

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Segundos coeficientes do virial para  
sistemas  $N_2 \cdots H_2$  e  $NH \cdots NH$**

**Marcos Daniel Silva Alves**

JUIZ DE FORA  
MAIO, 2023

# Segundos coeficientes do virial para sistemas $\text{N}_2 \cdots \text{H}_2$ e $\text{NH} \cdots \text{NH}$

MARCOS DANIEL SILVA ALVES

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Mestrado em Física

Orientador: Maikel Yusat Ballester Furones

JUIZ DE FORA

MAIO, 2023

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Alves, Marcos Daniel Silva.

Segundos coeficientes do virial para sistemas  $N_2$  . . .  $H_2$  e  $NH$  . . .  
NH / Marcos Daniel Silva Alves. -- 2023.  
58 p.

Orientador: Maikel Yusat Ballester Furones  
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Coeficientes do Virial. 2. Superfície de Energia Potencial. 3. Funções Residuais. I. Furones, Maikel Yusat Ballester, orient. II. Título.

Marcos Daniel Silva Alves

"Segundos coeficientes do virial para sistemas  $N_2 \cdots H_2$  e  $NH \cdots NH$ "

Dissertação apresentada ao Nome do Curso ou Programa da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 04 de maio de 2023.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones** - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos**

Universidade Federal de Juiz de Fora - Departamento de Química

**Prof. Dr. Valdemir Eneas Ludwig**

Instituição

Juiz de Fora, 20/04/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Maikel Yusat Ballester Furones, Professor(a)**, em 04/05/2023, às 16:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Helio Ferreira dos Santos, Professor(a)**, em 04/05/2023, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valdemir Eneias Ludwig, Professor(a)**, em 04/05/2023, às 16:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uffj ([www2.uffj.br/SEI](http://www2.uffj.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1247063** e o código CRC **2DD56215**.

---

## Resumo

As propriedades termodinâmicas podem ser calculadas a partir de uma superfície de energia potencial molecular. Neste contexto, uma correção de primeira ordem para a equação de estado dos gases ideais é apresentada neste trabalho. O segundo coeficiente do virial clássico  $B(T)$  foi obtido da função de partição de configuração dependendo explicitamente do potencial de interação. Como caso de estudo, a superfície de energia potencial de expansão dupla de muitos corpos (DMBE-PES), que descreve razoavelmente bem o estado eletrônico fundamental do sistema  $N_2H_2$ , forneceu os potenciais de pares para as interações  $H_2 \cdots N_2$  e  $NH \cdots NH$ . Com esses potenciais, a função de partição canônica é construída usando abordagens numéricas para resolução da integral de configurações. Assim, vários testes foram realizados na faixa de temperatura entre 5 e 2000 K, e assim nossos resultados mostraram-se bem próximos da literatura para o segundo coeficiente do virial da interação  $H_2 \cdots N_2$ .

**Palavras-chave:** Coeficientes do virial, Superfície de energia potencial, Funções residuais.

# Abstract

Thermodynamics properties can be calculated from a molecular potential energy surface. In this context, a first-order correction to the state equation of the ideal gases is presented in this work. The classical second virial coefficient  $B(T)$  was obtained from the configuration partition function explicitly depending upon the interaction potential. As a study case, the double many-body expansion potential energy surface for the ground electronic state of  $N_2H_2$  system provided the pair potentials for the interactions  $H_2 \cdots N_2$  and  $NH \cdots NH$ . With them, the canonical partition function is constructed using numerical approaches. Thus, several tests were performed in the temperature range between 5 and 2000 K, and thereby our results were very close with the literature for the virial second coefficient of the  $H_2 \cdots N_2$  interaction.

**Keywords:** Virial coefficients, Potential energy surface, Residual functions.

# Agradecimentos

A Deus, pois é meu Pastor e nada me faltará.

A todos os meus familiares, pelo encorajamento e apoio.

Ao professor Maikel pela orientação, amizade e principalmente, pela paciência, sem a qual este trabalho não se realizaria.

Aos amigos que algum dia compartilharam suas experiências e consequentemente juntos as transformamos em conhecimento.

À UFJF, FAPEMIG, CNPq e FINEP por conceder espaço e financiamento para nossa pesquisa, respectivamente.

*À Beatris (in memorian).*

# Conteúdo

<b>Lista de Figuras</b>	<b>6</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>7</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>8</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>9</b>
<b>2 Metodologia</b>	<b>12</b>
2.1 Equação de estado do virial . . . . .	12
2.1.1 Derivação da equação de estado . . . . .	13
2.1.2 Segundo coeficiente do virial . . . . .	16
<b>3 Propriedades termodinâmicas</b>	<b>21</b>
3.1 Funções residuais . . . . .	21
3.2 Processo de Joule-Thomson . . . . .	23
<b>4 Resultados e discussões</b>	<b>25</b>
4.1 Limites de integração . . . . .	25
4.2 Resultados para $N_2 \cdots H_2$ . . . . .	26
4.2.1 Análise estatística . . . . .	31
4.2.2 Discussão dos resultados . . . . .	36
4.3 Resultados para $NH \cdots NH$ . . . . .	37
4.3.1 Segundo coeficiente do virial . . . . .	37
4.3.2 Propriedades termodinâmicas . . . . .	40
4.3.3 Discussão dos resultados . . . . .	43
<b>5 Conclusões</b>	<b>46</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>48</b>
.1 Mudança de coordenadas no dímero $NH \cdots NH$ . . . . .	55
.2 Mudança de coordenadas no diátomo $NN$ e $HH$ . . . . .	55
<b>A Derivadas de Z</b>	<b>56</b>
<b>B Canais de dissociação</b>	<b>57</b>

## Lista de Figuras

2.1	Sistema de coordenadas diátomo-diátomo de Jacobi. . . . .	18
4.1	Segundo coeficiente do virial de interação $B(T)$ contra temperatura para $N_2 \cdots H_2$ . . . . .	27
4.2	O gráfico de dispersão relaciona os valores $B^{cal}(T)$ e $B^{exp}(T)$ . . . . .	32
4.3	Desvio dos resultados calculados para o segundo coeficiente do virial para $N_2 \cdots H_2$ para temperaturas entre 36K e 60K . . . . .	33
4.4	Desvio dos resultados calculados para o segundo coeficiente do virial para $N_2 \cdots H_2$ para temperaturas entre 148.15K e 350K. . . . .	34
4.5	RMSD obtido para o segundo coeficiente do virial calculado . . . . .	35
4.6	Segundo coeficiente do virial para diferentes substâncias com valores de massa molar comparáveis . . . . .	39
4.7	Fator de compressibilidade $Z$ do dímero $NH$ . . . . .	41
4.8	$C_p - C_v$ em termos de temperatura e pressão . . . . .	42
4.9	Segundo coeficiente do virial $B(T)$ contra a temperatura para $NH \cdots NH$ . . . . .	43
B.1	Canal dissociativo $NH(^3\Sigma^-) + NH(^3\Sigma^-)$ . . . . .	57
B.2	Canal dissociativo $N_2(X^1\Sigma_g^+) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ . . . . .	58

## Lista de Tabelas

4.1	Segundo coeficiente do virial em função da temperatura $N_2 \cdots H_2$ . . . .	27
4.2	Segundo coeficiente do virial em uma faixa de temperatura entre 290K e 350K. O parâmetro $r_c$ fixado em $5.0a_0$ , $5.1a_0$ e $5.2a_0$ . . . . .	31
4.3	Desvio quadrático médio (RMSD) de $B(T)$ calculado em $cm^3mol^{-1}$ . . .	36
4.4	Segundo coeficiente do virial $B(T)$ em relação a temperatura para o dímero $NH \cdots NH$ . . . . .	38
4.5	A influência de $r_c$ no cálculo de Boyle $T_B$ e e temperaturas de inversão $T_i$	40
4.6	Valores de $T_B$ e $T_i$ obtidos para $CO \cdots CO$ . . . . .	41

## Lista de Símbolos

$B, \tilde{B}$	Segundo coeficiente do virial
$C, \tilde{C}$	Terceiro coeficiente do virial
$D, \tilde{D}$	Quarto coeficiente do virial
EOS	Equação de estado
$P$	Pressão do sistema
$r_c$	Distância de corte
$T$	Temperatura do sistema
vdW	van der Waals
$X^{\text{res}}$	Propriedade $X$ residual
$\bar{X}$	Valor médio da propriedade $X$
$Z$	Fator de compressibilidade
$\mu$	Potencial químico
$\mu_J$	Coeficiente de Joule-Thomson

# 1 Introdução

Com o avanço da ciência e da tecnologia, o comportamento de gases e líquidos pode ser observado experimentalmente, porém, em algumas situações específicas, o modelo de gás ideal é apenas uma aproximação grosseira para obtenção de grandezas termodinâmicas. Muitas vezes é útil representar essas quantidades em termos de temperatura e pressão, mas nem sempre podem ser obtidas a partir de técnicas experimentais, como no caso de substâncias exóticas. Devido a essa restrição, o uso de modelos teóricos razoavelmente precisos pode nos fornecer informações para um estudo detalhado de gases reais. Vários trabalhos sobre gases reais têm sido apresentados na literatura, nos quais busca-se uma equação que descreva razoavelmente as propriedades termodinâmicas de um sistema específico. No entanto, para obter uma previsão das propriedades térmicas de um gás, bem como das propriedades de transporte como condutividade térmica, por exemplo, (1) essa obtenção requer um certo conhecimento das interações que ocorrem entre as moléculas do gás. Nesse sentido, um cálculo de primeiros princípios tem sido uma ferramenta poderosa para descrever um sistema microscópico.(2)

Uma equação de estado é necessária para representar uma substância exótica e modelos interessantes são propostos na descrição de propriedades de gás. Entre esses modelos estão as equações de estado empíricas, como Van der Waals(3) ou a equação de estado cúbicas que pode ser considerada uma extensão da equação de van der Waals(4). Além disso, outras representações semi-empíricas podem ser amplamente utilizadas para simulação numérica em processos de alta energia(5). No entanto, uma equação de estado pode ser construída a partir de considerações puramente teóricas baseadas em conhecimentos de Física Estatística. De fato, ao contrário das equações de estado empíricas ou semi-empíricas, a equação de estado do virial é obtida diretamente recorrendo a uma expansão em agrupamentos (*cluster*) da função de partição onde é

possível obter o fator de compressibilidade como uma série de potência da pressão ou densidade.

Na prática, a série é truncada porque o cálculo de coeficientes de alta ordem nem sempre é viável. Assim, faremos algumas considerações sobre as limitações da aproximação de primeira ordem na expansão virial. Para altas pressões e baixas temperaturas, a aproximação de primeira ordem não é adequada, pois as contribuições do terceiro coeficiente do virial tornam-se significativas. Deveras, Hagermann e Zarneck conseguiram determinar a velocidade do som em atmosferas densas mediante a cálculos dos coeficientes do virial  $B(T)$  e  $C(T)$ .(6)

No contexto microscópico, são desenvolvidos vários trabalhos relacionados à representação de superfícies de energia potencial (SEP) para sistemas poliatômicos. Essas superfícies são então testadas utilizando vários métodos inclusive o cálculo de coeficientes do virial Ref.(7–12). Isso é possível porque interações interatômicas e moleculares influenciam diretamente algumas propriedades termodinâmicas. O trabalho de Buchowiecki expõe como o potencial de interação entre os átomos N e H influencia a capacidade térmica do radical NH submetido a um processo sob pressão constante.(13) Com base nisso, entende-se prontamente como as capacidades térmicas podem ser calculadas usando uma função de partição. Desse modo, uma PES acurada fornece informações relevantes para a construção de um modelo realista que descreva adequadamente as propriedades termodinâmicas. Estas propriedades são muitas vezes indeterminadas na prática em consequência das limitações experimentais.

