Metropolis-----
  IF(Delta_E .GE. DLOG(HUGE(1.0d0))) THEN
    Flag_Cod_Erro = .TRUE.
  ELSE IF(Delta_U .LE. 0.0d0) THEN
    U = U + Delta_U
    V = V + Delta_V
    X_Pos(J) = X_Atual
    Y_Pos(J) = Y_Atual
    Z_Pos(J) = Z_Atual
    N_Aceita = N_Aceita + 1.0d0
  ELSE IF (DEXP(-Delta_E) .GT. Gera(S1)) THEN
    U = U + Delta_U
    V = V + Delta_V
    X_Pos(J) = X_Atual
    Y_Pos(J) = Y_Atual
    Z_Pos(J) = Z_Atual
    N_Aceita = N_Aceita + 1.0d0
  END IF
  RETURN
END

```

A energia total do sistema e o termo do virial para avaliação da pressão são calculados em uma mesma subrotina. Esta subrotina é mostrada na Tabela 4.6.5.

Tabela 4.6.5 – Implementação FORTRAN para o cálculo da energia total do sistema

```

SUBROUTINE Energia_Total(U, W)
  USE Pos_Part
  USE Mod_Par
  !-----Especificação das variáveis-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: DX, DY, DZ, R2, X, Y, Z, U, U_LJ, W, W_LJ
  INTEGER :: I, J
  !-----Inicialização dos acumuladores de energia e do termo do virial-----
  U = 0.0d0 ; W = 0.0d0
  !-----Ciclos para os cálculos da energia total e do termo do virial-----
  DO I = 1, N_Part-1
    X = X_Pos(I) ! Posição da partícula i ao longo do eixo X
    Y = Y_Pos(I) ! Posição da partícula i ao longo do eixo Y
    Z = Z_Pos(I) ! Posição da partícula i ao longo do eixo Z
    DO J = I + 1, N_Part
      DX = X - X_Pos(J)
      DY = Y - Y_Pos(J)
      DZ = Z - Z_Pos(J)
      CALL Cond_Per(DX) ! Condição periódica de contorno para DX
      CALL Cond_Per(DY) ! Condição periódica de contorno para DY
      CALL Cond_Per(DZ) ! Condição periódica de contorno para DZ
      R2 = DX*DX + DY*DY + DZ*DZ
      CALL Sub_LJ(U_LJ, W_LJ, R2) ! Chamada do potencial de Lennard-Jones
      U = U + U_LJ
      W = W + W_LJ
    END DO
  END DO
  RETURN
END

```

A subrotina que efetua o cálculo do potencial de Lennard-Jones é descrita na Tabela 4.6.6.

Tabela 4.6.6 – Implementação FORTRAN para o potencial de Lennard-Jones

```

SUBROUTINE Sub_LJ(E_LJ, W_LJ, R2)
  USE Global_Potencial
  USE Mod_Par
  !-----Especificações das variáveis-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: E_LJ, R2, W_LJ, R6, R12
  !-----Cálculo do potencial de Lennard-Jones-----
  IF (R2 .LT. RC2) THEN
    R6 = R2*R2*R2 ; R12 = R6*R6
    E_LJ = 4.0d0*( 1.0d0/R12 - 1.0d0/R6)
    W_LJ = 48.0d0*(-1.0d0/R12 + 0.5d0/R6)
  ELSE
    E_LJ = 0.0d0
    W_LJ = 0.0d0
  END IF
  RETURN
END

```

Os cálculos da energia e o do termo do virial (avaliação da pressão) para uma determinada partícula j podem ser obtidos através de um código FORTRAN similar ao mostrado na Tabela 4.6.7. As diferenças são nos argumentos e no ciclo externo (removido). Assim, o código pode ser reescrito como:

Tabela 4.6.7 – Implementação FORTRAN para o cálculo da energia de uma determinada partícula

```

SUBROUTINE Sub_Pot(X, Y, Z, J, Pot_Int, W_Int)
  USE Pos_Part
  USE Mod_Par
  !-----Especificações das variáveis locais-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: DX, DY, DZ, Pot_Int, Pot_Int_ij, R2, X, Y, Z, W_Int, W_IJ
  INTEGER :: I, J
  !-----Inicialização dos acumuladores de energia e do termo do virial-----
  Pot_Int = 0.0d0 ; W_Int = 0.0d0
  !-----Cálculo da energia e do termo do virial resultante da mudança de estado da partícula j-----
  -
  DO I = 1, N_PART
    IF (I.NE.J) THEN
      DX = X - X_Pos(I)
      DY = Y - Y_Pos(I)
      DZ = Z - Z_Pos(I)
      CALL Cond_Per(DX)
      CALL Cond_Per(DY)
      CALL Cond_Per(DZ)
      R2 = DX*DX + DY*DY + DZ*DZ
      CALL Sub_LJ(Pot_Int_ij, W_IJ, R2)
      Pot_Int = Pot_Int + Pot_Int_ij
      W_Int = W_Int + W_IJ
    END IF
  END DO
  RETURN
END

```

Deve ser observado que as subrotinas FORTRAN para a simulação NVT utilizam vários módulos para definições globais das variáveis e vetores. Estes módulos são:

- **Módulo Global:** Este módulo agrupa as seguintes especificações: sementes do gerador, número de ciclo Monte Carlo e código de erro da simulação. A implementação FORTRAN é a seguinte:

```

MODULE GLOBAL
  INTEGER :: Iseed(2), N_Etapa_MC = 5000
  LOGICAL :: Flag_Cod_Erro = .False.
  DATA Iseed /123457/ ! Inicialização da semente do gerador
END MODULE

```

Módulo Pos_Part: Este módulo é utilizado para alocação dinâmica das posições das partículas ao longo dos eixos *X*, *Y* e *Z*. A implementação FORTRAN é a seguinte:

```
MODULE Pos_Part
  REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: X_Pos, Y_Pos, Z_Pos
END MODULE
```

- **Módulo Prop_Termo:** Este módulo é utilizado para a especificações globais das propriedades termodinâmicas e de outros parâmetros necessários para a simulação. O código FORTRAN é o seguinte:

```
MODULE Prop_Termo
  REAL*8 :: E_Ast, P_Ast, DP_E, DP_P, Flut_E, Flut_P, Rho_Ast, T_Ast, CV_Ast
  REAL*8 :: Frac_Aceita(10), CmcaVetor(10)
  INTEGER :: NA
END MODULE
```

4.7 - Equação de Estado de Lennard-Jones

Na literatura publicada, existem vários estudos sobre o potencial de Lennard-Jones. JOHNSON *et al.* (1993) fornecem um resumo histórico das simulações MD (Molecular Dynamics e MC (Monte Carlo) para os ensembles microcanônico (NVE), canônico (NVT), isotérmico-isobárico(NPT) e Gibbs-Monte Carlo (GEMC). Os autores, dividem as equações de estado em dois grupos: a) Semi-Empíricas – equações com alguma base teórica na sua formulação; b) Empíricas – equações formuladas ou propostas sem base teórica;

JOHNSON *et al.* (1993) utilizam as simulações MD (Molecular Dynamics) e MC (Monte Carlo) para fluidos de Lennard-Jones. Os estados gerados na simulação MD foram 182, abrangendo uma grande faixa de temperatura e densidade. Estes dados foram usados no ajuste de 32 parâmetros de uma equação de estado do tipo BWR modificada. A simulação MC teve como objetivo a verificação da eficiência numérica do algoritmo MD proposto pelos autores. Por isso, foram gerados somente 17 dados.

O sistema utilizado para a simulação MD é composto de 864 átomos com raio de corte especificado como sendo $RC = 4,0\sigma$ (σ é o diâmetro de colisão). O potencial usado foi definido pela seguinte expressão:

$$\phi_{CS}(r) = \begin{cases} \phi(r) - \phi(r_c) & \text{se } r < r_c \\ 0 & \text{se } r > r_c \end{cases} \quad (4.174)$$

Na simulação Monte Carlo (MC) foram utilizados 500 átomos em um sistema convencional NVT. As características da simulação podem ser resumidas por:

- o raio de corte varia durante a simulação; mas, segundo os autores, em todos os casos obedeceu a seguinte expressão: $RC \geq 4,0$;
- a correção de longo alcance foi aplicada;
- o comprimento máximo do caminho aleatório foi ajustado durante a simulação para fornecer uma taxa de aceitação, aproximadamente, igual a 40%;
- as configurações para a equilibração do sistema foram $2,5 \times 10^6$;
- as médias das propriedades mecânicas foram obtidas usando $1,5 \times 10^7$ configurações.

NICOLAS *et al.* (1979) utilizam a simulação MD para o cálculo da pressão e da energia configuracional de um fluido de Lennard-Jones. Na simulação foram utilizados 108 estados nas faixas: a) densidade reduzida, $0,35 \leq \rho^* \leq 1,20$; b) temperatura reduzida, $0,5 \leq T^* \leq 6$. Os estados gerados foram usados na regressão de 33 parâmetros da equação BWR modificada.

MIYANO (1993) utilizou uma simulação Monte Carlo para o cálculo da pressão e da energia configuracional de um fluido de Lennard-Jones em um sistema NVT constituído por 256 partículas. Na simulação foram produzidos 112 estados nas seguintes faixas: a) densidade reduzida, $0,2 \leq \rho^* \leq 1,1$; b) temperatura reduzida, $0,45 \leq T^* \leq 100$. Os estados gerados foram utilizados na regressão de 33 parâmetros da equação BWR modificada.

4.8 - Desenvolvimento da Rede Neural

A Figura 4.8.1 mostra os passos do desenvolvimento das subrotinas para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido através da rede neural. Os passos são os seguintes:

- **Coleta de dados:** o primeiro passo é a coleta do conjunto de dados: densidade reduzida, ρ^* , temperatura reduzida T_i^* , energia interna reduzida U_i^* e pressão reduzida P_i^* para o treinamento e validação da rede neural. Para o treinamento e validação foram utilizados os dados obtidos por JOHNSON *et al.* (1993).
- **Configuração da rede:** neste trabalho foi utilizada uma rede com quatro camadas com as seguintes características: dois neurônios na camada de entrada (temperatura e densidade, em unidades reduzidas), cinco neurônios nas duas camadas intermediárias e dois neurônios na camada de saída (Pressão e energia interna, em unidades reduzidas). A função de ativação utilizada foi a tangente hiperbólica.
- **Treinamento:** os pesos das conexões foram ajustados através do algoritmo de treinamento, o ajuste ocorre até que o erro global quadrático fosse menor que uma tolerância pré-estabelecida ou o critério de parada seja satisfeito. Os dados do treinamento da rede foram fornecidos por JOHNSON *et al.* (1993), na totalidade de 152 estados nas seguintes faixas: $0,1 \leq \rho^* \leq 1,25$ e $0,7 \leq T^* \leq 6$.
- **Validação:** Nesta fase, o conjunto de dados coletados para a validação são utilizados para determinar a eficiência da rede. Se os resultados forem satisfatórios, a rede está pronta para ser utilizada na determinação do segundo coeficiente do virial reduzido. Os dados utilizados na validação foram fornecidos por JOHNSON *et al.* (1993), na totalidade de 30 estados.
- **Integração:** no passo final, a rede é conectada para um determinado sistema que necessite calcular as propriedades termodinâmicas reduzidas de fluidos simples.

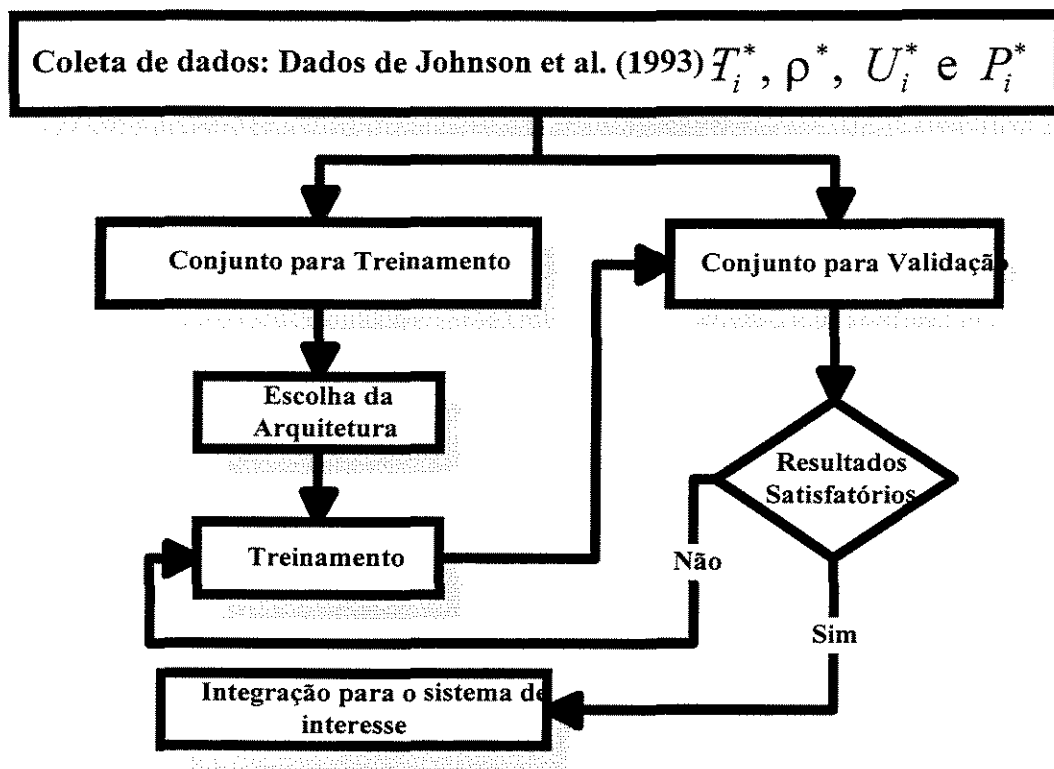


Figura 4.8-1 – Esquema de treinamento, validação e integração da rede neural para a determinação das propriedades termodinâmicas do ensemble NVT

O esquema de pesos para o treinamentos da rede neural proposta é mostrado na Figura 4.8.2. Os índices k , j e i dos pesos $w(k, j, i)$ são, respectivamente, a camada, o neurônio que recebe o sinal e o neurônio que envia o sinal.

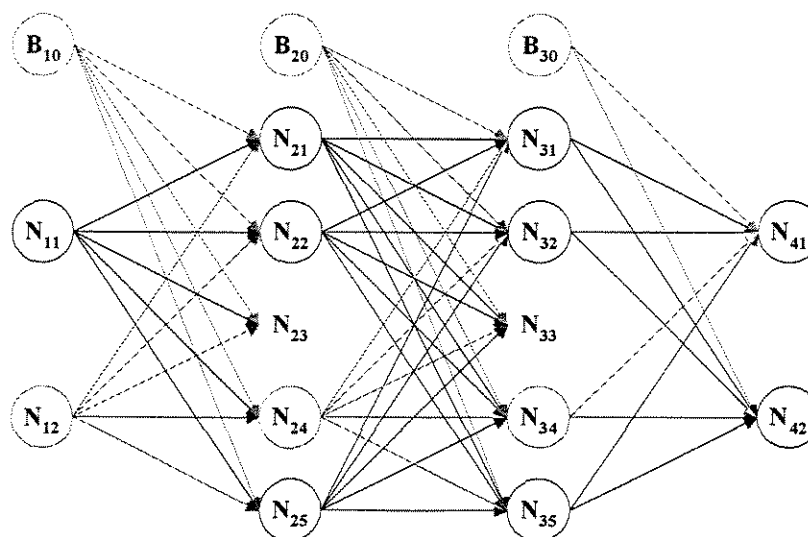


Figura 4.8-2 – Esquema das conexões das redes neurais propostas para o treinamento do dados do ensemble NVT.

O somatório do erro quadrático do treinamento da rede neural foi de $7,938877324784982 \times 10^{-4}$.

Os pesos obtidos através do algoritmo de treinamento para a rede neural são mostrados na Tabela 4.8.1.

Após a obtenção dos pesos no treinamento, a rede neural está pronta para ser integrada ao sistema de interesse para avaliar as propriedades termodinâmicas reduzidas. As expressões utilizadas na função FORTRAN para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzidos foram:

$$\begin{cases} S_{k+1,j} = \sum_{i=0}^{N_k} w_{k,j,i} X_{k,i} \\ x_{k+1,j} = \tanh(S_{k+1,j}) \end{cases} \quad k = 1, 2, \dots, NC-1 \quad j = 1, 2, \dots, N_{k+1} \quad (4.175)$$

onde N_k e NC são, respectivamente, o número de neurônio da camada k e o número total de camadas. x_{1i} e x_{4i} são, respectivamente, os padrões normalizados da camada de entrada e as respostas normalizadas produzidas pela rede neural na camada de saída.

A resposta real fornecida pela rede para o neurônio i é dada por:

$$R_i = x_{NC,i} M_{NC,i} \quad (4.176)$$

onde $x_{NC,i}$ é a resposta normalizada fornecida pela rede para o neurônio i na camada de saída NC . $M_{NC,i}$ é o valor máximo absoluto dos dados de treinamento do neurônio i na camada de saída NC . Por exemplo, para o conjunto de dados utilizados no treinamento da rede, os valores máximos absolutos para as camadas de entrada e saída da rede são, respectivamente, $M_{11}=1,25$, $M_{12}=6,00$, $M_{41}=85,71$ e $M_{42}=6,429$.

Tabela 4.8.1 – Pesos determinados através do treinamento da Rede a partir dos dados do ensemble NVT

Sinal da Camada 1 para Camada 2		Sinal da Camada 2 para Camada 3	
$w(k, j, i)$	Valores	$w(k, j, i)$	Valores
(1, 1, 1)	2,028780025965728	(2, 1, 1)	1,428736493110438
(1, 1, 2)	-0,304573487153384	(2, 1, 2)	-1,511624219543768
(1, 2, 1)	2,436021479118256	(2, 1, 3)	0,700004458252491
(1, 2, 2)	0,022769196785560	(2, 1, 4)	0,737574910126530
(1, 3, 1)	1,447179637405691	(2, 1, 5)	0,005519621479311
(1, 3, 2)	0,361488021612261	(2, 2, 1)	0,800297680677892
(1, 4, 1)	-1,324042344482873	(2, 2, 2)	0,205312160070396
(1, 4, 2)	-3,451123288893845	(2, 2, 3)	0,963384265013949
(1, 5, 1)	1,323868905045643	(2, 2, 4)	2,057348026206298
(1, 5, 2)	-4,539653243078172	(2, 2, 5)	1,116477161314210
		(2, 3, 1)	0,764047355561354
		(2, 3, 2)	0,724078330467563
		(2, 3, 3)	-0,318195433368229
		(2, 3, 4)	-1,714023858755523
		(2, 3, 5)	0,754401212193853
		(2, 4, 1)	0,462445858082281
		(2, 4, 2)	-0,591411223995745
		(2, 4, 3)	-1,637195717517241
		(2, 4, 4)	0,585363467486815
		(2, 4, 5)	0,195184784866072
		(2, 5, 1)	-0,583064089037553
		(2, 5, 2)	1,948107583311828
		(2, 5, 3)	2,157754315055232
		(2, 5, 4)	0,927869512019035
		(2, 5, 5)	-0,048278744784147
Sinal da Camada 3 para Camada 4		Bias	
$w(k, j, i)$	Valores	$w(k, j, 0)$	Valores
(3, 1, 1)	0,103920572528037	(1, 1, 0)	0,772487709437173
(3, 1, 2)	-0,231383999183103	(1, 2, 0)	-1,286363060899452
(3, 1, 3)	-0,025866877365956	(1, 3, 0)	-1,746158108815672
(3, 1, 4)	-0,227770938938644	(1, 4, 0)	-1,349772434209791
(3, 1, 5)	1,128737610599645	(1, 5, 0)	-0,386277456250553
(3, 2, 1)	0,793550027546924	(2, 1, 0)	0,597812543273393
(3, 2, 2)	-1,649684942602523	(2, 2, 0)	-0,136484573567696
(3, 2, 3)	-1,105741176423130	(2, 3, 0)	-0,366470427271541
(3, 2, 4)	-0,541567771451164	(2, 4, 0)	0,513840070382010
(3, 2, 5)	0,940327632265132	(2, 5, 0)	-1,211991219751309
		(3, 1, 0)	1,813457149421800
		(3, 2, 0)	0,103032177100697

A Tabela 4.8.2 descreve a função implementada para a avaliação das propriedades termodinâmicas médias do ensemble NVT. O código FORTRAN apresentado na Tabela 8.4.2 necessita de rotinas auxiliares para efetuar os cálculos convenientemente. Estas rotinas são: a) subrotina ou função para leitura dos dados da configuração das redes e dos fatores normalização; b) subrotina ou função para a leitura dos pesos e função para avaliação da tangente hiperbólica.

Tabela 4.8.2 – Implementação FORTRAN da subrotina Rede_LJ

```

SUBROUTINE Rede_LJ(T_Ast, Rho_Ast, RNeural)
  USE Global
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: Tan_Hiper, Dados(2), B, RNeural(2), T_Ast, Rho_Ast
  INTEGER :: I, J, K
  !-----Inicialização do vetor que armazena os dados de entrada e Sinais dos bias unitários -----
  Dados(1) = Rho_Ast ; Dados(2) = T_Ast
  DO K = 1, N_Camada
    DO J = 1, N_Neuro(K)
      X(K, 0) = 1.0d0
    END DO
  END DO
  DO I = 1, N_Neuro(1)
    X(1, I) = Dados(1)/Lim_Sup(I)
  END DO
  !-----Avaliação das propriedades reduzidas do ensemble NVT-----
  DO K = 1, N_Camada-1
    DO J = 1, N_Neuro(K+1)
      Soma(K+1, J) = 0.0d0
      DO I = 0, N_Neuro(K)
        Soma(K+1, J) = Soma(K+1, J) + W_Peso(K, J, I)*X(K, I)
      END DO
      X(K+1, J) = Tan_Hiper(Soma(K+1, J))
    END DO
  END DO
  DO I = 1, N_Neuro(N_Camada)
    RNeural(I) = X(N_Camada, I)*Lim_Sup(N_Neuro(1)+I)
  END DO
END

```

4.9 - Resultados Obtidos através dos procedimentos desenvolvidos

Após a validação, a rede foi submetida a um conjunto de testes para a verificação da sua eficiência numérica. O conjunto de testes é constituído por seis experimentos em vários estados termodinâmicos de temperatura e de densidade reduzidas. Estes experimentos compara os valores obtidos através da rede neural com os obtidos por vários autores e podem ser descritos como:

- primeiro teste – dados reportados por NICOLAS *et al.* (1979);
- segundo teste – dados reportados por LEVESQUE & VERLET (1969);
- terceiro teste – dados reportados por ADAMS (1975);
- quarto teste – dados reportados por ADAMS (1976);
- quinto teste – dados reportados por McDONALD & SINGER (1972);
- sexto teste – dados reportados por HANSEN & VERLET (1969);

Os testes de desempenho da rede neural proposta foram realizados por meio da comparação entre os resultados fornecidos pela mesma e os reportados pelos respectivos autores acima citados, para a pressão e energia interna, em unidades reduzidas. Os resultados são mostrados nas Tabelas 4.9.1 a 4.9.6 e pode-se observar a boa concordância entre os dados para todos os níveis de temperatura reduzida e para todos os testes. A única exceção se refere ao terceiro teste, para $T^* = 0,72$ no cálculo da pressão reduzida. Portanto, as propriedades termodinâmicas reduzidas obtidas através da rede neural representam satisfatoriamente os dados da literatura considerados.

Tabela 4.9.1–Comparação dos resultados fornecidos pela rede e os calculados por NICOLAS *et al.* (1979)

	Este Trabalho		Nicolas <i>et al.</i> (1979)		$\Delta X = X_{\text{Pesquisadores}} - X_{\text{Trabalho}}$	
$\rho^* = 0,35$						
T^*	P^*	U^*	P^*	U^*	ΔP^*	ΔU^*
2,99	1,2864	-2,0144	1,23	-2,03	-0,0564	-0,0156
2,50	0,9754	-2,1178	0,90	-2,10	-0,0754	0,0178
1,97	0,6104	-2,2591	0,56	-2,22	-0,0504	0,0391
1,70	0,4109	-2,3426	0,39	-2,27	-0,0209	0,0726
1,45	0,2182	-2,4251	0,20	-2,37	-0,0182	0,0551
1,20	0,0180	-2,5106	0,02	-2,44	0,0020	0,0706
$\rho^* = 0,60$						
3,06	3,6854	-3,3229	3,63	-3,37	-0,0554	-0,0471
2,40	2,5338	-3,5748	2,47	-3,59	-0,0638	-0,0152
1,97	1,7216	-3,7574	1,65	-3,76	-0,0716	-0,0026
1,73	1,2444	-3,8645	1,19	-3,86	-0,0544	0,0045
1,50	0,7711	-3,9699	0,72	-3,96	-0,0511	0,0099
1,24	0,2169	-4,0920	0,20	-4,09	-0,0169	0,0020
$\rho^* = 1,00$						
5,78	35,8777	-1,5290	35,82	-1,57	-0,0577	-0,0410
4,85	31,2799	-2,3041	31,57	-2,27	0,2901	0,0341
3,71	25,5649	-3,2839	25,65	-3,27	0,0851	0,0139
2,75	20,2113	-4,2045	20,01	-4,22	-0,2013	-0,0155
2,20	16,6847	-4,8011	16,68	-4,78	-0,0047	0,0211
1,27	9,6972	-5,9765	9,70	-5,97	0,0028	0,0065
1,04	7,7420	-6,3172	7,79	-6,30	0,0480	0,0172
0,81	5,6733	-6,6873	5,92	-6,61	0,2467	0,0773
0,74	5,0179	-6,8063	5,36	-6,71	0,3421	0,0963
0,61	3,7648	-7,0357	4,23	-6,90	0,4652	0,1357
0,56	3,2696	-7,1267	3,59	-7,01	0,3204	0,1167
$\rho^* = 1,10$						
4,80	44,7484	-1,3956	45,05	-1,36	0,3016	0,0356
3,96	39,4040	-2,2575	39,57	-2,24	0,1660	0,0175
3,54	36,6264	-2,7156	36,34	-2,77	-0,2864	-0,0544
2,68	30,4071	-3,7554	30,28	-3,74	-0,1271	0,0154
2,20	26,4490	-4,4196	26,39	-4,37	-0,0590	0,0496
1,81	22,8979	-5,0179	22,95	-4,93	0,0521	0,0879
1,17	16,3160	-6,1540	16,99	-5,90	0,6740	0,2540
1,02	14,6180	-6,4547	14,92	-6,25	0,3020	0,2047

Tabela 4.9.2 - Comparação dos resultados fornecidos pela rede e os calculados por LEVESQUE & VERLET (1969)

Este Trabalho			Levesque & Verlet		$\Delta X = X_{\text{Pesquisadores}} - X_{\text{Trabalho}}$	
$\rho^* = 0,88$						
T^*	P^*	U^*	P^*	U^*	ΔP^*	ΔU^*
1,095	3,2474	-5,8535	3,35	-5,85	0,1026	0,0035
0,940	2,3015	-6,0262	2,29	-6,04	-0,0115	-0,0138
0,591	0,0250	-6,4636	-0,09	-6,53	-0,1150	-0,0664
$\rho^* = 0,75$						
2,849	6,6670	-4,0430	6,62	-4,07	-0,0470	-0,0270
2,040	4,1565	-4,5197	4,10	-4,52	-0,0565	-0,0003
1,304	1,5655	-5,0036	1,57	-5,02	0,0045	-0,0164
1,120	0,8685	-5,1355	0,87	-5,13	0,0015	0,0055
1,071	0,6790	-5,1719	0,71	-5,17	0,0310	0,0019
1,069	0,6712	-5,1734	0,72	-5,19	0,0488	-0,0166
0,881	-0,0750	-5,3197	-0,08	-5,31	-0,0050	0,0097
$\rho^* = 0,65$						
3,670	5,7990	-3,3156	5,87	-3,32	0,0710	-0,0044
2,557	3,5635	-3,7691	3,56	-3,78	-0,0035	-0,0109
1,830	1,9120	-4,1151	1,86	-4,12	-0,0520	-0,0049
1,585	1,3125	-4,2395	1,29	-4,23	-0,0225	0,0095
1,430	0,9220	-4,3200	0,91	-4,31	-0,0120	0,0100
0,900	-0,4885	-4,6128	-0,43	-4,61	0,0585	0,0028
$\rho^* = 0,45$						
4,625	3,3985	-2,2354	3,50	-2,22	0,1015	0,0154
2,935	1,8493	-2,5771	1,82	-2,60	-0,0293	-0,0229
1,764	0,6428	-2,9297	0,60	-2,89	-0,0428	0,0397
1,744	0,6203	-2,9367	0,58	-2,90	-0,0403	0,0367
1,710	0,5817	-2,9487	0,57	-2,95	-0,0117	-0,0013
1,552	0,4001	-3,0052	0,40	-2,98	-0,0001	0,0252
$\rho^* = 0,40$						
1,462	0,2528	-2,7284	0,24	-2,72	-0,0128	0,0084
1,424	0,2161	-2,7417	0,22	-2,73	0,0039	0,0117
$\rho^* = 0,50$						
1,360	0,2205	-3,3909	0,22	-3,38	-0,0005	0,0109
5,00	4,5806	-2,3667	4,67	-2,37	0,0894	-0,0033

Tabela 4.9.3 - Comparação dos resultados da rede e os calculados por ADAMS (1975)

Este Trabalho			ADAMS (1975)		$\Delta X = X_{\text{Pesquisadores}} - X_{\text{Trabalho}}$	
$T^* = 4,00$						
ρ^*	P^*	U^*	P^*	U^*	ΔP^*	ΔU^*
0,133	0,5376	-0,7288	0,565	-0,73	0,0274	-0,0012
0,141	0,5832	-0,7713	0,566	-0,80	-0,0172	-0,0287
0,228	1,0804	-1,2305	1,081	-1,20	0,0006	0,0305
0,475	3,1220	-2,4690	3,285	-2,46	0,1630	0,0090
0,667	6,9068	-3,2486	6,992	-3,28	0,0852	-0,0314
0,852	15,0010	-3,5005	15,060	-3,51	0,0590	-0,0095
$T^* = 2,00$						
0,130	0,2213	-0,8730	0,238	-0,89	0,0167	-0,0170
0,440	0,8698	-2,7889	0,858	-2,78	-0,0118	0,0089
0,641	2,2061	-3,9803	2,121	-4,02	-0,0851	-0,0397

Tabela 4.9.4 - Comparação dos resultados da rede e os calculados por ADAMS (1976)

Este Trabalho			ADAMS (1976)		$\Delta X = X_{\text{Pesquisadores}} - X_{\text{Trabalho}}$	
$T^* = 1,20$						
ρ^*	P^*	U^*	P^*	U^*	ΔP^*	ΔU^*
0,647	0,3106	-4,4229	0,300	-4,44	-0,0106	-0,0171
0,677	0,4846	-4,6195	0,409	-4,64	-0,0756	-0,0205
0,711	0,7525	-4,8374	0,743	-4,86	-0,0095	-0,0226
0,759	1,2920	-5,1307	1,315	-5,16	0,0230	-0,0293
$T^* = 1,15$						
0,617	0,0669	-4,2493	0,057	-4,28	-0,0099	-0,0307
0,638	0,1414	-4,3899	0,112	-4,41	-0,0294	-0,0201
0,663	0,2578	-4,5565	0,224	-4,58	-0,0338	-0,0235
0,696	0,4670	-4,7731	0,411	-4,80	-0,0560	-0,0269
0,740	0,8691	-5,0522	0,832	-5,08	-0,0371	-0,0278
$T^* = 1,00$						
0,756	0,4619	-5,2640	0,445	-5,29	-0,0169	-0,0260
0,819	1,3308	-5,6430	1,374	-5,67	0,0432	-0,0270
0,703	0,0286	-4,9163	0,023	-4,91	-0,0056	0,0063

Tabela 4.9.5 - Comparação dos resultados fornecidos pela rede e os calculados por McDONALD & SINGER (1972)

	Este Trabalho		McDONALD & SINGER		$\Delta X = X_{\text{Pesquisadores}} - X_{\text{Trabalho}}$	
$T^* = 0,72$						
ρ^*	P^*	U^*	P^*	U^*	ΔP^*	ΔU^*
0,835	0,0952	-6,0264	-0,05	-6,05	-0,1452	-0,0236
0,848	0,2963	-6,1063	0,17	-6,13	-0,1263	-0,0237
0,864	0,5760	-6,2014	0,38	-6,24	-0,1960	-0,0386
0,897	1,2773	-6,3855	0,99	-6,45	-0,2873	-0,0645
$T^* = 0,81$						
0,801	0,1197	-5,7170	0,04	-5,73	-0,0797	-0,0130
0,821	0,3854	-5,8422	0,36	-5,84	-0,0254	0,0022
0,848	0,8242	-6,0032	0,76	-6,02	-0,0642	-0,0168
$T^* = 0,902$						
0,750	0,0100	-5,3027	-0,09	-5,31	-0,1000	-0,0073
0,769	0,1877	-5,4273	0,16	-5,43	-0,0277	-0,0027
0,785	0,3646	-5,5296	0,39	-5,53	0,0254	-0,0004
0,801	0,5688	-5,6290	0,49	-5,66	-0,0788	-0,0310
0,821	0,8661	-5,7491	0,77	-5,78	-0,0961	-0,0309
0,835	1,1047	-5,8300	1,09	-5,85	-0,0147	-0,0200
0,848	1,3504	-5,9026	1,20	-5,95	-0,1504	-0,0474
0,864	1,6870	-5,9885	1,64	-6,02	-0,0470	-0,0315
$T^* = 0,977$						
0,710	-0,0055	-4,9791	-0,03	-4,96	-0,0245	0,0191
0,731	0,1441	-5,1193	0,13	-5,13	-0,0141	-0,0107
0,731	0,1441	-5,1193	0,14	-5,11	-0,0041	0,0093
0,750	0,3100	-5,2435	0,28	-5,24	-0,0300	0,0035
0,769	0,5085	-5,3647	0,55	-5,36	0,0415	0,0047
0,785	0,7038	-5,4639	0,68	-5,47	-0,0238	-0,0061
0,801	0,9272	-5,5602	0,90	-5,57	-0,0272	-0,0098
0,821	1,2498	-5,6761	1,20	-5,70	-0,0498	-0,0239
0,835	1,5068	-5,7540	1,48	-5,77	-0,0268	-0,0160

Tabela 4.9.6 - Comparação dos resultados fornecidos pela rede e os calculados por McDONALD & SINGER (1972)

Este Trabalho			HANSEN & VERLET		$\Delta X = X_{\text{Pesquisadores}} - X_{\text{Trabalho}}$	
$T^* = 0,75$						
ρ^*	P^*	U^*	P^*	U^*	ΔP^*	ΔU^*
0,20	-0,1190	-1,6984	-0,04	-1,90	0,0790	-0,2016
0,30	-0,2681	-2,3533	-0,18	-2,58	0,0881	-0,2267
0,40	-0,4754	-2,9819	-0,36	-3,21	0,1154	-0,2281
0,50	-0,7145	-3,6370	-0,63	-3,73	0,0845	-0,0930
0,60	-0,8994	-4,3406	-0,92	-4,36	-0,0206	-0,0194
0,70	-0,8385	-5,0717	-0,90	-5,07	-0,0615	0,0017
0,84	0,3427	-6,0232	0,23	-6,04	-0,1127	-0,0168
$T^* = 1,15$						
0,20	0,0463	-1,5680	0,08	-1,55	0,0337	0,0180
0,30	0,0076	-2,2166	0,04	-2,24	0,0324	-0,0234
0,40	-0,0550	-2,8383	-0,04	-2,85	0,0150	-0,0117
0,50	-0,0895	-3,4734	-0,07	-3,47	0,0195	0,0034
0,60	0,0199	-4,1353	0,05	-4,14	0,0301	-0,0047
0,65	0,1932	-4,4701	0,23	-4,45	0,0368	0,0201
0,75	0,9837	-5,1135	1,00	-5,13	0,0163	-0,0165
0,85	2,7612	-5,6605	2,80	-5,67	0,0388	-0,0095
0,92	4,9188	-5,9472	5,00	-5,96	0,0812	-0,0128

4.10 - Resultados obtidos para o esquema Monte Carlo-Metropolis

As subrotinas propostas para os cálculos das propriedades termodinâmicas através do método Monte Carlo usando o algoritmo de Metropolis foram também submetidas a uma bateria de testes para a verificação da eficiência numérica da implementação FORTRAN.

Em todas as simulações foram utilizados 256 partículas em um sistema convencional NVT. As características da simulação podem ser resumidas por:

- o número de etapas de equilibração foi $2,56 \times 10^5$;
- o número de etapas para a determinação das médias foi $2,304 \times 10^6$;
- a correção de longo alcance foi aplicada;
- o comprimento máximo do caminho aleatório foi ajustado durante a simulação para fornecer uma taxa de aceitação, aproximadamente, igual a 43%;

Os valores calculados através do esquema Monte Carlo-Metropolis implementados foram comparados com os fornecidos por JOHNSON *et al.* (1993). Os resultados são mostrados na Tabela 4.10.1. Verifica-se a boa concordância numérica entre os valores.

Tabela 4.10.1 – Comparação entre os resultados obtidos através do esquema Monte Carlo-Metropolis e os reportados por JOHNSON *et al.* (1993)

T^*	ρ^*	MC		Johnson <i>et al.</i> (1993)		$\Delta X = X_{\text{Johnson}} - X_{\text{Trabalho}}$	
		P^*	U^*	P^*	U^*	ΔP^*	ΔU^*
0,5	5,0	4,593571	-2,378478	4,6540	-2,365	0,06043	0,01348
0,1	2,0	0,173195	-0,671004	0,1777	-0,667	0,00450	0,00400
0,2	2,0	0,318407	-1,304843	0,3290	-1,306	0,01059	-0,00116
0,4	2,0	0,661534	-2,552064	0,705	-2,538	0,04347	0,01406
0,5	2,0	1,038396	-3,162922	1,069	-3,149	0,03060	0,01392
0,6	2,0	1,768807	-3,718621	1,756	-3,746	-0,01281	-0,02738
0,7	2,0	2,838659	-4,333717	3,024	-4,300	0,18534	0,03372
0,8	2,0	5,278773	-4,748595	5,28	-4,753	0,00123	-0,00440
0,9	2,0	9,195418	-5,009521	9,09	-5,030	-0,10542	-0,02048
0,1	1,2	0,077778	-0,816322	0,0776	-0,840	-0,00018	-0,02368
0,1	1,15	0,070221	-0,872301	0,0707	-0,869	0,00048	0,00330
0,05	1,0	0,036362	-0,493949	0,0369	-0,478	0,00054	0,01595
0,6	1,0	-0,296883	-4,230065	-0,269	-4,228	0,02788	0,00206
0,7	1,0	0,081457	-4,884910	0,019	-4,890	-0,06246	-0,00509
0,8	1,0	1,025043	-5,538394	1,009	-5,636	-0,01604	-0,09761

4.11 - Conclusões

A rede neural proposta para a determinação das propriedades termodinâmicas fornece bons resultados, conforme as comparações com os dados fornecidos na literatura disponível. Portanto, a mesma pode ser utilizada em qualquer sistema que necessite da predição das propriedades reduzidas para o potencial de Lennard-Jones. Uma potencial aplicação é como fluido de referência para a teoria da perturbação, pois fornece os resultados de forma rápida e com confiabilidade.

Os aspectos teóricos do ensemble NVT e o desenvolvimento para a aplicação computacional do mesmo são de grande contribuição para os pesquisadores e/ou estudantes de engenharia química. Deve ser enfatizado que as subrotinas para o esquema Monte Carlo-

Metropolis podem ser utilizadas para qualquer potencial molecular, modificando somente a subrotina de avaliação do mesmo.

Os resultados obtidos através do esquema Monte Carlo-Metropolis apresenta boa concordância com os reportados por JOHNSON *et al.* (1993) em todos os estados termodinâmicos. Portanto, as codificações FORTRAN são eficientes e apresentam segurança do ponto de vista computacional.

Os desenvolvimento teóricos e computacionais são desenvolvidos, passo a passo, para facilitar a compreensão das codificações FORTRAN implementadas no trabalho.

CAPÍTULO 5 - PROCEDIMENTO HÍBRIDO PARA A DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SUBSTÂNCIAS PURAS USANDO MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

5.1 - Introdução

O método CSGC (Corresponding-States Group-Contribution) foi desenvolvido por PING LI *et al.* (1994) utilizando a temperatura normal de ebulição e as contribuições dos grupos funcionais para calcular duas propriedades denominadas de temperatura e pressão pseudo-críticas que são utilizadas como parâmetros para a determinação da pressão de vapor. Assim, o presente trabalho procura analisar a viabilidade da utilização das informações referentes às propriedades pseudo-críticas e pressão de vapor fornecidas pelo método de contribuição de grupos CSGC para as predições das seguintes propriedades dos compostos orgânicos: críticas, fator acêntrico e entalpia de vaporização. A metodologia utilizada é dividida em duas partes: a) na primeira parte propõe-se um procedimento para a predição das propriedades críticas (temperatura e pressão) usando as informações fornecidas através das propriedades pseudo-críticas e dos grupos funcionais; b) na segunda parte, desenvolve-se uma metodologia híbrida para a predição da entalpia de vaporização tomando como base o método de contribuição de grupos, a equação de Lee-Kesler e equações para estimativa do comportamento volumétrico do gás e do líquido como função da temperatura e pressão.

O procedimento pode ser resumido como: 1) especificações das temperaturas normal de ebulição e do sistema; 2) predições da pressão de vapor, da derivada da pressão de vapor com relação à temperatura e das propriedades críticas (pressão e temperatura), usando as informações referentes aos grupos funcionais do método CSGC; 3) avaliação do fator acêntrico através da equação de Lee-Kesler; 4) estimativa do comportamento volumétrico das fases vapor e líquida usando a temperatura especificada e a pressão predita através do método CSGC; 5) avaliação da entalpia de vaporização.

Neste capítulo, são apresentados os seguintes tópicos:

- breve revisão do método CSGC;
- procedimento para a determinação das propriedades críticas: temperatura e pressão, por meio do método CSGC;
- codificação FORTRAN para o método de contribuição de grupos e para a resolução da equação cúbica por meio da matemática intervalar;
- discutir e comparar os resultados das propriedades termodinâmicas calculadas através do procedimento híbrido proposto no trabalho;
- conclusões

5.2 - Método CSGC (Corresponding-States Group-Contribution)

O método CSGC foi desenvolvido por PING LI *et al.* (1994) combinando a lei dos estados correspondentes com o método de contribuição de grupos funcionais para o desenvolvimento de uma nova equação para a predição da pressão de vapor. Os autores utilizaram a equação de Riedel modificada para a determinação da pressão de vapor reduzida:

$$\ln P_r^* = A - \frac{B}{T_r^*} + C \ln T_r^* + D T_r^{*6} \quad (5.1)$$

onde P_r^* e T_r^* são, respectivamente, a pressão e a temperatura pseudo-reduzidas. As expressões para o cálculo das constantes são mostradas na Tabela 5.2.1

Tabela 5.2.1 - Expressões para o cálculo das constantes da equação CSGC

$P_r^* = \frac{P}{P_c^*}$	$T_r^* = \frac{T}{T_c^*}$
$A = -35Q$	$B = -36Q$
$C = 42Q + \alpha_c$	$D = -Q$
$Q = K(a - \alpha_c)$	$\alpha_c = \frac{aK\psi_b + \ln(P_c^*/101,325)}{K\psi_b - \ln T_{br}^*}$
$K = B_1 + C_1H$	$H = \frac{T_{br}^* \ln(P_c^*/101,325)}{(1 - T_{br}^*)}$
$\psi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}^*} + 42 \ln T_{br}^* - T_{br}^{*6}$	$T_{br}^* = \frac{T_b}{T_c}$

Os parâmetros a , B_1 e C_1 são constantes determinadas a partir de dados experimentais da pressão de vapor para vários grupos funcionais, sendo os seus valores fornecidos por PING LI *et al.* (1994).

As propriedades pseudo-críticas, temperatura e pressão são determinadas através das seguintes relações:

$$T_C^* = \frac{T_b}{A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta_{T_i} + C_T \left(\sum_i^M n_i \Delta_{T_i} \right)^2 + D_T \left(\sum_i^M n_i \Delta_{T_i} \right)^3} \quad (5.2)$$

e

$$P_C^* = \frac{101,325 \ln T_b}{A_P + B_P \sum_i^M n_i \Delta_{P_i} + C_P \left(\sum_i^M n_i \Delta_{P_i} \right)^2 + D_P \left(\sum_i^M n_i \Delta_{P_i} \right)^3} \quad (5.3)$$

onde M é a quantidade total de grupos funcionais em uma determinada substância. Δ_{T_i} e Δ_{P_i} são os valores da contribuição do grupo i . T_b é a temperatura normal de ebulição da substância. $A_T...D_T$ e $A_P...D_P$ são constantes determinadas a partir dos dados experimentais da pressão de vapor de várias substâncias. n_i é a quantidade do grupo funcional i na substância. Por exemplo, para o propano, a fórmula estrutural é CH3CH2CH3. Logo, existem 2 grupos funcionais CH3 e um grupo funcional CH2. Assim, $n_1 = 2$ e $n_2 = 1$.

No artigo em que PING LI *et al.* (1994) apresentam o método CSGC, existem dois erros. O primeiro erro é nos valores das constantes C_T e C_P dos grupos funcionais. O segundo é no sinal do primeiro termo do lado direito da equação que calcula o parâmetro ψ_b . Os autores corrigiram o erro no periódico FLUID PHASE EQUILIBRIA, 106, 284, 1995.

A Tabela 5.2.2 mostra a subrotina implementada em FORTRAN para a predição da pressão de vapor através do método de contribuição de grupos. Evidentemente, a subrotina necessita dos parâmetros do método CSGC que foram implementados em outra rotina e em um banco de dados compilado.

A subrotina descrita na Tabela 5.2.2 foi implementada no software MCG, V1.0 (COSTA & WOLF MACIEL, 2000). Este software trata somente da predição de propriedades por meio da contribuição de grupo. Os métodos implementados foram:

- ✓ Método de Joback – Propriedades críticas;
- ✓ Método UNIFAC – Coeficiente de atividade;
- ✓ Método CSGC – Pressão de vapor.

Tabela 5.2.2 – Implementação FORTRAN do método CSGC

```

SUBROUTINE CSGC
  USE pvdatt
  USE Pv1dat
  USE Geral
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: A, B, C, D, Alfac, Hprv, Kprv, LPrast, Pcast, Psib, Prast, Qprv
  REAL*8 :: S1, S2, Sp, St, Tcast, Trast
  INTEGER :: K, I
  !-----Cálculos dos somatórios das propriedades pseudo-críticas-----
  DO I = 1, Numcomp
    St = 0.0d0 ; Sp = 0.0d0
    DO K = 1, NGrupos(I)
      St = St + DeltaTg(I, Ind(I, K)) * NpvM(I, Ind(I, K))
      Sp = Sp + DeltaPg(I, Ind(I, K)) * NpvM(I, Ind(I, K))
    END DO
  !-----Cálculos das propriedades pseudo-críticas-----
    S1 = AT(i) + BT(i)*St + CT(i)*St**2 + DT(i)*St**3
    S2 = AP(i) + BP(i)*Sp + CP(i)*Sp**2 + DP(i)*Sp**3
    Tcast = Tb(I)/S1
    Pcast = 101.325d0*DLOG(Tb(I))/S2
  !-----Cálculos dos parâmetros da equação da pressão de vapor reduzida-----
    Psib = -35.0d0 + 36.0d0/S1 + 42.0d0*DLOG(S1) - S1**6
    Hprv = (S1*DLOG(Pcast/101.325d0))/(1.0d0 - S1)
    Kprv = B1Prv(i) + C1Prv(i)*HPrv
    Alfac = (Alfaprv(i)*Kprv*Psib + DLOG(Pcast/101.325d0))/(Kprv*Psib - DLOG(S1))
    Qprv = Kprv*(Alfaprv(i) - Alfac)
    D = - Qprv
    C = 42.0d0*Qprv + Alfac
    B = - 36.0d0*Qprv
    A = -35.0d0*Qprv
    Trast = Temp/Tcast
  !-----Cálculos das pressões reduzida e real-----
    Prast = DEXP(A - B/Trast + C*DLOG(Trast) + D*Trast**6)
    PV(i) = Prast*Pcast
  END DO
END

```

5.3 - Procedimento Híbrido para a determinação das propriedades críticas através do método CSGC

A idéia básica para a determinação das propriedades críticas é dividir os compostos orgânicos em famílias e, em seguida, utilizar as propriedades críticas de alguns membros dessa família para a obtenção de uma expressão polinomial, em função das propriedades pseudo-críticas e das contribuições dos grupos funcionais, que minimize o quadrado das diferenças entre os valores experimentais e os calculados através da relação proposta. A expressão proposta possui a seguinte forma:

$$f = \ln(Y) - \left(\sum_{i=0}^5 A_i X^i \right) \quad (5.4)$$

onde:

- ✓ Para a temperatura crítica: $Y = T_C$ e $X_i = C_i T_C^* S_T^{C_2}$, onde C_i são constantes para $i = 1, 2$. T_C^* é a temperatura pseudo-crítica e S_T é o somatório dos grupos funcionais para a temperatura, ou seja, o denominador da Equação (5.2);
- ✓ Para a pressão crítica: $Y = P_C$ e $X_i = C_i P_C^* S_P^{C_2}$, onde P_C^* é a pressão pseudo-crítica e S_P é o somatório dos grupos funcionais para a pressão, ou seja, o denominador da Equação (5.3). Os parâmetros adicionais são definidos na formulação matemática para a temperatura crítica.

O esquema de cálculo pode ser resumido através das seguintes etapas:

- ✓ Para uma determinada família orgânica, escolher um grupo de componentes para serem utilizados na regressão polinomial;
- ✓ Para cada membro do grupo, usar a subrotina da Tabela 5.2.1 para calcular e armazenar: a temperatura e a pressão pseudo-críticas e os somatórios dos grupos funcionais.
- ✓ Após a realização completa da etapa 2, utilizar um algoritmo de otimização para a obtenção dos coeficientes ótimos para a expressão polinomial.
- ✓ Fazer a validação do modelo usando outros componentes pertencentes à mesma família.
- ✓ Integração dos parâmetros otimizados ao sistema;

A Figura 5.3.1 mostra o esquema proposto para a regressão polinomial.

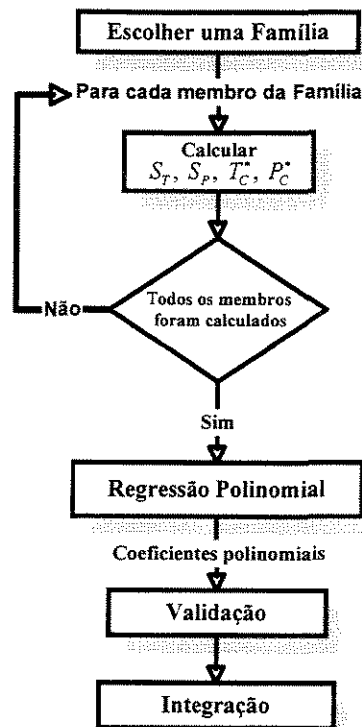


Figura 5.3.1 – Esquema proposto para a regressão polinomial

A regressão polinomial entre os dados experimentais e os calculados por meio da expressão proposta foi realizada através da subrotina da Microsoft IMSL denominada de DRCURV em dupla precisão. A sintaxe de chamada da subrotina é:

```

USE MSIMSL
:
CALL RCURV (NOBS, XDATA, YDATA, NDEG, B, SSPOLY, STAT)
:

```

onde NOBS é o número de observações (especificado). XDATA e YDATA são vetores de tamanho NOBS que armazenam, respectivamente, os valores da abscissa e da ordenada utilizados na regressão (especificados). NDEG é o grau do polinômio usado na regressão (especificado). B é um vetor de comprimento NDEG + 1 que armazena os coeficientes do polinômio (calculado). SSPOLY vetor de comprimento NDEG + 1 que armazena a soma seqüencial dos quadrados para cada potência da variável independente (calculados). STAT é um vetor de comprimento 10 que armazena os dados da estatística da regressão (calculados). O vetor STAT é descrito na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 – Valores estatísticos fornecidos pelo vetor STAT

Stat(i)			
i	Descrição	i	Descrição
1	valor médio da abcissa X	6	graus de liberdade da regressão
2	valor médio da ordenada Y	7	somatório dos quadrados da regressão
3	variância da abcissa X	8	graus de liberdade do erro
4	variância da ordenada Y	9	erro no somatório dos quadrados
5	coeficiente de correlação R^2 em porcentagem	10	valores de X ou Y que não são números.

Fonte Manual online do IMSL – FORTRAN PowerStation 4.0

5.4 - Resultados Obtidos através do Procedimento Proposto para as Propriedades Críticas das Substâncias

Os resultados obtidos foram divididos em dois conjuntos: pressão e temperatura. Os dois conjuntos são comparados com os dados fornecidos através do banco de dados do software UTIL (COSTA *et al.*, 1999) e da contribuição de grupos de Joback modificado por Lydersen's (REID *et al.*, 1988). As análises são feitas sobre os valores numéricos dos desvios absolutos e do valor médio dos desvios relativos percentuais. Os valores da contribuição de grupo de Joback foram determinados pelo software MCG, V.1.0 (COSTA & WOLF MACIEL, 2000).

As expressões para as propriedades críticas são:

$$P_C^{CSGC} = \exp\left(\sum_{i=0}^5 A_i X_i\right) \quad (5.5)$$

e

$$T_C^{CSGC} = \exp\left(\sum_{i=0}^5 A_i Y_i\right) \quad (5.6)$$

onde $X_i = (C_1 P_C^* S_P S_T^{C_2})^i$ e $Y_i = (C_1 T_C^* S_T^{C_2})^i$ para $i = 0, \dots, 5$. Os valores de S_T e S_P são fornecidos através da contribuição dos grupos para cada substância.

5.4.1 - Resultados para os Alcanos

Para a família dos alcanos foram utilizadas 45 substâncias na regressão polinomial e 6 substâncias na validação das equações obtidas. Os valores ótimos dos coeficientes do polinômios foram definidos como sendo aqueles para os quais o coeficiente de correlação fosse maior ou igual a 99%.

Os valores ótimos dos coeficientes A_i obtidos da regressão para a pressão crítica e a temperatura crítica são fornecidos na Tabela 5.4.1. As expressões calculadas para X_i e Y_i foram:

$$\begin{cases} X_i = (P_C^* S_p S_T^{0,25})^i \\ Y_i = (0,01 T_C^* S_T^{1,5})^i \end{cases} \quad i = 0, \dots, 5 \quad (5.7)$$

Tabela 5.4.1 - Coeficientes das Equações propostas para os alcanos obtidos por Regressão Polinomial

Coeficientes	Temperatura Crítica	Pressão Crítica
A_0	4,527769354516092	-7427,395428865834000
A_1	1,134510038362040	7019,745283888980000
A_2	$-2,592118148227409 \times 10^{-1}$	-2646,232790188240000
A_3	$2,677920768878366 \times 10^{-2}$	497,637409495510200
A_4	$-2,046041384855864 \times 10^{-4}$	-46,683398029760540
A_5	$-1,061426796094555 \times 10^{-4}$	1,747400475451024

A Tabela 5.4.2 mostra os desvios relativo e absoluto médios. Observa-se que o método de Joback foi levemente superior para a determinação da temperatura crítica, mas inferior na predição da pressão crítica quando comparado com as expressões da metodologia proposta. Portanto, para os alcanos, o método híbrido CSGC apresenta eficiência semelhante ao de Joback modificado por Lydersen's.

Tabela 5.4.2 - Desvios médios das temperaturas e pressões críticas obtidos através dos métodos híbrido-CSGC e Joback

	Temperatura Crítica (Kelvin)	
	CSGC	Joback
Desvio relativo médio Percentual	0,3759	0,3451
Desvio absoluto médio (K)	2,002	1,835
	Pressão Crítica (bar)	
	CSGC	Joback
Desvio relativo médio Percentual	2,5358	3,1061
Desvio absoluto médio (bar)	0,669905	0,8539

A Tabela 5.4.3 mostra os valores da temperatura crítica do banco do programa UTIL, as temperaturas críticas calculadas pelo método CSGC híbrido e os fornecidos pela equação de Joback, onde pode ser observada a boa concordância entre todos os dados.

A Tabela 5.4.4 mostra os valores da pressão crítica do banco do programa UTIL, as temperaturas críticas calculadas pelo método CSGC híbrido e os fornecidos pela equação de Joback, onde pode ser observada a boa concordância entre todos os dados.

Tabela 5.4.3 - Resultados obtidos para as temperaturas críticas dos alcanos através dos métodos híbrido-CSGC e Joback

	TC (K)	CSGC			Joback		
		TC (K)	DA (K)	DR (%)	TC (K)	DA (K)	DR (%)
Etano	305,40	305,68	0,2777	0,0909	302,4159	2,9841	0,9771
Propano	369,80	368,29	1,5070	0,4075	368,4436	1,3564	0,3668
Butano	425,20	422,83	2,3713	0,5577	423,8856	1,3144	0,3091
Isobutano	408,20	409,96	1,7604	0,4313	410,2324	2,0324	0,4979
Pentano	469,70	468,50	1,2006	0,2556	469,3949	0,3052	0,0650
2-Metilbutano	460,40	460,14	0,2638	0,0573	461,0467	0,6467	0,1405
2-2-Dimetilpropano	433,80	437,92	4,1211	0,9500	440,9356	7,1356	1,6449
Hexano	507,50	507,26	0,2383	0,0469	507,7276	0,2276	0,0448
2-Metilpentano	497,50	499,14	1,6424	0,3301	499,2436	1,7436	0,3505
2-2-Dimetilbutano	488,80	487,11	1,6887	0,3455	491,7688	2,9688	0,6074
2-3-Dimetilbutano	500,00	497,77	2,2305	0,4461	500,0594	0,0594	0,0119
Heptano	540,30	540,62	0,3156	0,0584	540,6269	0,3269	0,0605
2-Metilhexano	530,40	533,12	2,7194	0,5127	532,5171	2,1171	0,3991
3-Metilhexano	535,30	535,00	0,3036	0,0567	535,1562	0,1438	0,0269
2-2-Dimetilpentano	520,50	521,57	1,0686	0,2053	525,0394	4,5394	0,8721
2-3-Dimetilpentano	537,40	533,97	3,4312	0,6385	536,3338	1,0663	0,1984
2-4-Dimetilhexano	519,80	525,90	6,1024	1,1740	522,5892	2,7892	0,5366
3-3-Dimetilhexano	536,40	530,61	5,7943	1,0802	535,1707	1,2293	0,2292
Octano	568,80	569,68	0,8826	0,1552	569,2317	0,4317	0,0759
3-Metilheptano	563,70	564,29	0,5882	0,1043	563,7160	0,0160	0,0028
4-Metilheptano	561,70	563,10	1,4035	0,2499	561,9908	0,2908	0,0518
2-2-Dimetilhexano	549,90	552,07	2,1749	0,3955	554,5381	4,6381	0,8434
2-3-Dimetilhexano	563,50	562,15	1,3487	0,2393	563,1306	0,3694	0,0656
2-4-Dimetilhexano	553,50	555,96	2,4551	0,4436	554,1506	0,6506	0,1175
2-5-Dimetilhexano	550,10	555,65	5,5533	1,0095	553,7161	3,6161	0,6574
3-3-Dimetilhexano	562,00	557,20	4,7994	0,8540	561,9806	0,0194	0,0034
3-4-Dimetilhexano	568,90	564,23	4,6675	0,8204	566,1722	2,7278	0,4795
Nonano	594,60	595,46	0,8647	0,1454	594,5685	0,0315	0,0053
2-Metiloctano	587,00	589,48	2,4844	0,4232	587,8302	0,8302	0,1414
2-2-4-Trimetilhexano	573,70	574,46	0,7558	0,1317	576,3227	2,6227	0,4572
Decano	617,70	618,46	0,7625	0,1234	617,0194	0,6806	0,1102
Undecano	638,80	639,35	0,5488	0,0859	637,3324	1,4676	0,2297
Dodecano	658,20	658,43	0,2298	0,0349	655,7951	2,4049	0,3654
Tetradecano	693,00	692,24	0,7642	0,1103	688,4518	4,5482	0,6563
Pentadecano	707,00	707,35	0,3541	0,0501	703,2270	3,7730	0,5337
Heptadecano	733,00	734,30	1,2956	0,1768	730,2888	2,7112	0,3699
Octadecano	748,00	746,11	1,8869	0,2523	742,6934	5,3066	0,7094
Eicosano	767,00	767,56	0,5558	0,0725	767,6159	0,6159	0,0803

Tabela 5.4.4 - Resultados obtidos para as pressões críticas dos alcanos através dos métodos híbrido-CSGC e Joback

	PC (bar)	CSGC			Joback		
		PC (bar)	DA (bar)	DR (%)	PC (bar)	DA (bar)	DR (%)
Etano	48,80	48,92	0,1202	0,2462	50,2993	1,4993	3,0723
Propano	42,50	41,85	0,6462	1,5205	44,0910	1,5910	3,7436
Butano	38,00	36,42	1,5774	4,1512	38,9650	0,9650	2,5395
Isobutano	36,50	37,32	0,8155	2,2343	39,3571	2,8571	7,8277
Pentano	33,70	32,81	0,8946	2,6545	34,6836	0,9836	2,9188
2-Metilbutano	33,90	33,22	0,6781	2,0003	35,0128	1,1128	3,2825
2-2-Dimetilpropano	32,00	34,84	2,8353	8,8602	35,4731	3,4731	10,8533
Hexano	30,10	30,00	0,1000	0,3323	31,0710	0,9710	3,2259
2-Metilpentano	30,10	30,38	0,2773	0,9211	31,3500	1,2500	4,1527
2-2-Dimetilbutano	30,80	31,19	0,3852	1,2507	31,7397	3,0511	0,9397
2-3-Dimetilbutano	31,30	30,32	0,9807	3,1333	31,6327	0,3327	1,0630
Heptano	27,40	27,56	0,1567	0,5719	27,9947	0,5947	2,1706
2-Metilhexano	27,30	27,90	0,6008	2,2009	28,2332	0,9332	3,4185
3-Metilhexano	28,10	27,78	0,3245	1,1549	28,2332	0,1332	0,4742
2-2-Dimetilpentano	27,70	28,69	0,9861	3,5598	28,5662	0,8662	3,1271
2-3-Dimetilpentano	29,10	27,69	1,4076	4,8371	28,4748	0,6252	2,1484
2-4-Dimetilhexano	27,40	28,00	0,6043	2,2053	28,4748	1,0748	3,9227
3-3-Dimetilhexano	29,50	27,85	1,6502	5,5939	28,5662	0,9338	3,1654
Octano	24,90	25,32	0,4176	1,6773	25,3537	0,4537	1,8221
3-Metilheptano	25,50	25,53	0,0315	0,1235	25,5592	0,0592	0,2322
4-Metilheptano	25,40	25,61	0,2139	0,8419	25,5592	0,1592	0,6268
2-2-Dimetilhexano	25,30	26,39	1,0939	4,3239	25,8459	0,5459	2,1576
2-3-Dimetilhexano	26,30	25,52	0,7756	2,9491	25,7672	0,5328	2,0258
2-4-Dimetilhexano	25,60	25,96	0,3552	1,3875	25,7672	0,1672	0,6532
2-5-Dimetilhexano	24,90	25,98	1,0761	4,3217	25,7672	0,8672	3,4828
3-3-Dimetilhexano	26,50	26,04	0,4586	1,7308	25,8459	0,6541	2,4684
3-4-Dimetilhexano	26,90	25,38	1,5210	5,6541	25,7672	1,1328	4,2111
Nonano	22,90	23,23	0,3346	1,4613	23,0695	0,1695	0,7403
2-Metiloctano	23,10	23,50	0,3995	1,7296	23,2478	0,1478	0,6400
2-2-3-Trimetilhexano	24,90	23,95	0,9541	3,8318	23,6797	1,2203	4,9008
2-2-4-Trimetilhexano	23,70	24,43	0,7349	3,1008	23,6797	0,0203	0,0856
Decano	21,20	21,32	0,1221	0,5758	21,0807	0,1193	0,5629
Undecano	19,70	19,58	0,1210	0,6142	19,3383	0,3617	1,8359
Dodecano	18,20	18,02	0,1823	1,0018	17,8034	0,3966	2,1790
Tetradecano	14,40	15,43	1,0325	7,1698	15,2350	0,8350	5,7984
Pentadecano	15,20	14,39	0,8111	5,3364	14,1544	1,0456	6,8792
Heptadecano	13,00	12,75	0,2520	1,9388	12,3115	0,6885	5,2963
Octadecano	12,00	12,13	0,1258	1,0480	11,5222	0,4778	3,9819
Eicosano	11,10	11,17	0,0721	0,6500	10,1553	0,9447	8,5105

As Tabelas 5.4.5 e 5.4.6 mostram os resultados para a validação das equações propostas para as estimativas da temperatura crítica e da pressão crítica. Verifica-se que, em alguns pontos, o método de Joback foi levemente superior aos resultados fornecidos pelas expressões propostas, mas em todos os pontos existem boas concordâncias entre os valores preditos pelo método de Joback e o procedimento híbrido com os fornecidos pelo banco de dados do programa UTIL.

Tabela 5.4.5 – Validação da temperatura crítica para os alcanos

	TC (K)	CSGC			Joback		
		TC (K)	DA (K)	DR (%)	TC (K)	DA (K)	DR (%)
3-Metilpentano	504,50	502,4600	2,0400	0,4044	503,7359	0,7641	0,1515
2-Metilheptano	559,60	563,0400	3,4400	0,6147	561,8470	2,2470	0,4015
2-2-Dimetilheptano	576,80	579,4200	2,6200	0,4542	581,0127	4,2127	0,7304
Tridecano	676,00	675,9995	0,0005	$7,4 \times 10^{-5}$	672,6683	3,3317	0,4929
Hexadecano	722,00	721,3720	0,6280	0,0869	717,1946	4,8054	0,6656
Nonadecano	756,00	756,9626	0,9626	0,1273	754,7077	1,2923	0,1709

Tabela 5.4.6 – Validação da pressão crítica para os alcanos

	PC (bar)	CSGC			Joback		
		PC (bar)	DA (bar)	DR (%)	PC (bar)	DA (bar)	DR (%)
3-Metilpentano	31,2000	30,1601	1,0399	3,3330	31,3500	0,1500	0,4807
2-Metilheptano	24,8000	25,6207	0,8207	3,3093	25,5592	0,7592	3,0613
2-2-Dimetilheptano	23,5000	24,2405	0,7405	3,1511	23,4964	0,0036	0,0153
Tridecano	17,2000	16,6406	0,5594	3,2523	16,4442	0,7558	4,3939
Hexadecano	14,1000	13,4966	0,6034	4,2794	13,1848	0,9152	6,4911
Nonadecano	11,1000	11,6115	0,5115	4,6081	10,8064	0,2936	2,6449

5.4.2 - Resultados obtidos para os Álcoois

Para a família dos álcoois, foram utilizadas 20 substâncias na regressão polinomial e 4 na validação das equações obtidas. Os valores ótimos dos coeficientes dos polinômios foram definidos como sendo aqueles para os quais o coeficiente de correlação fosse maior ou igual a 99%.

Os valores ótimos dos coeficientes A_i obtidos da regressão para a pressão crítica e temperatura crítica são fornecidos na Tabela 5.4.7. As expressões calculadas para X_i e Y_i foram:

$$\begin{cases} X_i = (100 P_C^* S_p S_T^{10,5})^i \\ Y_i = (0,01 T_C^* S_T^{1,5})^i \end{cases} \quad i = 0, \dots, 5 \quad (5.8)$$

Tabela 5.4.7 - Coeficientes das Equações propostas para os álcoois obtidos por Regressão Polinomial

Coeficientes	Temperatura Crítica	Pressão Crítica
A_0	65,685359682415080	-12,711941464685890
A_1	-78,749673422791700	17,343256355484240
A_2	40,761664576166350	-7,799973045460193
A_3	-10,323969917257940	1,722661954234997
A_4	1,283891291526565	-1,837363129284821x10 ⁻¹
A_5	-6,279100305038915x10 ⁻²	7,609564174954200x10 ⁻³

A Tabela 5.4.8 mostra os desvios relativo e absoluto médios para os álcoois. Observa-se que os valores fornecidos através da metodologia proposta são melhores que os pelo método de Joback, tanto para a temperatura crítica quanto para a pressão crítica. Portanto, para os álcoois, o método híbrido CSGC apresenta maior eficiência na predição quando comparado ao método de Joback modificado por Lydersen's.

Tabela 5.4.8 - Desvios médios das temperaturas e pressões críticas obtidos através dos métodos híbrido-CSGC e Joback para os álcoois

	Temperatura Crítica (kelvin)	
	CSGC	Joback
Desvio relativo médio Percentual	0,6928	1,8904
Desvio absoluto médio (K)	4,050	11,5187
	Pressão Crítica (bar)	
	CSGC	Joback
Desvio relativo médio Percentual	3,1223	5,8479
Desvio absoluto médio (bar)	1,1612	2,4241

As Tabelas 5.4.9 e 5.4.10 mostram os valores das temperaturas críticas e das pressões críticas do banco do programa UTIL e preditos pelos métodos CSGC híbrido e Joback. Pode ser observada a maior eficiência numérica na predição do método CSGC híbrido quando comparada à de Joback, tanto para a temperatura crítica como para a pressão crítica.

Tabela 5.4.9 – Temperaturas críticas dos álcoois através dos métodos híbrido-CSGC e Joback

	TC (K)	CSGC			Joback		
		TC (K)	DA (K)	DR (%)	TC (K)	DA (K)	DR (%)
Metanol	512,60	507,26	5,3426	1,0422	510,6347	1,9652	0,3834
Etanol	513,90	513,71	0,1943	0,0378	519,9139	6,0139	1,1702
1-Propanol	536,80	532,64	4,1576	0,7745	536,8892	0,0892	0,0166
Isopropanol	508,30	515,72	7,4203	1,4598	519,2446	10,9446	2,1532
Butanol	563,10	560,48	2,6174	0,4648	556,1780	6,9219	1,2293
Isobutanol	547,80	544,91	2,8893	0,5274	545,9624	1,8376	0,3354
terc-butanol	506,20	515,05	8,8519	1,7487	516,9872	10,7872	2,1310
1-Pentanol	588,20	589,64	1,4351	0,2440	574,7749	13,4251	2,2824
2-Metil-1-butanol	571,00	574,58	3,5845	0,6278	565,6339	5,3661	0,9398
3-Metil-1-butanol	579,40	579,63	0,2255	0,0389	570,2783	9,1217	1,5743
2-Metil-2-butanol	545,00	536,05	8,9526	1,6427	535,7658	9,2342	1,6944
1-Hexanol	611,00	615,30	4,2990	0,7036	591,8070	19,1930	3,1412
2-Hexanol	586,20	586,72	0,5170	0,0882	568,8614	17,3386	2,9578
1-Octanol	652,50	654,38	1,8765	0,2876	625,9337	26,5663	4,0715
2-Octanol	637,00	637,88	0,8797	0,1381	607,2953	29,7047	4,6632
1-Nonanol	671,00	667,02	3,9808	0,5933	642,3313	28,6687	4,2725
1-Decanol	687,00	677,31	9,6923	1,4108	660,2390	26,7610	3,8953
1-Dodecanol	679,00	689,24	10,2394	1,5080	681,6601	2,6601	0,3918
1-Heptadecanol	736,00	733,10	2,9030	0,3944	738,5318	2,5318	0,3440
1-Eicosanol	770,00	770,95	0,9459	0,1228	771,2424	1,2424	0,1613

Tabela 5.4.10 - Pressões críticas dos álcoois através dos métodos híbrido-CSGC e Joback

	PC (bar)	CSGC			Joback		
		PC (bar)	DA (bar)	DR (%)	PC (bar)	DA (bar)	DR (%)
Metanol	80,90	81,37	0,4668	0,5770	66,9665	13,9335	17,2231
Etanol	61,40	60,74	0,6638	1,0812	57,5664	3,8336	6,2436
1-Propanol	51,70	51,35	0,3498	0,6766	50,0151	1,6849	3,2590
Isopropanol	47,60	46,10	1,4973	3,1456	50,5859	2,9859	6,2729
Butanol	44,20	45,61	1,4121	3,1948	43,8577	0,3423	0,7744
Isobutanol	43,00	41,81	1,1896	2,7664	44,3262	1,3262	3,0841
terc-butanol	39,70	41,16	1,4625	3,6838	44,9826	5,2826	13,3063
1-Pentanol	39,10	41,09	1,9863	5,0802	38,7712	0,3288	0,8410
2-Metil-1-butanol	33,40	37,72	4,3214	12,9383	39,1603	5,7603	17,2465
3-Metil-1-butanol	38,50	37,83	0,6713	1,7433	39,1603	0,6603	1,7151
2-Metil-2-butanol	39,50	37,15	2,3506	5,9510	39,7051	0,2051	0,5192
1-Hexanol	40,50	36,92	3,5789	8,8367	34,5208	5,9792	14,7634
2-Hexanol	34,00	33,46	0,5425	1,5957	34,8476	0,8476	2,4929
1-Octanol	28,60	29,27	0,6661	2,3290	27,8766	0,7234	2,5293
2-Octanol	27,30	26,52	0,7760	2,8426	28,1136	0,8136	2,9802
1-Nonanol	26,00	25,96	0,0385	0,1479	25,2519	0,7481	2,8773
1-Decanol	22,20	23,16	0,9606	4,3271	22,9811	0,7811	3,5185
1-Dodecanol	19,20	18,92	0,2844	1,4813	19,2705	0,0705	0,3671
1-Heptadecanol	14,10	14,10	0,0021	0,0148	13,1465	0,9535	6,7621
1-Eicosanol	12,00	12,00	0,0039	0,0328	10,7781	1,2219	10,1829

As Tabelas 5.4.11 e 5.4.12 mostram os resultados para a validação das equações propostas para as estimativas da temperatura crítica e da pressão crítica. Verifica-se que, na grande maioria dos pontos, o método CSGC híbrido apresentou resultados superiores ao de Joback. Observa-se, também que para todos os pontos existem boas concordâncias entre os valores preditos pelo método de CSGC híbridos com os fornecidos pelo banco de dados do programa UTIL.

Tabela 5.4.11 – Validação da temperatura crítica para os álcoois

	TC (K)	CSGC			Joback		
		TC (K)	DA (K)	DR (%)	TC (K)	DA (K)	DR (%)
2-Butanol	536,10	533,6226	2,4774	0,4621	534,0688	2,0312	0,3789
2-2-Dimetil-1-propanol	549,00	551,1646	2,1646	0,3943	551,1752	2,1752	0,3962
1-Heptanol	633,00	637,7097	4,7097	0,7440	609,5665	23,4335	3,7020
1-Octadecanol	747,00	744,8565	2,1435	0,2869	749,2508	2,2508	0,3013

Tabela 5.4.12 – Validação da pressão crítica para os álcoois

	PC (bar)	CSGC			Joback		
		PC (bar)	DA (bar)	DR (%)	PC (bar)	DA (bar)	DR (%)
2-Butanol	41,800	41,4839	0,3161	0,7562	44,3262	2,5262	6,0435
2-2-Dimetil-1-propanol	38,800	37,5368	1,2632	3,2557	39,7051	0,9051	2,3327
1-Heptanol	30,400	32,9723	2,5723	8,4615	30,9329	0,5329	1,7530
1-Octadecanol	14,1000	13,4622	0,6378	4,5234	12,2770	1,8230	12,9291

5.4.3 - Resultados Obtidos para os Alcenos

Para a família dos alcenos, foram utilizadas 32 substâncias na regressão polinomial. Os valores ótimos dos coeficientes dos polinômios foram definidos como sendo aqueles para os quais o coeficiente de correlação fosse maior ou igual a 99%.

Os valores ótimos dos coeficientes A_i obtidos da regressão para a pressão crítica e temperatura crítica são fornecidos na Tabela 5.4.13. As expressões calculadas para X_i e Y_i foram:

$$\begin{cases} X_i = (P_C^* S_p S_T^{-0,15})^i \\ Y_i = (0,01 T_C^* S_T^{1,065})^i \end{cases} \quad i = 0, \dots, 5 \quad (5.9)$$

Tabela 5.4.13 – Coeficientes das Equações propostas para os alcenos obtidos por Regressão Polinomial

Coeficientes	Temperatura Crítica	Pressão Crítica
A_0	4,679281438083708	-19347,762091425710000
A_1	$6,184517787350449 \times 10^{-1}$	15153,656817881670000
A_2	$4,311954377959051 \times 10^{-2}$	-4732,514810459198000
A_3	$-5,008893581641681 \times 10^{-2}$	736,650117705095600
A_4	$8,764132137730868 \times 10^{-3}$	-57,134034955086360
A_5	$-4,954200530320863 \times 10^{-4}$	1,765606485069853

A Tabela 5.4.14 mostra os desvios relativo e absoluto médios para os alcenos. Observa-se que os valores dos desvios para a metodologia são, praticamente, idênticos aos fornecidos pelo método de Joback, tanto para a temperatura crítica quanto para a pressão crítica, com uma leve vantagem no ajuste da metodologia proposta.

Tabela 5.4.14 - Desvios médios das temperaturas e pressões críticas obtidos através dos métodos híbrido-CSGC e Joback para os alcenos

	Temperatura Crítica (kelvin)	
	CSGC	Joback
Desvio relativo médio Percentual	0,7071	0,7435
Desvio absoluto médio (K)	3,5488	3,6684
	Pressão Crítica (bar)	
	CSGC	Joback
Desvio relativo médio Percentual	2,3632	2,6941
Desvio absoluto médio (bar)	0,7713	0,8702

As Tabelas 5.4.15 e 5.4.16 mostram os valores das temperaturas críticas e das pressões críticas do banco do programa UTIL e preditos pelos métodos CSGC híbrido e Joback. Pode ser observada a maior eficiência numérica na predição do método CSGC híbrido quando comparada à de Joback, tanto para a temperatura crítica como para a pressão crítica.

Tabela 5.4.15 – Resultados obtidos para as temperaturas críticas dos alcenos através dos métodos híbrido-CSGC e Joback

	TC (K)	CSGC			Joback		
		TC (K)	DA (K)	DR (%)	TC (K)	DA (K)	DR (%)
Eteno	282,40	282,93	0,5300	0,1877	279,6968	2,7032	0,9572
Propeno	364,90	361,94	2,9600	0,8112	364,0076	0,8924	0,2446
1-Buteno	419,60	419,27	0,3300	0,0787	419,7028	0,1028	0,0245
2-Buteno-cis	435,60	433,63	1,9700	0,4523	437,3067	1,7067	0,3918
2-Buteno-trans	428,60	429,77	1,1700	0,2730	432,7268	4,1268	0,9629
1-Penteno	464,80	466,86	2,0600	0,4432	465,1304	0,3304	0,0711
2-Penteno-cis	476,00	476,61	0,6100	0,1281	477,7869	1,7869	0,3754
2-Penteno-trans	475,00	475,86	0,8600	0,1810	476,8625	1,8625	0,3921
2-Metil-1-buteno	465,00	468,12	3,1200	0,6710	470,5191	5,5191	1,1869
2-Metil-2-buteno	470,00	478,38	8,3800	1,7830	483,9439	13,9439	2,9668
3-Metil-1-buteno	450,00	454,54	4,5400	1,0089	454,2648	4,2648	0,9477
2-Hexeno-cis	518,00	514,98	3,0200	0,5830	514,9363	3,0637	0,5915
2-Hexeno-trans	516,00	513,83	2,1700	0,4205	513,4307	2,5693	0,4979
3-Hexeno-cis	517,00	512,22	4,7800	0,9246	511,3228	5,6772	1,0981
3-Hexeno-trans	519,90	513,02	6,8800	1,3233	512,3767	7,5233	1,4471
2-Metil-2-penteno	518,00	513,05	4,9500	0,9556	516,3508	1,6492	0,3184
3-Metil-2-penteno-cis	518,00	513,51	4,4900	0,8668	516,9574	1,0426	0,2013
3-Metil-2-penteno-trans	521,00	516,60	4,4000	0,8445	521,0518	0,0518	0,0099
4-Metil-2-penteno-cis	490,00	500,66	0,6600	2,1755	500,6058	10,6058	2,1644
4-Metil-2-penteno-trans	493,00	503,14	0,1400	2,0568	503,7954	10,7954	2,1897
2-3-Dimetil-1-buteno	501,00	498,54	2,4600	0,4910	501,0930	0,0930	0,0186
2-3-Dimetil-2-buteno	524,00	519,57	4,4300	0,8454	543,3396	19,3396	3,6908
3-3-Dimetil-1-buteno	490,00	481,36	8,6400	1,7633	484,2289	5,7711	1,1778
1-Hepteno	537,30	541,82	4,5200	0,8412	538,6669	1,3669	0,2544
1-Octeno	566,70	570,69	3,9900	0,7041	567,8773	1,1773	0,2077
1-Noneno	592,00	595,80	3,8000	0,6419	593,7423	1,7423	0,2943
1-Deceno	615,00	617,89	2,8900	0,4699	616,6571	1,6571	0,2694
1-Undeceno	637,00	637,76	0,7600	0,1193	637,2466	0,2466	0,0387
1-Dodeceno	657,00	655,89	1,1100	0,1689	655,9473	1,0527	0,1602
1-Tetradeceno	689,00	688,22	0,7800	0,1132	688,9903	0,0097	0,0014
1-Pentadeceno	704,00	702,62	1,3800	0,1960	703,6639	0,3361	0,0477
1-Octadeceno	739,00	739,78	0,7800	0,1056	743,3800	4,3800	0,5927

Tabela 5.4.16 - Resultados obtidos para as pressões críticas dos alcenos através dos métodos CSGC e Joback

	PC (bar)	CSGC			Joback		
		PC (bar)	DA (bar)	DR (%)	PC (bar)	DA (bar)	DR (%)
Eteno	50,40	50,35	0,0500	0,0992	52,6625	2,2625	4,4891
Propeno	46,00	46,73	0,7300	1,5870	46,6571	0,6571	1,4285
1-Buteno	40,20	39,66	0,5400	1,3433	41,0914	0,8914	2,2174
2-Buteno-cis	42,00	39,57	2,4300	5,7857	41,6233	0,3767	0,8969
2-Buteno-trans	39,90	40,02	0,1200	0,3007	41,6233	1,7233	4,3190
1-Penteno	35,30	35,02	0,2800	0,7932	36,4653	1,1653	3,3011
2-Penteno-cis	36,50	35,44	1,0600	2,9041	36,9097	0,4097	1,1225
2-Penteno-trans	36,60	35,51	1,0900	2,9781	36,9097	0,3097	0,8462
2-Metil-1-butenos	34,50	34,56	0,0600	0,1739	36,6865	2,1865	6,3377
2-Metil-2-butenos	34,50	34,97	0,4700	1,3623	37,1350	2,6350	7,6377
3-Metil-1-butenos	35,10	36,50	1,4000	3,9886	36,8202	1,7202	4,9009
2-Hexeno-cis	32,80	32,18	0,6200	1,8902	32,9537	0,1537	0,4686
2-Hexeno-trans	32,70	32,28	0,4200	1,2844	32,9537	0,2537	0,7758
3-Hexeno-cis	32,80	32,43	0,3700	1,1280	32,9537	0,1537	0,4686
3-Hexeno-trans	32,50	32,35	0,1500	0,4615	32,9537	0,4537	1,3960
2-Metil-2-penteno	32,80	32,08	0,7200	2,1951	33,1437	0,3437	1,0479
3-Metil-2-penteno-cis	32,80	32,04	0,7600	2,3171	33,1437	0,3437	1,0479
3-Metil-2-penteno-trans	32,90	31,75	1,1500	3,4954	33,1437	0,2437	0,7407
4-Metil-2-penteno-cis	30,40	33,68	3,2800	10,7895	33,2584	2,8584	9,4026
4-Metil-2-penteno-trans	30,40	33,45	3,0500	10,0329	33,2584	2,8584	9,4026
2-3-Dimetil-1-butenos	32,40	32,33	0,0700	0,2160	33,0675	0,6675	2,0602
2-3-Dimetil-2-butenos	33,60	31,19	2,4100	7,1726	32,2098	1,3902	4,1375
3-3-Dimetil-1-butenos	32,50	34,22	1,7200	5,2923	33,2968	0,7968	2,4517
1-Hepteno	28,30	28,75	0,4500	1,5901	29,2817	0,9817	3,4689
1-Octeno	26,20	26,29	0,0900	0,3435	26,4611	0,2611	0,9966
1-Noneno	23,40	24,04	0,6400	2,7350	24,0292	0,6292	2,6889
1-Deceno	22,00	21,99	0,0100	0,0455	21,9178	0,0822	0,3736
1-Undeceno	19,90	20,13	0,2300	1,1558	20,0730	0,1730	0,8693
1-Dodeceno	18,50	18,45	0,0500	0,2703	18,4516	0,0484	0,2616
1-Tetradeceno	15,60	15,56	0,0400	0,2564	15,7470	0,1470	0,9423
1-Pentadeceno	14,50	14,34	0,1600	1,1034	14,6125	0,1125	0,7759
1-Octadeceno	11,30	11,36	0,0600	0,5310	11,8579	0,5579	4,9372

5.4.4 - Resultados Obtidos para os Aldeídos-Cetonas

Para a família dos aldeídos e cetonas, foram utilizadas 14 substâncias na regressão polinomial. Os valores ótimos dos coeficientes dos polinômios foram definidos como sendo aqueles para os quais o coeficiente de correlação fosse maior ou igual a 99%.

Os valores ótimos dos coeficientes A_i obtidos da regressão para a pressão crítica e temperatura crítica são fornecidos na Tabela 5.4.17. As expressões calculadas para X_i e Y_i foram:

$$\begin{cases} X_i = (P_C^* S_p S_T^{0,25})^i \\ Y_i = (0,01 T_C^* S_T^{-0,5})^i \end{cases} \quad i = 0, \dots, 5 \quad (5.10)$$

Tabela 5.4.17 – Coeficientes das Equações propostas para os aldeídos e cetonas obtidos por Regressão Polinomial

Coeficientes	Temperatura Crítica	Pressão Crítica
A_0	555,877414083093300	8200341,9637935800000000
A_1	-475,026196234878500	-7437337,0280325310000000
A_2	163,292114570376900	2697470,5448955410000000
A_3	-27,930294428082960	-489056,8751754288000000
A_4	2,378458871580728	44322,613812539610000
A_5	-8,069140477721706x10 ⁻²	-1606,366731896126000

A Tabela 5.4.18 mostra os desvios relativo e absoluto médios para os aldeídos e cetonas. Observa-se que os valores dos desvios para a metodologia proposta foram menores que os fornecidos pelo método de Joback, tanto para a temperatura crítica quanto para a pressão crítica, ou seja, a metodologia proposta leva uma pequena vantagem nos ajustes das propriedades críticas.

Tabela 5.4.18 - Desvios médios das temperaturas e pressões críticas obtidos através do modelo CSGC e Joback para aldeídos e cetonas

	Temperatura Crítica (kelvin)	
	CSGC	Joback
Desvio relativo médio Percentual	0,6419	0,9461
Desvio absoluto médio (K)	3,4629	5,1285
	Pressão Crítica (bar)	
	CSGC	Joback
Desvio relativo médio Percentual	3,4279	4,2861
Desvio absoluto médio (bar)	1,5043	1,8584

As Tabelas 5.4.19 e 5.4.20 mostram os valores das temperaturas críticas e das pressões críticas do banco do programa UTIL e preditos pelos métodos CSGC híbrido e Joback. Pode ser observada a maior eficiência numérica na predição do método CSGC híbrido quando comparado ao de Joback, tanto para a temperatura crítica como para a pressão crítica.

Tabela 5.4.19 – Resultados obtidos para as temperaturas críticas dos aldeídos e cetonas através dos métodos CSGC e Joback

	TC (K)	CSGC			Joback		
		TC (K)	DA (K)	DR (%)	TC (K)	DA (K)	DR (%)
Acetaldeído	461,00	461,26	0,2600	0,0564	465,5759	4,5759	0,9926
Propionaldeído	509,10	503,31	5,7900	1,1373	495,8358	13,2642	2,6054
Butiraldeído	545,40	538,56	6,8400	1,2541	525,2093	20,1907	3,7020
Isobutiraldeído	513,00	520,32	7,3200	1,4269	513,0889	0,0889	0,0173
Valeraldeído	554,00	564,94	10,9400	1,9747	555,3260	1,3260	0,2393
Acetona	508,10	510,81	2,7100	0,5334	511,5769	3,4769	0,6843
Metil-Etil-cetona	536,80	539,35	2,5500	0,4750	535,3028	1,4972	0,2789
Metil-propil-cetona	561,10	559,84	1,2599	0,2245	557,3504	3,7496	0,6683
Metil-isopropil-cetona	553,40	549,32	4,0800	0,7373	550,1788	3,2213	0,5821
Etil-propil-cetona	582,80	580,57	2,2300	0,3826	576,8777	5,9223	1,0162
Metil-butil-cetona	587,00	586,08	0,9200	0,1567	582,8414	4,1586	0,7085
Metil-isobutil-cetona	571,00	569,22	1,7800	0,3117	571,1014	0,1014	0,0178
Metil-amil-cetona	611,50	611,82	0,3200	0,0523	605,3689	6,1311	1,0026
Dietil-cetona	561,00	559,52	1,4800	0,2638	556,9050	4,0950	0,7299

Tabela 5.4.20– Resultados obtidos para as pressões críticas dos aldeídos e cetonas através dos métodos CSGC e Joback

	PC (bar)	CSGC			Joback		
		PC (bar)	DA (bar)	DR (%)	PC (bar)	DA (bar)	DR (%)
Acetaldeído	55,70	55,77	0,0700	0,1257	56,0257	0,3257	0,5847
Propionaldeído	46,60	45,69	0,9100	1,9528	48,7656	2,1656	4,6472
Butiraldeído	53,80	45,83	7,9700	14,8141	42,8305	10,9695	20,3894
Isobutiraldeído	41,50	47,00	5,5000	13,2530	43,2825	1,7825	4,2952
Valeraldeído	35,40	37,38	1,9800	5,5932	37,9165	2,5165	7,1088
Acetona	47,00	47,06	0,0600	0,1277	48,0250	1,0250	2,1809
Metil-Etil-cetona	42,10	43,85	1,7500	4,1568	42,2204	0,1204	0,2860
Metil-propil-cetona	36,90	36,54	0,3600	0,9756	37,4080	0,5080	1,3767
Metil-isopropil-cetona	38,50	38,00	0,5000	1,2987	37,7768	0,7232	1,8784
Etil-propil-cetona	33,20	32,94	0,2600	0,7831	33,3738	0,1738	0,5235
Metil-butil-cetona	33,20	32,82	0,3800	1,1446	33,3738	0,1738	0,5235
Metil-isobutil-cetona	32,70	33,26	0,5600	1,7125	33,6844	0,9844	3,0104
Metil-amil-cetona	34,40	34,47	0,0700	0,2035	29,9587	4,4413	12,9108
Dietil-cetona	37,30	36,61	0,6900	1,8499	37,4080	0,1080	0,2895

Os resultados fornecidos, para cada família, através da expressão polinomial cujos coeficientes são obtidos por regressão apresentam bons resultados quando comparados aos valores experimentais fornecidos pelo banco de dados do programa UTIL, tanto para a pressão crítica como para a temperatura crítica algoritmo proposto. Com relação ao método de Joback, os valores para os alcanos e os alcenos foram análogos. Mas, a expressão polinomial apresentou melhores ajustes para as outras famílias analisadas.

5.5 - Procedimento Híbrido para a Predição da Entalpia de Vaporização através da do Método de Contribuição de Grupos

A entalpia de vaporização é determinada através da equação de Clausius-Clapeyron:

$$\Delta H_v = -R\Delta Z_v \frac{d \ln P_v}{d(1/T)} \quad (5.11)$$

onde R é a constante dos gases. ΔZ_v é a diferença entre os fatores de compressibilidade do vapor e do líquido, ou seja, $\Delta Z_v = Z_v - Z_l$. O termo $\frac{d \ln P_v}{d(1/T)}$ é avaliado através da derivada da Equação (5.1) com relação à temperatura. Assim,

$$\frac{d \ln P}{dT_r^*} = \frac{B}{T_r^{*2}} + \frac{C}{T_r^*} + 6DT_r^{*5} \quad (5.12)$$

onde T_r^* é a temperatura pseudo-reduzida. Mas, $T_r^* = \frac{T}{T_c}$ e $dT_r^* = \frac{dT}{T_c}$. Substituindo-se na Equação (5.12), obtém-se:

$$T_c \frac{d \ln P}{dT} = \frac{B}{T_r^{*2}} + \frac{C}{T_r^*} + 6DT_r^{*5} \quad (5.13)$$

Multiplicando-se ambos os membros por T^2 , encontra-se que:

$$T^2 \frac{d \ln P}{dT} = \frac{T^2}{T_c} \left(\frac{B}{T_r^{*2}} + \frac{C}{T_r^*} + 6DT_r^{*5} \right) \quad (5.14)$$

notando-se que $d(1/T) = -\frac{dT}{T^2}$, então:

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -T \left(\frac{B}{T_r^*} + C + 6DT_r^{*6} \right) \quad (5.15)$$

Substituindo-se a Equação (5.15) na Equação (5.11), obtém-se a expressão final para a avaliação da entalpia usando-se o método de contribuição de grupos:

$$\Delta H_v = RT \Delta Z_v \left(\frac{B}{T_r^*} + C + 6DT_r^{*6} \right) \quad (5.16)$$

As dependências funcionais da Equação (5.16) são a temperatura normal de ebulição e a temperatura do sistema.

As estimativas das propriedades volumétricas do gás e do líquido são realizadas através de duas equações:

1. PENG-ROBINSON (1976) - PR: as compressibilidades do vapor e do líquido são determinadas usando a matemática intervalar;
2. virial – V1:
 - compressibilidade do vapor usando a expressão proposta por TSONOPOULOS (1974) para a estimativa do segundo coeficiente do virial.
 - compressibilidade do líquido através da equação de Rackett modificada (REID *et al.*, 1986).

A entalpia de vaporização pode ser predita usando-se os seguintes passos:

- ✓ Especificar as temperaturas normal de ebulição e do sistema;
- ✓ Calcular a pressão de vapor, a derivada da pressão de vapor com relação à temperatura e as propriedades críticas através do método CSGC;
- ✓ calcular o fator acêntrico através da equação de LEE-KESLER (1975);

$$w = \frac{\ln P_{br} - 5,92714 + 6,09648\theta^{-1} + 1,28862\ln\theta - 0,169347\theta^6}{15,2518 - 15,6876\theta^{-1} - 13,4721\ln\theta + 0,43577\theta^6}$$

onde $\theta = T_b/T_C$ e $\ln P_{br} = \ln(P_b/P_C)$, para as pressões normal e crítica em atmosfera. A expressão torna-se: $\ln P_{br} = -\ln P_C$, visto que $P = 1$ atm.

- ✓ Calcular as propriedades volumétricas do vapor e do líquido usando um dos procedimentos denominados de PR e VI ;
- ✓ Calcular a entalpia de vaporização.

Para o procedimento denominado de PR, as raízes da equação cúbica de estado de Peng-Robinson são obtidas através da matemática intervalar (ver Capítulo 3). As especificações adicionais são:

- ✓ tolerância para a função: $1,0 \times 10^{-12}$;
- ✓ intervalo inicial que contém as raízes: $z = [0, 1, 1]$;

Para o procedimento denominado de V1, o fator de compressibilidade do vapor é calculado usando-se a seguinte expressão:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (5.17)$$

A correlação de TSONOPOULOS (1974) para a determinação do segundo coeficiente do virial é descrita no Apêndice II.

O fator de compressibilidade da fase líquida é avaliado através da Equação de Rackett modificada (REID *et al.*, 1988).

$$V = \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (5.18)$$

onde Z_{RA} é uma constante característica para cada substância. Esta constante é avaliada nesse trabalho pela seguinte expressão:

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775w \quad (5.19)$$

onde w é o fator acêntrico, o qual é calculado utilizando as propriedades críticas obtidas pelo procedimento híbrido desenvolvido neste trabalho.

As entalpias de vaporização foram calculadas para as seguintes substâncias: etanol, 2-butanol, 1-pentanol, acetona e propanal. A eficiência numérica dos valores preditos foi realizada através da comparação dos mesmos com uma série de conjuntos experimentais disponíveis na literatura.

Os símbolos usados nas tabelas são: P_v^{exp} e P_v^{CSGC} são, respectivamente, as pressões de vapor experimental e predita pelo método CSGC. ΔH_v^{exp} é a entalpia de vaporização experimental. ΔH_v^{PR} e ΔH_v^{V1} são as entalpias de vaporização calculadas através do método CSGC híbrido usando, respectivamente, os procedimentos denominados de PR e V1. As temperaturas normais de ebulição foram obtidas do banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.*, 1999). As propriedades críticas foram preditas por meio da metodologia utilizada nesse trabalho (ver Tópico 5.3).

Nas tabelas, a pressão de vapor é mostrada em bar e a entalpia de vaporização em kJ/mol. Os erros absolutos são definidos por:

- $E-1 = |P_v^{\text{exp}} - P_v^{\text{CSGC}}|$
- $E-2 = |\Delta H_v^{\text{exp}} - \Delta H_v^{\text{PR}}|$
- $E-3 = |\Delta H_v^{\text{exp}} - \Delta H_v^{\text{V1}}|$

Os resultados obtidos foram analisados, para todas as substâncias, em termos das seguintes quantidades:

- Desvio absoluto médio (kJ/mol): $dam = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\Delta H_i^{\text{exp}} - \Delta H_i^{\text{calc}}|$;
- Desvio quadrático médio (kJ/mol): $dqm = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta H_i^{\text{exp}} - \Delta H_i^{\text{Calc}})^2}{N}}$

onde ΔH_i^{exp} é a entalpia de vaporização para cada ponto experimental i . ΔH_i^{Calc} é a entalpia de vaporização calculada através da metodologia proposta. N é o número de pontos experimentais.

Os parâmetros, para todas as substâncias, necessários para avaliação do segundo coeficiente do virial através da correlação de TSONOPOULOS (1974) são fornecidos no Apêndice II.

5.5.1 - Resultados para a Acetona

Os dados necessários para os cálculos são:

- ✓ Temperatura normal de ebulição: 329,20K;
- ✓ Temperatura: Os cálculos foram efetuados para cada ponto reportado;
- ✓ Conjunto experimental de PENNINGTON & KOBE (1956).

A Tabela 5.5.1 mostra a comparação entre os valores das propriedades calculadas através do algoritmo proposto e as fornecidas pelo banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.*, 1999). Observa-se que os valores calculados através do algoritmo proposto apresentam boas concordâncias com os fornecidos pelo banco de dados. Portanto, o método CSGC híbrido apresenta eficiência na predição das propriedades críticas: temperatura e pressão. O fator acêntrico calculado por meio da equação de LEE-KESLER (1975), utilizando as propriedades críticas determinadas através do procedimento híbrido, também apresenta boa concordância quando comparado com o valor fornecido no banco de dados.

Tabela 5.5.1 – Comparação entre as propriedades calculadas através do algoritmo proposto e fornecidas pelo banco de dados para a acetona

	Banco de Dados do UTIL	CSGC
Pressão crítica (bar)	47,0000	47,0621
Temperatura crítica (K)	508,1000	510,8074
Fator acêntrico	0,30400	0,2959

Os valores obtidos para as pressões de vapor e entalpias de vaporização são mostradas na Tabela 5.5.2. Analisando-se os resultados mostrados nas Tabelas 5.5.2 e 5.5.3, observa-se que a metodologia híbrida prediz, eficientemente, a entalpia de vaporização da acetona quando os mesmos são comparados com os dados experimentais de PENNINGTON & KOBE (1956). O procedimento denominado de PR apresentou melhores resultados que o denominado de V1.

Tabela 5.5.2 – Comparação entre os valores fornecidos através do método CSGC híbridos para propriedades críticas preditas nesse trabalho para a acetona

$T(K)$	P_v^{Exp}	P_v^{CSGC}	E - 1	ΔH_v^{Exp}	ΔH_v^{PR}	ΔH_v^{V1}	E - 2	E - 3
300,42	0,33775	0,352083	0,014333	30,865090	30,375902	29,942490	0,489188	0,922600
317,90	0,67550	0,687987	0,012487	29,847697	29,307358	28,760127	0,540339	1,087570
329,28	1,01325	1,015913	0,002663	29,106634	28,592685	27,983036	0,513948	1,123598
337,94	1,35100	1,337887	0,013113	28,595844	28,040448	27,392846	0,555396	1,202998
345,03	1,68875	1,655456	0,033294	28,122736	27,584072	26,912974	0,538663	1,209761

Tabela 5.5.3 – Comparação entre os desvios fornecidos através dos procedimentos PR e V1 para a acetona

PR1		V1	
dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)	dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)
0,527507	0,528022	1,109305	1,114199

5.5.2 - Resultados para o Propanal

Os dados necessários para os cálculos são:

- ✓ Temperatura normal de ebulição: 321,00 K;
- ✓ Temperatura: Os cálculos foram efetuados para cada ponto reportado;
- ✓ Conjunto experimental de AMBROSE & SPRAKE (1974).

A Tabela 5.5.4 mostra a comparação entre os valores das propriedades calculadas através do algoritmo proposto e as fornecidas pelo banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.*, 1999). Observa-se que os valores calculados através do algoritmo proposto apresentam boas concordâncias com os fornecidos pelo banco de dados. Portanto, o método CSGC híbrido apresenta eficiência na predição das propriedades críticas: temperatura e pressão. O fator acêntrico calculado por meio da equação de LEE-KESLER (1975), utilizando as propriedades críticas determinadas através do procedimento híbrido, também apresenta boa concordância quando comparado com o valor fornecido no banco de dados.

Tabela 5.5.4 – Comparação entre as propriedades calculadas através do algoritmo proposto e fornecidas pelo banco de dados para a propanal

	Banco de Dados do UTIL	CSGC
Pressão crítica (bar)	46,60	45,69
Temperatura crítica (K)	509,10	503,31
Fator acêntrico		0,2496

Os valores obtidos para as pressões de vapor e entalpias de vaporização são mostradas na Tabela 5.5.5. Analisando-se os resultados mostrados nas Tabelas 5.5.5 e 5.5.6, observa-se que a metodologia híbrida prediz com muita eficiência a entalpia de vaporização do propanal quando comparados com os valores experimentais de AMBROSE & SPRAKE (1974). O procedimento denominado de PR apresentou, novamente, melhores resultados que o denominado de V1.

Tabela 5.5.5 – Comparação entre os valores fornecidos através do método CSGC híbridos para propriedades críticas previstas nesse trabalho para o propanal

T (K)	P_v^{Exp}	P_v^{CSGC}	E - 1	ΔH_v^{Exp}	ΔH_v^{PR}	ΔH_v^{V1}	E - 2	E - 3
286,25	0,253	0,259884	0,006884	30,275	30,320380	29,964485	0,045380	0,310515
298,15	0,423	0,432686	0,009686	29,628	29,595860	29,160362	0,032140	0,467638
302,69	0,510	0,518862	0,008862	29,374	29,313302	28,848405	0,060698	0,525595
321,21	1,017	1,020508	0,003508	28,297	28,125352	27,554992	0,171648	0,742008

Tabela 5.5.6 – Comparação entre os desvios fornecidos através dos procedimentos PR e V1 para a propanal

PR1		V1	
dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)	dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)
0,077466	0,095183	0,511439	0,534305

5.5.3 - Resultados para o 2-Butanol

Os dados necessários para os cálculos são:

- ✓ Temperatura normal de ebulição: 372,70K;
- ✓ Temperatura: Os cálculos foram efetuados para cada ponto reportado;
- ✓ Conjunto experimental de BERMAN & McKETTA (1962);

A Tabela 5.5.7 mostra a comparação entre os valores das propriedades calculadas através do algoritmo proposto e as fornecidas pelo banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.*, 1999). Observa-se que os valores calculados através do algoritmo proposto apresentam boa concordância com os fornecidos pelo banco de dados. Portanto, o método CSGC híbrido apresenta eficiência na predição das propriedades críticas: temperatura e pressão. O fator acêntrico calculado por meio da equação de LEE-KESLER (1975), utilizando as propriedades críticas determinadas através do procedimento híbrido, também apresenta boa concordância quando comparado com o valor fornecido no banco de dados.

Tabela 5.5.7 – Comparação entre as propriedades calculadas através do algoritmo proposto e fornecidas pelo banco de dados para o 2-Butanol

	Banco de Dados do UTIL	CSGC
Pressão crítica (bar)	41,8000	41,4839
Temperatura crítica (K)	536,1000	533,6226
Fator acêntrico	0,577000	0,6188

Os valores obtidos para as pressões de vapor e entalpias de vaporização são mostradas na Tabela 5.5.8. Analisando-se os resultados mostrados nas Tabelas 5.5.8 e 5.5.9, observa-se que a metodologia híbrida prediz com muita eficiência a entalpia de vaporização do 2-butanol quando comparados com os valores experimentais de BERMAN & McKETTA (1962). O procedimento denominado de PR apresentou, novamente, melhores resultados que o denominado de V1.

Tabela 5.5.8 – Comparação entre os valores fornecidos através do método CSGC híbridos para propriedades críticas previstas nesse trabalho para o 2-Butanol

T (K)	P_v^{Exp}	P_v^{CSGC}	E - 1	ΔH_v^{Exp}	ΔH_v^{PR}	ΔH_v^{V1}	E - 2	E - 3
339,91	0,253313	0,263877	0,010565	45,317923	44,310477	44,096185	1,007446	1,221738
355,20	0,506625	0,516209	0,009584	43,333380	42,412143	42,129451	0,921237	1,203929
365,10	0,759938	0,764586	0,004648	41,926615	41,127781	40,807265	0,798834	1,119350
372,49	1,013250	1,005618	0,007632	40,833860	40,138790	39,796826	0,695070	1,037034

Tabela 5.5.9 – Comparação entre os desvios fornecidos através dos procedimentos PR e V1 para a 2-butanol

PR1		V1	
dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)	dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)
0,855646	0,863840	1,145513	1,147875

5.5.4 - Resultados para a Etanol

Os dados necessários para os cálculos são:

- ✓ Temperatura normal de ebulição: 351,40 K;
- ✓ Temperatura: Os cálculos foram efetuados para cada ponto reportado;
- ✓ Conjunto experimental de COUNSELL *et al.*, (1970).

A Tabela 5.5.10 mostra a comparação entre os valores das propriedades calculadas através do algoritmo proposto e as fornecidas pelo banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.*, 1999). Observa-se que os valores calculados através do algoritmo proposto apresentam boas concordâncias com os fornecidos pelo banco de dados. Portanto, o método CSGC híbrido apresenta grande eficiência na predição das propriedades críticas do etanol: temperatura e pressão. O fator acêntrico calculado por meio da equação de LEE-KESLER (1975), utilizando as propriedades críticas determinadas através do procedimento híbrido, também apresenta boa concordância quando comparado com o valor fornecido no banco de dados.

Tabela 5.5.10 – Comparação entre as propriedades calculadas através do algoritmo proposto e fornecidas pelo banco de dados para o etanol

	Banco de Dados do UTIL	CSGC
Pressão crítica (bar)	61,4000	60,7361
Temperatura crítica (K)	513,9000	513,7057
Fator acêntrico	0,644000	0,65837

Os valores obtidos para as pressões de vapor e entalpias de vaporização são mostradas na Tabela 5.5.11. Analisando-se os resultados mostrados nas Tabelas 5.5.11 e 5.5.12, observa-se que a metodologia híbrida prediz com muita eficiência a entalpia de

vaporização do etanol, para a faixa de temperatura considerada, quando comparados com os valores experimentais de COUNSELL *et al.*, (1970). O procedimento denominado de V1 apresentou melhores resultados que o denominado de PR1.

Tabela 5.5.11 – Comparação entre os valores fornecidos através do método CSGC híbridos para propriedades críticas preditas nesse trabalho o etanol

T (K)	P_v^{Exp}	P_v^{CSGC}	E - 1	ΔH_v^{Exp}	ΔH_v^{PR}	ΔH_v^{V1}	E - 2	E - 3
320,03	0,253310	0,254696	0,001386	41,031	41,389095	41,201567	0,358095	0,170567
334,87	0,500000	0,507948	0,007948	39,994	40,577210	40,316716	0,583210	0,322716
351,44	1,013250	1,014853	0,001603	38,698	39,552423	39,209479	0,854423	0,511479

Tabela 5.5.12 – Comparação entre os desvios fornecidos através dos procedimentos PR e V1 para o etanol

PR1		V1	
dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)	dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)
0,598576	0,632035	0,334921	0,362790

5.5.5 - Resultados para a 1-Pentanol

Os dados necessários para os cálculos são:

- ✓ Temperatura normal de ebulição: 411,10 K;
- ✓ Temperatura: Os cálculos foram efetuados para cada ponto reportado;
- ✓ Conjunto experimental de COUNSELL *et al.* (1970);

A Tabela 5.5.13 mostra a comparação entre os valores das propriedades calculadas através do algoritmo proposto e as fornecidas pelo banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.*, 1999). Observa-se que os valores calculados através do algoritmo proposto apresentam boas concordâncias com os fornecidos pelo banco de dados. Portanto, o método CSGC híbrido apresenta eficiência na predição das propriedades críticas: temperatura e pressão. O fator acêntrico calculado por meio da equação de LEE-KESLER (1975), utilizando as propriedades críticas determinadas através do procedimento híbrido, também apresenta boa concordância quando comparado com o valor fornecido no banco de dados.

Tabela 5.5.13 – Comparação entre as propriedades calculadas através do algoritmo proposto e fornecidas pelo banco de dados para o 1-pentanol

	Banco de Dados do UTIL	CSGC
Pressão crítica (bar)	39,1000	41,0863
Temperatura crítica (K)	588,2000	589,6350
Fator acêntrico	0,579000	0,604715

Os valores obtidos para as pressões de vapor e entalpias de vaporização são mostradas na Tabela 5.5.14. Analisando-se os resultados mostrados nas Tabelas 5.5.14 e 5.5.15, observa-se que a metodologia híbrida prediz com muita eficiência a entalpia de vaporização do etanol, para a faixa de temperatura considerada, quando comparados com os valores experimentais de COUNSELL *et al.* (1970). O procedimento denominado de V1 apresentou melhores resultados que o denominado de PR1.

Tabela 5.5.14 – Comparação entre os valores fornecidos através do método CSGC híbridos para propriedades críticas preditas nesse trabalho para o 1-pentanol

T (K)	P_v^{Exp}	P_v^{CSGC}	E - 1	ΔH_v^{Exp}	ΔH_v^{PR}	ΔH_v^{V1}	E - 2	E - 3
362,29	0,146660	0,146038	0,000622	50,671	51,055211	50,886581	0,384211	0,215581
374,43	0,253310	0,252372	0,000938	49,162	49,666597	49,445181	0,504597	0,283181
391,58	0,500000	0,505681	0,005681	46,966	47,607841	47,310621	0,641841	0,344621
411,15	1,013250	1,014936	0,001686	44,367	45,090974	44,726755	0,723974	0,359755

Tabela 5.5.15 – Comparação entre os desvios fornecidos através dos procedimentos PR e V1 para o 1-pentanol

PR1		V1	
dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)	dam (kJ/mol)	dqm (kJ/mol)
0,563655	0,578432	0,300784	0,306126

5.6 - Conclusões

Os resultados obtidos pela expressão polinomial proposta para as predições da temperatura e pressão críticas apresentam boas concordâncias para as substâncias

analisadas. Com relação ao fator acêntrico, que são influenciados diretamente pela propriedades críticas, também, há boas concordâncias.

As entalpias de vaporização preditas através do procedimento híbrido apresentou boa concordância quando comparadas aos dados experimentais para todas as substâncias analisadas.

As predições das propriedades críticas e da entalpia de vaporização para substâncias cujas famílias não foram otimizadas nesse trabalho podem ser realizadas usando o seguinte procedimento: determinar as propriedades críticas através do método de contribuição de grupos funcionais de Joback e, em seguida, aplicar a metodologia híbrida proposta para a determinação entalpia de vaporização.

O algoritmo de Newton intervalar apresentou excelente desempenho nas determinações das raízes da equação polinomial, fornecendo diretamente as três raízes de forma eficiente e rápida.

CAPÍTULO 6 - DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO MONTE CARLO ADAPTATIVO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE AZEOTROPIA HOMOGÊNEOS DE MISTURAS MULTICOMPONENTES

6.1 - Introdução

O conhecimento da composição e da temperatura ou da pressão dos pontos azeotrópicos binários e multicomponentes de uma mistura é de fundamental importância para o projeto de colunas de destilação, visto que estes pontos fornecem restrições adicionais quanto ao grau de separação que pode ser obtido por meio dessa operação unitária ou mesmo, em outros casos, viabilizam a separação (destilação azeotrópica). Assim, o desenvolvimento de um algoritmo computacional que forneça com confiabilidade todos esses pontos é de grande utilidade no projeto ótimo desse processo de separação.

Este trabalho analisa a viabilidade da utilização do método Monte Carlo na predição dos pontos azeotrópicos de uma mistura multicomponente. A idéia básica é combinar dois algoritmos de procura: não adaptativa e adaptativa. O algoritmo resultante deve possuir as seguintes características: a) fácil implementação computacional; b) tempo de CPU de mesma ordem de grandeza quando comparado com os principais métodos fornecidos na literatura mundial; c) eficiência numérica na determinação dos pontos de azeotropia homogênea.

Neste capítulo são apresentados os seguintes tópicos:

- breve revisão dos fundamentos termodinâmicos de sistemas azeotrópicos;
- uma breve revisão das metodologias empregadas na determinação dos pontos de azeotropia para misturas binárias e multicomponentes.

- apresentação do algoritmo Monte Carlo híbrido proposto para a determinação de pontos de azeotropia em misturas binárias e multicomponentes;
- utilizar o algoritmo proposto na determinação dos pontos de azeotropia dos sistemas estudados por FROUDAS *et al.* (1999).
- discutir e comparar os resultados obtidos através do algoritmo proposto com os fornecidos por FLOUDAS *et al.* (1999)
- conclusão.

6.2 - Fundamentos Termodinâmicos de Sistemas Azeotrópicos Homogêneos

Um azeótropo é uma mistura líquida em equilíbrio com a fase vapor de igual composição, ou seja, a mistura líquida e vapor apresenta comportamento de uma substância pura, vaporizando-se e condensando-se com composição, temperatura e pressão constantes.

A base termodinâmica para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor em sistemas a pressões próximas à atmosférica é fornecida por:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (6.1)$$

onde a dependência funcional das grandezas são $\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1})$ e $P_i^{sat} = P_i^{sat}(T)$.

Uma característica importante do estado azeotrópico é a ocorrência de um ponto de mínimo ou de um máximo nas curvas de pressão versus fração molar e de temperatura versus fração molar na composição azeotrópica. O máximo e mínimo satisfazem as seguintes equações:

$$\begin{cases} (\partial P/x_i)_{T, az} = (\partial P/y_i)_{T, az} = 0 \\ x_i = y_i \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (6.2)$$

ou

$$\begin{cases} (\partial T/x_i)_{P, az} = (\partial T/y_i)_{P, az} = 0 \\ x_i = y_i \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (6.3)$$

onde N é o número de componentes.

A existência de azeotropia para um determinado sistema binário pode ser verificada pela definição de uma grandeza chamada volatilidade relativa.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (6.4)$$

Esta grandeza torna-se unitária no ponto azeotrópico. Em situação de pressões próximas à atmosférica, a equação acima pode ser escrita como:

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} \quad (6.5)$$

No equilíbrio líquido-vapor normal, a volatilidade relativa pode ser maior ou menor que a unidade em toda a faixa de composição. Os seus valores extremos ocorrem nos limites de composição. Nestes limites, tem-se que:

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \quad (6.6)$$

e

$$(\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} \quad (6.7)$$

Para desvios positivos em relação à lei de Raoult, $\gamma_i > 1$ e assim, $(\alpha_{12})_{x_1=0} \geq 1$. Logo, existirá azeótropo sempre que $(\alpha_{12})_{x_1=1} \leq 1$, pois a volatilidade relativa é uma função contínua da composição x_1 e deverá passar pela unidade para alguma composição $0 < x_1 < 1$. Assim, para existir azeótropo, as seguintes desigualdades devem ser satisfeitas:

$$\begin{cases} \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \geq 1 \\ \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} \leq 1 \end{cases} \quad (6.8)$$

Para desvios negativos em relação à lei de Raoult, $\gamma_i < 1$ e, assim, $(\alpha_{12})_{x_1=1} \geq 1$. Logo, existirá azeótropo sempre que $(\alpha_{12})_{x_1=0} \leq 1$, pois a volatilidade relativa é uma função contínua da composição x_2 e deverá passar pela unidade para alguma composição $0 < x_2 < 1$. Assim, para existir azeótropo, as seguintes desigualdades devem ser satisfeitas:

$$\begin{cases} \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \leq 1 \\ \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} \geq 1 \end{cases} \quad (6.9)$$

As desigualdades acima mostram que a existência de azeotropia depende, essencialmente, de dois fatores: grau de não idealidade da mistura e das diferenças entre os pontos de ebulição dos componentes. O grau de não idealidade da mistura é fornecido pelos coeficientes de atividade dos componentes à diluição infinita, visto que estes coeficientes representam a não idealidade máxima de um componente em solução, pois referem-se ao limite de diluição em que se tem uma molécula de um componente rodeada unicamente por moléculas do outro componente (AZEVEDO, 1995). As pressões de vapor fornecem as diferenças entre os pontos de ebulição dos componentes. Segundo PERRY & CHILTON

(1980), azeótropos são raros em sistemas cujos pontos de ebulição dos componentes diferem em mais do que 30 °C.

GMEHLING *et al.* (1994) utilizam expressões alternativas para os desvios positivos e negativos em relação à lei de Raoult. Estas expressões são:

- Desvios Positivos:

$$\ln \gamma_2^\infty > \ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) > -\ln \gamma_1^\infty \quad (6.10)$$

- Desvios Negativos:

$$\ln \gamma_2^\infty < \ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) < -\ln \gamma_1^\infty \quad (6.11)$$

A condição azeotrópica de um sistema binário é uma situação especial visto que ela possui somente um grau de liberdade ($F = 1$), como pode ser visto aplicando-se a regra das fases de Gibbs escrita na forma geral (SMITH & van NESS, 1980 e 1987; SMITH *et al.*, 2000):

$$F = 2 - \pi + N - r - s \quad (6.12)$$

onde F é o grau de liberdade do sistema. π é o número de fases presentes; r é o conjunto completo de reações independentes para as N espécies consideradas presentes no sistema; s são as restrições especiais que podem ser incorporadas ao sistema. Então, para o equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário não reativo, tem-se que:

$$F = 2 - s \quad (6.13)$$

A condição de azeótropo é dada pela seguinte restrição: $x_1 = y_1$. Assim, $s = 1$. Logo, o resultado final é $F = 1$. Portanto, em sistemas azeotrópicos binários, somente uma variável da regra das fases pode ser especificada arbitrariamente.

Os azeótropos podem ser classificados de acordo com:

- *O ponto de ebulição: azeótropo de mínimo* - quando os desvios em relação à lei de Raoult são positivos; *azeótropo de máximo* - quando os desvios em relação à lei de Raoult são negativos.
- *número de fases líquidas: azeótropo homogêneo* – quando o sistema é constituído por apenas uma fase líquida; *azeótropo heterogêneo* – quando o sistema é constituído por duas fases líquidas.

GMEHLING *et al.* (1998) construíram um banco de dados computadorizado com sistemas zeotrópicos e azeotrópicos binários, ternários e quaternários, compilados de 4458 referências. As características dos dados armazenados no Dortmund Data Bank são:

- 34797 dados de sistemas zeotrópicos e azeotrópicos de 4458 referências estão armazenados;
- Aproximadamente, 47% são para sistemas azeotrópicos;
- Os dados compilados para os sistemas binários são, aproximadamente, 18 vezes maiores que os ternários. A relação entre os sistemas ternários e quaternários apresenta, aproximadamente, o mesmo fator, ou seja, os dados compilados para os sistemas ternários são, aproximadamente, 18 vezes maiores que o quaternários.
- Os dados de sistemas quinários não foram armazenados. Segundo os autores, estes dados são questionáveis;
- Existem mais que 3690 dados para sistemas aquosos;
- 90% dos dados azeotrópicos para os sistemas binários são de pressão máxima;
- Mais que 80% dos dados são para sistemas que apresentam azeótropos homogêneos e aproximadamente 7-8% para azeótropos heterogêneos;
- A maioria dos dados azeotrópicos foram obtidos das décadas de 40 e 50.

A Tabela 6.2.1 mostra um resumo das quantidade de dados para cada sistemas, juntamente com o número de compostos analisados.

Tabela 6.2.1 - Características do banco de dados Dortmund Data Bank

	Número de Componentes			
	2	3	4	Σ
Dados zeotrópicos	17684	655	44	18383
Dados azeotrópicos	15122	1212	80	16414
Total	32806	1867	124	34797
Número de Sistemas	17584	1173	89	18846
Nº de Sistemas Aquosos	484	432	30	943
Número de Referências: 4458				

Fonte: GMEHLING *et al.* (1998)

6.3 - Desenvolvimento do algoritmo proposto para a determinação dos pontos de azeotropia de uma mistura multicomponente

Os algoritmos Monte Carlo não adaptativos são caracterizados por levar grande tempo computacional no processo de amostragem e pela simplicidade de implementação computacional. Assim, o objetivo principal é o desenvolvimento de uma metodologia que reduza o tempo de CPU e forneça os pontos azeotrópicos com confiabilidade. O algoritmo proposto pode ser resumido através da combinação de duas etapas:

1. Etapa não adaptativa: Esta etapa é utilizada para a definição dos intervalos de composição. Estes intervalos devem ser aqueles para os quais forneçam um valor mínimo absoluto da função objetivo. Se o valor calculado for menor que a tolerância pré-estabelecida, o processo de procura termina. Caso contrário, procede-se à etapa adaptativa.
2. Etapa adaptativa: Esta etapa, essencialmente, é a procura aleatória das composições em torno do valor mínimo absoluto da função objetivo. Na definição da procura aleatória inicial, utilizam-se os intervalos de composição calculados na etapa não adaptativa. Estes intervalos são atualizados por meio da comparação entre os valores mínimos atual e armazenado da função objetivo.

O ponto de partida no desenvolvimento da metodologia de cálculo é o algoritmo de procura aleatória não adaptativa (Nonadaptive Random Search Algorithm) fornecido por RUBINSTEIN (1992) e descrito no Apêndice I.

A procura aleatória pode ser realizada considerando-se que existe um número real x no intervalo $[a, b]$, para o qual a função objetivo possui um mínimo absoluto. O ponto de partida, para encontrar o número x , é a técnica da transformação inversa. Esta técnica utiliza a função de distribuição cumulativa $F(x)$ como ferramenta de transformação de uma distribuição uniforme em um intervalo $[0, 1]$ em uma outra distribuição interesse. Uma vez que $F(x)$ é definida sobre o intervalo $[0, 1]$, pode-se gerar números pseudo-aleatórios uniformemente distribuídos sobre o mesmo intervalo e atribuir estes valores a $F(x)$. Assim,

$$F(x) = U \quad (6.14)$$

onde U é uma variável aleatória uniforme sobre o intervalo $[0, 1]$. Se a função $F(x)$ é contínua e estritamente crescente e U é gerado sobre $0 < U < 1$, existe uma função inversa $F^{-1}(U)$ para o qual $x = F^{-1}(U)$. Logo, pode-se calcular a variável aleatória X através da função de distribuição cumulativa inversa,

$$X = F^{-1}(U) \quad (6.15)$$

A probabilidade de que $X \leq x$ é a probabilidade que $F^{-1}(U) \leq x$, ou seja, a probabilidade que $U \leq F^{-1}(x)$. Portanto, o problema se reduz a encontrar a inversa da função de distribuição cumulativa. Com esta finalidade, considere a definição da função densidade de probabilidade,

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{se } a \leq x \leq b \\ 0 & \text{para outros valores} \end{cases} \quad (6.16)$$

Por definição, a função de distribuição cumulativa é dada por:

$$\begin{aligned} F(x) &= P(X \leq x) \\ &= \int_a^x f(s) ds \end{aligned} \quad (6.17)$$

Substituindo-se a Equação (6.16) na Equação (6.17) e, em seguida, integrando-se, encontra-se que:

$$F(x) = \frac{x-a}{b-a} \quad (6.18)$$

mas, $F(x) = U$. Logo,

$$x = a + (b-a)U \quad (6.19)$$

Comparando as Equações (6.15) e (6.19), encontra-se que:

$$F^{-1}(U) = a + (b-a)U \quad (6.20)$$

A procura aleatória de um valor ótimo x no qual a função objetivo possui um mínimo absoluto no intervalo $[a, b]$ é fornecido pela Equação (6.19). Assim, o procedimento resumido pode ser escrito como:

- gerar U de uma distribuição uniforme sobre o intervalo 0 e 1;
- calcular x através da Equação (6.19);
- calcular a função $f(x)$;
- checar a seguinte condição: $f(x) < f_{min}$. Se a resposta for verdadeira trocar o valor de f_{min} por $f(x)$.
- repetir o processo até um número de ciclos pré-estabelecido.

A função objetivo é obtida a partir da condição termodinâmica para existência de azeótropo homogêneo em uma mistura multicomponente,

$$x_i = y_i \quad \forall i \in N \quad (6.21)$$

onde x_i e y_i são, respectivamente, as frações molares do componente i nas fases líquida e vapor. Assim, a obtenção da função objetivo é direta,

$$F = \sum_{i=1}^N |x_i - y_i| \quad (6.22)$$

A partir das definições anteriores e do algoritmo de RUBINSTEIN (1992), pode-se desenvolver o algoritmo para a determinação dos pontos azeotrópicos de uma mistura multicomponente. As etapas do algoritmo proposto podem ser descritas como sendo:

1. Definições Iniciais:

- ✓ Estimativa inicial da temperatura: Para a Equação de Antoine, pode-se utilizar a seguinte expressão:

$$T = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{B(i)}{A(i) - \ln(P)} \right) - C(i)}{N}$$

onde $A(i)$, $B(i)$ e $C(i)$ são as constantes características de cada substância. P e N são, respectivamente, a pressão do sistema e o número de componentes.

- ✓ Limites inferior e superior: $L_{inf}(i) = 0,1$ e $L_{sup}(i) = 0,9$
- ✓ Valor mínimo inicial da função: Pode ser definido como sendo o maior número em dupla precisão representável na máquina. No FORTRAN este valor é dado pela Função de biblioteca HUGE, sendo o pseudo-código dado como: $F_{min} \leftarrow HUGE(1.0d0)$ $F_{min} \leftarrow HUGE(1.0d0)$
- ✓ Número máximo de iteração: O número máximo de iteração pode ser igual a 10000.
- ✓ Número de etapas não adaptativas: O número de etapas (N_{NA}) para a atualização dos limites inferior e superior pode ser de 50 em 50 vezes ou de 100 em 100 vezes.
- ✓ Variáveis lógicas *FlagIte* e *FlagRaiz* são inicializadas com sendo falsas. *FlagIte* é utilizada para checar a convergência e *FlagRaiz* fornece a informação referente ao ponto de azeotropia.
- ✓ Valor inicial para o contador de iterações: $ite \leftarrow 1$

2. Início dos cálculos:

Procura: Faça

- ✓ Primeira parte do algoritmo: Atualização dos limites

SE $(ite - \lfloor ite/N_{NA} \rfloor * N_{NA}) = 0$ ENTÃO

$$Fator \leftarrow 0,01 L_{inf}(i) \quad i = 1, \dots, N$$

$$L_{Sup}(i) \leftarrow L_{inf}(i) + Fator \quad i = 1, \dots, N$$

$$L_{inf}(i) \leftarrow L_{inf}(i) - Fator \quad i = 1, \dots, N$$

SE $(L_{Sup}(i) \geq 0,99) \wedge (L_{inf}(i) \leq 0,01)$

ENTÃO

FIM SE

onde $\lfloor z \rfloor$ é a função piso do argumento z . Esta função é definida como sendo o maior inteiro que é menor ou igual ao argumento z . Na linguagem de programação FORTRAN, a função piso pode ser obtida através das seguintes funções de biblioteca: FLOOR(z) e INT(z).

- ✓ Geração aleatória das composições e normalização:

$$x(i) \leftarrow L_{inf}(i) + (L_{Sup}(i) - L_{inf}(i))U_i \quad i = 1, \dots, N$$

$$S \leftarrow \sum_{i=1}^N x_i \quad \text{e} \quad x(i) \leftarrow x(i)/S$$

onde U_i são números pseudo-aleatórios gerados a partir de uma distribuição uniforme sobre o intervalo $(0, 1]$.

- ✓ Chamada da subrotina para o cálculo ELV. Os argumentos são x , y e T , onde x e y são, respectivamente, os vetores que armazenam as composições do líquido e do vapor e a variável T armazena, inicialmente, uma estimativa da temperatura de equilíbrio, mas o valor retornado é a temperatura real de equilíbrio para uma determinada composição. Os valores retornados pela subrotina ELV são as composições da fase vapor e a temperatura de equilíbrio.

- ✓ Cálculo da função objetivo:

$$LOG1 \leftarrow Verdadeiro$$

$$F_{Total} \leftarrow \sum_{i=1}^N |x(i) - y(y)|$$

onde $LOG1$ é uma variável lógica inicializada como sendo verdadeira e utilizada para checar a convergência do algoritmo.

$|z|$ é o módulo ou valor absoluto do argumento z .

✓ Teste de convergência:

SE ($F_{Total} > tol$) $LOG1 \leftarrow Falso$

SE ($ite > itemax$) ENTÃO

$flagite \leftarrow Verdadeiro$

✓ Checar se o valor de F_{min} é próximo de zero.

✓ Escreva: Não convergiu com o número de iterações pré-estabelecida.

✓ Saída do ciclo denominado **Procura**

onde um valor verdadeiro da variável $flagite$ indica que o processo não convergiu.

SENÃO SE ($LOG1$) ENTÃO

$flagraiz \leftarrow Verdadeiro$

✓ Escreva X , Y e T

✓ Saída do ciclo denominado de **Procura**

onde um valor verdadeiro da variável $flagraiz$ indica a existência de azeotropia na mistura.

SENÃO SE ($F_{min} > F_{Total}$) ENTÃO

$F_{min} \leftarrow F_{Total}$

$L_{inf}(i) \leftarrow x(i) \quad i = 1, \dots, N$

FIM SE

$ite \leftarrow ite + 1$

Fim Faça

3. Fim do algoritmo

O Programa FORTRAN correspondente ao algoritmo proposto é mostrado na Tabela 6.3.1. Observe que os dois primeiros itens da etapa 1 do algoritmo não foram

escritos na subrotina da Tabela 6.3.1, pois os mesmos podem ser codificados no programa principal. Os códigos FORTRAN para estes itens podem ser os seguintes:

```

:
Temp = 0.0d0
DO I = 1, Num_Comp
    Temp = Temp + B_Anto(I)/(A_Anto(I)-DLOG(P)) - C_Anto(I)
END DO
Temp = Temp/DBLE(Num_Comp)
!-----Valores iniciais dos vetores Lim_Inf e Lim_Sup-----
DO I = 1, Num_Comp
    Lim_Inf(I) = 0.1d0
    Lim_Sup(I) = 0.9d0
END DO
:

```

Em alguns trechos da subrotina mostrada na Tabela 6.3.1, foi utilizada a vetorização interna do FORTRAN 90. Por exemplo, sejam três vetores A, B e C especificados para armazenarem N dados, considere que aos elementos vetor C são atribuídos a soma dos elementos dos vetores A e B. Este procedimento pode ser realizado, em FORTRAN 90 de duas maneiras:

- Usual:

```

DO I = 1, N
    C(I) = A(I) + B(I)
END DO

```

- Vetorização interna:

```

C = A + B

```

Tabela 6.3.1 - Programa FORTRAN para a determinação de azeótropo

```

SUBROUTINE Azeotropo
  USE Para_Ativ
  USE Global
  USE PORTLIB
  IMPLICIT NONE
  REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: Lim_Inf, Lim_Sup, X, Y
  REAL*8 :: Fator, Soma
  INTEGER :: I, Ite = 1
  LOGICAL :: Log1
  !-----Alocação dinâmica dos vetores Lim_Inf e Lim_Sup-----
  ALLOCATE(Lim_Inf(Num_Comp), Lim_Sup(Num_Comp), X(Num_Comp), Y(Num_Comp))
  !-----Valor inicial da função objetivo mínima-----
  Fmin = HUGE(1.0d0)
  !-----Início da contagem do tempo de CPU-----
  Tempo = TIMEF()
  !-----Início da procura do ponto azeotrópicos-----
Proc: DO
  IF(MOD(Ite, 100) .EQ. 0) THEN
    DO I = 1, Num_Comp
      Fator = 0.01d0*Lim_Inf(I)
      Lim_Sup(I) = Lim_Inf(I) + Fator
      Lim_Inf(I) = Lim_Inf(I) - Fator
      IF(Lim_Sup(I) .GE. 0.99d0) Lim_Sup(I) = 0.99d0
      IF(Lim_Inf(I) .LE. 0.01d0) Lim_Inf(I) = 0.01d0
    END DO
  END IF
  Soma = 0.0d0
  DO I = 1, Num_Comp, 1
    X(I) = Lim_Inf(I) + (Lim_Sup(I) - Lim_Inf(I))*(DBLE(RAN(Iseed)))
    Soma = Soma + X(I)
  END DO
  X = X / Soma ! Normalização – vetorização interna
  CALL Newton(X, Y)
  Log1 = .True. ; Ftotal = 0.0d0
  DO I = 1, Num_Comp
    Ftotal = Ftotal + DABS(X(I) - Y(I)) ! Função objetivo
  END DO
  IF(Ftotal .GT. TolAz) Log1 = .false. ! Teste de convergência do azeótropo
  IF(Ite .GT. Itemax) THEN
    Flag_IteAz = .TRUE.
    EXIT Proc
  ELSE IF(Log1) THEN
    Flag_Raiz = .TRUE.
    EXIT Proc
  ELSE IF(Fmin .GT. Ftotal) THEN ! Atualização dos limites de procura
    Fmin = Ftotal
    Lim_Inf = X ! Vetorização interna do FORTRAN 90
  END IF
  Ite = Ite + 1
END DO Proc
!-----Final da contagem do tempo de CPU-----
Tempo = TIMEF()
IF(Flag_Raiz) THEN
  X_Global = X ; Y_Global = Y ! Vetorização Interna do FORTRAN 90
END IF
DEALLOCATE(Lim_Inf, Lim_Sup)
END SUBROUTINE Azeotropo

```

A Figura 6.3.1 mostra o esquema geral do algoritmo, descrevendo passo a passo o procedimento para a obtenção de pontos azeotrópicos em uma mistura multicomponente.

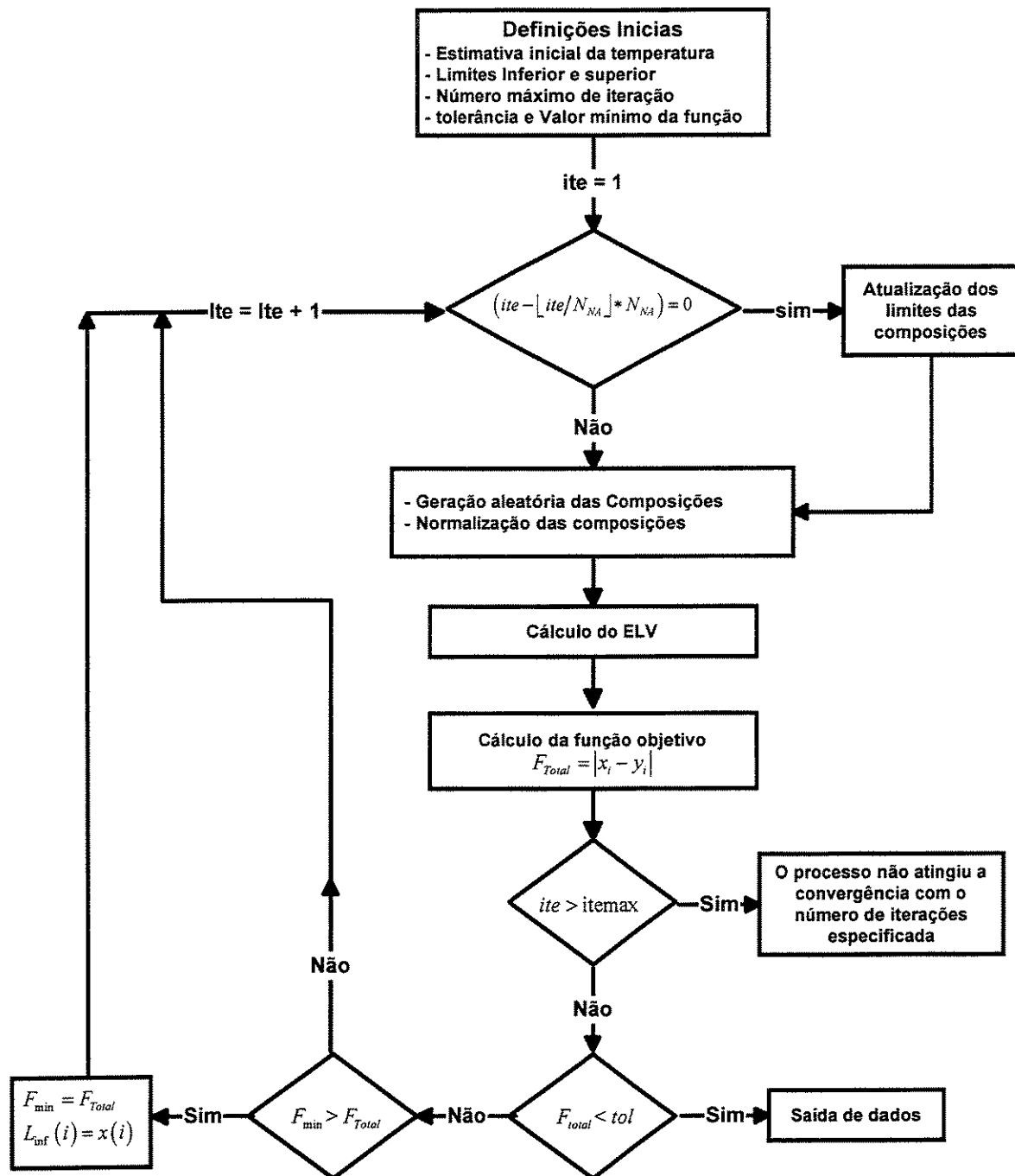


Figura 6.3.1 – Esquem do algoritmo para o cálculo de pontos azeotrópicos de mistura multicomponentes

6.4 - Resultados obtidos através do algoritmo proposto

O algoritmo proposto neste trabalho, para a determinação das composições e da temperatura de azeótropos homogêneos de sistemas multicomponentes, utiliza a seguinte função objetivo:

$$F = \sum_{i=1}^{N-1} |x_i - y_i| \quad (6.23)$$

onde x_i e y_i são, respectivamente, as composições das fases líquida e vapor em equilíbrio.

Os dados necessários para a otimização são as composições da fase líquida e a pressão. As composições da fase líquida são geradas aleatoriamente dentro de limites pré-estabelecidos e atualizados convenientemente. Assim,

$$x_i = L_i^{\text{inf}} + (L_i^{\text{sup}} - L_i^{\text{inf}})U \quad (6.24)$$

onde U é um número pseudo-aleatório gerado de uma distribuição uniforme. L_i^{inf} e L_i^{sup} são, respectivamente, os limites inferior e superior de procura da composição azeotrópica do componente i . Os valores gerados das composições devem satisfazer à restrição do somatório ser igual à unidade. Esta condição é satisfeita através da normalização das composições geradas. Os limites iniciais para as determinações aleatórias das composições foram especificados como: $L_i^{\text{inf}} = 0,1$ e $L_i^{\text{sup}} = 0,9$.

Os sistemas estudados por FROUDAS *et al.* (1999) foram divididos de acordo com o modelo de atividade empregado. Estes problemas foram:

1. Equação de Wilson:

- ✓ Acetona(1) – Acetato de metila(2) – Metanol (3)
- ✓ Metanol(1) – Benzeno(2) – i-Propanol(3) – n-Propanol(4)
- ✓ Acetona(1) – Clorofórmio(2) – Metanol(3) – Etanol(4) – Benzeno(5)

2. Equação NRTL

- ✓ Etanol(1)-Metil Etil Cetona(2) – Água(3)
- ✓ Metanol(1) – Benzeno(2) – i-Propanol(3) – n-Propanol(4)

3. Equação UNIQUAC

- ✓ Etanol(1) – Metilciclopentano(2) – Benzeno(3) – Hexano(4)

As especificações adicionais em todas as otimizações foram:

- ✓ as tolerância para a função objetivo foram: 1×10^{-5} para os sistemas binários e ternários e 1×10^{-4} para os sistemas quaternários;
- ✓ A tolerância da função objetivo do equilíbrio líquido-vapor foi de 1×10^{-8} ;
- ✓ A semente para a geração dos números pseudo-aleatórios, em todos os cálculos, foi de 123457;

Os parâmetros dos modelos termodinâmicos usados para verificar a habilidade do algoritmo proposto em determinar os pontos azeotrópicos homogêneos de misturas multicomponentes são os reportados por HARDING *et al.* (1997) e compilados por FROUDAS *et al.* (1999). Portanto, os resultados fornecidos pelo algoritmo proposto serão comparados somente com os dados numéricos compilados por FROUDAS *et al.* (1999).

6.4.1 - Procura dos pontos de Azeotropia usando a equação de Wilson

6.4.1.1 - Sistema Acetona(1) – Acetato de metila(2) – Metanol (3)

Os dados experimentais compilados por GMEHLING *et al.* (1994) mostram que este sistema contém três azeótropos binários e um ternário.

A procura dos pontos de azeotropia através do algoritmo proposto, principia-se por meio da especificação da pressão do sistema P e dos parâmetros das equações de Antoine e Wilson. Os valores fornecidos são:

- ✓ Pressão: $P = 760$ mmHg
- ✓ Constantes de Antoine P_i^{sat} (mmHg) e T ($^{\circ}\text{C}$)

$$A = \begin{pmatrix} 16,388 & 16,268 & 18,607 \end{pmatrix}^T$$

$$B = \begin{pmatrix} 2787,500 & 2665,540 & 3643,310 \end{pmatrix}^T$$

$$C = \begin{pmatrix} 229,660 & 219,730 & 339,730 \end{pmatrix}^T$$

- ✓ Parâmetros de interação binária da equação de Wilson:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,480 & 0,768 \\ 1,550 & 1,000 & 0,544 \\ 0,566 & 0,650 & 1,000 \end{pmatrix}$$

A Tabela 6.4.1 mostra os resultados computacionais obtidos através do algoritmo proposto neste trabalho e os compilados por FLOUDAS *et al.* (1999). Analisando-se os resultados da Tabela 6.4.1, verifica-se:

- a excelente concordância entre os resultados fornecidos pelo algoritmo proposto e os reportados por FLOUDAS *et al.* (1999);
- os tempos de CPU para o algoritmo proposto são insignificantes, refletindo a rapidez do mesmo;

Tabela 6.4.1 - Resultados obtidos pelo algoritmo proposto para o sistema Acetona(1) – Acetato de metila(2) – Metanol (3)

	x_1	x_2	x_3	T ($^{\circ}\text{C}$)	t_{CPU} (s)
Binário: Acetona(1) – Acetato de metila(2)					
Este Trabalho	0,5329	0,4671	0,0000	55,676	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,5320	0,4680	0,0000	55,675	0,4700
Binário: Acetona(1) – Metanol (3)					
Este Trabalho	0,7475	0,0000	0,2525	54,504	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,7470	0,0000	0,2530	54,505	0,3700
Binário: Acetato de metila(2) – Metanol (3)					
Este Trabalho	0,0000	0,6767	0,3233	54,358	$6,0000 \times 10^{-2}$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,6770	0,3230	54,356	0,4300
Ternário: Acetona(1) – Acetato de metila(2) – Metanol (3)					
Este Trabalho	0,2743	0,4635	0,2622	54,256	$6,0000 \times 10^{-2}$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,2720	0,4650	0,2530	54,254	7,3900

6.4.1.2 - Sistema Metanol(1) – Benzeno(2) – i-Propanol(3) – n-Propanol(4)

Os dados experimentais compilados por GMEHLING *et al.* (1994) mostram que este sistema contém três azeótropos binários.

A procura dos pontos de azeotropia através do algoritmo proposto, principia-se por meio da especificação da pressão do sistema P e dos parâmetros das equações de Antoine e Wilson. Os valores fornecidos são:

✓ Pressão: 760 mmHg

✓ Constantes de Antoine P_i^{sat} (mmHg) e T (°C)

$$A = (18,607 \quad 15,841 \quad 20,443 \quad 19,293)^T$$

$$B = (3643,310 \quad 2755,640 \quad 4628,960 \quad 4117,07)^T$$

$$C = (239,730 \quad 219,160 \quad 252,640 \quad 227,440)^T$$

✓ Parâmetros de interação binária da equação de Wilson:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,192 & 2,169 & 1,611 \\ 0,316 & 1,000 & 0,477 & 0,524 \\ 0,377 & 0,360 & 1,000 & 0,296 \\ 0,524 & 0,282 & 2,065 & 1,000 \end{pmatrix}$$

A Tabela 6.4.2 mostra os resultados computacionais obtidos através do algoritmo proposto neste trabalho e os compilados por FLOUDAS *et al.* (1999). Analisando-se os resultados da tabela verifica-se:

- Os resultados fornecidos através do algoritmo proposto apresentaram excelente concordância com os reportados por FLOUDAS *et al.* (1999);
- os tempos de CPU para o algoritmo proposto são insignificantes, refletindo a rapidez do mesmo;

Tabela 6.4.2 - Resultados obtidos pelo algoritmo proposto para o sistema
Metanol(1) – Benzeno(2) – i-Propanol(3) – n-Propanol(4)

	x_1	x_2	x_3	x_4	$T (^{\circ}\text{C})$	$t_{CPU} (\text{s})$
Binário: Metanol(1) – Benzeno(2)						
Este Trabalho	0,6247	0,3753	0,0000	0,0000	58,136	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,6240	0,3760	0,0000	0,0000	58,129	0,7200
Binário: Benzeno(2) – i-Propanol(3)						
Este Trabalho	0,0000	0,5858	0,4142	0,0000	71,9657	$5,00 \times 10^{-2}$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,5860	0,4140	0,0000	71,951	0,6200
Binário: Benzeno(2) – n-Propanol(4)						
Este Trabalho	0,0000	0,7803	0,0000	0,2197	76,9613	$5,00 \times 10^{-2}$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,7800	0,0000	0,2200	76,9460	0,6300

6.4.1.3 - Sistema Acetona(1)-Clorofórmio(2)-Metanol(3)-Etanol(4)-Benzeno(5)

Segundo HARDING *et al.* (1997), os dados experimentais compilados por GMEHLING *et al.* (1994) mostram que o sistema quínario contém os seguintes azeótropos: 6 binários, 3 ternários e 1 quartenário. O ponto azeotrópico do sistema ternário Clorofórmio(2)-Metanol(3)-Benzeno(5) não foi reportado na literatura, por isso, este sistema não foi estudado.

A procura dos pontos de azeotropia através do algoritmo proposto, principia-se por meio da especificação da pressão do sistema P e dos parâmetros das equações de Antoine e Wilson. Os valores fornecidos são:

✓ Pressão: 760 mmHg

✓ Constantes de Antoine P_i^{sat} (mmHg) e $T (^{\circ}\text{C})$

$$A = (16,388 \quad 16,014 \quad 18,607 \quad 18,679 \quad 15,841)^T$$

$$B = (2787,500 \quad 2696,250 \quad 3643,310 \quad 3667,700 \quad 2755,64)^T$$

$$C = (229,660 \quad 226,230 \quad 239,730 \quad 226,180 \quad 219,160)^T$$

✓ Parâmetros de interação binária da equação de Wilson:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 1,000 & 1,269 & 0,696 & 0,636 & 0,590 \\ 1,552 & 1,000 & 0,697 & 1,005 & 1,273 \\ 0,767 & 0,176 & 1,000 & 1,676 & 0,188 \\ 0,826 & 0,188 & 0,531 & 1,000 & 0,198 \\ 0,990 & 0,928 & 0,308 & 0,461 & 1,000 \end{pmatrix}$$

Os resultados obtidos através do algoritmo proposto descritos na Tabela 6.4.3 mostram a excelente concordância quando comparados aos compilados por FLOUDAS *et al.* (1999). O tempos de CPU para o algoritmo proposto são pequenos, refletindo a rapidez computacional do mesmo.

Tabela 6.4.3 - Resultados obtidos pelo algoritmo proposto para o sistema Acetona(1) – Clorofórmio(2) – Metanol(3) – Etanol(4) – Benzeno(5)

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$T (^{\circ}\text{C})$	$t_{CPU} (\text{s})$
Binário: Acetona(1) – Clorofórmio(2)							
Este Trabalho	0,3716	0,6284	0,0000	0,0000	0,0000	64,649	$\cong 0,00$
Floudas	0,3710	0,6290	0,0000	0,0000	0,0000	64,656	0,7800
Binário: Acetona(1) – Metanol(3)							
Este Trabalho	0,8013	0,0000	0,1987	0,0000	0,0000	55,454	$6,00 \times 10^{-2}$
Floudas	0,8020	0,0000	0,1980	0,0000	0,0000	55,457	0,4800
Binário: Clorofórmio(2) – Metanol(3)							
Este Trabalho	0,0000	0,6308	0,3692	0,0000	0,0000	53,064	$\cong 0,00$
Floudas	0,0000	0,6310	0,3690	0,0000	0,0000	53,070	0,8100
Binário: Clorofórmio(2) – Etanol(4)							
Este Trabalho	0,0000	0,8416	0,0000	0,1584	0,0000	59,241	$1,10 \times 10^{-1}$
Floudas	0,0000	0,8420	0,0000	0,1580	0,0000	59,250	0,9500
Binário: Metanol(3) – Benzeno(5)							
Este Trabalho	0,0000	0,0000	0,6237	0,0000	0,3763	58,017	$\cong 0,00$
Floudas	0,0000	0,0000	0,6240	0,0000	0,3760	58,015	0,4300
Binário: Etanol(4) – Benzeno(5)							
Este Trabalho	0,0000	0,0000	0,0000	0,4544	0,5456	67,704	$\cong 0,00$
Floudas	0,0000	0,0000	0,0000	0,4540	0,5460	67,700	0,8400
Ternário: Acetona(1) – Clorofórmio(2) – Metanol(3)							
Este Trabalho	0,3753	0,1889	0,4358	0,0000	0,0000	57,210	$\cong 0,00$
Floudas	0,3750	0,1890	0,4360	0,0000	0,0000	57,218	2,0300
Ternário: Acetona(1) – Clorofórmio(2) – Etanol(4)							
Este Trabalho	0,3738	0,4379	0,0000	0,1883	0,0000	63,177	$4,90 \times 10^{-1}$
Floudas	0,3740	0,4380	0,0000	0,1880	0,0000	63,180	2,1100
Quaternário: Acetona(1) – Clorofórmio(2) – Metanol(3) – Benzeno(5)							
Este Trabalho	0,2958	0,1479	0,4628	0,0000	0,0935	57,149	$6,00 \times 10^{-1}$
Floudas	0,2950	0,1480	0,4630	0,0000	0,0940	57,154	7,5800

6.4.2 - Procura dos pontos de Azeotropia usando o modelo NRTL (Non-Random Two Liquid)

6.4.2.1 - Sistema Etanol(1) – MetilEtilCetona(2) – Água(3)

Os dados experimentais compilados por GMEHLING *et al.* (1994) mostram que este sistema contém três azeótropos binários e um ternário.

A procura dos pontos de azeotropia através do algoritmo proposto, principia-se por meio da especificação da pressão do sistema P e dos parâmetros das equações de Antoine e NRTL. Os valores fornecidos são:

✓ Pressão: 760 mmHg

✓ Constantes de Antoine P_i^{sat} (mmHg) e T ($^{\circ}\text{C}$)

$$A = \begin{pmatrix} 18,679 & 16,264 & 18,585 \end{pmatrix}^T$$

$$B = \begin{pmatrix} 3667,700 & 2904,340 & 3984,920 \end{pmatrix}^T$$

$$C = \begin{pmatrix} 226,180 & 221,970 & 233,430 \end{pmatrix}^T$$

✓ Parâmetros de interação binária da equação NRTL:

$$\tau = \begin{pmatrix} 0,000 & 0,094 & -0,254 \\ 0,673 & 0,000 & 0,979 \\ 2,092 & 2,628 & 0,000 \end{pmatrix}$$

$$G = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,972 & 1,078 \\ 0,817 & 1,000 & 0,707 \\ 0,539 & 0,395 & 1,000 \end{pmatrix}$$

Analisando-se os resultados mostrados na Tabela 6.4.4, observa-se que o algoritmo proposto apresenta excelente eficiência numérica e rapidez na determinação dos pontos azeotrópicos.

Tabela 6.4.4 - Resultados obtidos pelo algoritmo proposto para o sistema Etanol(1) – MetilEtilCetona(2) – Água (3)

	x_1	x_2	x_3	$T (^{\circ}\text{C})$	$t_{CPIU} (\text{s})$
Binário: Etanol(1) – MetilEtilCetona(2)					
Este Trabalho	0,4859	0,5141	0,0000	74,077	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,4860	0,5140	0,0000	74,076	0,5100
Binário: Etanol(1) – Água(3)					
Este Trabalho	0,9466	0,0000	0,0534	78,274	0,2200
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,9520	0,0000	0,0480	78,275	0,7000
Binário: MetilEtilCetona(2) – Água(3)					
Este Trabalho	0,0000	0,6564	0,3436	73,393	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,6570	0,3430	73,388	0,8500
Ternário: Etanol(1) – MetilEtilCetona(2) – Água(3)					
Este Trabalho	0,1880	0,5599	0,2521	72,966	0,6100
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,1870	0,5600	0,2530	72,957	7,1900

6.4.2.2 - Sistema Metanol(1) – Benzeno(2) – i-Propanol(3) – n-Propanol(4)

Este sistema já foi estudado usando a equação de Wilson. Logo, os resultados anteriores indicam que o mesmo contém três azeótropos binários.

A procura dos pontos de azeotropia através do algoritmo proposto, principia-se por meio da especificação da pressão do sistema P e dos parâmetros das equações de Antoine e NRTL. Os valores fornecidos são:

✓ Pressão: 760 mmHg

✓ Constantes de Antoine P_i^{sat} (mmHg) e $T (^{\circ}\text{C})$

$$A = (18,607 \quad 15,841 \quad 20,443 \quad 19,293)^T$$

$$B = (3643,310 \quad 2755,640 \quad 4628,960 \quad 4117,07)^T$$

$$C = (239,730 \quad 219,160 \quad 252,640 \quad 227,440)^T$$

✓ Parâmetros de interação binária da equação NRTL:

$$\tau = \begin{pmatrix} 0,000 & 0,040 & -0,191 & 0,035 \\ -0,671 & 0,000 & 1,010 & 1,212 \\ 0,093 & 0,508 & 0,000 & -0,934 \\ 0,013 & 0,396 & 1,375 & 0,000 \end{pmatrix}$$

$$G = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,988 & 1,060 & 0,990 \\ 1,223 & 1,000 & 0,745 & 0,704 \\ 0,972 & 0,863 & 1,000 & 1,321 \\ 0,996 & 0,892 & 0,664 & 1,000 \end{pmatrix}$$

A Tabela 6.4.5 mostra os resultados computacionais obtidos através do algoritmo proposto neste trabalho e os fornecidos por HARDING *et al.* (1997) e reportados por FLOUDAS *et al.* (1999) para o sistema quaternário. Analisando-se os resultados da tabela verifica-se:

- a boa concordância entre os resultados fornecidos pelo algoritmo proposto e os reportados por FLOUDAS *et al.* (1999);
- os tempos de CPU para o algoritmo proposto são pequenos, refletindo a rapidez computacional do mesmo;
- O ponto azeotrópico binário da mistura Metanol(1) – Benzeno(2) fornecido pelo modelo NRTL difere significativamente do ponto obtido pelo modelo de Wilson, refletindo a grande influência do modelo de atividade sobre a fase líquida.

Tabela 6.4.5 - Resultados obtidos pelo algoritmo proposto para o sistema Metanol(1) – Benzeno(2) – i-Propanol(3) – n-Propanol(4)

	x_1	x_2	x_3	x_4	$T (^{\circ}\text{C})$	$t_{CPU} (\text{s})$
Binário: Metanol(1) – Benzeno(2)						
Este Trabalho	0,0468	0,9532	0,0000	0,0000	80,153	0,16000
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0630	0,9370	0,0000	0,0000	80,166	0,9900
Binário: Benzeno(2) – i-Propanol(3)						
Este Trabalho	0,0000	0,5880	0,4120	0,0000	72,240	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,5880	0,4120	0,0000	71,832	0,6800
Binário: Benzeno(2) – n-Propanol(4)						
Este Trabalho	0,0000	0,7813	0,0000	0,2187	77,383	0,0500
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,7760	0,0000	0,2240	77,131	0,8000

6.4.3 - Procura dos pontos de Azeotropia usando o modelo Modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical)

6.4.3.1 - Sistema Etanol(1) – Metilciclopentano(2) – Benzeno(3) – Hexano(4)

Segundo HARDING *et al.* (1997) existe na literatura dados experimentais somente para cinco azeótropos binários. Mas, os resultados encontrados através do modelo UNIQUAC foram de: 6 binários, 4 ternários e 1 quaternário.

A procura dos pontos de azeotropia através do algoritmo proposto, principia-se por meio da especificação da pressão do sistema P e dos parâmetros das equações de Antoine e UNIQUAC. Os valores fornecidos são:

✓ Pressão: 760 mmHg

✓ Constantes de Antoine P_i^{sat} (mmHg) e T (°C)

$$A = (18,912 \quad 15,810 \quad 15,901 \quad 15,912)^T$$

$$B = (3803,980 \quad 2735,590 \quad 2788,510 \quad 2739,250)^T$$

$$C = (231,470 \quad 226,28 \quad 220,790 \quad 226,280)^T$$

✓ Parâmetros de interação binária da equação UNIQUAC:

$$\tau = \begin{pmatrix} 1,000 & 1,804 & 1,472 & 1,536 \\ 0,025 & 1,000 & 0,618 & 1,946 \\ 0,050 & 1,217 & 1,000 & 1,082 \\ 0,042 & 0,441 & 0,687 & 1,000 \end{pmatrix}$$

$$q = (1,970 \quad 3,010 \quad 2,400 \quad 3,860)$$

$$q' = (0,920 \quad 3,010 \quad 2,400 \quad 3,860)$$

$$r = (2,110 \quad 3,970 \quad 3,190 \quad 4,500)$$

A Tabela 6.4.6 mostra os resultados computacionais obtidos através do algoritmo proposto neste trabalho e os fornecidos por HARDING *et al.* (1997) e reportados por

FLOUDAS *et al.* (1999) para o sistema quaternário. Analisando-se os resultados da tabela verifica-se:

- os resultados obtidos através do algoritmo proposto apresentam excelentes concordâncias com os reportados por FLOUDAS *et al.* (1999);
- os tempos de CPU para o algoritmo proposto são pequenos, refletindo a rapidez computacional do mesmo;

Tabela 6.4.6 - Resultados obtidos pelo algoritmo proposto para o sistema Etanol(1) – Metilciclopentano(2) – Benzeno(3) – Hexano(4)

	x_1	x_2	x_3	x_4	$T (^{\circ}\text{C})$	$t_{CPU} (\text{s})$
Binário: Etanol(1) – Metilciclopentano(2)						
Este Trabalho	0,3160	0,6840	0,0000	0,0000	63,506	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,3160	0,6840	0,0000	0,0000	63,489	1,5600
Binário: Etanol(1) – Benzeno(3)						
Este Trabalho	0,4413	0,0000	0,5587	0,0000	67,285	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,4410	0,0000	0,5590	0,0000	67,292	0,9400
Binário: Etanol(1) – Hexano(4)						
Este Trabalho	0,3346	0,0000	0,0000	0,6654	61,283	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,3340	0,0000	0,0000	0,6660	61,265	1,3700
Binário: Metilciclopentano(2) – Benzeno(3)						
Este Trabalho	0,0000	0,7382	0,2618	0,0000	70,379	0,0500
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,7380	0,2620	0,0000	70,367	0,7700
Binário: Metilciclopentano(2) – Hexano(4)						
Este Trabalho	0,0000	0,6537	0,0000	0,3463	72,914	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,6540	0,0000	0,3460	72,892	0,7800
Binário: Benzeno(3) – Hexano(4)						
Este Trabalho	0,0000	0,0000	0,3064	0,6936	66,939	$\cong 0,00$
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,0000	0,3070	0,6930	66,919	1,0400
Binário: Etanol(1) – Metilciclopentano(2) – Benzeno(3)						
Este Trabalho	0,3010	0,5444	0,1546	0,0000	63,041	1,2600
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,3010	0,5450	0,1540	0,0000	63,029	3,4900
Binário: Etanol(1) – Metilciclopentano(2) – Hexano(4)						
Este Trabalho	0,3441	0,4175	0,0000	0,2384	64,423	0,1600
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,3440	0,4180	0,0000	0,2380	64,401	7,9400
Binário: Etanol(1) – Benzeno(3) – Hexano(4)						
Este Trabalho	0,3005	0,0000	0,1719	0,5276	60,690	2,9600
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,3000	0,0000	0,1720	0,5280	60,670	6,8600
Binário: Metilciclopentano(2) – Benzeno(3) – Hexano(4)						
Este Trabalho	0,0000	0,4569	0,3338	0,2093	71,256	0,8200
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,0000	0,4580	0,3330	0,2090	71,235	5,5300
Binário: Etanol(1) – Metilciclopentano(2) – Benzeno(3) – Hexano(4)						
Este Trabalho	0,3228	0,3217	0,2232	0,1324	63,575	0,3800
Floudas <i>et al.</i> (1999)	0,3220	0,3220	0,2220	0,1330	63,558	27,3100

6.5 - Conclusão

Diante do exposto, pode-se afirmar que, para este sistema, o algoritmo proposto apresentou excelente eficiência numérica e rapidez na determinação dos pontos azeotrópicos.

Os resultados obtidos através do algoritmo proposto apresentaram excelentes concordâncias numéricas com os fornecidos por HARDING *et al.* (1997) e compilados por FLOUDAS *et al.* (1999).

Em todos os sistemas estudados, o algoritmo proposto apresentou resultados em menor tempo de CPU que os de HARDING *et al.* (1997).

O algoritmo proposto, para todos os sistemas, forneceu com confiabilidade e rapidez todos os pontos de azeotropia das misturas multicomponentes estudadas, constituindo-se em uma grande contribuição para a caracterização termodinâmica de sistemas.

CAPÍTULO 7 - DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO MONTE CARLO ADAPTATIVO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS POTENCIAIS DE LENNARD-JONES E STOCKMAYER

7.1 - Introdução

Este capítulo é dividido em duas partes. Na primeira parte propõe-se um algoritmo computacional para a determinação dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones a partir dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial. Na segunda parte, realizam-se pequenas modificações no algoritmo proposto de forma que o mesmo possa ser utilizado na determinação dos parâmetros do potencial de Stockmayer. O algoritmo proposto é uma otimização Monte Carlo, tendo como idéia básica que, se uma função $f(x)$ possui um ponto de mínimo sobre o intervalo $[a, b]$, existe um número x^* , satisfazendo a seguinte condição $x^* = \lim_{i \rightarrow \infty} x_i$, para o qual a função $f(x^*)$ é mínima. Assim, pode-se gerar aleatoriamente os valores x_i de uma distribuição uniforme sobre o mesmo intervalo que, em um determinado momento, obtém-se um valor tal que $x^* \approx x_i$ para o qual a função é mínima. Os métodos Monte Carlo têm como desvantagem o grande tempo computacional que gastam para a solução de um dado problema. Assim, o algoritmo proposto utiliza a atualização dos limites de procura dos parâmetros com o objetivo de reduzir o tempo computacional. Conforme pode ser verificado nos resultados obtidos, a idéia da utilização da procura adaptativa apresentou resultados bastante satisfatórios.

O segundo coeficiente do virial reduzido para os potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer são calculados de duas formas: solução analítica e redes neurais. A solução analítica é uma série infinita da função gama que pode ou não convergir rapidamente. A idéia da utilização da rede neural tem como objetivo reduzir o tempo computacional do ajuste dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer, visto que a determinação do segundo coeficiente do virial pela rede é muito mais rápida que a solução analítica.

Neste capítulo, são apresentados os seguintes tópicos relacionados aos aspectos teóricos necessários para o desenvolvimento do algoritmo proposto:

- revisão e solução analítica do segundo coeficiente do virial para os potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer;
- descrição das codificações FORTRAN para a determinação do segundo coeficiente do virial através da solução analítica e da rede neural para os potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer.
- uma breve revisão dos métodos experimentais PVT para a determinação do segundo coeficiente do virial;
- uma breve revisão dos métodos fornecidos na literatura disponível para a determinação dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer;
- apresentação de um algoritmo adaptativo proposto no trabalho para a determinação dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer a partir dos dados experimentais;
- aplicação do algoritmo adaptativo para a determinação dos parâmetros a partir dos dados experimentais das seguintes substâncias:
 - Potencial de Lennard-Jones: xenônio, neônio, tetrafluorometano, metano, nitrogênio, dióxido de carbono, pentano, oxigênio, etano e argônio;
 - Potencial de Stockmayer: água, amônia, clorofórmio, acetona, metanol, acetonitrila e acetaldeído;
- discussão e comparação dos resultados do segundo coeficiente do virial calculados através dos parâmetros obtidos do algoritmo adaptativo proposto com os fornecidos pelos parâmetros disponíveis na literatura.

7.2 - Segundo coeficiente do virial

7.2.1 - Potencial de Lennard-Jones

Segundo HIRSCHFELDER *et al.* (1964), KIHARA (1976) e MAITLAND *et al.* (1987) quando a interação intermolecular for exclusivamente dependente da separação das partículas e não da orientação relativa, o segundo coeficiente do virial pode ser escrito como:

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left[e^{-u(r)/k_B T} - 1 \right] r^2 dr \quad (7.1)$$

onde k_B , N_A e $u(r)$ são, respectivamente, a constante de Boltzmann, o número de Avogadro e a energia potencial intermolecular. Adimensionalizando a Equação (7.1), encontra-se que

$$B^*(T) = -3 \int_0^\infty \left[e^{-\frac{u^*}{T^*}} - 1 \right] r^{*2} dr^* \quad (7.2)$$

onde os fatores de adimensionalização são definidos na Tabela 7.2.1.

Tabela 7.2.1 – Fatores de adimensionalização

$r^* = r/\sigma$	$u^* = u/\varepsilon$
$T^* = k_B T/\varepsilon$	$B^* = B/\left[(2/3)\pi N_A \sigma^3\right] = B/b_0$
$dr = \sigma dr^*$	$b_0 = (2/3)\pi N_A \sigma^3$

A energia potencial de interação é avaliada por meio do potencial empírico de LENNARD-JONES (1924). Este potencial fornece representações semiquantitativas de propriedades termodinâmicas e de transporte para substâncias apolares com estrutura molecular relativamente simples (SMITH *et al.*, 2000), sendo definido através da seguinte expressão:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7.3)$$

onde σ é o diâmetro de colisão (a separação para a qual a energia potencial intermolecular $u(r)$ é igual a zero). ε é a profundidade do poço (a energia correspondente ao valor mínimo da energia potencial intermolecular, ou seja, a energia onde a força intermolecular líquida é nula).

A equação (7.3) pode ser escrita na forma adimensionalizada utilizando os fatores descritos na Tabela 7.2.1. Assim,

$$u^* = 4 \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \quad (7.4)$$

substituindo-se a Equação (7.4) na Equação (7.2), obtém-se:

$$B^*(T) = -3 \int_0^\infty \left[e^{-\frac{4 \left[\left(1/r^* \right)^{12} - \left(1/r^* \right)^6 \right]}{T^*}} - 1 \right] r^{*2} dr^* \quad (7.5)$$

HISCHFELDER *et al.* (1964) usam uma expressão alternativa do segundo coeficiente do virial para a integração analítica. O ponto de partida para a dedução da expressão alternativa é a integração por partes da Equação (7.1). A fórmula de integração por partes é dada através da seguinte expressão:

$$\int f(r) g'(r) dr = f(r) g(r) - \int g(r) f'(r) dr \quad (7.6)$$

fazendo $f(r) = e^{-u(r)/k_B T} - 1$ e $g'(r) = r^2 dr$. Assim, $f'(r) = -\frac{1}{kT} \left(\frac{du}{dr} \right) e^{-\frac{u(r)}{kT}}$ e $g(r) = \frac{r^3}{3}$.

Substituindo-se estes resultados na Equação (7.6), encontra-se que:

$$\int_0^{\infty} \left[e^{-u(r)/k_B T} - 1 \right] r^2 dr = \left[e^{-u(r)/k_B T} - 1 \right] \frac{r^3}{3} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{kT} \right) \left(\frac{du}{dr} \right) e^{-u(r)/k_B T} \left(\frac{r^3}{3} \right) dr \quad (7.7)$$

A energia potencial intermolecular resultante da interação intermolecular para uma distância tendendo a infinito é igual a zero. Assim, o primeiro termo do segundo membro da Equação (7.7) é igual a zero. Logo,

$$\int_0^{\infty} \left[e^{-u(r)/k_B T} - 1 \right] r^2 dr = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{kT} \right) \left(\frac{du}{dr} \right) e^{-u(r)/k_B T} \left(\frac{r^3}{3} \right) dr \quad (7.8)$$

Comparando-se as Equações (7.1) e (7.8), obtém-se a expressão final:

$$B(T) = -\frac{2\pi N_A}{3kT} \int_0^{\infty} \left(\frac{du}{dr} \right) e^{-u(r)/k_B T} r^3 dr \quad (7.9)$$

A forma adimensionalizada da Equação (7.9) é dada por:

$$B^*(T^*) = -\frac{4}{T^*} \int_0^{\infty} r^{*2} \left(-\frac{12}{r^{*12}} + \frac{6}{r^{*6}} \right) \exp \left[-\frac{4}{T^*} \left(\frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right) \right] dr^* \quad (7.10)$$

HIRSCHFELDER *et al.* (1964) reportam que a expansão do termo $e^{\left[\left(\frac{4}{T^*} \right) r^{*-6} \right]}$ como uma série infinita permite a integração analítica da Equação (7.10). O resultado da integração é uma série infinita da função gama, expressa da seguinte forma:

$$B^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)} T^{*-(2j+1)/4} \quad (7.11)$$

onde os coeficientes $b^{(j)}$ são definidos em termos da função gama:

$$b^{(j)} = -\frac{2^{j+\frac{1}{2}}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) \quad (7.12)$$

De posse das Equações (7.11) e (7.12) pode-se desenvolver o algoritmo computacional para a determinação do segundo coeficiente do virial. Os passos necessários ao desenvolvimento são descritos na Tabela 7.2.2.

A função FORTRAN correspondente ao algoritmo da Tabela 7.2.2 é mostrada na Tabela 7.2.3. O ciclo que efetua o somatório de $n = 0$ a $n = \infty$ possui um único ponto de saída. Este ponto compara o valor absoluto da diferença entre as somas atual S_1 e anterior S_2 . Se o resultado for menor que a tolerância pré-estabelecida, a série atinge a convergência. Caso contrário, repete-se o ciclo. A tolerância utilizada é igual a $1,0 \times 10^{-12}$. Para os cálculos do segundo coeficiente do virial, necessita-se de duas funções FORTRAN auxiliares para as avaliações do fatorial e da função gama.

Tabela 7.2.2 - Algoritmo para implementação do segundo coeficiente do virial

```

1. Entrada de dados:  $T^*$ ;
2. Inicialização dos Acumuladores e índice do somatório:  $S_1 \leftarrow 0, S_2 \leftarrow 0, J \leftarrow 0$ ;
3. Ciclo para avaliação do somatório.
   Faça
      $F \leftarrow \text{Fatorial}(J)$ 
      $X \leftarrow (2J-1)/4$ 
      $N \leftarrow 2^{J+0,5}$ 
      $D \leftarrow 4F$ 
      $G \leftarrow \Gamma(X)$ 
      $b \leftarrow -(N/D)G$ 
     Se  $|S_1 - S_2| < tol$ , Termine o ciclo Faça
      $S_2 \leftarrow S_1$ 
      $S_1 \leftarrow S_1 + bT^{\left(\frac{2J+1}{4}\right)}$ 
      $J \leftarrow J + 1$ 
   Fim Faça
    $B^* \leftarrow S_1$ 
4. Fim Algoritmo

```

Tabela 7.2.3 - Função FORTRAN para avaliação do segundo coeficiente do virial

```

SUBROUTINE B_LJ(T_Ast, B_Ast, B1_Ast)
!-----Especificação das variáveis-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: BP, Fatorial, Fat, F_Gama, G, S1, S2, S3, T_ast, X
  REAL*8 :: B_Ast, B1_Ast, C2, C1
  INTEGER :: J
!-----Inicialização das variáveis-----
  S1 = 0.0d0          ;      S2 = HUGE(1.0d0)
  S3 = 0.0d0          ;      C1 = 1.0d0/T_Ast
  J = 0
!-----Cálculo do segundo coeficiente do virial reduzido-----
Proc: DO
  Fat = Fatorial(J)
  X = (2.0d0*DFLOAT(J) - 1.0d0)/4.0d0
  G = F_GAMA(X)
  BP = -G*(2.0d0**((DFLOAT(J) + 0.5d0))/(4.0d0*Fat))
  IF (DABS(S2-S1) .LT. 1.0E-12) EXIT Proc
  C2 = (2.0d0*DFLOAT(J) + 1.0d0)/4.0d0
  S2 = S1
  S1 = S1 + BP*C1**C2
  S3 = S3 - C2*BP*C1**C2
  J = J + 1
END DO Proc
B_Ast = S1
B1_Ast = S3
END SUBROUTINE B_LJ

```

O teste para a verificação da eficiência numérica da função B_LJ foi realizado através da comparação dos dados obtidos pela mesma com os fornecidos por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). A Tabela 7.2.4 mostra os resultados numéricos da comparação entre os dois conjuntos de dados. Os símbolos T^* , B_LJ, B_Hirsch e Erro_Abs são, respectivamente, a temperatura reduzida, os segundos coeficientes do virial avaliados pela função B_LJ e os reportados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e a diferença absoluta entre os valores B_LJ e B_Hirsch. Todas as variáveis são adimensionais.

Os valores do segundo coeficiente do virial reduzido obtidos através da função B_LJ são excelentes quando comparados aos reportados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). A maior diferença que se verifica entre os dois conjuntos de dados é 0,00000087, para a temperatura reduzida de $T^* = 0,45$. Esta diferença é devido ao erro de truncamento do segundo coeficiente do virial reduzido. Portanto, a implementação computacional da função para a avaliação numérica do segundo coeficiente do virial reduzido é bastante satisfatória, podendo ser empregada no algoritmo de otimização Monte Carlo adaptativo,

proposto neste trabalho, para o procedimento de procura dos valores ótimos do diâmetro de colisão e do parâmetro característico de energia do potencial de Lennard-Jones.

Tabela 7.2.4 - Comparação entre os dados obtidos pela função B_LJ e os fornecidos por HIRSCHFELDER *et al.* (1964)

T^*	B LJ	B Hirsch	Erro abs	T^*	B LJ	B Hirsch	Erro abs
0,30	-27,88058065	-27,88058100	0,00000035	2,70	-0,22358635	-0,22358626	0,00000009
0,35	-18,75489479	-18,75489500	0,00000021	2,80	-0,18450736	-0,18450728	0,00000008
0,40	-13,79883470	-13,79883500	0,00000030	2,90	-0,14850229	-0,14850215	0,00000014
0,45	-10,75497413	-10,75497500	0,00000087	3,00	-0,11523396	-0,11523390	0,00000006
0,50	-8,72020542	-8,72020500	0,00000042	3,10	-0,08441244	-0,08441245	0,00000001
0,55	-7,27408541	-7,27408580	0,00000039	3,20	-0,05578704	-0,05578696	0,00000008
0,60	-6,19797105	-6,19797080	0,00000025	3,30	-0,02913991	-0,02913997	0,00000006
0,65	-5,36819172	-5,36819180	0,00000008	3,40	-0,00428086	-0,00428086	0,00000000
0,70	-4,71003732	-4,71003700	0,00000032	3,50	0,01895689	0,01895684	0,00000005
0,75	-4,17592825	-4,17592830	0,00000005	3,60	0,04072019	0,04072012	0,00000007
0,80	-3,73422536	-3,73422540	0,00000004	3,70	0,06113885	0,06113882	0,00000003
0,85	-3,36311945	-3,36311930	0,00000015	3,80	0,08032801	0,08032793	0,00000008
0,90	-3,04711428	-3,04711430	0,00000002	3,90	0,09839019	0,09839014	0,00000005
0,95	-2,77491020	-2,77491020	0,00000000	4,00	0,11541692	0,11541691	0,00000001
1,00	-2,53808134	-2,53808140	0,00000006	4,10	0,13149021	0,13149021	0,00000000
1,05	-2,33022111	-2,33022080	0,00000031	4,20	0,14668372	0,14668372	0,00000000
1,10	-2,14637419	-2,14637420	0,00000001	4,30	0,16106380	0,16106381	0,00000001
1,15	-1,98264929	-1,98264920	0,00000009	4,40	0,17469039	0,17469039	0,00000000
1,20	-1,83594913	-1,83594920	0,00000007	4,50	0,18761774	0,18761774	0,00000000
1,25	-1,70377848	-1,70377840	0,00000008	4,60	0,19989511	0,19989511	0,00000000
1,30	-1,58410507	-1,58410470	0,00000037	4,70	0,21156728	0,21156728	0,00000000
1,35	-1,47525733	-1,47525710	0,00000023	4,80	0,22267507	0,22267507	0,00000000
1,40	-1,37584796	-1,37584790	0,00000006	4,90	0,23325577	0,23325577	0,00000000
1,45	-1,28471613	-1,28471600	0,00000013	5,00	0,24334350	0,24334351	0,00000001
1,50	-1,20088316	-1,20088320	0,00000004	6,00	0,32290437	0,32290437	0,00000000
1,55	-1,12351826	-1,12351830	0,00000004	7,00	0,37608847	0,37608846	0,00000001
1,60	-1,05191167	-1,05191150	0,00000017	8,00	0,41343395	0,41343396	0,00000001
1,65	-0,98545340	-0,98545337	0,00000003	9,00	0,44059784	0,44059784	0,00000000
1,70	-0,92361639	-0,92361639	0,00000000	10,00	0,46087528	0,46087529	0,00000001
1,75	-0,86594283	-0,86594279	0,00000004	20,00	0,52537420	0,52537420	0,00000000
1,80	-0,81203326	-0,81203328	0,00000002	30,00	0,52692546	0,52692546	0,00000000
1,85	-0,76153751	-0,76153734	0,00000017	40,00	0,51857502	0,51857502	0,00000000
1,90	-0,71414737	-0,71414733	0,00000004	50,00	0,50836143	0,50836143	0,00000000
1,95	-0,66959047	-0,66959030	0,00000017	60,00	0,49821260	0,49821261	0,00000001
2,00	-0,62762529	-0,62762535	0,00000006	70,00	0,48865069	0,48865069	0,00000000
2,10	-0,55063318	-0,55063308	0,00000010	80,00	0,47979010	0,47979009	0,00000001
2,20	-0,48171004	-0,48170997	0,00000007	90,00	0,47161504	0,47161504	0,00000000
2,30	-0,41967774	-0,41967761	0,00000013	100,00	0,46406947	0,46406948	0,00000001
2,40	-0,36357578	-0,36357566	0,00000012	200,00	0,41143168	0,41143168	0,00000000
2,50	-0,31261337	-0,31261340	0,00000003	300,00	0,38012788	0,38012787	0,00000001
2,60	-0,26613361	-0,26613345	0,00000016	400,00	0,35835118	0,35835117	0,00000001

7.2.2 - Potencial de Stockmayer

STOCKMAYER (1941) introduz um potencial intermolecular, para substâncias polares, adicionando ao potencial de Lennard-Jones um termo devido às interações entre dipolos para o potencial de energia. Neste caso, a interação intermolecular depende da separação e da orientação relativa das partículas.

A expressão matemática proposta por Stockmayer é dada por:

$$u = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{c}{r^6} - \frac{\mu^2}{r^3} g \quad (7.13)$$

onde $s > 6$ e μ é o momento dipolo da molécula. A função g é definida como:

$$g = 2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi \quad (7.14)$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos de inclinação entre os eixos do dipolo e a linha que une seus centros. ϕ é o ângulo azimutal, ou seja, o ângulo entre os planos que cruza através da linha de centro contendo os dois ângulos.

Quando as interações intermoleculares dependem da separação e da orientação relativa das moleculares, o segundo coeficiente do virial pode ser escrito como:

$$B(T) = -\frac{N_A}{4} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[e^{-u(r, \theta_1, \theta_2, \phi)/kT} - 1 \right] r^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (7.15)$$

onde k , N_A e u são, respectivamente, a constante de Boltzmann, o número de Avogadro e o potencial de Stockmayer.

STOCKMAYER (1941) integrou a Equação (7.15) usando a metodologia introduzida por LENNARD-JONES (1924) para substâncias apolares. O resultado da integração é dado por:

$$B = \left(\frac{2}{3}\right) N_A \sigma^3 y^{3/s} \left[\Gamma\left(\frac{s-3}{s}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n/2} C_n^k p^{2k} y^{\frac{ns-6n+6k}{s}} \right] \quad (7.16)$$

As funções utilizadas na Equação (7.16) são definidas por:

$$y = \frac{c}{kT\sigma^6} \quad (7.17)$$

$$p = \frac{\mu^2 \sigma^3}{c} \quad (7.18)$$

$$C_n^k = \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \frac{3}{s} \Gamma\left(\frac{6n-6k-3}{s}\right) \quad (7.19)$$

e

$$G_k = \frac{1}{2k+1} \sum_{m=k}^{\infty} \binom{k}{m} \frac{3^m}{2m+1} \quad (7.20)$$

onde $\binom{n}{2k}$ e $\binom{k}{m}$ são os coeficientes binomiais.

O potencial de Stockmayer é comumente descrito na literatura em duas formas:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} - \frac{\mu^2}{r^3} g(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (7.21)$$

e

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} - \frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} g(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (7.22)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo.

A Equação (7.21) é utilizada por ROWLINSON (1949) e HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e a Equação (7.22) é empregada por MAITLAND *et al.* (1987).

A partir da integração realizada por STOCKMAYER (1941), para o segundo coeficiente do virial, com o potencial na forma original pode-se obter, por analogia, a expressão integrada para o segundo coeficiente do virial reduzido com o potencial nas formas de ROWLINSON (1949) e de MAITLAND *et al.* (1987).

A comparação entre o potencial original com $s = 12$ e a forma de ROWLINSON (1949) mostra que:

- $\lambda = 4\varepsilon\sigma^{12}$;
- $c = 4\varepsilon\sigma^6$;
- $y = \frac{4\varepsilon}{kT} = \frac{4}{T^*}$
- $p = \frac{\mu^2}{4\varepsilon\sigma^3} = \frac{\mu^{*2}}{4}$;
- $C_n^k = \frac{1}{4} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{6n-6k-3}{12}\right)$
 $= \frac{1}{4} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right)$.

onde $T^* = kT/\varepsilon$ e $\mu^* = \mu/\sqrt{\varepsilon\sigma^3}$. Substituindo-se estas relações no resultado da integração fornecido pela Equação (7.16), obtém-se:

$$\begin{aligned}
B^* &= \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq n/2} C_n^k \left(\frac{\mu^{*2}}{4}\right)^{2k} \left(\frac{4}{T^*}\right)^{\frac{n+k}{2}} \right] \\
&= \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq n/2} C_n^k 2^{-4k} 2^{n+k} \mu^{*4k} T^{*-(n+k)/2} \right] \\
&= \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq n/2} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right) 2^{n-3k} \mu^{*4k} T^{*-(n+k)/2} \right]
\end{aligned} \tag{7.23}$$

sabendo-se que $t^* = \mu^{*2}/\sqrt{8}$. Logo, $\mu^{*4k} = 2^{3k} t^{*2k}$. Então, a Equação (7.23) torna-se:

$$B^* = \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq n/2} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right) 2^n t^{*2k} T^{*-(n+k)/2} \right] \tag{7.24}$$

Para facilitar a obtenção da expressão numérica integrada do potencial na forma de MAITLAND *et al.* (1987), algumas modificações no formato do potencial definido através da Equação (7.22) são necessárias. Com esta finalidade, considere o seguinte procedimento:

- multiplicar e dividir o terceiro termo do lado direito da Equação (7.22) por $4\sigma^3 \varepsilon$;
- definir um novo parâmetro para levar em conta o cálculo do dipolo permanente δ .

logo, a Equação (7.22) torna-se:

$$\begin{aligned}
U(r, \theta_1, \theta_2, \phi) &= 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} - \frac{4\varepsilon \sigma^3 \mu^2}{16\pi \varepsilon \sigma^3 \varepsilon_0 r^3} g(\theta_1, \theta_2, \phi) \\
&= 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \frac{\mu^2}{16\pi \varepsilon \sigma^3 \varepsilon_0} g(\theta_1, \theta_2, \phi) \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3 \right\} \\
&= 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \delta \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3 \right\}
\end{aligned} \tag{7.25}$$

onde $\delta = \frac{\mu^2}{16\pi \varepsilon \sigma^3 \varepsilon_0} g(\theta_1, \theta_2, \phi)$.

O momento dipolo pode ser adimensionalizado através da seguinte expressão:

$$\mu^* = \frac{\mu^2}{\varepsilon \sigma^3} \quad (7.26)$$

Comparando a expressão que define δ com a Equação (7.26), encontra-se que:

$$\delta = \frac{\mu^*}{16\pi\varepsilon_0} g(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (7.27)$$

A Equação (7.27) pode ser modificada observando, por inspeção da Equação (7.14) que o valor máximo da função $g(\theta_1, \theta_2, \phi)$ ocorre quando $\theta_1 = \theta_2 = \pi$. Neste ponto, a função $g(\theta_1, \theta_2, \phi) = 2$. Então,

$$\delta_{\max} = \frac{\mu^*}{8\pi\varepsilon_0} \quad (7.28)$$

Substituindo-se a Equação (7.28) na Equação (7.27), obtém-se:

$$\delta = \delta_{\max} \left[\frac{g(\theta_1, \theta_2, \phi)}{2} \right] \quad (7.29)$$

logo, a Equação (7.25) torna-se:

$$\begin{aligned} U(r^*, \theta_1, \theta_2, \phi) &= 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \frac{\delta_{\max}}{2} g(\theta_1, \theta_2, \phi) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \right\} \\ &= 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} - 2\varepsilon \delta_{\max} \sigma^3 g(\theta_1, \theta_2, \phi) \left(\frac{1}{r} \right)^3 \\ &= 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} - \frac{X^2}{r^3} g(\theta_1, \theta_2, \phi) \end{aligned} \quad (7.30)$$

onde $X^2 = 2\varepsilon\delta_{\max}\sigma^3$. Comparando-se a Equação (7.30) com a forma empregada por STOCKMAYER (1941) - Equação (7.13), obtêm-se:

- $\lambda = 4\varepsilon\sigma^{12}$;
- $c = 4\varepsilon\sigma^6$;
- $y = \frac{4\varepsilon}{kT} = \frac{4}{T^*}$;
- $X = \mu$;
- $p = \frac{X^2}{4\varepsilon\sigma^3} = \frac{\delta_{\max}}{2}$;
- $C_n^k = \frac{1}{4} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{6n-6k-3}{12}\right)$
 $= \frac{1}{4} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right)$.

Substituindo-se estas relações no resultado da integração fornecida pela Equação (7.16), encontra-se que:

$$\begin{aligned}
 B^* &= \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq n/2} C_n^k \left(\frac{\delta_{\max}}{2}\right)^{2k} \left(\frac{4}{T^*}\right)^{\frac{n+k}{2}} \right] \\
 &= \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq n/2} C_n^k 2^{-2k} 2^{n+k} \delta_{\max}^{2k} T^{*-(n+k)/2} \right] \\
 &= \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq n/2} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right) 2^{n-k} \delta_{\max}^{2k} T^{*-(n+k)/2} \right]
 \end{aligned} \tag{7.31}$$

Os coeficientes binomiais $\binom{z}{w}$ são calculados através da seguinte expressão:

$$\binom{z}{w} = \frac{z!}{w!(z-w)!} = \frac{\Gamma(z+1)}{\Gamma(w+1)\Gamma(z-w+1)} \tag{7.32}$$

onde z e w são números inteiros. A relação entre o fatorial e a função gama é dada por:

$$\begin{aligned}
\Gamma(z+1) &= z\Gamma(z) \\
&= z! \\
&= z(z-1)!
\end{aligned}
\tag{7.33}$$

Neste trabalho, foi implementada uma subrotina FORTRAN para a avaliação do segundo coeficiente do virial com o potencial de Stockmayer na forma empregada por ROWLINSON (1949) e HIRSCHFELDER *et al.* (1964). A conversão da função para as outras formas do potencial é automática sendo realizada modificando não mais que duas linhas da codificação proposta.

A Tabela 7.2.5 descreve a subrotina implementada, onde os coeficientes binomiais foram calculados, por simplicidade, através do fatorial. O ciclo que efetua o somatório de $n = 0$ a $n = \infty$ possui um único ponto de saída. Este ponto compara o valor absoluto da diferença entre as somas atual S_N e a anterior $S0$. Se o resultado for menor que a tolerância pré-estabelecida, o processo atinge a convergência. Caso contrário, repete-se o ciclo. A tolerância utilizada é igual a $1,0 \times 10^{-12}$. Para avaliação do segundo coeficiente do virial, necessita-se de duas funções auxiliares: fatorial e gama. A primeira função efetua o fatorial de um número inteiro e a segunda avalia o valor da função gama para um argumento em dupla precisão.

O teste para a verificação da eficiência numérica da função B_STOCK foi realizado através da comparação dos dados obtidos pela mesma com os fornecidos por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). A Tabela 7.2.6 mostra os resultados numéricos da comparação entre os dois conjuntos de dados, para $t^* = 0,1$ e $t^* = 1,3$. Uma análise dos dados da Tabela 7.2.6 mostra que as maiores diferenças ocorrem para $t^* = 1,3$ nas temperaturas reduzidas de $T^* = 0,9$ e $T^* = 1,0$. Estes erros, provavelmente, são devido à tolerância pré-estabelecida no critério de parada do ciclo que efetua o somatório de 0 a ∞ nos cálculos fornecido por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). Para uma verificação mais detalhada das causas das diferenças entre os valores, novos cálculos foram realizados para t^* igual a 1,1, 1,2, 1,4 e 1,5 com temperaturas reduzidas na faixa de 0,75 a 1,5. Os resultados são mostrados na Tabela 7.2.7, onde pode ser observado que existe erro de aproximação nos valores fornecidos por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). Portanto, a implementação computacional da função para a avaliação numérica do segundo coeficiente

do virial reduzido é bastante satisfatória, podendo ser empregada no algoritmo de otimização Monte Carlo adaptativo, proposto neste trabalho, para o procedimento de procura dos valores ótimos do diâmetro de colisão, do parâmetro característico de energia e do parâmetro de polaridade do potencial de Stockmayer. Os símbolos T^* , $B-F$, $B-H$ e EA são, respectivamente, a temperatura reduzida, os segundos coeficientes do virial avaliados pela subrotina B_Stock e os reportados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e a diferença absoluta entre os valores $B-F$ e $B-H$. Todas as propriedades das Tabelas 7.2.6 e 7.2.7 são adimensionais.

Tabela 7.2.5 - Implementação computacional do segundo coeficiente do virial

```

SUBROUTINE B_Stock(T_Ast, TP_Ast, B, B_T)
!-----Especificação das variáveis-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8      :: B, B_T, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, GK, F_2K, F_K, F_KM, F_M, F_N2K
  REAL*8      :: Fatorial, S0, S_NBL, S_K, S_KBL, S_M, S_N, T_ast, TP_Ast, F_Gama
  INTEGER     :: K, M, N
!-----Inicializações e cálculos preliminares-----
  S0 = HUGE(1.0d0) ; S_N = 0.0d0
  S_NBL = 0.0d0 ; C1 = (4.0d0/T_Ast)**0.25d0
  C2 = 1.0d0/T_Ast ; N = 1
!-----Cálculo do segundo coeficiente do virial e da derivada com relação a temperatura-----
Proc1: DO
  C3 = 2.0d0**N
  S_K = 0.0d0
  S_KBL = 0.0d0
  DO K = 0, N/2, 1
    S_M = 0.0d0
    F_K = Fatorial(K)
    DO M = 0, K
      F_KM = Fatorial(K-M)
      F_M = Fatorial(M)
      S_M = S_M + F_K*3.0d0**M/(F_KM*F_M*(2.0d0*DFLOAT(M) + 1.0d0))
    END DO
    GK = S_M/(2.0d0*K+1.0d0)
    F_N2K = Fatorial(N - 2*K)
    F_2K = Fatorial(2*K)
    C4 = F_N2K*F_2K
    C5 = F_Gama(DFLOAT(2*N-2*K-1)/4.0d0)
    C6 = (N + K)/2.0d0
    C7 = C3*GK/C4*C5*TP_Ast**(2*K)
    S_K = S_K + C7*C2**C6
    S_KBL = S_KBL + C6*C7*C2**(C6 + 1.0d0)
  END DO
  S0 = S_N
  S_N = S_N + S_K
  S_NBL = S_NBL + S_KBL
  IF (DABS(S0-S_N).LT. 1.0d-12) EXIT Proc1
  N = N + 1
END DO Proc1
  B = C1*(F_Gama(0.75d0) - 0.25d0*S_N)
  B_T = -B/(4.0d0*T_Ast) + 0.25d0*C1*S_NBL
END SUBROUTINE B_Stock

```

Tabela 7.2.6 - Comparação entre os resultados obtidos pela função programada e os fornecidos por Hirschfelder (1964)

$t^* = 0,1$				$t^* = 1,3$			
T^*	$B - F$	$B - H$	EA	T^*	$B - F$	$B - H$	EA
0,30	-31,12892114	-31,129000	0,00007886	0,30			
0,40	-14,71654880	-14,717000	0,00045120	0,40			
0,50	-9,11988002	-9,119900	0,00001998	0,50			
0,60	-6,41594803	-6,415900	0,00004803	0,60			
0,70	-4,84599540	-4,846000	0,00000460	0,70			
0,80	-3,82681140	-3,826800	0,00001140	0,80			
0,90	-3,11415728	-3,114200	0,00004272	0,90	-35,96253676	-35,700000	0,26253676
1,00	-2,58886744	-2,588900	0,00003256	1,00	-22,42891133	-22,300000	0,12891133
1,10	-2,18619164	-2,186200	0,00000836	1,10	-15,42506696	-15,420000	0,00506696
1,20	-1,86802232	-1,868000	0,00002232	1,20	-11,34135135	-11,340000	0,00135135
1,30	-1,61050877	-1,610500	0,00000877	1,30	-8,74271649	-8,740000	0,00271649
1,40	-1,39797657	-1,398000	0,00002343	1,40	-6,97661854	-6,976000	0,00061854
1,50	-1,21970800	-1,219700	0,00000800	1,50	-5,71389605	-5,714000	0,00010395
1,60	-1,06812999	-1,068100	0,00002999	1,60	-4,77431575	-4,774000	0,00031575
1,70	-0,93774160	-0,937750	0,00000840	1,70	-4,05244286	-4,053200	0,00075714
1,80	-0,82445180	-0,824450	0,00000180	1,80	-3,48316362	-3,483100	0,00006362
1,90	-0,72515567	-0,725160	0,00000433	1,90	-3,02441234	-3,024400	0,00001234
2,00	-0,63745459	-0,637450	0,00000459	2,00	-2,64796303	-2,647900	0,00006303
2,20	-0,48969422	-0,489690	0,00000422	2,20	-2,06935247	-2,069300	0,00005247
2,40	-0,37019758	-0,370200	0,00000242	2,40	-1,64787069	-1,647900	0,00002931
2,60	-0,27172009	-0,271720	0,00000009	2,60	-1,32890319	-1,328900	0,00000319
2,80	-0,18928803	-0,189290	0,00000197	2,80	-1,08018307	-1,080200	0,00001693
3,00	-0,11937475	-0,119370	0,00000475	3,00	-0,88151714	-0,881520	0,00000286
3,20	-0,05941092	-0,059410	0,00000092	3,20	-0,71966857	-0,719670	0,00000143
3,40	-0,00748097	-0,007480	0,00000097	3,40	-0,58562373	-0,585620	0,00000373
3,60	0,03787200	0,037870	0,00000200	3,60	-0,47304637	-0,473050	0,00000363
3,80	0,07777540	0,077780	0,00000460	3,80	-0,37736064	-0,377360	0,00000064
4,00	0,11311508	0,113120	0,00000492	4,00	-0,29518470	-0,295190	0,00000530
4,20	0,14459653	0,144600	0,00000347	4,20	-0,22396851	-0,223970	0,00000149
4,40	0,17278843	0,172790	0,00000157	4,40	-0,16175520	-0,161750	0,00000520
4,60	0,19815415	0,198150	0,00000415	4,60	-0,10701966	-0,107020	0,00000034
4,80	0,22107496	0,221070	0,00000496	4,80	-0,05855678	-0,058560	0,00000322
5,00	0,24186737	0,241870	0,00000263	5,00	-0,01540252	-0,015400	0,00000252
6,00	0,32187155	0,321870	0,00000155	6,00	0,14363573	0,143640	0,00000427
7,00	0,37532213	0,375320	0,00000213	7,00	0,24388906	0,243890	0,00000094
8,00	0,41284083	0,412840	0,00000083	8,00	0,31153722	0,311540	0,00000278
9,00	0,44012395	0,440120	0,00000395	9,00	0,35942252	0,359420	0,00000252
10,00	0,46048714	0,460490	0,00000286	10,00	0,39453194	0,394530	0,00000194
20,00	0,52526753	0,525270	0,00000247	20,00	0,50727986	0,507280	0,00000014
40,00	0,51854490	0,518540	0,00000490	40,00	0,51348001	0,513480	0,00000001
60,00	0,49819812	0,498200	0,00000188	60,00	0,49576271	0,495760	0,00000271
80,00	0,47978145	0,479780	0,00000145	80,00	0,47832860	0,478330	0,00000140
100,00	0,46406367	0,464060	0,00000367	100,00	0,46308914	0,463090	0,00000086
200,00	0,41142999	0,411430	0,00000001	200,00	0,41114640	0,411150	0,00000360
300,00	0,38012706	0,380130	0,00000294	300,00	0,37998886	0,379990	0,00000114
400,00	0,35835069	0,358350	0,00000069	400,00	0,35826761	0,358270	0,00000239

Tabela 7.2.7 - Dados adicionais para a comparação entre os valores obtidos pela função programada e os fornecidos por Hirschfelder *et al.* (1964)

$t^* = 1,1$				$t^* = 1,2$			
T^*	$B - F$	$B - H$	EA	T^*	$B - F$	$B - H$	EA
0,75	-43,70076750	-43,500000	0,20076750	0,75	-45,75068928	-45,80000	0,04931072
0,80	-32,15420785	-32,000000	0,15420785	0,80	-34,00528631	-34,40000	0,39471369
0,85	-24,69709909	-24,700000	0,00290091	0,85	-26,29526303	-26,30000	0,00473697
0,90	-19,62250831	-19,610000	0,01250831	0,90	-20,98612859	-21,00000	0,01387141
0,95	-16,01734750	-16,000000	0,01734750	0,95	-17,18170863	-17,20000	0,01829137
1,00	-13,36282697	-13,360000	0,00282697	1,00	-14,36284006	-14,30000	0,06284006
1,05	-11,34872260	-11,350000	0,00127740	1,05	-12,21426061	-12,21000	0,00426061
1,10	-9,78122578	-9,780000	0,00122578	1,10	-10,53658270	-10,53000	0,00658270
1,15	-8,53459219	-8,534000	0,00059219	1,15	-9,19916459	-9,20000	0,00083541
1,20	-7,52451021	-7,524000	0,00051021	1,20	-8,11371593	-8,11000	0,00371593
1,25	-6,69279662	-6,693000	0,00020338	1,25	-7,21891821	-7,21000	0,00891821
1,30	-5,99826689	-5,998000	0,00026689	1,30	-6,47114343	-6,47100	0,00014343
1,35	-5,41110551	-5,411100	0,00000551	1,35	-5,83867513	-5,83900	0,00032487
1,40	-4,90929056	-4,909200	0,00009056	1,40	-5,29800809	-5,29800	0,00000809
1,45	-4,47626209	-4,476200	0,00006209	1,45	-4,83141855	-4,83100	0,00041855
1,50	-4,09936494	-4,099400	0,00003506				
$t^* = 1,4$				$t^* = 1,5$			
T^*	$B - F$	$B - H$	EA	T^*	$B - F$	$B - H$	EA
0,90	-50,25587589	-50,3000	0,04412411	0,90	-52,69715225	-52,0000	0,69715225
0,95	-38,02213375	-37,8000	0,22213375	0,95	-40,18202008	-40,0000	0,18202008
1,00	-29,76012713	-29,8000	0,03987287	1,00	-31,62370898	-31,0000	0,62370898
1,05	-23,94944595	-24,3000	0,35055405	1,05	-25,54727706	-25,4000	0,14727706
1,10	-19,71967256	-19,6000	0,11967256	1,10	-21,09210926	-21,1000	0,00789074
1,15	-16,54880858	-16,5000	0,04880858	1,15	-17,73402258	-17,7000	0,03402258
1,20	-14,11090584	-14,1000	0,01090584	1,20	-15,14152770	-15,1000	0,04152770
1,25	-12,19511184	-12,2000	0,00488816	1,25	-13,09794371	-13,1000	0,00205629
1,30	-10,66071555	-10,7000	0,03928445	1,30	-11,45742545	-11,4600	0,00257455
1,35	-9,41118961	-9,4100	0,00118961	1,35	-10,11921359	-10,1200	0,00078641
1,40	-8,37867154	-8,3800	0,00132846	1,40	-9,01205528	-9,0000	0,01205528
1,45	-7,51439284	-7,5100	0,00439284	1,45	-8,08449750	-8,0800	0,00449750
1,50	-6,78260913	-6,7800	0,00260913				

7.3 - Determinação Experimental dos Coeficientes do virial

Segundo HIRSCHFELDER *et al.* (1964), os coeficientes do virial podem ser obtidos de dados PVT de várias maneiras. No primeiro método reportado, a equação do virial é escrita até o terceiro coeficiente da série:

$$A \equiv \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) V = B + \frac{C}{V} + \dots \quad (7.34)$$

O segundo coeficiente do virial é calculado fazendo a pressão se aproximar de zero. Assim, o volume molar tende a infinito, de forma que a Equação (7.34) possa ser escrita como:

$$B(T) = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) V = \lim_{P \rightarrow 0} A \quad (7.35)$$

O terceiro coeficiente do virial é obtido através de um rearranjo da Equação (7.34),

$$(A - B)V \equiv \left\{ \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) V - B \right\} V = C + \dots \quad (7.36)$$

No limite, quando $P \rightarrow 0$, o volume molar $V \rightarrow \infty$. Assim, a Equação (7.36) torna-se:

$$C = \lim_{P \rightarrow 0} [A - B(T)]V \quad (7.37)$$

HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e MAITLAND *et al.* (1987) reportam que este método de obtenção do segundo e terceiro coeficientes do virial requer dados de compressibilidade de extrema precisão, para baixas densidades, de maneira que as incertezas experimentais sejam reduzidas.

Outro método de obtenção dos coeficientes é fornecido através do ajuste dos dados PVT a uma equação polinomial finita:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{A_1(T)}{V} + \frac{A_2(T)}{V^2} + \dots + \frac{A_n(T)}{V^n} \quad (7.38)$$

onde os coeficientes da expansão polinomial são relacionados diretamente aos coeficientes da equação do virial. Segundo HIRSCHFELDER *et al.* (1964), considerável precaução deve ser tomada na interpretação dos coeficientes ajustados, visto que os mesmos dependem da faixa de pressão dos dados PVT e do grau do polinômio usado no ajuste.

Conseqüentemente, se a faixa de pressão não for suficientemente baixa, a função $A_1(T)$ não pode ser definida como sendo o segundo coeficiente do virial. Os outros coeficientes são muito sensíveis ao grau de polinômio utilizado no ajuste, levando, como consequência, grandes dificuldades na obtenção do terceiro coeficiente do virial por esta metodologia.

BEATTIE *et al.* (1951, 1952a e 1952b) utilizam uma fórmula polinomial fechada para a determinação do segundo e terceiro coeficientes do virial do kriptônio puro e de uma mistura de kriptônio e xenônio. A expressão polinomial é dada por:

$$B(V, T) = B(T) + \frac{C(T)}{V} + \frac{D(T)}{V^2} \quad (7.39)$$

onde os valores da função $B(V, T)$ são obtidos dos dados experimentais usando a seguinte relação:

$$B(V, T) = V(PV - RT) \quad (7.40)$$

onde V é o volume molar da amostra de gás para pressão P e temperatura T .

7.4 - Metodologia utilizada na literatura disponível para a determinação dos parâmetros do potencial intermolecular a partir de dados experimentais PVT

7.4.1 - Potencial de Lennard-Jones

Algumas metodologias presentes na literatura para a obtenção dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones a partir de medidas experimentais são fornecidas de forma resumida nesse trabalho.

HIRSCHFELDER *et al.* (1964) utilizam dois pontos experimentais para a determinação dos parâmetros. O ponto de partida do procedimento é a definição de uma quantidade denominada de k através da seguinte expressão:

$$k = \left[\frac{B(T_2)}{B(T_1)} \right]_{Exp} \quad (7.41)$$

Conhecendo-se dois pontos experimentais do segundo coeficiente do virial, determina-se a quantidade k . O próximo passo é escrever a Equação (7.41) em unidades reduzidas usando os fatores de adimensionalização descritos na Tabela 7.2.1. Assim,

$$k = \left[\frac{B^*(kT_2/\varepsilon)}{B^*(kT_1/\varepsilon)} \right] \quad (7.42)$$

O valor de ε / k é determinado por tentativa e erro através da solução da Equação (7.42). HIRSCHFELDER *et al.* (1964) utiliza a seguinte expressão para ε / k como primeira aproximação da solução:

$$\frac{\varepsilon}{k} = \begin{cases} 0,77T_C \\ 1,55T_b \\ 1,92T_m \end{cases} \quad (7.43)$$

onde T_C , T_b e T_m são, respectivamente, as temperaturas crítica, normal de ebulição e fusão.

O diâmetro de colisão σ é obtido por:

$$\sigma = \left[\frac{b_0}{(2/3)\pi N_A} \right]^{1/3} \quad (7.44)$$

onde N_A é o número de Avogadro. b_0 é calculado por:

$$b_0 = \left[\frac{B(T_1)}{B^*(T_1^*)} \right] = \left[\frac{B(T_2)}{B^*(T_2^*)} \right] \quad (7.45)$$

Evidentemente, devido às incertezas experimentais do segundo coeficiente do virial, este método não é recomendado, pois dependendo dos dois pares de valores (T , B) empregados na solução das Equações (7.41) e (7.42), os parâmetros obtidos podem não ser realísticos, ou seja, fornece bons ajustes somente para estes dados experimentais.

BUCKINGHAM (1938) utiliza a forma original do potencial de Lennard-Jones para o desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção dos parâmetros. Assim:

$$u(r) = \lambda r^{-s} - \mu r^{-t} \quad (7.46)$$

onde s e t são constantes. λ e μ são os parâmetros do potencial de Lennard-Jones.

Para λ e μ constantes, LENNARD-JONES (1924) deduziu uma fórmula fechada para o segundo coeficiente do virial:

$$B = \frac{2}{3} N_A \left(\frac{\lambda}{\mu} \right)^{\frac{3}{s-t}} F(y) \quad (7.47)$$

onde a função $F(y)$ é definida como:

$$F(y) = y^{3/(s-t)} \left[\Gamma\left(\frac{s-3}{s}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} c_n y^n \right] \quad (7.48)$$

A função y é definida por:

$$y = \frac{\mu}{kT} \left(\frac{kT}{\lambda} \right)^{t/s} \quad (7.49)$$

Os coeficientes c_n são dados por:

$$c_n = \frac{3\Gamma\left(\frac{nt-3}{s}\right)}{n!s} \quad (7.50)$$

onde as equações estão sujeitas às seguintes restrições $s > 3$ e $t > 3$.

O ponto de partida de BUCKINGHAM (1938) é a definição de duas variáveis X e Y , tais que:

$$X = \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^{\frac{3}{s-t}} \quad (7.51)$$

e

$$Y = \left(\frac{\mu^s}{\lambda^t}\right)^{\frac{1}{s-t}} \quad (7.52)$$

Substituindo as Equações (7.51) e (7.52) nas Equações (7.47) e (7.49), respectivamente, encontra-se que:

$$\frac{B}{(2/3)N_A} = XF(y) \quad (7.53)$$

e

$$Y = y^{\frac{s}{s-t}} kT \quad (7.54)$$

aplicando-se logaritmo,

$$\ln X = \ln \left[\frac{B}{(2/3)N_A} \right] - \ln [F(y)] \quad (7.55)$$

e

$$\ln Y = \frac{s}{s-t} \ln y + \ln kT \quad (7.56)$$

BUCKINGHAM (1938) afirma que, por definição, as relações entre $\ln X$ e $\ln Y$ com $\ln \lambda$ e $\ln \mu$ são dadas por:

$$\ln \lambda = \frac{s}{3} \ln X + \ln Y \quad (7.57)$$

e

$$\ln \mu = \frac{t}{s} \ln X + \ln Y \quad (7.58)$$

Tomando-se como base as Equações (7.55), (7.56), (7.57) e (7.58), pode-se descrever o procedimento utilizado por BUCKINGHAM (1938) para a determinação dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones. As etapas são:

1. Fixa-se um par de valores experimentais: temperatura T_k e segundo coeficiente do virial B_k ;
2. tomam-se vários valores de y_i para $i = 1, 2, \dots$;
3. Para cada y_i , determinam-se $\ln X$ e $\ln Y$ através das Equações (7.55) e (7.56), respectivamente, fazendo-se $B = B_k$ e $T = T_k$;
4. Plota-se $\ln X$ (ordenada) versus $\ln Y$ (abscissa);
5. Repetem-se o as etapas 1 a 4 para outro par de valores experimentais: T_k e B_k ;
6. Verifica-se a interseção entre as duas curvas plotadas. Este ponto de interseção é o par de valores $\ln X$ e $\ln Y$ utilizado nas Equações (7.57) e (7.58) para a determinação dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones.

Segundo BUCKINGHAM (1938), na prática, a determinação da interseção requer mais que dois pares de valores: T_k e B_k devido ao erro experimental na obtenção do segundo coeficiente do virial. Neste caso, a interseção é tomada como uma média de todas as

interseções entre $\ln X$ e $\ln Y$. O autor afirma que se não houver erros experimentais na determinação dos valores do segundo coeficiente do virial, a interseção de todas as curvas passa por um único ponto.

MacCORMACK & SCHNEIDER (1951) utiliza o procedimento de Buckingham (1938) para a determinação dos parâmetros de Lennard-Jones das seguintes substâncias: tetrafluoreto de carbono, hexafluoreto de enxofre e dióxido de carbono.

BEATTIE *et al.* (1951, 1952a, 1952b) determinam os parâmetros do potencial de Lennard-Jones para o xenônio e kriptônio a partir dos dados do segundo coeficiente do virial usando o procedimento desenvolvido por STOCKMAYER & BEATTIE (1942). Os autores afirmam que, para um intervalo de θ / T entre 0,20 e 1,00, o segundo coeficiente do virial para o xenônio e para o kriptônio podem ser representados pela seguinte expressão:

$$\frac{B'}{b_0} = \left(\frac{\theta}{T} \right)^{1/4} \left(1,0591 - 3,5891 \frac{\theta}{T} \right) \quad (7.59)$$

onde $B' = B/RT$. A Equação (7.59) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} T^{1/4} B' &= b_0 \theta^{1/4} \left(1,0591 - 3,5891 \frac{\theta}{T} \right) \\ &= 1,0591 b_0 \theta^{1/4} - 3,5891 \frac{b_0 \theta^{5/4}}{T} \end{aligned} \quad (7.60)$$

A expressão (7.60) é uma reta $y = b + ax$, com:

$$y = T^{1/4} B' \quad (7.61)$$

$$b = 1,0591 b_0 \theta^{1/4} \quad (7.62)$$

$$a = -3,5891 b_0 \theta^{5/4} \quad (7.63)$$

e

$$x = \frac{1}{T} \quad (7.64)$$

De posse da Equação (7.60), pode-se descrever o procedimento utilizado por BEATTIE *et al.* (1951, 1952a, 1952b) para a determinação dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones. As etapas são:

1. obtém-se experimentalmente o conjunto B_k e T_k , para $k = 1, 2, \dots$;
2. calcula-se $B'_k = B_k / RT_k$, para $k = 1, 2, \dots$;
3. calcula-se $y_k = T_k^{1/4} B_k$ e $x_k = 1/T_k$, para $k = 1, 2, \dots$;
4. utiliza-se o método dos mínimos quadrados para o conjunto y_k e x_k . Os resultados são os coeficientes linear e angular, b e a , respectivamente.
5. Os parâmetros θ e b_0 são obtidos resolvendo-se simultaneamente as Equações (7.62) e (7.63). As expressões são:

$$\frac{-3,5891\theta}{1,0591} = \frac{a}{b} \Rightarrow \theta = \frac{1,0591a}{-3,5891b} \quad (7.65)$$

e

$$b_0 = \frac{b}{1,0591\theta^{1/4}} \quad (7.66)$$

SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964) determinam os parâmetros do potencial de Lennard-Jones utilizando o critério dos mínimos quadrados para minimizar o desvio quadrático médio entre os dados experimentais e os calculados. As substâncias utilizadas são: argônio, xenônio, kriptônio, metano, tetrafluoreto de carbono, neopentano, nitrogênio, dióxido de carbono pentano e benzeno.

7.4.2 - Potencial de Stockmayer

Os parâmetros do potencial de Stockmayer podem ser determinados através do conhecimento do momento dipolo e dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial.

A metodologia empregada por ROWLINSON (1949) para a obtenção dos parâmetros do potencial de Stockmayer tem como ponto de partida a Equação (7.24),

$$B^* = \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n/2} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right) 2^n t^{*2k} T^{*-(n+k)/2} \right] \quad (7.67)$$

que pode ser escrita como:

$$B = \frac{2}{3} \pi N_A \delta^3 F(T^*, t^*) \quad (7.68)$$

onde a função $F(T^*, t^*)$ é o segundo coeficiente do virial reduzido, ou seja, $F(T^*, t^*) = B^*(T^*, t^*)$. Por definição, o parâmetro t^* é dado por $t^* = 8^{-1/2} (\mu^2 / \epsilon \sigma^3)$. Assim,

$$\begin{aligned} B &= \frac{\frac{2}{3} \pi N_A \mu^2 F(T^*, t^*)}{\sqrt{8\epsilon t^*}} \\ &= \frac{C \mu^2}{T} \left[\frac{T^*}{t^*} F(T^*, t^*) \right] \end{aligned} \quad (7.69)$$

onde $C = \frac{(2/3) \pi N_A}{\sqrt{8k}}$. ROWLINSON (1949) define uma função y tal que:

$$y = \left[\frac{T^*}{t^*} F(T^*, t^*) \right] \quad (7.70)$$

substituindo a Equação (7.70) na Equação (7.69), obtém-se

$$y = \frac{TB}{C\mu^2} \quad (7.71)$$

onde a Equação (7.71) contém somente medidas experimentais.

O resumo do procedimento de ROWLINSON (1949) pode ser descrito como:

- Construção de uma tabela de y , a partir da Equação (7.70) para vários pares de valores T^* e t^* ;
- Cálculo de y , a partir do segundo coeficiente do virial – Equação (7.71);
- Compara o valor de y calculado com o tabelado para encontrar o valor de T^* e t^* ;
- Com os valores encontrados de T^* e t^* , calculam-se, respectivamente, os valores de ε/k e σ .

HISCHFELDER *et al.* (1964) descreve uma metodologia para a obtenção dos parâmetros do potencial de Stockmayer modificando o procedimento de ROWLINSON (1949). Os autores definem um coeficiente de temperatura aparente, s , de forma que:

$$B(T) = AT^s \quad (7.72)$$

onde A e s são, respectivamente, uma constante e o coeficiente angular da reta $\ln |B| = \ln A + s \ln T$. A Equação (7.72) pode ser escrita na forma reduzida:

$$\begin{aligned} B^*(T^*, t^*) &= A(CT^*)^s \\ &= AC^s T^{*s} \end{aligned} \quad (7.73)$$

onde $C = \varepsilon/k$. Derivando a Equação (7.73), obtém-se:

$$\frac{dB^*(T^*, t^*)}{dT^*} = AC^s s T^{*s-1} \quad (7.74)$$

A razão entre as Equações (7.73) e (7.74) é dada por:

$$\frac{B^*(T^*, t^*)}{dB^*/dT^*} = \frac{T^*}{s} \quad (7.75)$$

ou

$$s = \frac{B_1^*(T^*, t^*)}{B^*(T^*, t^*)} \quad (7.76)$$

onde $B_1^* = T^* \frac{dB^*}{dT^*}$. A quantidade $s - 1$ é dada por:

$$s - 1 = \frac{B_1^*(T^*, t^*) - B^*(T^*, t^*)}{B^*(T^*, t^*)} \quad (7.77)$$

multiplicando-se a Equação (7.77) por y , encontra-se que:

$$z = \left(\frac{T^*}{t^*} \right) [B_1^*(T^*, t^*) - B^*(T^*, t^*)] \quad (7.78)$$

onde $z = y(s - 1)$. Observe que para $P \rightarrow 0$, o volume molar $V \rightarrow \infty$ e o termo $[B_1^*(T^*, t^*) - B^*(T^*, t^*)] = \mu^0 c_p^0 / b_0$. μ^0 é o coeficiente adiabático de Joule-Thomson, c_p^0 é a capacidade calorífica do gás ideal e b_0 é o volume molar característico.

De posse das Equações (7.70) e (7.78), pode-se escrever as etapas do procedimento utilizado por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). As etapas são as seguintes:

1. Determinar s através da regressão linear dos conjunto de dados $\ln T$ e $\ln |B|$;
2. Selecionar um par B e T do conjunto de dados. A escolha do par pode ser aleatória, mas devido ao erro experimental do segundo coeficiente do virial, os resultados podem não ser satisfatórios. Um critério que deveria ser adotado é o da seleção do par que apresenta menor desvio da reta obtida da regressão do tópico anterior;
3. Calcular y , a partir do par de valores B e T selecionados no tópico anterior;
4. Calcular z , a partir de y e s ;
5. Estimar um valor de t^* ;
6. Resolver numericamente a Equação (7.70) para a obtenção de T^* ;
7. Usar os valores de t^* e T^* na Equação (7.78);
8. Se $z \approx \frac{T^*}{t^*}(B_1^* - B^*)$, então o processo atinge a convergência. Caso contrário, volte a etapa 5;

7.5 - Desenvolvimento Computacional do algoritmo Monte Carlo Adaptativo Proposto para a Determinação dos Parâmetros dos Potenciais Intermoleculares

7.5.1 - Potencial de Lennard-Jones

O algoritmo proposto para a obtenção dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones é mostrado de forma esquemática na Figura 7.5.1.

A otimização, para uma determinada substância, principia-se com as especificações das variáveis de entrada que são as seguintes:

- propriedades críticas: T_C em Kelvin e V_C em cm^3/mol ;
- um conjunto experimental: T_i em Kelvin e B_i em cm^3/mol , para $i = 1, \dots, N$;
- Tolerância para a função objetivo;

- Número de ciclo Monte Carlo (NMC) – definido como sendo a quantidade de ciclo que o sistema deve efetuar, após atingir um ponto de mínimo.

O primeiro passo é a determinação dos limites de procura para os valores ótimos dos parâmetros ε / k e σ . As expressões utilizadas são relações aproximadas para moléculas esféricas não polares (HIRSCHFELDER *et al.* 1964).

$$\begin{cases} \frac{\varepsilon}{k} = 0,77T_C \\ b_0 = 0,75V_C \end{cases} \quad (7.79)$$

onde ε é a profundidade do poço potencial, k é a constante de Boltzmann e b_0 é o volume molar característico da molécula. A partir do valor aproximado de b_0 , pode-se determinar uma estimativa inicial do diâmetro de colisão σ , utilizando-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \sigma &= \left[\frac{b_0}{(2/3)\pi N_A} \right]^{1/3} \\ &= \left[\frac{b_0}{F_S} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (7.80)$$

onde $F_S = (2/3)\pi N_A$. N_A é o número de Avogadro.

A otimização Monte Carlo utiliza os números pseudo-aleatórios para encontrar o ponto de mínimo ou de máximo de uma determinada função. Como os números pseudo-aleatórios são gerados de uma distribuição uniforme sobre o intervalo $[0, 1]$ é necessário, na definição dos limites, dividir ε/k e σ , respectivamente, por 1000 e 10. Assim, estas grandezas tornam-se limitadas ao intervalo $[0, 1]$.

Dispõe-se de todas as informações para a determinação dos limites de procura. As relações utilizadas neste trabalho são dadas por:

$$\begin{cases} LSI = 0,8\sigma/10 \\ LSS = 1,2\sigma/10 \end{cases} \quad (7.81)$$

e

$$\begin{cases} LEI = 0,8(\varepsilon/k)/1000 \\ LES = 1,2(\varepsilon/k)/1000 \end{cases} \quad (7.82)$$

onde LSI e LSS são, respectivamente, os limites inferior e superior de procura para o parâmetro σ . Analogamente, LEI e LES para o parâmetro ε/k .

Uma vez calculados os limites de procura, inicializam-se as variáveis de controle da otimização. Estas variáveis são:

- Contador de ciclo Monte Carlo: $Cont = 1$. Esta variável é inicializada de acordo com a função objetivo. Se a função objetivo é menor que seu valor mínimo, atribui-se valor unitário. Caso contrário, o valor é modificado de acordo com a expressão: $Cont = Cont + 1$.
- Contador de atualização dos limites de procura: $atualize = 1$;
- Função objetivo mínima: $G_{\min} = \infty$;
- F_{Atual} - é uma variável lógica, inicializada como sendo falsa, utilizada na atualização dos limites de procura. A atribuição dessa variável é modificada de acordo com a função objetivo. Se a função objetivo é menor que seu valor mínimo, atribui-se valor verdadeiro para F_{Atual} . Caso contrário, o valor assumido é falso.

Todas as informações para o início do ciclo de otimização estão disponíveis. Parte-se dos cálculos de σ e ε/k usando os limites definidos anteriormente e gerando um número pseudo-aleatório, denominado de U , uniformemente distribuído sobre o intervalo $[0, 1]$,

$$\sigma = 10[LSI + (LSS - LSI)U] \quad (7.83)$$

e

$$\varepsilon/k = 1000 [LEI + (LES - LEI)U] \quad (7.84)$$

onde os fatores 10 e 1000 são, respectivamente, utilizados para a determinação dos valores reais dos parâmetros σ e ε/k . U é um número pseudo-aleatório gerado a partir de uma distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$.

O próximo passo é o cálculo de $b_0 = (2/3)\pi N_A \sigma^3$ e de $T_i^* = T_i / (\varepsilon/k)$ usando-se, respectivamente, os valores de σ e ε/k gerados aleatoriamente. Em seguida, determina-se o valor do segundo coeficiente do virial reduzido para cada temperatura. Neste trabalho, a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido foi realizada através da solução analítica (ver Tópico 7.2.1) e de uma rede neural artificial. Tanto a solução analítica como a rede neural utilizam as temperaturas reduzidas para a determinações do segundo coeficiente do virial reduzido.

A partir do cálculo de todos os valores do segundo coeficiente do virial reduzido, pode-se calcular o valor da função objetivo através da seguinte expressão:

$$G = \sum_{i=1}^N |B_i^{Exp} - b_0 B_i^*| \quad (7.85)$$

onde B_i^{exp} e B_i^* são, respectivamente, o segundo coeficiente do virial experimental e o segundo coeficiente do virial reduzido. N é a quantidade de pontos experimentais.

Uma vez calculada a função objetivo G , compara-se o seu valor com G_{min} . Se $G < G_{min}$, atualizam-se os valores mínimos dos parâmetros e da função objetivo. Caso contrário, o processo continua sem alteração dos parâmetros mínimos e da função objetivo. Os comandos de atribuição utilizados na atualização são:

- $G_{min} = G$; $B_{0min} = B_0$; $(\varepsilon/k)_{min} = \varepsilon/k$;
- $\sigma_{min} = \sigma$; $Cont = 1$; $F_{Atual} = Verdadeiro$.

No algoritmo proposto, existem dois critérios de convergência. O primeiro é baseado no valor médio da função objetivo e o segundo de acordo com o valor da variável de controle *Cont*. Assim, o controle de convergência é realizado através da definição de uma variável condicional $L_{Saída}$ de forma que:

$$L_{Saída} = Cont > CMC \text{ ou } G_{\min}/N < Tol \quad (7.86)$$

onde a variável lógica $L_{Saída}$ é verdadeira se ambas as condições forem verdadeiras ou se uma das condições for verdadeira. Caso contrário, o valor assumido é falso. Em resumo, se a variável de condicional for verdadeira, o sistema convergiu e procede-se a saída de dados. Caso contrário, o processo é transferido para a próxima etapa.

A próxima etapa é um processo condicional usado na verificação da atualização dos limites de procura. Nesta etapa, os intervalo para ε/k e σ são reduzidos de forma que a procura seja realizada em torno de um valor nas proximidades do mínimo absoluto da função objetivo. A atualização é realizada através da definição de uma variável condicional $L_{Saída}$ de forma que:

$$L_{Atual} = \left\{ \left(Atualize - \left\lfloor \frac{Atualize}{N_{Atual}} \right\rfloor N_{Atual} \right) = 0 \right\} \text{ e } F_{Atual} \quad (7.87)$$

onde $\lfloor x \rfloor$ é a função piso do argumento x , ou seja, é o maior inteiro menor ou igual ao argumento x . $Atualize$ e N_{Atual} são, respectivamente, o contador e o número de etapas para a atualização dos limites de procura. L_{Atual} assume valor verdadeiro se, e somente se, as duas condições forem verdadeiras. Caso contrário, o valor assumido é falso.

Na etapa final, incrementam-se os acumuladores e repete-se o processo até que uma e/ou as duas condições de parada sejam estabelecidas. Os incrementos dos acumuladores foram realizados através dos seguintes comandos de atribuição: $Cont=Cont+1$ e $Atualize = Atualize+1$.

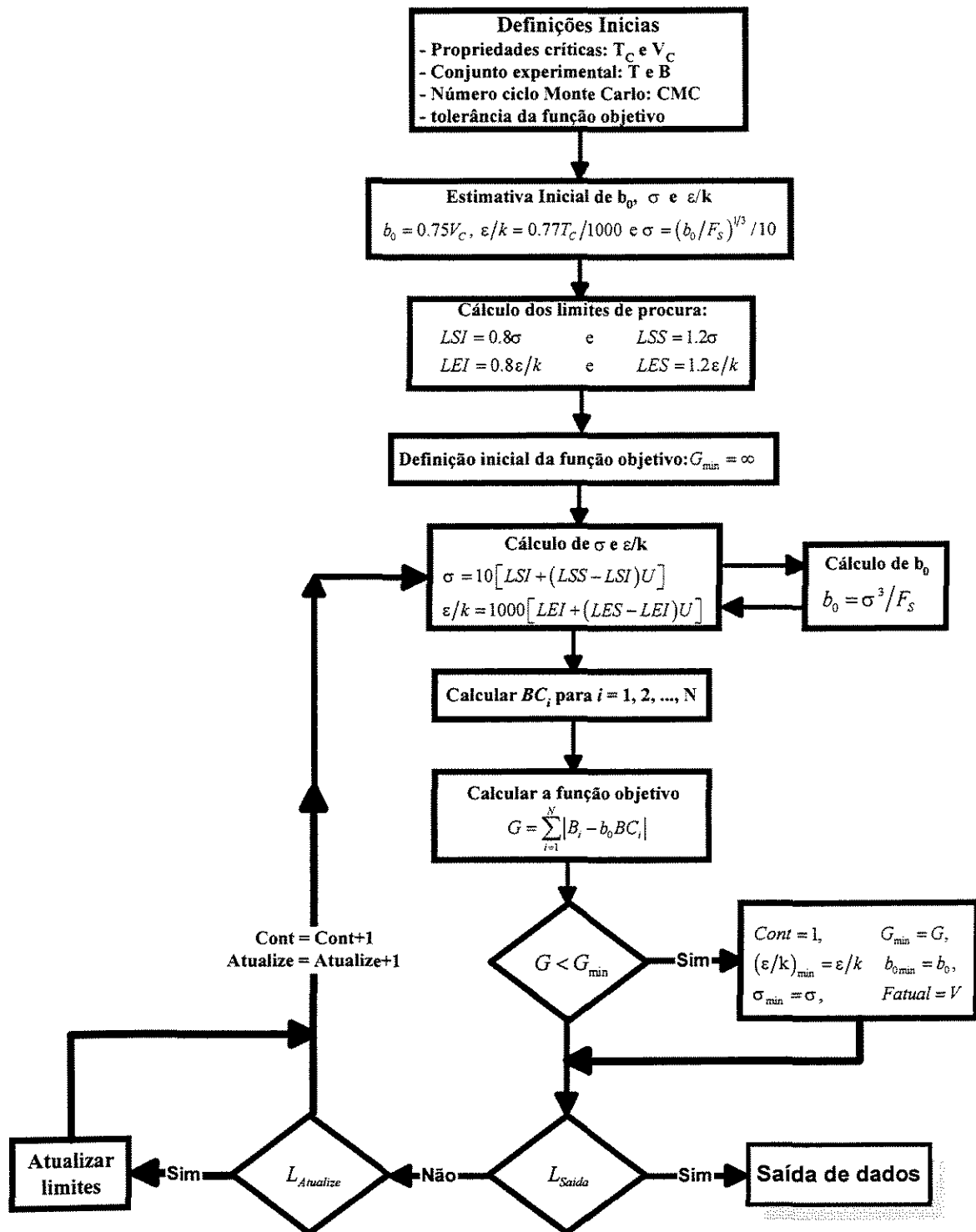


Figura 7.5.1 – Esquema computacional para a otimização dos parâmetros de Lennard-Jones.

A desvantagem da otimização dos parâmetros por meio da solução analítica é o grande tempo computacional, sendo a maior parte desse tempo gasto na avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido. Logo, propõe-se a utilização de uma rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido e diminuindo, com isso, o tempo de CPU.

A Figura 7.5.2 mostra os passos do desenvolvimento das subrotinas para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido através da rede neural. Os passos são os seguintes:

- **Coleta de dados:** o primeiro passo é a coleta do conjunto dos pares dados: temperatura T_i^* e segundo coeficiente do virial reduzido B_i^* . Para o treinamento e para a validação, os dados utilizados foram calculados por meio da solução analítica do segundo coeficiente do virial reduzido.
- **Configuração da rede:** neste trabalho, foi utilizado uma rede com três camadas com as seguintes características: um neurônio na camada de entrada (temperatura), cinco neurônios na camada intermediária e um neurônio na camada de saída (segundo coeficiente do virial reduzido). A função de ativação utilizada foi a tangente hiperbólica.
- **Treinamento:** nesta etapa, os pesos das conexões são ajustados, através do algoritmo de treinamento por retropropagação do erro, até que o critério de parada pré-estabelecido seja satisfeito. O conjunto de pares T_i^* e B_i^* foi dividido em dois grupos. Esta divisão se fez necessária devido à natureza dos dados (ordem de grandeza) da temperatura reduzida e do segundo coeficiente do virial reduzido, conforme pode ser observado através da Tabela 7.2.4. Os grupos são os seguintes:
 - Primeiro grupo – RN-1: 55 pares de dados na faixa de temperatura reduzida entre 0,3 a 4,0;
 - Segundo grupo – Rede Neural-2: 38 dados na faixa de temperatura reduzida entre 3,0 a 400,0;

- **Validação:** nesta fase, o conjunto de dados coletados para a validação foram utilizados na determinação da eficiência da rede. Se os resultados analisados forem satisfatório, a rede está pronta para ser usada na determinação do segundo coeficiente do virial reduzido. Caso contrário, repete-se a fase de treinamento.
- **Integração:** no passo final, a rede é conectada ao algoritmo de otimização.

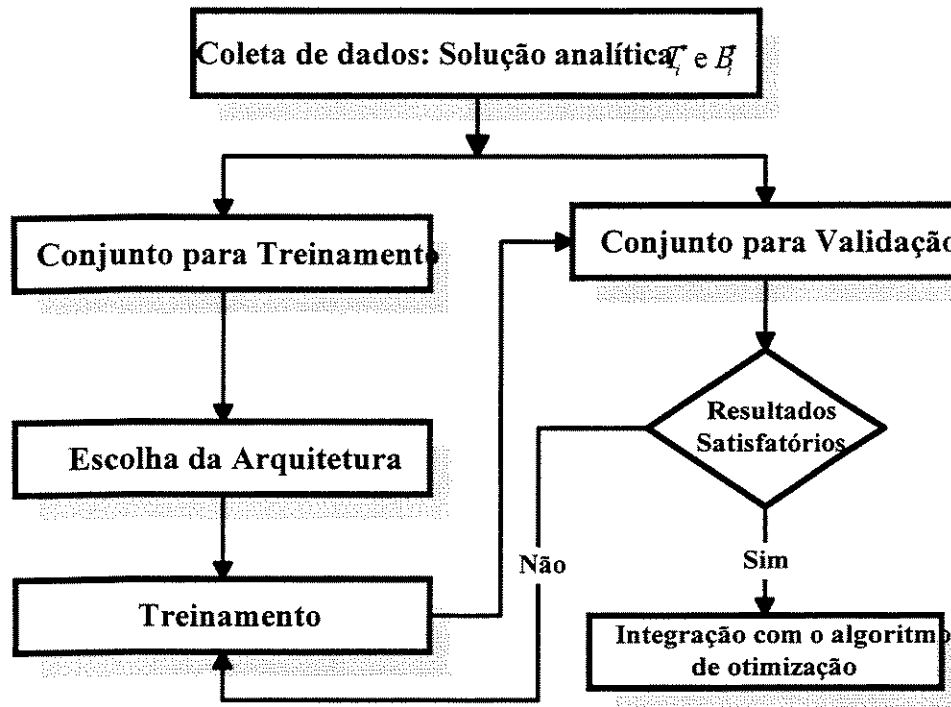


Figura 7.5.2 – Esquema de treinamento, validação e integração da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido.

Os esquemas de pesos das duas redes neurais propostas para os treinamentos são mostrados nas Figuras 7.5.3 e 7.5.4. A Figura 7.5.3 descreve os pesos $w(k, j, i)$, onde k , j e i indicam, respectivamente, a camada, o neurônio que recebe o sinal e o neurônio que envia o sinal. A Figura 7.5.4 descreve os pesos dos bias que têm por finalidade amplificar ou reduzir a entrada líquida da função de ativação, dependendo do sinal enviado à camada (sinal positivo corresponde à amplificação e o sinal negativo corresponde à redução).

Tabela 7.5.2 - Pesos determinados através do treinamento da Rede RN-2

Pesos das Camadas $w(k, j, i)$		Pesos dos Bias $w(k, j, 0)$	
Formato	Valores	Formato	Valores
(1, 1, 1)	21,182403854578570	(1, 1, 0)	-0,045150024218859
(1, 2, 1)	4,843603055477466	(1, 2, 0)	-0,076300314522761
(1, 3, 1)	1,183080641115721	(1, 3, 0)	-0,035882391914515
(1, 4, 1)	160,453232845623200	(1, 4, 0)	1,988536777887441
(1, 5, 1)	43,150469108719260	(1, 5, 0)	0,167787715145905
(2, 1, 1)	-0,090026062604252	(2, 1, 0)	-26,746534172072050
(2, 1, 2)	-0,122068440744711		
(2, 1, 3)	-0,181785291145340		
(2, 1, 4)	15,763398665854470		
(2, 1, 5)	0,519320220069158		

Após a obtenção dos pesos no treinamento, a rede neural está pronta para ser integrada ao sistema de otimização para avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido para fluidos de Lennard-Jones. As expressões utilizadas na subrotina FORTRAN para as redes foram:

$$\begin{cases} S_{k+1,j} = \sum_{i=0}^{N_k} w_{k,j,i} X_{k,i} \\ x_{k+1,j} = \tanh(S_{k+1,j}) \end{cases} \quad k = 1, 2, \dots, NC-1 \quad j = 1, 2, \dots, N_{k+1} \quad (7.88)$$

onde N_k e NC são, respectivamente, o número de neurônio da camada k e o número total de camadas. x_{1i} e x_{3i} são, respectivamente, os padrões normalizados da camada de entrada e as respostas normalizadas produzidas pela rede neural na camada de saída.

A resposta real fornecida pela rede para o neurônio i é dada por

$$R_i = x_{NC,i} M_{NC,i} \quad (7.89)$$

onde $x_{NC,i}$ é a resposta normalizada fornecida pela rede para o neurônio i na camada de saída NC . $M_{NC,i}$ é o valor máximo absoluto dos dados de treinamento do neurônio i na camada de saída NC . Por exemplo, para o conjunto de dados utilizados no treinamento da rede RN-1, conforme a Tabela 7.2.4, os valores máximos absolutos para as camadas de entrada e saída da rede RN-1 são, respectivamente, $M_{11} = 4,0$ e $M_{31} = 27,88058065$.

Finalmente, a integração da rede neural com o algoritmo Monte Carlo adaptativo proposto neste trabalho é realizada escrevendo-se uma subrotina para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido. As expressões necessárias para esta finalidade são Equações (4.175) e (4.176), utilizando-se os pesos fornecidos nas Tabelas 7.5.1 e 7.5.2.

A Tabela 7.5.3 descreve a subrotina implementada para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido. O código FORTRAN apresentado na Tabela 7.5.3 necessita de rotinas auxiliares para efetuar os cálculos convenientemente. Estas rotinas são:

- subrotina ou função para leitura dos dados da configuração das redes e dos fatores normalização;
- subrotina ou função para a leitura dos pesos;
- função para avaliação da tangente hiperbólica.

O teste para a verificação da eficiência numérica da subrotina Rede_LJ foi realizado através da comparação dos dados obtidos pela mesma com os fornecidos através da solução analítica. A Tabela 7.5.4 mostra os resultados numéricos da comparação entre os dois conjuntos de dados. Os símbolos T^* , B_Rede, B_Analítico e Erro_Abs são, respectivamente, a temperatura reduzida, os segundos coeficientes do virial avaliado pela subrotina Rede_LJ e pela solução analítica e a diferença absoluta entre os valores B_Rede e B_Analítico. Todos os parâmetros são adimensionais.

Os valores do segundo coeficiente do virial reduzido obtidos através da subrotina Rede_LJ apresentam boa concordância quando comparados com os calculados através da solução analítica. Portanto, a implementação computacional da rede neural para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido é bastante satisfatória, podendo ser integrada ao algoritmo de otimização Monte Carlo adaptativo, proposto neste trabalho, para o procedimento de procura dos valores ótimos do diâmetro de colisão e do parâmetro característico de energia do potencial de Lennard-Jones.

Tabela 7.5.3 – Implementação FORTRAN para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido

```

SUBROUTINE Rede_LJ(Dados, B)
  USE Global
  !-----Especificações das variáveis-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: Tan_Hiper, Dados, B, RNeural
  INTEGER :: I, J, K, KK, Inic
  !-----Escolha da rede RN-1 ou RN-2-----
  Inic = 1
  IF(Dados .GE. 3.0d0) Inic = 2
  !-----Os padrões para o BIAS são unitários-----
  DO KK = Inic, Inic, 1
    DO K = 1, N_Camada
      DO J = 1, N_Neuro(K)
        X(K, 0, KK) = 1.0d0
      END DO
    END DO
  END DO
  !-----Normalização da temperatura reduzida-----
  DO KK = Inic, Inic, 1
    DO I = 1, N_Neuro(1)
      X(1, I, KK) = Dados/Lim_Sup(I, KK)
    END DO
  END DO
  !-----Avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido-----
  DO KK = Inic, Inic
    DO K = 1, N_Camada-1
      DO J = 1, N_Neuro(K+1)
        Soma(K+1, J) = 0.0d0
        DO I = 0, N_Neuro(K)
          Soma(K+1, J) = Soma(K+1, J) + W_Peso(K, J, I, KK)*X(K, I, KK)
        END DO
        X(K+1, J, KK) = Tan_Hiper(Soma(K+1, J))
      END DO
    END DO
    DO I = 1, N_Neuro(N_Camada)
      RNeural = X(N_Camada, I, KK)*Lim_Sup(N_Neuro(1)+I, KK)
    END DO
    B = RNeural
  END DO
END

```

Tabela 7.5.4 - Comparação entre os dados obtidos pela Subrotina Rede_LJ e os calculados através da solução analítica

T^*	B Rede	B Analítico	Erro abs	T^*	B Rede	B Analítico	Erro abs
0,30	-27,83335001	-27,88058100	0,04723099	2,70	-0,21395494	-0,22358626	0,00963132
0,35	-18,89887984	-18,75489500	0,14398484	2,80	-0,17641943	-0,18450728	0,00808785
0,40	-13,71101194	-13,79883500	0,08782306	2,90	-0,14234522	-0,14850215	0,00615693
0,45	-10,66610802	-10,75497500	0,08886698	3,00	-0,10384757	-0,11523390	0,01138633
0,50	-8,70358973	-8,72020500	0,01661527	3,10	-0,07768452	-0,08441245	0,00672793
0,55	-7,31176824	-7,27408580	0,03768244	3,20	-0,05259027	-0,05578696	0,00319669
0,60	-6,25490969	-6,19797080	0,05693889	3,30	-0,02855934	-0,02913997	0,00058063
0,65	-5,41892160	-5,36819180	0,05072980	3,40	-0,00557810	-0,00428086	0,00129724
0,70	-4,74229341	-4,71003700	0,03225641	3,50	0,01637366	0,01895684	0,00258318
0,75	-4,18715443	-4,17592830	0,01122613	3,60	0,03732144	0,04072012	0,00339868
0,80	-3,72732434	-3,73422540	0,00690106	3,70	0,05729480	0,06113882	0,00384402
0,85	-3,34327193	-3,36311930	0,01984737	3,80	0,07632630	0,08032793	0,00400163
0,90	-3,01983219	-3,04711430	0,02728211	3,90	0,09445067	0,09839014	0,00393947
0,95	-2,74502720	-2,77491020	0,02988300	4,00	0,11170400	0,11541691	0,00371291
1,00	-2,50934559	-2,53808140	0,02873581	4,10	0,12812314	0,13149021	0,00336707
1,05	-2,30523359	-2,33022080	0,02498721	4,20	0,14374521	0,14668372	0,00293851
1,10	-2,12670222	-2,14637420	0,01967198	4,30	0,15860713	0,16106381	0,00245668
1,15	-1,96901246	-1,98264920	0,01363674	4,40	0,17274532	0,17469039	0,00194507
1,20	-1,82841995	-1,83594920	0,00752925	4,50	0,18619543	0,18761774	0,00142231
1,25	-1,70196836	-1,70377840	0,00181004	4,60	0,19899213	0,19989511	0,00090298
1,30	-1,58732301	-1,58410470	0,00321831	4,70	0,21116899	0,21156728	0,00039829
1,35	-1,48263774	-1,47525710	0,00738064	4,80	0,22275833	0,22267507	0,00008326
1,40	-1,38644916	-1,37584790	0,01060126	4,90	0,23379119	0,23325577	0,00053542
1,45	-1,29759298	-1,28471600	0,01287698	5,00	0,24429728	0,24334351	0,00095377
1,50	-1,21513814	-1,20088320	0,01425494	6,00	0,32596983	0,32290437	0,00306546
1,55	-1,13833522	-1,12351830	0,01481692	7,00	0,37841900	0,37608846	0,00233054
1,60	-1,06657602	-1,05191150	0,01466452	8,00	0,41392377	0,41343396	0,00048981
1,65	-0,99936216	-0,98545337	0,01390879	9,00	0,43924343	0,44059784	0,00135441
1,70	-0,93628064	-0,92361639	0,01266425	10,00	0,45814615	0,46087529	0,00272914
1,75	-0,87698482	-0,86594279	0,01104203	20,00	0,52581954	0,52537420	0,00044534
1,80	-0,82117985	-0,81203328	0,00914657	30,00	0,52854489	0,52692546	0,00161943
1,85	-0,76861127	-0,76153734	0,00707393	40,00	0,51873291	0,51857502	0,00015789
1,90	-0,71905632	-0,71414733	0,00490899	50,00	0,50768597	0,50836143	0,00067546
1,95	-0,67231726	-0,66959030	0,00272696	60,00	0,49749126	0,49821261	0,00072135
2,00	-0,62821623	-0,62762535	0,00059088	70,00	0,48823419	0,48865069	0,00041650
2,10	-0,54729349	-0,55063308	0,00333959	80,00	0,47972085	0,47979009	0,00006924
2,20	-0,47513501	-0,48170997	0,00657496	90,00	0,47180124	0,47161504	0,00018620
2,30	-0,41073419	-0,41967761	0,00894342	100,00	0,46438896	0,46406948	0,00031948
2,40	-0,35319249	-0,36357566	0,01038317	200,00	0,41120959	0,41143168	0,00022209
2,50	-0,30169741	-0,31261340	0,01091599	300,00	0,38020498	0,38012787	0,00007711
2,60	-0,25550959	-0,26613345	0,01062386	400,00	0,35834236	0,35835117	0,00000881

7.5.2 - Potencial de Stockmayer

O algoritmo desenvolvido no tópico anterior pode ser adaptado facilmente para a determinação dos parâmetros do potencial de Stockmayer. A Figura 7.5.5 mostra a forma esquemática proposta para a determinação dos parâmetros do potencial intermolecular.

As modificações realizadas no algoritmo anterior foram:

1. Especificação dos limites de procura para t^* e ε/k ;
 - para t^* : $LTPI$ e $LTPS$;
 - para ε/k : LEI e LES .
2. Parâmetros de procura: t^* (parâmetro de polaridade) e ε/k obtidos através das definições dos limites de procura e da geração de números pseudo-aleatórios, denominado de U , uniformemente distribuído sobre o intervalo $[0, 1]$:

$$t^* = [LTPI + (LTPS - LTPI)U] \quad (7.90)$$

e

$$\varepsilon/k = 1000 [LEI + (LES - LEI)U] \quad (7.91)$$

onde o fator 1000 é utilizado para a determinação do valor real do parâmetro ε/k . U é um número pseudo-aleatório gerado a partir de uma distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$.

3. Parâmetros auxiliares necessários para a otimização:

$$\mu^{*2} = t^* \sqrt{8} \quad (7.92)$$

$$\sigma = \left[\left(\frac{\mu^2}{\mu^{*2}} \right) \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \right]^{1/3} \quad (7.93)$$

e

$$b_0 = (2/3) \pi N_A \sigma^3 \quad (7.94)$$

onde b_0 , μ e μ^* são, respectivamente, o volume característico, o momento dipolo e o momento dipolo reduzido da molécula.

4. As outras etapas são análogas as descritas para a determinação dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones.

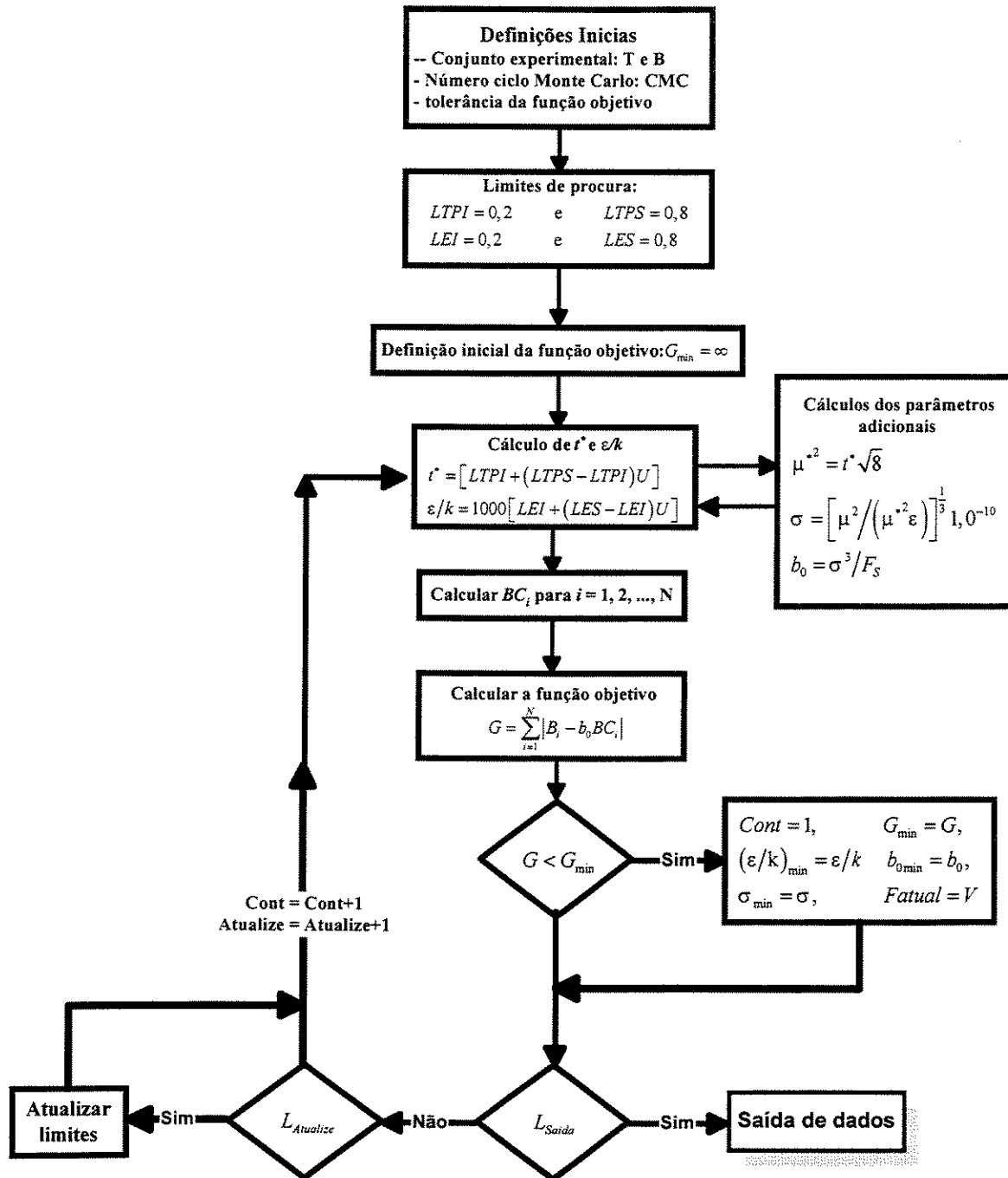


Figura 7.5.5 – Esquema proposto para o cálculo dos parâmetros de Stockmayer a partir de dados experimentais do segundo coeficiente do virial

Como descrito no tópico anterior, a desvantagem da otimização dos parâmetros por meio da solução analítica é o grande tempo computacional, sendo a maior parte desse tempo gasto na avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido. Logo, propõe-se a utilização de uma rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido, diminuindo, com isso, o tempo de CPU.

A Figura 7.5.6 mostra os passos do desenvolvimento das subrotinas para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido através da rede neural. Os passos são os seguintes:

- **Coleta de dados:** o primeiro passo é a coleta do conjunto de dados: temperatura T_i^* , parâmetro de polaridade reduzido t_k^* e segundo coeficiente do virial reduzido B_i^* para o treinamento e validação da rede neural. Os subscrito significa que para cada t_k , deve-se coletar T_i^* e B_i^* , para $i = 1, \dots, N$. Para o treinamento e para a validação, os dados utilizados foram obtidos por meio da solução analítica do segundo coeficiente do virial reduzido.
- **Configuração da rede:** A rede utilizada possui quatro camadas com as seguintes características: dois neurônio na camada de entrada (temperatura e parâmetro de polaridade), cinco neurônios nas duas camadas intermediárias e um neurônio na camada de saída (segundo coeficiente do virial reduzido). A função de ativação utilizada foi a tangente hiperbólica.
- **Treinamento:** os pesos das conexões são ajustados, através do algoritmo de treinamento por retropropagação do erro, até que o critério de parada pré-estabelecido seja satisfeito. O conjunto T_i^* , t_k^* e B_i^* foi dividido em três grupos. Esta divisão se fez necessária devido à natureza dos dados (ordem de grandeza) da temperatura reduzida e do segundo coeficiente do virial reduzido. Os grupos foram constituídos por:
 - Primeiro grupo (RN-1): 1025 tríades de dados nas faixas de temperatura reduzida entre 0,3 a 4,0 e parâmetro de polaridade entre 0,075 a 2,0;

- Segundo grupo (RN-2): 756 tríades de dados nas faixas de temperatura reduzida entre 2,0 a 10,0 e parâmetro de polaridade entre 0,075 a 2,0;
- terceiro grupo (RN-3): 483 tríades de dados nas faixas de temperatura reduzida entre 4,5 a 400,0 e parâmetro de polaridade entre 0,075 a 2,0;
- **Validação:** Nesta fase, o conjunto de dados coletados para a validação é utilizado para determinar a eficiência da rede. Se os resultados forem satisfatórios, a rede está pronta para ser utilizada na determinação do segundo coeficiente do virial reduzido.
- **Integração:** no passo final, a rede é conectada ao algoritmo de otimização.

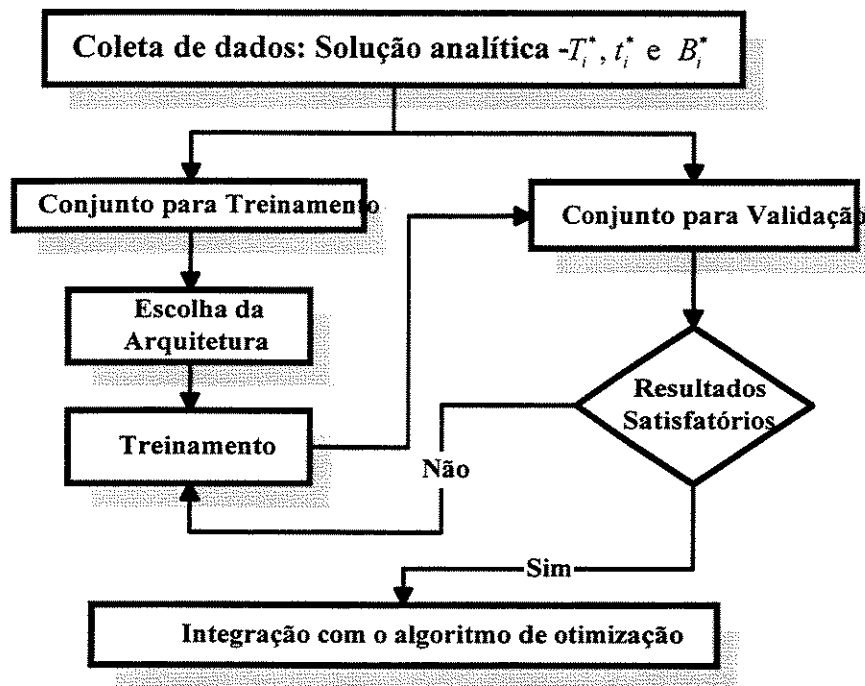


Figura 7.5.6 – Esquema de treinamento, validação e integração da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido a partir do potencial de Stockmayer.

O esquema de pesos das três redes neurais propostas para os treinamentos é mostrado na Figura 7.5.7. Os índices k, j e i dos pesos $w(k, j, i)$ são, respectivamente, a camada, o neurônio que recebe o sinal e o neurônio que envia o sinal.

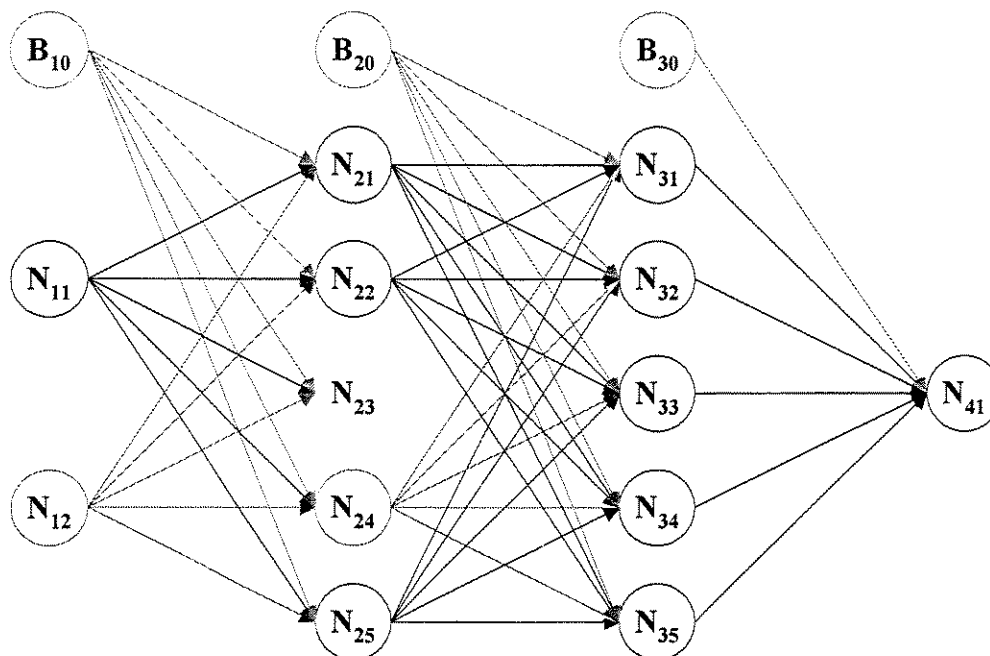


Figura 7.5.7 – Esquema das conexões das redes neurais propostas para o treinamento do segundo coeficiente do virial reduzido para o potencial de Stockmayer.

Os somatórios dos erros quadráticos dos treinamentos das três redes foram:

- RN-1: $4,745997214844181 \times 10^{-5}$;
- RN-2: $8,330587454637135 \times 10^{-5}$;
- RN-3: $4,132799456008405 \times 10^{-3}$.

Os pesos obtidos através do algoritmo de treinamento para as redes neurais RN-1, RN-2 e RN-3 são mostrados, respectivamente, nas Tabelas 7.5.5, 7.5.6 e 7.5.7. Deve ser observado que na Função B_Stock_Rede, a relação entre os pesos programados e os reportados nas tabelas é dada por $w(k, j, i) = W(k, j, i, kk)$, onde kk indica a rede neural RN-1, RN-2 e RN-3.

Tabela 7.5.5 – Pesos determinados através do treinamento da Rede RN-1 – Potencial de Stockmayer

Sinal da Camada 1 para Camada 2		Sinal da Camada 2 para Camada 3	
$w(k, j, i)$	Valores	$w(k, j, i)$	Valores
(1, 1, 1)	5,611581212127157	(2, 1, 1)	1,235798329696973
(1, 1, 2)	-1,108120215280774	(2, 1, 2)	1,186532586659329
(1, 2, 1)	5,928405799998599	(2, 1, 3)	1,869231681314391
(1, 2, 2)	-2,606241718560180	(2, 1, 4)	0,396890794979510
(1, 3, 1)	8,166931717068140	(2, 1, 5)	1,185731063627554
(1, 3, 2)	0,254547343904186	(2, 2, 1)	1,406873861037920
(1, 4, 1)	4,703527294764132	(2, 2, 2)	0,010518525481439
(1, 4, 2)	-2,649516967589131	(2, 2, 3)	1,998579558380738
(1, 5, 1)	2,159190887269206	(2, 2, 4)	2,198217834029756
(1, 5, 2)	0,533100626714111	(2, 2, 5)	1,544477814284721
		(2, 3, 1)	3,894650900648947
		(2, 3, 2)	4,306868717230441
		(2, 3, 3)	6,373889961850391
		(2, 3, 4)	3,298043245509533
		(2, 3, 5)	0,927929513095168
		(2, 4, 1)	0,972241108851523
		(2, 4, 2)	0,651655138578367
		(2, 4, 3)	0,459029160857811
		(2, 4, 4)	0,758435543868495
		(2, 4, 5)	0,670746637230407
		(2, 5, 1)	-0,161626338900159
		(2, 5, 2)	0,161529181175139
		(2, 5, 3)	0,084477601111381
		(2, 5, 4)	-0,303442459825083
		(2, 5, 5)	-0,000768378946559
Sinal da Camada 3 para Camada 4		Bias	
$w(k, j, i)$	Valores	$w(k, j, 0)$	Valores
(3, 1, 1)	-1,145711344045357	(1, 1, 0)	-0,162460865755263
(3, 1, 2)	1,172351361403715	(1, 2, 0)	-0,236768320729477
(3, 1, 3)	1,995848088732223	(1, 3, 0)	-0,389134750613816
(3, 1, 4)	0,061809111579256	(1, 4, 0)	0,814113536806835
(3, 1, 5)	-0,087180399669584	(1, 5, 0)	-0,718716994646262
		(2, 1, 0)	0,975815075739580
		(2, 2, 0)	-0,655182507467939
		(2, 3, 0)	0,576757743703792
		(2, 4, 0)	0,198118321107773
		(2, 5, 0)	-0,066158956480205
		(3, 1, 0)	-3,620172880441541

Tabela 7.5.6 - Pesos determinados através do treinamento da Rede RN-2 – Potencial de Stockmayer

Sinal da Camada 1 para Camada 2		Sinal da Camada 2 para Camada 3	
$w(k, j, i)$	Valores	$w(k, j, i)$	Valores
(1, 1, 1)	3,149720042758779	(2, 1, 1)	0,694905674429967
(1, 1, 2)	-1,200249275534661	(2, 1, 2)	0,223829909971408
(1, 2, 1)	3,372713969025432	(2, 1, 3)	1,464036403300773
(1, 2, 2)	-0,550854619511869	(2, 1, 4)	1,207630047736000
(1, 3, 1)	4,381490118160779	(2, 1, 5)	0,308982609785995
(1, 3, 2)	0,491131544377845	(2, 2, 1)	0,048174315174461
(1, 4, 1)	1,625162411384393	(2, 2, 2)	-0,167452781731169
(1, 4, 2)	-1,869571088793104	(2, 2, 3)	0,444615150705074
(1, 5, 1)	0,989867103044786	(2, 2, 4)	0,990079397467437
(1, 5, 2)	0,077373024426731	(2, 2, 5)	1,009166566250876
		(2, 3, 1)	2,352809014175927
		(2, 3, 2)	2,697294812513464
		(2, 3, 3)	3,190042451674948
		(2, 3, 4)	1,458930651381734
		(2, 3, 5)	0,789400321925415
		(2, 4, 1)	0,009898980439433
		(2, 4, 2)	-0,072700204854337
		(2, 4, 3)	0,612952014126472
		(2, 4, 4)	0,158650477352290
		(2, 4, 5)	0,714133422801966
		(2, 5, 1)	-0,752656856984111
		(2, 5, 2)	-0,461998211139996
		(2, 5, 3)	0,347074789689018
		(2, 5, 4)	-0,761683222018819
		(2, 5, 5)	0,136029881334663
Sinal da Camada 3 para Camada 4		Bias	
$w(k, j, i)$	Valores	$w(k, j, 0)$	Valores
(3, 1, 1)	0,571284539468039	(1, 1, 0)	0,602964031263052
(3, 1, 2)	-1,615408654758802	(1, 2, 0)	-0,173241186207997
(3, 1, 3)	2,000304705720903	(1, 3, 0)	-0,382448167986344
(3, 1, 4)	0,163969066443478	(1, 4, 0)	0,615037972341523
(3, 1, 5)	-0,077862082722141	(1, 5, 0)	0,471588140761471
		(2, 1, 0)	-0,070257109645192
		(2, 2, 0)	1,859560497606160
		(2, 3, 0)	-0,160175493841865
		(2, 4, 0)	-0,149579466202221
		(2, 5, 0)	0,105458115430212
		(3, 1, 0)	-1,954841725610983

Tabela 7.5.7 - Pesos determinados através do treinamento da Rede RN-3 – Potencial de Stockmayer

Sinal da Camada 1 para Camada 2		Sinal da Camada 2 para Camada 3	
$w(k, j, i)$	Valores	$w(k, j, i)$	Valores
(1, 1, 1)	26,267954328918890	(2, 1, 1)	-1,580848657761210
(1, 1, 2)	0,943824542320191	(2, 1, 2)	-0,306707066098851
(1, 2, 1)	33,461617136963760	(2, 1, 3)	0,094007109009887
(1, 2, 2)	-1,915365251030567	(2, 1, 4)	1,520584599230445
(1, 3, 1)	42,418895816018180	(2, 1, 5)	1,313889465573423
(1, 3, 2)	-0,136262917649494	(2, 2, 1)	2,101857134153392
(1, 4, 1)	22,223413912441940	(2, 2, 2)	3,030112919248534
(1, 4, 2)	0,829994741177837	(2, 2, 3)	2,286961169408718
(1, 5, 1)	2,700781734663697	(2, 2, 4)	2,775650576490920
(1, 5, 2)	0,027235829808502	(2, 2, 5)	1,884804727939445
		(2, 3, 1)	5,984535226198100
		(2, 3, 2)	7,946686080299767
		(2, 3, 3)	8,721058517029022
		(2, 3, 4)	4,718243324724648
		(2, 3, 5)	2,592156517279478
		(2, 4, 1)	-0,849866310664528
		(2, 4, 2)	-1,098950884245349
		(2, 4, 3)	-1,341590759661027
		(2, 4, 4)	-0,962816260733460
		(2, 4, 5)	2,946262299406681
		(2, 5, 1)	-0,371942005588625
		(2, 5, 2)	0,328030404426242
		(2, 5, 3)	0,834082554062278
		(2, 5, 4)	0,387359589392451
		(2, 5, 5)	0,722426135980256
Sinal da Camada 3 para Camada 4		Bias	
$w(k, j, i)$	Valores	$w(k, j, i)$	Valores
(3, 1, 1)	-0,144045122131429	(1, 1, 0)	-0.213637834562816
(3, 1, 2)	0,289210136301560	(1, 2, 0)	0.698933445024248
(3, 1, 3)	0,194378047870145	(1, 3, 0)	-0.837929547239909
(3, 1, 4)	-0,269929246019747	(1, 4, 0)	-0.110050110519344
(3, 1, 5)	0,210876013191069	(1, 5, 0)	-0.153876062685258
		(2, 1, 0)	0.285367535251490
		(2, 2, 0)	-0.792022783376697
		(2, 3, 0)	1.362706327642236
		(2, 4, 0)	0.574634406218908
		(2, 5, 0)	0.716502377252205
		(3, 1, 0)	-0.854153992215735

Após a obtenção dos pesos no treinamento, a rede neural está pronta para ser integrada ao sistema de otimização para avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido para fluidos de Stockmayer. As expressões utilizadas na função FORTRAN para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido foram:

$$\begin{cases} S_{k+1,j} = \sum_{i=0}^{N_k} w_{k,j,i} X_{k,i} \\ x_{k+1,j} = \tanh(S_{k+1,j}) \end{cases} \quad k = 1, 2, \dots, NC-1 \quad j = 1, 2, \dots, N_{k+1} \quad (7.95)$$

onde N_k e NC são, respectivamente, o número de neurônios da camada k e o número total de camadas. x_{1i} e x_{3i} são, respectivamente, os padrões normalizados da camada de entrada e as respostas normalizadas produzidas pela rede neural na camada de saída.

A resposta real fornecida pela rede para o neurônio i é dada por:

$$R_i = x_{NC,i} M_{NC,i} \quad (7.96)$$

onde $x_{NC,i}$ é a resposta normalizada fornecida pela rede para o neurônio i na camada de saída NC . $M_{NC,i}$ é o valor máximo absoluto dos dados de treinamento do neurônio i na camada de saída NC . Por exemplo, para o conjunto de dados utilizados no treinamento da rede RN-1, os valores máximos absolutos para as camadas de entrada e saída da rede RN-1 são, respectivamente, $M_{11} = 4,00$, $M_{12} = 2,00$ e $M_{31} = 367,93684$.

Finalmente, a integração da rede neural com o algoritmo Monte Carlo adaptativo proposto neste trabalho é realizada escrevendo uma subrotina para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido. As expressões necessárias para esta finalidade são Equações (7.95) e (7.96), utilizando-se os pesos fornecidos nas Tabelas 7.5.5, 7.5.6 e 7.5.7.

A Tabela 7.5.8 descreve a função implementada para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido. O código FORTRAN apresentado nesta tabela necessita de rotinas auxiliares para efetuar os cálculos convenientemente. Estas rotinas são:

- subrotina ou função para leitura dos dados da configuração das redes e dos fatores normalização;
- subrotina ou função para a leitura dos pesos;
- função para avaliação da tangente hiperbólica.

Tabela 7.5.8 – Implementação FORTRAN da função B_Stock_Rede

```

REAL*8 FUNCTION B_Stock_Rede(T, TP)
  USE Global
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: Tan_Hiper, T, TP, Dados(2), RNeural
  INTEGER :: I, J, K, KK, Inic
  !-----Inicialização das variáveis-----
  Dados(1) = T ; Dados(2) = TP
  !-----Escolha da Rede Neural: RN-1, RN-2 ou RN-3-----
  IF(Dados(1).LT.2.0d0) THEN
    Inic = 1
  ELSE IF(Dados(1) .GE. 2.0d0 .AND. Dados(1) .LT. 4.5d0) THEN
    Inic = 2
  ELSE IF(Dados(1) .GE. 4.5d0) THEN
    Inic = 3
  END IF
  !-----Especificação dos Padrões dos Bias-----
  DO KK = Inic, Inic, 1
    DO K = 1, N_Camada
      DO J = 1, N_Neuro(K)
        X(K, 0, KK) = 1.0d0
      END DO
    END DO
  END DO
  !-----Normalização dos padrões da Entrada-----
  DO KK = Inic, Inic, 1
    DO I = 1, N_Neuro(1)
      X(1, I, KK) = Dados(I)/Lim_Sup(I, KK)
    END DO
  END DO
  !-----Cálculo do segundo coeficiente do virial reduzido-----
  DO KK = Inic, Inic
    DO K = 1, N_Camada-1
      DO J = 1, N_Neuro(K+1)
        Soma(K+1, J) = 0.0d0
        DO I = 0, N_Neuro(K)
          Soma(K+1, J) = Soma(K+1, J) + W_Peso(K, J, I, KK)*X(K, I, KK)
        END DO
        X(K+1, J, KK) = Tan_Hiper(Soma(K+1, J))
      END DO
    END DO
    DO I = 1, N_Neuro(N_Camada)
      RNeural = X(N_Camada, I, KK)*Lim_Sup(N_Neuro(1)+I, KK)
    END DO
    B_Stock = RNeural
  END DO
END

```

O teste para a verificação da eficiência numérica da função B_Stock_Rede foi realizado através da comparação dos dados obtidos pela mesma com os calculados através da solução analítica. As Tabelas 7.5.9, 7.5.10 e 7.5.11 mostram, respectivamente, os resultados numéricos da comparação entre os dois conjuntos de dados para o parâmetro de polaridade igual a 0,1, 0,2 e 0,3. Os símbolos T^* , BR, BA, EA e ER são, respectivamente, a temperatura reduzida, os segundos coeficientes do virial avaliados pela subrotina

B_Stock_Rede e analiticamente, diferença entre os valores BR e BA e o erro relativo. O erro relativo foi calculado através da seguinte expressão:

$$EA = \left| \frac{BR - BA}{BA} \right| 100 \quad (7.97)$$

Uma análise dos dados apresentados nas Tabela 7.5.9, 7.5.10 e 7.5.11 mostra que existe uma faixa de temperatura reduzida na qual a rede neural não representa convenientemente o segundo coeficiente do virial reduzido. Esta faixa de temperatura é, aproximadamente, de 0,9 a 2,0, onde os erros relativos e as diferenças entre os valores são grandes. Para altos valores de temperatura reduzida, existem alguns pontos em que os erros relativos são também grandes, mas em compensação as diferenças entre os valores fornecidos pela rede e os obtidos analiticamente são pequenos. Logo, a faixa realmente crítica é de 0,9 a 2,0. Portanto, pode-se concluir que existem três possibilidades para as redes na avaliação do segundo coeficiente do virial reduzido neste trabalho:

- descartar a rede neural;
- continuar o treinamento;
- utilizar uma rede híbrida;

Optou-se pela utilização de uma rede híbrida, ou seja, na faixa crítica de temperatura reduzida, o segundo coeficiente do virial é avaliado através da solução analítica e as redes sendo utilizadas para as outras temperaturas reduzidas. A implementação da rede híbrida é feita por meio de uma estrutura de decisão SE-ENTÃO-SENÃO no processo de escolha da técnica de avaliação do segundo coeficiente do virial. O código FORTRAN pode ser o seguinte:

```

:
:
IF (TP_Ast.GE. 0.9d0 .AND. TP_Ast.LT. 2.0d0) THEN
  B = B_Stock
ELSE
  B = B_Stock_Rede
END IF
:
:

```

onde TP_Ast é uma variável ou vetor do tipo real dupla precisão que armazena(m) o(s) valor(es) do parâmetro de polaridade. B_Stock e B_Stock_Rede são, respectivamente, as funções que avaliam o coeficiente do virial analiticamente e rede neural.

Tabela 7.5.9 - Comparação entre os dados obtidos pela subrotina B_Rede_Stock e os fornecidos através da solução analítica para $t^* = 0,1$

T^*	BR	BA	EA	$ER (\%)$	T^*	BR	BA	EA	$ER (\%)$
0,30	-31,34989	-31,12892	-0,22097	0,7098	2,70	-0,22774	-0,22875	0,00101	0,4434
0,35	-20,86990	-20,35483	-0,51507	2,5305	2,80	-0,18919	-0,18929	0,00010	0,0521
0,40	-15,04237	-14,71655	-0,32582	2,2140	2,90	-0,15350	-0,15295	-0,00055	0,3624
0,45	-11,51801	-11,33869	-0,17932	1,5814	3,00	-0,12038	-0,11937	-0,00101	0,8466
0,50	-9,20447	-9,11988	-0,08459	0,9276	3,10	-0,08957	-0,08828	-0,00129	1,4566
0,55	-7,58330	-7,56313	-0,02017	0,2666	3,20	-0,06084	-0,05941	-0,00143	2,4050
0,60	-6,39668	-6,41595	0,01927	0,3004	3,30	-0,03401	-0,03254	-0,00147	4,5057
0,65	-5,50402	-5,53808	0,03406	0,6150	3,40	-0,00890	-0,00748	-0,00142	18,9620
0,70	-4,81983	-4,84600	0,02617	0,5399	3,50	0,01463	0,01594	-0,00131	8,1935
0,75	-4,28730	-4,28712	-0,00018	0,0043	3,60	0,03672	0,03787	-0,00115	3,0287
0,80	-3,86648	-3,82681	-0,03967	1,0366	3,70	0,05749	0,05844	-0,00095	1,6317
0,85	-3,52847	-3,44140	-0,08707	2,5300	3,80	0,07703	0,07778	-0,00075	0,9655
0,90	-3,25211	-3,11416	-0,13795	4,4297	3,90	0,09544	0,09597	-0,00053	0,5471
0,95	-3,02183	-2,83298	-0,18885	6,6663	4,00	0,11282	0,11312	-0,00030	0,2664
1,00	-2,82621	-2,58887	-0,23734	9,1677	4,10	0,12923	0,12930	-0,00007	0,0566
1,05	-2,65683	-2,37502	-0,28181	11,8655	4,20	0,14474	0,14460	0,00014	0,0957
1,10	-2,50753	-2,18619	-0,32134	14,6984	4,30	0,15942	0,15907	0,00035	0,2178
1,15	-2,37379	-2,01828	-0,35551	17,6145	4,40	0,17332	0,17279	0,00053	0,3057
1,20	-2,25232	-1,86802	-0,38430	20,5727	4,50	0,18752	0,18580	0,00172	0,9281
1,25	-2,14071	-1,73281	-0,40790	23,5397	4,60	0,19995	0,19815	0,00180	0,9064
1,30	-2,03719	-1,61051	-0,42668	26,4935	4,70	0,21176	0,20990	0,00186	0,8856
1,35	-1,94048	-1,49938	-0,44110	29,4187	4,80	0,22300	0,22107	0,00193	0,8725
1,40	-1,84963	-1,39798	-0,45165	32,3071	4,90	0,23370	0,23172	0,00198	0,8544
1,45	-1,76394	-1,30509	-0,45885	35,1585	5,00	0,24389	0,24187	0,00202	0,8369
1,50	-1,68290	-1,21971	-0,46319	37,9754	6,00	0,24389	0,32187	-0,07798	24,2259
1,55	-1,60611	-1,14097	-0,46514	40,7675	7,00	0,32391	0,37532	-0,05141	13,6978
1,60	-1,53328	-1,06813	-0,46515	43,5484	8,00	0,37715	0,41284	-0,03569	8,6462
1,65	-1,46417	-1,00057	-0,46360	46,3336	9,00	0,41452	0,44012	-0,02560	5,8159
1,70	-1,39858	-0,93774	-0,46084	49,1436	10,00	0,44166	0,46049	-0,01883	4,0897
1,75	-1,33635	-0,87917	-0,45718	52,0009	20,00	0,46182	0,52527	-0,06345	12,0802
1,80	-1,27733	-0,82445	-0,45288	54,9309	30,00	0,52576	0,52687	-0,00111	0,2107
1,85	-1,22139	-0,77322	-0,44817	57,9620	40,00	0,52810	0,51854	0,00956	1,8441
1,90	-1,16842	-0,72516	-0,44326	61,1258	50,00	0,51972	0,50834	0,01138	2,2383
1,95	-1,11829	-0,67998	-0,43831	64,4594	60,00	0,50919	0,49820	0,01099	2,2052
2,00	-0,61498	-0,63745	0,02247	3,5258	70,00	0,49889	0,48864	0,01025	2,0980
2,10	-0,54276	-0,55947	0,01671	2,9868	80,00	0,48935	0,47978	0,00957	1,9947
2,20	-0,47748	-0,48969	0,01221	2,4933	90,00	0,48055	0,47161	0,00894	1,8947
2,30	-0,41822	-0,42693	0,00871	2,0398	100,00	0,47238	0,46406	0,00832	1,7922
2,40	-0,36422	-0,37020	0,00598	1,6165	200,00	0,46477	0,41143	0,05334	12,9637
2,50	-0,31482	-0,31868	0,00386	1,2123	300,00	0,41208	0,38013	0,03195	8,4055
2,60	-0,26948	-0,27172	0,00224	0,8250	400,00	0,38071	0,35835	0,02236	6,2393

Tabela 7.5.10 - Comparação entre os dados obtidos pela subrotina B_Rede_Stock e os fornecidos através da solução analítica para $t^* = 0,2$

T^*	BR	BA	EA	ER (%)	T^*	BR	BA	EA	ER (%)
0,30	-43,52164	-42,96743	-0,55421	1,2898	2,70	-0,25122	-0,24426	-0,00696	2,8501
0,35	-26,68225	-25,87869	-0,80356	3,1051	2,80	-0,21086	-0,20366	-0,00720	3,5340
0,40	-18,33412	-17,77730	-0,55682	3,1322	2,90	-0,17359	-0,16630	-0,00729	4,3849
0,45	-13,70708	-13,24060	-0,46648	3,5231	3,00	-0,13909	-0,13182	-0,00727	5,5175
0,50	-10,85047	-10,40093	-0,44954	4,3222	3,10	-0,10707	-0,09991	-0,00716	7,1702
0,55	-8,90690	-8,47856	-0,42834	5,0521	3,20	-0,07729	-0,07030	-0,00699	9,9370
0,60	-7,49176	-7,10014	-0,39162	5,5157	3,30	-0,04951	-0,04277	-0,00674	15,7667
0,65	-6,41963	-6,06766	-0,35197	5,8008	3,40	-0,02357	-0,01710	-0,00647	37,8298
0,70	-5,58896	-5,26752	-0,32144	6,1022	3,50	0,00071	0,00688	-0,00617	89,6400
0,75	-4,93590	-4,63036	-0,30554	6,5987	3,60	0,02348	0,02931	-0,00583	19,9023
0,80	-4,41614	-4,11163	-0,30451	7,4061	3,70	0,04485	0,05035	-0,00550	10,9215
0,85	-3,99720	-3,68150	-0,31570	8,5752	3,80	0,06495	0,07011	-0,00516	7,3601
0,90	-3,65475	-3,31931	-0,33544	10,1057	3,90	0,08387	0,08869	-0,00482	5,4295
0,95	-3,37050	-3,01031	-0,36019	11,9652	4,00	0,10172	0,10620	-0,00448	4,2220
1,00	-3,13069	-2,74369	-0,38700	14,1050	4,10	0,11856	0,12272	-0,00416	3,3928
1,05	-2,92498	-2,51139	-0,41359	16,4687	4,20	0,13447	0,13833	-0,00386	2,7913
1,10	-2,74566	-2,30725	-0,43841	19,0015	4,30	0,14952	0,15309	-0,00357	2,3318
1,15	-2,58696	-2,12648	-0,46048	21,6545	4,40	0,16377	0,16708	-0,00331	1,9804
1,20	-2,44457	-1,96533	-0,47924	24,3847	4,50	0,18018	0,18034	-0,00016	0,0909
1,25	-2,31529	-1,82081	-0,49448	27,1569	4,60	0,19287	0,19293	-0,00006	0,0310
1,30	-2,19671	-1,69049	-0,50622	29,9453	4,70	0,20494	0,20489	0,00005	0,0233
1,35	-2,08706	-1,57240	-0,51466	32,7306	4,80	0,21642	0,21627	0,00015	0,0674
1,40	-1,98497	-1,46492	-0,52005	35,5003	4,90	0,22734	0,22711	0,00023	0,1012
1,45	-1,88944	-1,36670	-0,52274	38,2484	5,00	0,23774	0,23744	0,00030	0,1280
1,50	-1,79969	-1,27660	-0,52309	40,9755	6,00	0,23774	0,31877	-0,08103	25,4184
1,55	-1,71513	-1,19367	-0,52146	43,6858	7,00	0,31932	0,37302	-0,05370	14,3961
1,60	-1,63530	-1,11710	-0,51820	46,3881	8,00	0,37355	0,41106	-0,03751	9,1243
1,65	-1,55983	-1,04620	-0,51363	49,0946	9,00	0,41164	0,43870	-0,02706	6,1688
1,70	-1,48842	-0,98036	-0,50806	51,8235	10,00	0,43930	0,45932	-0,02002	4,3595
1,75	-1,42082	-0,91908	-0,50174	54,5918	20,00	0,45986	0,52495	-0,06509	12,3996
1,80	-1,35683	-0,86190	-0,49493	57,4236	30,00	0,52519	0,52672	-0,00153	0,2896
1,85	-1,29627	-0,80844	-0,48783	60,3420	40,00	0,52759	0,51845	0,00914	1,7637
1,90	-1,23896	-0,75834	-0,48062	63,3783	50,00	0,51925	0,50828	0,01097	2,1576
1,95	-1,18477	-0,71130	-0,47347	66,5634	60,00	0,50880	0,49815	0,01065	2,1384
2,00	-0,66353	-0,66707	0,00354	0,5304	70,00	0,49859	0,48861	0,00998	2,0429
2,10	-0,58573	-0,58607	0,00034	0,0586	80,00	0,48911	0,47976	0,00935	1,9491
2,20	-0,51574	-0,51373	-0,00201	0,3922	90,00	0,48035	0,47159	0,00876	1,8568
2,30	-0,45251	-0,44877	-0,00374	0,8340	100,00	0,47220	0,46405	0,00815	1,7570
2,40	-0,39514	-0,39012	-0,00502	1,2859	200,00	0,46461	0,41142	0,05319	12,9287
2,50	-0,34287	-0,33695	-0,00592	1,7561	300,00	0,41201	0,38012	0,03189	8,3885
2,60	-0,29507	-0,28852	-0,00655	2,2714	400,00	0,38065	0,35835	0,02230	6,2243

Tabela 7.5.11 - Comparação entre os dados obtidos pela subrotina B_Rede_Stock e os fornecidos através da solução analítica para $t^* = 0,3$

T^*	BR	BA	EA	ER (%)	T^*	BR	BA	EA	ER (%)
0,30	-71,92179	-72,01571	0,09392	0,1304	2,70	-0,28117	-0,27025	-0,01092	4,0398
0,35	-38,75470	-38,07840	-0,67630	1,7761	2,80	-0,23848	-0,22774	-0,01074	4,7150
0,40	-24,55153	-24,09031	-0,46122	1,9146	2,90	-0,19919	-0,18867	-0,01052	5,5738
0,45	-17,38487	-16,98491	-0,39996	2,3548	3,00	-0,16291	-0,15266	-0,01025	6,7154
0,50	-13,33497	-12,84115	-0,49382	3,8456	3,10	-0,12933	-0,11937	-0,00996	8,3431
0,55	-10,76263	-10,18079	-0,58184	5,7151	3,20	-0,09816	-0,08852	-0,00964	10,8873
0,60	-8,96130	-8,34952	-0,61178	7,3271	3,30	-0,06915	-0,05986	-0,00929	15,5265
0,65	-7,61763	-7,02132	-0,59631	8,4929	3,40	-0,04211	-0,03318	-0,00893	26,9096
0,70	-6,57952	-6,01834	-0,56118	9,3245	3,50	-0,01684	-0,00828	-0,00856	103,3477
0,75	-5,76176	-5,23642	-0,52534	10,0325	3,60	0,00682	0,01501	-0,00819	54,5573
0,80	-5,10928	-4,61096	-0,49832	10,8072	3,70	0,02901	0,03682	-0,00781	21,2188
0,85	-4,58285	-4,10000	-0,48285	11,7768	3,80	0,04985	0,05729	-0,00744	12,9924
0,90	-4,15320	-3,67516	-0,47804	13,0073	3,90	0,06945	0,07653	-0,00708	9,2512
0,95	-3,79806	-3,31664	-0,48142	14,5154	4,00	0,08792	0,09465	-0,00673	7,1145
1,00	-3,50047	-3,01022	-0,49025	16,2863	4,10	0,10533	0,11173	-0,00640	5,7252
1,05	-3,24750	-2,74546	-0,50204	18,2862	4,20	0,12178	0,12786	-0,00608	4,7548
1,10	-3,02933	-2,51449	-0,51484	20,4749	4,30	0,13733	0,14310	-0,00577	4,0323
1,15	-2,83852	-2,31130	-0,52722	22,8104	4,40	0,15205	0,15754	-0,00549	3,4878
1,20	-2,66943	-2,13122	-0,53821	25,2535	4,50	0,16994	0,17122	-0,00128	0,7452
1,25	-2,51779	-1,97057	-0,54722	27,7696	4,60	0,18304	0,18420	-0,00116	0,6291
1,30	-2,38036	-1,82639	-0,55397	30,3313	4,70	0,19549	0,19652	-0,00103	0,5258
1,35	-2,25467	-1,69631	-0,55836	32,9159	4,80	0,20732	0,20825	-0,00093	0,4468
1,40	-2,13883	-1,57839	-0,56044	35,5070	4,90	0,21858	0,21941	-0,00083	0,3798
1,45	-2,03140	-1,47100	-0,56040	38,0966	5,00	0,22929	0,23004	-0,00075	0,3246
1,50	-1,93126	-1,37283	-0,55843	40,6775	6,00	0,22929	0,31360	-0,08431	26,8835
1,55	-1,83755	-1,28274	-0,55481	43,2517	7,00	0,31318	0,36918	-0,05600	15,1686
1,60	-1,74957	-1,19980	-0,54977	45,8216	8,00	0,36884	0,40809	-0,03925	9,6172
1,65	-1,66678	-1,12319	-0,54359	48,3971	9,00	0,40791	0,43633	-0,02842	6,5143
1,70	-1,58875	-1,05223	-0,53652	50,9889	10,00	0,43628	0,45738	-0,02110	4,6143
1,75	-1,51511	-0,98633	-0,52878	53,6111	20,00	0,45737	0,52441	-0,06704	12,7835
1,80	-1,44557	-0,92498	-0,52059	56,2811	30,00	0,52450	0,52647	-0,00197	0,3751
1,85	-1,37986	-0,86772	-0,51214	59,0217	40,00	0,52704	0,51830	0,00874	1,6867
1,90	-1,31777	-0,81417	-0,50360	61,8548	50,00	0,51877	0,50818	0,01059	2,0833
1,95	-1,25910	-0,76398	-0,49512	64,8082	60,00	0,50842	0,49808	0,01034	2,0762
2,00	-0,72484	-0,71685	-0,00799	1,1143	70,00	0,49830	0,48855	0,00975	1,9949
2,10	-0,64010	-0,63076	-0,00934	1,4809	80,00	0,48888	0,47971	0,00917	1,9105
2,20	-0,56427	-0,55409	-0,01018	1,8374	90,00	0,48015	0,47155	0,00860	1,8236
2,30	-0,49608	-0,48540	-0,01068	2,2003	100,00	0,47203	0,46402	0,00801	1,7265
2,40	-0,43448	-0,42354	-0,01094	2,5832	200,00	0,46446	0,41142	0,05304	12,8911
2,50	-0,37860	-0,36756	-0,01104	3,0031	300,00	0,41193	0,38012	0,03181	8,3686
2,60	-0,32770	-0,31668	-0,01102	3,4798	400,00	0,38060	0,35835	0,02225	6,2093

7.6 - Resultados Obtidos através do Algoritmo Monte Carlo Adaptativo Proposto para a Otimização dos Parâmetros dos Potenciais Intermoleculares

A função objetivo utilizada na otimização é dada através da seguinte expressão:

$$F = \sum_{i=1}^N |B_i^{Exp} - B_i^C| \quad (7.98)$$

onde N é o número de pontos experimentais. B_i^{Exp} e B_i^C são, respectivamente, os valores do segundo coeficiente do virial experimental e calculado. O primeiro critério dos algoritmos é o valor médio da função objetivo. Matematicamente, esta grandeza é definida por:

$$F_m = \frac{F}{N} \quad (7.99)$$

onde N é a quantidade de pontos experimentais.

Em todas as otimizações, os parâmetros obtidos são analisados em termos das seguintes quantidades:

- Desvio absoluto médio (cm^3/mol): $dam = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |B_i^{Exp} - B_i^C|$;
- Desvio quadrático médio (cm^3/mol): $dqm = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (B_i^{Exp} - B_i^C)^2}{N}}$

Os valores calculados do segundo coeficiente do virial B_i^C são determinados de duas maneiras: solução analítica e rede neural. Assim, as otimizações podem ser identificadas conforme a metodologia empregada na determinação dos valores do segundo coeficiente do virial. Logo:

- Solução analítica: SA-i para $i = 1, 2, 3, \dots$
- Rede Neural : RN-i para $i = 1, 2, 3, \dots$

Os algoritmos de otimização SA-i e RN-i necessitam das seguintes especificações:

1. Especificações dos limites de procura:
 - Potencial de Lennard-Jones: propriedades críticas para as definições dos parâmetros ε/k e σ ;
 - Potencial de Stockmayer:
 - ✓ parâmetro de polaridade: $LTPI = 0,2$ e $LTPS = 0,8$;
 - ✓ parâmetro característico de energia: $LEI = 0,2$ e $LES = 0,8$;
2. Dados do segundo coeficiente do virial em função da temperatura;
3. Tolerância para a função objetivo: $1,0 \times 10^{-3}$;
4. Número de ciclos Monte Carlo. O número de ciclos Monte Carlo é a quantidade de ciclos que o sistema deve efetuar, após atingir um ponto de mínimo. Esta quantidade é utilizada como o segundo critério de parada da otimização. Assim, a otimização atinge a convergência se, e somente se, o ponto de mínimo não sofre alteração durante a contagem do número de ciclos de 1 até o número máximo de ciclos. Caso contrário, o processo é repetido com o contador de ciclo igual à unidade. Em todas as otimizações, os números de ciclos Monte Carlo foram:
 - Potencial de Lennard-Jones: SA-1 igual a 30000 e RN-1 igual a 200000;
 - Potencial de Stockmayer: SA-1 igual a 1000 e RN-1 igual a 2000.

As substâncias utilizadas para a verificação da eficiência numérica do algoritmo proposto na determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones foram:

- Potencial de Lennard-Jones: Xenônio, Neônio, Tetrafluorometano, Metano, Nitrogênio, Dióxido de Carbono, Pentano e Oxigênio;
- Potencial de Stockmayer: água, clorofórmio, cloreto de etila, cloreto de metila, acetona, metanol, acetonitrila, acetaldeído, amônia.

DYMOND & SMITH (1969) classificam as incertezas dos dados experimentais em três classes:

- Classe I – a precisão estimada é menor que 2% ou menor que 1 cm³/mol, ou seja, o maior valor entre as relações;
- Classe II - a precisão estimada é menor que 10% ou menor que 15 cm³/mol, ou seja, o maior valor entre as relações;
- Classe III - a precisão estimada é maior que 10% ou 15 cm³/mol, ou seja, o maior valor entre as relações;

7.6.1 - Potencial de Lennard-Jones

7.6.1.1 - Otimização do Xenônio

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1 e RN-1 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 289,7$ K e $V_C = 118,4$ cm³/mol;
- Os Dados experimentais do segundo coeficiente do virial para otimização foram obtidos por BEATTIE *et al.* (1951), na faixa de temperatura de 289,80 a 573,28 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo BBB;
- Dois conjuntos de dados experimentais foram utilizados para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Estes dados foram obtidos por:
- MICHELS *et al.* (1954), na faixa de temperatura de 273,16 a 423,16 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo MWL;
- WHALLEY & SCHNEIDER (1955), na faixa de temperatura de 273,16 a 973,16 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo WS.

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelos símbolos H-1, H-2, H-3 e H-4 e foram utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1 e RN-1. As descrições dos parâmetros são:

- H-1, H-2 e H-3: Os parâmetros foram obtidos, respectivamente, a partir dos dados experimentais de BEATTIE *et al.* (1951), NEWITT (1940) e WHALLEY & SCHNEIDER (1955) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);
- H-4: Os parâmetros foram obtidos por SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964), a partir dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial de WHALLEY & SCHNEIDER (1955), BEATTIE *et al.* (1951) e MICHELS *et al.* (1954);

Todos os valores experimentais, exceto os de NEWITT (1940) e os de WHALLEY & SCHNEIDER (1955), são compilados por DYMOND & SMITH (1969) e foram classificados como sendo da classe I.

As simulações SA-1 e RN-1 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para as funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 5,466906573014$; $F_m = 0,4205312748472$
- RN-1 : $F = 10,885438361526$; $F_m = 0,83734141242512$

A Tabela 7.6.1 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos das otimizações SA-1 e RN-1 e os fornecidos por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964). Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam boas concordâncias, exceto os parâmetros identificados pelo símbolo H-2. Esta tabela mostra também a comparação entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1. A grande diferença entre os tempos computacionais é a maior justificativa para a utilização da rede neural no cálculo do segundo coeficiente do virial.

A Tabela 7.6.2 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, H-1, H-2, H-3 e H-4 para os dados experimentais identificados pelos símbolos BBB, MWL e WS. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os dados experimentais BBB forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-1, H-4 e H-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados, pois os parâmetros (SA-1, H-1 e H-4) foram calculados através desses dados;
- Os dados experimentais MWL forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por H-4, H-3 e SA-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Os parâmetros H-4 foram otimizados por meio desses dados, sendo este resultado esperado. Os parâmetros SA-1 e H-3 não foram otimizados com estes dados experimentais, mas apresentaram boa concordância com os mesmos.
- Os dados experimentais WS forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por H-3, H-4 e SA-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Os parâmetros H-3 e H-4 foram otimizados por meio desses dados, sendo os resultados esperados. Os parâmetros SA-1 não foram otimizados com estes dados experimentais, mas apresentaram boa concordância com os mesmos.
- Os valores dos parâmetros são bastantes influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.1 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial reduzido.

Tabela 7.6.1 - Comparação dos parâmetros de Lennard-Jones para o xenônio

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico – SA-1	220,1908	4,1195	88,1761	138,2000
Rede Neural – RN-1	224,0620	4,0592	84,3600	33,1800
Hirschfelder (1964) – H-1	221,00	4,1000	86,9400	
Hirschfelder (1964) – H-2	217,00	3,9630	78,5000	...
Hirschfelder (1964) – H-3	225,30	4,0700	85,0340	
Sherwood & Prausnitz (1964) – H-4	222,30	4,0990	86,8646	

Tabela 7.6.2 - Comparação entre os desvios calculados do segundo coeficiente do virial para o xenônio

	BBB		MWL		WS	
	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)
SA - 1	0,420527	0,580100	0,780350	0,976296	1,218102	1,460138
RN-1	0,779020	1,123225	1,609539	2,042180	1,200847	1,599245
H-1	0,478805	0,846798	1,351583	1,662333	1,473074	1,659389
H-2	9,731912	10,916797	14,893490	15,499587	9,334818	11,485581
H-3	1,301136	1,401978	0,785041	0,914276	0,559277	0,724911
H-4	0,762350	0,818332	0,682077	0,795679	0,871371	1,011613

7.6.1.2 - Otimização do Neônio

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1 e RN-1 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 44,4$ K e $V_C = 41,6$ cm³/mol;
- Os dados experimentais do segundo coeficiente do virial usados na otimização foram obtidos por HOLBORN & OTTO (1926), na faixa de temperatura de 65,26 a 673,16 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo HO;
- Dois conjuntos de dados experimentais foram utilizados para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Estes dados foram obtidos por:
- MICHELS *et al.* (1960), na faixa de temperatura de 273,6 a 423,16 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo MWL;
- NICHOLSON & SCHNEIDER (1955), na faixa de temperatura de 273,16 a 973,16 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo NS.

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelos símbolos H-1, H-2, H-3 e H-4 e foram utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1 e RN-1. As descrições dos parâmetros são:

- H-1, H2, H3 e H4: Os parâmetros foram obtidos, respectivamente, a partir dos dados experimentais de BUCKINGHAM (1938), HOLBORN & OTTO

(1925), ROWLINSON (1959) e NICHOLSON & SCHNEIDER (1955), sendo compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964).

Todos os valores experimentais, exceto os de ROWLINSON (1959), são compilados por DYMOND & SMITH(1964) e foram classificados como sendo da classe I.

As simulações SA-1 e RN-1 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para a funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 1,9271006044099$; $F_m = 0,19271006044099$
- RN-1 : $F = 2,015857188094$; $F_m = 0,2015857188094$

A Tabela 7.6.3 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos através das otimizações SA-1 e RN-1 e os compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam boas concordâncias, tomando como base as incertezas das medidas experimentais. A diferença entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1 foi menor que para o xenônio, mas ainda se apresenta muito grande, justificando a utilização da rede neural no cálculo do segundo coeficiente do virial.

A Tabela 7.6.4 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, H-1, H-2, H-3 e H-4 para os dados experimentais identificados pelos símbolos HO, MWL e NS. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os dados experimentais HO forneceram resultados equivalentes para todas as otimizações. Apesar da otimização H-4 apresentar maior desvio quadrático médio, o ajuste pode ser considerado bom.
- Os dados experimentais MWL forneceram resultados equivalentes para todas as otimizações. Deve ser observado que os parâmetros H-4 apresentaram menor desvio quadrático médio, pois os mesmos foram calculados a partir desses dados experimentais;

- Os dados experimentais NS forneceram resultados equivalentes para todas as otimizações. O menor desvio quadrático médio foi obtido com os parâmetros H-4.
- Os valores dos parâmetros são bastantes influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.3 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial.

Tabela 7.6.3 - Comparação entre os parâmetros de Lennard-Jones para o neônio

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico: SA-1	35,8552	2,7599	26,5149	129,1300
Rede Neural: RN-1	35,7786	2,7550	26,3740	54,7600
HIRSCHFELDER (1964): H-1	35,6000	2,7490	26,2100	
HIRSCHFELDER (1964): H-2	34,9000	2,7800	27,1000	
HIRSCHFELDER (1964): H-3	35,8000	2,7500	26,2305	
HIRSCHFELDER (1964): H-4	33,7000	2,7560	26,4026	

Tabela 7.6.4 - Comparação entre os desvios calculados do segundo coeficiente do virial para o neônio

	HO		MWL		NS	
	dam (cm ³ /mol)	dgm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dgm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dgm (cm ³ /mol)
SA - 1	0,192710	0,258904	0,177019	0,180494	0,219495	0,280751
RN-1	0,223936	0,271164	0,229645	0,232181	0,229102	0,302987
H-1	0,283400	0,345599	0,278562	0,280794	0,258536	0,335058
H-2	0,525030	0,601898	0,223732	0,226605	0,296998	0,336176
H-3	0,237222	0,288425	0,297310	0,299264	0,264240	0,346087
H-4	0,865082	1,274990	0,095764	0,105052	0,124661	0,156548

7.6.1.3 - Otimização do Tetrafluorometano

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1, RN-1 e SA-2 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 227,6$ K e $V_C = 139,6$ cm³/mol;
- Um conjunto experimental do segundo coeficiente do virial para as otimizações SA-1 e RN-1. Este dados foram obtidos por DOUSLIN *et al.* (1961), na faixa de temperatura 273,16 a 623,29 K, sendo identificado pelo símbolo DHMM;
- Um conjunto experimental do segundo coeficiente do virial para a otimização SA-2. Estes dados foram obtidos por MacCORMACK & SCHNEIDER (1951), na faixa de temperatura de 273,16 a 673,16 K, sendo identificado pelo símbolo MS;
- Um conjunto de dados experimentais para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Estes dados foram obtidos por HAMANN *et al.* (1954), na faixa de temperatura de 313,16 a 398,16 K, sendo identificado pelo símbolo HLM.

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelos símbolos H-1, H-2 e H-3 e foram utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1 e RN-1. As descrições dos parâmetros são:

- H-1 e H2: Os parâmetros foram calculados, respectivamente, a partir dos dados experimentais de MacCORMACK & SCHNEIDER (1951) e DOUSLIN *et al.* (1961) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);
- H-3: Os parâmetros foram otimizados por SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964) usando os dados de DOUSLIN *et al.* (1961);

Todos os conjuntos experimentais são compilados por DYMOND & SMITH(1969). Os conjuntos experimentais de DOUSLIN *et al.* (1961) e de MacCORMACK & SCHNEIDER (1951) são classificados como sendo da classe I e o de HAMANN, *et al.* (1954) da classe II.

As simulações SA-1, RN-1 e SA2 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para a funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 10,2106634824502$; $F_m = 0,63816646765325$;
- RN-1 : $F = 3,52919408732535$; $F_m = 0,220574630457835$;
- SA-2 : $F = 6,120242842601817$; $F_m = 0,8743204060859738$;

A Tabela 7.6.5 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos através das otimizações SA-1, RN-1 e SA-2, os compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e os de SHERWOOD & PRAUSNITZ. Observa-se que todos os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam excelentes concordâncias. A diferença entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1 é grande, justificando a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial. O tempo de CPU da otimização SA-2 não pode ser comparado com o das otimizações SA-1 e RN-1, pois o conjunto de dados experimentais é diferente.

A Tabela 7.6.6 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, SA-2, H-1, H-2 e H-3 para os dados experimentais identificados pelos símbolos DHMM, MS e HLM. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os dados experimentais DHMM e MS forneceram resultados equivalentes para todas as otimizações devido à excelente concordância entre os parâmetros mostrados na Tabela 7.6.5.
- Os desvios verificados entre os dados experimentais HLM e os calculados pelos parâmetros podem ser explicados com base na incerteza experimental do conjunto HLM. Estes dados experimentais são da classe II, cuja estimativa da precisão é o maior valor entre 10% e 15 cm³/mol.
- Os valores dos parâmetros são bastante influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.5 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial.

Tabela 7.6.5 - Comparação entre os parâmetros de Lennard-Jones para o tetrafluorometano

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico: SA-1	151,6374	4,7291	133,3953	243,2600
Rede Neural: RN-1	151,8151	4,7352	133,9117	66,0200
Analítico: SA-2	152,4992	4,7327	133,7049	43,9900
Hirschfelder (1964): H-1	152,5000	4,7000	131,0000	
Hirschfelder (1964): H-2	152,1000	4,7000	130,9492	
Sherwood & Prausnitz (1964): H-3	151,5000	4,7440	134,6614	

Tabela 7.6.6 - Comparação entre os desvios calculados do segundo coeficiente do virial para o tetrafluorocarbono

	DHMM		MS		HLM	
	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)
SA-1	0,638166	0,895446	0,943131	1,284539	2,665193	3,472132
RN-1	0,660740	0,841593	0,936083	1,123913	2,726480	3,387254
SA-2	0,962438	1,124953	0,874318	1,147097	2,904089	3,438251
H-1	0,816555	1,110191	0,986341	1,451115	2,828015	3,636845
H-2	0,746600	1,235949	1,120482	1,669741	2,818892	3,748691
H-3	0,655970	0,821900	0,974952	1,139573	2,661703	3,338760

7.6.1.4 - Otimização do Metano

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1 e RN-1 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 190,40$ K e $V_C = 99,20$ cm³/mol;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foi usado nas otimizações SA-1 e RN-1. Este conjunto foi obtido por DOUSLIN *et al.* (1964), na faixa de temperatura de 273,16 a 623,29 K, sendo identificado pelo símbolo DHMM;
- Dois conjuntos de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foram utilizados para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Estes dados foram obtidos por:

- MICHELS & NEDERBRAGT (1936), na faixa de temperatura de 273,16 a 423,16 K, sendo identificado pelo símbolo MN;
- SCHAMP, Jr. *et al.* (1958), na faixa de temperatura de 273,15 a 423,15 K, sendo identificado pelo símbolo SMRA.

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelos símbolos H-1, H-2 e H-3 e foram utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1 e RN-1. As descrições dos parâmetros são:

- H-1, H-2 e H-3: Os parâmetros foram calculados, respectivamente, a partir dos dados de MICHELS & NEDERBRAGT (1935), ROWLINSON (1959) e SCHAMP, Jr. *et al.* (1958) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);
- H-4: Os parâmetros foram obtidos por SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964) usando os dados de DOUSLIN *et al.* (1964);

Todos os conjuntos experimentais, exceto o de ROWLINSON (1959), são compilados por DYMOND & SMITH(1964) e classificados como classe I.

As simulações SA-1 e RN-1 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para a funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 1,70549063732187$; $F_m = 0,106593164832617$;
- RN-1 : $F = 3,996485408660514$; $F_m = 0,249780338041282$

A Tabela 7.6.7 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos através das otimizações SA-1 e RN-1, os compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e os de SHERWOOD & PRAUSNITZ. Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam boas concordâncias, dentro das incertezas experimentais do segundo coeficiente do virial. A diferença entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1 é grande, justificando a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial.

A Tabela 7.6.8 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, H-1, H-2, H-3 e H-4 para os dados experimentais identificados pelos símbolos DHMM, MN e SMRA. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os parâmetros calculados através das otimizações SA-1 e RN-1 possuem boas concordâncias com os fornecidos na literatura;
- As diferenças entre os valores experimentais DHMM, MN e SMRA e calculados através dos parâmetros são desprezíveis, considerando as incertezas experimentais dos dados do segundo coeficiente do virial.
- Os valores dos parâmetros são bastante influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.8 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial.

Tabela 7.6.7 - Comparação entre os parâmetros de Lennard-Jones obtidos das otimizações com os fornecidos na literatura para o metano

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico: SA-1	148,9338	3,7823	68,2474	240,9600
Rede Neural: RN-1	149,3916	3,7760	67,9037	36.6300
Hirschfelder (1964): H-1	148,2000	3,8170	70,1600	
Hirschfelder (1964): H-2	148,2000	3,8180	70,1967	
Hirschfelder (1964): H-3	148,1000	3,8090	69,7015	
Sherwood & Prausnitz (1964): H-4	148,9000	3,7830	68,2839	

Tabela 7.6.8 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial para o metano

	DHMM		MN		SMRA	
	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)
SA – 1	0,106593	0,132033	0,461551	0,511224	0,180143	0,212804
RN-1	0,172408	0,199535	0,349184	0,397879	0,143737	0,179764
H-1	0,376663	0,425687	0,149857	0,185101	0,217401	0,258378
H-2	0,385448	0,435988	0,154011	0,180574	0,232970	0,275308
H-3	0,252419	0,314390	0,369794	0,384892	0,051496	0,064690
H-4	0,106580	0,132532	0,467081	0,515019	0,180391	0,213888

7.6.1.5 - Otimização do Dióxido de Carbono

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1 e RN-1 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 304,10$ K e $V_C = 93,90$ cm³/mol;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foi usado nas otimizações SA-1 e RN-1. Este conjunto experimental foi obtido por MacCORMACK & SCHNEIDER (1950), na faixa de temperatura de 273,16 a 873,16 K, sendo identificado pelo símbolo MS;
- Dois conjuntos de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foram utilizados para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Estes dados foram obtidos por:
 - MICHELS & MICHELS (1935), na faixa de temperatura de 273,16 a 423,30 K, sendo identificado pelo símbolo MM;
 - VUKALOVICH & MASALOV (1966), na faixa de temperatura de 423,2 a 773,2 K, sendo identificado pelo símbolo VM.

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelos símbolos H-1, H-2, H-3 e H-4 e são utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1 e RN-1. A descrição dos parâmetros é:

- H-1, H-2 e H-3: Os parâmetros foram calculados, respectivamente, através dos dados MICHELS & MICHELS (1935), MacCORMACK & SCHNEIDER (1950) e AMDUR *et al.*, (1952) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);
- H-4: Os parâmetros foram obtidos por SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964) usando dois conjuntos de dados: MacCORMACK & SCHNEIDER (1950) e dados MICHELS & MICHELS (1935).

Todos os conjuntos experimentais, exceto o de AMDUR *et al.* (1952), são compilados por DYMOND & SMITH (1969) e foram classificados como sendo classe I.

As simulações SA-1 e RN-1 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para a funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 32,03896020459737$; $F_m = 3,55988446717749$;
- RN-1 : $F = 28,36425103423047$; $F_m = 3,15158344824783$

A Tabela 7.6.9 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos através das otimizações SA-1 e RN-1, os compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e os de SHERWOOD & PRAUSNITZ. Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam pequenos desvios, mas dentro das incertezas das medidas experimentais do segundo coeficiente do virial. A diferença entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1 é grande, justificando a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial.

A Tabela 7.6.10 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, H-1, H-2, H-3 e H-4 para os dados experimentais identificados pelos símbolos MS, MM e VM. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os desvios médios (absolutos e quadráticos) produzidos pelos parâmetros calculados através das otimizações SA-1 e RN-1, para todos os conjuntos de dados experimentais, apresentam boas eficiências quando comparados com os fornecidos através dos parâmetros da literatura;
- As diferenças entre os valores experimentais MS, MM e VM e os calculados através dos parâmetros são desprezíveis, considerando as incertezas experimentais dos dados do segundo coeficiente do virial.
- Os valores dos parâmetros são bastantes influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.10 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial

Tabela 7.6.9 - Comparação entre os parâmetros de Lennard-Jones obtidos das otimizações com os fornecidos na literatura para o dióxido da carbono

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico: SA-1	200,8234	4,2772	98,6966	145,4500
Rede Neural: RN-1	200,7533	4,2589	97,4291	32.02000
Hirschfelder (1964): H-1	189,0000	4,4860	113,9000	
Hirschfelder (1964): H-2	205,0000	4,0700	85,05000	
Hirschfelder (1964): H-3	203,3000	3,9100	75,3945	
Sherwood & Prausnitz (1964): H-4	198,2000	4,3280	102,2518	

Tabela 7.6.10 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial para o dióxido de carbono

	MS		MM		VM	
	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)
SA - 1	3,559882	5,032594	2,012138	2,660045	1,801863	2,159233
RN-1	3,622776	5,455465	2,602497	3,586349	1,634473	2,048444
H-1	4,559361	5,809196	0,550136	1,132749	5,123714	6,093137
H-2	5,520659	10,045870	10,152952	11,627089	1,275381	1,537143
H-3	10,290048	17,315638	21,060138	22,821491	3,746052	4,668330
H-4	3,773136	4,819543	1,511784	2,073233	2,314715	2,845756

7.6.1.6 - Otimização do Nitrogênio

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1 e RN-1 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 126,20$ K e $V_C = 89,80$ cm³/mol;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial para as otimizações SA-1 e RN-1. Este conjunto foi obtido por HOLBORN & OTTO (1925) na faixa de temperatura de 143,16 a 673,16 K, sendo identificado pelo símbolo HO;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial para a otimização SA-2. Este conjunto foi obtido por MICHELS *et al.*, (1934) na

faixa de temperatura de 273,16 a 423,16 K, sendo identificado pelo símbolo MWB;

- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Este conjunto foi obtido por KAMERLINGH ONNES & van URK (1924), na faixa de temperatura de 126,84 a 293,16 K, sendo identificado pelo símbolo KvU;

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelos símbolos H-1, H-2 e H-3 e foram utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, RN-1 e SA-2. As descrições dos parâmetros são:

- H-1 e H-2: Os parâmetros foram calculados, respectivamente, através dos dados experimentais de MICHELS *et al.*, (1934) e HOLBORN & OTTO (1925) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);
- H-3: Os parâmetros foram obtidos por SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964) usando 41 dados de cinco conjuntos experimentais na faixa de temperatura de 150 a 400 °C. Estes conjuntos foram obtidos por: CANFIELD (1962), HOLBORN & OTTO (1925), MICHELS *et al.* (1934), KAMERLINGH ONNES & van URK (1924) e OTTO *et al.*, (1934).

Todos os conjuntos experimentais, exceto o de CANFIELD (1962), são compilados por DYMOND & SMITH(1964) e foram classificados como sendo da classe I.

As simulações SA-1, RN-1 e SA-2 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para a funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 4,028082986622819$; $F_m = 0,4028082986622819$;
- RN-1 : $F = 4,442828633475406$; $F_m = 0,4442828633475406$;
- SA-2 : $F = 1,024111015299715$; $F_m = 0,146301573614245$;

A Tabela 7.6.11 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos através das otimizações SA-1, RN-1 e SA-2, os compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e os de SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964). Observa-se que os dados da

profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam excelentes concordâncias. A diferença entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1 é grande, justificando a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial. O tempo de CPU da otimização SA-2 não pode ser comparado com os tempos das simulações SA-1 e RN-1, pois os parâmetros foram otimizados com diferentes conjuntos de dados.

A Tabela 7.6.12 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, SA-2, H-1, H-2 e H-3 para os dados experimentais identificados pelos símbolos HO, MWB e KvU. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os desvios médios (absolutos e quadráticos) fornecidos por todos os parâmetros apresentam resultados equivalentes, dentro das incertezas experimentais do segundo coeficiente do virial, para todos os conjuntos experimentais usados nas otimizações e análises.
- As diferenças entre os valores experimentais HO, MWB e KvU e calculados através dos parâmetros são desprezíveis, considerando as incertezas experimentais dos dados do segundo coeficiente do virial;
- Os valores dos parâmetros são muito influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.11 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial.

Tabela 7.6.11 - Comparação entre os parâmetros de Lennard-Jones obtidos das otimizações com os fornecidos na literatura para o nitrogênio

	ϵ / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico: SA-1	96,0653	3,7192	64,8873	150,2200
Rede Neural: RN-1	95,9335	3,7152	64,6760	48,2200
Analítico: SA-2	95,0328	3,7252	65,1995	59,6500
Hirschfelder (1964): H-1	95,0500	3,6980	63,7800	
Hirschfelder (1964): H-2	95,9000	3,7100	64,4200	
Sherwood & Prausnitz (1964): H-3	95,2000	3,7450	66,2468	

Tabela 7.6.12 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial para o nitrogênio

	HO		MWB		KvU	
	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)
SA - 1	0,402809	0,521096	0,555916	0,594791	1,199549	1,342021
RN-1	0,411116	0,558996	0,492851	0,536459	1,314054	1,459069
SA-2	0,652991	0,889782	0,146308	0,217252	1,414612	1,785016
H-1	0,827305	1,394370	0,196927	0,304210	2,169142	2,979875
H-2	0,418278	0,629558	0,482668	0,529387	1,426412	1,620404
H-3	0,592527	0,715724	0,216964	0,234093	0,962360	1,115870

7.6.1.7 - Otimização do Pentano

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1, RN-1, SA-2, SA-3 e SA-4 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 126,20$ K e $V_C = 89,80$ cm³/mol;
- Cinco otimizações foram realizadas com quatro diferentes conjuntos de dados experimentais do segundo coeficiente do virial. Os dados do segundo coeficiente do virial utilizados em cada otimização foram:
- SA-1 e RN-1: Estas otimizações foram realizadas com os dados recomendados por DYMOND & SMITH (1969). O conjunto é constituído por 12 pares de dados (T , B), na faixa de temperatura de 300 a 550 K. As incertezas dos dados do segundo coeficiente do virial variam de 15 a 60 cm³/mol e o conjunto é identificado pelo símbolo DS;
- SA-2: Esta otimização foi realizada com os dados experimentais de McGLASHAN & POTTER (1962). O conjunto é constituído por 12 pares de dados (T , B) na faixa de temperatura de 298,2 a 413,6 K. As incertezas dos dados do segundo coeficiente do virial são ± 20 cm³/mol e o conjunto é identificado pelo símbolo MP;

- SA-3: Esta otimização foi realizada com dois conjunto de dados experimentais: McGLASHAN & POTTER (1962) e BEATTIE *et al.*, (1952). O total de dados da otimização foi de 17 pares (T , B) na faixa de temperatura de 298,2 a 573,16 K, sendo que 12 dados são de McGLASHAN & POTTER (1962) e 5 dados de BEATTIE *et al.*, (1952). Os conjuntos são identificados, respectivamente, pelos símbolos MP e BLD;
- SA-4: Esta otimização foi realizada com os dados experimentais de GARNER & McCOUBREY (1959). O conjunto é constituído por 7 pares de dados (T , B) na faixa de temperatura de 307,6 a 383,7 K. As incertezas dos dados do segundo coeficiente do virial variam de 15 a 45 cm³/mol e o conjunto identificado pelo símbolo GM.

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelo símbolo H-1 e foram utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, RN-1, SA-2, SA-3 e SA-4. As descrições dos parâmetros são:

- H-1: Os parâmetros foram obtidos por SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964) usando 16 dados de dois conjuntos experimentais na faixa de temperatura de 150 a 400 °C. Estes conjuntos foram obtidos por: 11 pares de dados de McGLASHAN & POTTER (1962) e 5 pares de dados de BEATTIE *et al.*, (1952). O par $T = 413,6$ K e $B = -517,0$ cm³/mol de McGLASHAN & POTTER (1962) não foi utilizado na otimização.

Todos os conjuntos experimentais são compilados por DYMOND & SMITH (1969).

As simulações SA-1, RN-1, SA-2, SA-3 e SA-4 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para a funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 470,0822262170157$; $F_m = 39,17351885141797$
- RN-1 : $F = 491,0394999377436$; $F_m = 40,9199583281453$
- SA-2 : $F = 122,3226444682922$; $F_m = 10,19355370569102$
- SA-3 : $F = 448,9977191551042$; $F_m = 26,41163053853554$

- SA-4 : $F = 74,59881510371122$; $F_m = 10,65697358624446$

A Tabela 7.6.13 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos através das otimizações SA-1, RN-1, SA-2, SA-3, SA-4 e os de SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964). Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão diferem significativamente, mostrando que os cálculos desses parâmetros dependem da qualidade dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial. A diferença entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1 é grande, justificando a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial. Os tempos de CPU para as otimizações SA-2, SA-3 e SA-4 não podem ser comparados, pois os parâmetros produzidos pelas mesmas foram obtidos com diferentes conjuntos de dados experimentais do segundo coeficiente do virial.

A Tabela 7.6.14 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, SA-2, SA-2, SA-3, SA-4 e H-1 para os dados experimentais identificados pelos símbolos DS, MP, BLD e GM. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os menores desvios médios (absolutos e quadráticos), para cada conjunto de dados experimentais, foram obtidos com os parâmetros otimizados com mesmo conjunto de dados. Estes resultados são, portanto, esperados.
- Os melhores resultados globais foram obtidos por H-1, SA-3, SA-1 e RN-1;
- Os valores dos parâmetros são bastantes influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.14 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial.

Tabela 7.6.13 - Comparação entre os parâmetros de Lennard-Jones obtidos das otimizações com os fornecidos na literatura para o pentano

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico: SA-1	202,1215	9,1239	957,9738	212,0700
Rede Neural: RN-1	207,5265	8,9202	895,2168	57,2400
Analítico: SA-2 - McGlashan	179,4042	9,8422	1202,5172	223,5400
Analítico: SA-3 - Mc+BLD	230,2447	8,1881	692,3958	445,1200
Analítico: SA-4 - GM	178,1563	9,7935	1184,7490	195,2600
SHERWOOD & PRAUSNITZ (1964): H-1	219,5000	8,4970	773,7596	

Tabela 7.6.14 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial pentano

	DY		MP		BLD		GM	
	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)
SA-1	39,1734	46,1386	41,3462	44,4847	50,9686	54,6729	66,0028	67,6823
RN-1	39,5681	46,2738	37,2530	39,8424	40,2598	43,8227	57,2805	59,9413
SA-2	61,7756	78,1751	10,1935	13,6789	138,5506	140,8771	22,2747	25,5413
SA-3	42,1129	61,5780	33,3526	41,1586	9,7533	13,2716	34,5560	37,2006
SA-4	78,8093	93,2514	30,5891	33,5494	149,4389	151,2872	10,6570	13,4161
H-1	40,4310	53,9938	32,0295	35,7584	23,2512	26,2812	39,8555	42,1627

7.6.1.8 - Otimização do Oxigênio

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1, RN-1, SA-2 e RN-2 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 154,6$ K e $V_C = 73,4$ cm³/mol;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foi utilizado para as otimizações SA-1 e RN-1. Este conjunto foi ajustado por DYMOND & SMITH (1969) na faixa de temperatura de 90,0 a 400,0 K, sendo identificado pelo símbolo DS;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foi utilizado para as otimizações SA-2 e RN-2. Este conjunto foi obtido por HOLBORN & OTTO (1925) na faixa de temperatura de 273,16 a 373,16 K, sendo identificado pelo símbolo HO;

- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foi utilizado para a verificação da eficiência dos parâmetros otimizados. Este conjunto foi obtido por MICHELS *et al.* (1954) na faixa de temperatura de 273,16 a 323,16 K. Este conjunto é classificado como classe I, sendo identificado pelo símbolo MSG;

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelos símbolos H-1 e H-2 e foram utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, RN-1, SA-2 e RN-2. As descrições dos parâmetros são:

- H-1: Os parâmetros foram calculados através dos dados experimentais de NEWITT (1940) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);
- H-2: Os parâmetros foram calculados através dos dados experimentais de HOLBORN & OTTO (1925) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);

O conjunto experimental de HOLBORN & OTTO (1925) é compilado por DYMOND & SMITH(1964). O conjunto experimental de NEWITT é reportado por HIRSCHFELDER *et al.* (1964), mas não tem-se informação sobre o mesmo.

As simulações SA-1, RN-1 e SA-2 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para a funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 44,656880219097$; $F_m = 4,0597163835543$
- RN-1 : $F = 45,0969736719682$; $F_m = 4,0997248792698$
- SA-2 : $F = 0,347522751977$; $F_m = 0,11584091732566$
- RN-2 : $F = 0,196569083741$; $F_m = 0,063218969458$

A Tabela 7.6.15 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos através das otimizações SA-1, RN-1, SA-2, RN-2 e os compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam excelentes concordâncias. A diferença entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1 é grande, justificando a utilização da rede neural para a

determinação do segundo coeficiente do virial. As mesmas considerações são válidas para as simulações SA-2 e RN-2.

A Tabela 7.6.16 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, SA-2, RN-2, H-1 e H-2 para os dados experimentais identificados pelos símbolos DS, HO e MSG. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os desvios médios (absolutos e quadráticos) fornecidos por todos os parâmetros apresentam excelentes concordâncias, dentro das incertezas experimentais do segundo coeficiente do virial, para todos os conjuntos experimentais usados nas otimizações e análises;
- As diferenças entre os valores experimentais DS, HO e MSG e calculados através dos parâmetros são desprezíveis, considerando as incertezas experimentais dos dados do segundo coeficiente do virial;
- Os valores dos parâmetros são muito influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.16 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial.

Tabela 7.6.15 - Comparação entre os parâmetros de Lennard-Jones obtidos das otimizações com os fornecidos na literatura para o oxigênio

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico: SA-1	116,3913	3,5427	56,0815	125,2800
Rede Neural: RN-1	117,8612	3,5291	55,4352	32,0800
Analítico: SA-2	117,5683	3,5098	54,5323	37,3500
Rede Neural: RN-2	118,1704	3,5162	54,8312	16,0900
Hirschfelder (1964): H-1	117,5000	3,5800	57,7500	
Hirschfelder (1964): H-2	118,0000	3,4600	52,2600	

Tabela 7.6.16 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial para o oxigênio

	DS		HO		MSG	
	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)
SA - 1	4,0597	6,6781	1,9329x10 ⁻¹	2,5571x10 ⁻¹	4,1651x10 ⁻¹	4,9474x10 ⁻¹
RN-1	4,2197	6,2871	4,5563x10 ⁻¹	5,0369x10 ⁻¹	4,1897x10 ⁻¹	5,0301x10 ⁻¹
SA-2	4,2760	7,3413	1,1584x10 ⁻¹	1,8673x10 ⁻¹	2,9088x10 ⁻¹	3,2602x10 ⁻¹
RN-2	4,1575	6,5604	4,7747x10 ⁻¹	5,1018x10 ⁻¹	3,8817x10 ⁻¹	4,6967x10 ⁻¹
H-1	5,4873	6,3564	7,8594x10 ⁻¹	9,1477x10 ⁻¹	8,0831x10 ⁻¹	9,8564x10 ⁻¹
H-2	5,8133	10,1865	2,4475x10 ⁻¹	3,8493x10 ⁻¹	5,7779x10 ⁻¹	5,9342x10 ⁻¹

7.6.1.9 - Otimização do Argônio

As especificações necessárias para a determinação dos valores ótimos dos parâmetros de Lennard-Jones através dos algoritmos SA-1, RN-1, SA-2 e RN-2 foram:

- Propriedades críticas: $T_C = 150,8$ K e $V_C = 74,9$ cm³/mol;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foi utilizado para as otimizações SA-1 e RN-1. Este conjunto foi obtido por HOLBORN & OTTO (1925) na faixa de temperatura de 173,16 a 673,16 K, sendo identificado pelo símbolo HO;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foi utilizado para as otimizações SA-2 e RN-2. Este conjunto foi obtido por MICHELS *et al.* (1949) na faixa de temperatura de 273,16 a 423,16 K, sendo identificado pelo símbolo MWW;
- Um conjunto de dados experimentais do segundo coeficiente do virial foi utilizado para a verificação da eficiência dos parâmetros otimizados. Este conjunto foi obtido por TANNER & MASSON (1930) na faixa de temperatura de 298,16 a 447,16 K. Este conjunto é classificado como classe I, sendo identificado pelo símbolo TM;

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos da literatura são identificados pelos símbolos H-1 e H-2 e foram utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, RN-1, SA-2 e RN-2. As descrições dos parâmetros são:

- H-2: Os parâmetros foram calculados através dos dados experimentais de HOLBORN & OTTO (1925) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);
- H-1: Os parâmetros foram calculados através dos dados experimentais de MICHELS *et al.* (1949) e são compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964);

As simulações SA-1, RN-1 e SA-2 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para a funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 1,1049298074916$; $F_m = 0,157847115355944$
- RN-1 : $F = 1,4682200342641$; $F_m = 0,20974571918059$
- SA-2 : $F = 0,3051646977094$; $F_m = 0,0435949568156$
- RN-2 : $F = 0,959210392788$; $F_m = 0,1370300561126$

A Tabela 7.6.17 mostra os parâmetros do potencial de Lennard-Jones obtidos através das otimizações SA-1, RN-1, SA-2, RN-2 e os compilados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam excelentes concordâncias. A diferença entre os tempos de CPU das otimizações SA-1 e RN-1 é grande, justificando a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial. As mesmas considerações são válidas para as simulações SA-2 e RN-2.

A Tabelas 7.6.18 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, SA-2, RN-2, H-1 e H-2 para os dados experimentais identificados pelos símbolos HO, MWW e TM. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os desvios médios (absolutos e quadráticos) fornecidos por todos os parâmetros apresentam excelentes concordâncias, dentro das incertezas experimentais do segundo coeficiente do virial, para todos os conjuntos experimentais usados nas otimizações e análises;

- As diferenças entre os valores experimentais HO, MWW e TM e calculados através dos parâmetros são desprezíveis, considerando as incertezas experimentais dos dados do segundo coeficiente do virial;

Tabela 7.6.17 - Comparação entre os parâmetros de Lennard-Jones obtidos das otimizações com os fornecidos na literatura para o argônio

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Analítico: SA-1	119,2113	3,4630	52,3805	58,2700
Rede Neural: RN-1	119,1219	3,5195	54,9886	13,4600
Analítico: SA-2	119,6483	3,3892	49,1013	59,9800
Rede Neural: RN-2	119,5218	3,4301	50,9018	28,4000
Hirschfelder (1964): H-1	122,0000	3,4000	49,5800	
Hirschfelder (1964): H-2	119,8000	3,4050	49,8000	

Tabela 7.6.18 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial para o argônio

	HO		MWW		TM	
	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)
SA - 1	0,1578	0,2573	0,4239	0,5697	0,1578	0,2573
RN-1	0,3647	0,4288	0,8417	1,1161	0,3646	0,4288
SA-2	0,4976	0,5447	0,0436	0,0550	0,4976	0,5447
RN-2	0,2968	0,3575	0,2489	0,3511	0,2968	0,3575
H-1	0,9133	0,9775	1,0865	1,1151	0,9134	0,9775
H-2	0,3969	0,4585	0,1815	0,2131	0,3969	0,4585

7.6.1.10 - Otimizações Adicionais

Nas aplicações do Capítulo 8 utilizou-se os parâmetros do potencial de Lennard-Jones para a determinação das propriedades termodinâmicas do etano e da viscosidade da mistura oxigênio e monóxido de carbono. Assim, estas substâncias também foram otimizadas e seus resultados são descritos nas Tabelas 7.6.19.

Para o etano, os dados experimentais utilizados foram: a) SA-1, o conjunto experimental foi obtido por MICHELS *et al.* (1954); b) SA-2, o conjunto experimental foi obtido por HUFF & REED (1963).

Para o monóxido de carbono, os dados experimentais foram: a) SA-1, o conjunto experimental foi obtido por MICHELS *et al.* (1952). b) SA-2, o conjunto experimental foi obtido por CONNOLY (1964).

Todos os conjuntos experimentais são compilados por DYMOND & SMITH (1969).

Tabela 7.6.19 – Parâmetros do potencial de Lennard-Jones para o etano e monóxido de carbono

	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	Tempo de CPU (seg)
Etano				
Analítico: SA-1	201,5430	4,9211	150,3201	59,9300
Analítico: SA-2	206,2531	4,8581	144,6103	54,8200
Monóxido de carbono				
Analítico: SA-1	99,8150	3,7523	66,6334	84,4700
Analítico: SA-2	100,8357	3,7800	68,1085	37,7400

7.6.2 - Potencial de Stockmayer

7.6.2.1 - Otimização da Água

As especificações foram:

- Dados do segundo coeficiente do virial:
 - SA-1 e RN-1: os dados utilizados foram obtidos por ROWLINSON (1949), na faixa de temperatura de 313,15 a 673,15 K. Este conjunto foi identificado pelo símbolo ROW, as incertezas dos dados experimentais não foram fornecidas por ROWLINSON (1949);
 - SA-2: os dados utilizados foram obtidos por KEYES *et al.* (1936) e compilados por DYMOND & SMITH (1969). A faixa de temperatura é de 323,16 a 723,16 K. Este conjunto é identificado por KSG, sendo classificado como classe I;

- Um conjunto de dados experimentais foi utilizado para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Os dados foram obtidos por KELL *et al.* (1968) e compilados por DYMOND & SMITH (1969). A faixa de temperatura é de 423,13 a 723,19 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo KMW e possui incertezas experimentais na faixa de 0,06 a 2,0 cm³/mol.

Os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos de ROWLINSON (1949) são utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, SA-2, RN-1 e RN-2. Estes parâmetros são identificados pelo símbolo H-1.

As simulações SA-1, SA-2, RN-1 e RN-2 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para as funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 8,380866602273144$; $F_m = 1,197266657467592$
- RN-1 : $F = 11,6275352312579$; $F_m = 1,661076461608271$
- SA-2 : $F = 9,447815445731145$; $F_m = 1,049757271747905$
- RN-2 : $F = 11,16325542348454$; $F_m = 11,16325542348454$

A Tabela 7.6.20 mostra os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos das otimizações SA-1, SA-2, RN-1 e RN-2 e os fornecidos por ROWLINSON (1949). Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão calculados neste trabalho apresentam boas concordâncias, considerando as incertezas experimentais do segundo coeficiente do virial. Os parâmetros de ROWLINSON (1949) identificados por H-1 diferem levemente dos otimizados através das simulações SA-1, RN-1, SA-2 e RN-2, devido ao algoritmo de otimização utilizado na obtenção desses parâmetros. Esta tabela mostra também, a comparação entre os tempos de CPU das otimizações SA-1, SA-2, RN-1 e RN-2. Os tempos computacionais das otimizações com as duas redes neurais foram maiores que as correspondentes soluções analíticas do segundo coeficiente do virial. Esta incongruência pode ser explicada com base em dois fatores:

- Maior número de ciclos Monte Carlo;
- As redes neurais são híbridas, ou seja, uma parte do cálculo do segundo coeficiente do virial é realizado através da solução analítica;

Portanto, não há justificativa para a utilização das redes neurais na otimização dos parâmetros do potencial de Stockmayer para a água.

A Tabela 7.6.21 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, SA-2, RN-2 e H-1 para os dados experimentais identificados pelos símbolos ROW, KSG e KMW. Analisando-se os resultados da tabela, verifica-se que:

- Os dados experimentais ROW forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por RN-1 e SA-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados, pois os parâmetros (RN-1 e SA-1) foram otimizados através desses dados. Os parâmetros H-1 foram também otimizados com estes dados, mas produziu um erro quadrático médio muito alto devido à metodologia empregada na otimização desses parâmetros.
- Os dados experimentais KSG forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-2 e RN-2, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados, pois os parâmetros foram otimizados com estes dados.
- Os dados experimentais KMW forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-1 e RN-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes parâmetros não foram otimizados com estes dados experimentais, mas ajustaram satisfatoriamente os mesmos.
- Os valores dos parâmetros são bastantes influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.20 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial.

Tabela 7.6.20 - Comparação entre os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos através do algoritmo proposto com os fornecidos por Rowlinson (1949) para a água.

	t^*	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	μ (debye)	t_{CPU} (seg)
Analítico: SA-1	1,2214	378,5991	2,6467	23,3860	1,83	292,5900
Analítico: SA-2	1,2557	370,1815	2,6422	23,2644	1,83	253,9800
Rede Neural: RN-1	1,2250	377,7372	2,6462	23,3701	1,83	362,9500
Rede Neural: RN-2	1,2595	369,1714	2,6419	23,2584	1,83	320,5400
Rowlinson (1949): H-1	1,2000	380,00	2,6500	23,42	1,83	

Tabela 7.6.21 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial da água

	ROW		KSG		KMW	
	dam (cm ³ /mol)	dgm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dgm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dgm (cm ³ /mol)
SA-1	1,191004	1,543232	1,697388	1,800846	9,169847	15,589044
SA-2	1,514940	1,625984	1,064210	1,304032	9,885822	16,357059
RN-1	1,219512	1,490014	1,578013	1,703865	9,220673	15,644153
RN-2	1,592967	1,714338	1,173903	1,413096	10,023931	16,513805
H-1	16,850789	24,378805	9,042448	16,358166	12,224973	19,595461

7.6.2.2 - Otimização da Amônia

A procura dos parâmetros ótimos do potencial de Stockmayer através do algoritmo proposto, principia-se por meio das especificações das seguintes quantidades:

- Dados do segundo coeficiente do virial:
 - SA-1 e RN-1: os dados utilizados foram obtidos por ROWLINSON (1949), na faixa de temperatura de 243,15 a 523,15 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo ROW e o autor não fornece as incertezas dos dados experimentais;
 - SA-2 e RN-2: os dados utilizados foram obtidos por MEYERS & JESSUP (1925) e compilado por DYMOND & SMITH (1969) na faixa de temperatura de 273,16 a 573,16 K. Este conjunto é identificado por MJ; as incertezas não foram fornecidas;

- Um conjunto de dados experimentais foi utilizado para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Os dados foram obtidos por LAMBERT & STRONG (1950) e compilados por DYMOND & SMITH (1969), na faixa de temperatura de 293,4 a 395,6 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo LS e possui incertezas experimentais $\pm 20 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos de ROWLINSON (1949) são utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, SA-2, RN-1 e RN-2. Estes parâmetros são identificados pelo símbolo H-1.

As simulações SA-1, SA-2, RN-1 e RN-2 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para as funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 13,27492336873118$; $F_m = 1,659365421091398$
- RN-1 : $F = 18,11070578475643$; $F_m = 2,263838223094553$
- SA-2 : $F = 17,79788376329126$; $F_m = 2,224735470411408$
- RN-2 : $F = 30,57483296565269$; $F_m = 3,821854120706586$

A Tabela 7.6.22 mostra os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos das otimizações SA-1, SA-2, RN-1 e RN-2 e os fornecidos por ROWLINSON (1949). Observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão apresentam boas concordâncias, considerando as incertezas experimentais do segundo coeficiente do virial. Esta tabela mostra também, a comparação entre os tempos de CPU das otimizações SA-1, SA-2, RN-1 e RN-1. Os tempos computacionais das otimizações com as duas redes neurais foram maiores que as correspondentes soluções analíticas do segundo coeficiente do virial. Esta incongruência pode ser explicada com base em dois fatores:

- Maior número de ciclos Monte Carlo;
- As redes neurais são híbridas, ou seja, uma parte do cálculo do segundo coeficiente do virial é realizado através da solução analítica;

Portanto, não há justificativa para a utilização das redes neurais na otimização dos parâmetros do potencial de Stockmayer para a amônia.

A Tabelas 7.6.23 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, RN-1, SA-2, RN-2 e H-1 para os dados experimentais identificados pelos símbolos ROW, MJ e LS. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os dados experimentais ROW forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por RN-1 e SA-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados, pois os parâmetros (RN-1 e SA-1) foram otimizados através desses dados. Os parâmetros H-1 foram também otimizados com estes dados, mas produziu um erro quadrático médio muito alto.
- Os dados experimentais MJ forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-2 e RN-2, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados, pois os parâmetros foram otimizados com estes dados.
- Os dados experimentais LS forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-1 e RN-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes parâmetros não foram otimizados com estes dados experimentais, mas ajustaram satisfatoriamente os mesmos.
- Os valores dos parâmetros são bastantes influenciados pelas incertezas dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial e pela metodologia empregada na otimização. Logo, pode-se concluir que todos os parâmetros da Tabela 7.6.22 podem ser utilizados na determinação do segundo coeficiente do virial.

Tabela 7.6.22 - Comparação entre os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos através do algoritmo proposto com os fornecidos por Rowlinson (1949) para a amônia

	t^*	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	μ (debye)	t_{CPU} (seg)
Analítico: SA-1	0,8984	332,7169	2,6452	23,3437	1,47	103,4200
Analítico: SA-2	0,8874	328,0828	2,6685	23,9680	1,47	170,3300
Rede Neural: RN-1	0,8902	333,1729	2,6521	23,5275	1,47	218,7200
Rede Neural: RN-2	0,9086	323,9970	2,6587	23,7033	1,47	151,9800
Rowlinson (1949): H-1	1,0000	320,0000	2,6000	22,1200	1,47	

Tabela 7.6.23 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial da amônia

	ROW		MJ		LS	
	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)	dam (cm ³ /mol)	dqm (cm ³ /mol)
SA-1	1,659840	2,029926	6,499117	8,477677	3,646883	4,459980
SA-2	10,850075	15,652181	2,224793	2,785976	4,822457	6,281223
RN-1	3,442025	4,260370	5,432780	6,974707	3,553176	4,087331
RN-2	10,265661	14,211909	2,308800	2,767577	4,949998	6,380680
H-1	18,572045	29,982940	16,341673	23,532904	11,380273	13,444162

7.6.2.3 - Otimização da Acetona

As especificações foram as seguintes:

- Dados do segundo coeficiente do virial:
 - SA-1 e SA-2: os dados utilizados foram obtidos por ROWLINSON (1949), na faixa de temperatura de 303,15 a 403,15 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo ROW. SA-1 e SA-2 são otimizados, respectivamente, com os momentos dipolos 2,74 e 2,88. O autor não fornece as incertezas dos dados experimentais;
 - SA-3 e SA-4: os dados utilizados foram ajustados por DYMOND & SMITH (1969). A faixa de temperatura é de 300,00 a 360,00 K. Este conjunto é identificado por DS e as incertezas estão na faixa de 50 a 200 cm³/mol.
- Um conjunto de dados experimentais foi utilizado para a verificação da eficiência numérica dos parâmetros otimizados. Os dados foram obtidos por LAMBERT *et al.* (1949) e compilados por DYMOND & SMITH (1969), na faixa de temperatura de 291,7 a 405,6 K. Este conjunto é identificado pelo símbolo LRRW e possui incertezas experimentais de 50 cm³/mol.

Os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos de ROWLINSON (1949) e BLANKS & PRAUSNITZ (1962) são utilizados para a verificação dos resultados

numéricos das otimizações SA-1, SA-2, SA-3 e SA-4. Estes parâmetros são identificados pelos símbolos H-1 e H-2, respectivamente.

As simulações SA-1, SA-2, SA-3 e SA-4 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para as funções objetivo e média sendo:

- SA-1 : $F = 234,4788334790131$; $F_m = 39,07980557983552$
- SA-2 : $F = 233,3335422652834$; $F_m = 38,88892371088057$
- SA-3 : $F = 28,52932917889575$; $F_m = 4,075618454127964$
- SA-4 : $F = 28,2864263721093$; $F_m = 4,040918053158472$

Segundo DYMOND & SMITH (1969) existe uma considerável incerteza nos dados do segundo coeficiente do virial da acetona. A incerteza pode ser verificada através da inspeção dos conjuntos experimentais utilizados neste trabalho. Os dados de LAMBERT *et al.* (1949) são mais negativos que os de ROWLINSON (1949) e que os ajustados por DYMOND & SMITH (1969). Esta discordância entre os valores do segundo coeficiente do virial influencia diretamente na otimização dos parâmetros do potencial de Stockmayer, como pode ser visto através da função objetivo. Os parâmetros otimizados, os fornecidos por ROWLINSON (1949) e BLANKS & PRAUSNITZ (1962) são mostrados na Tabela 7.6.24. Nesta tabela, observa-se que os dados da profundidade do poço potencial e do diâmetro de colisão não apresentam boas concordâncias, devido às incertezas dos dados experimentais utilizados na otimização.

A Tabelas 7.6.25 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, SA-2, SA-3, SA-4, H-1 e H-2 para os dados experimentais identificados pelos símbolos ROW, MJ e LS. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os dados experimentais ROW forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-2, SA-1 e H-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados, pois os parâmetros SA-2, SA-1 e H-1 foram otimizados através desses dados.

- Os dados experimentais DS forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-4, SA-3 e H-2, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados para os parâmetros SA-4 e SA-3, pois os mesmos foram otimizados com estes dados. Segundo BLANKS & PRAUSNITZ (1962), os parâmetros H-2 foram otimizados com os dados de BROWN & SMITH (1960), mas estranhamente, DYMOND & SMITH (1969) compila um único par de ponto experimental ($T = 318,2 \text{ K}$ e $B = -1660,00 \text{ cm}^3/\text{mol}$) para a referência citada por BLANKS & PRAUSNITZ (1962);
- Os dados experimentais LRRW forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-2, SA-1 e H-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes parâmetros não foram otimizados com estes dados experimentais, mas ajustaram satisfatoriamente os mesmos.

Tabela 7.6.24 - Comparação entre os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos através do algoritmo proposto com os fornecidos na literatura para a acetona

	t^*	$\varepsilon / k (\text{K})$	$\sigma (\text{\AA})$	b_0 (cm^3/mol)	μ (debye)	$t_{CPU}(\text{seg})$
Analítico: SA-1	0,5344	583,4795	3,9503	77,7505	2,7400	95,3000
Analítico: SA-2	0,6049	533,4624	4,0373	82,9987	2,8800	92,7700
Analítico: SA-3	0,9244	433,4968	3,6335	60,5022	2,7400	192,4000
Analítico: SA-4	1,0782	376,1519	3,7411	66,0416	2,8800	188,9400
Rowlinson (1949): H-1	0,7000	520,0000	3,7600	66,8700	2,7400	
Blanks & Prausnitz (1962): H-2	0,8000	479,0000	3,6700	62,3458	2,8800	

Tabela 7.6.25 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial para a acetona

	ROW		DS		LRRW	
	d_{am} (cm^3/mol)	d_{qm} (cm^3/mol)	d_{am} (cm^3/mol)	d_{qm} (cm^3/mol)	d_{am} (cm^3/mol)	d_{qm} (cm^3/mol)
SA-1	39,080626	48,647370	57,131596	65,006689	83,806183	88,992417
SA-2	38,892443	47,128045	56,462891	64,611470	83,298494	88,410649
SA-3	76,277140	82,410884	4,121814	6,100641	136,954913	149,140063
SA-4	76,784201	82,789328	4,022111	5,928215	137,077417	149,310496
H-1	41,541575	49,044324	60,366498	61,863947	88,907246	104,402157
H-2	60,646407	69,002800	12,958379	15,849114	123,745070	134,329108

7.6.2.4 - Otimização do Metanol

As especificações foram as seguintes:

- Dados do segundo coeficiente do virial:
 - SA-1 e RN-1: os dados utilizados foram obtidos por ROWLINSON (1949), na faixa de temperatura de 333,15 a 393,15 K. Este conjunto é constituído por 4 dados e sendo identificado pelo símbolo ROW.
 - SA-2 e RN-2: os dados utilizados foram obtidos LAMBERT *et al.* (1949) e compilados por DYMOND & SMITH (1969), na faixa de temperatura de 293,40 a 405,20 K. Este conjunto é constituído por 4 dados experimentais, sendo identificado por LRRW. A acurácia dos dados é $\pm 50 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
 - SA-3: os dados utilizados foram obtidos BOTTOMLEY & SPURLING (1967) e compilados por DYMOND & SMITH (1969), na faixa de temperatura de 323,20 a 423,20 K. Este conjunto é constituído por 6 dados experimentais, sendo identificado por LRRW. A acurácia dos dados experimentais não foi informado por DYMOND & SMITH (1969).

Os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos de ROWLINSON (1949) são utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, RN-1, SA-2, RN-2 e SA-3. Estes parâmetros são identificados pelo símbolo H-1.

As simulações SA-1, RN-1, SA-2, RN-2 e SA-3 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para as funções objetivo e média como sendo:

- SA-1 : $F = 73,52664872085916$; $F_m = 18,38166218021479$
- SA-2 : $F = 422,825169392932$; $F_m = 30,20179781378086$
- SA-3 : $F = 96,17107603421988$; $F_m = 16,02851267236998$
- RN-1 : $F = 70,66821589413985$; $F_m = 17,66705397353496$
- RN-2: $F = 412,7496697008941$; $F_m = 29,48211926434957$

Através da inspeção dos conjuntos experimentais, verifica-se que existe uma considerável discordância entre os valores de LAMBERT *et al.* (1949) e de BOTTOMLEY & SPURLING (1967). Esta discordância influencia diretamente na eficiência dos ajustes através dos parâmetros otimizados, conforme pode ser observado da Tabela 7.6.27. Os parâmetros otimizados e os fornecidos por ROWLINSON (1949) são mostrados na Tabela 7.6.26. Nesta tabela, observa-se que existe uma grande diferença entre os parâmetros otimizados e os obtidos por ROWLINSON (1949). Segundo o autor, o seu ajuste não foi bom devido a pequena quantidade de dados utilizada na otimização.

A grande diferença dos tempos de CPU entre as otimizações SA-1 e RN-1, justifica a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido. As mesmas considerações são válidas para as otimizações SA-2 e RN-2.

A Tabela 7.6.27 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, SA-2, SA-3, RN-1, RN-2 e H-1 para os dados experimentais identificados pelos símbolos ROW, LRRW e BS. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os dados experimentais ROW forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por RN-2, SA-2 e RN-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados, pois os parâmetros RN-2 e SA-2 foram otimizados através desses dados. RN-1 não foi otimizado com estes dados, mas produziu bom ajuste.
- Os dados experimentais BS são ajustados somente com os parâmetros que foram otimizados com os mesmos, no caso SA-3. Todos os outros parâmetros não produzem bons ajustes para os dados de BOTTOMLEY & SPURLING (1967). Como os autores não fornecem as incertezas experimentais dos dados, torna-se impossível fazer uma análise das causas da discordância dos ajustes.

Tabela 7.6.26 - Comparação entre os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos através do algoritmo proposto com os fornecidos por ROWLINSON (1949) para o metanol.

	r^*	ϵ / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	μ (debye)	t_{CPU} (seg)
Analítico: SA-1	0,3623	924,5547	2,7616	26,5647	1,6600	96,8900
Analítico: SA-2	0,3908	917,5349	2,6996	24,8144	1,6600	649,3300
Analítico: SA-3	0,3981	852,2965	2,7499	26,2271	1,6600	220,1500
Analítico: RN-1	0,3715	915,2996	2,7479	26,1699	1,6600	0,3300
Analítico: RN-2	0,3968	910,6314	2,6928	24,6265	1,6600	1,3200
Rowlinson (1949): H-1	0,8000	630,0000	2,4000	17,4800	1,6600	

Tabela 7.6.27 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial do metanol

	ROW		LRRW		BS	
	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)
SA-1	18,392956	25,858128	49,410319	51,852675	143,297821	153,238232
SA-2	34,242361	41,205188	30,208646	45,090301	179,021820	196,466032
SA-3	130,891255	141,829757	175,340602	189,063119	16,023269	21,271790
RN-1	24,001509	27,710147	54,553966	58,460479	133,139170	143,303208
RN-2	28,417528	34,381681	32,460375	42,996753	170,506175	187,885149
H-1	60,599115	61,630520	68,918810	79,835237	124,276740	180,637748

7.6.2.5 - Otimização do Clorofórmio

As especificações foram as seguintes:

- Dados do segundo coeficiente do virial:
 - SA-1 e RN-1: os dados utilizados foram obtidos por ROWLINSON (1949), na faixa de temperatura de 323,15 a 383,15 K. Este conjunto é constituído por 4 dados e sendo identificado pelo símbolo ROW.
 - SA-2 e RN-2: os dados utilizados foram obtidos LAMBERT *et al.* (1949) e compilados por DYMOND & SMITH (1969), na faixa de temperatura de 293,40 a 405,20 K. Este conjunto é constituído por 10 dados experimentais, sendo identificado por LRRW. A acurácia dos dados é ± 50 cm³/mol.

- SA-3: os dados utilizados foram ajustados por DYMOND & SMITH (1969), na faixa de temperatura é de 320,0 a 400,00 K. Este conjunto é constituído por 5 dados experimentais, sendo identificado por LRRW. A acurácia dos dados experimentais não foi informado por DYMOND & SMITH (1969).

Os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos de ROWLINSON (1949) são utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, RN-1, SA-2, RN-2 e SA-3. Estes parâmetros são identificados pelo símbolo H-1.

As simulações SA-1, RN-1, SA-2, RN-2 e SA-3 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para as funções objetivo e média como sendo:

- SA-1 : $F = 10,07249970568023$; $F_m = 2,518124926420057$
- SA-2 : $F = 255,5553209352014$; $F_m = 25,5553209352014$
- SA-3 : $F = 28,24445689495133$; $F_m = 5,648891378990266$
- RN-1 : $F = 10,99365602512864$; $F_m = 2,748414006282161$
- RN-2: $F = 252,1241133725597$; $F_m = 25,21241133725597$

Através da inspeção dos dados experimentais, verifica-se que existe uma discordância para os valores de LAMBERT *et al.* (1949) na faixa de temperatura de 319,2 a 329,6 K. Como a faixa de temperatura na qual há discordância entre os dados experimentais é pequena, praticamente não influencia na eficiência da otimização dos parâmetros, conforme a Tabela 7.6.28. Nesta tabela, observa-se que existe uma boa concordância entre os parâmetros otimizados e os obtidos por ROWLINSON (1949), levando-se em consideração as incertezas experimentais e o algoritmo de otimização. Apesar do ajuste de ROWLINSON (1949) utilizar uma pequena quantidade de dados na obtenção dos parâmetros otimizados, os mesmos ajustam com eficiência todos os conjuntos experimentais estudados.

A grande diferença dos tempos de CPU entre as otimizações SA-1 e RN-1, justifica a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido. O mesmo resultado pode ser observado para as otimizações SA-2 e RN-2.

A Tabela 7.6.29 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, SA-2, SA-3, RN-1, RN-2 e H-1 para os dados experimentais identificados pelos símbolos ROW, LRRW e BS. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que todos os parâmetros otimizados fornecem resultados dentro das incertezas experimentais.

Tabela 7.6.28 - Comparação entre os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos através do algoritmo proposto com os fornecidos por Rowlinson (1949) para o clorofórmio

	t^*	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	μ (debye)	t_{CPU} (seg)
Analítico: SA-1	0,1007	1064,2833	2,9748	33,2034	1,0500	162,8000
Analítico: SA-2	0,0805	941,3083	3,3396	46,9774	1,0500	370,8000
Analítico: SA-3	0,0941	1019,3516	3,0874	37,1196	1,0500	245,0700
Analítico: RN-1	0,1127	1108,1118	2,8275	28,5111	1,0500	0,3800
Analítico: RN-2	0,0777	909,4977	3,4186	50,3916	1,0500	0,8700
Rowlinson (1949): H-1	0,1000	1060,0000	2,9800	33,4500	1,0500	

Tabela 7.6.29 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial para o clorofórmio

	ROW		LRRW		DS	
	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)
SA-1	2,551615	3,773604	27,978420	40,297704	8,466724	13,196884
SA-2	12,192277	15,818457	25,557631	32,956461	12,749513	17,531231
SA-3	13,596158	15,894612	30,043836	34,861742	5,650509	7,089326
RN-1	12,712046	14,807670	32,489645	43,303412	14,919335	16,678040
RN-2	18,611281	23,800634	27,418666	33,044049	15,597256	17,913028
H-1	5,478474	6,427242	28,322251	38,627259	6,379061	10,264236

7.6.2.6 - Otimização do Acetonitrila

As especificações foram as seguintes:

- Dados do segundo coeficiente do virial:
 - SA-1 e RN-1: os dados utilizados foram obtidos por ROWLINSON (1949), na faixa de temperatura de 323,15 a 403,15 K. Este conjunto é constituído por 5 dados, sendo identificado pelo símbolo ROW.

- SA-2 e RN-2: os dados utilizados foram obtidos LAMBERT *et al.* (1949) e compilados por DYMOND & SMITH (1969), na faixa de temperatura de 324,40 a 405,60 K. Este conjunto é constituído por 25 dados experimentais, sendo identificado por LRRW. A acurácia dos dados é $\pm 50 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
- SA-3: os dados utilizados foram obtidos por PRAUSNITZ & CARTER (1960) e compilados por DYMOND & SMITH (1969), na faixa de temperatura de 313,16 a 373,66 K. Este conjunto é constituído por 4 dados experimentais, sendo identificado por PC. A acurácia dos dados experimentais estão na faixa de 40 a $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos por ROWLINSON (1949) e BLANKS & PRAUSNITZ (1962) são utilizados para a verificação dos resultados numéricos das otimizações SA-1, RN-1, SA-2 e RN-2. Estes parâmetros são identificados pelos símbolos H-1 e H-2, respectivamente.

As simulações SA-1, RN-1, SA-2 e RN-2 atingiram a convergência pelo critério 2 com os valores para as funções objetivo e média como sendo:

- SA-1 : $F = 82,52853794957468$; $F_m = 16,50570758991494$
- SA-2 : $F = 2249,798278126239$; $F_m = 89,99193112504956$
- RN-1 : $F = 82,76377559811908$; $F_m = 16,55275511962382$
- RN-2: $F = 2241,547267726198$; $F_m = 89,66189070904792$

Os parâmetros otimizados e os fornecidos por ROWLINSON (1949) e BLANKS & PRAUSNITZ (1962) são mostrados na Tabela 7.6.30. Nesta tabela, observa-se que não existe boa concordância entre os parâmetros; embora produzam resultados que ajustam convenientemente todos os conjuntos de dados experimentais.

A grande diferença dos tempos de CPU entre as otimizações SA-1 e RN-1, justificam a utilização da rede neural para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido. As mesmas considerações são válidas para as otimizações SA-2 e RN-2.

A Tabela 7.6.31 mostra os valores dos desvios (absolutos e quadráticos médios) calculados através dos parâmetros SA-1, SA-2, RN-1, RN-2, H-1 e H-2 para os dados experimentais identificados pelos símbolos ROW, LRRW e PC. Analisando-se os resultados das tabelas, verifica-se que:

- Os dados experimentais ROW forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por RN-1 e SA-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados, pois os parâmetros SA-1 e RN-1 foram otimizados através desses dados.
- Os dados experimentais LRRW forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-2, RN-2 e H-2, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes resultados são esperados para os parâmetros SA-2 e H-2, pois os mesmos foram otimizados com estes dados. Segundo BLANKS & PRAUSNITZ (1962), os parâmetros H-2 foram otimizados com os dados de PRAUSNITZ & CARTER (1960) usando um momento dipolo igual a 3,94 Debye;
- Os dados experimentais PC forneceram melhores resultados para os parâmetros identificados por SA-1 e RN-1, em ordem crescente do desvio quadrático médio. Estes parâmetros não foram otimizados com estes dados experimentais, mas ajustaram satisfatoriamente os mesmos.

Tabela 7.6.30 - Comparação entre os parâmetros do potencial de Stockmayer obtidos através do algoritmo proposto com os fornecidos na literatura para a acetonitrila

	t^*	ε / k (K)	σ (Å)	b_0 (cm ³ /mol)	μ (debye)	t_{CPU} (seg)
Analítico: SA-1	2,5330	203,6944	3,9319	76,6702	3,5000	509,8200
Analítico: SA-2	1,1648	415,4404	4,0169	81,7491	3,5000	1473,9300
Analítico: RN-1	2,5207	204,7055	3,9318	76,6636	3,5000	312,9100
Analítico: RN-2	1,1924	407,3374	4,0119	81,4440	3,5000	700,8500
Rowlinson (1949): H-1	1,2000	400,0000	4,0200	82,0400	3,5000	
Blanks & Prausnitz (1962): H-2	2,2000	219,0000	4,3800	105,9819	3,9400	

Tabela 7.6.31 - Comparação entre os desvios obtidos através da aplicação dos vários parâmetros na obtenção do segundo coeficiente do virial para a acetonitrila

	ROW		LRRW		PC	
	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)	d_{am} (cm ³ /mol)	d_{qm} (cm ³ /mol)
SA-1	16,570066	21,395579	102,867286	131,382474	223,418691	261,053969
SA-2	93,792338	114,073229	89,994699	119,387854	323,558177	437,010583
RN-1	16,537486	21,274753	102,668071	131,168843	224,095947	262,090150
RN-2	91,971358	113,868575	90,213949	120,092956	327,554715	442,640229
H-1	138,202705	207,337596	146,127430	191,382669	487,665169	608,578498
H-2	86,787834	113,858663	92,647348	123,131934	342,452566	452,516268

7.7 - Conclusão

O algoritmo Monte Carlo adaptativo, desenvolvido neste trabalho, para a determinação dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones e Stockmayer a partir dos dados experimentais do segundo coeficiente do virial apresentou boa eficiência numérica na determinação dos valores ótimos para todas as substâncias utilizadas nos testes de desempenho. Evidentemente, a qualidade dos parâmetros obtidos depende das incertezas experimentais dos valores do segundo coeficiente do virial.

Os tempos de CPU das otimizações dos parâmetros de Lennard-Jones com o segundo coeficiente do virial reduzido avaliado através da rede neural foram, em todos testes, muito menores que os fornecidos através da solução analítica, justificando a sua utilização.

Para algumas substâncias polares, os tempos de CPU da otimização dos parâmetros do potencial de Stockmayer com o segundo coeficiente do virial reduzido avaliado através da rede neural híbrida foram, praticamente, iguais aos fornecidos através da solução analítica. Portanto, não houve justificativa para a sua utilização. Uma alternativa é continuar o treinamento para reduzir o desvio da região de temperatura reduzida compreendida entre 0,9 e 2,0, de forma que se possa utilizar uma rede neural pura.

Os pontos ótimos dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer obtidos através da rede neural apresentaram, em todos os testes, excelentes concordâncias com os fornecidos através da solução analítica, constituindo-se, dessa forma, uma boa metodologia para a determinação do segundo coeficiente do virial reduzido.

As subrotinas FORTRAN para a avaliação do segundo coeficiente do virial reduzida para fluidos de Lennard-Jones e Stockmayer através da solução analítica e da rede neural podem ser empregadas para outras aplicações, uma vez que os resultados fornecidos são excelentes. A rede neural tem como vantagem sobre a solução analítica a rapidez de obtenção do segundo coeficiente do virial reduzido.

CAPÍTULO 8 - ALGUNS ESQUEMAS DE CÁLCULO PARA APLICAÇÕES DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS

8.1 - Introdução

Neste capítulo, aplica-se algumas metodologias desenvolvidas nos tópicos anteriores para os cálculos das propriedades termodinâmicas de um ciclo padrão de refrigeração. Neste ciclo, pode-se utilizar a matemática intervalar, o método híbrido desenvolvido no Capítulo 7 e os parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones. Além disso, descreve como as metodologias desenvolvidas ao longo desse trabalho pode ser aplicadas em processos de separação, em particular a destilação, devido à adoção do modelo de estágio de equilíbrio. Por último, aplica-se os parâmetros de Lennard-Jones otimizados no Capítulo 7 para a determinação da viscosidade de substâncias puras e misturas no estado gasoso. A dificuldade de avaliação da integral de colisão para o potencial de Lennard-Jones é suprida fazendo-se uso de uma rede neural. Para substâncias polares, o procedimento é análogo com as integrais de colisão calculadas através de uma rede neural. Os outros coeficientes de transportes podem ser obtidos usando o mesmo procedimento desenvolvido para a viscosidade.

8.2 - Ciclo Padrão de Refrigeração

A Figura 8.2.1 mostra os componentes de um ciclo padrão de refrigeração com as seguintes características termodinâmicas:

- Ponto 1 – líquido saturado na temperatura T_1 ;
- Ponto 2 – mistura líquido-vapor na pressão $P_2 = P_3$ e temperatura $T_2 = T_3$. As propriedades são calculadas usando a seguinte informação: $H_2 = H_1$, pois a válvula de expansão é isoentálpica;
- Ponto 3 – vapor saturado na temperatura T_3 ;

- Ponto 4 - Vapor superaquecido na pressão $P_4 = P_1$. As propriedades são calculadas usando a seguinte informação $S_3 = S_4$, pois o compressor é isoentrópico.

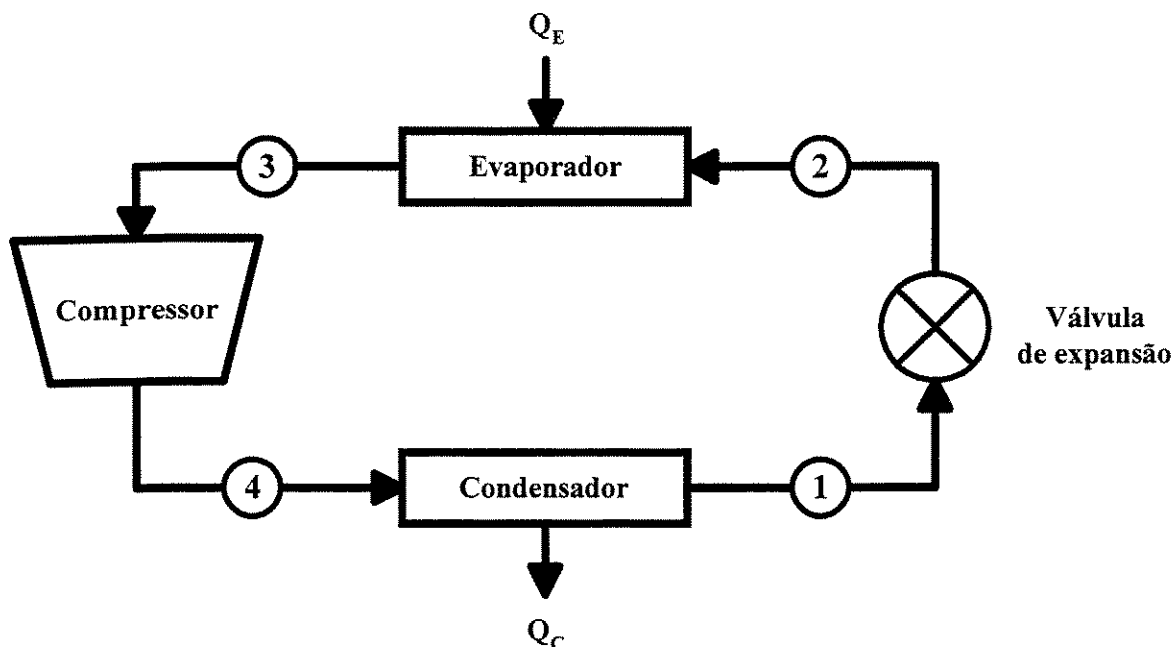


Figura 8.2.1 – Forma esquemática de um ciclo padrão de refrigeração

Suponha que deseja-se analisar o desempenho de um determinado fluido refrigerante industrial, em um ciclo padrão de refrigeração, com as temperaturas de condensação e de vaporização especificadas. Segundo STOECKER & JABARDO, o desempenho de um ciclo real depende de vários parâmetros característicos do fluido refrigerante. Estes parâmetros de desempenho são:

- Entalpia de vaporização: afeta a grandeza do efeito refrigerador e a vazão do fluido refrigerante;
- Volume específico do vapor: afeta diretamente o tamanho do compressor, pois quando relacionado com a capacidade de refrigeração fornece a vazão volumétrica na saída do evaporador;
- vazão volumétrica do vapor na saída do evaporador: afeta diretamente no tamanho do compressor;

- Coeficiente de eficácia - COE: fornece o desempenho do ciclo de refrigeração. Este parâmetro é definido como a razão entre a refrigeração conseguida e o trabalho consumido. Matematicamente,

$$COE = \frac{H_3 - H_2}{H_4 - H_3} \quad (8.1)$$

Portanto, para a análise do desempenho do refrigerante, torna-se necessário o conhecimento das propriedades termodinâmicas nos pontos 1, 2, 3 e 4. Com esta finalidade, pode-se utilizar os algoritmos desenvolvidos nos Capítulos 3, 5 e 7 para efetuar os seguintes cálculos:

- propriedades críticas, pressão de vapor e entalpia de vaporização;
- propriedades termodinâmicas no equilíbrio líquido-vapor através do algoritmo PR1 usando a matemática intervalar;
- propriedades do vapor superaquecido através da equação do virial com o segundo coeficiente do virial calculado através dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones (substâncias apolares) ou Stockmayer (substâncias polares). Para todas as substâncias, os parâmetros do potencial intermolecular foram ajustados no Capítulo 7 através dos algoritmos propostos neste trabalho.

Para melhor entendimento da utilização dos procedimentos desenvolvidos nos Capítulos 3, 5 e 7, suponha que deseja-se analisar o desempenho do etano como fluido refrigerante para as temperaturas de evaporação e de condensação sendo, respectivamente, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (223,15 K) e $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (258,15 K).

A partir dessas especificações, todos os estados termodinâmicos do ciclo padrão de refrigeração estão automaticamente fixados. Logo, pode-se determinar as propriedades termodinâmicas dos pontos 1, 2, 3 e 4.

8.2.1 - Propriedades Termodinâmicas do Ponto 1

No ponto 1, as propriedades termodinâmicas do equilíbrio líquido-vapor foram obtidas através da Equação de Peng-Robinson usando a matemática intervalar com as propriedades críticas do banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.* 1999). A Tabela 8.2.1 mostra a saída de dados do programa desenvolvido. Deve ser observado que os resultados obtidos usando as propriedades críticas preditas através do desenvolvimento descrito no Capítulo 5 não alteram significativamente os resultados obtidos.

Tabela 8.2.1 – Propriedades ELV do etano para o ponto 1 do ciclo de refrigeração

Temperatura (K)	=	258,15000			
Pressão - PR (bar)	=	16,36275			
Pressão - CSGC (bar)	=	15,38278			
Peso molecular (g/mol)	=	30,07000			
Entalpia de vaporização - CSGC (kJ/kg)	=	340,18823			
Entalpia de vaporização - PR (kJ/kg)	=	350,70053			
Temperatura normal (K)	=	184,60001			
Temperatura reduzida (K)	=	0,84528			
Temperatura crítica (K)	=	305,39999			
Temperatura crítica - CSGC (K)	=	305,67864			
Pressão crítica (bar)	=	48,80000			
Pressão crítica - CSGC (bar)	=	48,92016			
Fator acêntrico	=	0,09900			
Fator acêntrico - CSGC	=	0,10718			
Fase Líquida			Fase Vapor		
Z	=	0,05107	Z	=	0,75752
V (cm ³ /g)	=	2,22781	V (cm ³ /g)	=	33,04504
H (kJ/kg)	=	-465,10087	H (kJ/kg)	=	-114,40035
S (kJ/kg.K)	=	-2,49555	S (kJ/kg.K)	=	-1,13704
U (kJ/kg)	=	-464,28622	U (kJ/kg)	=	-114,19218
G (kJ/kg)	=	179,12565	G (kJ/kg)	=	179,12565
A (kJ/kg)	=	179,94030	A (kJ/kg)	=	179,33382
Phi	=	0,80321324	Phi	=	0,80321324

8.2.2 - Propriedades Termodinâmicas do Ponto 3

No ponto 3, as propriedades termodinâmicas do equilíbrio líquido-vapor foram obtidas através da Equação de Peng-Robinson usando a matemática intervalar com as propriedades críticas do banco de dados do programa UTIL (COSTA *et al.* 1999). A Tabela

8.2.2 mostra a saída de dados do programa desenvolvido. Deve ser observado que os resultados obtidos usando as propriedades críticas previstas através do desenvolvimento descrito no Capítulo 5 não alteram significativamente os resultados obtidos.

Tabela 8.2.2 - Propriedades ELV do etano para o ponto 3 do ciclo de refrigeração

Temperatura (K)	=	223,15000			
Pressão - PR (bar)	=	5,52300			
Pressão - CSGC (bar)	=	5,36659			
Peso molecular (g/mol)	=	30,07000			
Entalpia de vaporização - CSGC (kJ/kg)	=	421,01132			
Entalpia de vaporização - PR (kJ/kg)	=	431,85180			
Temperatura normal (K)	=	184,60001			
Temperatura reduzida (K)	=	0,73068			
Temperatura crítica (K)	=	305,39999			
Temperatura crítica - CSGC (K)	=	305,67864			
Pressão crítica (bar)	=	48,80000			
Pressão crítica - CSGC (bar)	=	48,92016			
Fator acêntrico	=	0,09900			
Fator acêntrico - CSGC	=	0,10718			
Fase Líquida			Fase Vapor		
Z	=	0,01691	Z	=	0,89103
V (cm³/g)	=	1,88931	V (cm³/g)	=	99,54336
H (kJ/kg)	=	-567,27217	H (kJ/kg)	=	-135,42037
S (kJ/kg,K)	=	-2,91048	S (kJ/kg,K)	=	-0,97523
U (kJ/kg)	=	-566,54262	U (kJ/kg)	=	-135,33950
G (kJ/kg)	=	82,20131	G (kJ/kg)	=	82,20131
A (kJ/kg)	=	82,93086	A (kJ/kg)	=	82,28217
Phi	=	0,90096854	Phi	=	0,90096854

8.2.3 - Propriedades Termodinâmicas do Ponto 2

As propriedades termodinâmicas do ponto 2 são obtidas a partir da entalpia do Ponto 1, pois a válvula opera isoentalpicamente, $H_2 = H_1$. Assim, partindo da entalpia do Ponto 1 e das propriedades de equilíbrio do ponto 3, determina-se o título da mistura x através da seguinte expressão:

$$x = \frac{H_1 - H_3^L}{H_3^V - H_3^L} \quad (8.2)$$

A entropia e o volume da mistura são obtidas usando o título da mistura por:

$$S_2 = S_3^L (1-x) + xS_3^V \quad (8.3)$$

e

$$V_2 = V_3^L (1-x) + xV_3^V \quad (8.4)$$

Os valores das propriedades termodinâmicas do ponto 3 são mostrados na Tabela 8.2.3.

Tabela 8.2.3 - Propriedades do etano para o ponto 2 do ciclo de refrigeração

Titulo da mistura	=	0,23563
Volume (cm³/kg)	=	25,65979
Entalpia (kJ/kg)	=	-468,52626
Entropia (kJ/kg.K)	=	-2,46284

8.2.4 - Propriedades Termodinâmicas do Ponto 4

As propriedades termodinâmicas do ponto 4 são obtidas a partir da entropia do Ponto 3, pois o compressor opera isoentropicamente, $S_3 = S_4$. Assim, partindo da entropia do vapor no Ponto 3, determina-se a temperatura e as outras propriedades do Ponto 4, resolvendo, iterativamente para a temperatura, a seguinte expressão:

$$\Delta S = \underbrace{\left[S(T, P) - S^\circ(T, P) \right]}_{\text{desvio de entropia}} + \underbrace{\left[S^\circ(T, P) - S^\circ(25^\circ\text{C}, 1,0 \text{ bar}) \right]}_{\text{variação de entropia do gas ideal}} \quad (8.5)$$

onde $\Delta S = S_3^V$. Os outros termos são dados por:

$$S^\circ(T, P) - S^\circ(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = \int_{298,15}^T \frac{C_P}{T} dT - R \ln(P) \quad (8.6)$$

e

$$S(T, P) - S^{\circ}(T, P) = -R \ln \left(\frac{V}{V - B} \right) - \frac{RT}{V - B} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) + R \ln(Z) \quad (8.7)$$

A Tabela 8.2.4 mostra os resultados dos cálculos das propriedades termodinâmicas do vapor superaquecido do sistema de refrigeração no ponto 4. Estes cálculos foram efetuados usando a equação do virial com o segundo coeficiente do virial do etano obtidos a partir dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones. Os parâmetros do potencial intermolecular tem por finalidade a conversão do segundo coeficiente do virial do estado reduzido para o estado da substância.

Para a comparação entre as propriedades calculadas, dois conjuntos de parâmetros de Lennard-Jones foram utilizados para a conversão do estado reduzido para o estado real. Os conjuntos, denominados de SA-1 e SA-2, foram ajustados no Capítulo 7, sendo seus valores dados por:

- SA-1: $\varepsilon/k = 201,54303$ e $\sigma = 4,92118$
- SA-2: $\varepsilon/k = 206,25314$ e $\sigma = 4,85806$

Tabela 8.2.4 - Propriedades de vapor superaquecido do etano para o ponto 4 do ciclo de refrigeração

Pressão = 16,36275 bar e Entropia = $-9,75226 \times 10^{-1}$ kJ/kg.K			
SA-1		SA-2	
T (K)	= 277,49741	T (K)	= 277,43283
Volume (cm ³ /kg)	= 39,78980	Volume (cm ³ /kg)	= 39,73743
Z	= 0,84854	Z	= 0,84762
H (kJ/kg)	= -69,04428	H (kJ/kg)	= -69,10694
A (kJ/kg)	= 213,19979	A (kJ/kg)	= 213,14199
U (kJ/kg)	= -57,42289	U (kJ/kg)	= -57,41771
G (kJ/kg)	= 201,57840	G (kJ/kg)	= 201,45276

8.3 - Processo de Separação - Métodos Rigorosos

O modelo de estágio de equilíbrio afirma que as correntes de líquido e vapor que deixam um estágio teórico (prato) estão em completo equilíbrio e pode-se usar as relações termodinâmicas para determinar as composições para cada estágio. A adoção do modelo de estágio de equilíbrio divide o projeto de uma coluna de destilação em três partes. A primeira parte é a reunião de dados e métodos termodinâmicos necessários para prever as composições das fases em equilíbrio. A segunda parte é o cálculo do número de pratos teóricos necessários para realizar a separação especificada, ou o cálculo da separação que será conseguida com um dado número de estágios de equilíbrio. A terceira parte é a conversão do número de estágios de equilíbrio ao número equivalente de pratos reais, PERRY & CHILTON (1980).

Portanto, o projeto final de equipamentos multicomponentes, multi-estágios requer determinações rigorosas das temperaturas, pressões, vazões, entalpias, composições e taxa de transferência de calor em cada estágio. Estas determinações ficam limitada pela exatidão dos dados termodinâmicos do equilíbrio entre fases e da entalpia. Devido a pouca disponibilidade de dados experimentais na literatura, torna-se necessário a utilização de modelos matemáticos relacionando as propriedades intensivas (pressão, temperatura e composição) com o objetivo de determinar as condições adequadas para o equilíbrio entre as fases e os cálculos das entalpias. Diante do exposto, este trabalho fornece várias metodologias de cálculos para as avaliações das propriedades termodinâmicas que podem ser resumidas da seguinte forma:

- predição das propriedades críticas (temperatura e pressão) e cálculo do fator de acêntrico usando o procedimento híbrido descrito no capítulo 5 para compostos orgânicos;
- critério de escolha de um determinado processo de separação usando as propriedades anteriores e o algoritmo Monte Carlo adaptativo para a determinação de pontos de azeotropia homogênea de misturas multicomponentes.

- Cálculos das entalpias do líquido e do vapor através da equação de Peng-Robinson usando a matemática intervalar, conforme a metodologia descrita no Capítulo 3 e no Apêndice II;
- Predições da pressão de vapor e da entalpia de vaporização usando o procedimento híbrido descrito no Capítulo 5;
- Cálculos dos coeficientes de fugacidade da fase vapor através da equação do virial para substâncias apolares e/ou polares usando o segundo coeficiente estimado por meio dos parâmetros do potencial intermolecular ajustados no Capítulo 7 e aplicados no Tópico 8.2 e no Apêndice II;

8.4 - Determinação da viscosidade de gases

Segundo HIRSCHFELDER *et al.* (1964), as três equações básicas para o cálculo das propriedades de transportes são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi(g^*, b^*) = \pi - 2b^* \int_m^\infty \frac{dr^*/r^{*2}}{\sqrt{1 - \frac{b^{*2}}{r^{*2}} - \frac{u^*(r^*)}{g^{*2}}}} \\ Q^{(a)}(g^*) = \frac{2}{\left[1 - \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1+(-1)^a}{1+a}\right)\right]} \int_0^\infty (1 - \cos^a \chi) b^* db^* \\ \Omega^{(a,s)}(T^*) = \frac{2}{(s+1)! T^{*s+2}} \int e^{-g^{*2}/T^*} g^{*(2s+3)} Q^{(a)}(g^*) dg^* \end{array} \right. \quad (8.8)$$

onde as quantidades $\Omega^{(a,s)}$ e $Q^{(a)}$ indicam os desvios de um modelo particular quando comparado com o modelo de esfera rígida. χ é o ângulo entre as velocidades relativas de duas partículas antes e depois da colisão, b^* é o parâmetro de impacto reduzido ($b^* = b/\sigma$), g^{*2} é a energia cinética reduzida ($g^{*2} = (0,5\mu g^2)/\varepsilon$) e μ é a massa reduzida de duas moléculas colidindo. Para colisão entre moléculas de espécies químicas diferentes i e j , a

massa reduzida é dada por $1/\mu_{ij} = 1/m_i + 1/m_j$. Para colisão entre duas moléculas de mesma espécie química, a massa reduzida é dada por $\mu = m_i/2$.

O coeficiente de viscosidade de um gás puro ou de mistura pode ser determinado com alguma aproximação a partir da solução exata obtida através dos coeficientes de expansão de Sonine (HIRSCHFELDER *et al.* 1964). A primeira aproximação é dada através da seguinte expressão:

- Para gás puro

$$[\eta]_1 \times 10^7 = 266,93 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}} \quad (8.9)$$

onde $[\eta]_1$, T e M são, respectivamente, a viscosidade obtida da primeira aproximação em g/cm.s, a temperatura em Kelvin e o peso molecular. T^* é a temperatura reduzida e σ é o diâmetro de colisão em Å. A integral de colisão reduzida é avaliada como função da temperatura reduzida, $\Omega^{(2,2)} = f(T^*)$.

- Para mistura

$$\frac{1}{[\eta_{mix}]_1} = \frac{X_\eta + Y_\eta}{1 + Z_\eta} \quad (8.10)$$

onde:

$$X_\eta = \frac{x_1^2}{[\eta_1]_1} + \frac{2x_1x_2}{[\eta_{12}]_1} + \frac{x_2^2}{[\eta_2]_1} \quad (8.11)$$

$$Y_\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left\{ \frac{x_1^2}{[\eta_1]_1} \left(\frac{M_1}{M_2} \right) + \frac{2x_1x_2}{[\eta_{12}]_1} \left(\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \right) \left(\frac{[\eta_{12}]_1^*}{[\eta_1]_1[\eta_2]_1} \right) + \frac{x_2^2}{[\eta_2]_1} \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \right\} \quad (8.12)$$

$$Z_{\eta} = \frac{3}{5} A_{12}^* \left\{ x_1^2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right) + 2x_1x_2 \left[\left(\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \right) \left(\frac{[\eta_{12}]_1}{[\eta_1]_1} + \frac{[\eta_{12}]_1}{[\eta_2]_1} - 1 \right) \right] + x_2^2 \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \right\} \quad (8.13)$$

$$[\eta_{12}]_1 \times 10^7 = 266,93 \sqrt{\frac{2M_1M_2kT}{M_1 + M_2}} \frac{1}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}} \quad (8.14)$$

onde T e M_i são, respectivamente, a temperatura em Kelvin e o peso molecular da espécie química i . σ_{12} e ε_{12}/k são parâmetros característicos do potencial intermolecular definidos, respectivamente, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ e $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$. x_i é a fração molar da espécie química i . A integral de colisão reduzida é avaliada como função da temperatura reduzida, $\Omega_{12}^{(2,2)*} = f(T_{12}^*)$. $T_{12}^* = kT/\varepsilon_{12}$.

O parâmetro A^* é definido em termos da integral de colisão,

$$A^* = \frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}} \quad (8.15)$$

onde

$$\begin{cases} A^*(T^*) & \text{para gás puro} \\ A_{12}^*(T_{12}^*) & \text{Para mistura} \end{cases} \quad (8.16)$$

As aproximações de ordem k da solução exata são dadas por:

$$[\eta]_k = [\eta]_1 f_{\eta}^{(k)} \quad (8.17)$$

onde a expressão para aproximação de terceira ordem da função $f_{\eta}^{(3)}$ é fornecida por HIRSCHFELDER *et al.* (1964).

Partindo, das formulações matemáticas descritas acima, pode-se determinar a viscosidade de substâncias puras e de misturas apolares utilizando os parâmetros do potencial de Lennard-Jones. Assim, os seguintes cálculos foram realizados:

- substância pura
 - Neônio: $\varepsilon/k = 35,8552$ e $\sigma = 2,7599$;
 - Nitrogênio: $\varepsilon/k = 96,0653$ e $\sigma = 3,7192$;
 - Metano: $\varepsilon/k = 148,9338$ e $\sigma = 3,7823$;
 - Oxigênio: $\varepsilon/k = 117,5683$ e $\sigma = 3,5098$.
- mistura
 - Oxigênio(1) – Monóxido de Carbono(2): $\varepsilon_1/k = 117,5683$, $\sigma_1 = 3,5098$, $\varepsilon_2/k = 99,8150$ e $\sigma_2 = 3,7523$
 - Argônio(1) – Neônio(2): $\varepsilon_1/k = 119,6483$, $\sigma_1 = 3,3892$, $\varepsilon_2/k = 35,8552$ e $\sigma_2 = 2,7599$.

Todos os parâmetros do potencial de Lennard-Jones foram ajustados no Capítulo 5 através do algoritmo proposto. Os dados experimentais foram reportados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964).

Neste trabalho, devido às complicações advindas das soluções numéricas das três integrais de colisão dos coeficientes de transporte para fluidos de Lennard-Jones, as mesmas foram implementadas em uma rede neural.

A rede neural é constituída por três camadas: a) entrada com um neurônio (temperatura reduzida); b) intermediária, constituída por três neurônios; c) saída com um neurônio (integral de colisão). Os dados da integral de colisão para treinamento e para a validação foram obtidos de HIRSCHFELDER *et al.* (1964).

REID *et al.* (1986) fornece uma expressão para a avaliação da integral de colisão para o potencial de Lennard-Jones $\Omega^{(2,2)}$. Esta expressão é dada por:

$$\Omega^{(2,2)} = AT^{*-B} + Ce^{-DT^*} + Ee^{-FT^*} \quad (8.18)$$

onde $A = 1,16145$, $B = 0,14874$, $C = 0,52487$, $D = 0,77320$, $E = 2,16178$ e $F = 2,43787$.

A integral de colisão fornecida pela Equação (8.18) foi utilizada para comparar, o coeficiente de viscosidade obtida usando a mesma com o calculado através da rede neural. Esta comparação foi feita, somente, para substâncias puras, pois para misturas necessita-se da integral de colisão $\Omega^{(1,1)}$, conforme pode ser observado através da Equação (8.15), que não pode ser calculado através da Equação (8.18).

As Tabelas 8.4.1 e 8.4.2 mostram, respectivamente, os resultados obtidos para misturas e para substâncias puras. Observa-se que os valores calculados apresentam boas concordâncias, tanto para substâncias puras quanto para mistura. Uma análise mais detalhada poderia ser realizada através do conhecimento das incertezas dos dados experimentais, mas, infelizmente, não foram reportados pelos autores.

Tabela 8.4.1 – Comparação entre os dados calculados com os fornecidos por HIRSCHFELDER *et al.* (1964)

Sistema: Oxigênio(1) – Monóxido de Carbono(2)						
X_1	T = 300,06 K		T = 400,06 K		T = 500,06 K	
	Exp	Rede	Exp	Rede	Exp	Rede
0,0000	1776,00	1672,8158	2183,00	2075,0804	2548,00	2426,3880
0,2337	1841,00	1734,7382	2268,00	2156,3990	2650,00	2525,5578
0,4201	1900,00	1785,2408	2343,00	2222,7870	2741,00	2606,6467
0,7733	1998,00	1883,7210	2482,00	2352,4184	2908,00	2765,3153
1,0000	2057,00	1948,9051	2568,00	2438,3512	3017,00	2870,7397
Sistema: Argônio(1) – Neônio(2)						
X_1	T = 293,16 K		T = 373,16 K		T = 473,16 K	
	Exp	Rede	Exp	Rede	Exp	Rede
0,0000	3092,00	3159,0667	3623,00	3694,6954	4220,00	4292,7968
0,2680	2808,00	2823,0829	3313,00	3325,4516	3890,00	3886,4142
0,6091	2504,00	2520,5851	2990,00	3004,4241	3529,00	3544,7805
0,7420	2401,00	2428,6249	2885,00	2909,3761	3413,00	3446,4487
1,0000	2213,00	2279,5941	2693,00	2758,2841	3222,00	3293,5898

Tabela 8.4.2 – Comparação entre as viscosidades obtidas neste trabalho com os dados experimentais de várias substâncias

Neônio				Nitrogênio			
T (K)	$\eta^{Exp} \times 10^7$ (g/cm.s)	$\eta^{Exp} \times 10^7$ (g/cm.s)	$\eta^{Exp} \times 10^7$ (g/cm.s)	T (K)	$\eta^{Exp} \times 10^7$ (g/cm.s)	$\eta^{Exp} \times 10^7$ (g/cm.s)	$\eta^{Exp} \times 10^7$ (g/cm.s)
80,00	1198,00	1239,0780	1242,1340	100,00	698,00	658,6112	654,6705
100,00	1435,00	1483,5230	1484,8670	120,00	826,00	787,3762	784,4307
120,00	1646,00	1708,0120	1706,6690	140,00	948,00	909,6144	908,5073
140,00	1841,00	1914,8610	1912,0660	160,00	1068,00	1025,6010	1026,4330
160,00	2026,00	2106,3550	2104,0190	180,00	1183,00	1136,1820	1138,5030
180,00	2204,00	2285,0350	2284,7870	200,00	1295,00	1242,1960	1245,3120
200,00	2376,00	2453,4240	2456,2150	220,00	1403,00	1344,2940	1347,4980
220,00	2544,00	2613,7880	2619,8160	240,00	1505,00	1442,9180	1445,6360
240,00	2708,00	2768,0380	2776,8180	260,00	1603,00	1538,3600	1540,2000
260,00	2867,00	2917,7270	2928,2080	280,00	1696,00	1630,8110	1631,5740
280,00	3021,00	3064,0910	3074,7720	300,00	1786,00	1720,4110	1720,0640
300,00	3173,00	3208,1090	3217,1360	800,00	3493,00	3395,9590	3405,7410
800,00	5918,00	6059,6190	6084,5650	1000,00	4011,00	3923,8900	3939,3250
1000,00	6800,00	7032,8230	7032,3250				
Metano				Oxigênio			
100,00	403,00	382,8942	380,2756	100,00	768,00	712,0246	707,1035
120,00	478,00	462,0869	458,8826	120,00	917,00	857,3364	852,0672
140,00	560,00	541,3252	537,7261	140,00	1061,00	998,2967	993,8613
160,00	629,00	619,2208	615,6989	160,00	1202,00	1133,5670	1130,8920
180,00	703,00	694,9745	692,0330	180,00	1341,00	1263,0490	1262,5210
200,00	778,00	768,2559	766,2726	200,00	1476,00	1387,2260	1388,7250
220,00	850,00	839,0421	838,2075	220,00	1604,00	1506,7490	1509,8130
240,00	919,00	907,4771	907,8000	240,00	1728,00	1622,2210	1626,2290
260,00	986,00	973,7731	975,1204	260,00	1845,00	1734,1300	1738,4420
280,00	1053,00	1038,1510	1040,2980	280,00	1958,00	1842,8350	1846,8860
300,00	1116,00	1100,8120	1103,4890	300,00	2071,00	1948,5920	1951,9400
				800,00	4115,00	3944,8930	3957,8890
				1000,00	4720,00	4572,9920	4584,6880

CAPÍTULO 9 - CONCLUSÃO GERAL

Estes trabalho desenvolveu e implementou técnicas computacionais modernas, tais como: a matemática intervalar, otimização por Monte Carlo e redes neurais. Estas técnicas podem ser utilizadas na predição de propriedades termodinâmicas, determinação de pontos de azeotropia de misturas multicomponentes, determinação de propriedades termodinâmicas através dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer.

Os códigos computacionais desenvolvidos para a matemática intervalar constituem-se em uma grande contribuição para futuras aplicações científicas em engenharia química, podendo ser utilizadas com confiabilidade por pesquisadores, alunos de graduação e/ou pós-graduação para resolução das equação resultantes da modelagem matemática de um determinado problema.

A rede neural projetada para efetuar as predições das propriedades termodinâmicas do ensemble NVT para fluidos de Lennard-Jones pode ser integrada para qualquer sistema que necessite dessas propriedades de forma rápida e eficiente.

O desenvolvimento do procedimento híbrido para a determinação das propriedades termodinâmicas constituem-se em uma grande contribuição, pois os cálculos dos processos químicos, análises e projetos requer propriedades características de uma substância pura ou de constituintes de uma mistura de interesse, tais como: propriedades críticas, fator acêntrico, pressão de vapor e entalpia de vaporização, etc.

O algoritmo Monte Carlo adaptativo desenvolvido para a determinação dos pontos de azeotropia de misturas multicomponentes homogêneas apresentou, em todos os testes submetidos, confiabilidade e rapidez, constituindo-se em uma grande contribuição para o projeto de colunas de destilação, visto que estes pontos fornecem restrições adicionais quanto ao grau de separação que pode ser obtida por meio dessa operação unitária.

Os algoritmos Monte Carlo adaptativos para a determinação dos parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer apresentaram bons desempenhos numéricos, constituindo-se uma grande contribuição para a avaliação eficiente dos parâmetros, pois a confiabilidade das propriedades termodinâmicas e dos coeficientes de transportes são diretamente influenciados por seus valores.

As propriedades termodinâmicas dos gases polares e apolares podem ser avaliadas, convenientemente, através da equação de estado do virial usando as rotinas desenvolvidas para o segundo coeficiente do virial reduzido para os fluidos de Lennard-Jones e Stockmayer e os parâmetros dos potenciais intermoleculares ajustados neste trabalho.

CAPÍTULO 10 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As rotinas implementadas para a matemática intervalar podem ser utilizadas para futuras aplicações em engenharia química. Estas aplicações podem ser: otimização de processos, equilíbrio de fases e químicos, flash isotérmico, pontos de azeotropia homogêneos e heterogêneos e cálculos de propriedades termodinâmicas.

As rotinas para ensemble canônico usando o esquema Monte Carlo-Metropolis foram implementadas em módulos, ou seja, podem ser utilizadas em aplicações futuras para outros potenciais intermolecular e para outros *ensembles* (isotérmico-isobárico, grande canônico, etc.).

A primeira parte da metodologia híbrida para a predição das propriedades críticas (temperatura e pressão) pode ser ampliada para outras famílias de compostos orgânicos, uma vez que, somente os alcanos, os alcenos, os álcoois e os aldeídos-cetonas foram determinadas. A segunda parte, também, pode ser ampliada testando novos modelos para a estimativa do fator de compressibilidade da fase líquida ou modificando a expressão para a avaliação da derivada da pressão de vapor com relação a temperatura. Nos casos sugeridos, as propriedades críticas devem ser preditas pelo procedimento híbrido.

O procedimento Monte Carlo adaptativo desenvolvido pode ser empregado, com pequenas modificações, para outros sistemas que necessitem da regressão dos parâmetros, tais como: parâmetros de interação binárias dos modelos de atividade e constantes de interação binárias das regras de misturas.

Para os cálculos das propriedades de transporte de gases puros polares pode-se treinar uma rede neural para avaliação da integral de colisão e do fator de aproximação de terceira ordem. Em seguida, utilizar a metodologia descrita por HIRSCHFELDER *et al.* (1964). No caso de mistura de gases polares e apolares, deve-se treinar duas redes neurais para as avaliações das integrais de colisão e fatores de aproximação de terceira ordem: a) a primeira para o potencial de Lennard-Jones; b) a segunda para o potencial de Stockmayer. Em seguida, empregar a metodologia descrita por HIRSCHFELDER *et al.* (1964).

CAPÍTULO 11 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, D. J. *Mol. Phys.*, 29, 397, 1975. In NICOLAS, J. J., GUBBINS, K. E., STREETT, W. B., TILDESLEY, D. J. Equation of state for the Lennard-Jones fluid. *Molecular Physics*, 37, 5, 1429-1454, 1979.

ADAMS, D. J. Calculating the low temperature vapour line by Monte Carlo. *Mol. Phys.*, 32, 647-657, 1976.

ALEFELD, G., HERZBERGER, J. *Introduction to interval computations*. Academic Press, 1983.

ALLEN, M. P., TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press – Oxford, 1996.

AMBROSE, D., SPRAKE, H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. 32. Vapour pressures and second virial coefficient of propanal. *J. Thermodynamics*. 6, 453-456, 1974.

AMDUR, I., ROSS, J., MASON, E. A. *J. Chem. Phys.* 20, 1620, 1952. In HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F., BIRD, R. B. *Molecular theory of gases and liquid*. John Wiley & Sons, 1964.

AZEVEDO, E. GOMES; *Termodinâmica Aplicada*. Escolar Editora, 1995.

BEATTIE, J. A., BARRIAULT, R. J., BRIERLEY. The compressibility of Gaseous Xenon. II-The virial coefficients and potential parameters of xenon. *J. Chem. Phys.* 19, 10, 1222-1226, 1951.

BEATTIE, J. A., BARRIAULT, R. J., BRIERLEY. The compressibility of Krypton. I.-An equation of state for krypton and the weight of a liter of krypton. . *J. Chem. Phys.* 20, 10, 1613-1615, 1952a.

BEATTIE, J. A., BARRIAULT, R. J., BRIERLEY. The compressibility of Krypton. II- The virial coefficients and potential parameters of krypton. *J. Chem. Phys.* 20, 10, 1615-1618, 1952b.

BEATTIE, J. A., LEVINE, S. W., DOUSLIN, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4778, 1952. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

BERMAN, N. S., McKETTA, J. J. The thermodynamic properties of 2-butanol. *J. Chem. Phys.*, 66, 1444-1448, 1962.

BLANKS, R. F., PRAUSNITZ, J. M. Volumetric properties of gas mixtures containing one or more polar components. *A.I.Ch.E. Journal*, 8, 1, 86-92, 1962.

BOTTOMLEY, G. A., SPURLING, T. H. *Aust. J. Chem.* 20, 1789, 1967. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

BROWN, I., SMITH, F. *Aust. J. Chem.* 13, 30, 1960. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

BUCKINGHAM, R. A. The Classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A168, 264, 264-283, 1938.

CANFIELD (1962). In HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F., BIRD, R. B. *Molecular theory of gases and liquid*. John Wiley & Sons, 1964.

CHAPMAN, S. INTRODUCTION TO FORTRAN 90/95. McGraw-Hill, 1998.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. *Numerical Methods for Engineers with Programming and Software Applications*. Third Edition. McGraw-Hill International Editions. 1998.

CLÁUDIO, D. M., MARINS, J. M. *Cálculo numérico computacional – teoria e prática*. Editora Atlas, 3ª edição, 2000.

CONNOLLY, J. F. *Physics Fluids*. 7, 1023, 1964. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

COSTA, N. A., CAVALCANTE, J. A., FOSSY, M., WOLF MACIEL, M. R. Programa UTIL, V.1.0, 1999.

COSTA, N. A., WOLF MACIEL, M. R. MCG, V.1.0 – Método de Contribuição de Grupos, 2000.

COSTA, N. A., WOLF MACIEL, M. R. *Teoria e aplicações do método Monte Carlo*. Relatório Interno. UNICAMP, 2001.

COSTA, N. A., WOLF MACIEL, M. R. *Testes estatísticos de geradores de números pseudo-aleatórios e distribuições de probabilidade*. Relatório Interno. UNICAMP, 2000.

COSTA, N. A., WOLF MACIEL, M. R. *Teorema de Euler*. Relatório Interno. UNICAMP, 2002.

COUNSELL, J. F., FENWICK, J. O., LESS, E. B. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. 24. Vapour heat capacities and enthalpies of vaporization of ethanol, 2-metilpropanol-1 and 1-pentanol. *J. Chem Thermodynamics*, 2, 367-372, 1970.

DAVIDSON, N. *Statistical mechanics*. McGraw-Hill Book Company, 1962

DOUSLIN, D. R., HARRISON, R. H., MOORE, R. T., McCULLOUGH, J. P. *J. Chem. Phys.* 35, 1357, 1961. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

DOUSLIN, D. R., HARRISON, R. H., MOORE, R. T., McCULLOUGH, J. P. J. Chem. Eng. Data. 9, 358, 1964. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

ETTER, D. M. *FORTRAN 90 for Engineers – Engineers toolkit – A first course in engineering*. Addison-Wesley, 1995.

FIDKOWSKI, Z. T.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. Computing Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Computers Chem. Engng.* 1993, 17(12), 1141-1155.

FISHMAN, G. S. *Monte Carlo – Concepts, Algorithms and Application*. Springer, 1996.

FLOUDAS, C. A.; PARDALOS, P. M., ADJIMAN, C. S., ESPOSITO, W. R., GÜMÜS, Z. H., HARDING, S. T., KLEPEIS, J. L., MEYER, C. A., SCHWEIGER, C. A. *Handbook of test problems in local and global optimization*. Kluwer Academic Publishers, 1999.

GARNER, M. D. G., McCOUBREY, J. C. *Trans. Faraday Soc.* 55, 1524, 1959. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

GAU, C. Y.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling. *Fluid Phase Equilibria*. 168, 1-18, 2000a.

GAU, C. Y.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable nonlinear parameter estimation in using interval analysis: error-in-variable approach. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 631-637, 2000b.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. *Vapor-Liquid equilibrium data collection, Chemistry Data Series*, Vol. I, Parts 1-8, DECHEMA, Frankfurt, 1977-1990.

GMEHLING, J.; MENKE, J.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K. A Data Bank for Azeotropic Data – Status and Applications. *Fluid Phase Equilibria*. 1994.

GMEHLING, J. Present Status of Group-Contribution Methods for the Synthesis and Design of Chemical Processes. *Fluid Phase Equilibria*. 1998, 144, 37-47.

GREINER, W., NEISE, L, STÖCKER, H. *Thermodynamics and Statistical mechanics*. Springer, 2000.

GUPTA, M. C. *Statistical Thermodynamics*. John Wiley & Sons, New York, 1990.

HAILE, J. M. *Molecular Dynamics Simulation – Elementary methods*. John Wiley & Sons, 1992.

HAMMANN, S. D., LAMBERT, J. A., McMANAMEY, W. J. *Aust. J. Chem.* 7, 1, 1954. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

HANSEN E. R. On Solving Systems of Equations using Interval Arithmetic. *Mathematics of Computation*. 1968, 22, 374-384.

HANSEN E. R. Interval Forms of Newton Method. *Computing*. 1978a, 20, 153-163.

HANSEN E. R. A Globally Convergent Interval Method for Computing and Bounding Real Roots. *BIT*. 1978b, 18, 415-424.

HANSEN E. R. Global Optimization using Interval Analysis. *Numerische Mathematik*. 1980, 34, 247-270.

HANSEN E. R. *Global optimization using interval analysis*. Marcel Dekker, Inc., 1992..

HANSEN, J. P., McDONALD, I. R. *Theory of simple liquids*. Academic Press, second edition, 2000.

HANSEN E. R.; SENGUPTA, S. Bounding Solutions of Systems of Equations using Interval Analysis. *BIT*. 1981, 21, 203-211.

HANSEN, J. P., VERLET, L. Phase transitions of the Lennard-Jones system. *Phys. Rev.*, 184, 151-161, 1969.

HARDING, S. T.; MARANAS, C. D.; McDONALDS, C. M.; FLOUDAS, C. A. Locating All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 160-178, 1997.

HILL, T. H. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover Publications, Inc. 1986.

HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F., BIRD, R. B. *Molecular theory of gases and liquid*. John Wiley & Sons, 1964.

HOLBORN, L., OTTO, J. Z. *Phys.* 33(1), 1925. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

HUA, J. Z.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable Predictions of Phase Stability using an Interval Newton Method. *Fluid Phase Equilibria*. 116, 52-59, 1996.

HUA, J. Z.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable Computation of Phase Stability using Interval Analysis: Cubic Equation of State Models. *Computers and Chemical Engineering*. 22, 1207-1214, 1998.

HUFF, J. A., REED, T. M. *J. Chem. Engng Data*, 8, 306, 1963. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

JAMES, F. Monte Carlo theory and practice. *Rep. Prog. Phys.* 43, 1145-1189, 1980.

JONHSON, J. K.; ZOLLWEG, J. A.; GUBBINS, K. E. The Lennard-Jones equation revisited. *Molecular Physics*, v. 78, p. 591-618, 1993.

KALOS, M. H., WHITLOCK, P. A. *Monte Carlo Methods*. John Wiley & Sons, 1986.

KAMERLINGH ONNES, H., van URK, A. T. *Communs Phys. Lab. Univ. Leiden* 169d, e, 1924. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

KEARFOTT, R. B. Abstract Generalized Bisection and a Cost Bound. *Mathematics of Computation*. 1987a, 49(179), 187-292.

KEARFOTT, R. B. Some Tests of Generalized Bisection. *ACM Transactions on Mathematical Software*. 1987b, 13(3), 197-220.

KEARFOTT, R. B. Preconditioners for the Interval Gauss-Seidel Methods. *SIAM J. NUMER. ANAL.* 1990, 27(3), 804-822.

KEARFOTT, R. B. INTLIB: Portable Fortran 77 Interval Standard-Function Library. *ACM Transactions on Mathematical Software*. 1994, 20(3), 447-459.

KEARFOTT, R. B. A Fortran 90 Environment for Research and Prototyping of Enclosure Algorithms for Nonlinear Equations and Global Optimization. *ACM Transactions on Mathematical Software*. 1995, 21(1), 63-78.

KEARFOTT, R. B. *Rigorous global search: continuous problems*. Kluwer Academic Publishers, 1996.

KELL, G. S., McLAURIN, G. E., WHALLEY, E. J. *Chem. Phys.* 48, 3805, 1968. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

KEYES, F. G., SMITH, L. B., GERRY, H. T. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 70, 319, (1936). In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

KIHARA, T. *Intermolecular forces*. John Wiley & Sons, 1976.

KNÜPPEL, O. BIAS – Basic Interval Arithmetic Subroutines. Bericht 99.3, 1993.

KOONIN, S. E., MEREDITH, D. C. *Computational Physics – Fortran Version*. Addison-Wesley Publishing Company 1990.

LAMBERT, J. D., ROBERTS, G. A. H., ROWLINSON, J. S., WILKINSON, V. J. *Proc. Roy. Soc. A196*, 112, 1949. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

LAMBERT, J. D., STRONG, E. D. T. *Proc. Roy. Soc. A200*, 566, 1950. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

LANDAU, D. P., BINDER, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge, 2000.

LEACH, A. *Molecular modelling – Principles and applications*. Longman, 1999.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE Journal*. 21(3), 510-527, 1975.

LENNARD-JONES, J. E. On the determination of molecular Fields - II. From the equation of state of a gas. *Proc. Roy. Soc (London)*. A106, 463, 1924.

LEVESQUE, D., VERLET, L. Perturbation theory and equation of state for fluid. *Phys. Rev.*, 182, 307-316, 1969.

LIU, W-B., LIU, Z-P., LI, Y-G., LU, J-F. Comparison of perturbation theory and mean spherical approximation for polar fluids and ion-dipole mixtures based on molecular simulation data. *Fluid Phase Equilibria*, 178, 45-71, 2001.

MacCORMACK, K. E., SCHNEIDER, W. G. *J. Chem. Phys.* Vol. 18, 1269, 1950. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

MacCORMACK, K. E., SCHNEIDER, W. G. Intermolecular potentials. I. Carbon Tetrafluoride and Sulfur hexafluoride. II. Carbon Dioxide. *J. Chem. Phys.* 19, 7, 849-854, 1951.

MacCORMACK, K. E., SCHNEIDER, W. G. *J. Chem. Phys.* 19, 845, 849, 1951. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

MAIER, J. E., MAYER, M. G. *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons, 1977.

MAIER, R. W., BRENNECKE, J. F., STADTHERR, M. A. Reliable computation of reactive azeotropes. *Computers and Chemical Engineering*. 24, 1851-1858, 2000.

MAIER, R. W., BRENNECKE, J. F., STADTHERR, M. A. Reliable computation of Homogeneous azeotropes. *Computers and Chemical Engineering*. 24, 1851-1858, 2000.

MAITLAND, G. C., RIGBY, M., SMITH, E. B., WAKEHAM, W. A. *Intermolecular forces – Their origin and determination*. Clarendon Press – Oxford, 1987.

McDONALD, I. R., SINGER, K. Equation of state for simple liquids. *Mol. Phys.*, 23, 29-40, 1972.

McGLASHAN, M. L., POTTER, D. J. B. *Proc. Roy. Soc. A* 267, 478, 1962. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

McQUARRIE, D. A. *Statistical Thermodynamics*. University Science Books. Mill Valley, California. 1973.

McQUARRIE, D. A. *Statistical Mechanics*. University Science Books. Sausalito, California. 2000.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* Vol. 21, 6, pp. 1087-1092.

MEYER, P. L. *Probabilidade – Aplicações à Estatística*. 2ª edição, Editora Afiliada, 1995.

MEYERS, C. H., JESSUP, R. S. *Refrig. Engng*, 11, 345, 1925. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., LUPTON, J. M., WASSENAAR, T., GRAAFF, W. *Physica 's Grav.* 18, 121, 1952. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., MICHELS, C. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A153, 201, 1935. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., NEDERBRAGT, G. W. *Physica, 's Grav.* 3, 569, 1936. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., SCHAMP, W., GRAAFF, W. *Physica, 's Grav.* 20, 1209, 1954. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., van STRAATEN, W., DAWSON, J. *Physica, 's Grav.* 20, 17, 1954. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation.* Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., WIJCKER, Hub., WIJCKER, Hk. (1949) *Physica, 's Grav.* 15, 627, 1949. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation.* Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., WASSENAAR, T., LOUWERSE, P. *Physica, 's Grav.* 20, 99, 1954. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation.* Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., WASSENAAR, T., LOUWERSE, P. *Physica, 's Grav.* 26, 539, 1960. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation.* Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELS, A., WOUTERS, H., de BOER, J. *Physica 's Grav.* 1, 587, 1934. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation.* Clarendon Press – Oxford, 1969.

MICHELSSEN, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria.* 1982, 9, 1-19.

MICROSOFT FORTRAN POWERSTATION version 4.0, *Programmer's Guide.*

MIYANO, Y. An Equation of state for Lennard-Jones pure fluids applicable over a very wide temperature range. *Fluid Phase Equilibria.* 85, 71-80, 1993.

MOORE, R. E. *Interval analysis.* Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, 1966.

MOORE, R. E. A Test for Existence of Solutions to Nonlinear Systems. *SIAM J. NUMER. ANAL.* 1977a, 14(4), 611-615.

MOORE, R. E.; JONES, S. T. Safe Starting Regions for Iterative Methods. *SIAM J. Numer. Anal.* 1977b, 14(6), 1051-1065.

MOORE, R. E. *Methods and applications of interval analysis*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1979.

NEWITT, D. M. *Design of high pressure plant and the properties of fluids at high pressures*. Oxford University Press, 1940.

NICHOLSON, G. A., SCHNEIDER, W. G. Can. J. Chem. 33, 589, 1955. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

NICOLAS, J. J., GUBBINS, K. E., STREETT, W. B., TILDESLEY, D. J. Equation of state for the Lennard-Jones fluid. *Molecular Physics*, 37, 5, 1429-1454, 1979.

NYHOFF, L. R., LEESTMA, S. C. *Introduction to FORTRAN 90 for Engineers and Scientists*. Prentice Hall, 1997.

OLIVEIRA, P. W., DIVÉRIO, T. A., CLÁUDIO, D. M. *Fundamentos da matemática intervalar*. Sagra-Luzzato Editores, 1ª edição, 1997.

OTTO, A., MICHELS, A., WOUTERS, H. Phys. Z. 35, 97, 1934. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

PENG, D-Y., ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 1, 59-64, 1976.

PENNINGTON, R. E., KOBE, K. A. The Thermodynamic properties of acetone. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 300-305, 1957.

PERRY, R. H. & CHILTON, C. H; *Manual de Engenharia Química*, 5^a ed; Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

PING LI, PEI-SHENG Ma, SHOU-ZHI YI, ZHI-GANG ZHAO, LIN-ZI CONG. A new corresponding-states group-contribution method (CSGC) for estimating vapor pressures of pure compounds. *Fluid Phase Equilibria* 101, 101-119, 1994.

PRAUSNITZ, J. M., CARTER, W. B. *AICHE, Journal*, 6, 611, 1960. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

PRAUSNITZ, J. M. LICHTENTALHER, R. N. & AZEVEDO, E. G; *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*; Prentice-Hall Inc: Englewood Cliffs, NJ, Second edition, 1986.

PRAUSNITZ, J. M. LICHTENTALHER, R. N. & AZEVEDO, E. G; *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*; Prentice-Hall Inc: Englewood Cliffs, NJ, Third edition, 1999.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. & POLING, B. E; *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 1988.

ROWLINSON, J. S. The second virial coefficients of polar gases. *Trans. Faraday Soc.* 45, 974-984, 1949.

ROWLINSON, J. S. *Ann. Reports of the Chem. Soc. (London)*, 56, 22, 1959. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

RUBINSTEIN, R. Y. *Simulation and the Monte Carlo Method*. John Wiley & Sons. 1981.

RUBINSTEIN, R. Y. *Monte Carlo Optimization, Simulation and Sensitivity of Queueing Networks*. Krieger Publishing Company, 1992.

SALINAS, S. R. A. *Introdução à física estatística*. Edusp, 1999.

SANDLER, S. I; *Chemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, Inc. Third Edition, 1999.

SCHAMP, Jr. H. W., MASON, E. A., RICHARDSON, A. C. B., ALTMAN, A. *Physics Fluids*, 1, 329, 1958. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. In *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

SCHRÖDINGER, E. *Statistical Thermodynamics*. Dover Publications, Inc. 1989.

SHERWOOD, A. E., PRAUSNITZ, J. M. Intermolecular potencial functions and the second and third virial coefficients. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 42, 2, pg. 429-437, 1964.

SMITH, I. M. *Programming in Fortran 90 - A First Course for Engineers and Scientists*. John Wiley, 1995

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Quinta Edição, LTC Editora, 2000.

STOCKMAYER & BEATTIE (1942). *J. Chem. Phys.* 10, 476, 1942. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

STOCKMAYER, W. H. Second virial Coefficients of polar gases. *J. Chem. Phys.*, Vol. 9, pp. 398-402, 1941.

STOECKER, W. F., JABARDO, J. M. S. *Refrigeração Industrial*. Edgard Blücher Ltda. 1994.

SUN MICROSYSTEMS, INC. *FORTRAN 95 – Interval arithmetics programming reference*. 2001.

TANNER, C. C., MASSON, I. *Proc. R. Soc. A126*, 268, 1930. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

TESTER, W. J.; MODELL, M. *Thermodynamics and its Applications*. Third Edition. Prentice-Hall, Inc. 1997.

TOMÉ, T., OLIVEIRA, M. J. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*. Edusp, 2001.

TSONOPOULOS, C. An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. *AIChE Journal*. 1974, 20(2), 263-272.

VUKALOVICH, M. P., MASALOV, Ya. F. *Teploenergetika*, 13(5), 58, 1966. In DYMOND, J. H., SMITH, E. B. *The virial coefficients of gases – A critical compilation*. Clarendon Press – Oxford, 1969.

WHALLEY, E., SCHNEIDER, W. G. Intermolecular potentials of argon, krypton and xenon. *J. Chem. Phys.*, 23(9), 1955.

APÊNDICE I - MÉTODOS MONTE CARLO

I.1 - Introdução

O método de Monte Carlo é uma técnica matemática que utiliza os números pseudo-aleatórios para a solução numérica de problemas matemáticos complexos, tais como: integração multidimensional, simulação e otimização.

Na simulação molecular de fluidos, através do método de Monte Carlo, as transições entre os diferentes estados ou configurações são obtidas gerando movimentos aleatórios das partículas. Esses movimentos são aceitos ou descartados com base em um critério de aceitação; caso a configuração seja aceita, as propriedades termodinâmicas médias são calculadas. Porém, o caráter probabilístico é fornecido por meio da geração de números pseudo-aleatórios. Visto que o método Monte Carlo é usado na avaliação das integrais multidimensionais e que estas fornecem as médias sobre as distribuições estatísticas de probabilidades, a geração desses números desempenham um papel de vital importância no processo. A escolha do gerador é realizada através de um conjunto de testes estatísticos, mas estes testes não garantem que o gerador de melhor desempenho apresente todas as propriedades desejáveis, fornecem apenas uma indicação e, conseqüentemente, aumenta o grau de confiança na sua utilização.

Para um maior entendimento da metodologia empregada no desenvolvimento dos algoritmos computacionais, utilizam-se apenas integrais unidimensionais na formulação matemática. Mas, obviamente, a potencialidade da técnica Monte Carlo está na avaliação de integrais multidimensionais. Os algoritmos Monte Carlos estudados neste trabalho são: Método direto, Amostragem de Importância e Metropolis.

I.2 - Método Monte Carlo Direto

Suponha que deseja-se calcular a seguinte integral unidimensional

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (\text{I.1})$$

No desenvolvimento de uma expressão para a avaliação numérica da integral (I.1), parte-se do teorema do valor médio para integrais que afirma que se uma função $f(x)$ for contínua no intervalo fechado $[a, b]$, existe um número ξ neste intervalo, tal que:

$$\int_a^b f(x) dx = (b - a) f(\xi) \quad (\text{I.2})$$

onde $f(\xi)$ é chamado de valor médio da função $f(x)$ no intervalo $[a, b]$. A função $f(\xi)$ pode ser obtida de duas maneiras. A primeira é uma generalização da média aritmética de um conjunto constituído por N números igualmente espaçados $\{f(x_1), f(x_2), \dots, f(x_N)\}$. Assim,

$$f(\xi) = \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N} \quad (\text{I.3})$$

A segunda maneira de obtenção de $f(\xi)$ é através da estatística. Com este objetivo considere x uma variável aleatória que pode assumir N valores discretos no intervalo $[a, b]$. Sabendo-se que $f(x)$ é uma função de x , então o valor esperado ou médio é dado por:

$$f(\xi) = \sum_{i=1}^N f(x_i) P_i \quad (\text{I.4})$$

onde P_i é a probabilidade de ocorrência de x . Se a variável aleatória x for uniformemente distribuída sobre $[a, b]$, a probabilidade de ocorrência é $P_i = 1/N$. Este resultado e com ajuda da Equação (I.4) obtém-se a Equação (I.3).

A integral I pode ser obtida combinando as Equações (I.2) e (I.3),

$$I \approx (b-a) \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N} = \theta \quad (\text{I.5})$$

onde θ é um estimador da integral.

As incertezas no cálculo da integral é calculada através da variância associada ao estimador θ . De posse do resultado, obtém-se o desvio padrão da integração Monte Carlo direto. Antes porém, é necessário determinar se o estimador da integral θ é tendencioso ou não-tendencioso. O estimador é não-tendencioso se, e somente se, o valor esperado do estimador for igual a integral, $E(\theta) = I$. Para demonstrar que está relação se cumpre, parte-se da definição da expectância ou valor esperado de $f(x)$:

$$E[f(x)] = \int_a^b f(x) g_x dx \quad (\text{I.6})$$

onde g_x é a função densidade de probabilidade. Para uma distribuição uniforme $g_x = 1/(b-a)$. Assim, o valor esperado de $f(x)$ é dado por

$$\begin{aligned} E[f(x)] &= \left(\frac{1}{b-a} \right) \int_a^b f(x) dx \\ &= \frac{I}{b-a} \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

O valor esperado do estimador da integral θ pode ser obtido da Equação (I.5),

$$E(\theta) = E \left[(b-a) \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N} \right] \quad (I.8)$$

No desenvolvimento da Equação (I.8) é necessário demonstrar uma propriedade da expectância. Com esta finalidade, considere que K é uma constante e X uma variável aleatória. Então,

$$\begin{aligned} E(KX) &= \int_a^b Kxp(x) dx \\ &= K \int_a^b xg_x dx \\ &= KE(X) \end{aligned} \quad (I.9)$$

onde g_x é a função densidade de probabilidade. Aplicando esta propriedade na Equação (I.8), encontra-se que:

$$E(\theta) = \frac{(b-a)}{N} E \left[\sum_{i=1}^N f(x_i) \right] \quad (I.10)$$

O valor esperado de $E \left[\sum_{i=1}^N f(x_i) \right]$ é definido por:

$$\begin{aligned} E \left[\sum_{i=1}^N f(x_i) \right] &= E[f(x_1) + f(x_2) + \dots + f(x_N)] \\ &= E[f(x_1)] + E[f(x_2)] + \dots + E[f(x_N)] \end{aligned} \quad (I.11)$$

como todos os $f(x_i)$ possuem os mesmos valores esperados, então:

$$E \left[\sum_{i=1}^N f(x_i) \right] = NE[f(x)] \quad (I.12)$$

comparando as Equações (I.7) e (I.12), obtém-se:

$$E\left[\sum_{i=1}^N f(x_i)\right] = \frac{N}{b-a} I \quad (\text{I.13})$$

substituindo-se a Equação (I.13) na Equação (I.10), encontra-se que:

$$E(\theta) = I \quad (\text{I.14})$$

onde a Equação (I.14) indica que o estimador da integral θ é não-tendencioso.

O cálculo da variância do estimador da integral pode ser obtido através da Equação (I.5),

$$Var(\theta) = Var\left[(b-a) \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N}\right] \quad (\text{I.15})$$

sabendo-se que $Var(KX) = K^2 Var(X)$, onde K , X são, respectivamente, uma constante e uma variável aleatória. Então,

$$Var(\theta) = \left(\frac{b-a}{N}\right)^2 Var\left[\sum_{i=1}^N f(x_i)\right] \quad (\text{I.16})$$

desde que as funções $f(x_i)$ são independentes e suas variâncias são as mesmas. Logo,

$$\begin{aligned} Var\left[\sum_{i=1}^N f(x_i)\right] &= Var[f(x_1) + f(x_2) + \dots + f(x_N)] \\ &= Var[f(x_1)] + Var[f(x_2)] + \dots + Var[f(x_N)] \\ &= NVar[f(x)] \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

substituindo-se a Equação (I.17) na Equação (I.16), obtém-se:

$$\begin{aligned}
Var(\theta) &= \left(\frac{b-a}{N}\right)^2 NVar[f(x)] \\
&= \frac{(b-a)^2}{N} Var[f(x)]
\end{aligned} \tag{I.18}$$

Inspecionando a Equação (I.18), verifica-se que o problema é solucionado através da obtenção da expressão para $Var[f(x)]$. Por definição, a variância de $f(x)$ é dada por:

$$Var[f(x)] = E[f(x)^2] - \{E[f(x)]\}^2 \tag{I.19}$$

onde o valor de $E[f(x)]$ é dado pela Equação (I.7) e a expectância $E[f(x)^2]$ pode ser obtido através da definição,

$$E[f(x)^2] = \int_a^b f(x)^2 g_x dx \tag{I.20}$$

visto que $g_x = 1/(b-a)$. Então,

$$E[f(x)^2] = \left(\frac{1}{b-a}\right) \int_a^b f(x)^2 dx \tag{I.21}$$

substituindo as Equações (I.7) e (I.21) na Equação (I.19), obtém-se:

$$Var[f(x)] = \left(\frac{1}{b-a}\right) \int_a^b f(x)^2 dx - \left(\frac{I}{b-a}\right)^2 \tag{I.22}$$

combinando as Equações (I.18) e (I.22), encontra-se que:

$$Var(\theta) = \frac{(b-a)^2}{N} \left\{ \left(\frac{1}{b-a}\right) \int_a^b f(x)^2 dx - \left(\frac{I}{b-a}\right)^2 \right\} \tag{I.23}$$

simplificando:

$$Var(\theta) = \frac{1}{N} \left[(b-a) \int_a^b f(x)^2 dx - I^2 \right] \quad (I.24)$$

Para aplicação computacional os termos da Equação (I.24) podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x)^2 dx &\cong (b-a) \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)^2}{N} \\ &\cong (b-a) \langle P \rangle \end{aligned} \quad (I.25)$$

e

$$I \cong (b-a) \langle f \rangle \quad (I.26)$$

onde $\langle P \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)^2}{N}$ e $\langle f \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N}$. Assim, pela Equação (I.24),

$$Var(\theta) = \frac{(b-a)^2}{N} \left[\langle P \rangle - \langle f \rangle^2 \right] \quad (I.27)$$

O desvio padrão é definido por $\sigma = \sqrt{Var(\theta)}$. Logo,

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\frac{(b-a)^2}{N} \left[\langle P \rangle - \langle f \rangle^2 \right]} \\ &= (b-a) \sqrt{\frac{1}{N} \left[\langle P \rangle - \langle f \rangle^2 \right]} \end{aligned} \quad (I.28)$$

O resultado da integração através do método Monte Carlo direto deve ser apresentado da seguinte forma:

$$\int_a^b f(x)dx = \hat{\theta} \pm \sigma \quad (\text{I.29})$$

Evidentemente, a mesma metodologia utilizada no desenvolvimento para o caso unidimensional pode ser aplicada para integrais multidimensionais. Assim, o valor médio de uma determinada função é dado por

$$\langle f \rangle = \frac{\int_{\mathfrak{R}} f(X) dX}{\int_{\mathfrak{R}} dX} \Rightarrow \int_{\mathfrak{R}} f(X) dX = \langle f \rangle \Delta X \quad (\text{I.30})$$

onde $X = (x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1N}, x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2N}, \dots, x_{M1}, x_{M2}, \dots, x_{MN})$ e $\mathfrak{R}$ é o domínio da integral. O valor médio $\langle f \rangle$ pode ser obtido através da Equação (I.3) escrita como função de várias variáveis. Logo,

$$I \approx \frac{\sum_{i=1}^N f(x_{M,i})}{N} \Delta X \quad (\text{I.31})$$

onde $\Delta X = x_{M,i+1} - x_{M,i}$ para $i = 1, \dots, N$.

Os pontos X são gerados, inicialmente, de uma distribuição uniforme sobre o intervalo $[0, 1]$ e, em seguida, transformados para o domínio de interesse. Esta transformação é realizada através da técnica de inversão como ferramenta de modificação de uma distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$ para a mesma ou para outra distribuição no intervalo $[a, b] \times [c, d] \times \dots \times [o, p]$. Com esta finalidade, para o caso unidimensional, a função densidade de probabilidade $g(x)$ é:

$$g(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{se } a \leq x \leq b \\ 0 & \text{outros casos} \end{cases} \quad (\text{I.32})$$

Por definição, a função de distribuição cumulativa é dada por:

$$G(x) = \int_a^x g(y)dy \quad (\text{I.33})$$

substituindo a Equação (I.32) na Equação (I.33),

$$\begin{aligned} G(x) &= \int_a^x \frac{dy}{b-a} \\ &= \frac{x-a}{b-a} \end{aligned} \quad (\text{I.34})$$

Conforme o teorema da transformação integral (ver Tópico I.8), a variável aleatória x pode ser determinada através da geração de números pseudo-aleatórios U uniformemente distribuído sobre o intervalo $[0, 1]$, pois:

$$G(x) = U \quad (\text{I.35})$$

logo,

$$U = \frac{x-a}{b-a} \Rightarrow x = a + (b-a)U \quad (\text{I.36})$$

Finalmente, partindo das Equações (I.5), (I.27) e (I.36), pode-se escrever o algoritmo computacional para o método Monte Carlo direto ou primitivo. A Tabela I.2.1 descreve o algoritmo computacional para o método Monte Carlo direto. Observe que o algoritmo pode ser utilizado tanto para integração unidimensional como para multidimensional.

Tabela I.2.1 - Algoritmo para integração multidimensional

1.	Especificação: domínio $\mathcal{R} = (a_i, b_i)$ para $i = 1, 2, \dots, M$ e tamanho da amostra N .
2.	Cálculo da região de integração: $R_{Int} \leftarrow 1$ Faça $i = 1, M, 1$ $R_{Int} \leftarrow R_{Int}(b_i - a_i)$ Fim Faça
3.	Início do cálculo: $S \leftarrow 0, P \leftarrow 0$ Faça $j = 1, N, 1$ Faça $i = 1, M, 1$ • Gerar o número pseudo-aleatório U de uma distribuição uniforme sobre o intervalo $[0, 1]$ • Calcular o número pseudo-aleatório X_i para o intervalo $[a, b]$: $X_i = a_i + (b_i - a_i)U$ Fim Faça • Avaliar $f(X)$ • Calcular as contribuições da integral e variância: $S \leftarrow S + f(X)$ e $P \leftarrow P + f(X)^2$ Fim Faça
3.	Resumo estatístico • cálculo do valor médio da função: $F_m \leftarrow S / N$ • cálculo do valor médio do quadrado da função: $P_m \leftarrow P / N$ • cálculo da integral: $I \leftarrow R_{Int} F_m$ • cálculo da variância da função: $V \leftarrow [P_m - F_m^2]$ • cálculo da variância da integral: $Var \leftarrow V / N$ • desvio padrão: $\sigma \leftarrow R_{Int} \sqrt{Var}$
4.	Fim Algoritmo

A subrotina FORTRAN correspondente ao algoritmo descrito acima é mostrada na Tabela I.2.2 Na subrotina, o gerador de números pseudo-aleatórios uniformemente distribuídos sobre o intervalo $[0, 1]$ é identificado pelo nome gerador e pode ser substituído por qualquer gerador disponível (ver Relatório interno da UNICAMP, “*Testes estatísticos de geradores de números pseudo-aleatórios e distribuições de probabilidade*”, COSTA, & WOLF MACIEL, 2000).

As especificações necessárias para a utilização da subrotina mostrada na Tabela I.2.2 são as seguintes:

- Número de ciclos Monte Carlo, N ;
- Dimensão da integral, M ;

- limites inferiores e superiores das integrais, A_i e B_i para $i = 1, 2, \dots, M$;
- Semente do gerador. Por exemplo, 123457
- Escrever a função de comando, ou seja, a função que se deseja integrar.

Tabela I.2.2 - Subrotina FORTRAN para o cálculo da integral multidimensional

