

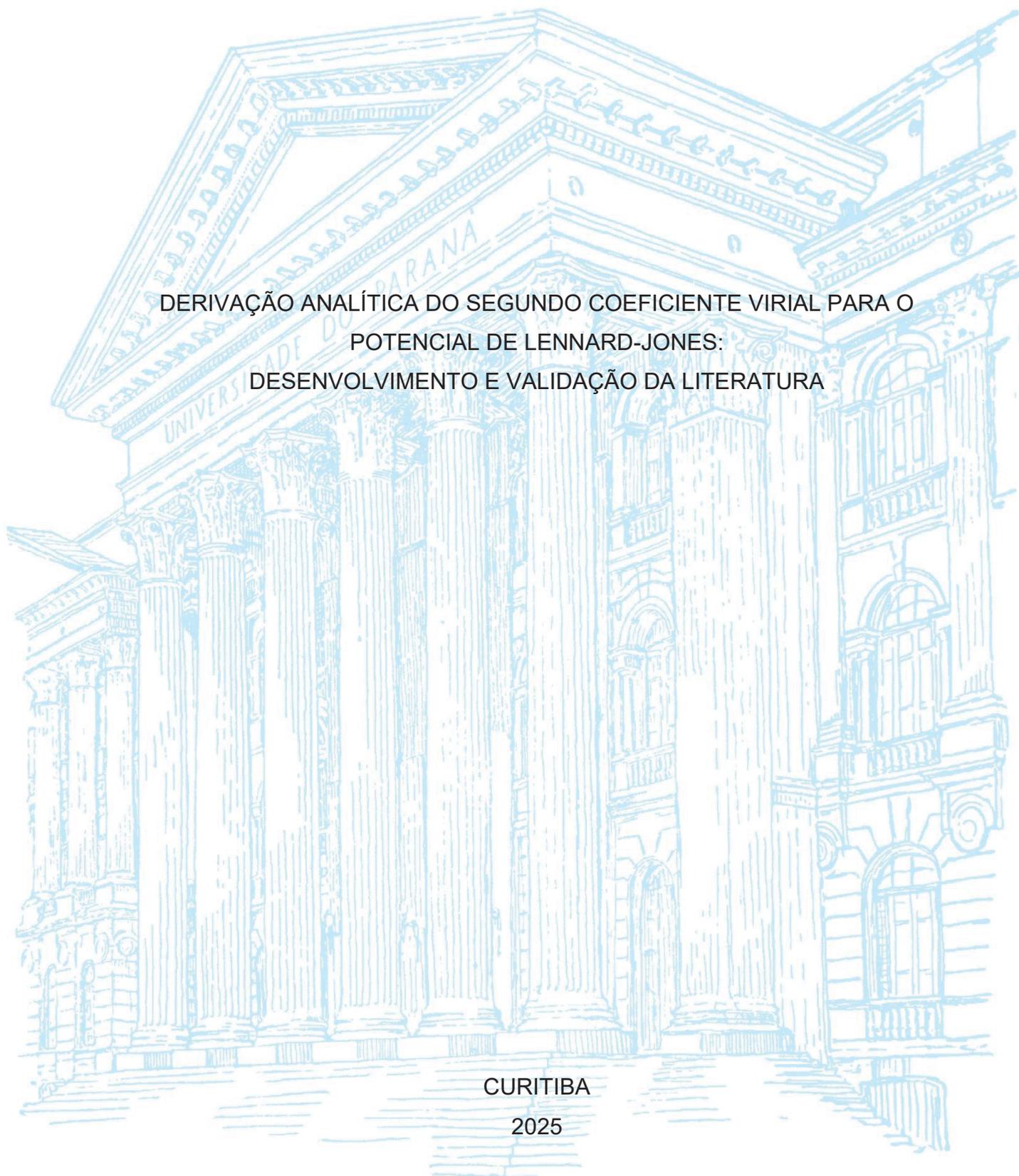
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCO ANDREY SALLE FILHO

DERIVAÇÃO ANALÍTICA DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL PARA O  
POTENCIAL DE LENNARD-JONES:  
DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DA LITERATURA

CURITIBA

2025



MARCO ANDREY SALLE FILHO

DERIVAÇÃO ANALÍTICA DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL PARA O  
POTENCIAL DE LENNARD-JONES:  
DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DA LITERATURA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza  
Coorientador: Prof. Dr. Luís Ricardo Shigueyuki Kanda

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Salle Filho, Marco Andrey

Derivação analítica do segundo coeficiente virial para o potencial de Lennard-Jones: desenvolvimento e validação da literatura / Marco Andrey Salle Filho. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza

Coorientador: Luís Ricardo Shigueyuki Kanda

1. Potencial Lennard-Jones. 2. Equação Virial. 3. Termodinâmica estatística. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Kanda, Luís Ricardo Shigueyuki. V. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MARCO ANDREY SALLE FILHO**, intitulada: **Derivação analítica do segundo coeficiente Virial para o potencial de Lennard-Jones: desenvolvimento e validação da literatura**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 14 de Março de 2025.

Assinatura Eletrônica

14/03/2025 13:27:29.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

14/03/2025 16:55:38.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

14/03/2025 12:13:51.0

ERVIN KAMINSKI LENZI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

*Ao Criador,  
que ainda hoje fascina todas as criaturas com a beleza de sua criação*

## **AGRADECIMENTOS**

Há um ano e quatro meses, quando escrevia os agradecimentos para o meu TCC, jamais imaginaria que tão pouco tempo depois estaria escrevendo meus agradecimentos da dissertação de mestrado. Por isso, gostaria de iniciar agradecendo a Deus, que plantou em meu coração propósito e motivação para abrir mão de tantas oportunidades e seguir por um caminho muito diferente do qual eu sonhava naquela época.

Agradeço a minha família, composta por minha esposa (Beatriz Borges Bueno Salle), meus pais (Marco Andrey Salle e Angeliana Marin do Prado Salle) e minha irmã (Ana Flávia do Prado Salle). Obrigado por seu indescritível apoio, desde quando abri mão do meu emprego para embarcar no mestrado, até as conversas mais recentes sobre os meus planos futuros. Obrigado por me consolarem nos dias difíceis e por celebrarem comigo cada vitória e conquista.

Em especial, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza e Prof. Dr. Luis Ricardo Shigueyuki Kanda. Obrigado pela oportunidade de embarcar em um projeto tão complexo, apesar da minha inexperiência com a vida de laboratório no início do mestrado. Obrigado pelo incentivo, apoio e constantes desafios – que sempre me mostraram o quanto vocês acreditam no meu potencial. Carrego comigo o exemplo profissional e pessoal de vocês, para que se Deus quiser eu possa um dia cuidar da mesma forma de meus alunos.

Gostaria de agradecer também a toda equipe do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA). Gostaria de destacar os professores (Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll, Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos e o Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos), as pós-doutorandas (Dra. Fabiane Hamerski e Dra. Montserrat Fortuny Heredia), a doutoranda (Ma. Nadia Maria do Valle Ramos), o mestrando (Eng. Andreas August Kroeger) e as alunas de iniciação científica (Stephany Ribeiro Andrade e Julia Maria Marques Caetano) que muito me ensinaram e que me acompanharam durante meus experimentos no último ano. Agradeço também o doutorando Me. Paulo Berbeka Cleto pelo incentivo no desenvolvimento da dedução analítica e por me acompanhar em tantas reflexões filosóficas e termodinâmicas. Ainda, gratulo o apoio financeiro do Projeto Exxon, que me permitiram focar exclusivamente na pesquisa durante o último ano.

Por último e mais importante, agradeço novamente a Deus, sem o qual nada disso seria possível.

*Tão importante quanto satisfazer um freguês  
é servir comida da qual você possa se orgulhar*

## RESUMO

As equações de estado são fundamentais na engenharia química, pois descrevem matematicamente as propriedades termodinâmicas de um sistema, sendo essenciais para modelagem e simulação de processos. Dentre elas, a equação de Virial destaca-se na descrição de sistemas gasosos simples, apresentando-se como uma série polinomial da densidade que pode ser truncada conforme a disponibilidade de seus coeficientes na literatura e a precisão desejada. Neste trabalho, deduziu-se e validou-se uma expressão analítica para o segundo coeficiente de Virial volumétrico  $B_2(T)$  a partir da termodinâmica estatística, utilizando o potencial intermolecular 12-6 de Lennard-Jones (LJ). O estudo inicia-se com uma contextualização histórica das equações de estado, desde a lei dos gases ideais até aplicações modernas baseadas na teoria da perturbação, como a teoria SAFT. Apesar das origens empíricas da equação Virial, esta encontra bases na termodinâmica estatística, podendo inclusive ser obtida a partir da descrição da interpretação molecular dos sistemas. Além da apresentação dessa dedução termodinâmica, também é abordada a interpretação física do segundo coeficiente Virial, que contabiliza o efeito das interações de pares de moléculas no comportamento do fluido. Para enfatizar a relevância do potencial de Lennard-Jones como um modelo contínuo para descrição das forças e atração e repulsão entre pares de moléculas, discutiu-se as diferenças entre os principais modelos de interação intermolecular. Também foram abordadas metodologias experimentais para a determinação do segundo coeficiente de Virial, geralmente baseadas no ajuste de polinômios da densidade para diferentes propriedades termodinâmicas. A dedução da expressão analítica de  $B_2(T)$  empregou integração por partes, regra de L'Hôpital, série de MacLaurin, função Gama, símbolo de Pochhammer e função hipergeométrica confluyente. A validação da equação foi realizada com dados experimentais do segundo coeficiente de Virial para gases nobres, diatômicos e hidrocarbonetos no intervalo de 100 a 700 K. A expressão demonstrou boa aderência aos dados da literatura para gases nobres e diatômicos, com os maiores desvios observados para criptônio e xenônio. Para os hidrocarbonetos, a precisão do modelo foi inferior à das demais substâncias, com o etano apresentando a maior divergência entre valores experimentais e calculados. Visando otimizar os parâmetros de Lennard-Jones, utilizou-se uma abordagem híbrida combinando o método estocástico Particle Swarm Optimization (PSO) com o determinístico Levenberg-Marquardt (LM), resultando em uma melhoria generalizada das métricas estatísticas de ajuste (raiz do desvio quadrático médio e erro absoluto médio) para todas as substâncias, inclusive xenônio, criptônio e etano. Além disso, a equação mostrou um desempenho satisfatório na predição da temperatura de Boyle das substâncias analisadas. Dado que a expressão analítica proposta tem a forma de um somatório, comparou-se o número de termos para convergência com outra formulação disponível na literatura para  $B_2(T)$ . Os resultados indicaram que a equação desenvolvida nesta dissertação exigiu menos da metade do número de termos demandados pela expressão de Mamedov & Somuncu (2014) para alcançar uma precisão de  $0,001 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  em relação ao valor de convergência da série. Conclui-se que a expressão analítica do segundo coeficiente de Virial desenvolvida é válida e aplicável, mas a escolha do número de termos da série e dos parâmetros de Lennard-Jones deve ser criteriosa.

**Palavras-chave:** Equação Virial, Segundo Coeficiente Virial, Potencial de Lennard-Jones, Termodinâmica Estatística, Dedução Matemática.

## ABSTRACT

Equations of state are fundamental in chemical engineering as they mathematically describe the thermodynamic properties of a system, making them essential for process modeling and simulation. Among these, the Virial equation stands out in the description of simple gaseous systems, expressed as a polynomial series in density that can be truncated depending on the availability of its coefficients in the literature and the desired accuracy. In this study, an analytical expression for the second volumetric Virial coefficient,  $B_2(T)$ , was derived and validated based on statistical thermodynamics, using the 12-6 Lennard-Jones (LJ) intermolecular potential. The study begins with a historical contextualization of equations of state, from the ideal gas law to modern perturbation theory-based applications such as SAFT theory. Despite its empirical origins, the Virial equation has solid foundations in statistical thermodynamics and can even be derived from a molecular interpretation of thermodynamic systems. In addition to presenting this derivation, the study also addresses the physical interpretation of the second Virial coefficient, which accounts for the effect of pairwise molecular interactions on fluid behavior. To highlight the significance of the Lennard-Jones potential as a continuous model for describing attractive and repulsive intermolecular forces for a pair of molecules, the differences between the main intermolecular interaction models were discussed. Experimental methodologies for determining the second Virial coefficient were also examined, typically relying on density polynomial fitting for various thermodynamic properties. The analytical derivation of  $B_2(T)$  employed integration by parts, L'Hôpital's rule, MacLaurin series, Gamma function, Pochhammer symbol, and the confluent hypergeometric function. The equation was validated using experimental data for the second Virial coefficient of noble gases, diatomic gases, and hydrocarbons in the range of 100 to 700 K. The expression exhibited good agreement with literature data for noble and diatomic gases, with the largest deviations observed for krypton and xenon. For hydrocarbons, the model's accuracy was lower than that of the other substances, with ethane exhibiting the greatest discrepancy between experimental and calculated values. To optimize the Lennard-Jones parameters, a hybrid approach was employed, combining the stochastic Particle Swarm Optimization (PSO) method with the deterministic Levenberg-Marquardt (LM) method, resulting in a general improvement in statistical fitting metrics (root mean square deviation and mean absolute error) for all substances, including xenon, krypton and ethane. Additionally, the equation demonstrated satisfactory performance in predicting the Boyle temperature of the analyzed substances. Since the proposed analytical expression is formulated as a summation, the number of terms necessary for its convergence was compared with another analytical formulation available in the literature for  $B_2(T)$ . The results indicated that the equation developed in this dissertation required less than half the number of terms needed by the expression of Mamedov & Somuncu (2014) to achieve a precision of  $0.001 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  relative to the series' convergence value. It is concluded that the developed analytical expression for the second Virial coefficient is valid and applicable; however, the choice of the number of series terms and the Lennard-Jones parameters should be made with caution.

**Key words:** Virial Equation, Second Coefficient, Lennard-Jones Potential, Statistical Thermodynamics, Mathematical Deduction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fator de compressibilidade do metano. ....	24
Figura 2 – Interpretação de um sistema pela teoria SAFT. ....	29
Figura 3 – Comportamento molecular esperado da energia ao longo do tempo. ....	31
Figura 4 – Ilustração de um sistema interagente. ....	38
Figura 5 – Distância entre duas moléculas para aditividade aos pares. ....	40
Figura 6 – Distâncias entre três moléculas para aditividade aos pares. ....	41
Figura 7 – Representação de um par de moléculas. ....	45
Figura 8 – Gráfico do potencial de interação para esferas rígidas. ....	47
Figura 9 – Gráfico do potencial de interação para poço quadrado. ....	48
Figura 10 – Gráfico do potencial de interação para Lennard-Jones. ....	50
Figura 11 – Exemplo de aparato para determinação de volume molar. ....	52
Figura 12 – Aparato de Burnett. ....	53
Figura 13 – Expressão analítica do segundo coeficiente Virial para o potencial de Lennard-Jones obtida por software de matemática simbólica. ....	89
Figura 14 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para gases nobres utilizando parâmetros de LJ da literatura. ....	95
Figura 15 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para gases nobres utilizando parâmetros de LJ ajustados. ....	96
Figura 16 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para gases diatômicos utilizando parâmetros de LJ da literatura. ....	98
Figura 17 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para gases diatômicos utilizando parâmetros de LJ ajustados. ....	98
Figura 18 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para hidrocarbonetos utilizando parâmetros de LJ da literatura. ....	100
Figura 19 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para hidrocarbonetos utilizando parâmetros de LJ ajustados. ....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixas de condições e erros associados para cálculo fator de compressibilidade do metano através de diferentes formas da equação Virial. ....	26
Tabela 2 – Faixas de condições e erros associados para cálculo do fator de compressibilidade do metano no estado de vapor saturado através de diferentes formas da equação Virial. ....	27
Tabela 3 – Avaliações dos termos de $S_1$ e $S_{11}$ para diferentes valores de $k$ e $m$ . ...	79
Tabela 4 – Avaliações dos termos de $S_1$ e $S_{12}$ para diferentes valores de $k$ e $m$ . ...	80
Tabela 5 – Métricas estatísticas da validação da expressão do segundo coeficiente Virial utilizando parâmetros de LJ da literatura. ....	92
Tabela 6 – Métricas estatísticas da validação da expressão do segundo coeficiente Virial utilizando parâmetros de LJ ajustados. ....	93
Tabela 7 – Temperatura de Boyle obtida a partir da expressão do segundo coeficiente Virial utilizando parâmetros de LJ da literatura e ajustados. ....	94
Tabela 8 – Comparação do número de termos necessários para cálculo do segundo coeficiente Virial por diferentes expressões analíticas utilizando parâmetros de LJ da literatura e ajustados. ....	94

## LISTA DE SIGLAS

EdE	Equação de Estado
FO	Função Objetivo
HS	<i>Hard-spheres</i> ou Esferas Rígidas
LJ	Lennard-Jones
LM	Levenberg-Marquardt
MAE	<i>Mean Absolute Error</i> ou Erro Absoluto Médio
MSE	<i>Mean Squared Error</i> ou Erro Quadrático Médio
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i>
RMSD	<i>Root Mean Square Deviation</i> ou Raiz do Desvio Quadrático Médio
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
SW	<i>Square-Well</i> ou Poço Quadrado

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Coeficiente de atração de Van der Waals
$A$	Energia livre de Helmholtz
$A^{association}$	Energia livre de Helmholtz de associação
$A^{chain}$	Energia livre de Helmholtz de cadeia
$A^{dispersion}$	Energia livre de Helmholtz de dispersão
$A^{hard\ spheres}$	Energia livre de Helmholtz de esferas rígidas
$A^{segment}$	Energia livre de Helmholtz de formação de segmentos
$A^R$	Energia livre de Helmholtz residual
$b$	Coeficiente de repulsão de Van der Waals
$B_2(T)$	Segundo coeficiente Virial volumétrico
$B_3(T)$	Terceiro coeficiente Virial volumétrico
$B_4(T)$	Quarto coeficiente Virial volumétrico
$B_{2e}(T)$	Segundo coeficiente Virial dielétrico
$B_{1r}(T)$	Primeiro coeficiente Virial de refração
$B_{2r}(T)$	Segundo coeficiente Virial de refração
$B_{3r}(T)$	Terceiro coeficiente Virial de refração
$\sigma$	Diâmetro de uma molécula
$\sigma_{ij}$	Diâmetro médio de um par $ij$
$\bar{\sigma}$	Distância do potencial de Lennard-Jones mínimo
$\epsilon$	Mínimo do potencial de interação intermolecular
$\epsilon_{ij}$	Mínimo do potencial de interação intermolecular de um par $ij$
$\bar{E}$	Energia média do sistema
$G$	Energia livre de Gibbs
$H$	Entalpia
$k_B$	Constante de Boltzmann
$MAE$	<i>Mean Absolute Error</i> ou Erro Médio Absoluto
$MSE$	<i>Mean Squared Error</i> ou Erro Médio Quadrático
$\mu$	Potencial Químico
$N_{AV}$	Número de Avogadro
$n$	Número de moles

$n_T$	Número total de moles
$N_T$	Número total de moléculas
$\rho$	Densidade molar
$P$	Pressão
$P_i$	Probabilidade de um macroestado $i$
$\mathcal{Q}_{vibracional}$	Função de partição da energia vibracional
$\mathcal{Q}_{translacional}$	Função de partição da energia translacional
$\mathcal{Q}_{eletronica}$	Função de partição da energia eletrônica
$\mathcal{Q}_{nuclear}$	Função de partição da energia nuclear
$\mathcal{Q}$	Função de partição de uma única molécula
$\mathcal{Q}$	Função de partição total de um sistema
$r_{ij}$	Distância entre as moléculas $i$ e $j$
$R$	Constante dos gases ideais
$R_{SW}$	Fator ajuste do poço quadrado
$S$	Entropia
$\Gamma(\alpha)$	Função Gamma de $\alpha$
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura crítica
$T_B$	Temperatura de Boyle
$U$	Energia interna
$\mathcal{U}$	Potencial de interação intermolecular
$V$	Volume
$V_c$	Volume crítico
$v$	Volume molar de um gás
$v^{ig}$	Volume molar de um gás ideal
$z$	Fator de compressibilidade
$\mathcal{Z}$	Integral Configuracional ou Função de partição configuracional

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 OBJETIVOS .....	18
1.2 ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	19
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>21</b>
2.1 EQUAÇÕES DE ESTADO .....	21
2.1.1 Lei dos Gases Ideais .....	21
2.1.2 Equação de Van der Waals .....	24
2.1.3 Equação Virial .....	25
2.1.4 SAFT .....	28
2.2 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA .....	30
2.2.1 Distribuição de Boltzmann .....	32
2.2.2 Propriedades de Estado .....	33
2.2.3 Função de Partição .....	36
2.2.4 Integral Configuracional .....	37
2.2.5 Aditividade aos Pares .....	39
2.2.6 Função de Meyer .....	42
2.2.7 Coeficientes Virial .....	43
2.3 POTENCIAL DE INTERAÇÃO INTERMOLECULAR .....	45
2.3.1 Potencial para Gases Ideias .....	46
2.3.2 Potencial para Esferas Rígidas .....	46
2.3.3 Potencial para o Poço Quadrado .....	48
2.3.4 Potencial de Lennard-Jones .....	50
2.4 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL .....	51
2.4.1 Dados PVT .....	52
2.4.2 Fator de Compressibilidade .....	53
2.4.3 Outros Coeficientes Virial .....	55
2.5 ANÁLISE CRÍTICA DO ESTADO DA ARTE .....	56
<b>3 FERRAMENTAL MATEMÁTICO</b> .....	<b>58</b>
3.1 INTEGRAÇÃO POR PARTES .....	58
3.2 REGRA DE L'HOSPITAL .....	59
3.3 SÉRIE DE MACLAURIN .....	59
3.4 FUNÇÃO GAMMA .....	60

3.4.1 Consequência da Definição.....	61
3.4.2 Identidade da Constante no Exponencial .....	61
3.4.3 Duplicação de Legendre.....	62
3.5 SIMBOLO DE POCHHAMMER.....	62
3.5.1 Relação com a Função Gamma.....	63
3.5.2 Duplicação de $x + 1$ .....	63
3.5.3 Duplicação de $x + 1/2$ .....	64
3.6 FUNÇÃO HIPERGEOMÉTRICA DE CONFLUENTE .....	65
3.7 PARTICLE SWARM OPTIMIZATION (PSO).....	66
3.8 LEVENBERG-MARQUARDT (LM).....	66
<b>4 DEDUÇÃO ANALÍTICA .....</b>	<b>68</b>
4.1 INTEGRAÇÃO POR PARTES.....	69
4.2 REGRA DE L'HOSPITAL .....	70
4.2.1 Limite Tendendo a Zero .....	71
4.2.2 Limite Tendendo ao Infinito .....	71
4.3 SÉRIE DE MACLAURIN.....	73
4.4 FUNÇÃO GAMMA.....	76
4.5 SÍMBOLO DE POCHHAMMER.....	77
4.5.1 Desenvolvimento dos Somatórios $S_{11}$ e $S_{12}$ .....	78
4.5.2 Desenvolvimento dos Somatórios $S_{21}$ e $S_{22}$ .....	80
4.5.3 Fusão dos Somatórios $S_{12}$ e $S_{21}$ .....	81
4.5.4 Fusão dos Somatórios $S_{11}$ e $S_{22}$ .....	83
4.6 FUNÇÃO HIPERGEOMÉTRICA DE CONFLUENTE .....	86
4.7 EXPRESSÃO FINAL .....	87
4.8 CONFERÊNCIA POR SOFTWARE SIMBÓLICO .....	88
<b>5 VALIDAÇÃO DA EQUAÇÃO.....</b>	<b>90</b>
5.1 GASES NOBRES.....	95
5.2 GASES DIATÔMICOS .....	97
5.3 HIDROCARBONETOS.....	99
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
6.1 PRÓXIMOS PASSOS E TRABALHOS FUTUROS .....	104
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>105</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o final do século XIX, uma das áreas de pesquisa mais proeminentes na termodinâmica tem sido o estudo, avaliação e desenvolvimento de equações de estado (EdE). Smith *et al.* [1] descreve tais equações como correlações matemáticas que relacionam temperatura (T), pressão (P) e volume (V) de fluídos.

Entretanto, o escopo destas expressões vai além destas três propriedades, se desdobrando na descrição de outras funções de estado como entropia (S), entalpia (H), energia livre de Gibbs (G), energia livre de Helmholtz (A) e potencial químico ( $\mu$ ). Logo, evidencia-se a relevância das equações de estado em sua ampla aplicabilidade para o desenvolvimento de processos industriais, possibilitando o cálculo de propriedades de sistemas em equilíbrio [2,3].

Para gases suficientemente diluídos, comumente se aplica a EdE conhecida como equação dos gases ideais. A idealização referenciada em seu nome vem do fato de esta correlação desconsiderar as forças atuantes entre as moléculas. Contudo, o aumento da concentração leva à interações intermoleculares mais significativas, que conseqüentemente precisam ser computadas para representar corretamente o comportamento do sistema [1,3]. Embora os avanços nesse campo tenham sido expressivos, as primeiras equações de estado desenvolvidas (como as de Clapeyron, Van der Waals e a equação Virial), ainda apresentam notável precisão quando aplicadas a sistemas simples em faixas de temperatura e pressão adequadas [4,5]. Por essa razão, muitos dos livros-texto introdutórios para a formação de engenheiros químicos enfocam a apresentação destas equações, visando fundamentar a compreensão dos comportamentos dos fluídos [1,6].

Pela complexidade que existe na tradução de interações de ordem microscópica para propriedades macroscópicas, o estudo das EdE apresenta significativos desafios conceituais e matemáticos. Portanto, é imprescindível enfatizar a manipulação matemática como uma das principais ferramentas para o domínio de conhecimentos baseados em ciências exatas.

Trabalhos nas áreas da física e da matemática envolvendo deduções podem ser datadas até a época de Aristóteles [7]. Todavia, em grande parte do ensino fundamental e médio, o desenvolvimento matemático tem sido reduzido à aplicações mecânicas de expressões prontas, sem o devido aprofundamento ou reflexão sobre natureza dos objetos de estudo [8]. Dessa forma, compreende-se a fundamentação

conceitual e exemplificação sozinhas não são suficientes para preparação dos engenheiros para solução de problemas práticos, sendo as deduções necessárias para integralização do conhecimento e desenvolvimento de autonomia.

O objeto de estudo da presente dissertação é uma EdE clássica conhecida como equação Virial. Tal expressão foi desenvolvida por Heike Kamerlingh Onnes em 1910, inicialmente como uma proposta empírica de descrever o comportamento de sistemas gasosos [9]. Apesar de sua formulação não ter se baseado em nenhuma teoria físico-química, a equação Virial encontra validação na termodinâmica estatística – estudo da termodinâmica enfocando a dinâmica dos sistemas moleculares [10]. Essa validação, que permite a interpretação de cada um dos coeficientes da EdE com base em interações entre moléculas, será apresentada na presente dissertação com ênfase na importância dos métodos matemáticos para tradução de fundamentos físico-químicos em modelos algébricos.