Espécies compostas de nitrogênio e hidrogênio são interessantes objetos de estudo, pois esses constituintes participam de processos que podem levar à formação de radicais de nitrogênio. Além disso, o diazeno ou diimida( $N_2H_2$ ), substância instável na temperatura ambiente, é um importante composto químico e vários grupos têm desenvolvido pesquisas sobre suas propriedades. As soluções amarelas brilhantes de diimida em amônia líquida, que podem ser obtidas aquecendo rapidamente tais condensados de baixa temperatura acima de seu ponto de fusão (cerca de 193.15K), se decompõem

rapidamente. Este composto pode ser usado como um substrato para a nitrogenase do tipo selvagem sendo reduzida a  $\text{NH}_3$ , fixação biológica do  $\text{N}_2$ . Na física de plasma, mediante métodos espectroscópicos, é possível utilizar a mistura de  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  para medir temperaturas em reatores de tratamento de superfície. Por outro lado, alguns modelos são propostos para o estudo de processos químicos em streamers de sprites que ocorrem durante o dia em altitudes de cerca de dezenas de quilômetros.(14-21)

Este trabalho reporta o segundo coeficiente do virial obtido a partir da superfície de energia potencial DMBE do estado fundamental de  $\text{N}_2\text{H}_2$  descrito por Povoda em 2009 no qual reproduz corretamente o mínimo vdW (22). Como estudo de caso, uma equação de estado virial será proposta para o dímero  $\text{NH-NH}$  para uma faixa pré-estabelecida de temperatura e pressão. A idéia de função residual será apresentada na seção 3.1 e algumas funções residuais serão derivadas da equação de estado desenvolvida neste trabalho. Primeiramente, para validar o método aplicado na SEP do título, utilizaremos resultados disponíveis na literatura sobre a interação  $\text{N}_2 \cdot \text{H}_2$ . Porém, na ausência de dados experimentais, utilizaremos também outros sistemas com características físicas semelhantes de acordo com as necessidades deste estudo. Para isso, consideramos a interação entre duas moléculas diatômicas rígidas como um potencial da forma  $u(r, \theta_1, \theta_2, \phi)$ , onde  $r$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\phi$  são variáveis que serão descritas na seção 4.1. É importante ressaltar que os parâmetros termodinâmicos utilizados para comparação serão determinados a partir de cálculos numéricos. De outra forma, em nossas comparações algumas grandezas serão obtidas direta e indiretamente a partir de dados experimentais. Parte dos dados experimentais foram determinados por Wiebe e Gaddy com um aparelho para medir a compressibilidade dos gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  e misturas  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ .(23) Outros dados também foram obtidos a partir de experimentos realizados por Dokoupil e Van Soes que determinaram os valores P.V.T. para misturas de  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ .(24)

## 2 Metodologia

### 2.1 Equação de estado do virial

Dependendo das condições de poucas variáveis termodinâmicas (temperatura, pressão e densidade), um gás real pode desviar-se do comportamento idealizado. Isso está relacionado ao tamanho finito das moléculas constituintes do gás real e aos efeitos de interação entre elas. Quando se considera a interação entre partículas, o fator de compressibilidade deve ser incluído na equação de estado, pois representa as forças de interação molecular presentes em um sistema. O comportamento dos gases reais pode ser expresso em termos da expansão virial (25–27):

$$Z = p/(\rho_n RT) = 1 + B\rho_n + C\rho_n^2 + D\rho_n^3 + \dots \quad (2.1)$$

onde  $\rho_n = n/V$  é a densidade da substância.

$$Z = 1 + \tilde{B}p + \tilde{C}p^2 + \tilde{D}p^3 + \dots \quad (2.2)$$

com

$$B = \tilde{B}RT$$

$$\tilde{C} = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

Nas equações 2.1 e 2.2 os coeficientes do virial B,C,D,.. descrevem as imperfeições do gás enquanto o primeiro termo à direita na Eq.2.1 é a contribuição do gás ideal. Os coeficientes do virial dependem da temperatura e dos potenciais de interação entre as moléculas ou componentes do sistema. Precisamente, o coeficiente B está relacionado às interações de pares, C considera os termos de energia de três corpos e assim por diante. Esta é uma expansão de agrupamentos, chamada de expansão do virial

do fator de compressibilidade onde uma forma operacional para calcular os coeficientes viriais pode ser derivada da função de partição grande canônica por expansão em série para energia livre. Nesta visão, a partir de um padrão preciso que descreve as interações intermoleculares de um sistema, um modelo termodinâmico pode ser obtido com a temperatura e a densidade desse sistema como variáveis independentes.

### 2.1.1 Derivação da equação de estado

O objetivo dessa seção é ilustrar uma das principais formas de como uma equação de estado pode ser obtida. Assim, é possível deduzir de forma sistemática a equação 2.1 por intermédio da Física Estatística onde os coeficientes do virial se relacionam com as funções de partição do sistema com até  $N$  partículas. Consequentemente, obtém-se uma expansão em agrupamentos (*clusters expansion*). Essa formulação pode ser encontrada nas Ref.(28, 29).

#### Expansão em agrupamentos (*Cluster Expansion*)

Vamos iniciar nosso estudo com um sistema físico relativamente simples onde classicamente temos um gás no qual sua energia potencial é dada em função das distâncias entre as partículas. Considere agora que este sistema de  $N$  moléculas ( $N \rightarrow \infty$ ) contidas numa caixa de volume  $V$  ( $V \rightarrow \infty$ ). A Hamiltoniana para essas  $N$  partículas é dada por

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=0}^N \frac{1}{2m_i} \mathbf{p}_i^2 + u_N(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (2.3)$$

onde em coordenadas cartesianas temos  $\mathbf{q}_i = q_{ix}\hat{\mathbf{i}} + q_{iy}\hat{\mathbf{j}} + q_{iz}\hat{\mathbf{k}}$  e seus respectivos momentos conjugados  $\mathbf{p}_i = p_{ix}\hat{\mathbf{i}} + p_{iy}\hat{\mathbf{j}} + p_{iz}\hat{\mathbf{k}}$ . Para a dedução da Eq.2.1 o sistema físico de interesse será tratado no ensemble gran-canônico que por conveniência a pressão pode ser determinada a partir da função partição

$$\Xi = e^{PV/k_B T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\mu N/k_B T}}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N e^{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad (2.4)$$

Observe que quando  $N = 0$  a Hamiltoniana será nula. Ou seja,  $\mathcal{H}_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0$ , teremos obviamente a situação de um sistema que não contém partículas. Se o sistema possui uma partícula, a energia total terá apenas a contribuição cinética, ou seja  $\mathcal{H}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ . Considerando um sistema de duas partículas teremos agora a interação entre os pares

$$N = 2 \implies \mathcal{H}_2(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^2 \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + u_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2).$$

Para um sistema de três corpos, teremos

$$N = 3 \implies \mathcal{H}_3(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + u_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$$

e assim por diante. Os termos  $u_i$  são potencias de interação entre  $i$  corpos. Por simplicidade vamos supor que as partículas sejam idênticas, por exemplo, um gás monoatômico.

A integração da Eq.2.4 em relação aos momentos é obtida facilmente o que permite definir a variável

$$\xi = \frac{e^{\mu/k_B T}}{h^3} \int d\mathbf{p} e^{-\beta p^2/2m} \quad (2.5)$$

No contexto deste trabalho não nos preocuparemos com o valor de  $\xi$ , apenas assumiremos que seja um recurso matemático utilizado para encontrar a equação de estado do virial. Inserindo a Eq.2.5 na Eq.2.4, obtemos

$$PV = k_B T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!} I_2 + \frac{\xi^3}{3!} I_3 + \dots \right\} \quad (2.6)$$

onde  $I_2 = \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 e^{-\beta u_{12}}$  e  $I_3 = \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 e^{-\beta u_{123}}$ . Supondo que o gás seja rarefeito a ponto de que as interações entre as partículas sejam fracas, podemos expandir o logaritmo<sup>1</sup> dessa equação usando o fato de que  $|\xi V + \frac{\xi^2}{2!} I_2 + \frac{\xi^3}{3!} I_3 + \dots| < 1$ . Assim,

---

<sup>1</sup> $\ln(1+x) \approx x$  se  $|x| < 1$

obtemos

$$P = k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{n!} \xi^n \quad (2.7)$$

onde  $J_1 = 1$ ,

$$J_2 = \frac{1}{V} (I_2 - V^2) = \int d\mathbf{q}_{12} (e^{-\beta u_{12}} - 1) \quad (2.8)$$

$$J_3 = \frac{1}{V} (I_3 - 3I_2 + 2V^3) = \int d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 (e^{-\beta u_{123}} - e^{-\beta u_{12}} - e^{-\beta u_{13}} - e^{-\beta u_{23}} + 2) \quad (2.9)$$

Para eliminar a variável  $\xi$  na eq.(2.7) vamos calcular o número médio de partículas do sistema. Derivando PV com respeito a  $\mu$ , lembrando que  $\frac{\partial \xi}{\partial \mu} = \frac{\xi}{k_B T}$  e  $P = P(T, \mu)$ , temos

$$N = V \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{(n-1)!} \xi^n \quad (2.10)$$

Combinando as Eq.2.7 e 2.10 obtemos para  $n=1$

$$PV = Nk_B T \quad (2.11)$$

e para  $n = 2$  em um sistema submetido à baixas pressões

$$PV = Nk_B T \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{N}{V} J_2 \right) \quad (2.12)$$

A equação 2.11 é conhecida como a equação dos gases ideais onde não existem interações entre as partículas. Já a Eq.2.12 é a primeira correção ao modelo de gás ideal onde são consideradas apenas as interações entre dois corpos. Neste caso identificamos o segundo coeficiente do virial obtido pela expansão em agrupamentos, ou seja  $B(T) = -\frac{N}{2} J_2$ .

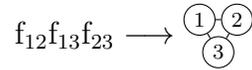
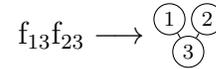
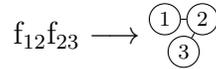
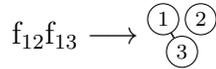
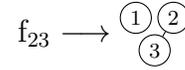
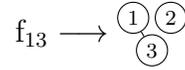
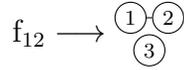
Quando o sistema possui mais de dois corpos podemos considerar que a interação total entre as partículas pode ser escrita como combinações de potenciais entre pares. Por exemplo, se o sistema possui 3 partículas teremos a seguinte possibilidade

$$e^{-\beta u_{123}} = e^{-\beta u_{12}} e^{-\beta u_{13}} e^{-\beta u_{23}} \quad (2.13)$$

Para uma interpretação mais clara, é interessante introduzir a função de Mayer dada por

$$f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1 \quad (2.14)$$

Assim, observa-se que podemos formar agrupamentos de partículas não interagentes, interagindo em pares, em triplas e assim por diante. Se  $N = 3$ , temos as seguintes possibilidades de agrupamentos:



Perceba que o maior problema consiste em resolvermos a integrais que aparecem nos termos de  $J_n(T)$ . É claro que nem sempre essa é uma tarefa simples como o modelo de esfera rígida. Em resumo, a complexidade desse problema esta diretamente relacionada com a escolha da forma funcional da superfície de energia potencial que descreva o sistema de interesse. Mais adiante falaremos sobre um modelo realista de SEP.

Enfatizo que vários passos não triviais foram omitidos aqui devido a extensas manipulações matemáticas, entretanto recomendo fortemente as Ref.(28–30) para um maior entendimento sobre expansão em agrupamentos(*clusters*).

### 2.1.2 Segundo coeficiente do virial

Vamos restringir nossa atenção ao segundo termo na expansão em potências de  $\rho$  na Eq.2.1 já que o primeiro termo corresponde ao gás ideal. Ou seja, vamos avaliar apenas o segundo coeficiente do virial que corresponde a uma correção de pri-

meira ordem na equação do estado de um gás ideal. Neste ponto de vista, o fator de compressibilidade depende linearmente da pressão. Assim, esta aproximação descreve o comportamento de um gás real no limite de pressão relativamente baixa. O segundo coeficiente do virial de interação  $B(T)$  pode ser obtido da teoria dos gases reais em termos da expansão em agrupamentos (31, 32):

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int \int dr_1^3 dr_2^3 f_{12} \quad (2.15)$$

onde

$$f_{12} = e^{-\beta u_{12}} - 1$$

é a função de Mayer,  $u_{12}$  é a interação de pares entre duas moléculas ou componentes do gás. Aqui  $\beta = 1/k_B T$  onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

### Potenciais dependentes de ângulos

Nosso interesse é generalizar o estudo de gases monoatômicos obtendo uma maneira de descrever dímeros por exemplo. Vamos considerar agora moléculas que podem ser representadas como um rotor rígido nas quais apresentam três graus de liberdade translacional e dois graus de liberdade rotacional. O potencial de interação entre duas moléculas agora é dependente da distância entre seus centros de massa e dos três ângulos que descrevem suas orientações.