```

SUBROUTINE MCP_Mult(N, M, A, B, Integral, DP, VI, Seed)
!-----Declaração das variáveis-----
  IMPLICIT NONE
  INTEGER :: I, J, M, N, Seed
  REAL*8  :: A(M), B(M), DP, F, FM, Integral, Reg_Integral, S, P, VF, VI, X(M)
!-----Função de Comando-----
  F(X) =                                ! definição da função de comando
!-----Inicialização das variáveis-----
  S = 0.0d0                               ;      P = 0.0d0
!-----Cálculo da Região de Integração-----
  Reg_Integral = 1.0d0
  DO I = 1, M
    Reg_Integral = Reg_Integral*(B(I) - A(I))
  END DO
!-----Cálculo da função média por Monte Carlo-----
  DO J = 1, N
    DO I = 1, M
      X(I) = Gerador(seed)                ! Número aleatório uniforme sobre [0, 1]
      X = A(I) + (B(I) - A(I))*X(I)        ! Número aleatório uniforme sobre [a, b]
    END DO
    S = S + F(X)                          ! Soma da Função
    P = P + F(X)**2                       ! Soma da função ao quadrado
  END DO
!-----Resumo Estatístico-----
  FM = S/N
  Integral = Reg_Integral*FM              ! Cálculo da integral
  VF = (P/N - FM**2)                     ! Cálculo da variância da função
  VI = VF/N                              ! Cálculo da variância da integral
  DP = Reg_Integral*(VI**0.5d0)           ! Cálculo do desvio padrão
RETURN
END

```

I.3 - Amostragem de Importância

O método Monte Carlo direto produz uma variância elevada, pois não leva em consideração o comportamento da função no intervalo de integração. Para reduzir a variância e, conseqüentemente, aumentar a eficiência da técnica Monte Carlo, pode-se utilizar alguma informação sobre o comportamento da função $f(x)$ no intervalo de interesse. Desde que, os números pseudo-aleatórios gerados não levam em conta o comportamento da

função $f(x)$, então a distribuição de $f(x)$ pode ser modificada para uma distribuição semelhante $g(x)$ de forma que a geração dos números pseudo-aleatórios se concentre em partes do intervalo de maior importância para uma determinada região de integração. Em resumo, o método de Amostragem de Importância tem como idéia básica concentrar a distribuição dos números aleatórios gerados em uma região que possua maior importância.

Para a formulação do método, suponha que deseja-se calcular a seguinte integral unidimensional:

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (\text{I.37})$$

A integral (I.37) pode ser modificada através da definição de uma função peso normalizado $g(x)$, tal que:

$$\int_a^b g(x) dx = 1 \quad (\text{I.38})$$

Multiplicando-se e dividindo-se o integrando da Equação (I.37) por $g(x)$, encontra-se que:

$$I = \int_a^b \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] g(x) dx \quad (\text{I.39})$$

Fazendo-se uma mudança de variável, a Equação (I.39) pode ser escrita como:

$$I = \int_{y(x=a)}^{y(x=b)} \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] dy \quad (\text{I.40})$$

onde y é definido por:

$$y = \int_a^x g(x) dx \quad (\text{I.41})$$

Segundo KOONIN & MEREDITH (1990), a Equação (I.41) deve satisfazer as seguintes condições:

$$\begin{cases} g(x) = \frac{dy}{dx} \\ y(x=a) = 0 \quad \text{e} \quad y(x=b) = 1 \end{cases} \quad (\text{I.42})$$

Substituindo-se os limites de integração da variável $y(x=a)=0$ e $y(x=b)=1$ na integral (I.40), obtém-se:

$$I = \int_0^1 \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] dy \quad (\text{I.43})$$

logo, o método de amostragem de importância corresponde matematicamente a uma simples mudança de integração de forma que:

$$f(x) dx \rightarrow \frac{f(x)}{g(x)} dy \quad (\text{I.44})$$

Por analogia com o Tópico I.2, O estimador θ para a integral (I.43) pode ser definido por:

$$\theta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right] \approx I \quad (\text{I.45})$$

O problema é encontrar a função peso que forneça, teoricamente, a menor variância possível. JAMES (1980) fornece as seguintes recomendações para a função $g(x)$:

- $g(x)$ deve ser uma função densidade de probabilidade de forma que satisfaça à condição (I.38). Esta função pode ser exponencial, trigonométrica ou polinomial de baixo grau, etc.

- a integral de $g(x)$ deve ser conhecida analiticamente;
- a função y deve ser invertida analiticamente de forma simples e fácil ou, alternativamente, este valor deve ser fornecido por um gerador de números pseudo-aleatórios da distribuição $g(x)$;
- o comportamento de $g(x)$ deve ser semelhante ao de $f(x)$, de forma que a variância de $f(x)/g(x)$ seja pequena quando comparada com a variância de $f(x)$.

RUBINSTEIN (1981) e KALOS & WHITLOCK (1986) demonstram que o valor ótimo da função $g(x)$ é dado por:

$$g(x) = \frac{|f(x)|}{I} \quad (I.46)$$

Esta formulação para a função densidade de probabilidade ótima $g(x)$, dada pela expressão (I.46), será utilizada na simulação molecular de fluidos (estatística de Boltzmann). A modelagem matemática para a simulação molecular de fluidos foi desenvolvida no Capítulo 4.

As incertezas no cálculo da integral pelo método amostragem de importância é calculada através da variância associada ao estimador θ . De posse do resultado, obtém-se o desvio padrão do processo de integração. Antes, porém, é necessário determinar se o estimador da integral θ é tendencioso ou não-tendencioso. O estimador é não-tendencioso se, e somente se, $E(\theta)=I$. Para demonstrar que esta relação se cumpre, parte-se da expectância da Equação (I.45):

$$E(\theta) = E \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right] \right\} \quad (I.47)$$

Aplicando-se a propriedade da expectância para uma constante na Equação (I.47), encontra-se que:

$$E(\theta) = \frac{1}{N} E \left\{ \sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right] \right\} \quad (\text{I.48})$$

As razões $f(x_i)/g(x_i)$ são independentes. Logo, o valor esperado do somatório é dado por:

$$\begin{aligned} E \left\{ \sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right] \right\} &= E \left[\frac{f(x_1)}{g(x_1)} + \frac{f(x_2)}{g(x_2)} + \dots + \frac{f(x_N)}{g(x_N)} \right] \\ &= E \left[\frac{f(x_1)}{g(x_1)} \right] + E \left[\frac{f(x_2)}{g(x_2)} \right] + \dots + E \left[\frac{f(x_N)}{g(x_N)} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.49})$$

desde que as razões $f(x_i)/g(x_i)$ possuem as mesmas expectâncias. Então,

$$E \left\{ \sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right] \right\} = NE \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] \quad (\text{I.50})$$

Comparando-se as Equações (I.48) e (I.50), encontra-se que:

$$E(\theta) = E \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] \quad (\text{I.51})$$

Por definição, a expectância ou valor esperado de $f(x)$ é dado por:

$$E[f(x)] = \int_a^b f(x)g(x)dx \quad (\text{I.52})$$

onde $g(x)$ é a função densidade de probabilidade. Então,

$$E \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] = \int_a^b \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] g(x) dx = I \quad (\text{I.53})$$

Substituindo-se a Equação (I.53) na Equação (I.51), obtém-se:

$$E(\theta) = I \quad (\text{I.54})$$

onde a Equação (I.54) indica que o estimador da integral θ é não-tendencioso.

O cálculo da variância do estimador θ pode ser obtido através da Equação (I.45):

$$Var(\hat{\theta}) = Var\left[\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N \left(\frac{f(x_i)}{g(x_i)}\right)\right] \quad (\text{I.55})$$

Aplicando-se a propriedade da variância para uma constante, encontra-se que:

$$Var(\hat{\theta}) = \left(\frac{1}{N}\right)^2 Var\left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{f(x_i)}{g(x_i)}\right)\right] \quad (\text{I.56})$$

As funções $f(x_i)/g(x_i)$ são independentes e suas variâncias são as mesmas. Logo,

$$\begin{aligned} Var\left[\sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{g(x_i)}\right] &= Var\left[\frac{f(x_1)}{g(x_1)} + \frac{f(x_2)}{g(x_2)} + \dots + \frac{f(x_N)}{g(x_N)}\right] \\ &= Var\left[\frac{f(x_1)}{g(x_1)}\right] + Var\left[\frac{f(x_2)}{g(x_2)}\right] + \dots + Var\left[\frac{f(x_N)}{g(x_N)}\right] \\ &= NVar\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right] \end{aligned} \quad (\text{I.57})$$

Substituindo-se a Equação (I.57) na Equação (I.56), obtém-se:

$$\begin{aligned} Var(\hat{\theta}) &= \left(\frac{1}{N}\right)^2 NVar\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right] \\ &= \frac{1}{N} Var\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right] \end{aligned} \quad (\text{I.58})$$

O problema é solucionado através da obtenção da expressão para $Var[f(x)/g(x)]$. Assim,

$$Var\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right] = E\left\{\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2\right\} - \left\{E\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]\right\}^2 \quad (I.59)$$

O valor de $E[f(x)/g(x)]$ é dado pela Equação (I.53) e a expectância $E\{[f(x)/g(x)]^2\}$ pode ser obtida através da seguinte definição,

$$E\left\{\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2\right\} = \int_a^b \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2 g(x) dx \quad (I.60)$$

mas,

$$\int_a^b \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2 g(x) dx = \int_b^a \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2 dy \quad (I.61)$$

logo, a Equação (I.60), torna-se:

$$E\left\{\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2\right\} = \int_b^a \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2 dy \quad (I.62)$$

Substituindo-se as Equações (I.53) e (I.62) na Equação (I.59), encontra-se que:

$$Var\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right] = \int_b^a \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2 dy - I^2 \quad (I.63)$$

Levando-se a expressão de $Var[f(x)/g(x)]$ para a Equação (I.58), obtém-se como resultado final:

$$Var(\hat{\theta}) = \frac{1}{N} \left\{ \int_0^1 \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right]^2 dy - I^2 \right\} \quad (I.64)$$

Para aplicação computacional, os termos da Equação (I.64) podem ser escritos como:

$$\int_0^1 \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right]^2 dy \cong \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right]^2}{N} = \langle P \rangle \quad (I.65)$$

e

$$I = \langle f \rangle \quad (I.66)$$

onde $\langle P \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right]^2}{N}$ e $\langle f \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right]}{N}$. Substituindo-se estes resultados na Equação (I.64), obtém-se a expressão final para avaliação numérica da variância:

$$Var(\hat{\theta}) = \frac{1}{N} \left[\langle P \rangle - \langle f \rangle^2 \right] \quad (I.67)$$

As funções $g(x)$ utilizadas nos parágrafos anteriores são normalizadas, ou seja, satisfazem à condição de normalização definida pela Equação (I.38); conseqüentemente, a constante de normalização é igual a unidade. Se a função $g(x)$ não for normalizada, então é necessário determinar a constante de normalização A de forma que $g(x)$ satisfaça à condição imposta pela Equação (I.38). Desde que o processo de integração independe da constante A , os cálculos dos somatórios dados pelas Equações (I.65) e (I.66) não são alterados. Entretanto, os valores médios $\langle f \rangle$ e $\langle P \rangle$ devem ser divididos, respectivamente, por A e A^2 .

O desvio padrão é dado por $\sigma = \sqrt{Var(\theta)}$. Logo,

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right)[\langle P \rangle - \langle f \rangle]} \quad (I.68)$$

O resultado da integração através do método Monte Carlo por amostragem de importância deve ser apresentado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} I &= \frac{\sum_{i=1}^N [f(x_i)/g(x_i)]}{N} \pm \sigma \\ &= \langle f \rangle \pm \sigma \end{aligned} \quad (I.69)$$

Uma análise das Equações (I.45) e (I.69) mostra que o método de amostragem de importância pode ser realizado através do seguinte procedimento:

- a) escolher y aleatoriamente de uma distribuição uniforme sobre o intervalo $[0, 1]$;
- b) para cada y , encontrar x ;
- c) avaliar $f(x)/g(x)$;
- d) fazer os somatórios das razões $f(x)/g(x)$ e $[f(x)/g(x)]^2$;
- e) calcular θ e $Var(\theta)$.

A Tabela I.3.1 descreve o algoritmo computacional para o método de amostragem de importância.

Tabela I.3.1 - Algoritmo para o método Monte Carlo por Amostragem de importância

1.	Especificação: tamanho da amostra N .
2.	definições iniciais: • Constante de normalização A; • Acumuladores: $S \leftarrow 0$, $P \leftarrow 0$ Faça $i = 1, N, 1$ • Gerar o número pseudo-aleatório y_i de uma distribuição uniforme sobre o intervalo $[0, 1]$ • Calcular o número pseudo-aleatório x_i a partir de y_i usando o método de inversão (ver tópico I.8). • Avaliar $R \leftarrow f(x_i)/g(x_i)$ • Calcular a soma para a determinação da integral: $S \leftarrow S + R$ • Calcular a soma para a determinação da variância: $P \leftarrow P + R^2$ Fim Faça
3.	Saída de dados • cálculos dos valores médios da função e do quadrado da função: $\langle F \rangle \leftarrow S/N$; $\langle P \rangle \leftarrow P/N$ • cálculos das integrais da função e do quadrado da função: $I \leftarrow (1/A)\langle F \rangle$; $Q \leftarrow (1/A)^2\langle P \rangle$ • cálculo da variância da integral: $Var \leftarrow (Q - I^2)/N$ • desvio padrão: $\sigma \leftarrow \sqrt{Var}$
4.	Fim Algoritmo

A subrotina FORTRAN correspondente ao algoritmo descrito acima é mostrado na Tabela I.3.2. Na subrotina, o gerador de números pseudo-aleatórios uniformemente distribuídos sobre o intervalo $[0, 1]$ é identificado pelo nome **Gera** podendo ser substituído por qualquer gerador. As especificações necessárias para a utilização da subrotina são:

- Número de ciclos Monte Carlo, N ;
- Semente do gerador;
- Escrever a função de comando, ou seja, a função que se deseja integrar.

Vários exemplos da aplicação computacional do método de amostragem de importância são descritos no relatório interno da UNICAMP denominado “*Teoria e aplicações do método Monte Carlo*” por COSTA & WOLF MACIEL (2001).

Tabela I.3.2 - Subrotina FORTRAN para o método Monte Carlo - Amostragem de Importância