Desde a primeira publicação a respeito da equação Virial, extensas pesquisas relacionadas a determinação de seus coeficientes foram realizadas. Especificamente para o segundo coeficiente Virial  $B_2(T)$ , estudos teóricos baseados em potenciais de interação têm sido realizados desde a década de 1930 até os dias de hoje [11–15]. O intuito de muitas destas explorações está no desenvolvimento de fórmulas mais eficientes para cálculo de  $B_2(T)$ , principalmente baseados em modelos de potencial de interação intermolecular. Dentre estes modelos, destaca-se o potencial de Lennard-Jones (LJ), como uma função contínua para descrição do potencial de interação que abrange fenômenos de atração e repulsão [16].

Dez anos atrás, Mamedov & Somuncu [17] apresentaram uma proposta de equação analítica o cálculo do segundo coeficiente Virial a partir do potencial LJ. Todavia, estes autores optaram por suprimir a dedução da equação na apresentação de seu trabalho. Esse fato permite que a derivação seja exposta de forma didática, possibilitando sua validação juntamente com uma explicação detalhada dos principais fundamentos da equação de estado de Virial.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é apresentar um estudo de caso baseado na dedução de uma forma analítica para o cálculo do segundo coeficiente Virial empregando o potencial de interação intermolecular de Lennard-Jones.

Ainda, destaca-se os seguintes objetivos específicos do presente trabalho:

- a) Apresentar o contexto histórico que levou a proposição da equação Virial, bem como a sua fundamentação na termodinâmica estatística e os principais métodos de determinação para o segundo coeficiente Virial;
- b) Deduzir uma forma analítica para o cálculo do segundo coeficiente Virial para o potencial de Lennard-Jones através do emprego de métodos matemáticos;
- c) Validar a equação obtida a partir da comparação de seus resultados com valores de segundo coeficiente Virial publicados na literatura;
- d) Analisar as limitações da forma matemática da expressão obtida;
- e) Avaliar a aplicabilidade de métodos de otimização para ajuste de parâmetros do potencial de interação intermolecular de Lennard-Jones.

## 1.2 ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho foi organizado de forma a facilitar o entendimento do leitor. Dessa forma, a divisão dos capítulos foi feita seguindo a descrição abaixo:

### *Capítulo 2: Fundamentação Teórica*

Neste capítulo, são abordados os principais aspectos teóricos que fundamentam este trabalho. Para facilitar a leitura, ele foi subdividido em quatro subtópicos, tratando das equações de estado (2.1), dos conceitos fundamentais da termodinâmica estatística (2.2), dos potenciais de interação intermolecular (2.3) e dos métodos de experimentais para determinação do segundo coeficiente Virial (2.4). O último tópico do capítulo (2.5) corresponde a uma análise crítica do estado da arte do cálculo do segundo coeficiente Virial pelo potencial de Lennard-Jones.

### *Capítulo 3: Ferramental Matemático*

O foco deste capítulo é apresentar o arcabouço matemático necessário para desenvolvimento da fórmula analítica para o cálculo do segundo coeficiente Virial. Os métodos matemáticos apresentados serão: a integração por partes (3.1), a regra de L'Hospital (3.2), a série de MacLaurin (3.3), a função Gamma (3.4), o símbolo de Pochhammer (3.5) e a função hipergeométrica confluyente (3.6). Em seguida, também

serão descritas duas técnicas de otimização: Particle Swarm Optimization (3.7) e Levenberg-Marquardt (3.8).

#### *Capítulo 4: Dedução Analítica*

Este capítulo aborda a dedução detalhada de uma forma analítica para o segundo coeficiente Virial para o potencial de interação intermolecular 12-6 de Lennard-Jones. A apresentação foi subdividida segundo a aplicação dos ferramentais matemáticos apresentados no capítulo anterior, culminando na forma final da expressão: integração por partes (4.1), regra de L'Hospital (4.2), série de MacLaurin (4.3), função Gamma (4.4), o símbolo de Pochhammer (4.5), função hipergeométrica confluyente (4.6). Em seguida, apresenta-se a consolidação da expressão final (4.7) e sua forma analítica é confirmada através do uso de um software simbólico (4.8).

#### *Capítulo 5: Validação da Expressão*

O último capítulo abrange a validação da expressão desenvolvida a partir de dados experimentais e o ajuste de parâmetros de Lennard-Jones através de métodos de otimização. Para tal, ele foi dividido em subtópicos de acordo com os grupos de moléculas cujos dados experimentais foram empregados na validação: gases nobres (5.1), gases diatômicos (5.2) e hidrocarbonetos (5.3).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo apresenta uma contextualização da equação Virial do ponto de vista histórico e termodinâmico, buscando pontuar sua importância e quais os desenvolvimentos científicos que levaram a sua proposição. Também serão apresentadas as principais metodologias adotadas na literatura para determinação do segundo coeficiente Virial.

### 2.1 EQUAÇÕES DE ESTADO

Os estudos de Robert Boyle, conduzidos no século XVII, representam um primeiro marco fundamental no desenvolvimento das equações de estado. O trabalho deste cientista foi dedicado a determinar uma correlação empírica entre pressão e volume de gases em temperaturas constantes. Uma vez que a primeira publicação de sua pesquisa se deu em 1660, o autor enfrentou sérias dificuldades experimentais e críticas por parte da comunidade científica da época, tendo inclusive que publicar uma segunda edição de seu estudo em 1662 para aprofundar a descrição de seus experimentos e defender sua metodologia. Em vida, Boyle se referia a sua proposição como apenas uma hipótese, mas atualmente ela é conhecida como “Lei de Boyle” [18–20].

Apesar dos trabalhos de Boyle terem se dado séculos antes de a expressão “equação de estado” ser cunhada, ainda assim são considerados a origem dessa linha de estudo, uma vez que apresentam a busca pela determinação de uma relação entre propriedades de estado de um fluido.

#### 2.1.1 Lei dos Gases Ideais

Aquela que viria a ser considerada a primeira equação de estado é a lei dos gases ideais ou equação de Clapeyron, enunciada por Émile Clapeyron em 1834. Sua relevância e popularidade não se devem só ao fato de ser uma expressão inédita para correlacionar simultaneamente três propriedades de estado ( $T$ ,  $P$  e  $V$ ) e sim a qualidade com a qual a equação descreve sistemas gasoso em altas temperaturas e baixas pressões [21,22]. Sua formulação se encontra apresentada na equação (1):

$$\frac{P \cdot v}{T} = R \quad (1)$$

O surgimento dessa equação foi uma consequência da consolidação das propostas de ao menos outros três cientistas que vieram antes de Clapeyron e desenvolveram leis empíricas a respeito do comportamento de gases:

- Lei de Boyle (1662): Robert Boyle mostrou que, para uma temperatura constante, o volume de um gás é inversamente proporcional à sua pressão [19,21].
- Lei de Charles (1787): Jacques Charles observou que, para uma pressão constante, o volume de um gás é diretamente proporcional à sua temperatura [21,23].
- Lei de Gay-Lussac (1802): Joseph Gay-Lussac determinou que, para um volume constante, a pressão de um gás é diretamente proporcional à sua temperatura [21,23].

Uma vez que a lei dos gases ideais apresenta restrições de aplicabilidade, foi necessário definir quais as características dos sistemas para os quais ela apresenta boa adesão [3]. Dessa forma, surgiu o “modelo de gás ideal” ou “hipótese de gás ideal”.

Apesar de o modelo descrever bem alguns sistemas gasosos, principalmente quando estes apresentam baixas densidades, os gases ideais não existem no mundo real [24]. Ao discutir este modelo, Lucas [24] enfatiza os seguintes pontos:

- O volume ocupado pelas moléculas é negligenciável em comparação com o tamanho do sistema;
- Forças de interação intermoleculares são desconsideradas;
- O movimento das moléculas é aleatório e seus choques são elásticos;

Atualmente, empregamos a lei dos gases ideais na forma apresentada pela equação (2), com o número de moles na forma explícita. Todavia, este termo não estava explicitado no artigo original de Clapeyron, uma vez que este buscou traçar as

relações entre as propriedades dos gases com um enfoque fenomenológico [22]. Ademais, o tema da existência ou não de átomos e moléculas foi um extensivo debate ao longo de todo o século XIX, sendo concluído apenas com as contribuições experimentais de Perrin [25], ao confirmar algumas hipóteses de Albert Einstein e provar a existência de tais partículas.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

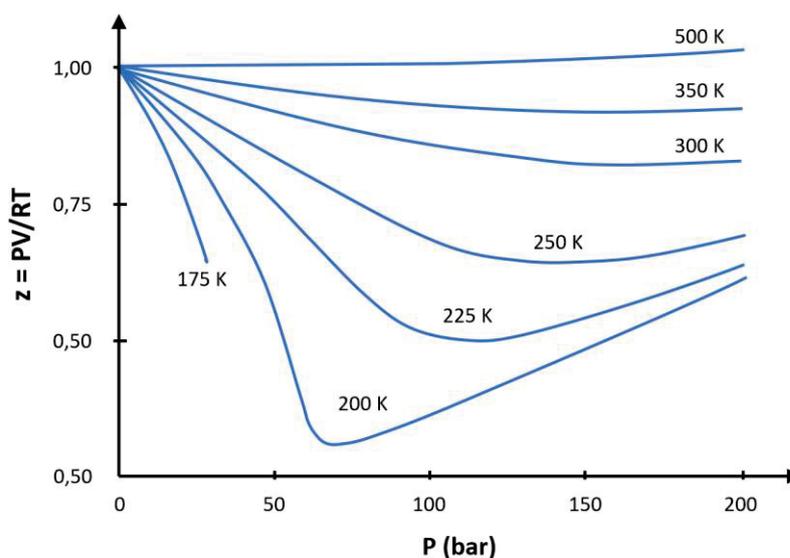
Conforme mencionado, o modelo de gases ideais é uma aproximação. Uma vez que as forças intermoleculares e o espaço ocupado pelas moléculas começam a ser contabilizados, passa-se a discutir modelos para descrição de gases reais. Para correlacionar o volume molar do gás real ( $v$ ) e o volume molar de um gás ideal ( $v^{ig}$ ), foi criada a definição do fator de compressibilidade ( $z$ ) [1]. A expressão matemática deste fator está apresentada na equação (3):

$$z = \frac{v}{v^{ig}} = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad (3)$$

Quanto mais o valor do fator de compressibilidade se aproxima de 1, mais representativo se torna o modelo de gás ideal. Fisicamente, um valor de  $z < 1$  indica a predominância de forças atrativas e um gás real que ocupa menos volume do que seria previsto no modelo idealizado. Já  $z > 1$  representa uma predominância das forças de repulsão e um volume real ocupado maior do que o do gás ideal [1,26].

A Figura 1 – Fator de compressibilidade do metano Figura 1 apresenta como o fator de compressibilidade de um fluido, exemplificado pelo metano, pode variar conforme temperatura e pressão:

Figura 1 – Fator de compressibilidade do metano.



Fonte: Adaptado de Smith *et al.* [1].

### 2.1.2 Equação de Van der Waals

A próxima proposição historicamente relevante de uma EdE se deu através dos trabalhos de Johannes Diderik Van der Waals, que em 1873 apresentou a primeira equação para descrição de sistemas de gases reais [27]. A inovação da tese do autor se baseava em sugerir que as propriedades macroscópicas dos sistemas eram influenciadas por sua estrutura microscópica. Tais ideias sofreram grandes resistências, pois conforme já mencionado, a existência de átomos e moléculas ainda era um forte tema em debate, apesar de grandes avanços da mecânica estatística já terem sido realizados por autores como Max Boltzmann nessa época [3,28].

A publicação mais famosa desta equação é a que foi apresentada por Van der Waals em 1910 quando foi agraciado com o Nobel da Física. Neste texto, o autor discute sobre o formato da expressão e descreve que o termo  $a$  se refere as forças atrativas intermoleculares, enquanto  $b$  apresenta o volume efetivo ocupado pelas moléculas [29]. A EdE conhecida como “equação de Van der Waals”, está expressa na equação (4):

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (4)$$

Esta expressão inaugura um conjunto de equações de estado conhecidas como cúbicas, pois podem ser reestruturadas em um polinômio cúbico em relação ao volume ou fator de compressibilidade. Outras EdE que integram esse conjunto são as de Peng & Robinson (1945) [30], Redlich & Kwong (1949) [31] e Soave (1949) [32]. Apesar de cada uma dessas equações de estado sucessivamente apresentarem melhorias na predição do comportamento de fluídos reais, estas ainda apresentavam severas dificuldades na descrição de sistemas altamente polares [3].

### 2.1.3 Equação Virial

Devido a simplicidade da expressão, inicialmente pode-se assumir que a equação Virial precedeu a de Van der Waals, todavia o que aconteceu foi o contrário. A equação Virial foi desenvolvida por Heike Kamerlingh Onnes e seu primeiro registro se deu em 1902. O autor acompanhara atentamente o trabalho de Van der Waals e havia depreendido significativos esforços para encontrar expressões consistentes para os coeficientes  $a$  e  $b$ . Todavia, seu trabalho acabou por tomar outro rumo ao propor a expressão polinomial conhecida como equação Virial [33]. A expressão original de Virial está apresentada na equação (5):

$$P \cdot v = b_1 + \frac{b_2}{v} + \frac{b_3}{v^2} + \frac{b_4}{v^3} + \frac{b_5}{v^4} + \frac{b_6}{v^5} + \dots \quad (5)$$

Eventualmente, com a formalização do conceito de fator de compressibilidade, a equação Virial passaria a ser mais convencionalmente representada em sua forma de volume molar a partir da equação (6) ou na forma de densidade molar a partir da equação (7):

$$\frac{P \cdot v}{R \cdot T} = z = 1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \frac{B_4(T)}{v^3} + \dots \quad (6)$$

$$\frac{P \cdot v}{R \cdot T} = z = 1 + B_2(T) \cdot \rho + B_3(T) \cdot \rho^2 + B_4(T) \cdot \rho^3 + \dots \quad (7)$$

Apesar de ter surgido como uma proposição empírica para a descrição do comportamento de sistemas gasosos, a equação Virial pode ser obtida a partir da

termodinâmica estatística, de modo que seus coeficientes podem ser interpretados do ponto de vista das interações microscópicas entre as moléculas [3].

Por natureza de sua definição, a aplicabilidade da equação Virial se encontra limitada pelo número de coeficientes empregados para convergência da série [4,34]. Posto isso, suas aplicações mais comuns são na forma truncada no segundo e terceiro termo, apresentadas respectivamente pelas equações (8) e (9):

$$\frac{P \cdot v}{R \cdot T} = z = 1 + B_2(T) \cdot \rho \quad (8)$$

$$\frac{P \cdot v}{R \cdot T} = z = 1 + B_2(T) \cdot \rho + B_3(T) \cdot \rho^2 \quad (9)$$

Uma vez que a equação Virial pode ser apresentada de diferentes formas, considerando seus truncamentos, autores como Setzmann & Wagner [35] verificaram o erro médio para determinação de  $z$  para diferentes formas da EdE a partir da temperatura crítica ( $T_c$ ) e volume crítico ( $V_c$ ). A Tabela 1 apresenta essa relação para o metano gasoso, enquanto a Tabela 2 exibe a mesma correlação mas para metano como vapor saturado:

Tabela 1 – Faixas de condições e erros associados para cálculo fator de compressibilidade do metano através de diferentes formas da equação Virial.

<b>Equação</b>	<b>Erro &lt;1%</b>	<b>Erro &lt;5%</b>
$z = 1 + \frac{B_2(T)}{v}$	$\rho V_c < 0,18$	$\rho V_c < 0,35$
$z = 1 + \frac{B_2(T) \cdot P}{R \cdot T}$	$\rho V_c < 0,1$	$\rho V_c < 0,2$
$z = 1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2}$	$\rho V_c < 0,8$	$\rho V_c < 1,5$
$z = 1 + \frac{B_2(T) \cdot P}{R \cdot T} + [B_3(T) - B_2^2(T)] \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T}\right)^2$	$\rho V_c < 0,15$	$\rho V_c < 0,35$

Fonte: Adaptado de Poling *et al.* [36].

Tabela 2 – Faixas de condições e erros associados para cálculo do fator de compressibilidade do metano no estado de vapor saturado através de diferentes formas da equação Virial.

Equação	Erro <1%	Erro <5%
$z = 1 + \frac{B_2(T)}{V}$	$T/T_c < 0,82$	$T/T_c < 0,9$
$z = 1 + \frac{B_2(T) \cdot P}{R \cdot T}$	$T/T_c < 0,7$	$T/T_c < 0,8$
$z = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2}$	$T/T_c < 0,95$	$T/T_c < 0,99$
$z = 1 + \frac{B_2(T) \cdot P}{R \cdot T} + [B_3(T) - B_2^2(T)] \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T}\right)^2$	$T/T_c < 0,8$	$T/T_c < 0,9$

Fonte: Adaptado de Poling *et al.* [36].

Apesar de sua origem empírica, a série polinomial proposta na equação Virial encontra fundamentos na termodinâmica estatística e promove uma relação entre as interações moleculares e as propriedades termodinâmicas. A interpretação destas correlações reside nos coeficientes Virial. Por exemplo, o segundo coeficiente Virial  $B_2(T)$  reflete o efeito das interações de pares de moléculas no comportamento do fluido. Já o terceiro coeficiente Virial  $B_3(T)$  considera o efeito de uma terceira molécula, ainda contabilizando as interações par-a-par [24,37].

Os coeficientes Virial são funções da temperatura, sendo que  $B_2(T)$  possui uma temperatura característica conhecida como temperatura de Boyle ( $T_B$ ). Em temperaturas acima de  $T_B$  o valor de  $B_2(T)$  é positivo (equação 10) e predominam forças repulsivas, indicando que o volume efetivo das moléculas contribui significativamente para o comportamento do gás. Já abaixo de  $T_B$ , tem-se  $B_2(T)$  negativo (equação 11) e predominam forças atrativas, sugerindo que as moléculas tendem a se aproximar, reduzindo o volume ocupado pelo fluido em relação ao comportamento ideal. Finalmente, na temperatura de Boyle, o fluido se comporta como ideal uma vez que o segundo coeficiente Virial é zerado [17,37].

$$B_2(T) > 0 \quad \text{para} \quad T > T_B \quad (10)$$

$$B_2(T) < 0 \quad \text{para} \quad T < T_B \quad (11)$$

Schultz & Kofke [4] destacam que embora a EdE Virial seja já bem estabelecida na literatura, avanços recentes em algoritmos, capacidade computacional e qualidade

de modelos moleculares renovaram o interesse por sua aplicação. Os autores destacam a ponte que a equação empírica realiza entre as interações moleculares e as propriedades termodinâmicas, permitindo uma compreensão mais profunda dos comportamentos dos fluidos. Ademais, também se sugere que a equação Virial e seus coeficientes podem servir para validação de modelos moleculares e cálculos de primeiros princípios a partir da comparação de dados.

Devido a importância da equação Virial, o segundo e o terceiro coeficiente Virial foram amplamente estudados e tabelados. Neste sentido, um dos trabalhos mais completos é o livro “Virial Coefficients of Pure Gases” por Dymond *et al.* [38]. Além de compilar dados experimentais coletados por dezenas de outros pesquisadores, os autores desta obra ainda realizaram uma avaliação crítica a respeito da qualidade dos valores obtidos para cada coeficiente.

#### 2.1.4 SAFT

Uma vez que essa dissertação abordará os fundamentos teóricos e matemáticos da termodinâmica estatística, é cabível apresentar uma das mais modernas teorias de estado baseadas nela: a *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT).

Diferentemente das equações apresentadas, a SAFT não é uma EdE volumétrica, ou seja, não se trata de uma equação para determinação do fator de compressibilidade, pressão ou volume. A SAFT é uma notável aplicação da teoria de perturbação, uma abordagem que descreve sistemas complexos dividindo a energia total em um termo de referência e uma contribuição de perturbação. Por isso, sua expressão é um somatório de contribuições que levam a determinação da energia livre de Helmholtz residual ( $A^R$ ), como exposto na equação (12):

$$A^R = A^{segment} + A^{chain} + A^{association} \quad (12)$$

O termo  $A^{segment}$  é comumente apresentado como a soma de dois termos distintos, como na equação (13). O primeiro remete a interpretação dos segmentos de cadeia como esferas rígidas ( $A^{hard\ spheres}$ ) e o segundo está relacionado a dispersão

destes segmentos no sistema em decorrência de forças de atração e repulsão ( $A^{dispersion}$ ).

$$A^{segment} = A^{hard\ spheres} + A^{dispersion} \quad (13)$$

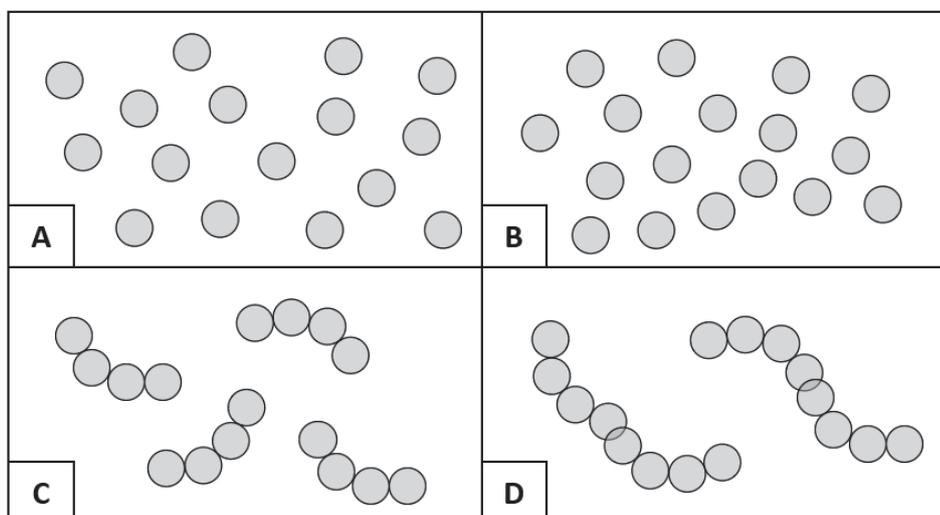
Uma propriedade residual corresponde à diferença entre uma propriedade para um gás ideal e seu valor real. A partir de um modelo para a descrição da  $A^R$ , pode-se usar uma série de correlações termodinâmicas para obtenção das demais propriedades de estado de um sistema [39].

A SAFT com termo associativo ( $A^{association}$ ) foi desenvolvida por Chapman *et al.* (1989) [40], cujo trabalho se baseou nos estudos de Wertheim a respeito de interações atrativas altamente direcionais. Os demais termos da equação (12) foram desenvolvidos em períodos anteriores, como  $A^{segment}$ , cuja proposta se encontra nos trabalhos de Carnahan & Starling (1969) [41] e Alder *et al.* (1972) [42].

Portanto, a contribuição de Chapman *et al.* [40] encontra mérito não apenas na proposição de um novo termo, mas também na capacidade de fazer uso de outras teorias de sua época. Ademais, a SAFT atendeu uma demanda que não havia sido suprida nem pelas melhores equações de estado cúbicas de sua época: a descrição de sistemas associativos [3].

Para melhor descrever a forma como a SAFT interpreta os sistemas moleculares, um diagrama foi desenvolvido na Figura 2:

Figura 2 – Interpretação de um sistema pela teoria SAFT.



O quadro A apresenta o fluido inicialmente composto por uma série de segmentos, interpretados como esferas rígidas (*hard spheres*). Já no quadro B, são adicionadas forças atrativas aos segmentos, conforme descrito pelo termo da dispersão (*dispersion*). Em seguida, conforme a estrutura da molécula, um dado número de sítios de ligação covalente é adicionado em cada segmento, de modo que estes começam a formar cadeias através de suas ligações, o que é representado pelo termo de cadeia (*chain*) e representado no quadro C. Finalmente, o quadro D mostra que sítios de associação intermoleculares são introduzidos em diferentes posições das cadeias, culminando na contabilização de efeitos associativos (pontes de hidrogênio) pelo termo de associação (*association*).

Quando uma publicação se refere a equação SAFT, ela está remetendo a um conjunto específico de equações para o cálculo de cada uma das contribuições que descrevem  $A^R$ . Sua formulação baseada em teoria da perturbação, permitiu que diversos autores propusessem formas alternativas para determinação das contribuições, para atender moléculas com diferentes naturezas associativas. Assim, nos anos seguintes ao surgimento das SAFT, uma série de variantes surgiram, como por exemplo a HR-SAFT [43], a PC-SAFT [44], a Polar SAFT [45], a PCP-SAFT [46] e outras.

## 2.2 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

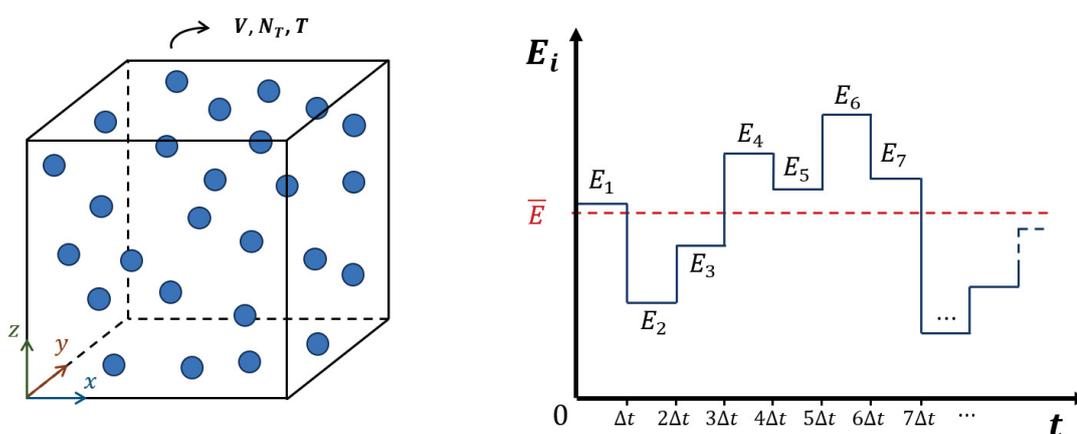
De acordo com Rouquerol & Rouquerol [47], a termodinâmica estatística é uma disciplina que visa empregar uma análise microscópica dos sistemas (escala atômica) para compreender os fenômenos que a termodinâmica clássica explica apenas em escala macroscópica. Uma consequência desse propósito é que funções de estado, como entropia e temperatura, devem ser interpretadas no contexto molecular através do uso de conceitos estatísticos [37,47].