No estudo da interação de dois sistemas diatômicos, a interação de quatro corpos pode ser expressa em termos de seis distâncias nucleares. No entanto, é conveniente usar o sistema de coordenadas diátomo-diátomo de Jacobi com uma abordagem de corpo rígido para cada diátomo (33). Vamos definir a origem do referencial no centro de massa do  $i$  diátomo nas coordenadas cartesianas com o eixo  $x$  determinado pelos centros de massa dos dois diátomos e  $r_{12}$  é o distância de separação entre os centros de massa ( $\mathbf{cm}_1$  e  $\mathbf{cm}_2$ ) dos diátomos. As coordenadas da forma de dependência angular

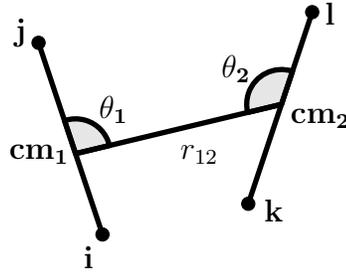


Figura 2.1: Sistema de coordenadas diátomo-diátomo de Jacobi.

são definidas como  $\theta_1$  é o ângulo entre o eixo x e o eixo do **ij** diátomo,  $\theta_2$  é o ângulo entre o x -eixo e eixo do diátomo **kl**, e  $\phi$  é o menor ângulo entre os planos<sup>2</sup> (**i, j, cm<sub>1</sub>**) e (**k, l, cm<sub>2</sub>**). As coordenadas descritas são ilustradas na figura 2.1. Nesse sistema de coordenadas, o segundo coeficiente do virial clássico pode ser calculado como

$$B(T) = -\frac{N_A}{4} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta_2 \sin\theta_2 \int_0^\pi d\theta_1 \sin\theta_1 \int_{r_c}^{r_\infty} dr_{12} r_{12}^2 [1 - \exp(-\beta u(r_{12}, \theta_1, \theta_2, \phi))] \quad (2.16)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $u(r, \theta_1, \theta_2, \phi)$  é a energia potencial de interação entre dois diátomos,  $r_c$  e  $r_\infty$  são os limites inferior e superior, respectivamente, na variável distância de separação que serão detalhadamente discutidos na seção 4. O segundo coeficiente do virial de interação Eq.2.16 pode ser calculado numericamente usando a superfície de energia potencial de quatro corpos.

### Superfície de energia potencial (SEP)

Utilizamos uma superfície de energia potencial global para muitos corpos representada para o estado eletrônico fundamental do sistema  $N_2H_2$  Ref.(22). A SEP foi construída a partir dos fragmentos triatômicos. O termo de energia de quatro corpos foi calibrado a partir de dados *ab initio*. A superfície descreve o comportamento correto

<sup>2</sup>Obs: Na geometria Euclidiana, três pontos não colineares determinam um plano no espaço.

nos limites de dissociação  $N(^2D) + NH_2(^2A'')$  e  $N(^4S) + NH_2(^4A'')$ . A SEP reproduz a simetria correta sob permutação de átomos idênticos e prevê os principais pontos estacionários da molécula nas regiões de valência e de longo alcance. Como caso de estudo, as interações  $N_2 \cdots H_2$  e  $NH \cdots NH$  podem ser descritas corretamente a partir dessa SEP.

Embora a SEP tenha sido exaustivamente testada e comprovada sua acurácia, ela ainda não foi utilizada para obtenção de coeficientes do virial. Neste contexto a principal proposta deste trabalho consiste em obter o segundo coeficiente do virial a partir dessa SEP e assim buscar descrever propriedades termodinâmicas usando o conceito de funções residuais. Para uma descrição completa da superfície de energia potencial usada aqui sugerimos uma leitura no trabalho original de construção da SEP Ref.:(22)

Originalmente a SEP fornecida apresenta seis variáveis, ou seja, seis distâncias interatômicas. Nosso trabalho inicial consiste em adaptar a SEP para utilizá-la na Eq.2.16. Ou seja, precisamos fazer a seguinte adaptação  $u(R_1, \dots, R_6) \longrightarrow u(r, \theta_1, \theta_2, \phi)$  onde os  $R_i$  são as seis distâncias interatômicas do sistema tetratômico. Para isso, dois graus de liberdade do sistema devem ser eliminados. Ou seja, fixamos as distâncias  $R_{NH}$  para o dímero  $NH \cdots NH$ , e as distâncias  $R_{NN}$  e  $R_{HH}$  para  $N_2 \cdots H_2$ .

### Coeficientes do virial para substâncias puras e misturas

Se o sistema for composto por diferentes substâncias puras, os coeficientes do virial dependem também da composição, ou seja

$$B_{\text{mix}}(T) = \sum_{ij} x_i x_j B_{ij}(T) \quad (2.17)$$

onde

$$B_{ij}(T) = -\frac{1}{2} \int \int dr_i^3 dr_j^3 f_{ij} \quad (2.18)$$

é o segundo coeficiente do virial de interação entre os componentes  $i$  e  $j$ . Os valores  $x_i$  e  $x_j$  são as frações parciais dos componentes  $i$  e  $j$  na mistura. Para o segundo coeficiente do virial vale a relação  $x_i + x_j = 1$ . Vamos citar dois exemplos que serão considerados neste trabalho:

**Mistura  $N_2 + H_2$ :** Para obter o segundo coeficiente do virial da mistura precisamos calcular os coeficientes do virial de três interações, isto é

$$B_{N_2+H_2} = x_{N_2}x_{N_2}B_{N_2\dots N_2} + x_{N_2}x_{H_2}B_{N_2\dots H_2} + x_{H_2}x_{H_2}B_{H_2\dots H_2} \quad (2.19)$$

observe que com a superfície de energia potencial utilizada aqui é possível calcular apenas o coeficiente do virial da interação entre  $N_2$  e  $H_2$ , ou seja, o termo  $B_{N_2\dots H_2}$  na eq.(2.19). Para os outros termos precisaríamos de outra SEP que descreva as interações  $N_2 \dots N_2$  e  $H_2 \dots H_2$ .

**NH + NH:** Neste caso temos uma substância pura e o segundo coeficiente do virial clássico coincide com o coeficiente do virial de interação entre NH e NH.

$$B_{NH+NH} = B_{NH,NH} \quad (2.20)$$

## 3 Propriedades termodinâmicas

### 3.1 Funções residuais

Para uma caracterização completa de um estado termodinâmico, poucas variáveis independentes devem ser usadas. Uma escolha interessante seria definir temperatura, volume e composição  $(T, V, n)$  como variáveis independentes desse sistema ou usar temperatura, pressão e composição  $(T, p, n)$  como variáveis independentes. Nesse sentido, uma propriedade termodinâmica geral  $X(T, V, n)$  ou  $X(T, p, n)$  pode ser caracterizada a partir de um modelo apropriado para calcular o desvio correspondente. No contexto dos gases ideais, essa função é conhecida como função residual e é definida como a diferença entre o valor real da propriedade termodinâmica e seu respectivo valor para um gás perfeito

$$X^{\text{res}}(T, V, n) = X(T, V, n) - X^{\text{pg}}(T, V, n) \quad (3.1)$$

$$X^{\text{res}}(T, p, n) = X(T, p, n) - X^{\text{pg}}(T, p, n) \quad (3.2)$$

É possível calcular funções residuais de grandezas termodinâmicas em função das variáveis  $T, V$  e  $n$ . Mas também em termos de  $T, P$  e  $n$ . Essas duas representações para propriedades residuais nem sempre se coincidem numericamente e estão relacionadas segundo a equação:

$$X^{\text{res}}(T, V, n) = X^{\text{res}}(T, p, n) + \int_{p_r}^p \left( \frac{\partial X^{\text{pg}}}{\partial p} \right)_{T, n} dp \quad (3.3)$$

onde  $p_r = \rho_n RT$  é a pressão de referência, e os sobrescritos "res" e "pg" representam as propriedades residuais do gás real e propriedades de gás perfeito, respectivamente. A partir de uma equação de estado do virial, pode-se obter as propriedades termodinâmicas residuais tanto para gases puros quanto para misturas. Em geral, para obter propriedades residuais, o fator de compressibilidade  $Z$  e suas derivadas devem

ser calculados com precisão. Nesse sentido, devido ao truncamento das equações 2.1 e 2.2, também é necessário calcular as derivadas de  $B(T)$  definidas pela equação 2.16. Expressões para funções residuais das várias propriedades termodinâmicas podem ser encontradas em algumas referencias (32, 34, 35).

Em termos de funções residuais, o fator de compressibilidade pode ser definido como (26).

$$Z = V_m/V_m^{\text{pg}} \quad (3.4)$$

onde  $V_m = V_m^{\text{res}} + V_m^{\text{pg}}$  e  $V_m^{\text{pg}}$  são os volumes molares dos gases real e ideal, respectivamente. Além disso, pode-se agora obter uma interpretação termodinâmica para o segundo coeficiente do virial. Uma manipulação das equações 2.2 e 3.2 nos leva à relação

$$\lim_{p \rightarrow 0} V_m^{\text{res}} = B(T) \quad (3.5)$$

A condição  $B(T_B) = 0$  significa uma compensação entre atração e repulsão intermolecular entre pares de moléculas do sistema e, nesta circunstância, o gás real se comporta como um gás ideal. Em outras palavras, quando  $T = T_B$  dizemos que o gás se encontra na temperatura de Boyle, e isso ocorre quando  $Z \rightarrow 1$ . Por outro lado, se  $Z > 1$  então o volume ocupado pelo gás real é maior que o volume previsto pelo modelo de gás perfeito. Isso se deve à predominância de forças repulsivas. Por fim, devemos mencionar também que quando  $Z < 1$ , ocorre a predominância das forças atrativas. Nesse caso, o volume ocupado pelo gás real é menor que o volume do gás perfeito.

O desvio do comportamento do gás perfeito pode ser observado ao calcular as capacidades isobáricas e isocóricas. Ou seja, para um gás real a relação  $C_p - C_v = R$  não é válida para todos os valores  $T$ ,  $V$  e  $n$ . Nesse sentido, vamos avaliar as quantidades

$$C_v^{\text{res}} = -RT \int_0^p \left\{ T \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right)_{p,n} + 2 \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p,n} \right\} \frac{dp}{p} \quad (3.6)$$

$$C_p^{\text{res}} = C_v^{\text{res}} - R + R \left\{ Z + T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p,n} \right\}^2 \left\{ Z + \rho \left( \frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{p,n} \right\}^{-1} \quad (3.7)$$

onde  $Z$  é definido nas equações 2.1 e 2.2, e suas derivadas estão no apêndice deste trabalho.

## 3.2 Processo de Joule-Thomson

Considere um processo de estrangulamento dentro de um tubo onde o gás flui por meio de um tampão poroso. Para que isso ocorra, deve-se realizar trabalho para que o gás entre nesse tubo. Impomos a condição de que o sistema esteja termicamente isolado. Nesse raciocínio, de acordo com a primeira lei da termodinâmica, a variação da energia interna é igual ao trabalho sobre o sistema porque não há troca de calor com o ambiente. No entanto, observa-se experimentalmente que neste processo de estrangulamento a temperatura varia quando há variação de pressão. Esse fenômeno isentálpico, conhecido como efeito Joule-Thomson, não é previsto pela lei dos gases perfeitos. Matematicamente, o efeito Joule-Thomson é definido como (36,37)

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = -\frac{1}{c_p} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (3.8)$$

onde  $c_p$  é o calor específico isobárico e  $h$  é a entalpia. Em gases reais, os valores diferentes de zero para o coeficiente Joule-Thomson é consequência direta do fato de que a entalpia e a energia interna serem dependentes de  $T$ ,  $p$  e  $V$ . Isso pode ser associado como uma alternativa para observar o desvio do comportamento de gás ideal.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \mu_J = \frac{1}{c_p^0} \left( T \frac{dB}{dT} - B \right) \quad (3.9)$$

Observe que no caso limite onde a pressão tende a zero, a entalpia mínima é atingida quando a condição

$$B(T_i) = T_i \left( \frac{dB}{dT} \right)_{T=T_i} \quad (3.10)$$

é satisfeita. A temperatura  $T_i$ , na Eq.3.10, é conhecida como temperatura de inversão do gás real. Ou seja, é o valor da temperatura em que o coeficiente de Joule-Thomson inverte seu valor. Nota-se que para gases ideais sempre se observa que  $\mu_J = 0$  para todos os valores de temperatura.

## 4 Resultados e discussões

### 4.1 Limites de integração

Nesta dissertação, propomos uma equação de estado do virial para calcular as propriedades termodinâmicas residuais do dímero NH. A interação entre os pares é descrita, por meio da DMBE-SEP, após a definição do modelo de corpo rígido para ambos os dímeros de NH. Nesse sentido, no potencial de interação de quatro corpos, fixamos os valores das distâncias interatômicas usando a média com pesos de Boltzmann  $R_{\text{NH}} = 2.102a_0$  para descrever o dímero NH. Fixamos os valores  $R_{\text{NN}} = 2.074a_0$  e  $R_{\text{HH}} = 1.401a_0$  para  $\text{N}_2 \cdots \text{H}_2$  que são as respectivas distâncias de equilíbrio. Isso simplifica razoavelmente os cálculos, pois o problema é reduzido de seis dimensões para quatro dimensões.