```

SUBROUTINE MC_AI (N, Integral, DP, VI, Seed)
!-----Declaração das variáveis-----
  IMPLICIT NONE
  INTEGER :: J, N, Seed
  REAL*8  :: A, DP, F, FM, Inte2, Integral, S, P, PM, VI, X, Y
!-----Escrever a Função de Comando-----
  F(X) = ?
!-----Inicialização das variáveis dos acumuladores-----
  S = 0.0d0 ; P = 0.0d0
!-----Escrever o valor da constante de normalização-----
  A = ?
!-----Cálculo da função média por Monte Carlo-----
  DO J = 1, N
    Y = Gerador(Seed) ! Escrever o gerador uniforme sobre [0, 1]
    X = ? ! Escrever a geração a partir de uma distribuição
    S = S + F(X) ! Soma da função
    P = P + F(X)**2 ! Soma do quadrado da função
  END DO
!-----Resumo Estatístico-----
  FM = S/N ! valor médio da função
  PM = P/N ! valor médio do quadrado da função
  Integral = A*FM ! cálculo da integral da função
  Inte2 = A**2*PM ! cálculo da integral do quadrado da função
  VI = DABS(Inte2 - Integral**2)/N ! variância da integral
  DP = DSQRT(VI) ! desvio padrão
RETURN
END

```

I.4 - Método de Metropolis

Este método, desenvolvido por Metropolis *et al.* (1953), é uma modificação do procedimento de integração sobre o espaço de fase usado na técnica de amostragem de importância. O método consiste na escolha de uma sequência de estados (configurações) independentes e distribuídos de acordo com a probabilidade desejada $P(x)$. SALINAS (1999), TOMÉ & OLIVEIRA (2001), KALOS & WHITLOCK (1986), LEACH (1999), FISHMAN (1996) e ALLEN & TILDESLEY (1996) reportam que as configurações constituem-se em uma cadeia de Markov com probabilidade estacionária $P(x)$, satisfazendo a condição de balanço detalhado. A condição de balanço detalhado é obtida da equação mestra que governa a evolução temporal dos processos markovianos¹. SALINAS (1999) e

¹ A sequência é denominada markoviana quando a probabilidade de ocorrência de qualquer evento depende apenas da ocorrência do evento imediatamente anterior.

TOMÉ & OLIVEIRA (2001) fornecem a derivação da equação mestra cuja expressão matemática é dada por:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \sum_{x'} [T(x' \rightarrow x) P(x', t) - T(x \rightarrow x') P(x, t)] \quad (I.70)$$

onde $P(x, t)$ é a probabilidade de encontrar o sistema no estado microscópico x , em um determinado instante t . $T(x' \rightarrow x)$ é interpretada como a probabilidade de transição do estado x' para o estado x , na unidade de tempo.

O caminho aleatório, em cada etapa, é obtido por meio de uma probabilidade de transição $T(x_i \rightarrow x_j)$ que é a probabilidade de deslocamento de um ponto do espaço de fase x_i para outro ponto do espaço de fase x_j . A probabilidade de transição deve satisfazer a condição de balanço detalhado, de forma que os valores de x_i sejam distribuídos de acordo com a distribuição $P(x)$. Segundo SALINAS, a condição suficiente (não necessária) de equilíbrio é dada através do princípio de balanço detalhado:

$$P(x_i) T(x_i \rightarrow x_j) = P(x_j) T(x_j \rightarrow x_i) \quad (I.71)$$

onde a Equação (I.71) indica que o número de transições de x_i para x_j é igual ao número de transições de x_j para x_i .

KALOS & WHITLOCK (1986) e LANDAU & BINDER (2000) reportam que uma escolha de $T(x_i \rightarrow x_j)$ consistente com o princípio do balanço detalhado é dado por:

$$T(x_i \rightarrow x_j) = \begin{cases} \frac{P(x_j)}{P(x_i)} & \Delta E > 0 \\ 1 & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (I.72)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os estados i e j . A equação (I.72) pode ser escrita como:

$$T(x_i \rightarrow x_j) = \min \left[1, \frac{P(x_j)}{P(x_i)} \right] \quad (I.73)$$

A partir do valor da probabilidade de transição fornecido pela Equação (I.73), pode-se desenvolver o procedimento para aceitação da nova posição com probabilidade $T(x_i \rightarrow x_j) \leq 1$ e rejeição da mesma com probabilidade $1 - T(x_i \rightarrow x_j)$. O critério de aceitação é obtido através da geração de um número aleatório U uniformemente distribuído sobre o intervalo $[0, 1]$. Assim, se $U < T(x_i \rightarrow x_j)$, então o estado é aceito; caso contrário o estado é descartado.

O procedimento para o desenvolvimento do caminho aleatório é obtido considerando que os passos são de comprimento máximo δ ao longo do espaço de fase sendo o deslocamento de x_i para x_{i+1} dado pela posição x_i adicionado a um determinado comprimento d contido no intervalo de $[-\delta, \delta]$. Matematicamente, tem-se que:

$$x_{i+1} = x_i + d \quad (I.74)$$

O valor de d é obtido usando os seguintes passos: a) geração de um número aleatório U uniformemente distribuído sobre o intervalo $[0, 1]$; b) transformação de U para o intervalo $[-\delta, \delta]$. Esta transformação é realizada através da técnica de inversão usando a função densidade de probabilidade de uma distribuição uniforme sobre o intervalo $[a, b]$. Assim,

$$g(y) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{se } a \leq y \leq b \\ 0 & \text{outros casos} \end{cases} \quad (I.75)$$

para $a = -\delta$ e $b = \delta$, encontra-se que:

$$g(y) = \begin{cases} \frac{1}{2\delta} & \text{se } -\delta \leq y \leq \delta \\ 0 & \text{outros casos} \end{cases} \quad (I.76)$$

A função de distribuição cumulativa pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$G(y) = \int_a^y g(y) dy \quad (I.77)$$

logo,

$$\begin{aligned} G(y) &= \int_{-\delta}^d \frac{dy}{2\delta} \\ &= \frac{d + \delta}{2\delta} \end{aligned} \quad (I.78)$$

onde d é o comprimento do passo do caminho aleatório. Conforme o teorema da transformação integral (ver Tópico I.8), a variável aleatória y pode ser determinada através da geração de números pseudo-aleatórios U uniformemente distribuídos sobre $[0, 1]$, pois:

$$G(y) = U \quad (I.79)$$

logo,

$$U = \frac{d + \delta}{2\delta} \Rightarrow d = -\delta + 2\delta U \Rightarrow d = \delta(2U - 1) \quad (I.80)$$

Substituindo-se a Equação (I.80) na Equação (I.74), obtém-se a expressão final para o caminho aleatório:

$$x_{i+1} = x_i + \delta(2U - 1) \quad (I.81)$$

A implementação computacional das etapas são descritas no algoritmo mostrado na Tabela I.4.1 e a subrotina FORTRAN associada é descrita na Tabela I.4.2.

Tabela I.4.1 - Algoritmo de Metropolis

1. Gerar um número aleatório U_1 uniformemente distribuído sobre o intervalo $[0, 1]$;
2. Calcular o comprimento do passo do caminho aleatório sobre $[-\delta, \delta]$
3. Calcular $Y \leftarrow X + \delta(2U_1 - 1)$
4. Se $(Y < \text{Lim\_Inf}$ ou $Y > \text{Lim\_Sup})$ vá para etapa 7. (Fora do domínio de integração)
5. Calcular $T \leftarrow w(Y)/w(X)$
6. Gerar um número aleatório U_2 uniformemente distribuído sobre o intervalo $[0, 1]$;
7. Se $(U_2 \leq T)$ Então
 $X \leftarrow Y$
 $N_{\text{Aceito}} \leftarrow N_{\text{Aceito}} + 1$
 Fim Se
8. Fim Algoritmo

Tabela I.4.2 - Subrotina FORTRAN para a integração através do algoritmo de Metropolis

```

SUBROUTINE Sub_Metropolis(X, N_Aceita)
  USE Global
  !-----Especificações Locais-----
  INTEGER :: N_Aceita
  REAL*8  :: G, G_Inicio, G_Final, X, X_Temp,
  !-----Escrever a função de comando-----
  G(X) = ?
  !-----Valores iniciais do caminho aleatório-----
  IF(Flag_Inicio) THEN
    X      = Gera(Iseed)
    G_Inicio = G(X)
    Flag_Inicio = .False.
  END IF
  !-----Algoritmo de Metropolis-----
  X_Temp = X
  X      = X + CMCA*(2.0d0*Gera(Iseed) - 1.0d0)
  IF(X.GT. Lim_Inf.AND. X.LE. Lim_Sup) THEN
    G_Final = G(X)
    IF(Gera(Iseed).LE. G_Final/G_Inicio) THEN
      G_Inicio = G_Final
      N_Aceita = N_Aceita + 1
    ELSE
      X = X_Temp
    END IF
  ELSE
    X = X_Temp
  END IF
  RETURN
END SUBROUTINE

```

Observe que a subrotina FORTRAN foi escrita para o cálculo de integral unidimensional sendo, facilmente, convertida para o cálculo multidimensional. As especificações que devem ser realizadas são as seguintes:

- Os limites inferiores e superiores da integral;
- Função de comando FORTRAN – na subrotina é designada por $g(X)$ que é a função de distribuição cumulativa.

A geração dos números pseudo-aleatórios pode ser obtida através da função RAN do FORTRAN com semente igual a 123457, mas o usuário pode escolher outro tipo de gerador, trocando as linhas contendo a palavra chave **Gera** no código da Tabela I.4.2. A teoria dos geradores de números pseudo-aleatórios utilizados na literatura são descritas no relatório interno da UNICAMP, denominado “*Testes estatísticos de geradores de números pseudo-aleatórios e distribuições de probabilidade*” por COSTA & WOLF MACIEL (2000).

Para a derivação do desvio padrão associado as incertezas do processo de integração através do algoritmo de Metropolis, considere um vetor X em três dimensões, $X = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ onde $x_i = (x, y, z)$, então pode-se escrever a integral 3N-dimensional como:

$$I = \int_D f(X) dX \quad (I.82)$$

No método de amostragem de importância foi demonstrado que a integral (I.82) pode ser escrita como:

$$I = \int_D \left[\frac{f(X)}{g(X)} \right] g(X) dX \quad (I.83)$$

O estimador da integral θ , conforme tópico anterior, foi calculado através da seguinte expressão:

$$\theta = \left(\frac{1}{N} \right) \sum_{i=1}^N \left[\frac{f(X)}{g(X)} \right] \quad (\text{I.84})$$

No algoritmo de Metropolis, define-se uma função $W(X)$ tal que:

$$f(X) = g(X)W(X) \quad (\text{I.85})$$

onde $g(X)$ deve satisfazer à condição de normalização dada por:

$$\int_D g(X) dX = 1 \quad (\text{I.86})$$

Combinando-se as Equações (I.82) e (I.85), por analogia com o tópico anterior, obtém-se:

$$\begin{aligned} I &= \int_D g(X)W(X) dX \\ &= \int_0^1 \cdots \int_0^1 W(X) dY \end{aligned} \quad (\text{I.87})$$

A avaliação da integral (I.87) é obtida através da substituição da Equação (I.85) na Equação (I.84). Assim,

$$\hat{\theta} = \left(\frac{1}{N} \right) \sum_{i=1}^N W(X) \quad (\text{I.88})$$

As incertezas no cálculo da integral pelo método de METROPOLIS *et al.* (1953) é calculada através da variância associada ao estimador θ . De posse do resultado, obtém-se o desvio padrão do processo de integração. Antes, porém, é necessário determinar se o estimador da integral θ é tendencioso ou não-tendencioso. O estimador é não-tendencioso se, e somente se, $E(\theta) = I$. Para demonstrar que esta relação se cumpre, parte-se da expectância fornecida pela Equação (18). Assim,

$$E(\theta) = E\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W(x_i)\right] \quad (\text{I.89})$$

A Equação (I.89) foi escrita para integração unidimensional, pois facilita o desenvolvimento das expressões para os cálculos da variância e desvio padrão. Evidentemente, as expressões deduzidas podem ser utilizadas para integração multidimensional. A Equação (I.89) pode ser reescrita como:

$$E(\theta) = \frac{1}{N} E\left[\sum_{i=1}^N W(x_i)\right] \quad (\text{I.90})$$

Os valores de $W(x_i)$ são independentes. Logo, o valor esperado do somatório é dado por:

$$\begin{aligned} E\left[\sum_{i=1}^N W(x_i)\right] &= E[W(x_1) + W(x_2) + \dots + W(x_N)] \\ &= E[W(x_1)] + E[W(x_2)] + \dots + E[W(x_N)] \end{aligned} \quad (\text{I.91})$$

As funções $W(x_i)$ possuem as mesmas expectâncias. Logo,

$$E\left[\sum_{i=1}^N W(x_i)\right] = NE[W(x)] \quad (\text{I.92})$$

Comparando-se as Equações (I.82) e (I.84), encontra-se que:

$$E(\theta) = E[W(x)] \quad (\text{I.93})$$

Por definição, o valor esperado de $f(x)$ é dado por:

$$E[f(x)] = \int_a^b f(x)g(x)dx \quad (\text{I.94})$$

onde $g(x)$ é a função densidade de probabilidade. Fazendo $f(x) = W(x)$ e comparando com a Equação (I.87), obtém-se:

$$E[W(x)] = \int_a^b W(x)g(x)dx = I \quad (\text{I.95})$$

Substituindo-se a Equação (I.95) na Equação (I.93), encontra-se que:

$$E(\theta) = I \quad (\text{I.96})$$

logo, a Equação (I.96) indica que o estimador da integral θ é não-tendencioso.

O cálculo da variância do estimador θ pode ser obtido através da Equação (I.89):

$$Var(\theta) = Var\left[\left(\frac{1}{N}\right)\sum_{i=1}^N W(x_i)\right] \quad (\text{I.97})$$

Aplicando-se a propriedade da variância para uma constante. Então,

$$Var(\theta) = \left(\frac{1}{N}\right)^2 Var\left[\sum_{i=1}^N W(x_i)\right] \quad (\text{I.98})$$

Os valores de $W(x_i)$ são independentes e suas variâncias são as mesmas. Logo,

$$\begin{aligned} Var\left[\sum_{i=1}^N W(x_i)\right] &= Var[W(x_1) + W(x_2) + \dots + W(x_N)] \\ &= Var[W(x_1)] + Var[W(x_2)] + \dots + Var[W(x_N)] \\ &= NVar[W(x)] \end{aligned} \quad (\text{I.99})$$

substituindo a Equação (I.99) na Equação (I.98), obtém-se:

$$\begin{aligned} Var(\hat{\theta}) &= \left(\frac{1}{N}\right)^2 NVar[W(x)] \\ &= \frac{1}{N} Var[W(x)] \end{aligned} \quad (\text{I.100})$$

O problema é solucionado através da obtenção da expressão para $Var[W(x)]$. Assim,

$$Var[W(x)] = E\{[W(x)]^2\} - \{E[W(x)]\}^2 \quad (I.101)$$

O valor de $E[W(x)]$ é dado pela Equação (I.95) e a expectância $E\{[W(x)]^2\}$ pode ser obtido através da definição do valor esperado:

$$E\{[W(x)]^2\} = \int_a^b W(x)^2 g(x) dx \quad (I.102)$$

mas,

$$\int_a^b W(x)^2 g(x) dx = \int_0^1 W(x) dy \quad (I.103)$$

Comparando-se as Equações (I.102) e (I.103), encontra-se que:

$$E\{W(x)^2\} = \int_0^1 W(x)^2 dy \quad (I.104)$$

Substituindo-se as Equações (I.95) e (I.104) na Equação (I.101), obtém-se:

$$Var[W(x)] = \int_0^1 W(x)^2 dy - I^2 \quad (I.105)$$

Levando-se a expressão de $Var[W(x)]$ para a Equação (I.100), encontra-se que:

$$Var(\hat{\theta}) = \frac{1}{N} \left[\int_0^1 W(x)^2 dy - I^2 \right] \quad (I.106)$$

Para aplicação computacional, os termos da Equação (I.106) pode ser escritos como:

$$\int_0^1 W(x)^2 dy \cong \frac{\sum_{i=1}^N W(x_i)^2}{N} = \langle P \rangle \quad (\text{I.107})$$

e

$$I = \langle f \rangle \quad (\text{I.108})$$

onde $\langle f \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N W(x_i)}{N}$. Assim, pela Equação (I.106),

$$Var(\theta) = \frac{1}{N} [\langle P \rangle - \langle f \rangle^2] \quad (\text{I.109})$$

O desvio padrão é dado por $\sigma = \sqrt{Var(\theta)}$. Logo,

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right) [\langle P \rangle - \langle f \rangle^2]} \quad (\text{I.110})$$

O resultado da integração através do método Monte Carlo usando o algoritmo de Metropolis deve ser apresentado da seguinte forma:

$$I \approx \langle f \rangle \pm \sigma \quad (\text{I.111})$$

Finalmente, pode-se escrever a subrotina Monte Carlo para a chamada do algoritmo de Metropolis e para os cálculos da integral, variância e desvio padrão. As Tabelas I.4.3 e I.4.4 mostram, respectivamente, o módulo global e a subrotina Monte Carlo.

O símbolo ? na subrotina e no módulo de dados indica que as variáveis devem ser especificadas ou inicializadas e as funções de comando devem ser escritas nos códigos mostrados nas tabelas.

A variável N_Coleta no código Monte Carlo indica o número de passos para a coleta de dados, ou seja, tentativa de remoção da auto-correlação dos números pseudo-aleatórios e do caminho aleatório gerado.

Tabela I.4.3 - Subrotina Monte Carlo-Metropolis

```

SUBROUTINE Sub_MC(Integral, DP, Taxa_MC)
  USE Global
  IMPLICIT NONE
  INTEGER :: I, N_Aceita
  REAL*8  :: A, C, DP, FM, W, Integral, P, PI, PM, S, Taxa_MC, X
  !-----Definição da Função de Comando-----
  W(X)    = ?
  !-----Valores Iniciais e cálculo das constantes-----
  A       = ?                ! Parâmetro de normalização
  S       = 0.0d0            ; ! Acumulador da função
  P       = 0.0d0            ! Acumulador do quadrado da função
  N_Aceita = 0                ! Número de aceitação
  !-----Início do Cálculo Monte Carlo-----
  DO I = 1, N_Etapa_MC*N_Coleta, 1
    CALL Sub_Metropolis(X, N_Aceita)
    IF(MOD(I, N_Coleta) .EQ. 0) THEN
      S = S + W(X)
      P = P + W(X)*W(X)
    END IF
  END DO
  !-----Cálculos: integral, desvio padrão e taxa de aceitação-----
  FM      = (C/A)*S/N_Etapa_MC
  PM      = (C/A)*P/N_Etapa_MC
  Integral = FM
  DP      = DSQRT(DABS(PM - FM**2)/N_Etapa_MC)
  Taxa_MC = 100.0d0*N_Aceita/N_Etapa_MC/ N_Coleta
  RETURN
END SUBROUTINE Sub_MC

```

Tabela I.4.4 - Módulo de dados para o algoritmo de Metropolis

```

MODULE Global
  !-----Especificações Globais-----
  REAL*8  :: CMCA, Lim_Inf, Lim_Sup
  INTEGER :: Iseed, N_Etapa_MC, N_Remove_Corr
  LOGICAL :: Flag_Inicio
  !-----Valores Iniciais-Padrão-----
  DATA Iseed      / ? / ! Semente do número aleatório
  DATA Flag_Inicio / ? / ! Início do caminho aleatório
  DATA CMCA       / ? / ! Comprimento máximo do caminho aleatório
  DATA Lim_Inf    / ? / ! Limite inferior da integral
  DATA Lim_Sup    / ? / ! Limite superior da integral
  DATA N_Etapa_MC / ? / ! Número de etapas Monte Carlo
  DATA N_Coleta   / ? / ! Pontos de coleta de dados
END MODULE

```

I.5 - Otimização Monte Carlo

Segundo RUBINSTEIN (1992), a maioria dos algoritmos para a otimização global contém um gerador de número pseudo-aleatórios associado com a geração de pontos em uma região D , sendo então relacionados ao método Monte Carlo.

O algoritmo de procura aleatória não adaptativa de RUBINSTEIN (1992) pode ser descrito através das seguintes etapas:

1. Gerar uma sequência de N vetores aleatórios $X_1, \dots, X_N$ uniformemente distribuídos sobre uma região D ;
2. Calcular $Y_k = g(X_k)$ para $k = 1, \dots, N$
3. Estimar o valor máximo ou mínimo da função g^* :

$$g^* = \begin{cases} \min(Y_1, \dots, Y_N) & \text{Para minimização} \\ \max(Y_1, \dots, Y_N) & \text{Para maximização} \end{cases}$$

A programação FORTRAN do algoritmo de RUBINSTEIN (1992) é bastante simples e não será descrita neste trabalho.

I.6 - Distribuição Inicial das Partículas na Caixa de Simulação

I.6.1 - Introdução

Na simulação molecular de partículas, através dos métodos Monte Carlo e Dinâmica Molecular, é necessário selecionar uma configuração inicial do sistema. Na ausência de estrutura experimental obtida por difração de raio-x, o método mais simples de construir uma configuração é colocar as moléculas aleatoriamente na caixa de simulação. Segundo ALLEN & TILDESLEY (1996), a desvantagem desta técnica é que pode ocorrer uma grande sobreposição de partículas, o que tornaria o sistema sem significado físico para partículas com núcleos rígidos. Para os potenciais de curto alcance, a configuração aleatória pode ser utilizada desde que duas partículas não estejam localizadas em um mesmo ponto. No caso da simulação através do método da molécula dinâmica, a configuração aleatória

pode causar dificuldades na solução das equações diferenciais de movimento, visto que os potenciais intermoleculares e as forças são elevadas. Para contornar as desvantagens inerentes à construção aleatória, as seguintes estruturas cristalinas podem ser empregadas para a configuração inicial das partículas na simulação de fluidos. Neste caso, um pequeno volume de fluido está sendo considerado como uma estrutura que apresenta ordem atômica, semelhante a um sólido. As estruturas cristalinas estudadas nesse tópico são:

- cúbica simples (CS);
- cúbica de face centrada (CFC);
- cúbica de corpo centrado (CCC).

Para descrição de cada uma das estruturas cristalinas se faz necessária a definição de célula unitária. Uma célula unitária é um modelo geométrico imaginário (paralelepípedo) formado através do menor agrupamento de partículas no espaço que, quando repetida sucessivamente por translação, gera uma estrutura cristalina. Assim, a estrutura cristalina é formada por um agrupamento de células unitárias. A célula unitária pode ser escolhida de várias maneiras, mas a escolha conveniente é aquela que possua as seguintes características:

- forneça a estrutura cristalina original quando replicadas;
- possua mesma simetria da estrutura cristalina original;
- forneça menores arestas através da união de pontos vizinhos da estrutura cristalina;
- forneça ângulos das faces próximos a 90° .

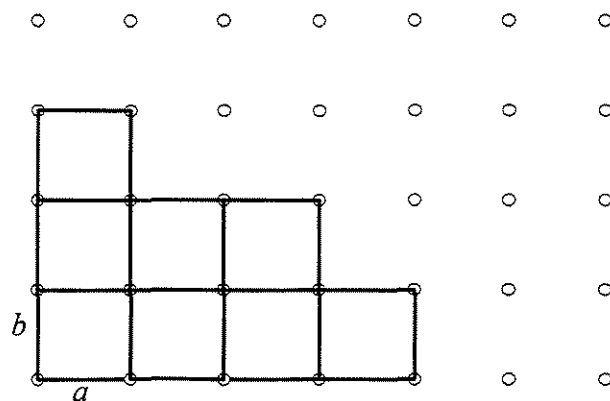


Figura I.6.1– Rede cristalina com células unitárias bidimensional

Na Figura I.6.1 observa-se que as posições de cada célula unitária bidimensional requerem dois vetores $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$ para a sua descrição. No espaço tridimensional, a rede cristalina pode ser dividida em células unitárias caracterizadas por três vetores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$ que definem os eixos do sistemas de coordenadas tridimensional.

As posições dos pontos nas células unitárias são construídas tomando a origem como o vértice da célula unitária (ponto inicial) e as coordenadas dos outros pontos como uma fração dos comprimentos dos vetores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$. No caso de um cubo, as coordenadas dos pontos são frações dos comprimentos $\mathbf{a}$, $\mathbf{a}$, $\mathbf{a}$. Qualquer linha do sistema de coordenada da célula unitária é obtida ligando o ponto inicial $(0, 0, 0)$ até outro ponto possuindo coordenadas fracionárias da célula unitária (a, a, a) . A Figura I.6.2 mostra as especificações das coordenadas para as células unitárias cúbicas de face centrada e corpo centrado.

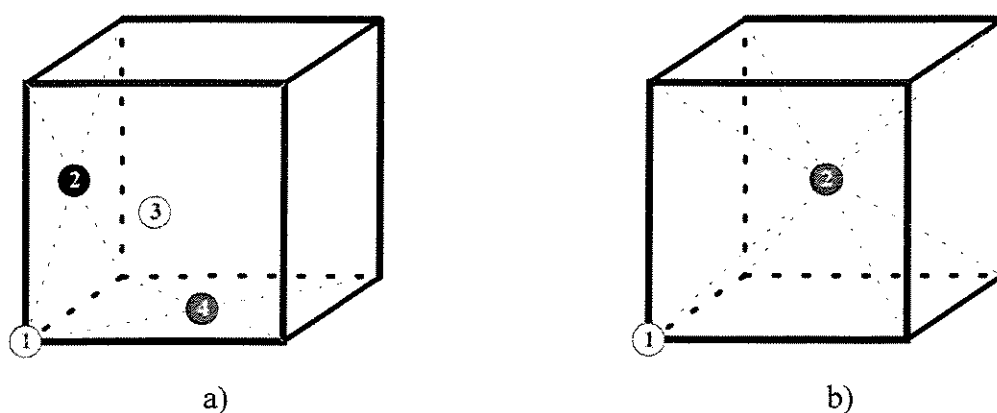


Figura I.6.2 – Redes cristalinas cúbicas: a) face centrada, b) corpo centrado

As coordenadas das redes cristalinas cúbicas da Figura I.6.2 são:

- Face Centrada

① $\Rightarrow R_1 = (0, 0, 0)$	② $\Rightarrow R_2 = (0, a/2, a/2)$
③ $\Rightarrow R_3 = (a/2, 0, a/2)$	④ $\Rightarrow R_4 = (a/2, a/2, 0)$
Linha 1 :	① $\Rightarrow$ ②
Linha 2 :	① $\Rightarrow$ ③
Linha 3 :	① $\Rightarrow$ ④

- Corpo centrado

① $\Rightarrow R_1 = (0, 0, 0)$	② $\Rightarrow R_2 = (a/2, a/2, a/2)$
Linha 1:	① $\Rightarrow$ ②

I.6.2 - Estrutura Cúbica Simples

Na estrutura cúbica simples, as partículas estão igualmente espaçadas e os ângulos entre os eixos são todos de 90° . A Figura I.6.3 mostra a estrutura cúbica simples.

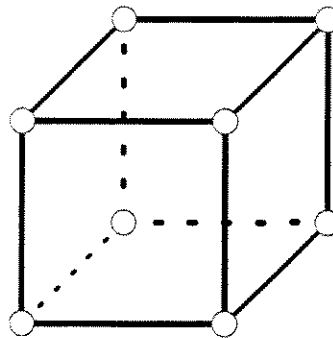


Figura I.6.3– Célula unitária cúbica simples

O fator de empacotamento atômico é definido como a razão entre o volumes dos átomos e da célula unitária. Assim:

$$F = \frac{V_P}{V_C} \quad (\text{I.112})$$

onde V_P é o volume ocupado pela átomos na célula unitária. V_C é o volume mínimo da célula unitária.

O volume ocupado pelos átomos é igual ao produto entre o número de átomos na célula unitária e o volume ocupado por um átomo, considerado como esfera rígida. O número de total de átomos em uma célula unitária é igual 8, conforme mostra a Figura I.6.3. Mas, devido à replicação da célula unitária, essas partículas estão compartilhadas com

7 outras células unitárias. Logo, somente uma partícula pode ser colocada em uma célula unitária cúbica simples. Assim:

$$V_P = N_p V_{Esfera} = (1) \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3 \quad (I.113)$$

onde N_p é o número de partícula da célula unitária. V_{Esfera} é o volume de uma partícula esférica de raio r .

O volume célula unitária, conforme a Figura I.6.4, é dado

$$V_C = a^3 = (2r)^3 \quad (I.114)$$

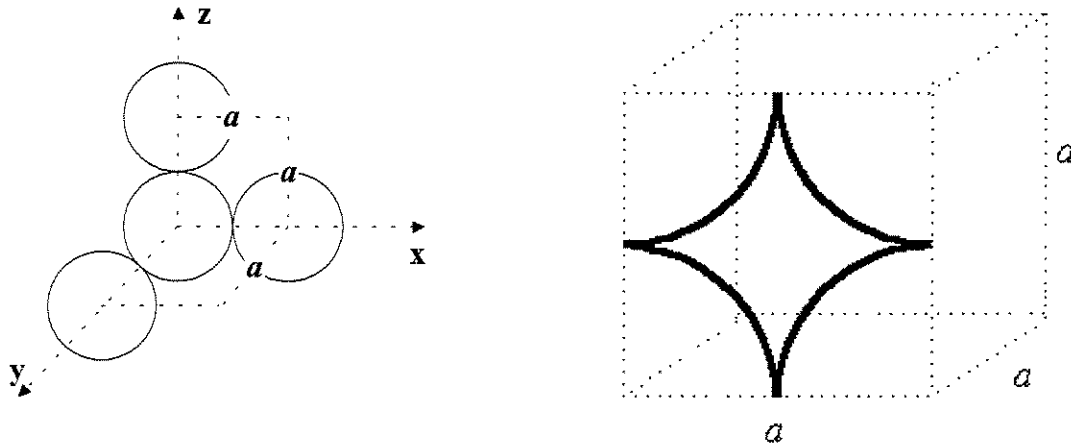


Figura I.6.4 - Forma esquemática do volume da célula unitária

Substituindo-se as Equações (I.113) e (I.114) na Equação (I.112), obtém-se o fator de empacotamento atômico:

$$F = \frac{\left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3}{8r^3} = 0,5236 \quad (I.115)$$

onde o resultado fornecido pela Equação (I.115) indica que apenas 52,36% do volume da célula unitária está ocupado.

A distribuição inicial das partículas na estrutura cúbica simples pode ser obtida através da especificação da localização de uma partícula na origem (0, 0, 0) da célula unitária, (Figura I.6.5). A partir desse ponto, as localizações de todas as partículas podem ser obtidas por translação ao longo dos eixos tridimensional x , y e z .

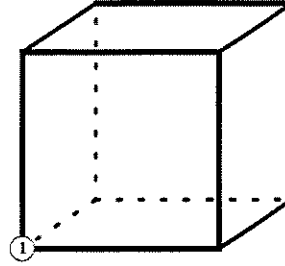


Figura I.6.5 - Esquema da célula unitária

As dimensões da caixa de simulação são obtidas através da densidade dos átomos:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \rho = \frac{N}{L^3} \Rightarrow L = \left(\frac{N}{\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{I.116})$$

onde N é o número de partículas e L a dimensão da estrutura cristalina.

O número de células unitárias é igual à razão entre os volumes total da estrutura e da célula unitária. Assim:

$$N_{\text{Célula}} = \frac{V_{\text{Estrutura}}}{V_{\text{Célula}}} = \frac{L^3}{a^3} \quad (\text{I.117})$$

onde a é a dimensão da célula unitária. Mas, a célula unitária cúbica simples pode somente armazenar uma partícula. Então, o número de células unitárias é igual ao número de partículas. Logo,

$$N = \frac{L^3}{a^3} \Rightarrow a^3 = \frac{L^3}{N} \Rightarrow a = \frac{L}{N^{1/3}} \quad (\text{I.118})$$

onde a é a variação ao longo do eixo tridimensional.

Na subrotina FORTRAN, mostrada na Tabela I.6.1, as variáveis a , L e $N^{1/3}$ são denominadas, respectivamente, por Delta, LCS e N_CCS. Observe que o cálculo de N_CCS fornece um número de células unitárias igual ao número de partículas, se o número de partículas for um múltiplo de 3; caso contrário, o número de células será maior que o de partículas. Por isso, torna-se necessária a definição de uma variável auxiliar, denominada CONT, para contagem do número de células unitárias. A subrotina posiciona as partículas na estrutura cristalina, se e somente se, a variável CONT for menor ou igual ao número de partícula.

Tabela I.6.1 - Subrotina para a determinação da distribuição inicial das partículas

```

SUBROUTINE Sub_CCS
  USE Pos_Partícula
  USE Global
  !-----Variáveis Locais e Globais-----
  ! dx, dy, dz: Variáveis auxiliares para as coordenadas das partículas na caixa de simulação.
  ! delta      : Passo fixo para as posições (x, y, z) das partículas na caixa de simulação.
  ! N_CCS      : Dimensão da célula unitária.
  ! cont       : Contados das partículas
  ! N_Part     : Número de partículas
  ! X_Pos, Y_Pos, Z_Pos : Vetores de tamanho N_Part nas direções x, y, z;
  ! LCS        : comprimento da caixa de simulação (Vol = L**3).
  !-----Especificações das variáveis locais-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: Delta, dx, dy, dz
  INTEGER :: Cont, i, j, k, N_CCS
  !-----Cálculo da dimensão da célula unitária e do passo-----
  N_CCS = INT(N_Part**((1.0d0/3.0d0)) + 1)
  Delta = LCS/DFLOAT(N_CCS)
  !-----Valores Iniciais-----
  cont = 1 ; dx = 0.0d0 ; I = 1
  !-----Estimativa da configuração inicial das partículas na caixa de simulação-----
  L_CS: DO
    dy = 0.0d0
    DO j = 1, N_CCS
      dz = 0.0d0
      DO k = 1, N_CCS
        IF(cont.GT. N_Part) EXIT L_CS
        X_Pos(cont) = dx
        Y_Pos(cont) = dy
        Z_Pos(cont) = dz
        dz = dz + Delta
        cont = cont + 1
      END DO
      dy = dy + Delta
    END DO
    dx = dx + Delta
    I = I + 1
    IF(I.GT. N_CSS) EXIT L_CS
  END DO L_CS
END

```

I.6.3 - Estrutura Cúbica Face Centrada

Na estrutura cúbica face centrada, os átomos são dispostos nas arestas e no centro de cada uma de suas faces.

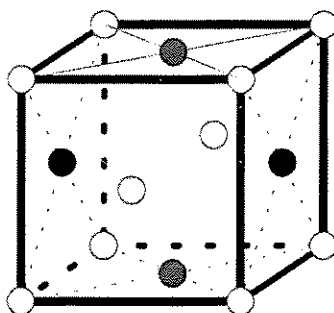


Figura I.6.6 - Célula unitária de face centrada

A Figura I.6.6 mostra que existem 8 átomos nos vértices. Mas, devido à replicação da célula unitária, esses átomos estão compartilhados com 7 outras células unitárias. Assim, na célula unitária, em questão, pode-se colocar somente um átomo. Nos lados existem 6 átomos que estão compartilhados, com outra célula unitária. Logo, pode-se colocar somente 3 partículas nos lados da célula cúbica. O resultado final é dado pelo soma dos átomos que podem ser colocados nos vértices e nos lados, ou seja, no total de 4 por célula unitária. Portanto, a estrutura contém $4M^3$ átomos, ($M = 2, 3, \dots$). Por isto, a simulação molecular é realizada, freqüentemente, usando 108, 256, 525, ..., partículas.

O volume ocupado pelos átomos na célula unitária é dado por

$$V_p = N_p V_{Esfera} = (4) \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3 \quad (\text{I.119})$$

A relação entre o lado da célula unitária a e o raio da partícula é dado através do teorema de Pitágoras, conforme a Figura I.6.7.

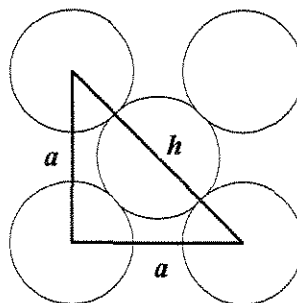


Figura I.6.7 - Forma esquemática do volume da célula unitária

A relação entre a e h é dada por:

$$h = \sqrt{a^2 + a^2} \Rightarrow h = a\sqrt{2} \quad (\text{I.120})$$

mas, a relação entre h e o raio da partícula é $h = 4r$. Logo,

$$r = a\sqrt{2}/4 \quad (\text{I.121})$$

Substituindo-se este resultado na Equação (I.119), encontra-se que:

$$V_p = (16/3)\pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3 \quad (\text{I.122})$$

mas, o volume da célula unitária é $V_C = a^3$. Logo, o volume atômico - Equação (I.112) é dado por:

$$F = \frac{(4/3)\pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = 0,740482 \quad (\text{I.123})$$

onde o resultado fornecido pela Equação (I.123) indica que apenas 74,0482% do volume da célula unitária está ocupado.

A distribuição inicial das partículas na estrutura cúbica de face centrada pode ser obtida através da especificação da localização das 4 partículas na célula unitária. As localizações das outras partículas são obtidas por translação ao longo dos eixos tridimensionais x , y e z . A Figura I.6.8 mostra as especificações iniciais.

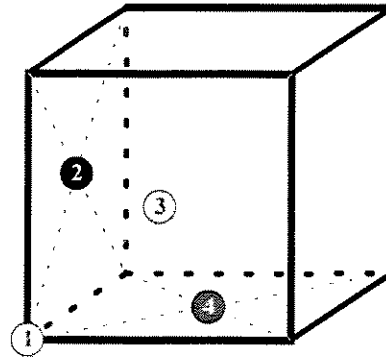


Figura I.6.8 - Esquema para especificação da célula unitária cúbica de face centrada

As coordenadas iniciais das redes cristalinas cúbica de face centrada da Figura I.6.8 são:

① $\Rightarrow R_1 = (0, 0, 0)$	② $\Rightarrow R_2 = (0, a/2, a/2)$
③ $\Rightarrow R_3 = (a/2, 0, a/2)$	④ $\Rightarrow R_4 = (a/2, a/2, 0)$

As dimensões da caixa de simulação e o número de células unitárias são calculadas através das Equações (I.116) e (I.117). Visto que a célula unitária cúbica de face centrada armazena quatro partículas, o número de células unitárias é igual ao número de partículas dividido por 4. Logo,

$$4N = \frac{L^3}{a^3} \Rightarrow a^3 = \frac{L^3}{4N} \Rightarrow a = \frac{L}{(4N)^{1/3}} \quad (\text{I.124})$$

onde a é a variação ao longo do eixo tridimensional.

Na subrotina FORTRAN, mostrada na Tabela I.6.2, as variáveis a , L e $(4N)^{1/3}$ são denominadas, respectivamente, por Delta, LCS e N_CFC. As mesmas considerações utilizadas no tópico anterior são válidas para o cálculo de N_CFC.

Tabela I.6.2 - Subrotina FORTRAN

```

SUBROUTINE Sub_CFC()
  USE Pos_Partícula
  USE Global
  !-----Variáveis Locais-----
  ! Delta : Passo fixo para as posições (x, y, z) das partículas na caixa de simulação.
  ! N_CFC : Número de unidades FCC
  ! CP, CPC : Contadores
  !-----Variáveis Globais-----
  ! N_Part : Número de partículas
  ! X_Pos, Y_Pos, Z_Pos : Vetores de tamanho N_Part nas direções x, y, z;
  ! LCS : Comprimento da caixa de simulação (Vol = L**3).
  !-----Especificações das variáveis locais-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 Delta
  INTEGER CP, CPC, I, IJ, J, K, N_CFC
  !-----Cálculo do número de unidades da estrutura cristalina-----
  N_CFC = INT((DFLOAT(N_Part)/4.0d0)**(1.0d0/3.0d0))
  IF(4.0d0*N_CFC**3.LT.N_Part) N_CFC = N_CFC + 1
  !-----Passo para a translação da localização das partículas-----
  Delta = LCS/DFLOAT(N_CFC)
  !-----Primeira partícula posicionada na origem (0, 0, 0)-----
  X_Pos(1) = 0.0d0 ; Y_Pos(1) = 0.0d0 ; Z_Pos(1) = 0.0d0
  !-----Segunda partícula posicionada na face (0, A/2, A/2)-----
  X_Pos(2) = 0.0d0*Delta ; Y_Pos(2) = 0.5d0*Delta ; Z_Pos(2) = 0.5d0*Delta
  !-----Terceira partícula posicionada na face (A/2, 0, A/2)-----
  X_Pos(3) = 0.5d0*Delta ; Y_Pos(3) = 0.0d0*Delta ; Z_Pos(3) = 0.5d0*Delta
  !-----Quarta partícula posicionada na face (A/2, A/2, 0)-----
  X_Pos(4) = 0.5d0*Delta ; Y_Pos(4) = 0.5d0*Delta ; Z_Pos(4) = 0.0d0*Delta
  !-----Definições iniciais para a translação das partículas restantes-----
  CPC = 0 ; CP = 1 ; I = 1
  L_CFC: DO
    DO J = 1, N_CFC
      DO K = 1, N_CFC
        DO IJ = 1, 4
          IF(CP.GT.N_Part) EXIT L_CFC
          X_Pos(IJ+CPC) = X_Pos(IJ) + Delta*(K-1)
          Y_Pos(IJ+CPC) = Y_Pos(IJ) + Delta*(J-1)
          Z_Pos(IJ+CPC) = Z_Pos(IJ) + Delta*(I-1)
          CP = CP + 1
        END DO
        CPC = CPC + 4
      END DO
    END DO
    I = I + 1
    IF (I.GT. CFC) EXIT L_CFC
  END DO L_CFC
  RETURN
END

```

I.6.4 - Estrutura Cúbica de Corpo Centrado

Na rede cúbica de corpo centrado, os átomos são dispostos nas arestas e no centro das células unitárias.

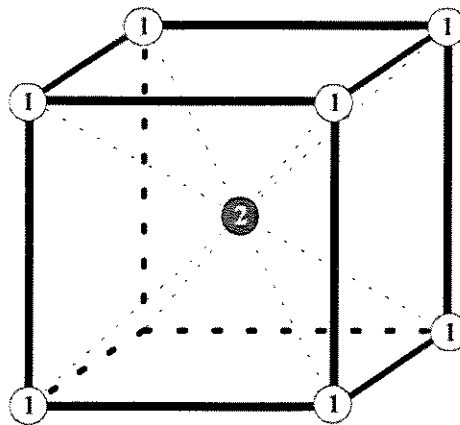


Figura I.6.9 - Célula unitária de corpo centrado

A Figura I.6.9 mostra que existem 8 átomos nos vértices. Mas, devido à replicação da célula unitária, esses átomos estão compartilhados com 7 outras células unitárias. Assim, na célula unitária, em questão, pode-se colocar somente um átomo no vértice e outro no centro. O resultado final é dado pela soma dos átomos que podem ser colocados nos vértices e no centro, ou seja, 2 átomos por célula unitária.

O volume ocupado pelos átomos na célula unitária é dado por:

$$V_p = N_p V_{Esfera} = (2) \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3 \quad (\text{I.125})$$

A relação entre o lado da célula unitária a e o raio da partícula r é dada através do teorema de Pitágoras, conforme a Figura I.6.10.

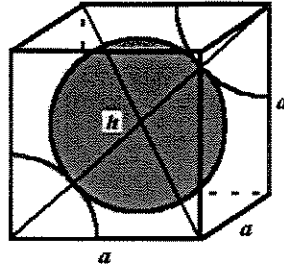


Figura I.6.10 - Forma esquemática do volume da célula unitária

A relação entre a e h é dada por:

$$h = \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} \Rightarrow h = a\sqrt{3} \quad (\text{I.126})$$

mas, a relação entre h e o raio da partícula r , conforme a Figura I.6.10, é $h = 4r$. Logo,

$$r = a\sqrt{3}/4 \quad (\text{I.127})$$

Substituindo-se este resultado na Equação (I.125), encontra-se:

$$V_p = (8/3)\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3 \quad (\text{I.128})$$

O volume da célula unitária é dado por $V_c = a^3$. Logo, o fator de empacotamento, Equação (I.115), pode ser escrito como:

$$F = (8/3)\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3 / a^3 = 0,6803 \quad (\text{I.129})$$

onde o resultado fornecido pela Equação (I.129) indica que apenas 68,03% do volume da célula unitária está ocupado.

A distribuição inicial das partículas na estrutura cúbica de corpo centrado pode ser obtida através da especificação da localização das 2 partículas na célula unitária. As

localizações das outras partículas são obtidas por translação ao longo dos eixos tridimensionais x , y e z . A Figura I.6.11 mostra as especificações iniciais.

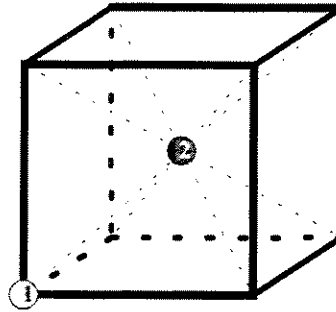


Figura I.6.11 - Esquema para especificação da célula unitária de corpo centrado

As coordenadas iniciais das redes cristalinas cúbica de face centrada, conforme a Figura I.6.11, são:

1 $\Rightarrow R_1 = (0, 0, 0)$	2 $\Rightarrow R_2 = (a/2, a/2, a/2)$

As dimensões da caixa de simulação e o número de células unitárias são obtidas através das Equações (I.116) e (I.117). Visto que a célula unitária cúbica de face centrada armazena duas partículas. Então, o número de células unitárias é igual ao número de partículas dividido por 2. Logo,

$$2N = \frac{L^3}{a^3} \Rightarrow a^3 = \frac{L^3}{2N} \Rightarrow a = \frac{L}{(2N)^{1/3}} \quad (\text{I.130})$$

onde a é a variação ao longo do eixo tridimensional.

Na subrotina FORTRAN, mostrada na Tabela I.6.3, as variáveis a , L e $(2N)^{1/3}$ são denominadas, respectivamente, por Delta, LCS e N_CCC. As mesmas considerações utilizadas no tópico anterior são válidas para o cálculo de N_CCC.

Tabela I.6.3 - Subrotina FORTRAN

```

SUBROUTINE Sub_CCC()
  USE Pos_Partícula
  USE Global
  !-----Variáveis Locais-----
  ! Delta                : Passo fixo para as posições (x, y, z) das partículas na caixa de simulação.
  ! N_CCC                : Número de unidades FCC
  ! CP, CPC              : Contadores
  !-----Variáveis Globais-----
  ! N_Part              : Número de partículas
  ! X_Pos, Y_Pos, Z_Pos  : Vetores de tamanho N_Part nas direções x, y, z;
  ! LCS                 : comprimento da caixa de simulação (Vol = L**3).
  !-----Especificações das variáveis locais-----
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 Delta
  INTEGER CP, CPC, I, IJ, J, K, N_CCC
  !-----Cálculo do número de unidades da estrutura cristalina-----
  N_CCC = INT((DFLOAT(N_Part)/2.0d0)**(1.0d0/3.0d0))
  IF(2.0d0*N_CCC**3.LT.N_Part) N_CCC = N_CCC + 1
  !-----Passo para a translação da localização das partículas-----
  Delta = LCS/DFLOAT(N_CCC)
  !-----Primeira partícula posicionada na origem (0, 0, 0)-----
  X_Pos(1) = 0.0d0 ; Y_Pos(1) = 0.0d0 ; Z_Pos(1) = 0.0d0
  !-----Segunda partícula posicionada na face (A/2, A/2, A/2)-----
  X_Pos(2) = 0.5d0*Delta ; Y_Pos(2) = 0.5d0*Delta ; Z_Pos(2) = 0.5d0*Delta
  !-----Definições iniciais para a translação das partículas restantes-----
  CPC = 0 ; CP = 1 ; I = 1
L_CCC: DO
  DO J = 1, N_CCC
    DO K = 1, N_CCC
      DO IJ = 1, 2
        IF(CP.GT.N_Part) EXIT L_CCC
        X_Pos(IJ+CPC) = X_Pos(IJ) + Delta*(K-1)
        Y_Pos(IJ+CPC) = Y_Pos(IJ) + Delta*(J-1)
        Z_Pos(IJ+CPC) = Z_Pos(IJ) + Delta*(I-1)
        CP = CP + 1
      END DO
      CPC = CPC + 2
    END DO
  END DO
  I = I + 1
  IF(I.GT.N_CCC) EXIT L_CCC
END DO L_CCC
END

```

Para estabelecer o centro da caixa de simulação como origem, tem-se que fazer a translação das partículas com relação a esta posição. O código FORTRAN para esta finalidade é descrito a seguir:

```

DO I = 1, N_Part
  X_Pos(I) = X_Pos(I) - 0.5d0*LCS
  Y_Pos(I) = Y_Pos(I) - 0.5d0*LCS
  Z_Pos(I) = Z_Pos(I) - 0.5d0*LCS
END DO

```

Este pequeno trecho de programa deve ser adicionado após os laços L_CS, L_CFC e L_CCC, respectivamente, das subrotinas descritas nas Tabelas I.6.1, I.6.2 e I.6.3.

I.7 - Condições Periódicas de Contorno

As condições periódicas de contorno são geradas através da replicação no espaço de uma célula unitária central para formar um retículo cristalino infinito. A célula unitária central (caixa de simulação central) possui as seguintes características: a) formato cúbico, b) contém as localizações das N partículas de interesse, c) rodeada em todas as faces por suas imagens periódicas.

A simulação é realizada gerando deslocamentos das partículas na caixa de simulação central. Estes deslocamentos ocasionam movimentações idênticas das imagens periódicas em cada uma das células replicadas. Dessa forma, se uma partícula entra ou sai através de uma das faces da célula central, o movimento é balanceado por uma imagem periódica da partícula saindo ou entrando através da face oposta. Portanto, na simulação, somente é necessário armazenar as posições das partículas na célula central, pois as outras posições são imagens periódicas das mesmas. A Figura I.7.1, mostra um esquema bidimensional das condições periódicas de contorno. Neste sistema, as moléculas podem entrar ou sair através das 4 faces da célula com o balanceamento sendo realizado através das imagens periódicas. No esquema tridimensional as partículas entram ou saem através de seis faces da célula unitária central.

As condições periódicas de contorno são utilizadas na simulação molecular de fluidos por duas razões (ALLEN & TILDESLEY, 1996):

- a) os sistemas estudados são extremamente pequenos, da ordem de 1000 partículas ou menor; então faz-se necessária uma metodologia para extrapolação do sistema microscópico para macroscópico;
- b) minimização dos efeitos de superfície, pois os mesmos são significativos ou dominantes em sistemas microscópicos.

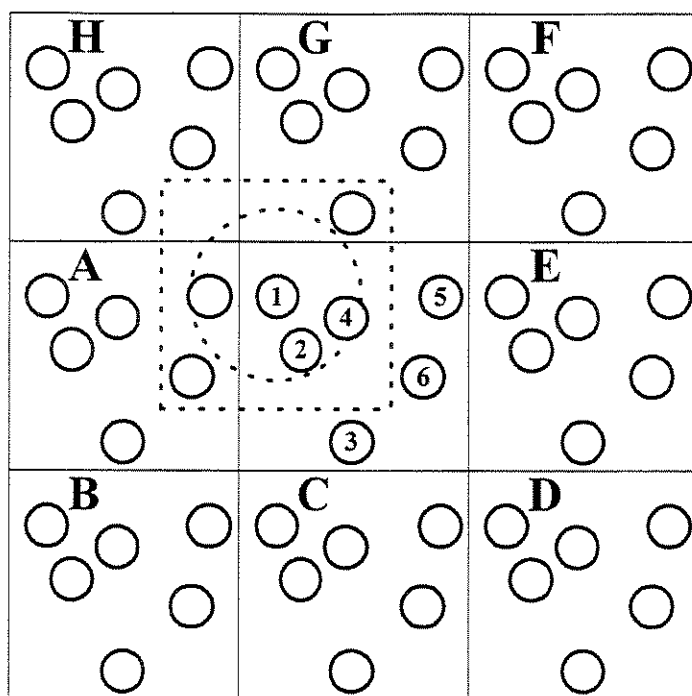


Figura I.7.1 - Convenção de mínima imagem e condições periódicas de contorno

Os cálculos das propriedades do sistema, usando as condições periódicas, tornam-se impraticáveis, sem a definição da técnica conhecida como a convenção de mínima imagem, pois as contribuições para o potencial intermolecular envolvem as interações de uma partícula com todas as outras da caixa de simulação central e com as suas infinitas imagens periódicas, fornecendo infinitos termos para as interações entre as partículas.

Segundo ALLEN & TILDESLEY (1996), a convenção de mínima imagem foi proposta por METROPOLIS *et al.* (1953) sendo aplicável a potenciais intermoleculares de curto alcance. Esta convenção consiste essencialmente de uma partícula central interagindo com todas as outras partículas posicionadas dentro de uma célula unitária de mesma forma e tamanho que a célula unitária básica ou caixa de simulação. Assim, pela convenção de mínima imagem, existem somente $N(N-1)/2$ interações intermoleculares entre as partículas. Mas, quando o número de partículas for grande, por exemplo 1000, as interações entre partículas é da ordem de 5×10^5 , necessitando-se de um tempo computacional considerável. Portanto, torna-se necessária uma nova aproximação para evitar os cálculos das contribuições intermoleculares de longo alcance e, conseqüentemente, reduzindo o tempo computacional do problema em questão. As bases para a nova aproximação é o fato de que as contribuições de maiores pesos são aquelas em que a partícula de interesse

interage com suas vizinhas. Assim, pode-se considerar somente uma região na qual as contribuições sejam significativas. Esta região é obtida fazendo um raio de corte esférico na caixa de simulação. A Figura 1.7.1 mostra a convenção de mínima imagem (quadrado pontilhado), podendo ser observado que a partícula 1 interage com as partículas 2, 4, 5A, 6A e 3G. Com a utilização do raio de corte esférico, representado pelo círculo pontilhado, as contribuições sobre a partícula 1 são aquelas cujos centros das outras partículas se posicionam sobre a região de corte (2, 4 e 5A).

As condições periódicas de contorno podem ser implementadas computacionalmente considerando que:

1. todas as coordenadas das partículas são localizadas na faixa de $(-L/2, L/2)$, onde a caixa de simulação tem comprimento igual a L ;
2. as partículas movimentam-se sobre o sistema periódico infinito e quando uma delas cruza as fronteiras da caixa, a imagem periódica entra no lado oposto da face, por simples adição ou subtração do comprimento L da caixa.

Para exemplificar o procedimento, considere-se a movimentação de uma partícula ao longo do eixo X em uma caixa de simulação de comprimento igual a 10, $L=10$. Suponha que, em um determinado instante, a posição calculada para a partícula é igual 6, $r_x = 6$. Desde que todas as coordenadas estão na faixa de -5 a 5 , então, a partícula saiu da caixa de simulação central por uma face e, conseqüentemente, entrou na face oposta da replicação. Para manter o balanço uma outra partícula deve entrar na caixa de simulação central através da face oposta. Esta movimentação é mostrada esquematicamente na Figura I.7.2. Esta figura mostra dois movimentos das partículas na caixa central, o primeiro para $r_x = 6$, descrito acima sendo identificado por círculos de cor vermelha e o segundo para $r_x = -7$, identificado por círculos de cor azul.

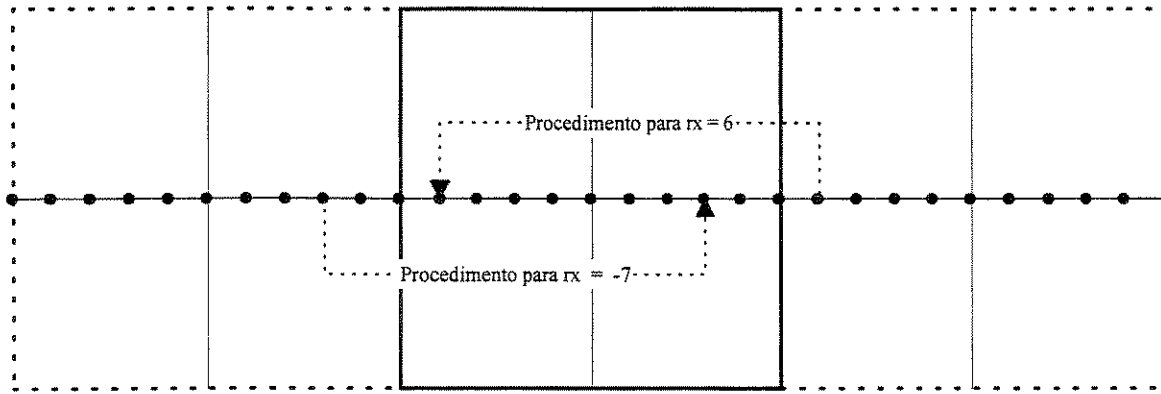


Figura I.7.2 - Esquema para a translação das partículas

Diante do exposto, o algoritmo para a condição de contorno periódica é bastante simples e pode ser realizado como descrito abaixo:

Tabela I.7.1 - Esquema para o cálculo das condições periódicas

SE(K > MLCS) ENTÃO K = K - LCS SENÃO SE (Pos < - MLCS) ENTÃO K = K + LCS FIM SE

onde K pode assumir as posições ao longo dos eixos X, Y e Z. MLCS e LCS são, respectivamente, a metade e o comprimento da caixa de simulação. A Tabela I.7.2 mostra o código computacional em FORTRAN para as condições periódicas de contorno. O módulo global define as variáveis LCS e MLCS. O comprimento da caixa de simulação pode ser calculado no programa principal através da seguinte expressão:

$$LCS = \left(\frac{N}{\rho^*} \right)^{1/3} \quad (I.131)$$

onde ρ^* é a densidade do fluido em unidades reduzidas. N é o número de partículas do ensemble. A metade da caixa de simulação é obtida da expressão: $MCLS = LCS/2$.

Tabela I.7.2 - Subrotina FORTRAN para avaliação das condições periódicas de contorno

```

SUBROUTINE Cond_Per (Pos)
  USE Global
  !-----Especificação Local-----
  REAL*8 Pos
  !-----Teste da condição periódica de contorno-----
  IF(Pos .GT. MLCS) THEN
    Pos = Pos - MLCS
  ELSE IF(Pos .LT. MLCS) THEN
    Pos = Pos + MLCS
  END IF
  RETURN
END

```

O algoritmo para o cálculo do potencial intermolecular usando o raio de corte esférico pode ser implementado através do seguinte fragmento.

Tabela I.7.3 - Algoritmo para o cálculo do potencial usando o raio de corte

```

 $R2 \leftarrow dx^2 + dy^2 + dz^2$ 
SE ( $R2 < RC2$ ) ENTÃO
  • Cálculo do potencial para o par de partícula  $i, j$ 
  • Acumulação do potencial
FIM SE

```

onde dx , dy e dz são as distâncias entre as partículas i e j . $RC2$ é o raio de corte quadrático. $R2$ é a distância quadrática entre as partículas,

$$R2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \quad (\text{I.132})$$

Vários autores (ALLEN & TILDESLEY, 1996; LEACH, 1996; HANSEN & McDONALD, 2000; HAILE, 1992) recomendam que o valor do raio de corte, para fluidos de Lennard-Jones, deve ser $r_c = 2,5\sigma$, onde σ é o diâmetro de colisão.

As propriedades dinâmicas (energia e pressão), usando a convenção de mínima imagem e o raio de corte, são calculadas através das interações de curto alcance. Então, as mesmas devem ser corrigidas por fatores que levam em conta as interações de longo alcance, ou seja, as interações entre partículas cujas distâncias são maiores que o raio de

corte. As expressões para as correções da energia e pressão são obtidas fazendo duas aproximações nas equações de energia e pressão. As aproximações são:

- a função de distribuição radial $g(r)$ igual à unidade nas equações de energia e pressão;
- as integrações são realizadas com os limites inferior e superior sendo, respectivamente, o raio de corte e o infinito.

Portanto, as equações de energia e pressão tornam-se, respectivamente:

$$U_C = 2\pi N \rho \int_{R_C}^{\infty} u(r) r^2 dr \quad (\text{I.133})$$

e

$$P_{Cor} = -\frac{2\pi\rho^2}{3} \int_{R_C}^{\infty} u'(r) r^3 dr \quad (\text{I.134})$$

onde $u'(r) = \frac{du(r)}{dr}$. As correções podem ser obtidas, facilmente, a partir da expressão do potencial intermolecular. Por exemplo, para o potencial empírico de Mie definido por:

$$u(r) = \left(\frac{n}{n-m}\right) \left(\frac{n}{m}\right)^{m/(n-m)} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \quad (\text{I.135})$$

Para a correção de energia, tem-se que:

$$U_{Cor} = 2\pi\varepsilon N \rho C \int_{R_C}^{\infty} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] r^2 dr \quad (\text{I.136})$$

onde $C = \left(\frac{n}{n-m}\right) \left(\frac{n}{m}\right)^{m/(n-m)}$.

A expressão (I.136) pode ser escrita como:

$$U_{Cor} = 2\pi\epsilon N \rho C \left[\int_{R_C}^{\infty} \sigma^n r^{-n+2} dr - \int_{R_C}^{\infty} \sigma^m r^{-m+2} dr \right] \quad (I.137)$$

resolvendo-se,

$$\begin{aligned} U_{Cor} &= 2\pi\epsilon N \rho C \left[\left(\frac{\sigma^n}{-n+3} \right) \left(\frac{1}{r^{n-3}} \right) \Big|_{R_C}^{\infty} - \left(\frac{\sigma^m}{-m+3} \right) \left(\frac{1}{r^{m-3}} \right) \Big|_{R_C}^{\infty} \right] \\ &= 2\pi\epsilon N \rho C \left[\left(\frac{\sigma^n}{-n+3} \right) \left(-\frac{1}{R_C^{n-3}} \right) - \left(\frac{\sigma^m}{-m+3} \right) \left(-\frac{1}{R_C^{m-3}} \right) \right] \\ &= 2\pi\epsilon N \rho C \left[\left(\frac{\sigma^n}{n-3} \right) \left(\frac{1}{R_C^{n-3}} \right) - \left(\frac{\sigma^m}{m-3} \right) \left(\frac{1}{R_C^{m-3}} \right) \right] \end{aligned} \quad (I.138)$$

sabendo-se que $\sigma^k = \sigma^{k-3} \sigma^3$ e $n > m > 3$, então a Equação (I.138), torna-se:

$$U_{Cor} = 2\pi\epsilon N \rho C \sigma^3 \left[\left(\frac{1}{n-3} \right) \left(\frac{\sigma}{R_C} \right)^{n-3} - \left(\frac{1}{m-3} \right) \left(\frac{\sigma}{R_C} \right)^{m-3} \right] \quad (I.139)$$

em unidades reduzidas,

$$u_{cor}^* = 2\pi N \rho^* C \left[\left(\frac{1}{n-3} \right) \left(\frac{1}{r_c^*} \right)^{n-3} - \left(\frac{1}{m-3} \right) \left(\frac{1}{r_c^*} \right)^{m-3} \right] \quad (I.140)$$

onde $u_c^* = U_C / \epsilon$, $\rho^* = \rho \sigma^3$ e $r_c^* = R_C / \sigma$.

Para a correção de pressão é necessário derivar o potencial empírico de Mie com relação ao raio. Para facilitar o processo define-se uma variável auxiliar z , tal que $z = \sigma/r$. Assim, o potencial de Mie pode ser escrito como:

$$u(r) = C \epsilon (z^n - z^m) \quad (I.141)$$

onde $C = \left(\frac{n}{n-m}\right) \left(\frac{n}{m}\right)^{m/(n-m)}$.

Derivando-se a Equação (I.141), encontra-se que:

$$\begin{aligned} \frac{du(r)}{dr} &= C\varepsilon \left(n z^{n-1} - m z^{m-1} \right) \left(\frac{dz}{dr} \right) \\ &= C\varepsilon \left[n \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{n-1} - m \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{m-1} \right] \left(-\frac{\sigma}{r^2} \right) \\ &= -\frac{C\varepsilon}{r} \left[n \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - m \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \end{aligned} \quad (\text{I.142})$$

onde $\frac{dz}{dr} = -\frac{\sigma}{r^2}$.

Substituindo-se a Equação (I.142) na Equação (I.134), obtém-se:

$$\begin{aligned} P_{Cor} &= \frac{2\pi\rho^2 C\varepsilon}{3} \int_{R_C}^{\infty} \left[n \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - m \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] r^2 dr \\ &= \frac{2\pi\rho^2 C\varepsilon}{3} \left(\int_{R_C}^{\infty} n \sigma^n r^{-n+2} dr - \int_{R_C}^{\infty} m \sigma^m r^{-m+2} dr \right) \end{aligned} \quad (\text{I.143})$$

resolvendo-se as integrais,

$$\begin{aligned} P_{Cor} &= \frac{2\pi\rho^2 C\varepsilon}{3} \left[\left(\frac{n\sigma^n}{-n+3} \right) \left(\frac{1}{r^{n-3}} \right) \right]_{R_C}^{\infty} - \left(\frac{m\sigma^m}{-m+3} \right) \left(\frac{1}{r^{m-3}} \right) \right]_{R_C}^{\infty} \\ &= \frac{2\pi\rho^2 C\varepsilon}{3} \left[-\left(\frac{n\sigma^n}{n-3} \right) \left(0 - \frac{1}{R_C^{n-3}} \right) + \left(\frac{m\sigma^m}{m-3} \right) \left(0 - \frac{1}{R_C^{m-3}} \right) \right] \\ &= \frac{2\pi\rho^2 C\varepsilon}{3} \left[\left(\frac{n\sigma^n}{n-3} \right) \left(\frac{\sigma^{n-3}}{R_C^{n-3}} \right) - \left(\frac{m\sigma^m}{m-3} \right) \left(\frac{\sigma^{m-3}}{R_C^{m-3}} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{I.144})$$

ou

$$P_{Cor} = \frac{2\pi\rho^2 C \varepsilon \sigma^3}{3} \left[\left(\frac{n}{n-3} \right) \left(\frac{\sigma}{R_C} \right)^{n-3} - \left(\frac{m}{m-3} \right) \left(\frac{\sigma}{R_C} \right)^{m-3} \right] \quad (I.145)$$

onde $\sigma^k = \sigma^{k-3} \sigma^3$ e $n > m > 3$. A Equação (I.145) pode ser escrita em unidades reduzidas da seguinte forma:

$$P_{Cor}^* = \frac{2\pi\rho^{*2} C}{3} \left[\left(\frac{n}{n-3} \right) \left(\frac{1}{R_C^*} \right)^{n-3} - \left(\frac{m}{m-3} \right) \left(\frac{1}{R_C^*} \right)^{m-3} \right] \quad (I.146)$$

onde $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3$ e $R_C^* = R/\sigma$.

Para fluidos de Lennard-Jones $n = 12$ e $m = 6$. Então, as Equações (I.140) e (I.146) fornecem:

$$u_{cor}^* = 2\pi N \rho^* C \left[\left(\frac{1}{9} \right) \left(\frac{1}{r_c^*} \right)^9 - \left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{1}{r_c^*} \right)^3 \right] \quad (I.147)$$

e

$$P_{Cor}^* = \frac{2\pi\rho^{*2} C}{3} \left[\left(\frac{12}{9} \right) \left(\frac{1}{R_C^*} \right)^9 - \left(\frac{6}{3} \right) \left(\frac{1}{R_C^*} \right)^3 \right] \quad (I.148)$$

A constante C é dada por:

$$C = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)} = \left(\frac{12}{6} \right) \left(\frac{12}{6} \right)^{6/(12-6)} = 4 \quad (I.149)$$

logo,

$$u_{cor}^* = \left(\frac{8\pi N \rho^*}{3} \right) \left[\left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{1}{r_c^*} \right)^9 - \left(\frac{1}{r_c^*} \right)^3 \right] \quad (I.150)$$

e

$$P_{Cor}^* = \left(\frac{16\pi\rho^{*2}}{3} \right) \left[\left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{1}{R_c^*} \right)^9 - \left(\frac{1}{R_c^*} \right)^3 \right] \quad (I.151)$$

A subrotina FORTRAN para o cálculo das correções de energia e pressão devido às interações de longo alcance é mostrada na Tabela I.7.4.

Tabela I.7.4 - Subrotina para a correção de longo alcance da energia e da pressão para fluidos de Lennard-Jones