O cálculo da energia de um sistema é um exemplo fundamental para compreender essa proposta, além de se tratar de um dos principais temas abordados por Ludwig Boltzmann, que é considerado um dos pais da termodinâmica estatística [47]. Pode-se imaginar um sistema dotado de um número total de moléculas  $N_T$ , ocupando um volume  $V$  a uma temperatura  $T$ . Do ponto de vista macroscópico, caso as condições ambientais se mantenham constante, pode-se afirmar que o sistema se

encontra em equilíbrio e que há uma energia  $E$  associada a ele. Todavia, do ponto de vista microscópico, uma vez que as partículas não se encontram estáticas e sim em constante movimentação e interação umas com as outras, tem-se para cada instante de tempo um diferente estado energético  $E_i$ , oscilando em torno da energia média  $\bar{E}$ .

A Figura 3 apresenta o comportamento gráfico esperado para a energia de um sistema do ponto de vista molecular, considerando os estados energéticos  $E_i$  como grandezas discretas:

Figura 3 – Comportamento molecular esperado da energia ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2025).

Observar a dinâmica molecular de um sistema a partir desse ponto de vista é essencial para compreender o segundo postulodo da termodinâmica estatística, conforme apresentado por Sandler [48]. Esse postulodo estabelece que o valor médio de uma propriedade macroscópica de um sistema é equivalente à média ponderada do valor dessa propriedade em todos os estados microscópicos acessíveis, ponderada pela probabilidade de ocorrência de cada estado. Essa abordagem pressupõe a hipótese ergódica, que afirma que a média temporal das propriedades do sistema, ao longo de uma trajetória suficientemente longa, é igual à média estatística sobre o conjunto de microestados acessíveis. Além disso, no limite termodinâmico, onde o número de partículas tende ao infinito, as flutuações ao redor dos valores médios tornam-se desprezíveis, garantindo que essa equivalência seja válida para sistemas macroscópicos.

Portanto, energia interna do sistema ( $U$ ), ou energia média ( $\bar{E}$ ), é dada pelo somatório do produto entre cada nível energético assumido pelo sistema ( $E_i$ ) e sua

respectiva probabilidade de ocorrência ( $\mathbb{P}_i$ ) [24,37]. Isto se encontra expresso na equação (14):

$$U = \bar{E} = \sum_i E_i \cdot \mathbb{P}_i \quad (14)$$

Deste exemplo, duas novas questões surgem: uma delas se refere a como determinar a energia de cada estado do sistema e a outra é como calcular a probabilidade de ocorrência de cada estado. Para abordar essa dinâmica, a termodinâmica estatística trabalhará com a proposição e validação de modelos moleculares. A consistência entre os resultados decorrente destes modelos quando comparados com os resultados apresentados pela termodinâmica clássica é uma das chaves para a validação das teorias propostas [47].

É através de analogias entre estas duas abordagens termodinâmicas que equações de estado podem encontrar fundamentação e explicação a nível molecular, como se verificará para a equação Virial ao final do presente tópico.

### 2.2.1 Distribuição de Boltzmann

Uma das questões advinda do exemplo da energia foi a de como determinar a probabilidade de ocorrência de cada estado energético. A definição da termodinâmica estatística que é empregada para solucionar esse desafio foi proposta por Ludwig Boltzmann em 1868 e é conhecida como a distribuição de Boltzmann [49,50].

Este princípio dita que a probabilidade de ocorrência de um estado ( $\mathbb{P}_i$ ) é proporcional ao exponencial do negativo da energia do estado ( $E_i$ ) dividida pelo produto entre a constante de Boltzmann ( $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ) e a temperatura do sistema ( $T$ ), também conhecido como fator de Boltzmann da energia [37]. A equação (15) descreve matematicamente essa relação, empregando um termo  $\beta$  que se encontra definido pela equação (16):

$$\mathbb{P}_i \propto \exp(-\beta \cdot E_i) \quad (15)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (16)$$

A dedução desta relação advém da tentativa de Boltzmann de descrever relações de probabilidade para sistemas gasosos em equilíbrio térmico. Em seu livro, Sandler [48] aborda uma das consequências dessa distribuição como o primeiro postulado da mecânica estatística: em um sistema com volume e número de moléculas constantes, todos os estados de mesma energia possuem a mesma probabilidade de ocorrência. Outra implicação direta de sua forma matemática é que estados com maiores valores de energia serão estados menos prováveis, implicando que o sistema tenderá a se manter por mais tempo em estados de menor quantidade de energia [48,49].

Apesar da aplicação direta da distribuição de Boltzmann no contexto da termodinâmica estatística, seu uso não está restrito a essa área. Atualmente, sua definição é empregada em modelos de redes neurais (como as *Restricted Boltzmann machines*) ou em modelos econômicos (como modelos para alocação de permissões no comércio de emissões) [51,52].

Apenas com base na equação (15), ainda não é possível determinar a probabilidade de forma direta, uma vez que se trata de uma relação de proporcionalidade apenas. Portanto, um termo de normalização se torna necessário para que a soma de todas as probabilidades seja igual a um. A equação (17) apresenta tal termo, conhecido como função de partição ( $\mathbb{Q}$ ) [37].

$$\mathbb{P}_i = \frac{e^{-\beta \cdot E_i}}{\mathbb{Q}} \quad (17)$$

### 2.2.2 Propriedades de Estado

A função de partição é fundamental para a termodinâmica estatística. Conforme mencionado, ela opera para normalização da probabilidade da distribuição de Boltzmann. Portanto, a função de partição pode ser definida matematicamente como o somatório do fator de Boltzmann de todos os estados energéticos disponíveis do sistema, conforme a equação (18) [37,53].

$$\mathbb{Q} = \sum_j e^{-\beta \cdot E_j} \quad (18)$$

Uma vez que os estudos de Boltzmann que culminaram na definição da sua distribuição estavam relacionados ao equilíbrio térmico de gases, a forma canônica de  $\mathbb{Q}$  é tomada como função do volume ( $V$ ), temperatura ( $T$ ) e número de moles do sistema ( $n_T$ ) [37].

Retomando a definição da energia interna apresentada na equação (14) e usando as definições de probabilidade (equação 17) e função de partição (equação 18), torna-se possível encontrar uma definição da energia baseada em conceitos da termodinâmica estatística (equação 19) [24].

$$U = \sum E_i \cdot \frac{e^{-\beta \cdot E_i}}{\sum_j e^{-\beta \cdot E_j}} = - \left[ \frac{\partial \mathbb{Q}}{\partial \beta} \right]_{V, n_T} = \frac{T}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\mathbb{Q})}{\partial T} \right]_{V, n_T} \quad (19)$$

A equação da energia interna serve como base para a obtenção de outras propriedades de estado termodinâmicas. A dedução completa individual de cada uma delas foge do escopo da presente dissertação, mas o passo-a-passo pode ser encontrado de forma detalhada e didática em materiais como o de Hill [37], Lucas [24] e Sandler [6]. Um resumo geral do método dedutivo, que se baseia largamente em analogias entre a termodinâmica estatística e a termodinâmica clássica será apresentado a seguir.

Partindo da definição da energia interna na equação (14), é possível reescrevê-la como duas diferenciais parciais, resultando na equação (20). Em seguida, a aplicação de formas manipuladas das equações (17) e (19) permitem transformar a equação (20) na (21):

$$dU = \sum_i \mathbb{P}_i \cdot dE_i + \sum_i E_i \cdot d\mathbb{P}_i \quad (20)$$

$$\begin{aligned}
 dU = & -\frac{1}{\beta} \cdot d \left[ \sum_i \mathbb{P}_i \cdot \ln(\mathbb{P}_i) \right] + \sum_i \mathbb{P}_i \cdot \left[ \frac{\partial E_i}{\partial V} \right]_{n_T} \cdot dV \\
 & + \sum_i \mathbb{P}_i \cdot \left( \sum_j \left[ \frac{\partial E_i}{\partial n_j} \right]_{V, n_{i \neq j}} \cdot dn_j \right)
 \end{aligned} \tag{21}$$

A equação (21) possui uma forma e termos diferenciais coincidentes com a equação fundamental da termodinâmica, expressa pela equação (22):

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_j \mu_j \cdot dn_j \tag{22}$$

Pode-se então criar uma analogia entre as duas equações, de modo a identificar uma forma da termodinâmica estatística para representar as funções de estado da termodinâmica clássica. Resgatando a definição de  $\beta$  (equação 16) e realizando uma comparação entre as equações (21) (22), é possível encontrar uma definição para o diferencial da entropia, dada pela equação (23):

$$dS = -k_B \cdot d \left[ \sum_i \mathbb{P}_i \cdot \ln(\mathbb{P}_i) \right] \tag{23}$$

Partindo desta equação e realizando uma integração empregando cristais perfeitos como condição de condição inicial (entropia é nula quando a temperatura tende a zero), é possível chegar em uma expressão para a entropia em termos da função de partição, conforme a equação (24):

$$S = -k_B \cdot \sum_i \mathbb{P}_i \cdot \ln(\mathbb{P}_i) = -\frac{1}{\beta} \cdot \ln(Q) - \frac{1}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \right]_{V, n_T} \tag{24}$$

Pode-se então estender essa metodologia da analogia entre a termodinâmica clássica e a termodinâmica estatística para encontrar a definição de outras propriedades de estado, como pressão (equação 25), energia livre de Helmholtz (equação 26), entalpia (equação 27), energia livre de Gibbs (equação 28) e potencial químico (equação 29):

$$P = \sum_i P_i \cdot \mathbb{P}_i = \frac{1}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\mathbb{Q})}{\partial V} \right]_{T, n_T} \quad (25)$$

$$A = U - T \cdot S = -\frac{1}{\beta} \cdot \ln(\mathbb{Q}) \quad (26)$$

$$H = U + P \cdot V = -\frac{T}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\mathbb{Q})}{\partial T} \right]_{V, n_T} + \frac{V}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\mathbb{Q})}{\partial V} \right]_{T, n_T} \quad (27)$$

$$G = A + P \cdot V = -\frac{1}{\beta} \cdot \ln(\mathbb{Q}) + \frac{V}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\mathbb{Q})}{\partial V} \right]_{T, n_T} \quad (28)$$

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial A}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_{j \neq i}} = \frac{1}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\mathbb{Q})}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (29)$$

### 2.2.3 Função de Partição

Uma vez enfatizada a importância da função de partição como ponto de partida para a determinação das propriedades termodinâmicas, é necessário encontrar propostas para o seu cálculo. Nesse sentido, a termodinâmica estatística costuma ser dividida em dois tipos de sistemas: os não interagentes e os interagentes [37].

O primeiro grupo, remete aos sistemas nos quais não há interação entre as moléculas. Um exemplo clássico de sistema não interagente é o modelo de gás ideal, todavia, esse não é sistema que se enquadra nessa categoria. Gases nobres podem se comportar como um sistema não interagente em dadas condições, devido a sua inércia e formato molecular [37,48].

Para sistemas simples multi-moleculares não interagentes, a função de partição total ( $\mathbb{Q}$ ) é definida a partir de uma aproximação matemática (equação 30) envolvendo a função de partição de uma única molécula ( $\mathbb{q}$ ) e o número total de moléculas presentes ( $N_T$ ). Já para a definição de  $\mathbb{q}$ , realiza-se a razoável consideração de que as diferentes formas de energia são independentes e portanto tem-se que a função de partição para uma única molécula pode ser descrita como o produto entre as funções de partições dos diferentes tipos de energia contabilizados (equação 31),

como translacional ( $Q_{\text{translacional}}$ ), eletrônica ( $Q_{\text{eletrônica}}$ ), nuclear ( $Q_{\text{nuclear}}$ ), vibracional ( $Q_{\text{vibracional}}$ ) e outras [48].

$$Q \approx \frac{Q^{N_T}}{N_T!} \quad (30)$$

$$Q = Q_{\text{translacional}} \cdot Q_{\text{eletrônica}} \cdot Q_{\text{nuclear}} \cdot Q_{\text{vibracional}} \cdots \quad (31)$$

Cada uma destas funções de partição, relacionadas a tipos específicos de energia, são baseados em modelos da mecânica estatística para a descrição de moléculas. Pode-se citar, por exemplo, o modelo *particle-in-a-box*, comumente empregado na definição da função de partição translacional [54,55].

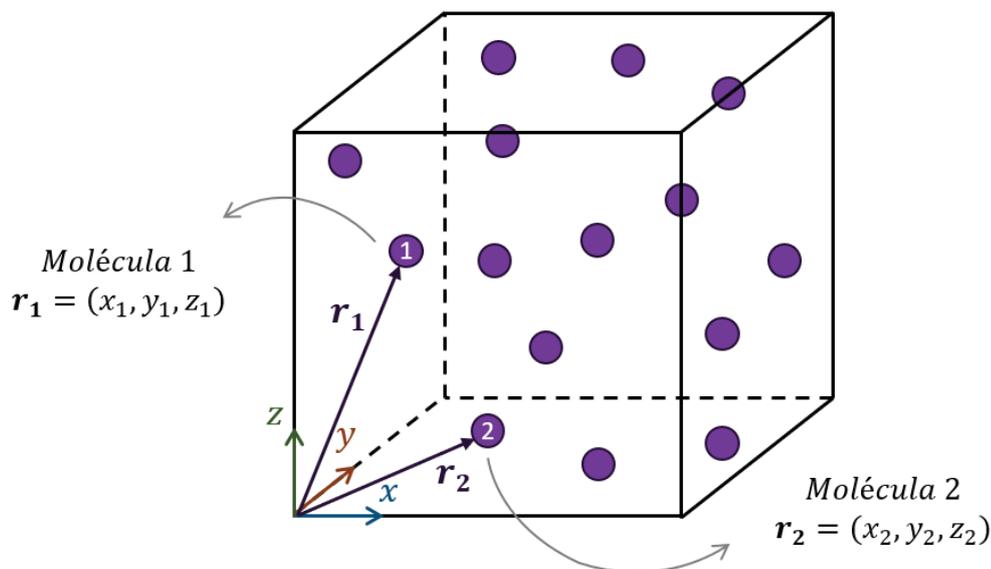
Já para sistemas interagentes, a função de partição total pode ser definida, para casos práticos, através de uma aproximação de sua forma clássica. Sua expressão, representada na equação (32), é dada pelo produto entre uma função de partição que foi definida para os sistemas não interagentes (equação 30) e um termo conhecido como função de partição configuracional ou integral configuracional ( $Z$ ) [24].

$$Q = \frac{Q^{N_T}}{N_T!} \cdot Z \quad (32)$$

#### 2.2.4 Integral Configuracional

De acordo com Lucas [24], a integral configuracional expressa a contribuição da energia de interação intermolecular para a função de partição total, considerando a distribuição espacial das moléculas. Para melhor explorar esse conceito, será tomado como base o sistema apresentado na Figura 4:

Figura 4 – Ilustração de um sistema interagente.



Fonte: O Autor (2025).

Considerando este sistema de volume ( $V$ ) e temperatura ( $T$ ) definidos, com cada molécula  $i$  tendo sua posição cartesiana representada por um vetor  $\mathbf{r}_i$ . Todas estas moléculas são dotadas de uma dada energia intramolecular (que envolve as energias translacional, eletrônica, nuclear, vibracional e outras), além de interagirem entre si.

Caso este sistema fosse composto por apenas duas moléculas (Molécula 1 e Molécula 2), posicionadas em coordenadas fixas dadas respectivamente pelos vetores  $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  e  $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ , seria possível definir um valor específico para seu potencial de interação intermolecular ( $U$ ). Nesse caso, o fator de Boltzmann desse potencial de interação poderia nos descrever a contribuição configuracional para a função de partição do sistema. Entretanto, como as moléculas podem ocupar diferentes posições no espaço ao longo do tempo, mesmo em um sistema em equilíbrio, faz-se necessário integrar o fator de Boltzmann do potencial de interação intermolecular ao longo do volume disponível para as moléculas.

Dessa forma, a integral configuracional para esse sistema com apenas duas moléculas é dada pela equação (33). É essencial enfatizar que cada uma das integrais do termo central da equação correspondem a integrais triplas em relação aos três eixos que descrevem o vetor de posição das moléculas. Já o potencial de interação intermolecular é uma função da temperatura, volume e das posições de cada uma das moléculas, conforme a equação (34).

$$\begin{aligned}
Z &= \int_V \int_V e^{-\frac{u}{k_B T}} \cdot d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \\
&= \int \int \int \int \int \int e^{-\frac{u}{k_B T}} \cdot dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1 \cdot dx_2 \cdot dy_2 \cdot dz_2
\end{aligned} \tag{33}$$

$$u = u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{34}$$

Para um sistema dotado de  $N_T$  moléculas interagentes, tem-se que  $Z$  e  $u$  seriam expressos pelas equações (35) e (36):

$$Z(T, V, \mathbf{n}_T) = \int_V \dots \int_V \int_V e^{-\frac{u}{k_B T}} \cdot d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_T} \tag{35}$$

$$u = u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_T}) \tag{36}$$

### 2.2.5 Aditividade aos Pares

A integral configuracional (equação 35), assim como a definição original da função de partição (equação 18), não apresentam uma solução analítica direta e simples. Ambas dependem de propostas de modelos de potencial de interação intermolecular – que serão apresentados adiante nesta dissertação. Esse desafio não costuma ser abordado através da proposição direta de uma equação potencial que seja função de todas as posições de todas as moléculas (como sugere a equação 34), o que se faz é inicialmente simplificar o desafio através de uma aproximação termodinâmica.

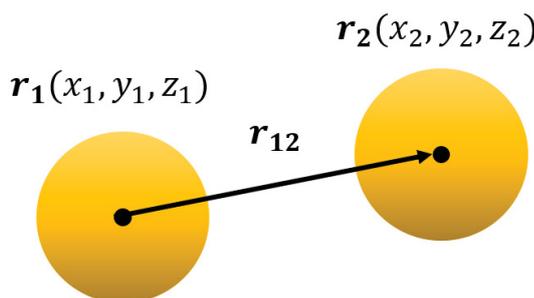
O princípio da aditividade aos pares (*pairwise additivity*) é uma aproximação em que a energia total de interação em um sistema de muitas partículas é assumida como a soma das interações entre pares de partículas, ou seja, cada interação depende apenas das propriedades de dois corpos por vez [37,56].

Para essa abordagem, é necessário não mais usar as posições individuais das moléculas no espaço cartesiano e sim definir um novo sistema de coordenadas espaciais, agora baseado na distância entre as duas moléculas. A Figura 5 ilustra como se daria essa dinâmica, na qual uma molécula seria considerada como a origem e um novo vetor  $\mathbf{r}_{12}$  forneceria a distância entre elas. Considera-se que a molécula

escolhida como referência para o vetor é indiferente, de modo que tanto o potencial  $\mathcal{U}(\mathbf{r}_{12})$  e o potencial  $\mathcal{U}(\mathbf{r}_{21})$  teriam igual valor e não precisariam ser contabilizados duas vezes.

O módulo do vetor de distância  $\mathbf{r}_{12}$  e a representação do potencial de interação intermolecular se encontram respectivamente nas equações (37) e (38):

Figura 5 – Distância entre duas moléculas para aditividade aos pares.



Fonte: O Autor (2025).

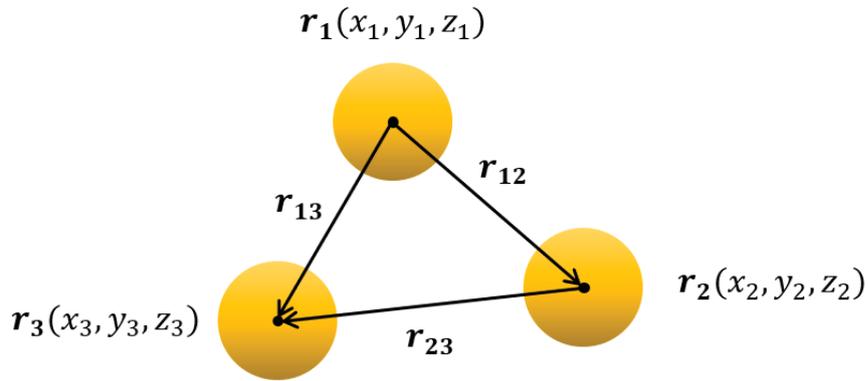
$$r_{12} = |\mathbf{r}_{12}| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2} \quad (37)$$

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{U}(\mathbf{r}_{12}) = \mathcal{U}(\mathbf{r}_{21}) = \begin{cases} \infty & \text{para } r_{12} \rightarrow 0 \\ 0 & \text{para } r_{12} \rightarrow \infty \end{cases} \quad (38)$$

A equação (38) também descreve que à medida que duas moléculas ficam muito próxima, começa a haver repulsão entre os seus núcleos e um aumento do potencial intermolecular – sendo que à medida que a distância tende a zero o potencial tende a infinito. Analogamente, à medida em que a distância tende ao infinito e as interações se tornam mais fracas, o potencial intermolecular tende a zero [37].

Ao trabalhar com um sistema envolvendo três moléculas, como o representado pela Figura 6, a aditividade aos pares aproximaria o potencial de interação intermolecular pelas interações entre cada par de moléculas, conforme a equação (39) [48].

Figura 6 – Distâncias entre três moléculas para aditividade aos pares.



Fonte: O Autor (2025).

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \approx \mathcal{U}(\mathbf{r}_{12}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}_{13}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}_{23}) \quad (39)$$

Para que a aditividade aos pares não fosse apenas uma aproximação e sim uma constatação direta dessa aditividade, seria ainda necessário um termo que descreve as influências simultâneas entre os pares, dado por  $\mathcal{U}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23})$ . Todavia, com exceção dos sistemas de fluidos muito densos, pode-se negligenciar  $\mathcal{U}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23})$ , por ser muito menor que os demais [48].

Seguindo o padrão das equações (37) e (39), pode-se generalizar a aditividade aos pares para um conjunto de  $N_T$  moléculas através da equação (40). Aplicando o conceito desta equação para o fator de Boltzmann do potencial de interação intermolecular, resulta no produtório presente na equação (41) [37,48].

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_T}) \approx \sum_{i=1}^{N_T-1} \sum_{j=i+1}^{N_T} \mathcal{U}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (40)$$

$$e^{-\frac{\mathcal{U}}{k_B T}} \approx \prod_{i=1}^{N_T-1} \prod_{j=i+1}^{N_T} e^{-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{r}_{ij})}{k_B T}} \quad (41)$$

### 2.2.6 Função de Meyer

Apesar de a aplicação dessa aproximação auxiliar em grande medida a solução da integral configuracional, ainda é necessária mais uma proposta da termodinâmica estatística para levar a integral até sua forma irreduzível.

A função de Meyer, também chamada de função de cluster de Mayer, é um conceito fundamental na mecânica estatística e é utilizada para descrever a interação entre partículas em um sistema [54]. Matematicamente, essa expressão pode ser definida pela equação (42):

$$f_{ij} = e^{-\frac{u(r_{ij})}{k_B T}} - 1 \quad (42)$$

Aplicando-a na expressão da integral configuracional para aditividade aos pares (combinação da equação 35 com a 41), obtém-se a equação (43):

$$Z(T, V, \mathbf{n}_T) = \int_V \cdots \int_V \int_V \prod_{i=1}^{N_T-1} \prod_{j=i+1}^{N_T} (f_{ij} + 1) \cdot d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N_T} \quad (43)$$

Mediante o desenvolvimento do produtório da equação (43), é possível acessar uma série de somatórios. A partir deste ponto, a dedução matemática que se segue não é trivial e exige o emprego de aproximações numéricas. O livro de Sandler [48] apresenta em maiores detalhes o desenvolvimento dos diferentes somatórios formados no interior da integral da equação (43) e a interpretação de cada um deles conforme as interações intermoleculares. Essa derivação também envolve a conversão das coordenadas cartesianas e dos vetores  $r_{ij}$  para um sistema de coordenadas esféricas, no qual  $r_{ij}$  passa a indicar o módulo da distância entre duas moléculas. Considerando apenas interações não cíclicas entre pares de moléculas, a forma final da integral configuracional obtida após uma série de tratamentos numéricos se encontra expressa pela equação (44):

$$\mathcal{Z}(T, V, \mathbf{n}_T) = V^{N_T} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{N_T^2}{2} \cdot \frac{\beta_1}{V}\right)^i}{i!} = V^{N_T} \cdot e^{\frac{N_T^2 \beta_1}{2V}} \quad (44)$$

$$\beta_1 = 4\pi \cdot \int_0^{\infty} f_{ij}(r_{ij}) \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \quad (45)$$

A partir de uma expressão conhecida para a função de partição configuracional, é possível obter outras propriedades termodinâmicas, como demonstrado no subtópico 2.2.2.

### 2.2.7 Coeficientes Virial

Os conceitos apresentados até o momento tiveram o intuito de apontar as origens da função de partição configuracional e seu conceito, que está intimamente relacionado as interações intermoleculares. O passo seguinte da dedução é retomar a equação da pressão para termodinâmica estatística (equação 25). Nela, ao invés de substituir a função de partição total pela sua forma para sistemas interagentes (equação 32), pode-se optar por avaliar apenas a parcela configuracional, resultando na equação (46). Desenvolvendo a diferencial parcial, chega-se na equação (47) [48].

$$P = \frac{1}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right]_{T, n_T} \approx \frac{1}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial V} \right]_{T, n_T} = \frac{1}{\beta} \cdot \left[ \frac{\partial \ln \left( V^{N_T} \cdot e^{\frac{N_T^2 \beta_1}{2V}} \right)}{\partial V} \right]_{T, n_T} \quad (46)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \cdot \left( \frac{N_T}{V} - \frac{N_T^2}{2} \cdot \frac{\beta_1}{V^2} \right) \quad (47)$$

Retomando a expressão de  $\beta$  (equação 16) e definindo o número de moléculas a partir do número de moles  $n_T$  e o número de Avogadro  $N_{AV}$  (equação 48) e a densidade molar  $\rho$  como a razão entre o número de moles e o volume  $V$  (equação 49), é possível expressar a equação (47) na forma da (50) [48].

$$N_T = N_{AV} \cdot n_T \quad (48)$$

$$\rho = \frac{n_T}{V} = \frac{1}{v} \quad (49)$$

$$\frac{P}{\rho \cdot (k_B N_{AV}) \cdot T} = 1 - N_{AV} \frac{\beta_1}{2} \cdot \rho \quad (50)$$

A equação (50) é análoga a equação Virial truncada no segundo coeficiente (equação 8). Partindo dessa analogia, o segundo coeficiente Virial a partir de princípios da termodinâmica estatística é dado pela equação (50) [48].

$$B_2(T) = -N_{AV} \frac{\beta_1}{2} = 2\pi N_{AV} \int_0^\infty \left[ 1 - e^{-\frac{u(r_{ij})}{k_B T}} \right] \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \quad (51)$$

Na apresentação dos coeficientes Virial, no primeiro tópico do presente capítulo enfatizou-se que o segundo coeficiente computava efeito das interações de pares de moléculas no comportamento do fluido. Essa proposição é fundamentada na aditividade aos pares e no formato da equação do segundo coeficiente Virial para a termodinâmica estatística, uma vez que se baseia em uma integral que envolve uma função de interação intermolecular que computa a relação de forças entre apenas um par de moléculas [24,37].