A equação 2.16, foi integrada usando o método da quadratura gaussiana para obter o segundo coeficiente do virial. Entretanto, conforme discutido anteriormente, tornou-se conveniente estimar a distância de corte  $r_c$  na qual, ao realizar os cálculos, nenhuma informação do sistema é perdida. Porém, valores muito pequenos de  $r_c$  o caráter repulsivo do PES influenciará muito impedindo a convergência dos cálculos. De fato, na DMBE-SEP (22) observou-se que o dímero NH tem um mínimo de van der Waals (vdW)  $768 \text{ cm}^{-1}$  abaixo do canal de dissociação  $\text{NH}(^3\Sigma^-) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$  quando  $\theta_1 = \theta_2 = 0$ . Isso corresponde a uma distância da ordem de  $6.46 a_0$ . O canal  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  tem dois mínimos de vdW. O primeiro mínimo ocorre quando  $\theta_1 = \theta_2 = 0$  e neste caso  $r_{\text{min}} = 7.47a_0$  com uma profundidade de  $88\text{cm}^{-1}$ . A segunda ocorre quando  $\theta_1 = \theta_2 = \pi/2$  com  $r_{\text{min}} = 6.48a_0$  e uma profundidade de  $22\text{cm}^{-1}$ . Com essas informações, foi possível estimar um valor aproximado para a distância de corte levando em consideração o potencial de Lennard Jones onde  $r_{\text{min}} = 2^{1/6}r_c$ . Assim, os valores calculados de  $r_c$  para  $\text{N}_2 \cdots \text{H}_2$  e  $\text{NH} \cdots \text{NH}$  foram  $5.773 a_0$  e  $5.755 a_0$  respectivamente.

Como consequência disso, a integração numérica foi realizada para vários valores de  $r_c$  entre  $5.0$  e  $6.0a_0$ . Este resultado é consistente com a referência (38) porque os testes de dinâmica molecular foram realizados com a mesma representação analítica da superfície de energia potencial.

Ainda na variável  $r$ , o limite superior de integração ( $r_\infty$ ) foi definido para o valor de  $30 a_0$ . A esta distância as interações entre os dímeros tornam-se desprezíveis, ou seja, a expressão  $\lim_{r \rightarrow r_\infty} u(r)$  é o limite assintótico do canal dissociativo. Para as variáveis angulares  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , a integração ocorre entre  $0$  a  $\pi$ . Já para a variável  $\phi$  a integração é realizada entre  $0$  e  $2\pi$ .

## 4.2 Resultados para $N_2 \cdots H_2$

Os resultados obtidos  $B(T)$  para  $N_2 \cdots H_2$  foram inseridos na tabela 4.1 e estão de acordo com os valores reportados nas referências (39) e (40) na faixa de temperatura de  $36$  e  $350$  K. A figura 4.1 ilustra qualitativamente o comportamento de  $B(T)$  em função da temperatura absoluta. As linhas representam o segundo valor do coeficiente do virial  $B^{\text{cal}}$  calculado a partir do DMBE-PES. As linhas vermelha, azul e preta estão relacionadas aos valores de  $r_c$ :  $5.0a_0$ ,  $6.0a_0$  e valores dentro deste intervalo de distâncias, respectivamente. A linha verde é o valor médio  $\overline{B(T)}$ . Os pontos representam os valores experimentais  $B^{\text{exp}}$ . Pode-se ver que quando  $T < 100\text{K}$  o segundo coeficiente do virial está de acordo com os dados experimentais. Assim, não há muita diferença no valor de  $B^{\text{cal}}$  quando a distância de corte varia. Porém, entre  $100\text{K}$  e  $300\text{K}$ , os valores de  $B^{\text{cal}}$  são muito sensíveis a  $r_c$ . Além disso, a tabela 4.1 resume como a distância de corte  $r_c$ , definida na Eq.2.16, influencia o valor de  $B(T)$ . Os dados experimentais da Ref. (40) serão utilizados na validação da metodologia seguida neste levantamento. O trabalho de Tat e Deiters fornece suporte para nossa metodologia, pois usa uma superfície de energia potencial intermolecular ab initio de  $N_2 \cdots H_2$  dímero para calcular o segundo coeficiente do virial da interação de  $N_2$  e  $H_2$  pares.(41)

Para uma primeira comparação, calculamos  $B(T)$  a partir dos parâmetros

ajustáveis relatados na Ref.(39) onde  $B(T)$  é um polinômio do tipo  $\sum_i b_i T^{-i}$ . Embora tenhamos acesso a dados experimentais, é interessante verificar se nossos resultados são consistentes com outros métodos teóricos já estabelecidos na literatura.

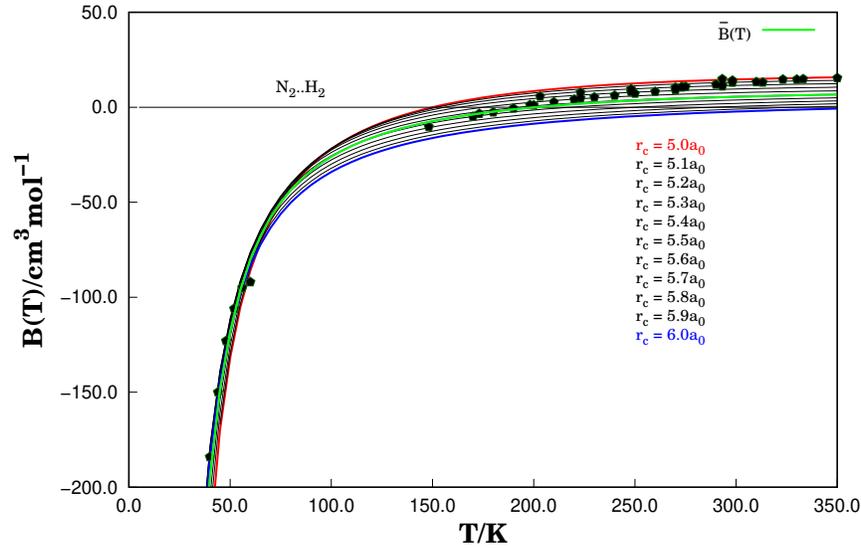


Figura 4.1: Segundo coeficiente do virial de interação  $B(T)$  contra temperatura para  $N_2 \cdots H_2$ . Linhas sólidas são valores calculados via Eq.2.16 usando DMBE-PES para vários valores  $r_c$ . Os pontos são valores experimentais obtidos para (40). Há um aumento no desvio padrão relativo dos valores de  $B(T)$  à medida que a temperatura aumenta.

Tabela 4.1: Segundo coeficiente do virial em função da temperatura  $N_2 \cdots H_2$ . .

T/K	$r_c/a_0$					Ref.(40)	Ref.(39)
	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8		
30.00	-411.162	-380.498	-360.327	-353.694	-357.838	—	-208.084
35.00	-270.440	-254.718	-244.867	-241.879	-243.912	—	-168.644
36.00	-251.650	-237.683	-229.040	-226.503	-228.372	-227.0(2.0)	-162.233
40.00	-194.103	-185.094	-179.851	-178.639	-180.200	-184.0(2.0)	-140.160
44.00	-155.091	-149.047	-145.834	-145.469	-146.994	-150.0(2.0)	-122.523
45.00	-147.263	-141.772	-138.937	-138.737	-140.272	—	-118.656

*continua na próxima página*

Tabela 4.1 – *continuação da tabela*

T/K	$r_c/a_0$					Ref.(40)	Ref.(39)
	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8		
48.00	-127.144	-123.008	-121.100	-121.316	-122.903	-123.0(1.0)	-108.117
50.00	-115.991	-112.564	-111.140	-111.582	-113.215	-116.8(5) <sup>b</sup>	-101.862
52.00	-106.262	-103.428	-102.410	-103.047	-104.727	-106.0(1.0)	-96.133
55.00	-93.811	-91.700	-91.178	-92.059	-93.813	—	-88.392
56.00	-90.138	-88.233	-87.852	-88.805	-90.583	-95.0(1.0)	-86.012
60.00	-77.353	-76.139	-76.232	-77.430	-79.297	-92.0(1.0)	-77.353
65.00	-64.712	-64.141	-64.676	-66.110	-68.074	—	-68.145
70.00	-54.734	-54.643	-55.508	-57.122	-59.164	—	-60.348
75.00	-46.684	-46.963	-48.081	-49.835	-51.939	-56.3(3) <sup>b</sup>	-53.663
80.00	-40.072	-40.643	-41.959	-43.823	-45.975	—	-47.869
85.00	-34.558	-35.366	-36.840	-38.791	-40.978	—	-42.798
90.00	-29.902	-30.903	-32.507	-34.526	-36.738	—	-38.325
95.00	-25.927	-27.089	-28.798	-30.871	-33.100	—	-34.349
100.00	-22.502	-23.800	-25.595	-27.710	-29.948	-32.1(3) <sup>b</sup>	-30.792
105.00	-19.527	-20.939	-22.805	-24.953	-27.194	—	-27.591
110.00	-16.923	-18.433	-20.358	-22.530	-24.770	—	-24.696
115.00	-14.630	-16.224	-18.198	-20.388	-22.622	—	-22.065
120.00	-12.600	-14.265	-16.279	-18.482	-20.708	—	-19.663
125.00	-10.792	-12.519	-14.567	-16.777	-18.991	—	-17.462
130.00	-9.176	-10.956	-13.030	-15.244	-17.445	—	-15.438
135.00	-7.724	-9.551	-11.646	-13.860	-16.046	—	-13.569
140.00	-6.415	-8.282	-10.395	-12.606	-14.775	—	-11.840
145.00	-5.231	-7.132	-9.258	-11.464	-13.616	—	-10.234
148.15	-4.574	-6.494	-8.626	-10.828	-12.969	-10.3(3.0)	-9.280

*continua na próxima página*

Tabela 4.1 – *continuação da tabela*

T/K	$r_c/a_0$					Ref.(40)	Ref.(39)
	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8		
150.00	-4.156	-6.087	-8.223	-10.422	-12.555	-9.9(3) <sup>b</sup>	-8.739
170.00	-0.717	-2.730	-5.612	-7.036	-9.090	-5.0(0.3)	-3.669
173.15	-0.297	-2.318	-4.465	-6.615	-8.657	-3.4(3.0)	-2.981
180.00	0.606	-1.430	-3.573	-5.704	-7.717	-2.6(0.2)	-1.570
190.00	1.734	-0.317	-2.450	-4.551	-6.524	-0.6 (0.1)	0.300
198.15	2.520	0.462	-1.660	-3.737	-5.679	1.2(3.0)	1.681
200.00	2.236	0.642	-1.945	-3.547	-5.480	1.0(3) <sup>b</sup>	1.979
203.15	2.965	0.905	-1.209	-3.271	-5.192	5.7(3.0)	2.473
210.00	3.537	1.476	-0.626	-2.666	-4.561	2.7(0.1)	3.494
220.00	4.262	2.202	0.120	-1.888	-3.745	4.1(0.2)	4.867
223.15	4.461	2.402	0.326	-1.672	-3.519	4.8(3.0)	5.273
230.00	4.895	2.840	0.779	-1.197	-3.019	5.3(0.2)	6.118
240.00	5.449	3.403	1.364	-0.581	-2.368	6.2(0.2)	7.262
248.15	5.844	3.806	1.785	-0.135	-1.895	8.0(3.0)	8.124
250.00	5.936	3.900	1.885	-0.029	-1.782	7.2(0.2)	8.312
260.00	6.367	4.343	2.352	0.468	-1.254	8.2(0.2)	9.280
270.00	6.748	4.738	2.770	0.916	-0.775	9.1(0.2)	10.175
273.15	6.854	4.849	2.888	1.042	-0.641	10.5(0.5)	10.443
275.00	6.923	4.920	2.965	1.124	-0.553	10.8 (0.4)	10.597
290.00	7.389	5.410	3.490	1.692	0.056	12.0 (0.4)	11.775
293.15	7.473	5.499	3.586	1.796	0.168	11.7(0.5)	12.007
298.15	7.606	5.641	3.740	1.964	0.348	13.0(3.0)	12.364
300.00	7.657	5.696	3.800	2.028	0.418	12.1(3) <sup>b</sup>	12.494
310.15	7.899	5.954	4.082	2.336	0.750	13.3(0.4)	13.175