```

SUBROUTINE Prop_Cor(U, W)
  USE Prop_Termo
  USE Global_Potencial
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: C, M3, N3, PI2, U, W
  !-----Cálculo das constantes-----
  PI2 = 8.0d0*DATAN(1.0d0)
  N3 = N_Mie - 3.0d0
  M3 = M_Mie - 3.0d0
  !-----Cálculo da correção de energia-----
  C = PI2*DFLOAT(N_Part)*Rho_Ast*F_Mie
  U = C*((1.0d0/N3)*I_RC_Ast**N3 - (1.0d0/M3)*I_RC_Ast**M3)
  !-----Cálculo da correção da pressão-----
  C = (PI2*Rho_Ast**2*F_Mie)/3.0d0
  W = C*(N_Mie/N3*I_RC_Ast**N3 - M_Mie/M3*I_RC_Ast**M3)
RETURN
END

```

As variáveis e constantes definidas nos módulos são:

- Rho_Ast - Densidade do fluido em unidades reduzidas, definida no módulo Prop_Termo;
- N_Part - Número de partículas, definida no módulo Prop_Termo;
- N_Mie e M_Mie são os parâmetros do potencial empírico de Mie, definidos no módulo Global_Potencial;
- F_Mie é igual a constante C usada nas Equações (I.140) e (I.146), definido no módulo Global_Potencial;
- I_RC_Ast é o inverso do raio de corte, definido no módulo Global_Potencial.

I.8 - A Transformação Integral

O teorema da transformação integral afirma que se uma variável aleatória Y é definida por $Y = F(X)$, onde X é uma variável aleatória com função densidade de probabilidade $f(x)$ e função de distribuição $F(X)$. Então, Y é uniformemente distribuída sobre $[0, 1]$. A demonstração do teorema é fornecida por MEYER (1995).

Os geradores números pseudo-aleatórios geram valores que possuem uma distribuição uniforme, ou seja, são uniformemente distribuídos sobre o intervalo $[0, 1]$. Frequentemente, deseja-se efetuar experimentos com uma distribuição diferente da uniforme. Para este fim, utiliza-se os números gerados uniformemente sobre $[0, 1]$ para efetuar a transformação em outras distribuições pré-estabelecidas.

Para um maior entendimento, suponha que deseja-se números pseudo-aleatórios, a partir de uma distribuição exponencial com função de distribuição cumulativa dada por:

$$F(x) = 1 - e^{-\alpha x} \quad (\text{I.152})$$

onde $x \geq 0$ e $\alpha > 0$. Para encontrar a inversa F^{-1} , aplica-se logaritmo na Equação (I.152),

$$\alpha x = -\ln[1 - F(x)] \quad (\text{I.153})$$

mas, $F(x) = y$, onde y é o número aleatório gerado uniformemente sobre o intervalo 0 a 1. Então,

$$x = -\frac{1}{\alpha} \ln(1 - y) = F^{-1}(y) \quad (\text{I.154})$$

Portanto, o roteiro de cálculo pode ser resumido da seguinte forma:

1. Gerar os números pseudo-aleatórios Y uniformemente distribuídos sobre o intervalo 0 e 1;
2. Calcular $X = F^{-1}(Y)$.

APÊNDICE II - Funções Desvios da Idealidade

II.1 - Introdução

REID *et al.* (1986) define uma função desvio da idealidade como a diferença entre o valor de uma propriedade termodinâmica no estado real a T e P do sistema e o seu valor no estado de gás ideal a T do sistema e pressão de referência P° . Matematicamente,

$$\Delta L = L - L^\circ \quad (\text{II.1})$$

onde L e L° são, respectivamente, os valores de alguma propriedade termodinâmica no estado real e ideal. O volume molar no estado de gás ideal na temperatura T e pressão de referência P° é dado por:

$$V^\circ = \frac{RT}{P^\circ} \quad (\text{II.2})$$

A definição fornecida pela Equação (II.1) é o ponto de partida para a obtenção das expressões para avaliação das funções desvios da idealidade a partir de propriedades PVT.

II.2 - Modelagem Matemática das Funções Desvios

A formulação matemática apresentadas neste trabalho para as funções desvios foi baseada no desenvolvimento fornecido por REID *et al.* (1986). Parte-se, inicialmente, da dedução de uma expressão para a energia livre de Helmholtz e, em seguida, relaciona-se a mesma com todas as outras propriedades termodinâmicas.

II.2.1 - Desvio de idealidade da energia livre de Helmholtz.

Por definição, a energia livre de Helmholtz para um sistema de composição constante é dada por:

$$dA = -PdV - SdT \quad (\text{II.3})$$

mantendo-se a temperatura constante, obtém-se:

$$dA = -PdV \quad (\text{II.4})$$

Integrando-se a equação (II.4) desde um volume de referência V^0 no estado ideal até um volume V do sistema no estado real, encontra-se que:

$$A - A^0 = - \int_{V^0}^V PdV \quad (\text{II.5})$$

A integral da Equação (II.5) não pode ser avaliada diretamente, pois um limite de integração refere-se a um estado real no qual o volume é calculado através da temperatura T e pressão P e o outro limite refere-se a um estado ideal, cujo o volume é obtido da temperatura T e pressão de referência P^0 . Esta dificuldade pode ser suprida utilizando-se a seguinte propriedade da integral:

$$\int_a^b g(x)dx = \int_a^c g(x)dx + \int_c^b g(x)dx \quad (\text{II.6})$$

comparando-se a expressão acima com a Equação (II.5) e fazendo-se $c = \infty$, obtém-se:

$$A - A^0 = - \int_{\infty}^V PdV - \int_{V^0}^{\infty} PdV \quad (\text{II.7})$$

onde a primeira integral requer propriedades reais $P = f(V)$, ou seja, necessita-se de uma equação de estado para fluidos reais. A segunda integral é escrita para um gás ideal

$P = RT/V$, podendo-se ser integrada diretamente. Para evitar dificuldade introduzida pelo limite infinito, adiciona-se e subtrai-se o termo $\int_{\infty}^V \frac{RT}{V} dV$, no lado direito da equação (II.7). Assim,

$$\begin{aligned} A - A^{\circ} &= - \int_{\infty}^V P dV - \int_{V^{\circ}}^{\infty} \frac{RT}{V} dV + \int_{\infty}^V \frac{RT}{V} dV - \int_{\infty}^V \frac{RT}{V} dV \\ &= - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - \int_{V^{\circ}}^{\infty} \left(\frac{RT}{V} \right) dV \\ &= - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{V}{V^{\circ}} \right) \end{aligned} \quad (II.8)$$

Portanto, para avaliar o desvio de idealidade da energia livre de Helmholtz necessita-se apenas de uma relação entre a pressão e o volume. Esta relação é fornecida através de uma Equação de estado.

II.2.2 - Desvios de Entropia

A formulação matemática para o desvio de idealidade da entropia é obtida através da derivação da Equação (II.3) com relação a temperatura, mantendo-se o volume constante. Assim,

$$\begin{cases} S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V & \text{Para o estado real } (T, P) \\ S^{\circ} = - \left(\frac{\partial A^{\circ}}{\partial T} \right)_V & \text{Para o estado ideal } (T, P^{\circ}) \end{cases} \quad (II.9)$$

combinando-se as expressões (II.9), encontra-se que:

$$S - S^{\circ} = - \left[\frac{\partial (A - A^{\circ})}{\partial T} \right]_V \quad (II.10)$$

A partir dos desvios de idealidade da energia livre de Helmholtz e da entropia, todos os outros desvios podem ser obtidos. Com esta finalidade, o teorema de Euler das funções homogêneas pode ser aplicado para a integração das equações diferenciais que relacionam as propriedades de uma substância pura (ver relatório interno da UNICAMP, denominado de “*Teorema de Euler*”, COSTA & WOLF MACIEL, 2002). Os resultados da integração são mostrados na Tabela II.2.1.

Tabela II.2.1 - Propriedades termodinâmicas usando o teorema de Euler

Propriedade	Estado Real (T, P)	Estado Ideal (T, P°)
Energia Interna	$U = TS - PV + \mu$	$U^\circ = TS^\circ - P^\circ V^\circ + \mu^\circ$
Entalpia	$H = U + PV$	$H^\circ = U^\circ + P^\circ V^\circ$
Energia livre de Helmholtz	$A = U - TS$	$A^\circ = U^\circ - TS^\circ$
Energia livre de Gibbs	$G = \mu$	$G^\circ = \mu^\circ$

II.2.3 - Desvio da idealidade da energia livre de Gibbs

Conforme a Tabela II.2.1, a energia livre de Gibbs para uma substância pura é dada por:

$$\begin{aligned}
 G &= \mu \\
 &= U - TS + PV \\
 &= A + PV
 \end{aligned}
 \tag{II.11}$$

Para o estado ideal, a Equação (II.11), torna-se:

$$G^\circ = A^\circ + P^\circ V^\circ \tag{II.12}$$

combinando-se as Equações (II.11) e (II.12), obtém-se:

$$G - G^\circ = (A - A^\circ) + (PV - P^\circ V^\circ) \tag{II.13}$$

sabendo-se que $PV = ZRT$ e $P^\circ V^\circ = RT$, então:

$$G - G^\circ = (A - A^\circ) + RT(Z - 1) \quad (\text{II.14})$$

II.2.4 - Desvio da idealidade da Energia Interna

A energia interna de uma substância pura é obtida através do rearranjo da Equação (II.11). Assim:

$$U = G + TS - PV \quad (\text{II.15})$$

Para o estado de gás ideal a Equação (II.15), torna-se:

$$U^\circ = G^\circ + TS^\circ - P^\circ V^\circ \quad (\text{II.16})$$

combinando-se as Equações (II.15) e (II.16), encontra-se que:

$$\begin{aligned} U - U^\circ &= (G - G^\circ) + T(S - S^\circ) - (PV - P^\circ V^\circ) \\ &= (A - A^\circ) + T(S - S^\circ) \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

onde a Equação (II.14) foi escrita como $(A - A^\circ) = (G - G^\circ) - RT(Z - 1)$.

II.2.5 - Desvio da idealidade da Entalpia

Conforme a Tabela II.2.1, a entalpia para uma substância pura é dada por:

$$H = U + PV \quad (\text{II.18})$$

Para o estado de gás ideal a Equação (II.18) pode ser escrita como:

$$H^\circ = U^\circ + P^\circ V^\circ \quad (\text{II.19})$$

combinando-se as Equações (II.18) e (II.19), encontra-se que:

$$\begin{aligned} H - H^{\circ} &= (U - U^{\circ}) + (PV - P^{\circ}V^{\circ}) \\ &= (A - A^{\circ}) + T(S - S^{\circ}) + RT(Z - 1) \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

II.2.6 - Coeficiente de Fugacidade

A definição completa da fugacidade de uma substância pura é dada por duas expressões,

$$\begin{cases} dG = RT d \ln f & T = cte \\ \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1 \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Para a obtenção de uma expressão que relacione a fugacidade com a função desvio de idealidade de Helmholtz, parte-se das definições fornecidas pela expressão (II.21). Assim, a integração para uma variação hipotética de um estado de gás ideal ao estado de gás real, mantendo-se a temperatura e a pressão constantes é dada por:

$$\int_{G^{\text{ld}}}^G dG = RT \int_{\ln P}^{\ln f} d \ln f \quad (\text{II.22})$$

efetuando-se a integração, encontra-se que:

$$G - G^{\text{ld}} = RT \ln \left(\frac{f}{P} \right) \quad (\text{II.23})$$

adicionando-se e subtraindo G° na Equação (II.23), obtém-se:

$$(G - G^{\circ}) + (G^{\circ} - G^{\text{ld}}) = RT \ln \left(\frac{f}{P} \right) \quad (\text{II.24})$$

Portanto, para a formulação matemática completa, necessita-se somente de uma expressão para $(G - G^{\text{Id}})(G^{\circ} - G^{\text{Id}})$ no estado de gás ideal. Esta expressão é obtida através da integração da energia livre de Gibbs, mantendo-se a temperatura constante, para uma variação hipotética entre dois estados ideais de pressões do sistema e de referência P e P° . Logo,

$$\begin{aligned}\int_{G^{\text{Id}}}^{G^{\circ}} dG &= \int_P^{P^{\circ}} V dP \\ &= \int_P^{P^{\circ}} RT \frac{dP}{P}\end{aligned}\tag{II.25}$$

A integração da Equação (II.25) fornece:

$$\begin{aligned}G^{\circ} - G^{\text{Id}} &= RT \ln\left(\frac{P^{\circ}}{P}\right) \\ &= RT \ln\left(\frac{V^{\text{Id}}}{V^{\circ}}\right)\end{aligned}\tag{II.26}$$

onde a relação entre P e P° no estado de gás ideal é dada por $PV^{\text{Id}} = P^{\circ}V^{\circ}$. Substituindo a Equação (II.26) na Equação (II.24), encontra-se que:

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{f}{P}\right) &= \frac{(G - G^{\circ})}{RT} + \ln\left(\frac{V^{\text{Id}}}{V^{\circ}}\right) \\ &= \frac{(A - A^{\circ})}{RT} + (Z - 1) + \ln\left(\frac{V^{\text{Id}}}{V^{\circ}}\right)\end{aligned}\tag{II.27}$$

deve ser observado que o volume molar do gás ideal V^{Id} é determinado através da pressão P e da temperatura T do sistema. Então, o mesmo pode ser relacionado com o volume molar real do sistema por meio das seguintes expressões: $V = ZRT/P$ e $V^{\text{Id}} = RT/P$. Assim:

$$V^{\text{Id}} = \frac{V}{Z}\tag{II.28}$$

substituindo-se a Equação (II.28) na Equação (II.27), encontra-se que:

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{f}{P}\right) &= \frac{(A - A^\circ)}{RT} + (Z - 1) + \ln\left(\frac{V}{ZV^\circ}\right) \\ &= \frac{(A - A^\circ)}{RT} + (Z - 1) + \ln\left(\frac{V}{V^\circ}\right) - \ln Z\end{aligned}\quad (\text{II.29})$$

que é a expressão fornecida por REID *et al.* (1986). A Tabela II.2.2 mostra o resumo das funções utilizadas para a obtenção dos desvios da idealidade.

Tabela II.2.2 – Resumos das expressões para a obtenção dos desvios da idealidade

Propriedade termodinâmica	Função Desvio da Idealidade
Energia Livre de Helmholtz	$A - A^\circ = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln\left(\frac{V}{V^\circ}\right)$
Entropia	$S - S^\circ = \left[\frac{\partial (A - A^\circ)}{\partial T} \right]_V$
Energia Livre de Gibbs	$G - G^\circ = (A - A^\circ) + RT(Z - 1)$
Energia Interna	$U - U^\circ = (A - A^\circ) + T(S - S^\circ)$
Entalpia	$H - H^\circ = (A - A^\circ) + T(S - S^\circ) + RT(Z - 1)$
Fugacidade	$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \frac{(A - A^\circ)}{RT} + (Z - 1) + \ln\left(\frac{V}{V^\circ}\right) - \ln Z$

II.3 - Cálculo das Propriedades das Substâncias Puras

As expressões desenvolvidas no tópico anterior necessita da relação entre as propriedades (pressão, temperatura e volume) para a determinação das propriedades termodinâmicas de uma substância pura. Esta relação é dada por $f(P, V, T) = 0$, o que leva a definição de equação de estado.

Neste trabalho, duas equação de estados são utilizadas na avaliação das propriedades termodinâmicas: a) Peng-Robinson para o equilíbrio líquido-vapor; b) virial para o vapor superaquecido.

II.3.1 - Equação de estado generalizada

REID *et al.* (1986) apresentam as equações de van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson em uma forma generalizada através da seguinte expressão:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (\text{II.30})$$

onde a , b , u e w são definidos para cada equação na Tabela II.3.1. A forma equivalente em termos do fator de compressibilidade Z é dada por:

$$Z^3 - (1+B-uB)Z^2 + (A+wB^2-uB-uB^2)Z - AB-wB^2-wB = 0 \quad (\text{II.31})$$

onde $A = \frac{aP}{R^2T^2}$ e $B = \frac{bP}{RT}$.

Tabela II.3.1 – Constantes para a forma generalizada por REID *et al.* (1986)

Equação	u	w	b	a
van der Waals	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_cT^{0,5}}$
Soave-Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0,42748R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + fw(1-T_r^{0,5}) \right]^2$ $fw = 0,48 + 1,574w - 0,176w^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0,07780RT_c}{P_c}$	$\frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + fw(1-T_r^{0,5}) \right]^2$ $fw = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2$

Fonte: REID *et al.* (1986). w - é o fator acêntrico, R - é a constante dos gases, P_c - é a pressão crítica e T_c é a temperatura crítica.

O ponto de partida para a obtenção das expressões para a avaliação das funções desvios da idealidade de uma substância pura é a combinação das Equações (II.8) e (II.30). Assim:

$$A - A^\circ = - \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \quad (\text{II.32})$$

A Equação (II.32) é uma integral imprópria podendo ser escrita como:

$$\Delta A = - \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\left(\int_C^V \frac{RT}{V-b} dV \right) - \left(\int_C^V \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} dV \right) - \left(\int_C^V \frac{RT}{V} dV \right) \right] - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \quad (\text{II.33})$$

Para facilitar o processo de integração, define-se constantes auxiliares T_1 , T_2 e T_3 , tais que:

$$\begin{cases} T_1 = - \lim_{C \rightarrow \infty} \left(\int_C^V \frac{RT}{V-b} dV \right) \\ T_2 = \lim_{C \rightarrow \infty} \left(\int_C^V \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} dV \right) \\ T_3 = \lim_{C \rightarrow \infty} \left(\int_C^V \frac{RT}{V} dV \right) \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Assim, a Equação (II.33), torna-se:

$$A - A^\circ = T_1 + T_2 + T_3 - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \quad (\text{II.35})$$

Integrando-se T_3 , obtém-se:

$$\begin{aligned} T_3 &= RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left(\ln V \Big|_C^V \right) \\ &= RT \left[\ln V - \lim_{C \rightarrow \infty} (\ln C) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

deve ser observado que o limite da Equação (II.36) não existe, ou seja, a integral T_3 é divergente. Porém, o termo $\lim_{C \rightarrow \infty} (\ln C)$ será eliminado através da soma com a integral T_1 .

A integral T_1 é dada por:

$$\begin{aligned} T_1 &= -RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln(V-b) \right]_C^V \\ &= RT \left\{ -\ln(V-b) + \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln(C-b) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

Analogamente, o limite da Equação (II.37) não existe, ou seja, a integral é divergente. Entretanto, o termo $\lim_{C \rightarrow \infty} [\ln(C-b)]$ será eliminado através da combinação de T_1 com T_3 .

O integrando de T_2 é uma função racional com o denominador sendo um produto de fatores lineares distintos. Logo, a integral pode ser resolvida usando a técnica de integração por frações parciais. O denominador pode ser fatorado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} &= \frac{a}{(V - R_1)(V - R_2)} \\ &= \frac{A}{V - R_1} + \frac{B}{V - R_2} \end{aligned} \quad (\text{II.38})$$

onde R_1 e R_2 são as raízes da equação do segundo grau. Estas raízes são dadas por:

$$\begin{cases} R_1 = \frac{-ub + b\sqrt{u^2 - 4w}}{2} \\ R_2 = \frac{-ub - b\sqrt{u^2 - 4w}}{2} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Portanto, a integral T_2 é dada por:

$$\begin{aligned}
T_2 &= \lim_{C \rightarrow \infty} \left(\int_C^V \frac{A}{V - R_1} dV + \int_C^V \frac{B}{V - R_2} dV \right) \\
&= \lim_{C \rightarrow \infty} \left[A \ln(V - R_1) \Big|_C^V + B \ln(V - R_2) \Big|_C^V \right] \\
&= A \ln(V - R_1) + B \ln(V - R_2) - \lim_{C \rightarrow \infty} \left[A \ln(C - R_1) + B \ln(C - R_2) \right]
\end{aligned} \tag{II.40}$$

Para a determinação dos valores de A e B , deve ser observado que a Equação (II.38) é uma identidade, sendo válida para todo V exceto quando o mesmo for igual a R_1 e/ou R_2 . Logo, a expansão da Equação (II.38) fornece:

$$\begin{aligned}
a &= A(V - R_2) + B(V - R_1) \\
&= (A + B)V + (-AR_2 - BR_1)
\end{aligned} \tag{II.41}$$

fazendo-se a comparação termo a termo, encontra-se que:

$$\begin{cases} 0 = A + B \\ a = -AR_2 - BR_1 \end{cases} \tag{II.42}$$

Assim,

$$\begin{cases} B = -A \\ A = \frac{a}{R_1 - R_2} \end{cases} \tag{II.43}$$

substituindo-se a relação entre A e B na Equação (II.40) e, em seguida, rearranjando, encontra-se que:

$$T_2 = A \ln \left(\frac{V - R_1}{V - R_2} \right) + A \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\frac{C - R_1}{C - R_2} \right) \right] \tag{II.44}$$

Definindo-se uma constante auxiliar T_4 , tal que:

$$\begin{aligned}
T_4 &= \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\frac{C - R_1}{C - R_2} \right) \right] \\
&= \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\frac{1 - \frac{R_1}{C}}{1 - \frac{R_2}{C}} \right) \right] \\
&= \ln(1) \\
&= 0
\end{aligned} \tag{II.45}$$

logo, a equação (II.44), torna-se:

$$\begin{aligned}
T_2 &= A \ln \left(\frac{V - R_1}{V - R_2} \right) \\
&= \left(\frac{a}{R_1 - R_2} \right) \ln \left(\frac{V - R_1}{V - R_2} \right)
\end{aligned} \tag{II.46}$$

Definindo uma constante auxiliar T_5 como a soma de T_1 e T_3 ,

$$\begin{aligned}
T_5 &= RT \left\{ -\ln(V - b) + \lim_{C \rightarrow \infty} [\ln(C - b)] \right\} + RT \left[\ln V - \lim_{C \rightarrow \infty} (\ln C) \right] \\
&= RT \ln \left(\frac{V}{V - b} \right) + RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\frac{C - b}{C} \right) \right]
\end{aligned} \tag{II.47}$$

Denominando T_6 , como o limite da Equação (II.47) e, em seguida, calculando o seu valor, encontra-se que:

$$\begin{aligned}
T_6 &= \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\frac{C - b}{C} \right) \right] \\
&= \lim_{C \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{b}{C} \right] \\
&= \ln(1) \\
&= 0
\end{aligned} \tag{II.48}$$

logo, a Equação (II.47), torna-se:

$$\begin{aligned}
T_5 &= T_1 + T_3 \\
&= RT \ln \left(\frac{V}{V-b} \right)
\end{aligned} \tag{II.49}$$

substituindo T_2 e T_5 na Equação (II.35), encontra-se que:

$$A - A^\circ = \left(\frac{a}{R_1 - R_2} \right) \ln \left(\frac{V - R_1}{V - R_2} \right) + RT \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \tag{II.50}$$

fazendo-se T_7 igual a diferença entre R_1 e R_2 , obtém-se

$$\begin{aligned}
T_7 &= \left(\frac{-ub + b\sqrt{u^2 - 4w}}{2} \right) - \left(\frac{-ub - b\sqrt{u^2 - 4w}}{2} \right) \\
&= b\sqrt{u^2 - 4w}
\end{aligned} \tag{II.51}$$

definindo-se T_8 , tal que:

$$\begin{aligned}
T_8 &= \left(\frac{V - R_1}{V - R_2} \right) \\
&= \left(\frac{V + \frac{ub - b\sqrt{u^2 - 4w}}{2}}{V + \frac{ub + b\sqrt{u^2 - 4w}}{2}} \right) \\
&= \left(\frac{2V + ub - b\sqrt{u^2 - 4w}}{2V + ub + b\sqrt{u^2 - 4w}} \right)
\end{aligned} \tag{II.52}$$

substituindo-se T_7 e T_8 na Equação (II.50), obtém-se a expressão final para o desvio da idealidade da energia livre de Helmholtz como função do volume molar da substância pura.

$$A - A^\circ = \left(\frac{a}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \right) \ln \left(\frac{2V + ub - b\sqrt{u^2 - 4w}}{2V + ub + b\sqrt{u^2 - 4w}} \right) + RT \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \tag{II.53}$$

Para a obtenção da expressão do desvio da energia livre de Helmholtz como função do fator de compressibilidade, faz-se a substituição do volume molar por ZRT/P nos termos da Equação (II.53) como mostrado a seguir.

O primeiro termo do lado direito da Equação (II.53) pode ser transformado da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 T_9 &= \left(\frac{\frac{2ZRT}{P} + ub - b\sqrt{u^2 - 4w}}{\frac{2ZRT}{P} + ub + b\sqrt{u^2 - 4w}} \right) \\
 &= \left(\frac{2Z + uB - B\sqrt{u^2 - 4w}}{2Z + uB + B\sqrt{u^2 - 4w}} \right) \\
 &= \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right]
 \end{aligned} \tag{II.54}$$

onde $B = \frac{bP}{RT}$.

O segundo termo do lado direito da Equação (II.53) pode ser escrito em termos do fator de compressibilidade da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 T_{10} &= RT \ln \left(\frac{ZRT/P}{ZRT/P - b} \right) \\
 &= RT \ln \left(\frac{Z}{Z - bP/RT} \right) \\
 &= RT \ln \left(\frac{Z}{Z - B} \right)
 \end{aligned} \tag{II.55}$$

O terceiro termo depende do estado de referência que, no presente trabalho, é definido como a pressão do sistema, ou seja, $P^0 = P$. Assim, a Equação (II.2), torna-se:

$$V^0 = \frac{RT}{P} \tag{II.56}$$

logo,

$$\ln\left(\frac{V}{V^o}\right) = \ln\left(\frac{ZRT/P}{RT/P}\right) = \ln Z \quad (\text{II.57})$$

Substituindo os resultados fornecidos através das Equações (II.54), (II.55) e (II.57) na Equação (II.53), obtém-se:

$$\begin{aligned} A - A^o &= \left(\frac{a}{b\sqrt{u^2 - 4w}}\right) \ln \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] + RT \ln \left(\frac{Z}{Z - B} \right) - RT \ln z \\ &= \left(\frac{a}{b\sqrt{u^2 - 4w}}\right) \ln \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] - RT \ln(Z - B) \end{aligned} \quad (\text{II.58})$$

Para o estado de referência $P^o = P$, o coeficiente de fugacidade de fugacidade torna-se:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{f}{P}\right) &= \frac{(A - A^o)}{RT} + (Z - 1) + \ln\left(\frac{V}{V^o}\right) - \ln Z \\ &= \frac{(A - A^o)}{RT} + (Z - 1) \end{aligned} \quad (\text{II.59})$$

A relação entre os desvios de entropia e energia livre de Helmholtz é dada pela Equação (II.10). Logo, necessita-se efetuar a derivação da Equação (II.58) com relação a temperatura, mantendo o volume molar constante. Inicialmente, identifica-se os parâmetros que depende da temperatura. Assim:

- parâmetro a : depende da temperatura;
- parâmetros b , u e w : independe da temperatura.

A derivada parcial é efetuada mantendo os volumes constantes (V e V^o). Então, a Equação (II.53) é conveniente para esta finalidade. Assim:

$$\left[\frac{\partial(A - A^\circ)}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \right] \ln \left(\frac{2V + ub - b\sqrt{u^2 - 4w}}{2V + ub + b\sqrt{u^2 - 4w}} \right) + R \ln \left(\frac{V}{V - b} \right) - R \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \quad (\text{II.60})$$

substituindo a Equação (II.60) na Equação (II.10), encontra-se que:

$$\begin{aligned} S - S^\circ &= - \left[\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \right] \ln \left(\frac{2V + ub - b\sqrt{u^2 - 4w}}{2V + ub + b\sqrt{u^2 - 4w}} \right) - R \ln \left(\frac{V}{V - b} \right) + R \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= - \left[\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \right] \ln \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] + R \ln(Z - B) \end{aligned} \quad (\text{II.61})$$

onde as derivadas parciais do parâmetro a com relação a temperatura são definidas para cada equação de estado. Estes resultados podem ser obtidos fazendo as derivações desse parâmetro para cada equação de estado descrita na Tabela II.3.1.

- van der Waals: $\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V = 0$
- Redlich-Kwong: $\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V = -\frac{a}{2T}$;
- Soave-Redlich-Kwong: $\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V = -\frac{af_w}{X(T_c T)^{1/2}}$;
- Peng-Robinson: $\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V = -\frac{af_w}{X(T_c T)^{1/2}}$.

onde $X = 1 + f_w(1 - Tr^{1/2}) = 1 + f_w \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right]$.

Para a avaliação das propriedades termodinâmicas de uma substância pura entre estado de temperatura T e pressão P e o estado de gás ideal a 25 °C e pressão de 1 bar é

conveniente trabalhar com o desvio de entalpia em vez do desvio da idealidade da energia livre de Helmholtz. Neste caso, a expressão para o desvio de entalpia é obtida substituindo as Equações (II.58) e (II.61) na Equação (II.20) . Assim:

$$\begin{aligned}
 H - H^\circ = & \left(\frac{a}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \right) \ln \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] - RT \ln(Z - B) \\
 & - T \left[\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \right] \ln \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] + RT \ln(Z - B) \quad (\text{II.62}) \\
 & + RT \ln(Z - 1)
 \end{aligned}$$

simplificando,

$$H - H^\circ = \left(\frac{a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \right) \ln \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] + RT \ln(Z - 1) \quad (\text{II.63})$$

As Equações (II.61) e (II.63), avaliam as funções desvios com relação a um estado de referência de temperatura T e pressão P e não as propriedades termodinâmicas relativas ao estado de gás ideal na temperatura de 25 °C e na pressão de 1 bar. Logo, para as avaliações no estado de referência proposto, utilizam-se as seguintes relações:

$$\begin{aligned}
 \Delta H = H(T, P) - H^\circ(25^\circ\text{C}, 1,0 \text{ bar}) + H^\circ(T, P) - H^\circ(T, P) \\
 = \underbrace{[H(T, P) - H^\circ(T, P)]}_{\text{desvio de entalpia}} + \underbrace{[H^\circ(T, P) - H^\circ(25^\circ\text{C}, 1,0 \text{ bar})]}_{\text{variação de entalpia do gas ideal}} \quad (\text{II.64})
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 \Delta S = S(T, P) - S^\circ(25^\circ\text{C}, 1,0 \text{ bar}) + S^\circ(T, P) - S^\circ(T, P) \\
 = \underbrace{[S(T, P) - S^\circ(T, P)]}_{\text{desvio de entropia}} + \underbrace{[S^\circ(T, P) - S^\circ(25^\circ\text{C}, 1,0 \text{ bar})]}_{\text{variação de entropia do gas ideal}} \quad (\text{II.65})
 \end{aligned}$$

onde $\Delta H = H(T, P) - H^\circ(25^\circ\text{C}, 1,0\text{ bar})$ e $\Delta S = S(T, P) - S^\circ(25^\circ\text{C}, 1,0\text{ bar})$.

As Equações (II.64) e (II.65) mostram que as propriedades termodinâmicas de um fluido real são constituídas de duas contribuições: a) a primeira contribuição quantifica o afastamento da idealidade, sendo avaliada para a entropia através da Equação (II.61), para a entalpia pela Equação (II.63) e para as outras propriedades através da combinação das Equações (II.61) e (II.63); b) a segunda contribuição avalia o valor, para cada propriedade, no estado ideal, as expressões necessárias para estes cálculos são obtidas nos parágrafos seguintes.

As propriedades H e S são funções da temperatura e da pressão para uma fase homogênea de composição constante. Assim:

$$\begin{cases} H = H(T, P) \\ S = S(T, P) \end{cases} \quad (\text{II.66})$$

As diferenciais totais são dadas por:

$$\begin{cases} dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \\ dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \end{cases} \quad (\text{II.67})$$

As relações (II.67) podem ser aplicadas para o estado de gás ideal. Assim:

$$\begin{cases} dH^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial P} \right)_T dP \\ dS^\circ = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial P} \right)_T dP \end{cases} \quad (\text{II.68})$$

As derivadas parciais da Equação (II.68) podem ser obtidas através da definição da entalpia para fluidos homogêneos de composição constante,

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{II.69})$$

logo,

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \end{cases} \quad (\text{II.70})$$

A derivada parcial da entropia com relação a pressão, mantendo a temperatura constante é fornecida através da equação de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (\text{II.71})$$

A relação entre o volume molar e a temperatura no estado ideal é $PV = RT$. Assim, a derivada parcial definida pela equação (II.71) é dada por

$$\left(\frac{\partial S^\circ}{\partial P}\right)_T = - \frac{R}{P} \quad (\text{II.72})$$

Para um gás ideal, as derivadas parciais da Equação (II.70) podem ser escritas como:

- com relação a temperatura:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \end{cases} \quad (\text{II.73})$$

- com relação a pressão:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial P} \right)_T = -\frac{R}{P} \\ \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial P} \right)_T = 0 \end{cases} \quad (\text{II.74})$$

Substituindo as relações (II.73) e (II.74) na Equação (II.68), encontra-se que:

$$\begin{cases} dH^\circ = C_p dT \\ dS^\circ = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP \end{cases} \quad (\text{II.75})$$

A integração, para cada propriedade, das relações (II.75) a partir de um estado de referência de gás ideal na temperatura de 25 °C e na pressão de 1 bar até o estado de gás ideal em T e P fornece:

$$\begin{cases} H^\circ(T, P) - H^\circ(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = \int_{298,15}^T C_p dT \\ S^\circ(T, P) - S^\circ(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = \int_{298,15}^T \frac{C_p}{T} dT - R \ln(P) \end{cases} \quad (\text{II.76})$$

As expressões finais para os cálculos da entalpia e da entropia de uma substância pura são obtidas através das substituições das Equações (II.63), (II.61) e a relação (II.76) nas Equações (II.64) e (II.65). Assim:

$$\Delta H = \left(\frac{a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v}{b \sqrt{u^2 - 4w}} \right) \ln \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] + RT \ln(Z - 1) + \Delta H^\circ \quad (\text{II.77})$$

e

$$\Delta S = - \left[\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \right] \ln \left[\frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] + R \ln(Z - B) + \Delta S^\circ \quad (\text{II.78})$$

onde as funções ΔH° e ΔS° são definidas através da relação (II.76).

Finalmente, o algoritmo computacional pode ser implementado, pois todas as expressões para as avaliações das propriedades termodinâmicas estão disponíveis. Dois casos serão analisados: vapor superaquecido e ELV de uma substância pura.

Os passos do algoritmo para o vapor superaquecido são:

1. Especificar P , T e as constantes para avaliação da capacidade calorífica do gás ideal;
2. Estimativa inicial do fator de compressibilidade, $Z = [0, 1]$;
3. Calcule os parâmetros da equação de estado generalizada;
4. Calcular o fator de compressibilidade Z através da matemática intervalar (ver Capítulo 3) usando uma das equações estado (Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong ou Peng-Robinson);
5. Calcular os desvios de entropia e de entalpia usando, respectivamente, as Equações (II.61) e (II.63)
6. Calcular as diferenças de entalpia e de entropia no estado ideal usando as relações (II.76);
7. Calcular as diferenças de entalpia e de entropia no estado real a T e P , usando, respectivamente, as Equações (II.64) e (II.65)

Os passos para o algoritmo ELV são:

1. Especificar T e as constantes para avaliação da capacidade calorífica do gás ideal;
2. Estimativa inicial de P ;

- Para compostos orgânicos $P = P^{CSGC}$, pois a pressão calculada para o ELV é muito próxima da pressão predita através do método CSGC;
3. Estimativa inicial do fator de compressibilidade, $Z = [0, 1]$;
 4. Calcule os parâmetros da equação de estado generalizada;
 5. Calcular o fator de compressibilidade Z das fases líquida e vapor através da matemática intervalar (ver Capítulo 3) usando uma das equações estado (Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong ou Peng-Robinson);
 6. Calcular as funções desvios de idealidade para as fases vapor e líquido;
 7. Calcular os coeficientes de fugacidades para as fases vapor e líquida usando a Equação (II.29) e, em seguida, as fugacidades das fases vapor e líquida;
 8. Testar a seguinte condição: $\left| \frac{f^L}{f^V} - 1 \right| < 1,0 \times 10^{-10}$. Se a condição é verdadeira? Vá para a etapa 9. Caso contrário, calcule uma nova pressão usando o seguinte comando de atribuição: $P \leftarrow P \frac{f^L}{f^V}$ e, em seguida, retorne para a etapa 4.
 9. Calcular os desvios de entropia e de entalpia para as fases vapor e líquida usando, respectivamente, as Equações (II.61) e (II.63)
 10. Calcular as diferenças de entalpia e de entropia no estado ideal usando as relações (II.76) para as fases vapor e líquida;
 11. Calcular as diferenças de entalpia e de entropia no estado real a T e P , usando, respectivamente, as Equações (II.64) e (II.65) para as fases vapor e líquida.

A subrotina FORTRAN para avaliação das funções desvios da idealidade e das propriedades termodinâmicas baseadas no estado de referência de gás ideal a 25 °C e 1 bar é mostrada na Tabela II.3.2.

Tabela II.3.2 – Subrotina FORTRAN para avaliação das funções desvios de idealidade

```

SUBROUTINE Prop_Puro()
  USE Para_Estado
  USE Prop_Subs
  USE MODPROP

  !-----Especificações das variáveis locais-----
  IMPLICIT NONE
  INTEGER :: I
  REAL*8 :: C1, C2, C3, C4, DH_Ideal, DS_Ideal, S1, S2, S3, S4, H1, H2, H3, H4
  REAL*8 :: R = 83.144d0, R1 = 8.3144d0, Tref = 298.15d0, Pref = 1.0d0

  !-----Linha para avaliação das propriedades-----
  DO I = 1, Num_Raiz
    V(I) = Z(I)*R*Temp/Press
    C1 = DSQRT(U**2 - 4.0d0*W)
    C2 = AP/(BP*C1)
    C3 = (2.0d0*Z(I) + BG*(U - C1))/(2.0d0*Z(I) + BG*(U + C1))
    C4 = R*DLOG((Z(I) - BG))

    !-----Cálculos das funções desvios de idealidade-----
    DA(I) = C2*DLOG(C3) - Temp*C4
    DS(I) = C4 - 1.0d0/(BP*C1)*DERAT*DLOG(C3)
    DH(I) = DA(I) + Temp*DS(I) + R*Temp*(Z(I) - 1.0d0)
    DG(I) = DA(I) + R*Temp*(Z(I) - 1.0d0)
    DU(I) = DA(I) + Temp*DS(I)
    Phi(I) = DEXP(DA(I)/(R*Temp) + (Z(I)-1.0d0))
    DA(I) = DA(I)*(R1/R)
    DS(I) = DS(I)*(R1/R)
    DH(I) = DH(I)*(R1/R)
    DG(I) = DG(I)*(R1/R)
    DU(I) = DU(I)*(R1/R)

    ! Desvio de energia de Helmholtz
    ! Desvio de entropia
    ! Desvio de entalpia
    ! Desvio de energia de Gibbs
    ! Desvio de energia Interna
    ! Coeficiente de fugacidade
    ! bar.cm³/mol-----> J/mol
    ! bar.cm³/mol.K-----> J/mol.K
    ! bar.cm³/mol-----> J/mol
    ! bar.cm³/mol-----> J/mol

    !-----Cálculos das propriedades ideais-----
    H1 = CPVAg(Compnum)*(Temp - Tref)
    H2 = CPVBg(Compnum)*(Temp**2 - Tref**2)/2.0d0
    H3 = CPVCg(Compnum)*(Temp**3 - Tref**3)/3.0d0
    H4 = CPVDg(Compnum)*(Temp**4 - Tref**4)/4.0d0
    S1 = CPVAg(Compnum)*DLOG(Temp/Tref)
    S2 = CPVBg(Compnum)*(Temp - Tref)
    S3 = CPVCg(Compnum)*(Temp**2-tref**2)/2.0d0
    S4 = CPVDg(Compnum)*(Temp**3-tref**3)/3.0d0
    DH_Ideal = H1 + H2 + H3 + H4
    DS_Ideal = S1 + S2 + S3 + S4 - R1*DLOG(Press/Pref)

    !-----Cálculo das variações de entalpia e de entropia de 25 °C e 1 bar para T e P-----
    H(i) = DH(i) + DH_Ideal
    S(i) = DS(i) + DS_Ideal
    A(i) = H(i) - Temp*S(i) - R1*Temp*(Z(i) - 1.0d0)/R
    U(i) = A(i) - Temp*S(i)
    G(i) = A(i) + R1*Temp*(Z(i) - 1.0d0)/R
  END DO
  Fvap = PHI(Num_Raiz)*Press
  IF (Num_Raiz.EQ.2) Fliq = PHI(1)*Press
  RETURN
END SUBROUTINE

```

Para o vapor superaquecido, a subrotina para a solução da equação cúbica através da matemática intervalar é aplicada diretamente (ver Capítulo 3). No caso do equilíbrio líquido-vapor é necessário uma subrotina para realizar o procedimento iterativo, ou seja, o

cálculo da nova estimativa da pressão de vapor e teste de convergência do processo. Esta subrotina é descrita na Tabela II.3.3.

Tabela II.3.3 – Subrotina para o cálculo da pressão de vapor

```

SUBROUTINE ELV
  USE PARA_ESTADO
  USE MODPROP
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: Raz
  !-----Procedimento iterativo-----
  Proc: DO
    Boxe_G = INTERVALO(0.0d0, 1.0d0)      ! Definição do intervalo de procura
    !-----Cálculo dos coeficientes da equação polinomial-----
    CALL Coef_Poli
    !-----Chamada do método de Newton Intervalar-----
    CALL NEWTON
    !-----Cálculo das propriedades da substância pura-----
    CALL Prop_Puro
    !-----Teste de convergência-----
    Raz = Fliq/Fvap
    IF (DABS(Raz - 1.0d0).LE.1.0d-10) EXIT Proc
    !-----Cálculo da nova estimativa da pressão-----
    Press = Press*Raz
  END DO Proc
  RETURN
END

```

O teste das subrotinas foram realizadas através da comparação dos dados calculados através das mesmas com os fornecidos por SANDLER (1999) para o oxigênio. As estimativas iniciais foram:

- fator de compressibilidade: intervalo [0, 1,1];
- pressão: equação de Antoine;

As tolerâncias da função, do fator de compressibilidade e da razão entre as fugacidades foram, respectivamente, $1,0 \times 10^{-10}$, $1,0 \times 10^{-10}$ e $1,0 \times 10^{-10}$.

Os resultados são mostrados na Tabela II.3.4, onde verifica-se a excelente concordância entre os valores calculados neste trabalho e os fornecidos por SANDLER (1999). Portanto, as subrotinas podem ser utilizadas para avaliação das propriedades termodinâmicas do equilíbrio líquido-vapor do Capítulo 8.

Tabela II.3.4 – Resultados obtidos para os teste numérico das subrotinas

Temperatura = 73,15 K				
PR - Intervalar		SANDLER (1999)		
Pressão de vapor = 0,1132		Pressão de vapor = 0,1100 bar		
	Fase Líquida	Fase Vapor	Fase Líquida	Fase Vapor
Z	0,000433	0,99452	0,0004	0,9945
V (cm ³ /mol)	23,2608	53436,8943	23,2000	53325,6000
H (J/mol)	-13492,5367	-6311,1227	-13501,04	-6311,6000
S (J/mol.K)	-119,0242	-20,8505	-119,1400	-20,8700
U (J/mol)	-13485,2249	-6311,0826		
G (J/mol)	-4785,9103	-4785,9103		
A (J/mol)	-4778,5984	-4785,8702		
φ	0,9945459196184	0,9945459196186		
Temperatura = 113,15 K				
Pressão de vapor = 6,7484		Pressão de vapor = 6,7600 bar		
	Fase Líquida	Fase Vapor	Fase Líquida	Fase Vapor
Z	0,020387	0,87464	0,0204	0,8746
V (cm ³ /mol)	28,4212	1219,3114	28,4000	1217,5000
H (J/mol)	-11440,3920	-5528,9642	-11440,5200	-5529,0700
S (J/mol.K)	-96,9798	-44,7356	-96,9900	-44,7500
U (J/mol)	-11429,3077	-5527,5458		
G (J/mol)	-467,1271	-467,1271		
A (J/mol)	-456,0428	-465,7087		
φ	0,8876569046001	0,8876569046004		
Temperatura = 148,15 K				
Pressão de vapor = 39,3788 bar		Pressão de vapor = 39,44 bar		
	Fase Líquida	Fase Vapor	Fase Líquida	Fase Vapor
Z	0,1501	0,51936	0,1501	0,5191
V (cm ³ /mol)	46,9425	162,4559	46,9000	162,1000
H (J/mol)	-8716,1455	-6042,5167	-8716,5000	-6043,66
S (J/mol.K)	-77,2205	-59,1737	-77,2300	-59,1900
U (J/mol)	-8703,5538	-6035,3960		
G (J/mol)	2724,0755	2724,0755		
A (J/mol)	2736,6672	2731,1963		
φ	0,684105246515	0,684105246514		

II.3.2 - Equação do virial

A equação de estado do virial é dada por:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{II.79})$$

ou

$$P = \frac{RT}{V-B} \quad (\text{II.80})$$

A determinação das expressões para as avaliações das funções desvios da idealidade através da equação do virial, parte-se da substituição da Equação (II.80) na Equação (II.8)

$$\begin{aligned} A - A^\circ &= - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= - \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V-B} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= -RT \left[\int_{\infty}^V \frac{dV}{V-B} - \int_{\infty}^V \frac{dV}{V} \right] - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.81})$$

As integrais da Equação (II.81) são imprópria cuja forma conveniente de representação do limite inferior é:

$$A - A^\circ = -RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\left(\int_C^V \frac{dV}{V-b} \right) - \left(\int_C^V \frac{dV}{V} \right) \right] - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \quad (\text{II.82})$$

A integração da Equação (II.82) fornece:

$$\begin{aligned} A - A^\circ &= -RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln(V-B) \Big|_C^V - \ln V \Big|_C^V \right] - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= -RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln(V-B) - \ln(C-B) - \ln V + \ln C \right] - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= RT \ln \left(\frac{V}{V-B} \right) + RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\frac{C-B}{C} \right) \right] - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= RT \ln \left(\frac{V}{V-B} \right) + RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\frac{1 - \frac{B}{C}}{1} \right) \right] - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= RT \ln \left(\frac{V}{V-B} \right) - RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.83})$$

$$\text{onde } RT \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\frac{1 - \frac{B}{C}}{1} \right) \right] = RT \ln(1) = 0.$$

A expressão para avaliação do desvio de entropia é dada por

$$\begin{aligned} S - S^\circ &= - \left[\frac{\partial(A - A^\circ)}{\partial T} \right]_V \\ &= \left(\frac{\partial \left[RT \ln \left(\frac{V - B}{V} \right) + RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \right]}{\partial T} \right)_V \\ &= R \left[\frac{\partial(T \ln X)}{\partial T} \right]_V + R \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= R \left[\ln X + \frac{T(\partial X / \partial T)_V}{X} \right] + R \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.84})$$

$$\text{onde } X = \frac{V - B}{V} \text{ e } (\partial X / \partial T)_V = - \frac{(\partial B / \partial T)_V}{V}. \text{ Notando que, } \frac{(\partial X / \partial T)_V}{X} = - \frac{(\partial B / \partial T)_V}{V - B}.$$

Logo,

$$\begin{aligned} S - S^\circ &= R \left[\ln X + \frac{T(\partial X / \partial T)_V}{X} \right] + R \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \\ &= -R \ln \left(\frac{V}{V - B} \right) - \frac{RT}{V - B} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V + R \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.85})$$

A partir das Equações (II.76), (II.83) e (II.85) pode-se desenvolver o procedimento computacional para avaliação das propriedades termodinâmicas superaquecida de uma determinada substância pura. Os passos do algoritmo são:

1. Especificar T , P e as constantes da capacidade calorífica de uma substância pura;

2. Calcular o segundo coeficiente do virial usando a solução analítica em série da função gama e/ou a correlação generalizada por TSONOPOULOS (1974). No caso da solução analítica é necessário a especificação dos parâmetros do potencial intermolecular (Lennard-Jones para substância apolar e Stockmayer para substância polar);
3. Calcular o fator de compressibilidade usando a Equação (II.79);
4. Calcular todas as funções desvios de idealidade;
5. Calcular os valores ideais da entalpia e entropia relativos à 25 °C e 1 bar usando a capacidade calorífica;
6. Determinar a entalpia e a entropia usando o estado ideal a 25 °C e 1 bar como estado de referência;
7. Calcular todas as outras propriedades termodinâmicas.

O segundo coeficiente do virial é avaliado de duas maneiras: a) correlação de TSONOPOULOS (1974); b) segundo coeficiente do virial reduzido usando os parâmetros dos potenciais intermolecular de Lennard-Jones (substâncias apolares) e Stockmayer (substâncias polares).

II.3.2.1 - Correlação de TSONOPOULOS

A correlação proposta por TSONOPOULOS (1974) é dada por:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^{(0)} + wB^{(1)} + B^{(2)} \quad (\text{II.86})$$

onde w é o fator acêntrico avaliado nesse trabalho através da equação de Lee-Kesler. Os parâmetros $B^{(0)}$, $B^{(1)}$ e $B^{(2)}$ são definidos, respectivamente, através das seguintes expressões:

$$\begin{cases} B^{(0)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \\ B^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \end{cases} \quad (\text{II.87})$$

e

$$B^{(2)} = \begin{cases} 0 & \text{Para substâncias apolares} \\ \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} & \text{Para substâncias polares} \end{cases} \quad (\text{II.88})$$

As expressões para a avaliação das constantes a e b são mostradas nas Tabelas II.3.5 e II.3.6.

Tabela II.3.5 – Valores das constantes para a estimativa do segundo coeficiente do virial recomendados por TSONOPOULOS (1974)

Classe	a	b
Aldeídos, cetonas, nitrilas, éter, NH_3 , H_2S , HCN e esteris.	$-2,112 \times 10^{-4} \mu_r - 3,877 \times 10^{-21} \mu_r^8$	0
Mercaptans	0	0
Álcoois	0,0878	0,04-0,06
Fenol	-0,01236	0

Fonte: REID *et al.* (1988)

Tabela II.3.6 – Valores do parâmetros b

Álcoois	b
Metanol	0,0560
Etanol	0,0572
1-Propanol	0,0447
2-Propanol (isopropanol)	0,0537
1-Butanol	0,0367
2-Butanol (sec-Butanol)	0,0487
2-Metil-1-Propanol (Isobutanol)	0,0481
2-Metil-2-Propanol (tec-Butanol)	0,0508

Fonte: TSONOPOULOS (1974)

O parâmetro que leva em conta a polaridade é definido por:

$$\mu_r = \frac{10^5 \mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (\text{II.89})$$

onde μ é o momento dipolo em debyes, P_c é a pressão crítica em bar e T_c é a temperatura crítica em kelvin.

Uma inspeção na Equação (II.85), verifica-se que para a avaliação da função desvio de entropia, necessita-se da derivado do segundo coeficiente do virial com relação a temperatura. Assim, a derivada da Equação (II.86) é dada por:

$$\frac{dB}{dT} = C \left[\frac{dB^{(0)}}{dT} + w \frac{dB^{(1)}}{dT} + \frac{dB^{(2)}}{dT} \right] \quad (\text{II.90})$$

onde $C = \frac{RT_c}{P_c}$. Derivando as relações (II.87) e (II.88), encontra-se que:

$$\begin{cases} \frac{dB^{(0)}}{dT} = \left(\frac{0,6752}{T_r^{1,6}} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \\ \frac{dB^{(1)}}{dT} = \left(\frac{0,7224}{T_r^{4,2}} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \\ \frac{dB^{(2)}}{dT} = \left(\frac{1}{T} \right) \left(-\frac{6a}{T_r^6} + \frac{8b}{T_r^8} \right) \end{cases} \quad (\text{II.91})$$

De posse das equações (II.83), (II.85), (II.86) e (II.90), pode-se implementar subrotinas para as avaliações das funções desvios de idealidade e propriedades termodinâmicas. As subrotinas implementadas são mostradas nas Tabelas II.3.7 e II.3.8.

Tabela II.3.7 – Implementação computacional da correlação de Tsonopoulos

```

SUBROUTINE Virial_Tsono(Tr)
  USE Modprop
  USE Mod_Virial
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: B0, B1, B2, C1, C2, C3, C4, C5, C6, DB0_T, DB1_T, DB2_T, MI_Red, Tr
  REAL*8 :: R = 83.144d0
  !-----Cálculos das constantes-----
  C1 = Tr**1.6d0 ; C2 = Tr**4.2d0
  C3 = Tr**6.0d0 ; C4 = Tr**8.0d0
  C5 = R*TCG(1)/PCG(1) ; C6 = 1.0d0/Temp
  !-----Cálculos dos parâmetros-----
  B0 = 0.083d0 - 0.422d0/C1
  B1 = 0.139d0 - 0.172d0/C2
  MI_Red = 1.0d5*MDG(1)**2*PCG(1)/TCG(1)**2
  APT = -2.112d-4*MI_Red - 3.877d-21*MI_Red**8
  B2 = APT/C3 - BPT/C4
  B = C5*(B0 + FAG(1)*B1 + B2)
  !-----Cálculo das derivadas com relação a temperatura-----
  DB0_T = C6*0.6752d0/C1
  DB1_T = C6*0.7224d0/C2
  DB2_T = C6*(-6.0d0*APT/C3 + 8.0d0*BPT/C4)
  DB_T = C5*(DB0_T + FAG(1)*DB1_T + DB2_T)
  !-----Cálculo do fator de compressibilidade e do volume da fase superaquecida-----
  Zvap = 1.0d0 + B*Press/(R*Temp)
  Vvap = Zvap*R*Temp/Press
END

```

Tabela II.3.8 – Implementação para avaliação das propriedades termodinâmicas

```

SUBROUTINE Virial_Desvio
  USE ModProp
  USE Mod_Virial
  IMPLICIT NONE
  REAL*8 :: DA_TP, DS_TP, DH_TP, DU_TP, DG_TP, DS_Ideal, DH_Ideal
  REAL*8 :: C1, C2, C3, H1, H2, H3, H4, S1, S2, S3, S4, R1 = 8.3144d0, R = 83.144d0, Tref = 298.15d0
  !-----Cálculos das constantes-----
  C1 = R*DLOG(Vvap/(Vvap - B)) ; C2 = R*DLOG(Zvap) ; C3 = R*Temp*(Zvap - 1.0d0)
  !-----Cálculo das funções desvios de idealidade-----
  DA_TP = Temp*(C1 - C2)
  DS_TP = -C1 - R*Temp*DB_T/(Vvap - B) + C2
  DH_TP = DA_TP + Temp*DS_TP + C3
  DU_TP = DA_TP + Temp*DS_TP
  DG_TP = DA_TP + C3
  !-----Cálculos das propriedades ideais-----
  H1 = CPVAg(Compnum)*(Temp - Tref)
  H2 = CPVBg(Compnum)*(Temp**2 - Tref**2)/2.0d0
  H3 = CPVCg(Compnum)*(Temp**3 - Tref**3)/3.0d0
  H4 = CPVDg(Compnum)*(Temp**4 - Tref**4)/4.0d0
  S1 = CPVAg(Compnum)*DLOG(Temp/Tref)
  S2 = CPVBg(Compnum)*(Temp - Tref)
  S3 = CPVCg(Compnum)*(Temp**2 - Tref**2)/2.0d0
  S4 = CPVDg(Compnum)*(Temp**3 - Tref**3)/3.0d0
  DH_Ideal = H1 + H2 + H3 + H4
  DS_Ideal = S1 + S2 + S3 + S4 - R1*DLOG(Press)
  !-----Cálculos das propriedades reais-----
  DH_TP_TP0 = DH_TP*R1/R + DH_Ideal
  DS_TP_TP0 = DS_TP*R1/R + DS_Ideal
  DA_TP_TP0 = DH_TP_TP0 - Temp*DS_TP_TP0 - C3*R1/R
  DU_TP_TP0 = DA_TP_TP0 + Temp*DS_TP_TP0
  DG_TP_TP0 = DA_TP_TP0 + C3*R1/R
END

```


O teste das subrotinas foram realizadas através da comparação dos dados calculados através das mesmas com os fornecidos por SANDLER (1999) para o oxigênio em vários estados termodinâmicos.

Os resultados são mostrados na Tabela II.3.9, onde verifica-se a boa concordância entre os valores calculados neste trabalho e os fornecidos por SANDLER (1999). Portanto, as subrotinas podem ser utilizadas para avaliação das propriedades termodinâmicas de superaquecimento do Capítulo 8.

Tabela II.3.9 – Comparação entre os dados obtidos neste trabalho com os reportados por SANDLER (1999)

Pressão = 1 bar				
Temperatura = 173,15 K		Temperatura = 373,15 K		
	Este Trabalho	Sandler	Este Trabalho	Sandler
Z	0,99525	0,9945	0,99985	0,9997
V (cm ³ /mol)	14327,9437	14320,0000	31020,7925	31020,000
H (J/mol)	-3602,8832	-3603,7500	2230,3258	2228,8300
S (J/mol.K)	-15,6177	-15,59000	6,6719	6,6700
Pressão = 1 bar				
Temperatura = 248,15 K		Temperatura = 298,15 K		
	Este Trabalho	Sandler	Este Trabalho	Sandler
Z	0,99860	0,9982	0,99936	0,9991
V (cm ³ /mol)	20603,4907	20590,0000	24773,6057	24770,0000
H (J/mol)	-1466,0518	-1480,8300	-7,6235	-9,4400
S (J/mol.K)	-5,3730	-5,3800	-0,02027	-0,0200
Pressão = 5 bar				
Temperatura = 248,15 K		Temperatura = 373,15 K		
	Este Trabalho	Sandler	Este Trabalho	Sandler
Z	0,99304	0,9909	0,99929	0,9986
V (cm ³ /mol)	4097,7438	4089,0000	6200,6456	6196,0000
H (J/mol)	-1510,0480	-1519,5200	2211,7113	2204,2900
S (J/mol.K)	-18,8856	-18,9000	-6,7548	-6,7700
Pressão = 20 bar				
Temperatura = 273,15 K		Temperatura = 348,15 K		
	Este Trabalho	Sandler	Este Trabalho	Sandler
Z	0,9811	0,9751	0,99450	0,9918
V (cm ³ /mol)	1114,07488	1107,0000	1426,9643	1435,0000
H (J/mol)	-913,3185	-949,5600	1282,1526	1344,1500
S (J/mol.K)	-27,9785	-28,0600	-20,8454	-20,6400

II.3.2.2 - Segundo coeficiente do virial – Potencial intermolecular

O segundo coeficiente do virial pode ser obtido usando os valores do segundo coeficiente reduzido através da seguinte expressão:

$$B = b_0 B^* \quad (\text{II.92})$$

onde b_0 é o volume característico da molécula e B^* é o segundo coeficiente do virial reduzido.

O segundo coeficiente do virial reduzido pode ser obtido através do potencial intermolecular de Lennard-Jones (substâncias apolares) ou Stockmayer (substâncias polares). As expressões analíticas para cada potencial intermolecular são (ver Capítulo 7):

- Potencial de Lennard-Jones:

$$B^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)} T^{*-(2j+1)/4} \quad (\text{II.93})$$

onde os coeficientes $b^{(j)}$ são definidos em termos da função gama no Capítulo 7.

- Potencial de Stockmayer

$$B^* = \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n/2} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right) 2^n T^{*2k} T^{*-(n+k)/2} \right] \quad (\text{II.94})$$

onde G_k e os coeficientes binomiais são definidos no Capítulo 7.

No tópico anterior, verificou-se que para a avaliação da função desvio de entropia, foi necessário determinar a derivada do segundo coeficiente do virial com relação a

temperatura. Assim, as derivadas do segundo coeficiente do virial para os potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer são, respectivamente, dadas por:

$$\frac{dB^*(T^*)}{dT^*} = -\sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)} \frac{(2j+1)}{4} T^{*-(2j+5)/4} \quad (\text{II.95})$$

e

$$\frac{dB^*(t^*, T^*)}{dT^*} = -\frac{B^*}{4T^*} + \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left[\frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq n/2} \binom{n}{2k} \frac{G_k}{n!} \left(\frac{n+k}{2}\right) \Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right) 2^n t^{*2k} T^{*-(n+k+2)/2} \right] \quad (\text{II.96})$$

A relação entre B e B^* é dada através da Equação (II.92), cuja derivada com relação a temperatura é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dT} &= b_o \frac{dB^*}{dT} \\ &= \left(\frac{b_o}{\varepsilon/k}\right) \frac{dB^*}{dT^*} \end{aligned} \quad (\text{II.97})$$

onde $T = (\varepsilon/k)T^*$ e $dT = (\varepsilon/k)dT^*$.

Portanto, conhecendo-se os parâmetros do potencial intermolecular pode-se determinar o segundo coeficiente do virial e a derivada do coeficiente do virial com relação a temperatura e, em seguida, o fator de compressibilidade e todas as propriedades da fase vapor.

As verificações das eficiências numéricas das subrotinas programadas para o segundo coeficiente do virial reduzido foram realizadas no Capítulo 7. Entretanto, os testes numéricos para as derivadas do segundo coeficiente do virial reduzido com relação a temperatura reduzida para os potenciais intermolecular e para as avaliações das propriedades termodinâmicas não foram efetuados.

II.3.2.2.1 Testes para as derivadas parciais do segundo coeficiente do virial com relação a temperatura.

Os testes foram realizados calculando-se os coeficientes adiabáticos de Joule-Thomson em várias temperaturas reduzidas e, em seguida, comparando-os com os fornecidos por HIRSCHFELDER *et al.* (1964).

O coeficiente de Joule-Thomson é definido como a taxa de variação da temperatura com a pressão em uma expansão isoentálpica.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (\text{II.98})$$

Para avaliar o termo $(\partial T / \partial P)_H$, considere um fluido homogêneo de composição constante no qual a dependência funcional da entalpia é $H = H(T, P)$. Assim,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{II.99})$$

Em um processo isoentálpico, a Equação (II.99), torna-se:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (\text{II.100})$$

substituindo a Equação (II.100) na Equação (II.98), encontra-se que:

$$\mu = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad (\text{II.101})$$

Em um processo isobárico, a derivada parcial do denominador é, por definição, a capacidade calorífica do gás. Assim,

$$\mu = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_p} \quad (\text{II.102})$$

A Equação (II.102) não é conveniente para a avaliação do coeficiente de Joule-Thomson através de uma equação de estado. Para modificar a Equação (II.102), parte-se da definição de entalpia para fluidos homogêneos de composição constante.

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{II.103})$$

Em um sistema isotérmico, a Equação (II.103) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad (\text{II.104})$$

A derivada parcial da entropia com relação a pressão, mantendo-se a temperatura constante é obtida das equações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{II.105})$$

logo,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (\text{II.106})$$

substituindo a Equação (II.106) na Equação (II.102), encontra-se a expressão final para a avaliação do coeficiente de Joule-Thomson.

$$\mu = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_p} \quad (\text{II.107})$$

Para avaliação da derivada parcial do volume com relação a temperatura, mantendo-se a pressão constante, a Equação (II.79) pode ser escrita como:

$$V = \frac{RT}{P} + B \quad (\text{II.108})$$

Encontrando-se, como resultado, a seguinte expressão:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II.109})$$

substituindo as Equações (II.108) e (II.109), obtém-se:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\frac{RT}{P} + T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{RT}{P} + B \right)}{C_p} \\ &= \frac{T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P - B}{C_p} \end{aligned} \quad (\text{II.110})$$

Em unidades reduzidas, encontra-se que:

$$\mu^* = (T^* B_1^* - B^*) \quad (\text{II.111})$$

onde $T = \left(\frac{\varepsilon}{k} \right) T^*$, $dT = \left(\frac{\varepsilon}{k} \right) dT^*$, $B = b_0 B^*$, $B_1^* = \left(\frac{\partial B^*}{\partial T^*} \right)_\delta$ e $\mu^* = \mu C_p / b_0$.

Os resultados calculados para o coeficiente de Joule-Thomson usando os potenciais de Lennard-Jones e Stockmayer são mostrados, respectivamente, nas Tabelas V.3.11 e V.3.12. Analisando os resultados obtidos, verifica-se a boa concordância com os dados reportados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) tanto para o potencial de Lennard-Jones quanto para o potencial de Stockmayer.

Tabela II.3.10 – Comparação entre os resultados obtidos através da subrotina usando o potencial de Lennard-Jones com os reportados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) para o coeficiente de Joule-Thomson reduzido.

T^*	μ^* - subrotina	μ^* - Hirschfelder	T^*	μ^* - subrotina	μ^* - Hirschfelder
0,30	104,4878454335	104,488000	2,70	1,3236216990	1,3236000
0,35	64,0026112770	64,003000	2,80	1,2339876543	1,2340000
0,40	44,0659148546	44,066000	2,90	1,1514596123	1,1515000
0,45	32,7444551424	32,744000	3,00	1,0752371683	1,0752000
0,50	25,6438968732	25,644000	3,10	1,0046353374	1,0046000
0,55	20,8562401375	20,856300	3,20	0,9390645139	0,9390600
0,60	17,4468209705	17,446800	3,30	0,8780144588	0,8780200
0,65	14,9137012942	14,913700	3,40	0,8210414054	0,8210400
0,70	12,9671524196	12,967200	3,50	0,7677575955	0,7677600
0,75	11,4299414445	11,429900	3,60	0,7178227294	0,7178200
0,80	10,1883652758	10,188400	3,70	0,6709369344	0,6709400
0,85	9,1665256953	9,166500	3,80	0,6268349451	0,6268400
0,90	8,3120324819	8,312000	3,90	0,5852812606	0,5852800
0,95	7,5876707902	7,587700	4,00	0,5460660913	0,5460700
1,00	6,9663428562	6,966300	4,10	0,5090019497	0,5090000
1,05	6,4278872711	6,427900	4,20	0,4739207692	0,4739200
1,10	5,9570164036	5,957000	4,30	0,4406714580	0,4406700
1,15	5,5419421733	5,541900	4,40	0,4091178129	0,4091200
1,20	5,1734381903	5,173400	4,50	0,3791367330	0,3791400
1,25	4,8441858308	4,844200	4,60	0,3506166847	0,3506200
1,30	4,5483094287	4,548300	4,70	0,3234563766	0,3234600
1,35	4,2810401059	4,281000	4,80	0,2975636134	0,2975600
1,40	4,0384687825	4,038500	4,90	0,2728542989	0,2728500
1,45	3,8173620910	3,817400	5,00	0,2492515679	0,2492500
1,50	3,6150233652	3,615000	6,00	0,0610678409	0,0610700
1,55	3,4291863988	3,429200	7,00	-0,0678319006	-0,0678300
1,60	3,2579333450	3,257900	8,00	-0,1609538697	-0,1609500
1,65	3,0996306223	3,099600	9,00	-0,2308966900	-0,2309000
1,70	2,9528784008	2,952900	10,00	-0,2850082669	-0,2850100
1,75	2,8164704417	2,816500	20,00	-0,4967104386	-0,4967100
1,80	2,6893619051	2,689400	30,00	-0,5444183209	-0,5444200
1,85	2,5706433492	2,570600	40,00	-0,5578865535	-0,5578900
1,90	2,4595195787	2,459500	50,00	-0,5600091930	-0,5600100
1,95	2,3552923234	2,355300	60,00	-0,5575746625	-0,5575800
2,00	2,2573459642	2,257300	70,00	-0,5531546294	-0,5531600
2,10	2,0781776895	2,078200	80,00	-0,5478719733	-0,5478700
2,20	1,9183395451	1,918300	90,00	-0,5422620497	-0,5422600
2,30	1,7748966580	1,774900	100,00	-0,5365938967	-0,5365900
2,40	1,6454775078	1,645500	200,00	-0,4889716719	-0,4889700
2,50	1,5281452828	1,528100	300,00	-0,4566524091	-0,4566500
2,60	1,4213028752	1,421300	400,00	-0,4331045678	-0,4331000

Tabela II.3.11 – Comparação entre os resultados obtidos usando o potencial de Stockmayer para $t^* = 0,1$ com os reportados por HIRSCHFELDER *et al.* (1964) para o coeficiente de Joule-Thomson reduzido.

T^*	μ^* - subrotina	μ^* - Hirschfelder	T^*	μ^* - subrotina	μ^* - Hirschfelder
0,30	123,4980070219	123,4980000	2,70	1,3396245543	1,3396300
0,35	72,5635561208	72,5640000	2,80	1,2487683424	1,2487700
0,40	48,6397985976	48,6400000	2,90	1,1651555023	1,1651600
0,45	35,4913021338	35,4920000	3,00	1,0879656682	1,0879600
0,50	27,4379052446	27,4380000	3,10	1,0164974001	1,0165000
0,55	22,1035008354	22,1035000	3,20	0,9501474281	0,9501500
0,60	18,3565809614	18,3565000	3,30	0,8883940912	0,8883900
0,65	15,6028230070	15,6028000	3,40	0,8307840141	0,8307800
0,70	13,5052301555	13,5052000	3,50	0,7769213089	0,7769200
0,75	11,8606434365	11,8606000	3,60	0,7264587597	0,7264600
0,80	10,5403035314	10,5403000	3,70	0,6790905795	0,6791000
0,85	9,4591412266	9,4591000	3,80	0,6345464215	0,6345400
0,90	8,5589497994	8,5590000	3,90	0,5925863986	0,5925800
0,95	7,7986954934	7,7987000	4,00	0,5529969194	0,5529900
1,00	7,1486969256	7,1487000	4,10	0,5155871876	0,5155900
1,05	6,5869984459	6,5870000	4,20	0,4801862462	0,4801800
1,10	6,0970373475	6,0970000	4,30	0,4466404690	0,4466400
1,15	5,6661007286	5,6661000	4,40	0,4148114228	0,4148100
1,20	5,2842790907	5,2843000	4,50	0,3845740390	0,3845700
1,25	4,9437409269	4,9437000	4,60	0,3558150412	0,3558200
1,30	4,6382197790	4,6282000	4,70	0,3284315911	0,3284300
1,35	4,3626450016	4,3627000	4,80	0,3023301153	0,3023400
1,40	4,1128716447	4,1129000	4,90	0,2774252875	0,2774200
1,45	3,8854799202	3,8855000	5,00	0,2536391413	0,2536400
1,50	3,6776243173	3,6776000	6,00	0,0641104213	0,0641100
1,55	3,4869186693	3,4870000	7,00	-0,0655892530	-0,0655900
1,60	3,3113476099	3,3113000	8,00	-0,1592270146	-0,1592300
1,65	3,1491976444	3,1492000	9,00	-0,2295226413	-0,2295200
1,70	2,9990029702	2,9990000	10,00	-0,2838866604	-0,2838900
1,75	2,8595025067	2,8595000	20,00	-0,4964073698	-0,4964100
1,80	2,7296055315	2,7296000	30,00	-0,5442750495	-0,5442700
1,85	2,6083639842	2,6083700	40,00	-0,5578019149	-0,5578000
1,90	2,4949499809	2,4949500	50,00	-0,5599527878	-0,5599500
1,95	2,3886374360	2,3886300	60,00	-0,5575341205	-0,5585400
2,00	2,2887869437	2,2887800	70,00	-0,5531239377	-0,5531200
2,10	2,1062749250	2,1062800	80,00	-0,5478478436	-0,5478500
2,20	1,9436062218	1,9436000	90,00	-0,5422425250	-0,5422400
2,30	1,7977457766	1,7977400	100,00	-0,5365777365	-0,5365700
2,40	1,6662451917	1,6662500	200,00	-0,4889669876	-0,4889700
2,50	1,5471078749	1,5471000	300,00	-0,4566501303	-0,4566500
2,60	1,4386896697	1,4386900	400,00	-0,4331031992	-0,4331000

II.3.2.2.2 Testes para as propriedades termodinâmicas

Os testes de eficiência numérica da subrotina na avaliação das propriedades termodinâmicas foram realizados nos mesmos estados termodinâmicos descritos na Tabela V.3.9 para a avaliação das propriedades usando a correlação de TSONOPOULOS (1974).

A Tabela 3.12 mostra os resultados obtidos e verifica-se a boa concordância para todas as propriedades em todos os estados quando comparados com os valores reportados por SANDLER (1999).

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones para o oxigênio foram determinados a partir da otimização do segundo coeficiente do virial (ver Capítulo 7). Os valores utilizados foram os obtidos da otimização denominada de SA-1: $\varepsilon/k = 116,3913$ K; $\sigma = 3,5427$ Å e $b_0 = 56,0815$ cm³/mol.

Tabela II.3.12 – Comparação entre os dados obtidos neste trabalho com os reportados por SANDLER (1999)

Pressão = 1 bar				
Temperatura = 173,15 K		Temperatura = 373,15 K		
	Este Trabalho	Sandler	Este Trabalho	Sandler
Z	0,99524	0,9945	0,99990	0,9997
V (cm ³ /mol)	14327,9119	14320,0000	31022,1476	31020,000
H (J/mol)	-3601,9784	-3603,7500	2229,7343	2228,8300
S (J/mol.K)	-15,6125	-15,59000	6,6699	6,6700
Pressão = 1 bar				
Temperatura = 248,15 K		Temperatura = 298,15 K		
	Este Trabalho	Sandler	Este Trabalho	Sandler
Z	0,99856	0,9982	0,99936	0,9991
V (cm ³ /mol)	20602,5877	20590,0000	24773,4858	24770,0000
H (J/mol)	-1466,4093	-1480,8300	-8,19427	-9,4400
S (J/mol.K)	-5,3741	-5,3800	-0,02215	-0,0200
Pressão = 5 bar				
Temperatura = 248,15 K		Temperatura = 373,15 K		
	Este Trabalho	Sandler	Este Trabalho	Sandler
Z	0,99283	0,9909	0,99951	0,9986
V (cm ³ /mol)	4096,8408	4089,0000	6202,0008	6196,0000
H (J/mol)	-1511,8352	-1519,5200	2208,7539	2204,2900
S (J/mol.K)	-18,8910	-18,9000	-6,7646	-6,7700
Pressão = 20 bar				
Temperatura = 273,15 K		Temperatura = 348,15 K		
	Este Trabalho	Sandler	Este Trabalho	Sandler
Z	0,98060	0,9751	0,99542	0,9918
V (cm ³ /mol)	1113,5151	1107,0000	1440,7084	1435,0000
H (J/mol)	-923,2401	-949,5600	1361,9201	1344,15
S (J/mol.K)	-28,0107	-28,0600	-20,6201	-20,6400