Para apresentar os demais coeficientes Virial, é preciso retomar a equação (43). No desenvolvimento matemático que a transformou na equação (44), os termos de interações cíclicas entre três ou mais moléculas foram desconsiderados. À medida que cada uma dessas interações de ordem superior começa a ser computadas, outros coeficientes Virial surgem. Em seu livro, Sandler [48] demonstra através de esquemas moleculares os diagramas de interação e as expressões que são desenvolvidas para eles a partir da equação (43). A obra inclusive apresenta em maiores detalhes o passo-a-passo até o terceiro coeficiente Virial, dado pela equação (55) [47,57].

$$B_3(T) = -\frac{8\pi^2 N_{AV}^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{ij}-r_{ik}|}^{r_{ij}+r_{ik}} f_{ij} \cdot f_{ik} \cdot f_{jk} \cdot r_{ij} \cdot r_{ik} \cdot r_{jk} \cdot dr_{ij} \cdot dr_{ik} \cdot dr_{jk} \quad (52)$$

### 2.3 POTENCIAL DE INTERAÇÃO INTERMOLECULAR

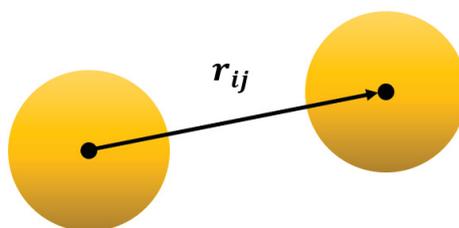
De acordo com Smith *et al.* [57] as funções de potencial de interação intermolecular ( $\mathcal{U}$ ) são expressões da termodinâmica estatística que buscam descrever as forças intermoleculares atrativas ou repulsivas. Por consequência, pode-se empregar tais funções como base para modelagem, visando determinar as propriedades macroscópicas de sistemas.

Uma das abordagens disponíveis na literatura é a da escolha de uma única expressão para  $\mathcal{U}$  que vise aproximar todas as interações de uma dada espécie química. Seguindo essa estratégia, modelos como o de esferas rígidas, poço quadrado e Lennard-Jones foram propostos [24,57].

Já uma abordagem mais complexa, envolve considerar que as moléculas são formadas por seguimentos, interpretados como esferas rígidas. Sendo nesse caso as funções de potencial de interação intermolecular aplicadas para determinar forças de interação entre sítios específicos de moléculas distintas. Esta é a base por trás de equações de estado modernas, como a família SAFT [57,58].

O presente tópico se destina a apresentação dos modelos de função de potencial de interação intermolecular e o valor obtido para o segundo coeficiente Virial para cada um deles a partir da expressão obtida no contexto da termodinâmica estatística (equação 50). Para tal, as funções  $\mathcal{U}$  apresentadas se referirão a interação de moléculas aos pares, sendo a distância  $r_{ij}$  dada pela distância entre os centros de duas moléculas esféricas conforme representado na Figura 7:

Figura 7 – Representação de um par de moléculas.



Fonte: O Autor (2025).

### 2.3.1 Potencial para Gases Ideias

Para gases ideais, tem-se que um dos fundamentos hipotéticos a seu respeito é a ausência completa de forças de interação intermoleculares. Portanto, para eles a função de potencial de interação intermolecular ( $\mathcal{U}$ ) é dado pela equação (53):

$$\mathcal{U} = 0 \quad (53)$$

Tomando essa expressão e substituindo-a na equação (51), o segundo coeficiente Virial será igual a zero, conforme a equação (54):

$$B_2(T) = 0 \quad (54)$$

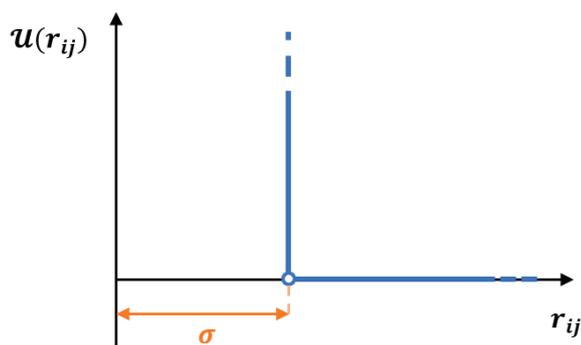
Essa resposta matemática funciona como uma validação da equação (51) para o cálculo do segundo Coeficiente Virial, porque uma vez que seus coeficientes sejam zerados, a equação Virial se transforma na lei dos gases ideais.

### 2.3.2 Potencial para Esferas Rígidas

Com exceção do modelo de gás ideal o modelo de esferas rígidas (*hard spheres* ou HS) é o mais simples para descrever potenciais de interação intermolecular. Uma representação matemática e o gráfico da função  $\mathcal{U}$  para esferas rígidas se encontram na equação (55) e na Figura 8, respectivamente:

$$\mathcal{U}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{ij} \leq \sigma \\ 0 & , \quad r_{ij} > \sigma \end{cases} \quad (55)$$

Figura 8 – Gráfico do potencial de interação para esferas rígidas.



Fonte: O Autor (2025).

Como remete o nome, nesse modelo as moléculas são representadas por esferas rígidas, sendo a única força presente a repulsiva. Essa força atua quando as moléculas entram em contato, momento em que o potencial de interação intermolecular se torna infinito devido à repulsão entre elas. Isso acontece quando a distância  $r_{ij}$  assume o valor de  $\sigma$ , que para moléculas idênticas, refere-se ao diâmetro da molécula. Já em distâncias superiores a esse diâmetro de contato, não há qualquer interação entre as moléculas e por isso a função  $\mathcal{U}$  se torna zero [39,59].

Esse modelo é especialmente útil para estudar fenômenos dominados pelos núcleos das moléculas. Simulações indicam que mesmo fluídos complexos em condições próximas a cristalização se aproximam do comportamento de sistemas modelados por esferas rígidas. Isso ressalta sua relevância na análise de propriedades físicas com menor complexidade computacional [60].

Para determinar o segundo coeficiente Virial a partir desse potencial, será necessário dividir a integral da equação (51) em duas integrais: uma delas indo de zero até  $\sigma$  e outra de  $\sigma$  até o infinito, conforme a equação (56).

$$B_2(T) = 2\pi N_{AV} \int_0^\sigma (1 - 0) \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} + \lim_{a \rightarrow \infty} \left[ 2\pi N_{AV} \int_\sigma^a (1 - 1) \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \right] \quad (56)$$

A primeira integral resultará em uma expressão em função de  $\sigma$  enquanto a segunda se reduzirá a zero, resultando na equação (57). Essa expressão fornece o valor de  $B_2(T)$  em moléculas/m<sup>3</sup> caso o diâmetro  $\sigma$  seja imputado em metros.

$$B_2(T) = \frac{2\pi N_{AV}}{3} \sigma^3 \quad (57)$$

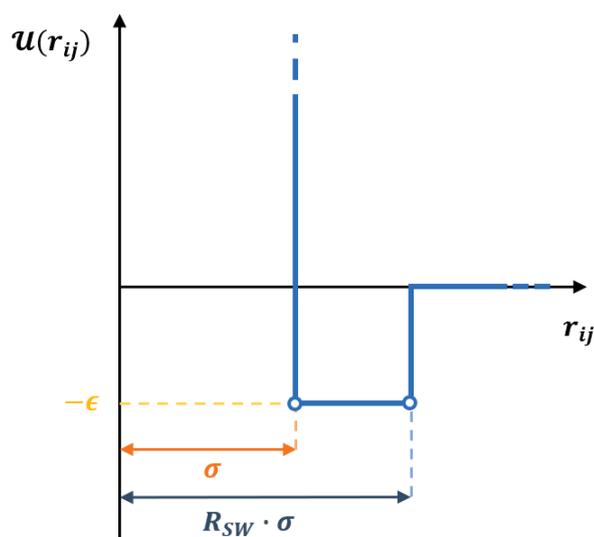
### 2.3.3 Potencial para o Poço Quadrado

Assim como o para esferas rígidas, o modelo do poço (*square well* ou SW) quadrado continua a representar as moléculas como esferas e contabilizar a força de repulsão a partir de uma distância menor do que o diâmetro de contato. Entretanto, uma nova região é introduzida para contabilizar a força de atração. Esta componente de atração é representada graficamente como um poço quadrado de profundidade  $\epsilon$  que se dá quando as moléculas estão próximas, mas ainda não se “encostam” [61,62].

A equação matemática e o gráfico da função  $U$  para esse modelo se encontram dispostas na equação (57) e na Figura 9:

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{ij} \leq \sigma \\ -\epsilon & , \quad \sigma < r_{ij} < \sigma \cdot R_{SW} \\ 0 & , \quad \sigma \cdot R_{SW} \leq r_{ij} \end{cases} \quad (58)$$

Figura 9 – Gráfico do potencial de interação para poço quadrado.



Fonte: O Autor (2025).

O potencial do poço quadrado introduz dois novos coeficientes ajustáveis:  $\epsilon$  para definir a profundidade do poço e  $R_{SW}$  para definir a proporção de sua extensão em relação ao diâmetro de contato  $\sigma$ . Para que tanto as forças atrativas quanto as repulsivas sejam devidamente representadas, o parâmetro  $R_{SW}$  precisa ter valor maior que 1. Graças a introdução do fenômeno da atração, o modelo SW geralmente obtém uma razoável acurácia para cálculo dos coeficientes de Virial quando comparado aos valores experimentais [63].

Aplicando o potencial descrito pela equação (58) na (51), obtém-se três integrais distintas, apresentadas na equação (58):

$$\begin{aligned}
 B_2(T) = & 2\pi N_{AV} \int_0^{\sigma} (1 - 0) \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \\
 & + 2\pi N_{AV} \int_{\sigma}^{\sigma \cdot R_{SW}} \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\right) \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \\
 & + \lim_{a \rightarrow \infty} \left[ 2\pi N_{AV} \int_{\sigma}^a (1 - 1) \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \right]
 \end{aligned} \tag{59}$$

Nas primeiras duas integrais, o termo dentro dos parênteses é constante e pode ser colocado em evidência. Já o valor da terceira integral é igual a zero. Portanto, a equação (59) se transforma na (60):

$$B_2(T) = 2\pi N_{AV} \int_0^{\sigma} r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} + \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\right) \cdot 2\pi N_{AV} \int_{\sigma}^{\sigma \cdot R_{SW}} r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \tag{60}$$

A solução das integrais e reorganização dos termos resultará na equação (61), expressão para o cálculo do segundo coeficiente Virial para poço quadrado. Na expressão, o parâmetro  $R_{SW}$  é adimensional, enquanto  $\epsilon$  deve ser dado em Joule (J) caso a constante de Boltzmann seja empregada em J/K. Finalmente, para o emprego de  $\sigma$  em metros o valor de  $B_2(T)$  é determinado em moléculas/m<sup>3</sup>.

$$B_2(T) = \frac{2\pi N_{AV}}{3} \sigma^3 \cdot \left[ 1 + \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\right) (R_{SW}^3 - 1) \right] \tag{61}$$

### 2.3.4 Potencial de Lennard-Jones

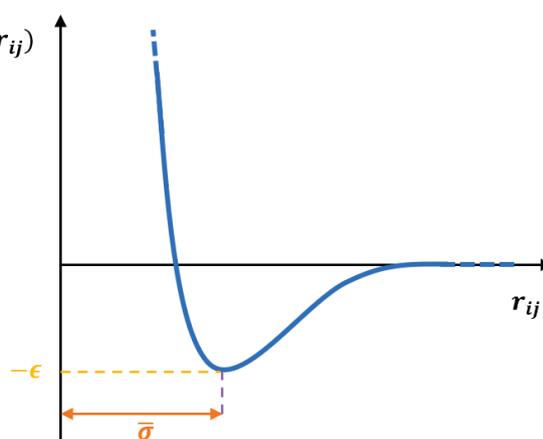
O potencial de interação molecular proposto por John Edward Lennard-Jones (potencial de Lennard-Jones, LJ ou ainda potencial 12-6) é uma função contínua que encontra ampla aplicação para descrição de propriedades termodinâmicas de fluidos simples. A forma matemática da expressão é baseada no potencial de Mie [64], porém, o potencial recebe o nome de Lennard-Jones por ter conseguido realizar a ponte entre este modelo clássico de interação e as novas teorias quânticas de sua época [65].

Ao invés de compartimentalizar o potencial de interação propondo valores constantes para diferentes regiões com comprimentos e alturas ajustáveis como os modelos já apresentados, a potencial LJ descreve a interação entre duas moléculas não ligadas como uma função contínua da distância que as separa. Quanto menor a distância, há predominam as forças repulsivas devido a sobreposição dos orbitais eletrônicos. Para distâncias moderadas, há predominância da força atrativa, devido às interações dipolo-dipolo. Finalmente, para grandes distâncias é esperado que as moléculas já não exerçam forças de módulo significativo umas sob as outras e o potencial tenda a zero [39,66,67].

A equação do potencial de Lennard-Jones está apresentada na equação (62) e a Figura 10 apresenta de forma genérica o formato esperado para a função:

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (62)$$

Figura 10 – Gráfico do potencial de interação para Lennard-Jones.



Fonte: O Autor (2025).

O parâmetro  $\bar{\sigma}$  apresentado na Figura 10 não representa o diâmetro de contato das partículas e sim o ponto de menor valor para o potencial de interação intermolecular, cuja profundidade é dada por  $\epsilon$ . Para obter o valor desta distância de mínimo  $\mathcal{U}$ , basta derivar a equação (62) em função de  $r_{ij}$  e igualá-la a zero. O resultado obtido será um valor proporcional ao diâmetro de contato  $\sigma$ , apresentado na equação (63):

$$\bar{\sigma} = \sigma \sqrt[6]{2} \quad (63)$$

Assim como os demais potenciais apresentados até o momento, o potencial de Lennard-Jones é considerado um potencial de curto alcance [68]. Essa limitação deve ser considerada, especialmente diante da presença de interações de longo alcance, como as forças eletrostáticas e dipolo-dipolo. No entanto, nesta dissertação, o segundo coeficiente Virial obtido a partir do potencial de Lennard-Jones foi validado apenas para sistemas gasosos simples, sendo os gases nobres um exemplo clássico de substâncias que são, em geral, bem representadas por esse potencial.

## 2.4 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL

Uma vez que se compreende a importância do segundo coeficiente Virial e sua fundamentação termodinâmica, é possível apresentar como  $B_2(T)$  é determinado experimentalmente. Sua determinação, nunca é feita de forma direta, sendo comumente obtido a partir de regressões em dados PVT (pressão, volume e temperatura). Alternativamente, pode-se derivar uma expressão para o segundo coeficiente Virial a partir de outras propriedades como velocidade do som no meio, índice de refração e constante dielétrica [69].

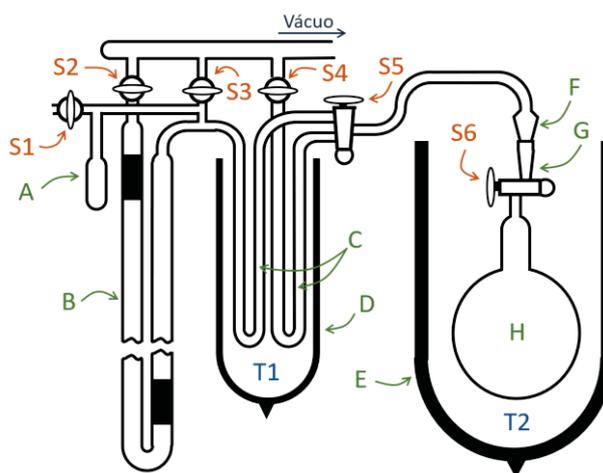
O enfoque deste tópico será para metodologias de determinação de  $B_2(T)$  para sistemas gasosos, uma vez que estes também serão os sistemas empregados na validação da expressão analítica a ser desenvolvida.

### 2.4.1 Dados PVT

Uma vez que a equação Virial é uma EdE que pode ser escrita como uma expansão em séries de potências da densidade para determinação do fator de compressibilidade (equação 6), a presente metodologia se baseia em realizar um ajuste dos parâmetros para a série a partir do valor de  $z$  calculado com dados experimentais. Sendo os coeficientes Virial funções da temperatura, o processo de regressão é feito utilizando conjuntos isotérmicos de pressão e volume. Para tal, o número mínimo de pontos experimentais necessários deve ser igual a ordem do coeficiente Virial no qual se deseja truncar a expressão. Usualmente, verifica-se os erros obtidos para os polinômios de diferentes graus, visando determinar a partir de qual ordem a inclusão de novos coeficientes Virial deixa de ser significativa para o ajuste do modelo [70].

Ao longo das décadas que sucederam a proposição da equação Virial, diferentes aparatos foram empregados para determinação das curvas PVT que seriam regredidas para obtenção de  $B_2(T)$ ,  $B_3(T)$  e outros. A Figura 11 apresenta o equipamento empregado por Roper [71] para determinação do segundo Coeficiente Virial de hidrocarbonetos insaturados:

Figura 11 – Exemplo de aparato para determinação de volume molar.



Fonte: Adaptado de Roper [71].

No sistema apresentado, o globo H de volume fixo é o recipiente principal da medição, estando esse sempre submerso no banho E para que sua temperatura seja

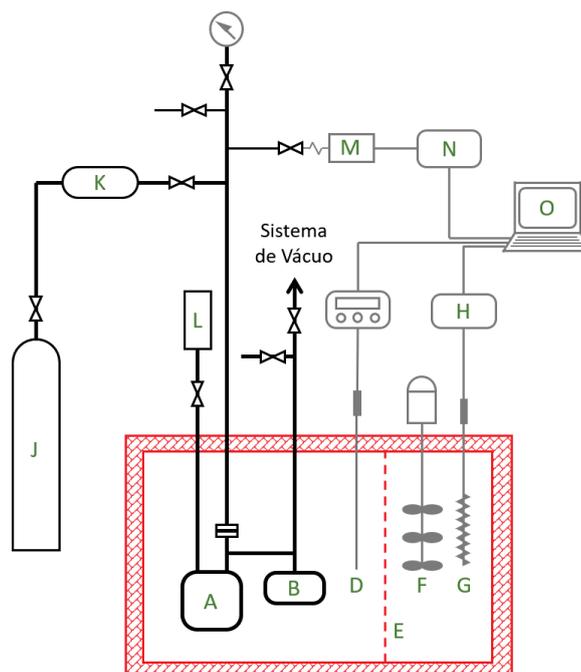
controlada. A alimentação de gases é feita pela linha da válvula S1, enquanto as válvulas S4 e S5 são empregadas para esvaziamento e o manômetro de mercúrio indicado em B serve para determinação da pressão. A massa do gás é determinada pela diferença entre a massa do sistema com o globo cheio e com ele evacuado [71].

Dependendo do fluido avaliado, pode-se encontrar problemas na determinação de dados PVT precisos devido a adsorção. De acordo com Harvey & Lemmon [72] todos os valores de segundo coeficiente Virial do vapor d'água produzidos antes de 1980 podem ser considerados obsoletos, devido a erros na determinação dos dados termodinâmicos por causa da adsorção. No mesmo trabalho, os autores propõem uma correlação para  $B_2(T)$  da água envolvendo uma proposta de correção para contabilização deste fenômeno físico.

#### 2.4.2 Fator de Compressibilidade

Apesar da variedade de densímetros e outros instrumentos disponíveis para a determinação dos dados PVT, o Aparato de Burnett destacou-se na determinação de coeficientes Virial, sendo especialmente útil para condições de alta pressão. A Figura 12 ilustra esse equipamento:

Figura 12 – Aparato de Burnett.



Fonte: Adaptado de Yin & Wu [73].

O elemento fundamental do sistema é a célula de compressibilidade, composta por duas câmaras de volumes distintos, conectadas por uma válvula de expansão e imersas em um banho isotérmico. Inicialmente, o gás analisado é injetado na câmara A a uma pressão inicial, enquanto a câmara B é evacuada. Em seguida, a válvula de expansão entre as câmaras é aberta e após estabelecido o equilíbrio a pressão é aferida novamente. A partir da série de dados de pressão e da constante do equipamento, cujo valor é calculado a partir de uma relação entre os volumes das câmaras, é possível determinar o valor do fator de compressibilidade para cada uma das condições testadas [73,74]. O artigo de Silberberg *et al.* [75] apresenta todos os procedimentos matemáticos envolvidos no método de Burnett;

Nota-se que a técnica deste equipamento difere fundamentalmente da apresentada anteriormente, pois envolve apenas a aferição de pressão e temperatura, não necessitando-se conhecer a massa de gás e tampouco o volume das câmaras – mesmo que seja necessário ter o valor da constante do aparato que foi determinada pelo fabricante com base nestes volumes [75].

Essa diferença se reflete também no cálculo do segundo coeficiente Virial, uma vez que não há dados volumétricos ou de densidade determinados experimentalmente. O trabalho de Pfefferle *et al.* [70] apresenta a forma adequada de aplicar os dados experimentais do Aparato de Burnett para obtenção dos coeficientes Virial, partindo de uma forma da EdE em função da pressão, apresentada a seguir como equação (64).

$$z = 1 + B'_2 \cdot P + B'_3 \cdot P^2 + B'_4 \cdot P^3 + B'_5 \cdot P^4 + B'_6 \cdot P^5 + \dots \quad (64)$$

Nessa expressão, os coeficientes  $B'_2$ ,  $B'_3$  e  $B'_4$  podem ser traduzidos nos coeficientes Virial da forma volumétrica. Para realizar esse desenvolvimento matemático, basta partir da equação (6) e substituir o volume molar por  $v = P \cdot R^{-1} \cdot T^{-1} \cdot z^{-1}$ . Agrupando as potências de  $R$ ,  $T$  e  $z$  junto dos coeficientes Viriais volumétricos obtém-se uma expressão análoga a equação (64).

### 2.4.3 Outros Coeficientes Virial

Na literatura, é possível encontrar uma variedade de coeficientes Virial que não se referem diretamente a EdE. Isso ocorre, pois diferentes propriedades físico-químicas podem ser descritas no formato de uma “série Virial” - uma série polinomial da densidade. Portanto, não é incomum encontrar expressões como “segundo coeficiente Virial dielétrico” ou “segundo coeficiente Virial acústico”. Através de relações termodinâmicas, é pode-se determinar  $B_2$  a partir destes outros coeficientes.

Uma vez que o valor de constante dielétrica ( $\varepsilon$ ) para um gás ideal consegue ser expresso como função da densidade, é possível reescrever a equação Virial em função de  $\varepsilon$ . Para isso, é preciso combinar a EdE com a equação de Clausius-Mossotti negligenciando os coeficientes Virial dielétricos de terceira ordem ou superiores, resultando na equação (65), conforme apresentado por Gaiser *et al.* [76].

Nessa expressão,  $A_\varepsilon$  é a polarizabilidade molar,  $B_{2e}(T)$  é o segundo coeficiente Virial dielétrico e  $\mathcal{K}_{eff}$  é a compressibilidade do capacitor usado para medir a suscetibilidade  $\mathcal{X}$ , dada pela equação (66).

$$P \approx \frac{\mathcal{X}}{\frac{3A_\varepsilon}{R \cdot T} + \mathcal{K}_{eff}} \cdot \left[ 1 + \frac{B_2(T) - B_{2e}(T)}{3A_\varepsilon} \cdot \mathcal{X} + \frac{B_3(T)}{(3A_\varepsilon)^2} \cdot \mathcal{X}^2 + \dots \right] \quad (65)$$

$$\mathcal{X} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1 \quad (66)$$

Outra propriedade que se correlaciona termodinamicamente com os coeficientes Virial volumétricos através da densidade é o índice de refração. Para tal, deve-se empregar a lei de Lorentz- Lorentz para refração específica ( $r$ ) na forma da equação (67). Nessa equação,  $L_n$  corresponde a refração e os coeficientes do polinômio são os coeficientes Virial de refração [77].

Truncando a equação (67) no terceiro termo, é possível obter uma expressão para densidade, conforme a equação (68). Por sua vez, esta equação pode ser substituída na definição do fator de compressibilidade, resultando na equação (69). A partir dessa relação envolvendo  $z$  que os coeficientes Virial volumétricos podem ser conectados aos de refração [77].

$$r = \frac{L_n}{\rho} = B_{1r} + B_{2r} \cdot \rho + B_{3r} \cdot \rho^2 + \dots \quad (67)$$

$$\rho = \frac{L_n}{B_{1r}} - \frac{L_n}{B_{1r}} \cdot \left(\frac{B_{2r}}{B_{1r}}\right)^2 + \frac{2B_{2r}^2 - B_{1r} \cdot B_{3r}}{B_{1r}^2} \cdot \left(\frac{L_n}{B_{1r}}\right)^3 \quad (68)$$

$$z = \frac{P}{R \cdot T} \cdot \left( \frac{B_{1r}}{L_n} + \frac{B_{2r}}{B_{1r}} + \frac{B_{1r} \cdot B_{3r} - B_{2r}^2}{B_{1r}^3} \right) \quad (69)$$

Há ainda outras propriedades cuja dependência da densidade pode ser bem descrita por uma série polinomial, como é o caso da velocidade do som no fluido ( $W$ ). Para  $W$  especificamente, a relação dos coeficientes Virial acústicos e volumétricos se dá através de equações diferenciais, conforme trabalhado por Bruch [78].

## 2.5 ANÁLISE CRÍTICA DO ESTADO DA ARTE

Na literatura, atualmente existem duas propostas de derivação analítica para o cálculo do segundo coeficiente virial a partir do potencial de interação intermolecular de Lennard-Jones.

A primeira delas foi desenvolvida por Mamedov e Somuncu (2014) [17]. No entanto, o procedimento matemático utilizado foi omitido, sendo mencionados apenas o uso da aproximação da função exponencial por uma série de Maclaurin (um caso específico da série de Taylor) e a aplicação da função Gamma. Além disso, embora os autores tenham realizado uma validação do modelo com dados experimentais disponíveis na literatura, não foram apresentadas métricas de validação, como erros ou desvios.

A segunda abordagem, desenvolvida por Somuncu (2019) [79], diverge da primeira ao empregar a série de Fourier para a representação da função exponencial, resultando em uma equação dependente da função Gamma e da função do cilindro parabólico. No entanto, assim como no trabalho anterior, o procedimento dedutivo foi omitido, sendo que o foco do artigo foi a avaliação da capacidade da equação em prever a temperatura de Boyle para diferentes compostos.

Apesar da existência desses modelos, nenhum forneceu uma descrição completa do procedimento algébrico utilizado na obtenção de  $B_2(T)$  ou apresentou métricas estatísticas resultantes do seu procedimento de validação. Além disso, nenhuma das publicações avaliou a possibilidade de otimização dos parâmetros do modelo.