*continua na próxima página*

Tabela 4.1 – *continuação da tabela*

T/K	$r_c/a_0$					Ref.(40)	Ref.(39)
	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8		
313.15	7.966	6.027	4.161	2.423	0.906	13.1(0.5)	13.367
323.15	8.175	6.253	4.411	2.697	1.141	14.6(3.0)	13.983
330.00	8.308	6.399	4.573	2.876	1.335	14.6(0.4)	14.383
333.15	8.363	6.459	4.639	2.949	1.415	14.8(0.5)	14.562
350.00	8.639	6.766	4.983	3.331	1.831	15.4(0.4)	15.460
400.00	9.219	7.434	5.752	4.198	2.783	—	17.674
450.00	9.564	7.862	6.266	4.792	3.443	—	19.390
500.00	9.765	8.137	6.614	5.206	3.909	—	20.758
550.00	9.872	8.310	6.850	5.495	4.240	—	21.875
600.00	9.917	8.413	7.006	5.694	4.474	—	22.803
650.00	9.918	8.466	7.103	5.829	4.637	—	23.588
700.00	9.890	8.482	7.158	5.916	4.748	—	24.260
750.00	9.839	8.471	7.181	5.966	4.819	—	24.841
800.00	9.773	8.440	7.179	5.988	4.860	—	25.349
850.00	9.696	8.393	7.159	5.988	4.877	—	25.797
900.00	9.610	8.335	7.124	5.972	4.877	—	26.195
950.00	9.519	8.269	7.078	5.943	4.863	—	26.550
1000.00	9.423	8.195	7.023	5.904	4.838	—	26.870
1500.00	8.408	7.326	6.283	5.285	4.337	—	28.891
2000.00	7.490	6.497	5.544	4.639	3.790	—	29.899
RMSD	7.383	6.943	7.415	7.752	8.048	—	—
c.c	0.995	0.996	0.997	0.997	0.997	—	—

*fim da tabela*

As tabelas 4.1 e 4.2 ilustram como o parâmetro  $r_c$ , que é definido na Eq.2.16,

influencia o valor de  $B(T)$ . Os valores de Ref.(40) são obtidos a partir de dados experimentais, as incertezas estão entre parênteses e o sobrescrito "b" refere-se a valores obtidos por meio da forma polinomial  $B_{12}/\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 3.5658 \cdot 10 - 7.4422 \cdot 10^3/(T/K) + 1.4167 \cdot 10^5/(T/K)^2 - 7.5396 \cdot 10^6/(T/K)^3$ . Os valores da Ref.(41) foram obtidos com uma metodologia semelhante à proposta neste trabalho, porém, o que a diferencia é a utilização da DMBE-PES. Os valores de Ref.(39) foram calculados usando ajustes de dados experimentais.

Tabela 4.2: Segundo coeficiente do virial em uma faixa de temperatura entre 290K e 350K. O parâmetro  $r_c$  fixado em  $5.0a_0, 5.1a_0$  e  $5.2a_0$  apresenta melhor grau de representatividade para  $B(T)$  quando comparado com outros valores conforme tabela 4.1.

T/K	$r_c/a_0$					Ref.(40)	Ref.(41)	Ref.(39)
	5.0	5.1	5.2	5.3	5.4			
290.00	14.319	12.874	11.200	9.350	7.389	12.0 (0.4)	—	11.775
293.15	14.420	12.960	11.290	9.430	7.473	11.7(0.5)	—	12.007
298.15	14.580	13.110	11.420	9.560	7.606	13.0(3.0)	—	12.364
300.00	14.638	13.163	11.450	9.590	7.657	12.1(3) <sup>b</sup>	12.725	12.494
310.15	14.920	13.418	11.710	9.840	7.899	13.3(0.4)	—	13.175
313.15	15.000	13.490	11.770	9.910	7.966	13.1(0.5)	—	13.367
323.15	15.240	13.700	11.970	10.110	8.175	14.6(3.0)	—	13.983
330.00	15.387	13.839	12.100	10.230	8.308	14.6(0.4)	—	14.383
333.15	15.450	13.890	12.150	10.290	8.363	14.8(0.5)	—	14.562
350.00	15.749	14.163	12.410	10.540	8.639	15.4(0.4)	—	15.460

### 4.2.1 Análise estatística

A fig.4.2 ilustra o gráfico de dispersão no qual relaciona nossos valores de  $B^{\text{cal}}(T)$  com os valores  $B^{\text{exp}}(T)$  da ref.(40). O segundo coeficiente do virial calculado está for-

temente correlacionado com os dados experimentais, pois possui um coeficiente de correlação próximo a +1. Entretanto, para baixas temperaturas, o valor de  $r_c$  influencia muito os valores de  $B^{\text{cal}}(T)$ . Portanto, nem todos os valores de  $r_c$  são adequados para calcular o segundo coeficiente do virial. As linhas preta, azul, vermelha e verde representam erros relativos de 0%, 10%, 20% e 30%, respectivamente. Esta análise é mais consistente para valores negativos de  $B(T)$ .

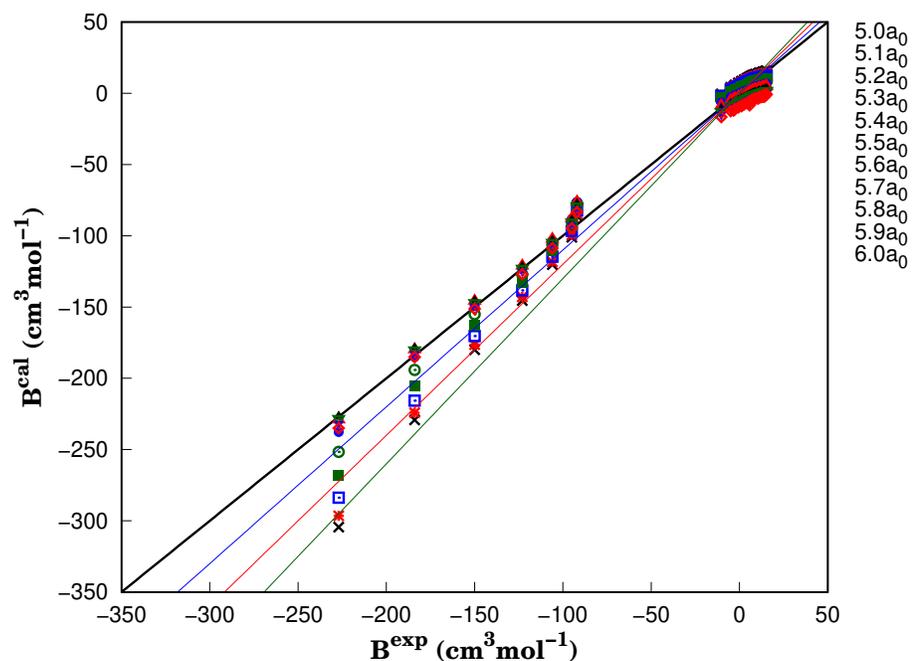


Figura 4.2: O gráfico de dispersão relaciona os valores  $B^{\text{cal}}(T)$  e  $B^{\text{exp}}(T)$ (40).

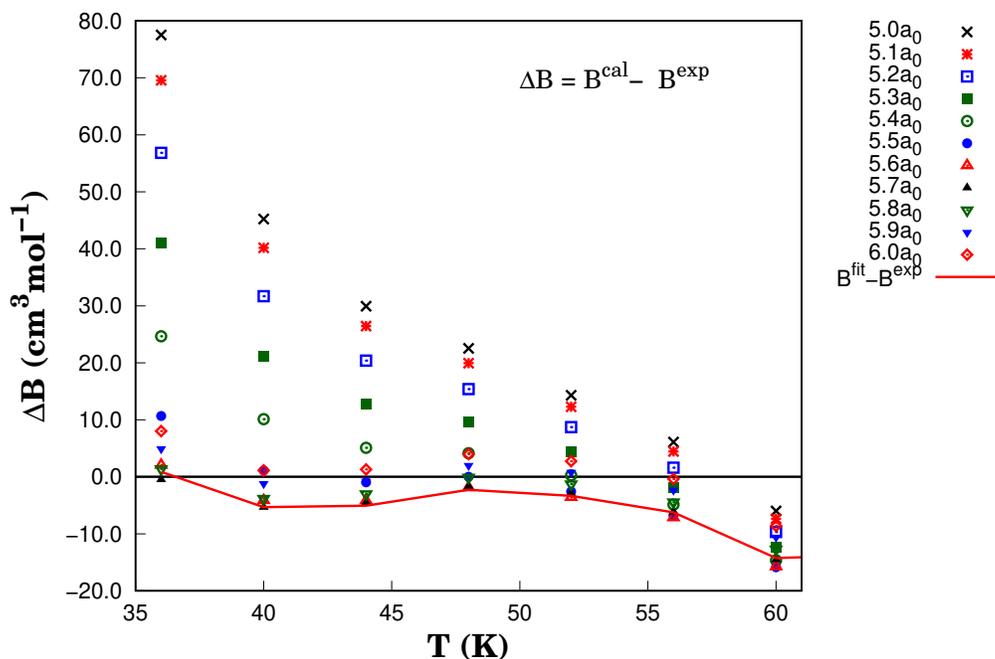


Figura 4.3: Desvio dos resultados calculados para o segundo coeficiente do virial para  $N_2 \cdots H_2$  para temperaturas entre 36K e 60K. Os resultados referem-se ao intervalo de distância das diátomos  $N_2$  e  $H_2$ , que varia de  $5.0a_0$  a  $6.0a_0$ . Porém, é difícil definir o melhor valor de  $r_c$  na integral da equação 2.16 tornando útil avaliar o valor médio de  $B(T)$  neste intervalo. Todos os erros são calculados em relação aos dados experimentais de Ref.(40).

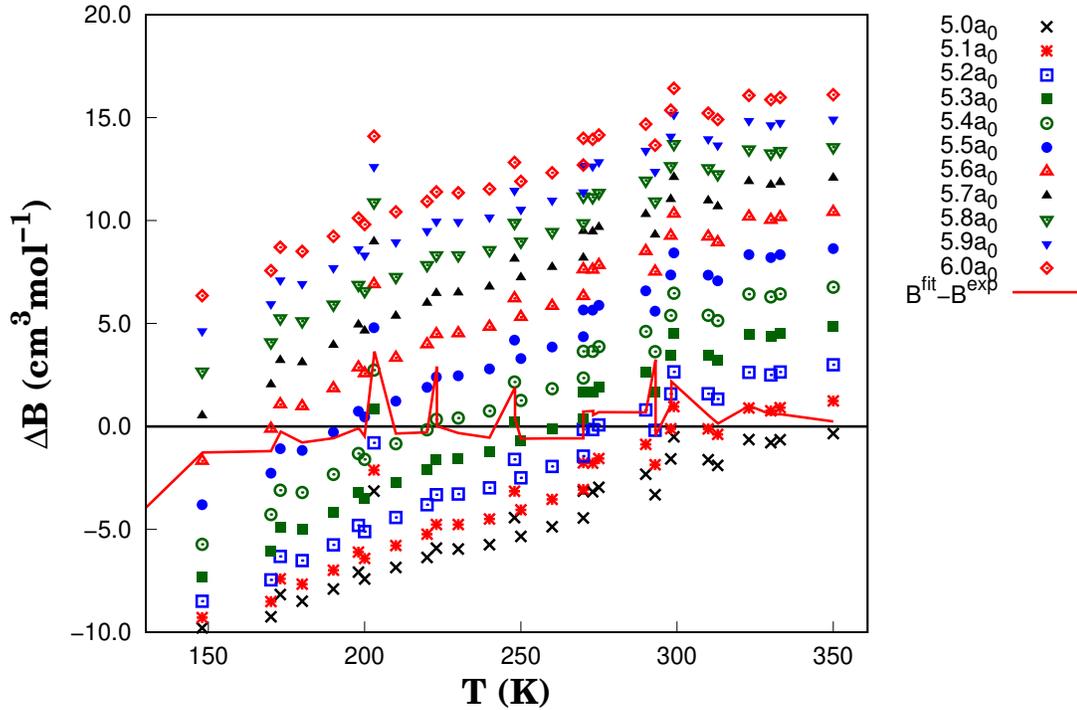


Figura 4.4: Desvio dos resultados calculados para o segundo coeficiente do virial para  $N_2 \cdots H_2$  para temperaturas entre 148.15K e 350K. Os resultados referem-se ao intervalo de distância das diátomos  $N_2$  e  $H_2$ , que varia de  $5.0a_0$  a  $6.0a_0$ . Porém, é difícil definir o melhor valor de  $r_c$  na integral da equação 2.16 tornando útil avaliar o valor médio de  $B(T)$  neste intervalo. Todos os erros são calculados em relação aos dados experimentais da Ref.(40).