Portanto, a presente dissertação se diferencia por:

- Apresentar o procedimento analítico completo para a obtenção de uma equação inédita para o segundo coeficiente Virial a partir do potencial de interação intermolecular de Lennard-Jones;
- Validar o modelo de forma detalhada com dados da literatura, tanto para a representação do comportamento de  $B_2(T)$ , quanto para a predição da temperatura de Boyle;
- Avaliar o uso de técnicas de otimização para o ajuste dos parâmetros de Lennard-Jones, visando melhorar o desempenho dos modelos matemáticos.

### 3 FERRAMENTAL MATEMÁTICO

Conforme enfatizado na seção introdutória desta dissertação, para desenvolver uma dedução matemática contextualizada que ampare o estudante no domínio do objeto de estudo, é necessário primeiramente o desenvolvimento de um arcabouço matemático. Por isso, este capítulo se dedica a apresentar as ferramentas matemáticas necessárias para a solução analítica do segundo coeficiente Virial.

Dentre as ferramentas que serão empregadas, pode-se citar:

- Integração por Partes, para manipular integrais complexas;
- Regra de L'Hôpital, para avaliar limites que resultam em formas indeterminadas;
- Série de Maclaurin, para aproximar funções por meio de séries de potências;
- Função Gama, para avaliação de integrais com exponenciais e leis de potência;
- Símbolo de Pochhammer, para colocar adequadamente a expressão para o formato de uma função hipergeométrica;
- Função Hipergeométrica Confluyente, para sumarizar somatórios que apresentem sua forma recorrente;

Ademais, serão também apresentados dois métodos de otimização, sendo um estocástico (Particle Swarm Optimization) e um determinístico (Levenberg-Marquardt). Estes serão empregados em uma posterior etapa de análise / validação da expressão deduzida quando confrontada com dados experimentais.

#### 3.1 INTEGRAÇÃO POR PARTES

Integração por Partes é uma técnica de integração obtida a partir da regra do produto, que pode ser empregada para integração do produto de duas funções. Sua forma aplicada a integrais definidas se encontra representada na equação (70):

$$\int_a^b f(x) \cdot g'(x) \cdot dx = [f(x) \cdot g(x)]_{x=a}^{x=b} - \int_a^b f'(x) \cdot g(x) \cdot dx \quad (70)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade corresponde a diferença entre a avaliação do produto de funções nos limites superior e inferior de integração, conforme apresentado pela equação (71):

$$[f(x) \cdot g(x)]_{x=a}^{x=b} = [f(b) \cdot g(b) - f(a) \cdot g(a)] \quad (71)$$

Para a aplicação deste método, é necessário que a função  $f(x)$  seja diferenciável e que  $g'(x)$  seja integrável. Esse método é especialmente útil quando o produto  $f(x) \cdot g'(x)$  não é diretamente integrável, podendo a aplicação da integração por partes resultar em uma solução, uma integral equivalente ou uma integral recorrente. Na física e na engenharia, o uso desta técnica auxilia na resolução de integrais envolvendo funções logarítmicas, trigonométricas inversas e polinomiais [80].

### 3.2 REGRA DE L'HOSPITAL

A regra de L'Hôpital é um teorema do cálculo diferencial que auxilia na avaliação de limites indeterminados na forma  $0/0$  ou  $\infty/\infty$ . A regra dita que o limite da razão entre duas funções deve ser igual ao limite da razão de suas derivadas, conforme expresso pela equação (72):

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \quad (72)$$

Para que essa técnica seja aplicável, é necessário que as funções  $f(x)$  e  $g(x)$  sejam ambas diferenciáveis quando  $x \rightarrow c$  e que  $g'(x)$  seja diferente de zero [80].

### 3.3 SÉRIE DE MACLAURIN

A série de Taylor é um método matemático que propõem aproximar uma função  $f(x)$  por um somatório centrado ao redor de um ponto ( $x_0$ ) no qual o valor da função e suas derivadas sejam conhecidos [81].

A tentativa de aproximar funções por séries de polinomiais foi um tema trabalhado por diversos autores, mas foi o livro de Taylor [82] que se tornou a primeira publicação oficial da metodologia para constituição de tais séries. Sua expressão matemática está disposta na equação (73):

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x - x_0)^k}{k!} \cdot f^{(n)}(x_0) \quad (73)$$

Quando o ponto centrado da série é  $x_0 = 0$ , tem-se o caso especial da Série de Taylor conhecido como Série de MacLaurin. Aplicando  $x_0 = 0$  para a equação (73), obtém-se a (74):

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \cdot f^{(n)}(0) \quad (74)$$

No contexto da dedução da forma analítica do segundo coeficiente Virial, será necessário empregar a Série de MacLaurin da função exponencial. Tal relação se encontra representada na equação (75):

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \quad (75)$$

### 3.4 FUNÇÃO GAMMA

A função Gamma, geralmente representada por  $\Gamma(a)$ , é uma expressão do conceito de fatorial que se estende além dos números naturais, podendo  $a$  ser qualquer número complexo com exceção dos inteiros não positivos [83].

A definição dessa função em suas formas fatorial e integral estão dispostas respectivamente nas equações (76) e (77):

$$\Gamma(a) = (a - 1)! \quad (76)$$

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} \cdot e^{-x} \cdot dx \quad (77)$$

### 3.4.1 Consequência da Definição

A propriedade mais conhecida da função Gamma se encontra representada na equação (78), sendo esta uma consequência direta de sua definição fatorial:

$$\Gamma(a) = (a - 1) \cdot \Gamma(a - 1) \quad (78)$$

### 3.4.2 Identidade da Constante no Exponencial

Para a presente dedução, será necessário obter derivar uma propriedade da função Gamma partindo da equação (79), na qual  $c$  é uma constante:

$$\int_0^{\infty} x^{a-1} \cdot e^{-\frac{x}{c}} \cdot dx \quad (79)$$

Para levar esta expressão a um formato no qual a função Gamma possa ser evidenciada, será necessário realizar a troca de variável expressa pelas equações (80) e (81):

$$\theta = \frac{x}{c} \quad (80)$$

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{1}{c} \rightarrow c \cdot d\theta = dx \quad (81)$$

Aplicando a troca, obtém-se a equação (82):

$$\int_0^{\infty} x^{a-1} \cdot e^{-\frac{x}{c}} \cdot dx = \int_0^x (\theta \cdot c)^{a-1} \cdot e^{-\theta} \cdot c \cdot d\theta \quad (82)$$

Colocando as constantes para fora da integral, chega-se na equação (83), cujo lado direito apresenta a forma integral da função Gamma (equação 77).

$$\int_0^x (\theta \cdot c)^{a-1} \cdot e^{-\theta} \cdot c \cdot d\theta = c^a \int_0^\infty \theta^{a-1} \cdot e^{-\theta} \cdot d\theta \quad (83)$$

Substituindo a definição da equação (77) na (83), tem-se a (84). Esta é uma das propriedades da função Gamma que será empregada na obtenção da forma analítica do segundo coeficiente Virial.

$$c^a \cdot \Gamma(a) = \int_0^\infty x^{a-1} \cdot e^{-\frac{x}{c}} \cdot dx \quad (84)$$

### 3.4.3 Duplicação de Legendre

Duplicação de Legendre é o nome dado a uma identidade da função Gamma que correlaciona  $\Gamma(2a)$  e  $\Gamma(a)$  [84]. Sua forma matemática está representada na equação (85):

$$\Gamma(2a) \cdot 2^{1-2a} \cdot \sqrt{\pi} = \Gamma(a) \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2} + a\right) \quad (85)$$

A derivação dessa expressão parte de uma manipulação da função Beta e suas identidades, com o uso de coordenadas esféricas. A utilidade dessa identidade será apresentada no próximo tópico, para obtenção de relações específicas do Símbolo de Pochhammer.

### 3.5 SIMBOLO DE POCHHAMMER

O símbolo de Pochhammer, assim como a função Gamma, é forma matemática para expressão de fatoriais [85]. A notação desse símbolo é apresentada a seguir, através da equação (86), na qual  $\alpha$  e  $n$  representam duas constantes genéricas:

$$(\alpha)_{(n)} = \begin{cases} 1 & , n = 0 \\ \alpha \cdot (\alpha + 1) \cdots (\alpha + n - 1) & , n > 0 \end{cases} \quad (86)$$

Em sua forma fatorial, o símbolo de Pochhammer é dado pela equação (87):

$$(\alpha)_{(n)} = \frac{(\alpha + n - 1)!}{(n - 1)!} \quad (87)$$

### 3.5.1 Relação com a Função Gamma

Uma consequência da definição fatorial do símbolo de Pochhammer é que ele pode ser relacionado a função Gamma (equação 76) através da equação (88):

$$(\alpha)_{(n)} = \frac{\Gamma(\alpha + n)}{\Gamma(\alpha)} \quad (88)$$

### 3.5.2 Duplicação de $x + 1$

Um caso específico do símbolo de Pochhammer que é útil na dedução da forma analítica do segundo coeficiente Virial é aquela que surge no desenvolvimento matemático da duplicação de  $x + 1$ . A dedução da expressão de interesse se inicia substituindo  $a = x + 1$  na fórmula da Duplicação e Legendre (equação 85), resultando na equação (89):

$$\Gamma(2x + 2) \cdot 2^{1-2x-2} \cdot \sqrt{\pi} = \Gamma(x + 1) \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2} + x + 1\right) \quad (89)$$

Desenvolvendo as operações matemáticas básicas e substituindo  $\Gamma(x + 1)$  pela sua forma fatorial, tem-se a equação (90):

$$\Gamma(2x + 2) \cdot 2^{-1-2x} \cdot \sqrt{\pi} = x! \cdot \Gamma\left(\frac{3}{2} + x\right) \quad (90)$$

Em seguida, pode-se isolar  $\Gamma(2x + 2)$  e substituí-lo por sua forma fatorial, obtendo a equação (91):

$$\Gamma(2x + 2) = (2x + 1)! = 2^{2x} \cdot x! \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2} + x\right)}{\sqrt{\pi}/2} \quad (91)$$

Sabe-se que  $\Gamma(3/2)$  é igual a  $\sqrt{\pi}/2$ . A aplicação desse valor na equação (91) resulta na (92):

$$(2x + 1)! = 2^{2x} \cdot x! \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2} + x\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \quad (92)$$

O lado direito da expressão possui uma razão de funções que remete a definição do símbolo de Pochhammer da equação (88). É possível concluir a dedução com a equação (93), que será útil no desenvolvimento analítico do próximo capítulo:

$$(2x + 1)! = 2^{2x} \cdot x! \cdot \left(\frac{3}{2}\right)_x \quad (93)$$

### 3.5.3 Duplicação de $x + 1/2$

Analogamente ao subtópico anterior, será realizando um desenvolvimento da Duplicação e Legendre (equação 85), só que dessa vez empregando  $a = x + 1/2$ , conforme a equação (94):

$$\Gamma(2x + 1) \cdot 2^{1-2x-1} \cdot \sqrt{\pi} = \Gamma\left(x + \frac{1}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2} + x + \frac{1}{2}\right) \quad (94)$$

Desenvolvendo as operações matemáticas básicas e substituindo  $\Gamma(x + 1)$  pela sua forma fatorial, tem-se a equação (95):

$$\Gamma(2x + 1) \cdot 2^{-2x} \cdot \sqrt{\pi} = \Gamma\left(x + \frac{1}{2}\right) \cdot \Gamma(x + 1) = \Gamma\left(x + \frac{1}{2}\right) \cdot x! \quad (95)$$

Em seguida, pode-se isolar  $\Gamma(2x + 1)$  e substituí-lo por sua forma fatorial, obtendo a equação (96):

$$\Gamma(2x + 1) = (2x)! = 2^{2x} \cdot x! \cdot \frac{\Gamma\left(x + \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}} \quad (96)$$

Sabe-se que  $\Gamma(1/2)$  é igual a  $\sqrt{\pi}$ . A aplicação desse valor na equação (96) resulta na (97):

$$(2x)! = 2^{2x} \cdot x! \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} + x\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (97)$$

Novamente, identifica-se a definição do símbolo de Pochhammer da equação (88). É possível concluir a dedução com a equação (98), que será útil no desenvolvimento analítico do próximo capítulo:

$$(2x)! = 2^{2x} \cdot x! \cdot \left(\frac{1}{2}\right)_{(x)} \quad (98)$$

### 3.6 FUNÇÃO HIPERGEOMÉTRICA DE CONFLUENTE

A função hipergeométrica confluyente ou função hipergeométrica de Kummer é o nome dado a solução proposta por Ernst Eduard Kummer em 1837 para equação confluyente hipergeométrica [86]. A equação (99) apresenta a função, sendo que  $(a)_{(n)}$  e  $(c)_{(n)}$  são símbolos de Pochhammer:

$$M(a, c, x) = {}_1F_1(a, c, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_{(n)}}{(c)_{(n)}} \cdot \frac{x^n}{n!} \quad (99)$$

Fora do contexto da solução de equações diferenciais, a função hipergeométrica de Kummer pode ser empregada para generalização de somatórios que tenham a mesma fórmula de recorrência que a sua.

### 3.7 PARTICLE SWARM OPTIMIZATION (PSO)

Particle Swarm Optimization (PSO) é um algoritmo de otimização estocástico proposto por Kennedy & Eberhart [87] e inspirado no comportamento coletivo de enxames, como bandos de pássaros ou cardumes de peixes.

Trata-se de um método estocástico, pois utiliza mecanismos de aleatoriedade para explorar o espaço de busca. Cada partícula do enxame representa uma possível solução e se desloca no espaço multidimensional ajustando sua posição com base na melhor solução individual e coletiva encontrada. Esse processo ocorre por meio da atualização das velocidades das partículas segundo equações que incorporam fatores de inércia, influência pessoal e influência do grupo [87].

Dentre as vantagens de métodos estocásticos, pode-se citar que os mecanismos de aleatoriedade presentes em sua formulação auxiliam a obtenção do mínimo global da função objetivo, ao permitirem o algoritmo escapar de mínimos locais. Além disso, tais algoritmos apresentam uma boa eficácia para otimização em comparação a métodos determinísticos [88].

Em sua análise revisional sobre o PSO, Wang *et al.* [89] apontam como vantagens do método sua robustez e sua facilidade de combinado com outros algoritmos de otimização para melhoria de performance. Ademais, pode-se citar também a rápida convergência da técnica e sua ótima capacidade de explorar o domínio de solução proposto.

Devido a sua simplicidade e acessibilidade de implementação quando comparado a outros métodos estocásticos e seu bom desempenho em problemas contínuos de alto número de dimensões, escolheu-se o PSO como método estocástico para o ajuste de parâmetros da presente dissertação.

### 3.8 LEVENBERG-MARQUARDT (LM)

O algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) é um método determinístico de otimização iterativa projetado para resolver problemas de mínimos quadrados não lineares. Ele foi desenvolvido por Levenberg [90] e aprimorado por Marquardt [91], combinando os métodos de Gauss-Newton e gradiente descendente para melhorar a eficiência e estabilidade da convergência.

O LM pertence à categoria de métodos quasi-Newtonianos, pois estima a matriz Hessiana sem computá-la diretamente. Seu comportamento varia dinamicamente, de modo que longe do ótimo, o método se aproxima do Gradiente Descendente, garantindo estabilidade. Já próximo do ótimo, ele se comporta como o método de Gauss-Newton, proporcionando rápida convergência quadrática. Ademais, o método utiliza um parâmetro de amortecimento ( $\lambda$ ) para controlar a transição entre estes comportamentos, aumentando a robustez do algoritmo contra problemas de má condição numérica [92].

Justamente pela robustez com a qual combina as vantagens da velocidade do método de Gauss-Newton e a estabilidade do método do Gradiente Descendente, o método LM é fortemente aplicado por cientistas e engenheiros [93].

#### 4 DEDUÇÃO ANALÍTICA

Uma vez apresentada a fundamentação da equação Virial na termodinâmica estatística, pode-se iniciar a dedução de uma expressão analítica para  $B_2(T)$  a partir de sua forma integral, recapitulada pela equação (100). Essa equação apresenta o segundo coeficiente Virial como uma função da temperatura e do modelo de potencial de interação intermolecular – que será essencialmente uma função da distância  $r_{ij}$  entre um par de moléculas  $ij$ .

$$B_2(T) = 2\pi N_{AV} \cdot \int_0^\infty \left[ 1 - e^{-\frac{u(r_{ij})}{k_B T}} \right] \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \quad (100)$$

Como potencial de interação intermolecular será empregado o potencial LJ, retomado pela equação (101). Essa expressão para  $u$  é dada pela soma de dois termos, sendo que aquele que está elevado ao expoente 12 representa as forças repulsivas enquanto o elevado ao expoente 6 contabiliza as forças atrativas.

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \cdot \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = 4\epsilon \cdot (y^{-4} - y^{-2}) \quad (101)$$

Observando a forma da equação (100), um ponto de partida para solução seria realizar uma troca de variável de modo a remover o termo  $r_{ij}^2$  da integral. Para tal, se propõem a variável  $y$  cuja própria expressão e a derivada se encontram nas equações (102) e (103), respectivamente:

$$y = \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^3 \quad (102)$$

$$\frac{dy}{dr_{ij}} = \frac{3}{\sigma} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^2 = \frac{3}{\sigma} \cdot y^{\frac{2}{3}} \quad (103)$$

Aplicando essa troca, o potencial de interação intermolecular passa a ser dado pela equação (104):

$$U(y) = 4\epsilon \cdot (y^{-4} - y^{-2}) \quad (104)$$

Já para a expressão de  $B_2(T)$  (equação 100), as equações (105) e (106) apresentam sua evolução:

$$B_2(T) = 2\pi N_{AV} \int_0^{\infty} \left[ 1 - e^{-\frac{U(y)}{k_B T}} \right] \cdot \left( \sigma \cdot y^{\frac{1}{3}} \right)^2 \cdot \frac{\sigma}{3} \cdot y^{-\frac{2}{3}} \cdot dy \quad (105)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi N_{AV} \sigma^3}{3} \int_0^{\infty} \left[ 1 - e^{-\frac{U(y)}{k_B T}} \right] \cdot dy \quad (106)$$

#### 4.1 INTEGRAÇÃO POR PARTES

Uma vez trabalhado o termo  $r_{ij}^2$  na exponencial, outro motivo de contingência é o número 1 dentro dos colchetes. Isso porquê caso a integral fosse dividida na soma de outras duas, esse termo causaria  $B_2(T)$  a tender a infinito. Portanto, para desenvolver uma forma equivalente dessa expressão, será utilizada a integração por partes.

Inicialmente, é necessário identificar uma função  $f(y)$  e propor uma  $g(y)$ , dispostas conforme a definição da integração por partes (equação 70). Tais funções se encontram apresentadas nas equações (107) e (108), respectivamente.

$$f(y) = 1 - e^{-\frac{U(y)}{k_B T}} \quad (107)$$

$$g(y) = y \quad (108)$$

A proposta para  $g(y)$  se fundamenta no valor de sua derivada, denotada pela equação (109). Essa proposta satisfaz a definição da técnica de integração.

$$g'(y) = 1 \quad (109)$$

Já a derivada de  $f(x)$  precisa ser desenvolvida por regra da cadeia, como apresentado pela equação (110). A equação (111) apresenta a derivada de  $\mathcal{U}(y)$  e a equação (112) demonstra a forma final de  $f'(y)$ :

$$f'(y) = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{d\mathcal{U}(y)}{dy} \cdot e^{-\frac{\mathcal{U}(y)}{k_B T}} \quad (110)$$

$$\frac{d\mathcal{U}(y)}{dy} = 4\epsilon \cdot (-4y^{-5} + 2y^{-3}) \quad (111)$$

$$f'(y) = \frac{4\epsilon}{k_B T} \cdot (-4y^{-5} + 2y^{-3}) \cdot e^{-\frac{\mathcal{U}(y)}{k_B T}} \quad (112)$$

Substituindo as equações para  $g(y)$  (equações 108 e 109) e  $f(y)$  (equações 107 e 112) na equação da integração por partes (equação 70), obtém-se a equação (113):

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} \left[ 1 - e^{-\frac{\mathcal{U}(y)}{k_B T}} \right] \cdot 1 \cdot dy \\ &= \left[ \left( 1 - e^{-\frac{\mathcal{U}(y)}{k_B T}} \right) \cdot y \right]_{y \rightarrow 0}^{y \rightarrow \infty} \\ & - \int_0^{\infty} \frac{4\epsilon}{k_B T} \cdot (-4y^{-5} + 2y^{-3}) \cdot e^{-\frac{\mathcal{U}(y)}{k_B T}} \cdot dx \end{aligned} \quad (113)$$

## 4.2 REGRA DE L'HOSPITAL

Na descrição da integração por partes, foi mencionado que o primeiro termo do lado direito da igualdade da equação (70) é ser descrito pela (71). De acordo com tal definição, tem-se que o primeiro termo do lado direito da equação (113) pode ser expresso na forma da equação (114):

$$\begin{aligned} & \left[ \left( 1 - e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \right) \cdot y \right]_{y \rightarrow 0}^{y \rightarrow \infty} \\ &= \lim_{y \rightarrow \infty} \left[ \left( 1 - e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \right) \cdot y \right] - \lim_{y \rightarrow 0^+} \left[ \left( 1 - e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \right) \cdot y \right] \end{aligned} \quad (114)$$

Optou-se por expressar a avaliação das funções através de um limite pois ainda é necessário verificar se algum deles resultará em algum tipo de indeterminação. Ademais, o segundo limite foi escolhido como  $y \rightarrow 0^+$  devido a definição de  $y$  (equação 102), pois como  $r_{ij}$  pode apenas assumir valores positivos, avaliação do limite pela direita seira a única abordagem fisicamente possível.

#### 4.2.1 Limite Tendendo a Zero

Avaliar  $y \rightarrow 0^+$  é o mais intuitivo dos extremos. Considerando a aplicação desse limite para o potencial de interação intermolecular (equação 115) e o seu fator de Boltzmann (equação 116), pode-se concluir que a forma completa do limite tenderá a zero (equação 117):

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \mathcal{U}(y) = \lim_{y \rightarrow 0^+} 4\epsilon \cdot (y^{-4} - y^{-2}) = \infty \quad (115)$$

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} = 0 \quad (116)$$

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \left[ \left( 1 - e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \right) \cdot y \right] = 0 \quad (117)$$

#### 4.2.2 Limite Tendendo ao Infinito

Já para  $y \rightarrow \infty$ , o desenvolvimento não é trivial. Os limites do potencial de interação intermolecular (equação 118) e do seu fator de Boltzmann (equação 119) indicam que o limite completo (equação 120) será um produto entre zero e infinito – consequentemente uma indeterminação.

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \mathcal{U}(y) = \lim_{y \rightarrow \infty} 4\epsilon \cdot (y^{-4} - y^{-2}) = 0 \quad (118)$$

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} e^{-\frac{\mathcal{U}(y)}{k_B T}} = 1 \quad (119)$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \left[ \left( 1 - e^{-\frac{\mathcal{U}(y)}{k_B T}} \right) \cdot y \right] = [1 - 1] \cdot \infty = 0 \cdot \infty \rightarrow \text{Indeterminação} \quad (120)$$

Para este tipo de indeterminações, costuma-se aplicar uma troca de variáveis que deixe o limite em uma forma na qual a regra de L'Hospital é aplicável. Portanto, se propõem a variável  $\vartheta$  cuja expressão e a derivada se encontram equação (121):

$$\vartheta = y^{-1} \quad (121)$$

Aplicando essa troca, a equação (120) se transforma na (122). Enquanto a expressão do potencial de interação intermolecular (equação 101) será reescrito na forma da equação (123):

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \left[ \left( 1 - e^{-\frac{\mathcal{U}(y)}{k_B T}} \right) \cdot y \right] = \lim_{\vartheta \rightarrow 0^+} \left( \frac{1 - e^{-\frac{\mathcal{U}(\vartheta)}{k_B T}}}{\vartheta} \right) \quad (122)$$

$$\mathcal{U}(\vartheta) = 4\epsilon \cdot (\vartheta^4 - \vartheta^2) \quad (123)$$

Com essa troca, o limite completo se torna uma indeterminação de zero sobre zero, conforme a equação (124):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow 0^+} \left( \frac{1 - e^{-\frac{\mathcal{U}(\vartheta)}{k_B T}}}{\vartheta} \right) = \frac{0}{0} \rightarrow \text{Indeterminação} \quad (124)$$

Nesse cenário, é possível aplicar a regra de L'Hospital (equação 72), cujo resultado se encontra na equação (125):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow 0^+} \left( \frac{1 - e^{-\frac{u(\vartheta)}{k_B T}}}{\vartheta} \right) = \lim_{\vartheta \rightarrow 0^+} \left( \frac{\frac{1}{k_B T} \cdot \frac{dU(\vartheta)}{d\vartheta} \cdot e^{-\frac{u(\vartheta)}{k_B T}}}{1} \right) \quad (125)$$

Avaliando o limite da derivada de  $U(\vartheta)$  (equação 126) e do seu fator de Boltzmann (equação 127), obtém-se que o limite da equação (128) é igual a zero:

$$\lim_{\vartheta \rightarrow 0^+} \left( \frac{dU(\vartheta)}{d\vartheta} \right) = \lim_{\vartheta \rightarrow 0^+} [4\epsilon \cdot (4\vartheta^3 - 2\vartheta)] = 0 \quad (126)$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \left( e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \right) = 1 \quad (127)$$

$$\lim_{\vartheta \rightarrow 0^+} \left( \frac{\frac{1}{k_B T} \cdot \frac{dU(\vartheta)}{d\vartheta} \cdot e^{-\frac{u(\vartheta)}{k_B T}}}{1} \right) = 0 \quad (128)$$

Dessa forma, solucionando o primeiro termo do lado direito da equação (113) (cujo valor é zero conforme as equações 114, 117 e 128) e rearranjando as constantes para fora da integral do segundo termo, tem-se a equação (129):

$$\int_0^{\infty} \left[ 1 - e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \right] \cdot 1 \cdot dy = -\frac{4\epsilon}{k_B T} \int_0^{\infty} (-4y^{-4} + 2y^{-2}) \cdot e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \cdot dy \quad (129)$$

### 4.3 SÉRIE DE MACLAURIN

Com parte dos obstáculos de integração resolvidos, é necessário ainda realizar duas trocas de variáveis para expressar a dedução de forma mais conveniente. A primeira delas é um agrupamento de termos na forma de  $T^*$  (equação 130). Aplicando essa troca apenas na integral da equação (129) resultará na (131):

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad (130)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} (-4y^{-4} + 2y^{-2}) \cdot e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \cdot dy \\ = \int_0^{\infty} (-4y^{-4} + 2y^{-2}) \cdot e^{-\frac{4}{T^*} \cdot (y^{-4} - y^{-2})} \cdot dy \end{aligned} \quad (131)$$

A segunda troca envolve a proposta de uma variável  $z$ , cuja expressão própria e a de sua derivada se encontram expressas nas equações (132) e (133):

$$z = \frac{4}{y^4} \quad (132)$$

$$\frac{dz}{dy} = -\frac{16}{y^5} = -2\sqrt{2} \cdot z^{\frac{5}{4}} \quad (133)$$

A aplicação dessa segunda troca e a reorganização dos termos constantes para fora da integral, transformará a equação (131) na (134):

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} (-4y^{-4} + 2y^{-2}) \cdot e^{-\frac{4}{T^*} \cdot (y^{-4} - y^{-2})} \cdot dy \\ = \frac{\sqrt{2}}{4} \int_0^{\infty} \left[ -z^{-\frac{1}{4}} + z^{-\frac{3}{4}} \right] \cdot e^{-\frac{z}{T^*} + \frac{2\sqrt{z}}{T^*}} \cdot dz \end{aligned} \quad (134)$$

Para finalizar os preparativos para implementação da série de MacLaurin, é preciso transformar a soma presente no exponencial da equação (134) em um produto de funções exponenciais, conforme a equação (135):

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{2}}{4} \int_0^{\infty} \left[ -z^{-\frac{1}{4}} + z^{-\frac{3}{4}} \right] \cdot e^{-\frac{z}{T^*} + \frac{2\sqrt{z}}{T^*}} \cdot dz \\ = \frac{\sqrt{2}}{4} \int_0^{\infty} \left[ -z^{-\frac{1}{4}} + z^{-\frac{3}{4}} \right] \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot e^{\frac{2\sqrt{z}}{T^*}} \cdot dz \end{aligned} \quad (135)$$

A expressão da série de MacLaurin da função exponencial foi apresentada na equação (75). Aplicando sua definição ao segundo exponencial da equação (135), tem-se a (136):

$$e^{\frac{2\sqrt{z}}{T^*}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{2}{T^*} \cdot \sqrt{z}\right)^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot z^{\frac{k}{2}} \right] \quad (136)$$

A sequência das equações (137) e (138) representam respectivamente a substituição da função exponencial por série de MacLaurin e a reorganização da integral com o somatório conforme seus termos dependentes.

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{2}}{4} \int_0^{\infty} \left[ -z^{-\frac{1}{4}} + z^{-\frac{3}{4}} \right] \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot e^{\frac{2\sqrt{z}}{T^*}} \cdot dz \\ = \frac{\sqrt{2}}{4} \int_0^{\infty} \left[ -z^{-\frac{1}{4}} + z^{-\frac{3}{4}} \right] \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot z^{\frac{k}{2}} \right] \cdot dz \end{aligned} \quad (137)$$

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{2}}{4} \int_0^{\infty} \left[ -z^{-\frac{1}{4}} + z^{-\frac{3}{4}} \right] \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot z^{\frac{k}{2}} \right] \cdot dz \\ = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot \int_0^{\infty} \left[ -z^{-\frac{1}{4}+\frac{k}{2}} + z^{-\frac{3}{4}+\frac{k}{2}} \right] \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot dz \right\} \end{aligned} \quad (138)$$

Pode-se ainda reescrever esta última expressão, que vem sendo trabalhada desde a equação (131), na forma da (139). Sendo as integrais  $I_1$  e  $I_2$  dadas pelas equações (140) e (141):

$$\int_0^{\infty} (-4y^{-4} + 2y^{-2}) \cdot e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \cdot dy = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot (I_1 + I_2) \right] \quad (139)$$

$$I_1 = - \int_0^{\infty} z^{-\frac{1}{4}+\frac{k}{2}} \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot dz \quad (140)$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} z^{-\frac{3}{4}+\frac{k}{2}} \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot dz \quad (141)$$

#### 4.4 FUNÇÃO GAMMA

Analisando a forma da equação (140), em comparação com a propriedade da função Gamma desenvolvida na equação (84), pode-se identificar os valores de  $c$  e  $\alpha$  como os expressos nas equações (142) e (143), respectivamente. Dessa forma, a equação (140) pode ser reescrita em termos da função Gamma como a (144):

$$c = T^* \quad (142)$$

$$a - 1 = -\frac{1}{4} + \frac{k}{2} \rightarrow a = \frac{3}{4} + \frac{k}{2} \quad (143)$$

$$I_1 = - \int_0^{\infty} z^{-\frac{1}{4} + \frac{k}{2}} \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot dz = -(T^*)^{\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right) \quad (144)$$

Analogamente, para a equação (141), tem-se as equações (145), (146) e (147):

$$c = T^* \quad (145)$$

$$a - 1 = -\frac{3}{4} + \frac{k}{2} \rightarrow a = \frac{1}{4} + \frac{k}{2} \quad (146)$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} z^{-\frac{3}{4} + \frac{k}{2}} \cdot e^{-\frac{z}{T^*}} \cdot dz = (T^*)^{\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right) \quad (147)$$

Substituindo essas duas integrais na equação (139), obtém-se a (148):

$$\frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot \left[ -(T^*)^{\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right) + (T^*)^{\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right) \right] \right\} \quad (148)$$

#### 4.5 SÍMBOLO DE POCHHAMMER

Uma breve avaliação do somatório da equação (148) permite dividi-lo em dois somatórios distintos, conforme a equação (149):

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot \left[ -(T^*)^{\left(\frac{k+3}{2}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right) + (T^*)^{\left(\frac{k+1}{2}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right) \right] \right\} \\ &= - \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot (T^*)^{\left(\frac{k+3}{2}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right) \right] \\ &+ \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot (T^*)^{\left(\frac{k+1}{2}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right) \right] \end{aligned} \quad (149)$$

É possível rearranjar os termos da equação (149) através da manipulação de  $T^*$ , resultando na forma equivalente dada pela equação (150):

$$- \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{2^k}{k!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\left(\frac{k-3}{2}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right) \right] + \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{2^k}{k!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\left(\frac{k-1}{2}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right) \right] \quad (150)$$

Para facilitar as transformações analíticas seguintes, esses somatórios serão referenciados como  $S_1$  e  $S_2$ , conforme as equações (151) e (152), respectivamente:

$$S_1 = - \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{2^k}{k!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\left(\frac{k-3}{2}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right) \right] \quad (151)$$

$$S_2 = \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{2^k}{k!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\left(\frac{k-1}{2}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right) \right] \quad (152)$$

O objetivo da próxima etapa será reorganizar estes somatórios de forma que a função hipergeométrica confluyente (equação 99) apareça de forma explícita neles.

Primeiramente, cada um dos somatórios será dividido em dois outros, que em seguida serão rearranjados para obtenção de duas funções hipergeométricas.

#### 4.5.1 Desenvolvimento dos Somatórios $S_{11}$ e $S_{12}$

O somatório  $S_1$  (equação 151) pode ser dividido em outros dois, chamados  $S_{11}$  e  $S_{12}$ , como demonstrado na equação (153):

$$S_1 = - \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{2^k}{k!} \cdot \left( \frac{1}{T^*} \right)^{\left( \frac{k-3}{4} \right)} \cdot \Gamma \left( \frac{k}{2} + \frac{3}{4} \right) \right] = S_{11} + S_{12} \quad (153)$$

Essa divisão se dará através de uma troca para que se possa obter uma forma na qual a variável de indexação do somatório, indicada por  $k$  para  $S_1$ , se apresente sem uma divisão por dois no exponencial do termo  $1/T^*$ . Sendo assim, para  $S_{11}$  a nova variável de indexação proposta é dada pela equação (154):

$$k = 2m \quad (154)$$

Implementando essa troca, obtém-se a expressão de  $S_{11}$  descrita pela equação (155):

$$S_{11} = - \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m)!} \cdot \left( \frac{1}{T^*} \right)^{\left( m - \frac{3}{4} \right)} \cdot \Gamma \left( m + \frac{3}{4} \right) \right] \quad (155)$$

É possível reescrever  $S_{11}$  em uma forma equivalente, trazendo termos independentes da  $m$  para fora do somatório. Esse desenvolvimento resultará na equação (156):

$$S_{11} = -(T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m)!} \cdot \left( \frac{1}{T^*} \right)^m \cdot \Gamma \left( m + \frac{3}{4} \right) \right] \quad (156)$$

Para compreender a necessidade de um segundo somatório  $S_{12}$ , é preciso verificar os termos de  $S_1$  e  $S_{11}$  para diferentes valores de suas variáveis de indexação. A seguir, a Tabela 3 apresenta essa comparação:

Tabela 3 – Avaliações dos termos de  $S_1$  e  $S_{11}$  para diferentes valores de  $k$  e  $m$ .

Valor de $k$ ou $m$	Termo de $S_1$	Termos de $S_{11}$
0	$-(T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)$	$-(T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)$
1	$-2 \cdot (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{5}{4}\right)$	$-2 \cdot (T^*)^{-\frac{1}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{7}{4}\right)$
2	$-2 \cdot (T^*)^{-\frac{1}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{7}{4}\right)$	$-\frac{2}{3} \cdot (T^*)^{-\frac{5}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{11}{4}\right)$
3	$-\frac{2^2}{3} \cdot (T^*)^{-\frac{3}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{9}{4}\right)$	$-\frac{4}{45} \cdot (T^*)^{-\frac{9}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{15}{4}\right)$
4	$-\frac{2}{3} \cdot (T^*)^{-\frac{5}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{11}{4}\right)$	$-\frac{2}{315} \cdot (T^*)^{-\frac{13}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{19}{4}\right)$

Fonte: O Autor (2025).

Observa-se que a série  $S_{11}$  supre apenas termos do somatório  $S_1$  para variável de indexação igual a zero ou valores pares (0, 2, 4, 6, ...). Portanto, ainda é necessário um segundo somatório ( $S_{12}$ ) que contemplará os termos de  $S_1$  nos quais  $k$  assume valores ímpares (1, 3, 5, 7, ...).

Portanto, para  $S_{12}$  propõem-se a variável de indexação retratada na equação (157):

$$k = 2m + 1 \quad (157)$$

Aplicando esta troca na  $S_1$ , obtém-se a expressão de  $S_{11}$  descrita pela equação (158):

$$S_{12} = - \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{(2m+1)}}{(2m+1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\left(\frac{2m+1}{2} + \frac{3}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{2m+1}{2} + \frac{3}{4}\right) \right] \quad (158)$$

Realizando a mesma reorganização que foi feita para  $S_{11}$ , a equação (158) se transforma na (159):

$$S_{12} = -2 \cdot (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m+1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(m + \frac{5}{4}\right) \right] \quad (159)$$

A Tabela 4 permite verificar que o somatório  $S_{12}$  irá contemplar os termos de  $S_1$  não fornecidos por  $S_{11}$ :

Tabela 4 – Avaliações dos termos de  $S_1$  e  $S_{12}$  para diferentes valores de  $k$  e  $m$ .

Valor de $k$ ou $m$	Termo de $S_1$	Termos de $S_{12}$
0	$-(T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)$	$-2 \cdot (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{5}{4}\right)$
1	$-2 \cdot (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{5}{4}\right)$	$-\frac{2^2}{3} \cdot (T^*)^{-\frac{3}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{9}{4}\right)$
2	$-2 \cdot (T^*)^{-\frac{1}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{7}{4}\right)$	$-\frac{2^2}{15} \cdot (T^*)^{-\frac{7}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{13}{4}\right)$
3	$-\frac{2^2}{3} \cdot (T^*)^{-\frac{3}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{9}{4}\right)$	$-\frac{2^3}{315} \cdot (T^*)^{-\frac{11}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{17}{4}\right)$
4	$-\frac{2}{3} \cdot (T^*)^{-\frac{5}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{11}{4}\right)$	$-\frac{2^2}{2835} \cdot (T^*)^{-\frac{15}{4}} \cdot \Gamma\left(\frac{21}{4}\right)$

Fonte: O Autor (2025).

#### 4.5.2 Desenvolvimento dos Somatórios $S_{21}$ e $S_{22}$

Analogamente ao que foi implementado para  $S_1$ , o somatório  $S_2$  também será dividido em duas novas séries, conforme a equação (160):

$$S_2 = \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{2^k}{k!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\left(\frac{k}{2} - \frac{1}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right) \right] = S_{21} + S_{22} \quad (160)$$

O somatório  $S_{21}$  será obtido pela mesma troca de variável de indexação apresentada pela equação (154) ( $k = 2m$ ), resultando na equação (161). A equação (162) apresenta uma forma equivalente da expressão após reorganização dos termos independentes de  $m$ :

$$S_{21} = \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\left(m - \frac{1}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \right] \quad (161)$$

$$S_{21} = (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \right] \quad (162)$$

A série  $S_{21}$  supre apenas termos do somatório  $S_2$  para  $k$  igual a zero ou números pares (0, 2, 4, 6, ...). Dessa forma, para  $S_{22}$  será empregada a troca de variável de indexação da equação (157) ( $k = 2m + 1$ ), para contemplar os termos de  $S_2$  para os valores de  $k$  ímpares (1, 3, 5, 7 ...), resultando na equação (163). A equação (164) apresenta uma forma equivalente da expressão após reorganização dos termos dependentes de  $m$ :

$$S_{22} = \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m+1}}{(2m+1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\left(\frac{2m+1}{2} - \frac{1}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{2m+1}{2} + \frac{1}{4}\right) \right] \quad (163)$$

$$S_{22} = 2 \cdot (T^*)^{-\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m+1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(m + \frac{3}{4}\right) \right] \quad (164)$$

#### 4.5.3 Fusão dos Somatórios $S_{12}$ e $S_{21}$

Uma vez que  $S_1$  e  $S_2$  foram abertos em quatro novos somatórios ( $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{21}$  e  $S_{22}$ ), é possível recombinar esses somatórios em duplas conforme o formato de suas expressões. A primeira fusão a ser realizada será dos somatórios  $S_{12}$  e  $S_{21}$ .

Para isso, serão necessárias duas alterações na forma de  $S_{12}$ . A primeira delas consiste em reescrever  $\Gamma(m + 1/4)$  a partir da aplicação da identidade apresentada na equação (78), o que resulta na equação (165). A segunda se refere a abrir o primeiro termo do fatorial de  $(2m + 1)!$  em um produto, como feito na equação (166).

$$S_{12} = -2 \cdot (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m+1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \left(m + \frac{1}{4}\right) \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \right] \quad (165)$$

$$S_{12} = -2 \cdot (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m+1) \cdot (2m)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \left(m + \frac{1}{4}\right) \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \right] \quad (166)$$

Pode-se então somar  $S_{12}$  e  $S_{21}$  para obter a equação (167). Uma vez que ambos os somatórios partem de  $m = 0$ , é possível colocar em evidência termos iguais que são função dessa variável de indexação, conforme a equação (168). As equações (169) a (171) apresentam outras simplificações para obtenção da forma final do somatório.

$$\begin{aligned} S_{21} + S_{12} &= (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \right] \\ &- 2 \cdot (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m+1) \cdot (2m)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \left(m + \frac{1}{4}\right) \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \right] \end{aligned} \quad (167)$$

$$S_{21} + S_{12} = (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{m + \frac{1}{4}}{2m+1}\right) \right] \quad (168)$$

$$S_{21} + S_{12} = (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \cdot \left(\frac{2m+1 - 2m - \frac{1}{2}}{2m+1}\right) \right] \quad (169)$$

$$S_{21} + S_{12} = (T^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \cdot \left(\frac{\frac{1}{2}}{2m+1}\right) \right] \quad (170)$$

$$S_{21} + S_{12} = \frac{(T^*)^{\frac{1}{4}}}{2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m+1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(m + \frac{1}{4}\right) \right] \quad (171)$$

Para introduzir o símbolo de Pochhammer nessa expressão, é necessário ainda recorrer dois duas identidades desenvolvidas no capítulo anterior. A primeira delas é a relação entre o símbolo e a função Gamma (equação 88), que quando aplicada a  $\Gamma(m + 1/4)$  resultará na equação (172). Já a segunda envolve a duplicação de  $x + 1$  (equação 93), que nesse caso será adaptada para  $m + 1$ , promovendo a

obtenção da equação (173). A forma final da fusão de  $S_{21}$  e a  $S_{12}$ , com as devidas constantes rearranjadas para fora do somatório, está exposta na equação (174).

$$S_{21} + S_{12} = \frac{(T^*)^{\frac{1}{4}}}{2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{(2m+1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot \left(\frac{1}{4}\right)_{(m)} \right] \quad (172)$$

$$S_{21} + S_{12} = \frac{(T^*)^{\frac{1}{4}}}{2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2m}}{2^{2m} \cdot m! \cdot \left(\frac{3}{2}\right)_m} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^m \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot \left(\frac{1}{4}\right)_{(m)} \right] \quad (173)$$

$$S_{21} + S_{12} = \frac{(T^*)^{\frac{1}{4}}}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(\frac{1}{4}\right)_{(m)}}{\left(\frac{3}{2}\right)_m} \cdot \frac{\left(\frac{1}{T^*}\right)^m}{m!} \right] \quad (174)$$

#### 4.5.4 Fusão dos Somatórios $S_{11}$ e $S_{22}$

Para realizar a fusão dos somatórios  $S_{11}$  e  $S_{22}$ , será necessário aplicar algumas transformações algébricas às suas expressões. Iniciando os procedimentos analíticos por  $S_{22}$ , o primeiro passo será trocar sua variável de indexação para  $n$  conforme a equação (175), resultando na (176):

$$n = m + 1 \quad (175)$$

$$S_{22} = 2 \cdot (T^*)^{-\frac{1}{4}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n-2}}{(2n-2+1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^{n-1} \cdot \Gamma\left(n-1+\frac{3}{4}\right) \right] \quad (176)$$

Reorganizando os termos da expressão, obtém-se a equação (177). Ainda é possível melhorar a apresentação de  $S_{22}$ , multiplicando o interior do somatório por  $2n/2n$ , de forma que o termo  $(2n)!$  apareça e o fator  $1/2$  externo ao somatório seja suprimido. Portanto, a forma final de  $S_{22}$  será a equação (178).

$$S_{22} = \frac{1}{2} \cdot (T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n-1)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \right] \quad (177)$$

$$S_{22} = (T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \cdot n \right] \quad (178)$$

Observa-se que o somatório de  $S_{22}$  agora inicia-se por  $n = 1$ . Para fundir os dois somatórios em um só é necessário que  $S_{11}$  também inicie pelo mesmo valor. Para isso, a variável de indexação de  $S_{11}$  será alterada conforme a equação (179), resultando na (180):

$$n = m \quad (179)$$

$$S_{11} = -(T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n + \frac{3}{4}\right) \right] \quad (180)$$

Ainda é preciso que tanto  $S_{11}$  quanto  $S_{12}$  apresentem a mesma função Gamma no seu interior. Para isso, a identidade apresentada na equação (78), pode ser implementada para reescrever  $\Gamma(n + 3/4)$  em função de  $\Gamma(n - 1/4)$ , fornecendo como resultado a equação (181).

$$S_{11} = -(T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \cdot \left(n - \frac{1}{4}\right) \right] \quad (181)$$

Finalmente, para fazer com que ambos os somatórios comecem no mesmo termo ( $n = 1$ ), será necessário extrair do somatório da equação (181) o termo de  $n = 0$ , conforme apresentado na equação (182):

$$S_{11} = \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) - (T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \left(n - \frac{1}{4}\right) \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \right] \quad (182)$$

O próximo passo da condensação é a soma das séries (equação 183):

$$\begin{aligned}
S_{22} + S_{11} &= (T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot n \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \right] + \\
&\frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) - (T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \left(n - \frac{1}{4}\right) \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \right]
\end{aligned} \tag{183}$$

Consolidando os termos similares a expressão pode se resumir a um único somatório, como demonstrado pela equação (184). Desenvolvendo as operações matemáticas no interior deste somatório, obtém-se a equação (185).

$$\begin{aligned}
S_{22} + S_{11} &= \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) + \\
&(T^*)^{\frac{3}{4}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \cdot \left(n - n + \frac{1}{4}\right) \right]
\end{aligned} \tag{184}$$

$$S_{22} + S_{11} = \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) + \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \right] \tag{185}$$

Diferentemente de na fusão de  $S_{12}$  e  $S_{21}$ , o lado direito da equação (185) possui um termo além do somatório. Esse termo surgiu como consequência de a variável de indexação começar por  $n = 1$ . Observando a expressão no interior do somatório da fusão de  $S_{11}$  e  $S_{22}$ , pode-se verificar qual seria o valor esperado no caso  $n = 0$ , conforme demonstrado pela equação (186):

$$n = 0 \rightarrow \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) = \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) \tag{186}$$

Quando  $n = 0$  o termo obtido é o mesmo que está sendo adicionado ao somatório na equação (185). Dessa forma, é possível suprimir esse termo ao trocar o início do somatório por  $n = 0$ , como na equação (187):

$$S_{22} + S_{11} = \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{4}\right) \right] \quad (187)$$

Para introduzir o símbolo de Pochhammer nessa expressão, é preciso recorrer a duas identidades desenvolvidas no capítulo anterior. A primeira delas se refere a relação entre o símbolo e a função Gamma (equação 88), que quando aplicada a  $\Gamma(m - 1/4)$  resultará na equação (188). Já a segunda envolve a duplicação de  $x + 1$  (equação 93), que neste caso será adaptada para  $m + 1/2$ , promovendo a obtenção da equação (189). A forma final da fusão de  $S_{11}$  e a  $S_{22}$ , com as devidas constantes evidenciadas para fora do somatório, está exposta na equação (190).

$$S_{22} + S_{11} = \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{(2n)!} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) \cdot \left(-\frac{1}{4}\right)_{(n)} \right] \quad (188)$$

$$S_{22} + S_{11} = \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{2^{2n}}{2^{2n} \cdot n! \cdot \left(\frac{1}{2}\right)_{(n)}} \cdot \left(\frac{1}{T^*}\right)^n \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) \cdot \left(-\frac{1}{4}\right)_{(n)} \right] \quad (189)$$

$$S_{22} + S_{11} = \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(-\frac{1}{4}\right)_{(n)}}{\left(\frac{1}{2}\right)_{(n)}} \cdot \frac{\left(\frac{1}{T^*}\right)^n}{n!} \right] \quad (190)$$

#### 4.6 FUNÇÃO HIPERGEOMÉTRICA DE CONFLUENTE

O último recurso matemático necessário para finalização do desenvolvimento da expressão analítica do segundo coeficiente Virial é a função hipergeométrica confluyente, apresentada na equação (99). Observando essa definição, é possível transformar a equação (174) na (191), já a equação (190) se torna a (192):

$$S_{21} + S_{12} = \frac{(T^*)^{\frac{1}{4}}}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot {}_1F_1\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{2}, \frac{1}{T^*}\right) \quad (191)$$

$$S_{22} + S_{11} = \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) \cdot {}_1F_1\left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{T^*}\right) \quad (192)$$

#### 4.7 EXPRESSÃO FINAL

Implementando de forma incremental cada uma das etapas da solução desenvolvida, partindo da equação (100), obtém-se as equações (193) a (200):

$$B_2(T) = 2\pi N_{AV} \int_0^\infty \left[1 - e^{-\frac{u(r_{ij})}{k_B T}}\right] \cdot r_{ij}^2 \cdot dr_{ij} \quad (193)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi N_{AV} \sigma^3}{3} \int_0^\infty \left[1 - e^{-\frac{u(y)}{k_B T}}\right] \cdot dy \quad (194)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi N_{AV} \sigma^3}{3} \cdot \frac{4\epsilon}{k_B T} \cdot \int_0^\infty (-4y^{-4} + 2y^{-2}) \cdot e^{-\frac{u(y)}{k_B T}} \cdot dy \quad (195)$$

$$B_2(T) = -\frac{2\pi N_{AV} \sigma^3}{3} \cdot \frac{4\epsilon}{k_B T} \cdot \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot (I_1 + I_2) \right] \quad (196)$$

$$B_2(T) = -\frac{2\pi N_{AV} \sigma^3}{3} \cdot \frac{4\epsilon}{k_B T} \cdot \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{\left(\frac{2}{T^*}\right)^k}{k!} \cdot \left[ -(T^*)^{\left(\frac{k+3}{2} + \frac{3}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right) + (T^*)^{\left(\frac{k+1}{2} + \frac{1}{4}\right)} \cdot \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right) \right] \right\} \quad (197)$$

$$B_2(T) = -\frac{2\pi N_{AV} \sigma^3}{3} \cdot \frac{4\epsilon}{k_B T} \cdot \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot (S_1 + S_2) \quad (198)$$

$$B_2(T) = -\frac{2\pi N_{AV} \sigma^3}{3} \cdot \frac{4\epsilon}{k_B T} \cdot \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot (S_{11} + S_{12} + S_{21} + S_{22}) \quad (199)$$

$$B_2(T) = -\frac{2\pi N_{AV}\sigma^3}{3} \cdot \frac{4\epsilon}{k_B T} \cdot \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \left[ \frac{(T^*)^{\frac{3}{4}}}{4} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) \cdot {}_1F_1\left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{T^*}\right) + \frac{(T^*)^{\frac{1}{4}}}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot {}_1F_1\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{2}, \frac{1}{T^*}\right) \right] \quad (200)$$

Reorganizando os termos constantes e substituindo  $T^*$  por sua definição (equação 130), a equação (200) se transforma na (201):

$$B_2(T) = -\frac{\pi N_{AV}\sigma^3}{3\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left[ \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) \cdot {}_1F_1\left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{\epsilon}{k_B T}\right) + 2 \sqrt{\frac{\epsilon}{k_B T}} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot {}_1F_1\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{2}, \frac{\epsilon}{k_B T}\right) \right] \quad (201)$$

A forma final da equação analítica para o segundo coeficiente Virial é a equação (201). Essa equação exige que o valor do diâmetro molecular seja imputado em metros (m), que a temperatura seja fornecida em Kelvin (K) e o valor de  $\epsilon$  em Joule (J), para que o segundo coeficiente Virial seja dado em  $m^3 \cdot mol^{-1}$ .

Para uma unidade mais conveniente, pode-se empregar alternativamente a equação (202), na qual o valor de  $\sigma$  deve ser fornecido em (Å) e o valor de  $B_2(T)$  é calculado em  $cm^3 \cdot mol^{-1}$ .

$$B_2(T) = -10^{-24} \cdot \frac{\pi N_{AV}\sigma^3}{3\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left[ \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) \cdot {}_1F_1\left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{\epsilon}{k_B T}\right) + 2 \sqrt{\frac{\epsilon}{k_B T}} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot {}_1F_1\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{2}, \frac{\epsilon}{k_B T}\right) \right] \quad (202)$$

#### 4.8 CONFERÊNCIA POR SOFTWARE SIMBÓLICO

Embora essa dissertação pontue a importância do processo dedutivo na compreensão dos modelos termodinâmicos, não se pode deixar de mencionar a existência de ferramentas computacionais que suportam o que facilitam o

desenvolvimento de expressões analíticas. O Wolfram Mathematica, por exemplo, é um software de computação simbólica e numérica que permite a solução analítica de equações de maneira simplificada e automatizada.