Uma análise a partir do gráfico de erros fig.4.3, fig.4.4 e da tabela 4.1 mostra que  $B^{\text{cal}}$  nas temperaturas de 40K e 50K apresentam erros relativos de 0.59% e 0.69% respectivamente enquanto o trabalho teórico da Ref.(39) apresentou erros relativos de 23.83% e 12.79% quando comparado com  $B^{\text{exp}}(T)$ (40). Para temperaturas entre 130 e 350K, o segundo coeficiente do virial calculado apresentou um erro de cálculo menor que  $15\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . Assim, pelo gráfico da Figura 4.4, fica evidente qual valor de  $r_c$  é o mais adequado para cada valor de temperatura. Isso reforça o argumento de que não se deve fixar o valor de  $r_c$  para todas as temperaturas durante o cálculo de  $B(T)$ . A partir dos resultados mencionados, escolhemos criteriosamente pontos  $B$  vs  $T$  e ajustamos uma forma polinomial em  $1/T$ . Os desvios dos ajustes em relação aos dados experimentais

da Ref.(40) são as linhas vermelhas nas figuras 4.3 e 4.4.

Assim, alguns recursos estatísticos devem ser utilizados para uma análise mais profunda do comportamento do segundo coeficiente calculado a partir da equação 2.16. Para isso, verificamos a correlação entre  $B^{\text{exp}}$  e  $B^{\text{cal}}$  usando o coeficiente de correlação de Pearson. Para obter uma interpretação geral de como nossos resultados se relacionam com os dados experimentais, usamos um gráfico de dispersão como mostrado na figura 4.2. Para os valores de  $B(T)$  obtidos da equação 2.16, levando em consideração que  $r_c = 5.5a_0$ , obtemos um coeficiente de correlação no valor de 0.996 que indica uma correlação positiva muito forte quando comparada com os dados experimentais. Embora todos os valores de  $B(T)$  calculados neste trabalho estejam fortemente relacionados aos obtidos na ref (40), usamos *root-mean-square-deviation* (RMSD) para obter um bom cálculo de precisão e comparar erros de previsão de diferentes valores do segundo coeficiente do virial clássico.

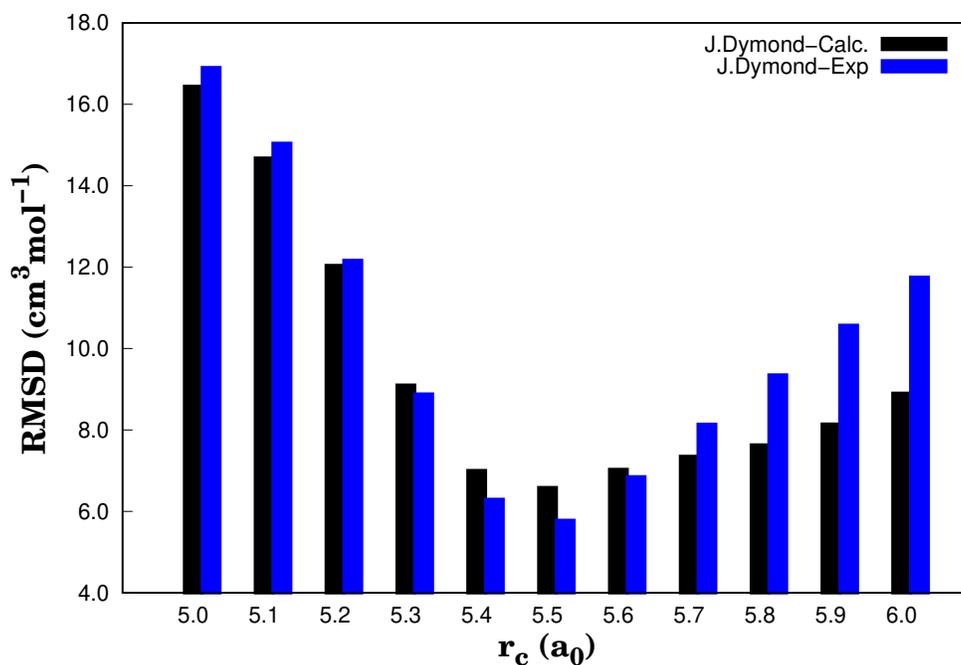


Figura 4.5: RMSD obtido para o segundo coeficiente do virial calculado pela equação 2.16 usando DMBE-PES para vários valores de  $r_c$ .

Na figura 4.5 temos os valores de RMSD obtido para o segundo coeficiente do virial calculado pela equação 2.16 usando DMBE-PES para vários valores de  $r_c$ . O RMSD é calculado em relação aos dados experimentais e teóricos coletados da Ref.(40)  $N_2 \cdots H_2$ .

Tabela 4.3: O desvio quadrático médio (RMSD) de  $B(T)$  foi calculado em  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ .

$r_c$	$5.0a_0$	$5.1a_0$	$5.2a_0$	$5.3a_0$	$5.4a_0$	$5.5a_0$	$5.6a_0$	$5.7a_0$	$5.8a_0$	$5.9a_0$
a	16.900	15.040	12.165	8.883	6.295	5.781	6.852	8.140	9.354	10.570
b	17.332	15.470	12.694	9.595	7.383	6.943	7.415	7.752	8.048	8.588
c.c	0.993	0.994	0.994	0.994	0.995	0.996	0.997	0.997	0.997	0.997

Na tabela 4.3 encontra-se valores RMSD de  $B(T)$  calculados em  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . Isso é necessário para a validação do cálculo do segundo coeficiente do virial por integração da equação 2.16 onde a DMBE-PES é usada para obter interações de pares. O cálculo dos coeficientes de correlação linear indica uma correlação positiva muito forte com os dados experimentais. As letras a e b referem-se aos RMSD dos coeficientes do virial experimentais e teóricos dados na Ref.(40) respectivamente

## 4.2.2 Discussão dos resultados

Com base nesses resultados, não é possível afirmar com precisão qual é o valor ótimo para  $r_c$ . Nesse sentido, é interessante determinar o valor médio de  $B(T)$  para cada valor de temperatura levando em consideração os valores de  $r_c$  entre  $5.0a_0$  e  $6.0a_0$ . Assim, nossos cálculos permitem observar que apenas no intervalo entre 45K e 95K o coeficiente de variação do segundo coeficiente do virial  $B(T)$  é menor que 30%. Com base no que foi discutido anteriormente, nota-se que os melhores resultados encontrados para o segundo coeficiente do virial, em relação aos valores obtidos experimentalmente, ocorreram quando  $r_c$  está contido entre  $5.4a_0$  e  $5.8a_0$ . Onde isso é bastante consistente com a estimativa prevista. No entanto, esta afirmação não é geral para toda a faixa de temperatura testada neste trabalho. Se integrarmos a equação 2.16 fixando  $r_c = 5.4a_0$  e

$T=350\text{K}$ , por exemplo, obtemos um erro relativo maior que 40%; entretanto, se  $T=44\text{K}$  para o mesmo valor de  $r_c = 5.4a_0$ , o erro relativo é em torno de 3%. Em resumo, uma análise detalhada do erro de cálculo do segundo coeficiente do virial deve ser levada em consideração, pois o RMSD não é suficiente para uma conclusão completa sobre a integração da equação 2.16. Nesse sentido, observa-se que em temperaturas próximas a 250K um segundo coeficiente do virial é reproduzido com erro menor que  $5\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  quando fixamos os valores  $r_c = 5.3a_0$  ou  $r_c = 5.4a_0$ . Isso corresponde a um erro relativo inferior a 20% no cálculo de  $B(T)$ . Por outro lado, quando a temperatura do sistema está em torno de 300K, uma melhor representação de  $B(T)$  é observada na hipótese de  $r_c = 5.1a_0$  já que os desvios estão em torno de  $1\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . Para  $T=350\text{K}$  e  $r_c = 5.0a_0$  encontramos erros absolutos e relativos de  $0.35\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  e 2.3% respectivamente.

## 4.3 Resultados para NH NH

### 4.3.1 Segundo coeficiente do virial

Conforme realizado no sistema  $\text{N}_2\text{..H}_2$ , obtemos e inserimos na tabela 4.4 o valor médio para  $B(T)$  para cada valor de temperatura relatado aqui. Nesse caso, o coeficiente de variação em relação a média do segundo coeficiente do virial calculado para o dímero NH é menor que 30% para temperaturas acima de 390K. Ou seja, uma mudança no parâmetro  $r_c$  na integral da equação 2.16 não afeta significativamente o valor de  $B(T)$ . Apoiados nas consequências das características do PES em uso, ressaltamos que essas observações levam em conta o fato de termos utilizado o intervalo  $5.2 < r_c/a_0 < 6.0$  para os testes. Por outro lado, em temperaturas abaixo de 390K necessita de um processo de revisão crítica na escolha de  $r_c$ .

Tabela 4.4: Segundo coeficiente do virial  $B(T)$  em relação a temperatura para o dímero  $\text{NH}\cdots\text{NH}$ . Valores de  $B(T)$  previstos pela equação 2.16 para vários valores de  $r_c$ . Há uma diminuição no coeficiente de variação dos valores de  $B(T)$  à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento contrasta com os resultados obtidos para o sistema  $\text{N}_2\cdots\text{H}_2$

$T(\text{K})$	$5.4a_0$	$5.5a_0$	$5.6a_0$	$5.7a_0$	$5.8a_0$	$5.9a_0$	$6.0a_0$
115	—	—	-907.197	-569.952	-390.310	-300.398	-256.173
120	—	—	-692.682	-457.146	-328.160	-261.829	-228.423
125	—	-844.340	-545.217	-376.088	-281.114	-231.072	-205.344
130	—	-655.647	-440.404	-315.938	-244.440	-205.938	-185.788
135	-822.123	-522.256	-363.621	-270.002	-215.109	-184.972	-168.959
140	-646.609	-425.254	-305.812	-234.009	-191.125	-167.175	-154.291
145	-519.727	-352.872	-261.196	-205.159	-171.134	-151.847	-141.367
150	-425.745	-297.575	-225.985	-181.565	-154.194	-138.480	-129.879
170	-221.451	-169.315	-138.647	-118.743	-105.950	-98.372	-94.214
200	-107.212	-88.306	-76.700	-68.944	-63.865	-60.897	-59.430
250	-39.113	-33.342	-29.814	-27.555	-26.221	-25.665	-25.708
270	-25.137	-21.183	-18.830	-17.408	-16.673	-16.522	-16.832
300	-8.196	-7.832	-6.531	-5.870	-5.689	-5.921	-6.486
350	5.699	6.746	7.158	7.165	6.862	6.291	5.498
400	15.526	15.933	15.904	15.585	15.040	14.300	13.395
450	21.997	22.044	21.767	21.266	20.588	19.756	18.793
500	26.422	26.248	25.819	24.808	24.451	23.567	22.575
550	29.517	29.197	28.669	27.560	27.184	26.271	25.265
600	31.707	31.288	30.694	29.522	29.134	28.205	27.194
650	33.261	32.772	32.132	30.919	30.525	29.589	28.578
700	34.357	33.817	33.145	31.907	31.509	30.570	29.563
750	35.116	34.539	33.844	32.589	32.190	31.252	30.251
800	35.623	35.018	34.307	33.043	32.644	31.709	30.715
850	35.939	35.313	34.591	33.322	32.923	31.993	31.007
900	36.108	35.466	34.737	33.467	33.069	32.145	31.029

De fato, para esses valores de temperatura,  $B^{\text{cal}}$  apresenta uma variação maior em relação à média dos valores calculados para cada  $r_c$  no intervalo em questão. Isso pode tornar a escolha de  $r_c$  bastante difícil quando dados específicos não são encontrados na literatura. Estas considerações podem ser vistas na figura 4.6. As linhas representam o segundo coeficiente do virial calculado pela metodologia descrita neste trabalho. As linhas vermelha, azul e preta estão relacionadas aos valores de  $r_c$ :  $5.2a_0$ ,  $6.0a_0$  e valores dentro deste intervalo de distâncias, respectivamente. A linha verde é o valor médio  $\overline{B(T)}$ . Esses valores de  $r_c$  podem não ser a melhor calibragem possível para a integral da Eq.2.16. De fato, na Fig.4.6 observa-se que a curva  $B(T)$  do dímero NH está mais deslocada para o dímero CO em vez de HCl.