Uma solução equivalente à apresentada pode ser obtida no Wolfram Mathematica com apenas três linhas de código. A Figura 13 apresenta os inputs utilizados e o resultado encontrado:

Figura 13 – Expressão analítica do segundo coeficiente Virial para o potencial de Lennard-Jones obtida por software de matemática simbólica.

The image shows a screenshot of Wolfram Mathematica code and its output. The code defines the potential energy function  $u_{ij}$ , the integrand  $func$ , and the integral  $b$ . The output shows the simplified expression for  $b$ .

$$\begin{aligned}
 \text{In[ ]:= } & u_{ij} = 4 * \text{eps} * ((\text{sigma} / r_{ij})^{12} - (\text{sigma} / r_{ij})^6) \\
 & \text{func} = (1 - \text{Exp}[-u_{ij} / (k * t)]) * r_{ij}^2 \\
 & b = \text{NAV} * 2 * \text{Pi} * \text{Integrate}[func, \{r_{ij}, 0, \text{Infinity}\}, \text{Assumptions} \rightarrow \{\text{eps} > 0, \text{sigma} > 0, k > 0, t > 0\}] \\
 \text{Out[ ]:= } & 4 \text{eps} \left( -\frac{\text{sigma}^6}{r_{ij}^6} + \frac{\text{sigma}^{12}}{r_{ij}^{12}} \right) \\
 & \left( 1 - e^{-\frac{4 \text{eps} \left( -\frac{\text{sigma}^6}{r_{ij}^6} + \frac{\text{sigma}^{12}}{r_{ij}^{12}} \right)}{k t}} \right) r_{ij}^2 \\
 \text{Out[ ]:= } & -\frac{\text{NAV} \pi \text{sigma}^3 \left( \frac{\text{eps}}{k t} \right)^{1/4} \left( \text{Gamma}\left[-\frac{1}{4}\right] \text{Hypergeometric1F1}\left[-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{\text{eps}}{k t}\right] + 2 \sqrt{\frac{\text{eps}}{k t}} \text{Gamma}\left[\frac{1}{4}\right] \text{Hypergeometric1F1}\left[\frac{1}{4}, \frac{3}{2}, \frac{\text{eps}}{k t}\right] \right)}{3 \sqrt{2}}
 \end{aligned}$$

Fonte: O Autor (2025).

A primeira linha de código se refere a definição do potencial intermolecular de Lennard-Jones. Em seguida, especifica-se a função a ser integrada. Por fim, a expressão analítica é calculada por meio do último comando.

A expressão fornecida pelo Wolfram Mathematica é idêntica à equação (201), sendo assim, a derivação desenvolvida é validada. Através do módulo Wolfram Alpha, é possível solicitar uma explicação detalhada da solução analítica. Todavia, quando tentou-se aplicar esse procedimento para verificação do passo-a-passo, o software informou que as etapas intermediárias não estão disponíveis para esse problema, denotando a complexidade do desenvolvimento matemático requerido.

## 5 VALIDAÇÃO DA EQUAÇÃO

Como já abordado no capítulo introdutório dessa dissertação, Mamedov & Somuncu [17] também realizaram o desenvolvimento de uma derivação analítica para o segundo coeficiente Virial para o potencial de interação intermolecular de Lennard-Jones. É possível obter a mesma fórmula que estes autores seguindo a derivação dessa dissertação até a equação (148). Todavia, Mamedov & Somuncu [17] não realizaram qualquer tipo de validação ou otimização de parâmetros para a equação encontrada.

Posto isso, este capítulo se destina a validação da forma analítica de  $B_2(T)$ , através da comparação dos valores calculados pela equação (202) com valores experimentais reportados na literatura.

Conforme apresentado na fundamentação teórica, o segundo coeficiente Virial não é medido diretamente, mas sim derivado do ajuste de dados de pressão-volume-temperatura ou fator de compressibilidade. Pesquisadores como Dymond *et al.* [38] e Sengers *et al.* [94] se dedicaram à consolidação de valores de  $B_2(T)$  para diversos componentes com o objetivo de desenvolver seus próprios modelos numéricos para o segundo coeficiente Virial. Um diferencial de seus trabalhos foi que além de agruparem dados de reportados na literatura, também realizaram a avaliação crítica dos mesmos, oferecendo valores indicação de quais seriam recomendados. Portanto, para a validação da equação (202), foi escolhida a base de dados de Dymond *et al.* [38].

Ainda são necessários outros dois inputs para aplicação da equação desenvolvida, os parâmetros  $\sigma$  e  $\epsilon$  do modelo de Lennard-Jones para potencial de interação intermolecular. Estes costumam ser obtidos da regressão de conjuntos de dados envolvendo propriedades termodinâmicas. Uma vez que Mamedov & Somuncu [17] consolidaram tais parâmetros para diversos compostos com intuito de aplica-los em sua própria expressão analítica, optou-se por reaproveitar os valores sugeridos por estes autores.

Para avaliar a capacidade da equação (202) de descrever o comportamento dos valores experimentais de  $B_2(T)$ , foram escolhidas duas métricas estatísticas: a raiz do desvio quadrático médio (*Root Mean Square Deviation* ou RMSD) e o erro absoluto médio (*Mean Average Error* ou MAE).

O RMSD é descrito matematicamente pela equação (203). Essa métrica é amplamente utilizada para avaliar modelos matemáticos, pois ao computar de forma quadrática as diferenças entre os valores reais e previstos, acaba por penalizar de forma mais severa os erros grandes. Portanto, trata-se de uma métrica sensível a outliers.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (B_{exp,i} - B_{cal,i})^2} \quad (203)$$

Em segundo lugar, para avaliar a magnitude do desvio do modelo, será calculado o MAE, conforme a equação (204). Essa métrica trata todos os erros de forma linear, portanto melhor o erro médio real esperado em unidades físicas do problema.

$$MAE = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |B_{exp,i} - B_{cal,i}| \quad (204)$$

Como os parâmetros de LJ são comumente obtidos a partir de regressões envolvendo dados termodinâmicos, um algoritmo de otimização foi executado com o intuito de obter um conjunto de  $\sigma$  e  $\epsilon$  a partir dos dados de  $B_2(T)$ :

1. Uma primeira estimativa dos parâmetros foi obtida pelo método Particle Swarm Optimization (PSO), utilizando a minimização do erro quadrático médio (*Mean Squared Error* ou MSE), dado pela equação (205), como função objetivo (FO). O espaço de busca escolhido foi de valores entre 0 e 20 Å para  $\sigma$  e entre 0 e 1000 J para  $\epsilon$ . O emprego dessa técnica de otimização estocástica teve como intuito identificar a região na qual os valores ótimos globais estariam;
2. Em seguida, refinou-se a busca dos melhores valores imputando os resultados do PSO como estimativa inicial para o algoritmo determinístico de Levenberg-Marquardt (LM). Manteve-se a mesma FO para esta segunda etapa.

$$FO = MSE = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (B_{exp,i} - B_{cal,i})^2 \quad (205)$$

A Tabela 5 apresenta os valores de  $\sigma$  e  $\epsilon$  usados por Mamedov & Somuncu [17] e os resultados para as métricas estatísticas de validação. Os dados de  $B_2(T)$  de Dymond *et al.* [38] foram limitados ao intervalo de 100 a 700 K, visando padronizar a comparação entre diferentes substâncias.

Tabela 5 – Métricas estatísticas da validação da expressão do segundo coeficiente Virial utilizando parâmetros de LJ da literatura.

Substância	$\sigma$ (Å)	$\epsilon / k_B$ (J)	RMSD	MAE
He	2,56	10	0,78	0,61
Ne	2,75	35	0,28	0,23
Ar	3,40	120	2,77	1,44
Kr	3,60	171	14,46	7,80
Xe	4,10	220	10,42	6,34
H <sub>2</sub>	2,81	39	3,29	3,14
O <sub>2</sub>	3,58	118	5,02	3,31
N <sub>2</sub>	3,74	95	3,21	1,41
CO	3,76	110	7,77	6,74
CH <sub>4</sub>	3,81	148	7,86	3,02
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,95	243	53,86	42,42
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,64	242	19,94	14,24

Fonte: O Autor (2025).

A Tabela 6 apresenta os parâmetros de LJ ajustados via PSO e LM, validados com o mesmo conjunto de dados experimentais mencionado anteriormente.

Tabela 6 – Métricas estatísticas da validação da expressão do segundo coeficiente Virial utilizando parâmetros de LJ ajustados.

	Método PSO		Método LM usando PSO como estimativa inicial			
	$\sigma$ (Å)	$\epsilon / k_B$ (J)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon / k_B$ (J)	RMSD	MAE
He	2,64	4,73	2,63	5,95	0,25	0,18
Ne	3,00	43,11	2,76	35,64	0,22	0,16
Ar	1,69	363,04	3,49	116,76	1,93	1,01
Kr	3,95	154,21	3,95	154,24	5,30	4,08
Xe	2,85	414,77	2,85	414,72	8,28	6,86
H <sub>2</sub>	2,99	32,43	2,92	31,56	0,49	0,37
O <sub>2</sub>	3,56	115,80	3,56	115,80	3,26	1,61
N <sub>2</sub>	3,78	94,54	3,78	94,63	3,13	1,41
CO	3,78	100,48	3,78	100,48	1,00	0,68
CH <sub>4</sub>	4,00	142,13	4,00	142,13	4,15	3,26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,16	191,47	5,16	191,47	11,18	7,86
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,81	744,77	2,81	744,84	13,51	10,09

Fonte: O Autor (2025).

Além de avaliar a capacidade da equação (202) de descrever os dados experimentais de  $B_2(T)$ , também foi verificado se a expressão consegue prever adequadamente a temperatura de Boyle ( $T_B$ ), definida como a temperatura na qual o segundo coeficiente Virial vale zero. Para isso, realizou-se a aplicação do método de otimização de Levenberg-Marquardt, adotando como função objetivo o quadrado de  $B_2(T)$  (equação 206).

$$FO = [B_2(T)]^2 \quad (206)$$

A análise considerou tanto os parâmetros de Lennard-Jones (LJ) da literatura quanto os ajustados neste estudo (Tabela 6), restringindo-se a substâncias cuja  $T_B$  estivesse entre 100 e 700 K, em conformidade com o intervalo no qual a equação (202) foi avaliada. A estimativa inicial utilizada foi de 400 K para todos os componentes. Para validação dos resultados, os valores de referência foram obtidos por interpolação dos dados experimentais fornecidos por Dymond *et al.* [38].

Tabela 7 – Temperatura de Boyle obtida a partir da expressão do segundo coeficiente Virial utilizando parâmetros de LJ da literatura e ajustados.

<b>Substância</b>	<b>T<sub>B,experimental</sub> (K)</b>	<b>T<sub>B,parâmetros da literatura</sub> (K)</b>	<b>T<sub>B,parâmetros ajustados</sub> (K)</b>
Ne	122,4	121,7	121,8
Ar	401,6	410,2	399,1
Kr	573,2	584,5	973,8
H <sub>2</sub>	107,8	134,7	107,9
O <sub>2</sub>	402,3	403,3	395,8
N <sub>2</sub>	326,6	326,4	323,4
CO	345,0	376,0	343,4
CH <sub>4</sub>	509,9	507,2	485,8

Fonte: O Autor (2025).

Finalmente, pode-se avaliar velocidade de convergência da equação (202) dissertação e aquela proposta por Mamedov & Somuncu [17], comparando o número de termos necessários para que cada expressão atingisse uma precisão de 0,001 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> em relação ao seu valor limite – valor para o qual a série tende quando infinitos termos são computados. A

Tabela 8 apresenta o número máximo de termos necessário para descrição de  $B_2(T)$  no intervalo de 100 a 700 K para as duas equações, utilizando parâmetros de Lennard-Jones da literatura ou ajustados.

Tabela 8 – Comparação do número de termos necessários para cálculo do segundo coeficiente Virial por diferentes expressões analíticas utilizando parâmetros de LJ da literatura e ajustados.

<b>Substância</b>	<b>Mamedov &amp; Somuncu [17]</b>		<b>Equação (202)</b>	
	<b>Literatura</b>	<b>Ajustados</b>	<b>Literatura</b>	<b>Ajustados</b>
He	7	6	2	2
Ne	10	10	4	4
Ar	19	18	8	7
Kr	23	22	9	9
Xe	26	37	11	16
H <sub>2</sub>	11	10	4	4
O <sub>2</sub>	19	18	8	7
N <sub>2</sub>	17	17	7	7
CO	18	17	7	7
CH <sub>4</sub>	21	21	9	9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	28	25	12	11
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	29	49	12	25

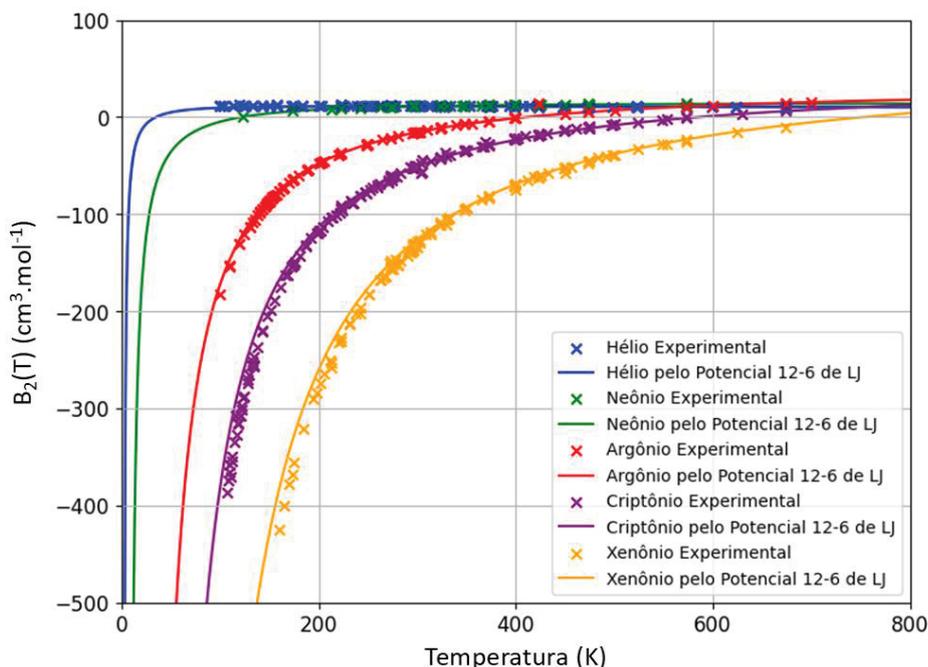
Fonte: O Autor (2025).

## 5.1 GASES NOBRES

A expressão “gases nobres” se refere aos gases monoatômicos formados pelos elementos químicos do grupo 18 da tabela periódica. São chamados de nobres devido a sua baixa reatividade, consequência de sua camada de valência completa. Na presente validação, foram utilizados dados dos cinco gases nobres de menor massa molar: hélio (He), neônio (Ne), argônio (Ar), criptônio (Kr) e xenônio (Xe).

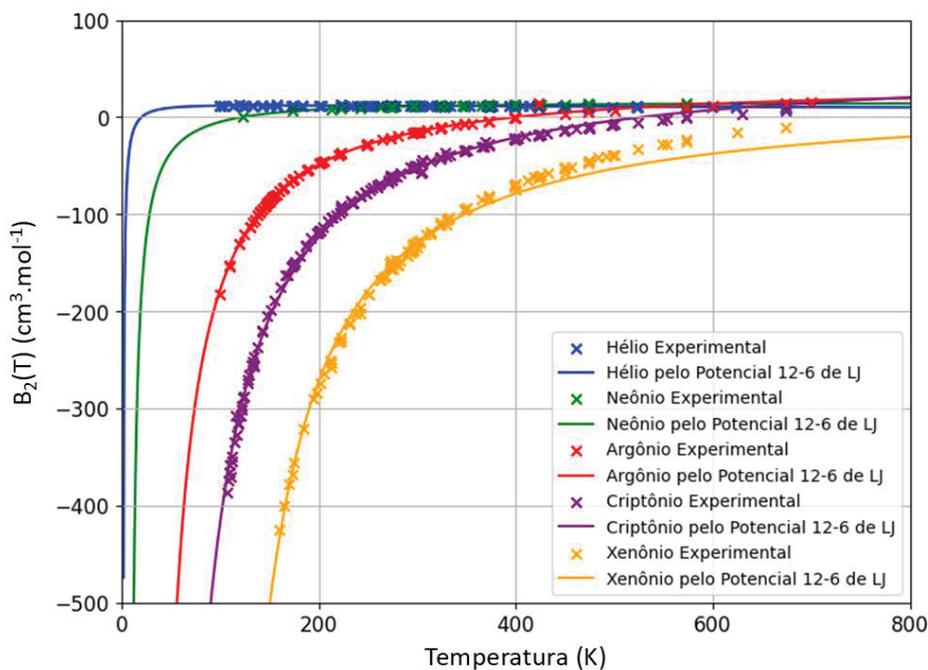
A Figura 14 contrasta os dados experimentais de Dymond *et al.* [38] e as curvas determinadas pela equação (202) empregando os parâmetros de Mamedov & Somuncu [17]. Já na Figura 15, as curvas foram construídas por parâmetros de Lennard-Jones ajustados por otimização.

Figura 14 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para gases nobres utilizando parâmetros de LJ da literatura.



Fonte: O Autor (2025).

Figura 15 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para gases nobres utilizando parâmetros de LJ ajustados.



Fonte: O Autor (2025).

Para os gases nobres, para ambos os conjuntos de parâmetros a solução analítica descreveu de forma adequada o comportamento dos dados experimentais, conforme demonstrado pelos gráficos. No entanto, a análise visual da Figura 14 indica que para os parâmetros de Mamedov & Somuncu [17] geram maiores desvios para os valores de  $B_2(T)$  em temperaturas mais baixas, particularmente para argônio, criptônio e xenônio. Numericamente, essa observação pode ser validada pelos valores de RMSD e MAE da Tabela 5.

A aplicação de técnicas de otimização foi efetiva, fato evidenciado pela comparação dos valores de RMSD e MAE da Tabela 5 (parâmetros da literatura) e da Tabela 6 (parâmetros ajustados). Essa melhoria ressalta como pequenas alterações nos parâmetros de Lennard-Jones podem impactar a qualidade preditiva do modelo.

Ainda comparando estas tabelas, nota-se que para  $\sigma$  e  $\epsilon$  da literatura, o criptônio apresentou os maiores RMSD e MAE, já para os parâmetros ajustados, foi o xenônio foi quem apresentou o maior valor para essas métricas. Usando os parâmetros de Mamedov & Somuncu [17] observa-se na Figura 14 um contínuo aumento do desvio com diminuição da temperatura. Já quando os parâmetros foram reajustados, a Figura 15 deixa nítida a priorização da qualidade do ajuste para a região

abaixo de 350 K, na qual há maior densidade de dados e os valores de  $B_2(T)$  apresentam maior módulo. Portanto, apesar de a otimização de parâmetros permitir melhores resultados estatísticos, ela compromete o modelo em uma faixa de temperaturas diferente daquela comprometida pelos parâmetros da literatura.

Sendo os gases nobres formados por moléculas monoatômicas, pode-se avaliar os valores ajustados de  $\sigma$  a partir de seu significado como diâmetro molecular. Com exceção do xenônio, a consistência física desse parâmetro foi mantida em sua otimização, de modo que  $\sigma$  segue a tendência de aumento da massa molar dos compostos. O mesmo comportamento se observa para os valores de  $\epsilon$ , conforme a Tabela 6.

Para a predição da temperatura de Boyle, a  $T_B$  do criptônio obtida por otimização empregando os parâmetros de LJ ajustados foi a que apresentou maior distância do valor experimental de  $T_B$ . Os demais gases nobres apresentaram resultados razoavelmente próximos, com erros de no máximo 9 K, de acordo com a Tabela 7.

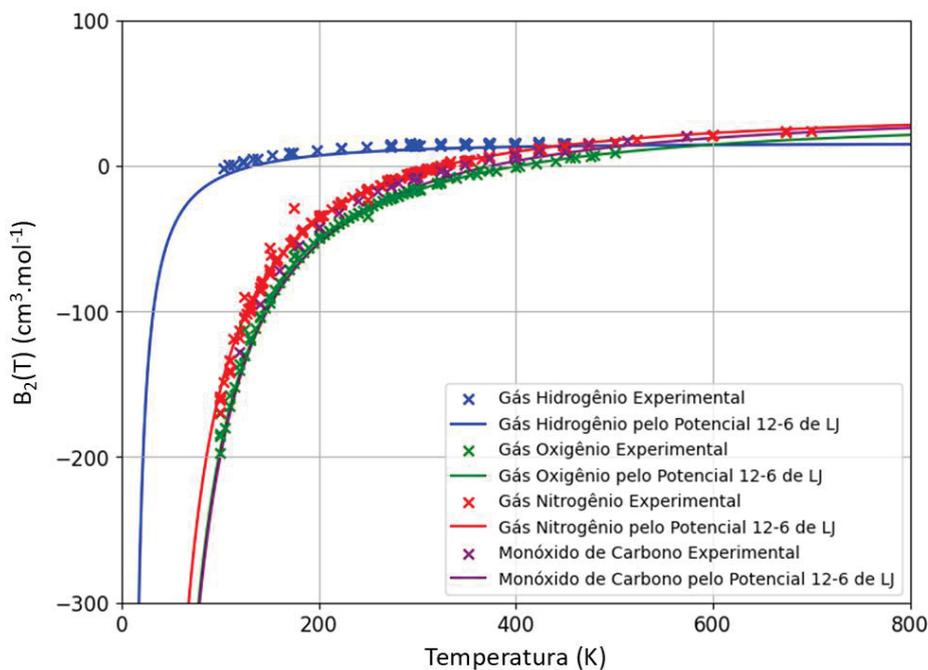
Já para a velocidade de convergência, a equação (202) apresentou os melhores resultados, necessitando de menos da metade dos termos que a expressão de Mamedov & Somuncu [17] para obter uma mesma precisão, independentemente do gás nobre ou conjunto de parâmetros avaliado. O maior número de termos demandado para cálculo de  $B_2(T)$  de um gás nobre foi 16, para o xenônio, enquanto o hélio encontrou boa precisão com apenas 2 termos, conforme a Tabela 8.

## 5.2 GASES DIATÔMICOS

O conjunto de gases diatômicos escolhido para o segundo grupo de validação foi composto pelo gás hidrogênio ( $H_2$ ), gás oxigênio ( $O_2$ ), gás nitrogênio ( $N_2$ ) e monóxido de carbono (CO).

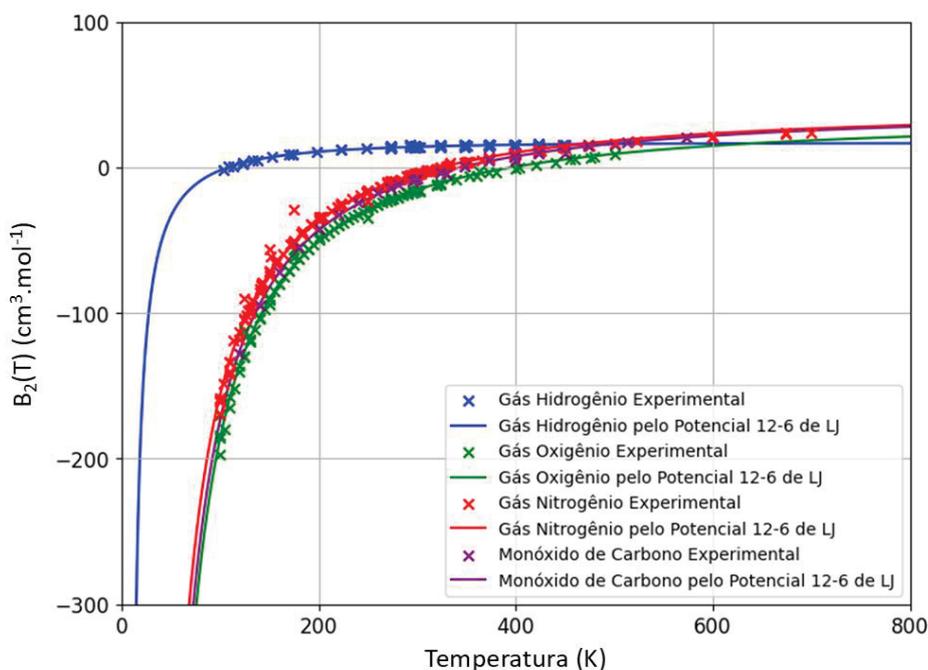
As curvas do segundo coeficiente Virial obtidas pela equação (202) utilizando os parâmetros de LJ da literatura comparadas com dados experimentais estão dispostas na Figura 16. Já Figura 17 apresenta os mesmos dados experimentais, mas comparados com curvas calculadas empregando parâmetros ajustados por otimização.

Figura 16 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para gases diatômicos utilizando parâmetros de LJ da literatura.



Fonte: O Autor (2025).

Figura 17 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para gases diatômicos utilizando parâmetros de LJ ajustados.



Fonte: O Autor (2025).

Diferentemente dos gases nobres, que possuem uma forma semelhante a uma esfera e por isso tendem a apresentar um alto grau de concordância com potenciais

intermoleculares como o de Lennard-Jones, os gases diatômicos introduzem moléculas maiores e a combinação de átomos diferentes na mesma molécula (no caso do monóxido de carbono). Entretanto, quando observados os resultados para as métricas de validação na Tabela 5 e na Tabela 6, os desvios apresentados pelos gases diatômicos foram inferiores aos de gases nobres como o criptônio e o xenônio.

O modelo também descreve bem os dados experimentais empregando ambos os conjuntos de parâmetros. Utilizando  $\sigma$  e  $\epsilon$  apontados por Mamedov & Somuncu [17], a substância que apresentou o maior RMSD e MAE foi o monóxido de carbono, conforme apresentado na Tabela 5. Como já estabelecido, esta é a única substância formada por átomos diferentes, portanto, era esperado que ela apresentasse maiores desvios. Por outro lado, para os parâmetros de Lennard-Jones ajustados, a substância com o maior RMSD foi o gás oxigênio, principalmente devido a desvios em temperaturas mais baixas, onde o módulo de  $B_2(T)$  é maior.

Quanto a determinação da temperatura de Boyle, o maior desvio obtido foi de aproximadamente 27 K para o gás hidrogênio utilizando os parâmetros de LJ da literatura. Para todas as demais substâncias, utilizando os dois conjuntos de parâmetros, não houve distâncias maiores que 7 K, de acordo com a Tabela 7. Os valores de  $\sigma$  e  $\epsilon$  da literatura foram mais favoráveis ao gás oxigênio e o nitrogênio, enquanto os parâmetros ajustados promoveram valores mais próximos de  $T_B$  para o gás hidrogênio e o monóxido de carbono.