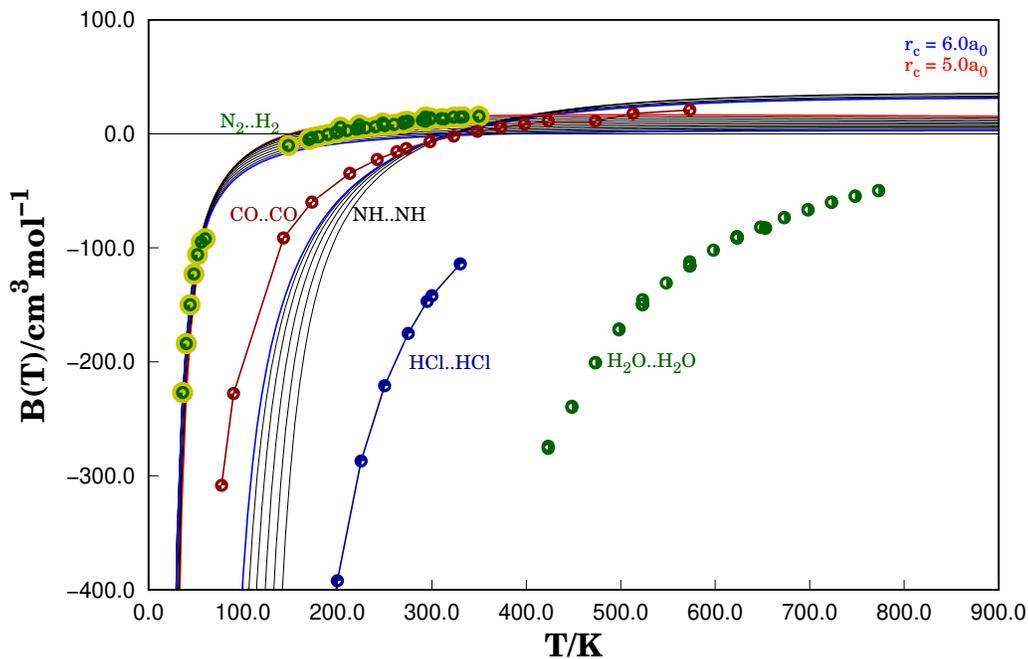


Figura 4.6: Segundo coeficiente do virial para diferentes substâncias com valores de massa molar comparáveis. Observa-se que o caráter multipolar interfere no comportamento de  $B(T)$  para esses sistemas, deslocando o valor da temperatura de Boyle da esquerda para a direita de acordo com a direção de crescimento do momento de dipolo permanente.

### 4.3.2 Propriedades termodinâmicas

Utilizando as equações 3.2 ou 3.1, pode-se obter várias propriedades termodinâmicas com a precisão determinada pela quantidade de termos fornecidos pelo fator de compressibilidade. Neste trabalho calculamos apenas as capacidades caloríficas usando essas equações. Determinamos as temperaturas de Boyle e de inversão para esse sistema.

Tabela 4.5: A influência de  $r_c$  no cálculo de Boyle  $T_B$  e e temperaturas de inversão  $T_i$ . Pode-se ver que a razão  $T_i/T_B$  é consistente com aquela prevista pela equação de estado de van der Waals onde  $T_i = 2T_B$ .

$r_c(a_0)$	$T_B(K)$	$T_i(K)$	$T_i/T_B$
5.200	344.516	558.718	1.622
5.300	334.138	544.019	1.628
5.400	326.919	536.133	1.640
5.500	322.458	532.130	1.650
5.600	320.006	530.813	1.659
5.700	319.550	556.901	1.743
5.755	319.047	532.530	1.669
5.800	319.357	533.773	1.671
5.900	320.978	537.701	1.675
6.000	323.789	543.163	1.678

Tabela 4.6: Valores de  $T_B$  e  $T_i$  obtidos para  $\text{CO}\cdots\text{CO}$  por meio de cálculos utilizando os valores de  $B(T)$  dados nas Ref.(39, 43). Devido à escassez de dados experimentais referentes ao dímero NH, o sistema  $\text{CO}\cdots\text{CO}$  pode ser utilizado como recurso de comparação.

$\text{CO}\cdots\text{CO}$	$T_B(\text{K})$	$T_i(\text{K})$	$T_i/T_B$
Ref.(39)	347.099	653.912	1.884
Ref.(43)	337.690	648.576	1.921
Ref.(43)	342.721	674.716	1.969
Ref.(44)	343.750 <sup>3</sup>	–	–
Ref.(45)	345.500	–	–

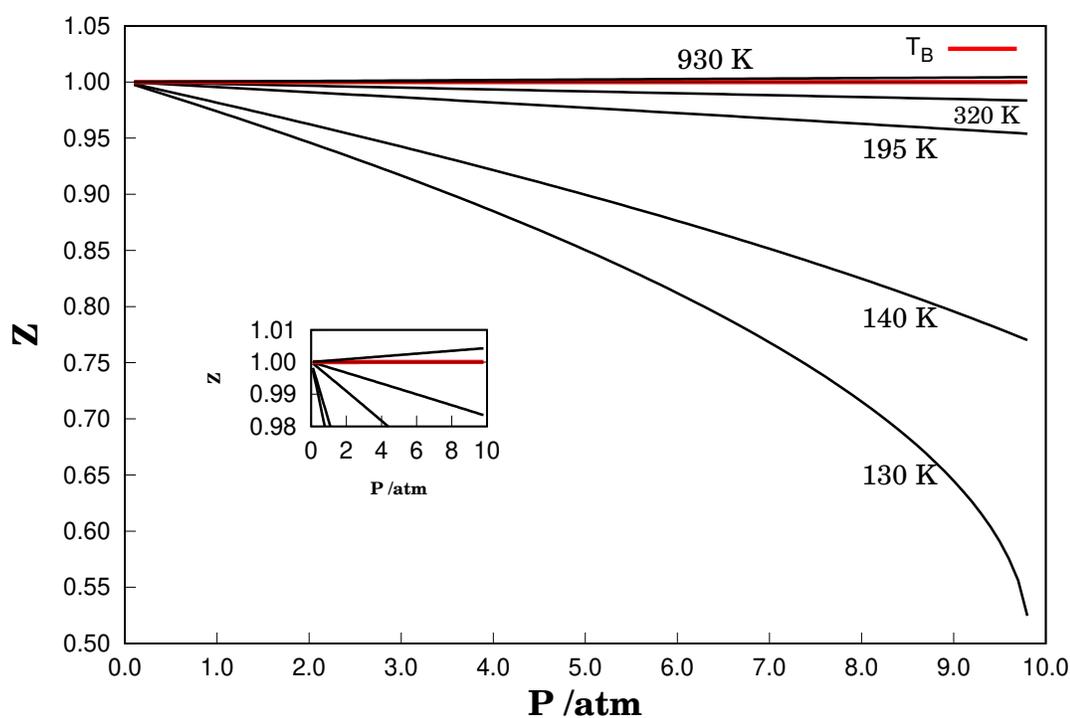


Figura 4.7: Fator de compressibilidade  $Z$  do dímero NH

O fator de compressibilidade  $Z$  do dímero NH é obtido a partir da equação de estado do virial eq2.2 truncada. Na figura4.7, o fator de compressibilidade foi calculado para algumas temperaturas. Em vermelho está a temperatura Boyle determinada

numericamente quando  $B(T) = 0$ . Maiores desvios da idealidade são observados para baixas temperaturas e altas pressões.

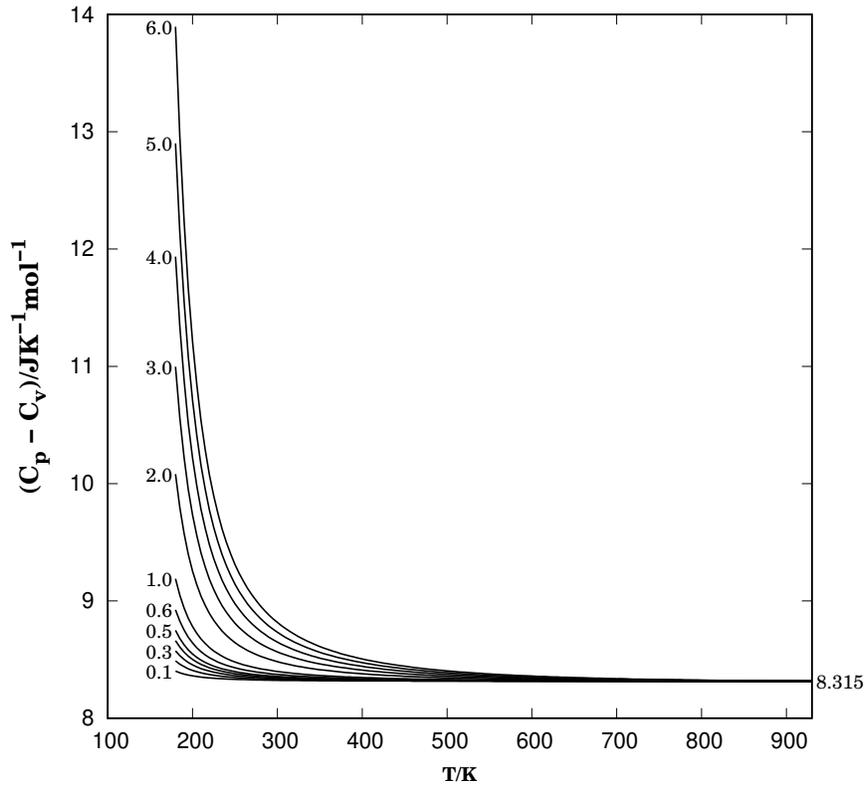


Figura 4.8:  $C_p - C_v$  em termos de temperatura e pressão.

Calculamos as capacidades caloríficas  $C_p$  e  $C_v$  utilizando as equações 3.7 e 3.6 respectivamente para funções residuais, valores dados em  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  conforme figura 4.8. No gráfico dessa figura, cada curva corresponde a um valor de pressão dada em atm. Para baixas pressões e altas temperaturas, a diferença  $C_p - C_v$  se aproxima de  $8.315\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , conforme é esperado devido às condições de gás ideal.

A figura 4.9 ilustra o segundo coeficiente do virial  $B(T)$  contra a temperatura para  $\text{NH} \cdots \text{NH}$ . O gráfico mostra o esquema prático para esboçar o coeficiente Joule-Thomson de acordo com a equação 3.10. Quando  $\mu_J$  é zero, a temperatura de inversão é obtida. Nosso cálculo mostra que  $T_B$  e  $T_i$  estão contidos na faixa de temperatura  $319.047 < T_B/\text{K} < 344.516$  e  $530.846 < T_i/\text{K} < 558.718$  respectivamente. Os métodos convergem quando o segundo coeficiente do virial calculado é menor que  $10^{-4}\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ .

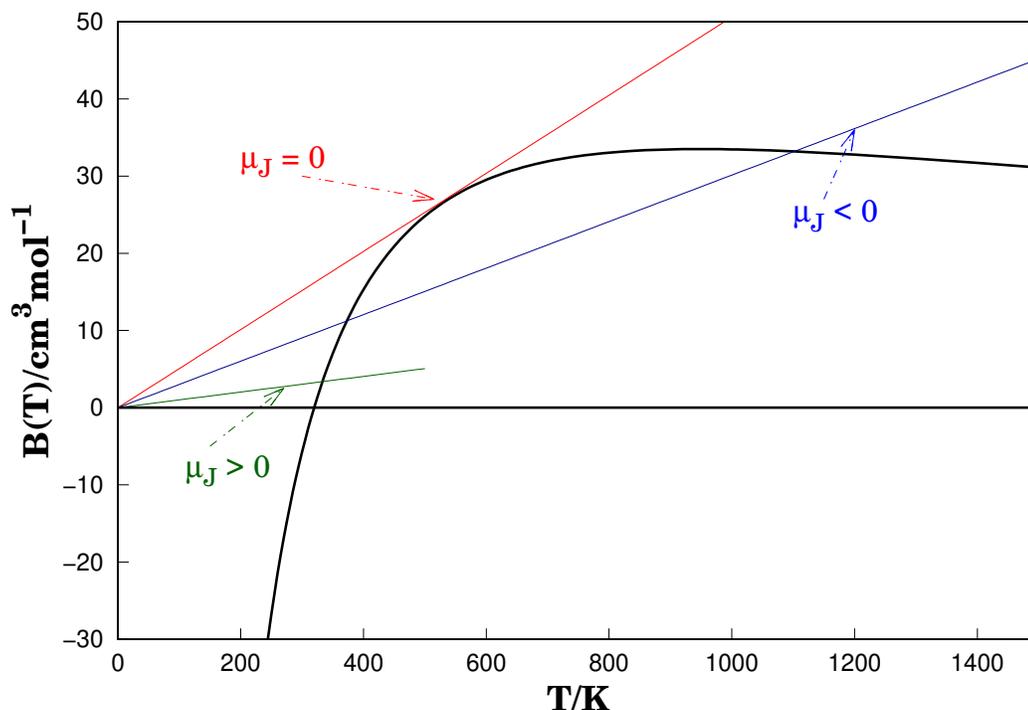


Figura 4.9: Esquema prático para esboçar o coeficiente Joule-Thomson de acordo com a equação 3.10

### 4.3.3 Discussão dos resultados

O modelo de dois dipolo interagentes pode ser usado como uma primeira aproximação para o dímero de NH. Nesse sentido, tomamos os dímeros de CO, HCl como referência para fazer comparações qualitativas. De fato, a literatura nos fornece vários dados experimentais e teóricos do dímero CO. Nós podemos usar esses dados como referência porque os diátomos NH, HCl e CO possuem várias características físicas similares do ponto de vista qualitativo. Devemos enfatizar que todas as interações de natureza multipolar do sistema NH estão incluídas na SEP. Como o segundo coeficiente do virial calculado está relacionado às interações entre os pares NH e NH, o cancelamento entre forças atrativas e repulsivas pode ocorrer na faixa de temperatura  $319.047 < T_B/K < 344.516$ . Porém, da tabela 4.6, observa-se que para o dímero de

CO a temperatura de Boyle encontrada está contida na mesma faixa de temperatura da tabela 4.5. Isso reforça o argumento de que comparar os dois sistemas é razoável.