Novamente, quanto a velocidade de convergência, a equação (202) apresentou resultados superiores aos daquela proposta por Mamedov & Somuncu [17]. O número de termos demandados pelas diferentes substâncias foram muito similares a quantidade demandada pelo argônio, sendo que a maior parte dos gases diatômicos avaliados encontrou boa precisão com o uso de 7 termos, conforme a Tabela 8.

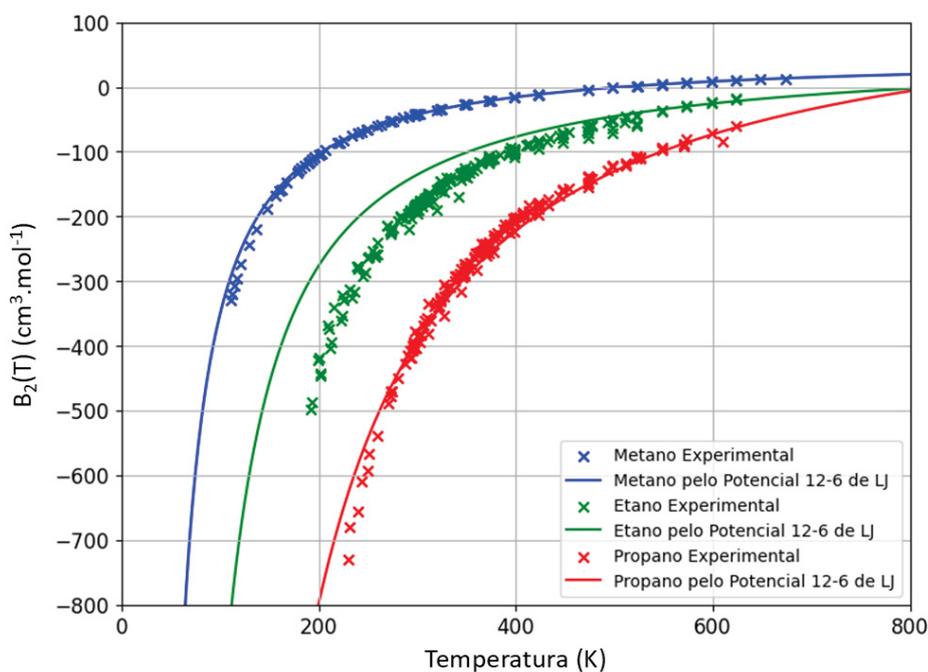
### 5.3 HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos são substâncias formadas principalmente por carbono e hidrogênio. As cadeias atômicas com esses dois elementos podem variar em tamanho, sendo que as menores geralmente são encontradas na forma gasosa. Para validar a expressão analítica do segundo coeficiente Virial, foram escolhidos três hidrocarbonetos alcanos, ou seja, que não apresentam insaturações como ligações

duplas ou triplas. Em ordem progressiva de número de carbonos, são eles o metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ).

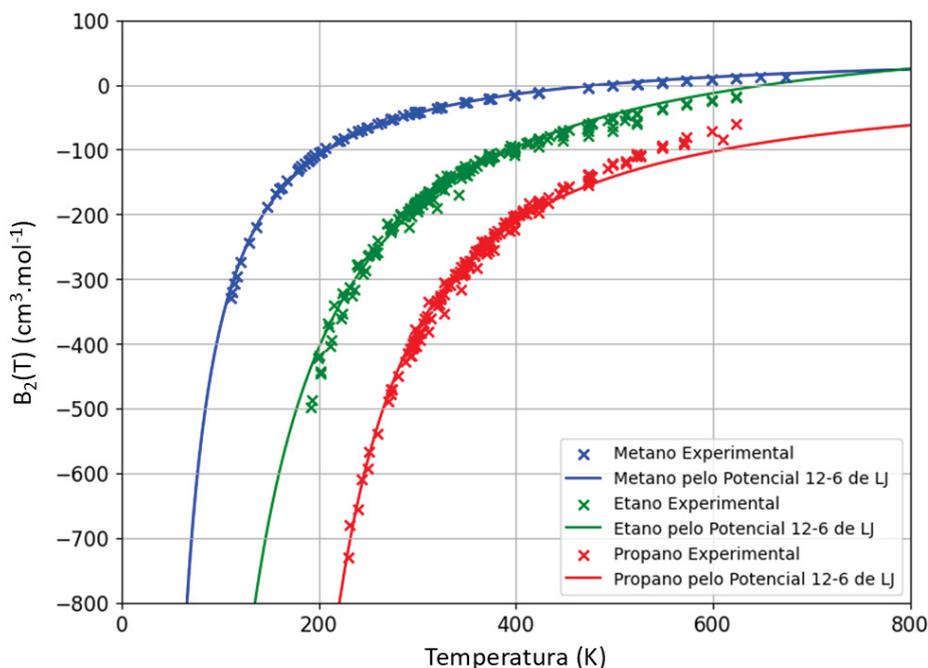
Os perfis de  $B_2(T)$  obtidos utilizando os parâmetros da literatura e aqueles ajustados via otimização são apresentados na Figura 18 e na Figura 19, respectivamente:

Figura 18 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para hidrocarbonetos utilizando parâmetros de LJ da literatura.



Fonte: O Autor (2025).

Figura 19 – Comportamento do segundo coeficiente Virial para hidrocarbonetos utilizando parâmetros de LJ ajustados.



Fonte: O Autor (2025).

Quando comparados às outras substâncias avaliadas, os hidrocarbonetos mostram a maior divergência entre os dados experimentais e os valores calculados com parâmetros da literatura. Na Figura 18, os desvios significativos do segundo coeficiente Virial do etano são observados para todas as temperaturas abaixo de 550 K, enquanto o propano também apresenta desvios consideráveis em temperaturas mais baixas.

Ao tentar otimizar os parâmetros de Lennard-Jones, o ajuste prioriza a adequação numérica para as regiões com maior densidade de pontos experimentais e valores com o maior módulo, reduzindo a capacidade preditiva em temperaturas mais altas, conforme evidenciado na Figura 19. Ademais, o aumento do RMSD e do MAE com o crescimento do número de átomos de carbono, conforme apresentado pela Tabela 6, sugere que, à medida que a cadeia do hidrocarboneto se alonga, o potencial de Lennard-Jones se torna menos eficaz na representação das interações intermoleculares.

À medida que o potencial de LJ se torna menos representativo para as moléculas, o ajuste de parâmetros por métodos de otimização gera valores de parâmetros de LJ descaracterizados de seu significado físico. Isso pode ser

exemplificado pelos valores de  $\sigma$  apresentados na Tabela 6, na qual o metano exibe um diâmetro molecular maior do que o propano, apesar de ser composto por um número menor de átomos.

Apesar de  $\sigma$  e  $\epsilon$  da literatura terem apresentado os piores valores para as métricas de avaliação de adequação do modelo, na predição da temperatura de Boyle do metano, estes se sobressaíram aos parâmetros ajustados. Enquanto o desvio obtido pelos parâmetros da literatura foi de aproximadamente 2 K, os ajustados tiveram uma distância de 24 K do valor experimental, de acordo com a Tabela 7.

Finalmente, avaliando a velocidade de convergência dos somatórios, novamente a equação (202) apresenta o menor número de termos necessários. Enquanto para os parâmetros da literatura, o cálculo de  $B_2(T)$  para os hidrocarbonetos avaliados demande no máximo 12 dessa expressão, tem-se que os parâmetros ajustados exigem um número significativamente maior – sendo esse valor maior que o dobro para o propano conforme a Tabela 8. Isso se deve ao formato da curva gerada pelos parâmetros de LJ ajustados, que em temperaturas próximas a 100 K apresenta módulos significativamente maiores para o segundo coeficiente Virial em comparação aos valores calculados a partir dos parâmetros da literatura.

## 6 CONCLUSÕES

A presente dissertação abordou a equação Virial do ponto de vista das interações intermoleculares. Além de apresentar conceitos fundamentais da termodinâmica estatística e como estes se relacionam para fundamentar a equação Virial, o trabalho também detalhou o processo de obtenção de uma solução analítica para o segundo coeficiente Virial,  $B_2(T)$ , utilizando o potencial de interação intermolecular 12-6 de Lennard-Jones.

A narrativa construída para a apresentação da dedução enfatiza que tanto o domínio de métodos matemáticos quanto dos fundamentos da termodinâmica é essencial para se trabalhar com equações de estado e suas interpretações. Ademais, também se ressalta a importância do conhecimento em estatística e otimização para ajuste de parâmetros de modelos, sendo que a qualidade dos parâmetros encontrados não deve ser avaliada apenas do ponto de vista numérico, mas também do físico. A combinação dessas ferramentas é vital para se abordar os desafios complexos da engenharia.

Empregando parâmetros de LJ obtidos da literatura foi possível validar a confiabilidade da expressão desenvolvida, comparando os valores fornecidos por ela com dados experimentais de  $B_2(T)$  de 100 a 700 K para alguns gases nobres, gases diatômicos e hidrocarbonetos. Ademais, através da aplicação de algoritmos de otimização, foi possível obter parâmetros de LJ otimizados.

Os resultados confirmam que muitos gases puros – especialmente aqueles com massas moleculares mais baixas e geometrias moleculares simples – são bem descritos pelo potencial de Lennard-Jones, reforçando sua aplicabilidade dentro de determinadas condições. Apesar de desvios moderados apresentados pelo xenônio e o criptônio, tanto os gases nobres quanto os gases diatômicos foram bem representados pela equação desenvolvida, tanto usando parâmetros de Lennard-Jones da literatura quanto os otimizados. Já os hidrocarbonetos apresentaram uma maior divergência, especialmente para os valores do segundo coeficiente Virial do etano calculado utilizando parâmetros de LJ da literatura.

Avaliou-se também a capacidade do modelo em determinar a temperatura de Boyle (temperatura na qual o segundo coeficiente Virial vale zero) para as substâncias cujo valor de  $T_B$  estava na faixa de 100 a 700 K. A equação apresentou desempenho satisfatório com exceção do criptônio utilizando parâmetros de LJ otimizados, uma vez

que o processo de otimização priorizou o ajuste do modelo em uma região com maior densidade de dados, causando desvios na região de sua  $T_B$ .

Uma vez que a expressão desenvolvida foi apresentada no formato de um somatório, foi realizada a comparação da sua velocidade de convergência com a série proposta por Mamedov & Somuncu [17] para  $B_2(T)$ . Os resultados indicaram que a expressão desenvolvida nesta dissertação exigiu menos da metade do número de termos demandados pela série de Mamedov & Somuncu [17] para alcançar uma precisão de  $0,001 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  em relação ao valor de convergência da série.

Finalmente, a dissertação elenca que avaliação crítica dos parâmetros otimizados é um ponto chave para que estes possam ser aplicados à obtenção de variáveis termodinâmicas.

## 6.1 PRÓXIMOS PASSOS E TRABALHOS FUTUROS

A partir dos temas abordados neste estudo, foram elencadas algumas sugestões de temas para trabalhos futuros:

- Desenvolvimento de uma solução analítica para o terceiro coeficiente Virial;
- Determinação do segundo coeficiente Virial para outros modelos de potencial de interação intermolecular e comparação dos valores obtidos para elencar o grau de complexidade demandado para descrição das interações intermoleculares de diferentes substâncias;
- Validação da forma analítica do segundo coeficiente Virial para misturas;
- Análise comparativa do gasto e desempenho computacional para diferentes métodos de cálculo do segundo coeficiente Virial;
- Revisão de literatura a respeito do modelo Lennard-Jones e os métodos de determinação dos seus parâmetros;

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbot, M.T. Swihart, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 8th ed., McGraw-Hill Education, New York, 2018.
- [2] Ø. Wilhelmsen, A. Aasen, G. Skaugen, P. Aursand, A. Austegard, E. Aursand, M.Aa. Gjennestad, H. Lund, G. Linga, M. Hammer, Thermodynamic Modeling with Equations of State: Present Challenges with Established Methods, *Ind Eng Chem Res* 56 (2017) 3503–3515. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00317>.
- [3] H.W. Xiang, Thermodynamic Properties, in: *The Corresponding-States Principle and Its Practice*, Elsevier, 2005: pp. 49–148. <https://doi.org/10.1016/B978-044452062-3/50005-1>.
- [4] A.J. Schultz, D.A. Kofke, Virial equation of state as a new frontier for computational chemistry, *J Chem Phys* 157 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0113730>.
- [5] G.M. Kontogeorgis, R. Privat, J.-N. Jaubert, Taking Another Look at the van der Waals Equation of State—Almost 150 Years Later, *J Chem Eng Data* 64 (2019) 4619–4637. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00264>.
- [6] S.I. Sandler, *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., 2017.
- [7] D. Tall, *Advanced Mathematical Thinking*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1991. <https://doi.org/10.1007/0-306-47203-1>.
- [8] E. Palmgren, T. Rasa, Modelling Roles of Mathematics in Physics: Perspectives for Physics Education, *Sci Educ (Dordr)* 33 (2024) 365–382. <https://doi.org/10.1007/s11191-022-00393-5>.
- [9] H.K. Onnes, Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series, in: 1991: pp. 146–163. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-2079-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-94-009-2079-8_6).
- [10] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1964.
- [11] M.T. Cretu, J. Pérez-Ríos, Predicting second virial coefficients of organic and inorganic compounds using Gaussian process regression, *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (2021) 2891–2898. <https://doi.org/10.1039/d0cp05509c>.
- [12] L. Xu, Y.Y. Duan, H.T. Liu, Z. Yang, Empirical correlations for second virial coefficients of nonpolar and polar fluids covering a wide temperature range, *Fluid Phase Equilib* 539 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113032>.

- [13] J.R. Elliott, On-the-Fly Second Virial Coefficients, *Journal of Physical Chemistry B* 125 (2021) 4494–4500. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.1c01999>.
- [14] A. Jäger, C. Breitkopf, M. Richter, The Representation of Cross Second Virial Coefficients by Multifluid Mixture Models and Other Equations of State, *Ind Eng Chem Res* 60 (2021) 9286–9295. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01186>.
- [15] L. Xu, H.T. Liu, Z. Yang, Y.Y. Duan, Empirical correlations for second virial coefficients of associated and quantum fluids covering a wide temperature range, *Fluid Phase Equilib* 547 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113133>.
- [16] A.H. Harvey, E.W. Lemmon, Correlation for the Second Virial Coefficient of Water, *J Phys Chem Ref Data* 33 (2004) 369–376. <https://doi.org/10.1063/1.1587731>.
- [17] B.A. Mamedov, E. Somuncu, Analytical treatment of second virial coefficient over Lennard-Jones (2n–n) potential and its application to molecular systems, *J Mol Struct* 1068 (2014) 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.04.006>.
- [18] J.B. West, The original presentation of Boyle's law, *J Appl Physiol* 87 (1999) 1543–1545. <https://doi.org/10.1152/jappl.1999.87.4.1543>.
- [19] R. Boyle, *New Experiments Physico-Mechanical, Touching the Spring of the Air and its Effects*, 1st ed., Oxford, 1660.
- [20] R. Boyle, *New Experiments Physico-Mechanical, Touching the Spring of the Air and its Effects. The Second Edition, Whereunto is Added a Defence of the Authors Explication of the Experiments, Against the Objections of Franciscus Linus*, 2nd ed., 1662.
- [21] I. Rapp-Kindner, K. Ósz, G. Lente, The ideal gas law: derivations and intellectual background, *The Textbook Journal of Chemistry* 11 (2025).
- [22] E. Clapeyron, *Memoire sur la puissance motrice de la chaleur*, *Journal de l'École Polytechnique* (1834).
- [23] J.L. Gay-Lussac, *Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs*, *Annales de Chimie et de Physique* (1802).
- [24] K. Lucas, *Applied Statistical Thermodynamics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1991. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-01648-0>.
- [25] J. Perrin, *Le Mouvement Brownien et la Réalité Moléculaire*, *Annales de Chimie et de Physique* (1909).

- [26] J.S.D. Simão, L. Emmanuel, A.A. João, E.J.L. Manuel, E.J. Nzinga, F.R. Canguê, A.A.C. Barros, Analysis of the thermodynamic behavior of gaseous mixtures using equations of state, *S Afr J Chem Eng* 49 (2024) 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.06.008>.
- [27] J.D. Van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas en Vloeistoftoestand*, Leiden University, 1873.
- [28] M.J. Klein, The historical origins of the Van der Waals equation, *Physica* 73 (1974) 28–47. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(74\)90224-9](https://doi.org/10.1016/0031-8914(74)90224-9).
- [29] J.D. Van der Waals, The equation of state for gases and liquids, Nobel Lecture (1910).
- [30] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15 (1976) 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
- [31] Otto. Redlich, J.N.S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions., *Chem Rev* 44 (1949) 233–244. <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>.
- [32] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem Eng Sci* 27 (1972) 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
- [33] H.K. Onnes, Expression of state of gases and liquids by means of series, in: *Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences Proceedings*, Amsterdam, 1902.
- [34] I. Nezbeda, W.R. Smith, On the calculation of the critical temperature from the second virial coefficient, *Fluid Phase Equilib* 216 (2004) 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.11.006>.
- [35] U. Setzmann, W. Wagner, A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa, *J Phys Chem Ref Data* 20 (1991) 1061–1155. <https://doi.org/10.1063/1.555898>.
- [36] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell, *Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, 2001.
- [37] T.L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Second, Dover Books on Physics, 1986.

- [38] J.H. Dymond, K.N. Marsh, R.C. Wilhoit, K.C. Wong, *Virial Coefficients of Pure Gases*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2002. <https://doi.org/10.1007/b71692>.
- [39] J. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Third, Prentice Hall, 1999.
- [40] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib* 52 (1989) 31–38. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80308-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5).
- [41] N.F. Carnahan, K.E. Starling, Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *J Chem Phys* 51 (1969) 635–636. <https://doi.org/10.1063/1.1672048>.
- [42] B.J. Alder, D.A. Young, M.A. Mark, *Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid*, *J Chem Phys* 56 (1972) 3013–3029. <https://doi.org/10.1063/1.1677637>.
- [43] S.H. Huang, M. Radosz, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, *Ind Eng Chem Res* 29 (1990) 2284–2294. <https://doi.org/10.1021/ie00107a014>.
- [44] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind Eng Chem Res* 40 (2001) 1244–1260. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>.
- [45] P.K. Jog, S.G. Sauer, J. Blaesing, W.G. Chapman, Application of Dipolar Chain Theory to the Phase Behavior of Polar Fluids and Mixtures, *Ind Eng Chem Res* 40 (2001) 4641–4648.
- [46] J. Gross, An equation-of-state contribution for polar components: Quadrupolar molecules, *AIChE Journal* 51 (2005) 2556–2568. <https://doi.org/10.1002/aic.10502>.
- [47] J. Rouquerol, F. Rouquerol, Usefulness and Beauty of Thermodynamics, in: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11012-1>.
- [48] S.I. Sandler, *An Introduction to Applied Statistical Thermodynamics*, 1st ed., Wiley, 2015.
- [49] A. Fischer, C. Igel, An Introduction to Restricted Boltzmann Machines, in: 2012: pp. 14–36. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-33275-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-33275-3_2).
- [50] L. Boltzmann, Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten, *Wiener Berichte* (1868).

- [51] K. Yeturu, Machine learning algorithms, applications, and practices in data science, in: 2020: pp. 81–206. <https://doi.org/10.1016/bs.host.2020.01.002>.
- [52] J.-W. Park, C.U. Kim, W. Isard, Permit allocation in emissions trading using the Boltzmann distribution, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications* 391 (2012) 4883–4890. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2012.05.052>.
- [53] M. Ghassemi, A. Shahidian, Thermodynamics, in: *Nano and Bio Heat Transfer and Fluid Flow*, Elsevier, 2017: pp. 9–30. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803779-9.00002-9>.
- [54] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, 1st ed., 1984.
- [55] N. Davidson, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [56] A. Shekaari, M. Jafari, Effect of pairwise additivity on finite-temperature behavior of classical ideal gas, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications* 497 (2018) 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2018.01.016>.
- [57] R. Smith, H. Inomata, C. Peters, Equations of State and Formulations for Mixtures, in: 2013: pp. 333–480. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52215-3.00006-4>.
- [58] F. Shaahmadi, S.A. Smith, C.E. Schwarz, A.J. Burger, J.T. Cripwell, Group-contribution SAFT equations of state: A review, *Fluid Phase Equilib* 565 (2023) 113674. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113674>.
- [59] M.D. Koretsky, *Engineering and chemical thermodynamics*, John Wiley & Sons, 2012.
- [60] J.-P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 4th ed., Elsevier, 2013. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66723-X>.
- [61] A. Lang, G. Kahl, C.N. Likos, H. Löwen, M. Watzlawek, *Structure and thermodynamics of square-well and square-shoulder fluids*, 1999. <http://iopscience.iop.org/0953-8984/11/50/308>.
- [62] R.J. Sadus, Intermolecular pair potentials and force fields, in: *Molecular Simulation of Fluids*, Elsevier, 2024: pp. 51–116. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85398-9.00017-4>.
- [63] A.E. Sherwood, J.M. Prausnitz, Intermolecular potential functions and the second and third virial coefficients, *J Chem Phys* 41 (1964) 429–437. <https://doi.org/10.1063/1.1725884>.
- [64] G. Mie, Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper, *Ann Phys* 316 (1903) 657–697. <https://doi.org/10.1002/andp.19033160802>.

- [65] J. Lenhard, S. Stephan, H. Hasse, On the History of the Lennard-Jones Potential, *Ann Phys* 536 (2024). <https://doi.org/10.1002/andp.202400115>.
- [66] T. Puccinelli, M.S. Marques, J.R. Bordin, The LAMMPS package as a tool for teaching phase transition, *Revista Brasileira de Ensino de Fisica* 46 (2024) 1–11. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2023-0336>.
- [67] C.Y. Maghfiroh, A. Arkundato, Misto, W. Maulina, Parameters ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ ) of Lennard-Jones for Fe, Ni, Pb for Potential and Cr based on Melting Point Values Using the Molecular Dynamics Method of the Lammmps Program, in: *J Phys Conf Ser*, Institute of Physics Publishing, 2020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1491/1/012022>.
- [68] X. Wang, S. Ramírez-Hinestrosa, J. Dobnikar, D. Frenkel, The Lennard-Jones potential: when (not) to use it, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020) 10624–10633. <https://doi.org/10.1039/C9CP05445F>.
- [69] S. Oreški, Comparison of Neural Network and Empirical Models for Prediction of Second Virial Coefficients for Gases, *Procedia Eng* 42 (2012) 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.421>.
- [70] W.C. Pfefferle, J.A. Goff, J.G. Miller, Compressibility of Gases. I. The Burnett Method. An Improved Method of Treatment of the Data. Extension of the Method to Gas Mixtures, *J Chem Phys* 23 (1955) 509–513. <https://doi.org/10.1063/1.1742020>.
- [71] E.E. Roper, Gas Imperfection. I. Experimental Determination of Second Virial Coefficients for Seven Unsaturated Aliphatic Hydrocarbons., *J Phys Chem* 44 (1940) 835–847. <https://doi.org/10.1021/j150403a001>.
- [72] A.H. Harvey, E.W. Lemmon, Correlation for the Second Virial Coefficient of Water, *J Phys Chem Ref Data* 33 (2004) 369–376. <https://doi.org/10.1063/1.1587731>.
- [73] J. Yin, J. Wu, Gas phase PVT properties and second virial coefficients of dimethyl ether, *Fluid Phase Equilib* 298 (2010) 298–302. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.023>.
- [74] A.E. Hoover, F.B. Canfield, Riki. Kobayashi, T.W. Leland, Determination of Virial Coefficients by the Burnett Method., *J Chem Eng Data* 9 (1964) 568–573. <https://doi.org/10.1021/je60023a030>.

- [75] I.H. Silberberg, K.A. Kobe, J.J. McKetta, Gas Compressibilities with the Burnett Apparatus. Methods and Apparatus., *J Chem Eng Data* 4 (1959) 314–323. <https://doi.org/10.1021/je60004a010>.
- [76] C. Gaiser, B. Fellmuth, N. Haft, Dielectric-Constant Gas-Thermometry Scale from 2.5 K to 36 K Applying 3He, 4He, and Neon in Different Temperature Ranges, *Int J Thermophys* 31 (2010) 1428–1437. <https://doi.org/10.1007/s10765-010-0802-0>.
- [77] M. Jaeschke, Determination of the interaction second virial coefficients for the carbon dioxide-ethane system from refractive index measurements, *Int J Thermophys* 8 (1987) 81–95. <https://doi.org/10.1007/BF00503226>.
- [78] L.W. Bruch, Second Virial Coefficient of a Gas from Sound-Velocity Measurements, *Physical Review* 178 (1969) 303–305. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.178.303>.
- [79] E. Somuncu, Accurate assessment of the Boyle temperature of nonpolar molecular gases using second virial coefficient with Lennard-Jones (12-6) potential, *Indian Journal of Physics* 93 (2019) 565–569. <https://doi.org/10.1007/s12648-018-1334-x>.
- [80] J. Stewart, *Calculus: Early Transcendentals*, Eighth, Cengage Learning, 2015.
- [81] M. Spivak, *Calculus*, Fourth, Publish or Perish, Inc., 2008.
- [82] B. Taylor, *Methodus Incrementorum Directa et Inversa*, London, 1715.
- [83] N.N. Lebedev, *Special Functions and Their Applications*, Dover Publications, 1972.
- [84] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, 9th ed., Dover Books on Mathematics, 1965.
- [85] H.M. Srivastava, J. Choi, Introduction and Preliminaries, in: *Zeta and Q-Zeta Functions and Associated Series and Integrals*, Elsevier, 2012: pp. 1–140. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385218-2.00001-3>.
- [86] E.E. Kummer, De integralibus quibusdam definitis et seriebus infinitis, *Journal Für Die Reine Und Angewandte Mathematik* (1837).
- [87] J. Kennedy, R. Eberhart, Particle swarm optimization, in: *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*, IEEE, 1995: pp. 1942–1948. <https://doi.org/10.1109/ICNN.1995.488968>.

- [88] J.C. Spall, Introduction to Stochastic Search and Optimization, Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/0471722138>.
- [89] D. Wang, D. Tan, L. Liu, Particle swarm optimization algorithm: an overview, *Soft Comput* 22 (2018) 387–408. <https://doi.org/10.1007/s00500-016-2474-6>.
- [90] K. Levenberg, A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, *Q Appl Math* 2 (1944) 164–168. <https://doi.org/10.1090/qam/10666>.
- [91] D.W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11 (1963) 431–441. <https://doi.org/10.1137/0111030>.
- [92] T.F. Edgar, David.M. Himmelblau, Optimization of Chemical Processes, 2nd ed., McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 1988.
- [93] A. Sharif Ahmadian, Theories and Methodologies, in: Numerical Models for Submerged Breakwaters, Elsevier, 2016: pp. 59–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802413-3.00004-3>.
- [94] J.L. Sengers, M. Klein, J.S. Gallagher, Pressure-Volume-Temperature Relationships of Gases Virial Coefficients, in: 1971. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:91603360>.