Para temperaturas abaixo de  $T_B$ , a correção virial deve ser negativa porque o volume real ocupado é menor do que o previsto pela teoria dos gases perfeitos. Isso caracteriza um efeito atrativas entre as diátomos onde a distância média entre elas torna-se menor com a diminuição da temperatura. Ou seja, no limite onde a pressão tende a zero o volume residual é negativo abaixo da temperatura de Boyle. Em contraste, para temperaturas acima de  $T_B$ , o efeito é repulsivo. Nesse caso, o volume residual é positivo quando o dímero é submetido a uma temperatura acima de  $T_B$ .

Conseqüentemente, uma vez que o segundo coeficiente do virial foi determinado para uma faixa de temperatura específica, o fator de compressibilidade  $Z$  para o dímero NH pode ser calculado diretamente das equações 2.1 e 2.2. O fator de compressibilidade do dímero mostra uma dependência significativa da pressão do sistema. A partir do truncamento da expansão nas equações 2.1 e 2.2, espera-se que  $Z$  dependa linearmente da pressão conforme mostrado na figura 4.7. Além disso, a temperatura à qual o dímero é submetido afeta consideravelmente o comportamento de  $Z$ . Da mesma forma, comparando a figura 4.7 com a tabela 4.5, observa-se que na temperatura de Boyle  $Z \rightarrow 1$ , fato que se caracteriza no gráfico em que a inclinação de  $Z$ , em função de  $p$  ou  $\rho$ , se anula. Isso deixa claro a faixa de temperatura e pressão na qual o sistema se comporta como um gás ideal.

Para temperaturas próximas a 130 K o sistema tende a ter um comportamento mais atrativo entre NH diátomos NH. Esse comportamento em baixas temperaturas contrasta com o modelo de gás perfeito, pois não leva em consideração nenhum tipo de interação entre os constituintes do gás. Qualitativamente, observa-se que quando o dímero de NH está confinado a temperaturas abaixo de 195K, por exemplo, o modelo de gás perfeito não deve ser utilizado para descrever o sistema.

Com base nos resultados anteriores, as equações 3.1, 3.6 e 3.7 são usadas para determinar as capacidades térmicas molares isocóricas e isobáricas. Sabe-se que pela

teoria dos gases ideais a diferença entre as capacidades caloríficas é constante. Especificamente,  $C_p - C_v = R$  onde  $R = 8.315 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  é a constante do gás ideal. Entretanto, quando inserimos o fator de compressibilidade na equação de estado, observa-se que esta relação não é válida para todos os valores de temperatura e pressão.

A equação 3.9 se anula quando a condição da equação 3.10 é satisfeita. Isso significa que na temperatura de inversão  $T_i$  a solução da equação 3.10 é dada por uma reta tangente que passa pela origem como mostrado na figura 4.9. A partir da equação 3.8 e da figura 4.9 é possível observar teoricamente o efeito Joule-Thomson em um processo de estrangulamento isoentálpico. Valores negativos de  $\mu_J$  significam aquecimento no gás quando a pressão diminui, ao contrário, para valores positivos de  $\mu_J$ , temos um resfriamento do gás quando a pressão diminui. Quando  $T = T_i$  temos  $\mu_J = 0$ . Os valores de  $T_i$  foram obtidos resolvendo a equação 3.9 numericamente e inseridos na tabela 4.5. Da mesma forma, a título de comparação, importamos dados sobre o dímero de CO da literatura disponível. Devemos ressaltar que se o sistema estiver na temperatura de inversão  $T_i$  e submetido a baixas pressões, a entalpia do gás independe da pressão. Porém, isso não significa que a energia interna também seja independente da pressão, pois se a condição  $B \neq 0$  for válida, o gás se desviará de um comportamento de gás perfeito. Para maiores informações sobre a interpretação do segundo coeficiente do virial, sugerimos a leitura do artigo escrito por Jaime Wisniak(37) onde este assunto é abordado de forma mais didática.

A temperatura de Boyle e a temperatura de inversão estão relacionadas exatamente como segue  $T_i = 2T_B$  ao usar a equação de estado de van der Waals.(46) No entanto, o que se observa na prática é uma relação aproximada  $T_i \approx 2T_B$  e, além disso, geralmente  $T_i < 2T_B$ . Nesse sentido, verificamos essa relação para o dímero NH e os resultados foram consistentes com o previsto pela teoria. Também comparamos os dados experimentais do dímero de CO. Os resultados são apresentados nas tabelas 4.5 e 4.6.

## 5 Conclusões

Neste trabalho, verificamos a acurácia da DMBE-PES para descrever os desvios do comportamento do gás ideal a partir do fator de compressibilidade  $Z$ . Os valores do segundo coeficiente do virial para os pares de diátomos  $\text{NH}\cdots\text{NH}$  e  $\text{N}_2\cdots\text{H}_2$  foram então calculados a partir da integral de agrupamentos. A metodologia aplicada descreveu com boa aproximação o comportamento de gases reais para esses sistemas sujeitos a baixas pressões. A validação do método consistiu inicialmente na utilização de resultados sobre diátomos  $\text{N}_2\cdots\text{H}_2$  contidos na literatura. Após a validação, a metodologia foi aplicada e expandida para calcular as propriedades termodinâmicas da substância pura  $\text{NH}\cdots\text{NH}$ . Acreditamos que o segundo coeficiente do virial do dímero  $\text{NH}$  relatado aqui forneceu o ingrediente necessário para obter uma equação de estado em que o fator de compressibilidade é linearmente dependente da pressão. Isso significa que temos um modelo generalizado para um gás de esferas rígidas onde o raio molecular não é fixo, contudo varia com a temperatura.

Resumindo os presentes resultados para  $\text{N}_2\cdots\text{H}_2$ , mostramos que é possível calcular o segundo coeficiente do virial desta interação. Entretanto, ao avaliar a integral da equação 2.16, observamos que os limites de integração não devem ser fixos. Isso significa que, para cada valor de temperatura, é necessário escolher cuidadosamente a menor distância entre as diátomos  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$  e  $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Embora saibamos que essa distância interfere diretamente no cálculo do segundo coeficiente do virial, não é possível dizer como ela se relaciona com a temperatura.

Com base nisso, uma vez definida a distância mais curta entre duas diátomos  $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ , obtemos uma previsão do segundo coeficiente do virial para o dímero  $\text{NH}$  sujeito a uma temperatura fixa. Embora careça de dados experimentais ou teóricos para comparação, foi possível realizar o procedimento descrito na metodologia, pois o DMBE-PES utilizado descreve com precisão as interações entre dois diátomos  $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ .

Para o dímero NH avaliamos a relação entre as capacidades térmicas isocóricas e isobáricas e os resultados mostram um forte desvio da idealidade para pressões da ordem de 6,0 atm e temperaturas em torno de 40,0 K. Esses resultados sugerem as condições de temperatura e de pressão sob as quais o sistema pode ser descrito pelo modelo de gás ideal. Devemos enfatizar que em certas condições o dímero NH pode se comportar como um gás ideal, mas apresentar características de um gás real. Por exemplo, para um gás real, apenas na temperatura de inversão o coeficiente Joule-Thomson é nulo, mas em gases ideais, o coeficiente Joule-Thomson e o segundo coeficiente do virial são sempre nulos. Seguindo o exemplo, um gás real na temperatura de Boyle se comporta como um gás ideal, mas o valor  $dB/dT$  do gás é diferente de zero nessa mesma temperatura.

Embora neste trabalho tenhamos calculado o segundo coeficiente do virial para dois sistemas, não se pode dizer que temos uma equação de estado que os descreva completamente, ou seja, em altas pressões. Apesar de verificarmos pequenos desvios da condição de gás ideal, não conseguimos prever as mudanças de fase. Isso era esperado, pois na equação de estado do virial apresentada aqui não foram inseridos os termos de ordem superior. Para uma equação de estado do virial mais realista precisaríamos inserir mais termos na série, ou seja, calcular os outros coeficientes do virial. Entretanto isso pode ser bastante complicado de se obter por métodos teóricos pois necessitaríamos de uma superfície de energia potencial que descreva corretamente todas as interações necessárias que o sistema apresenta. Além disso, o cálculo do terceiro coeficiente do virial utilizando a metodologia exposta neste trabalho consiste em uma tarefa extremamente complexa de se realizar.

## Bibliografia

- 1 R. Hellmann, “First-principles calculation of the cross second virial coefficient and the dilute gas shear viscosity, thermal conductivity, and binary diffusion coefficient of the (H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>) system,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 64, no. 12, pp. 5959–5973, 2019.
- 2 R. Hellmann, “Cross second virial coefficients and dilute gas transport properties of the systems (CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) and (H<sub>2</sub>S + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) from accurate intermolecular potential energy surfaces,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 65, no. 3, pp. 968–979, 2019.
- 3 V. der Waals and J. Diderik, “The equation of state for gases and liquids,” *Nobel Lectures in Physics*, pp. 254–265, 1910.
- 4 M. M. Abbott, “Cubic equations of state,” *AIChE Journal*, vol. 19, no. 3, pp. 596–601, 1973.
- 5 I. V. Lomonosov and S. V. Fortova, “Wide-range semiempirical equations of state of matter for numerical simulation on high-energy processes,” *High Temperature*, vol. 55, no. 4, pp. 585–610, 2017.
- 6 A. Hagermann and J. C. Zarnecki, “Virial treatment of the speed of sound in cold, dense atmospheres and application to Titan,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 368, pp. 321–324, 03 2006.
- 7 J.-P. Crusius, R. Hellmann, J. C. Castro-Palacio, and V. Vesovic, “Ab initio intermolecular potential energy surface for the CO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> system and related thermophysical properties,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 148, no. 21, p. 214306, 2018.

- 8 I. Buryak, S. Lokshtanov, and A. Viganin, "CCSD (T) potential energy and induced dipole surfaces for  $N_2 - H_2$  ( $D_2$ ): retrieval of the collision-induced absorption integrated intensities in the regions of the fundamental and first overtone vibrational transitions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 11, p. 114308, 2012.
- 9 M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, and R. Hernández-Lamonedá, "Global ab initio potential energy surfaces for the  $O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$  interaction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 12, p. 124311, 2010.
- 10 M. P. Hodges, R. J. Wheatley, and A. H. Harvey, "Intermolecular potential and second virial coefficient of the water–helium complex," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 4, pp. 1397–1405, 2002.
- 11 J. Castillo-Chará, A. McIntosh, Z. Wang, R. Lucchese, and J. Bevan, "Near-infrared spectra and rovibrational dynamics on a four-dimensional ab initio potential energy surface of  $(HBr)_2$ ," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 22, pp. 10426–10441, 2004.
- 12 W. Chen, A. H. Walker, S. E. Novick, and F.-M. Tao, "Determination of the structure of HBr DBr," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, no. 15, pp. 6240–6247, 1997.
- 13 M. Buchowiecki, "Uncertainty of high temperature heat capacities: The case study of the nh radical," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 125, no. 3, pp. 795–800, 2021.
- 14 Wiberg, Egon and Wiberg, Nils, "Inorganic chemistry," *Academic press*, 2001
- 15 H. Winkler and J. Notholt, "The chemistry of daytime sprite streamers—a model study," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 7, pp. 3545–3556, 2014.

- 16 A. Brand, J. Muzart, and A. De Souza, "Note on the temperature measurements in surface treatment reactors using the spectroscopic method," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 23, no. 10, p. 1334, 1990.
- 17 H. J. A. Jensen, P. Joergensen, and T. Helgaker, "Ground-state potential energy surface of diazene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, no. 10, pp. 2895–2901, 1987.
- 18 S. P. Walch, "Theoretical characterization of selected regions of the ground state potential surface of  $N_2H_2$ ," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 91, no. 1, pp. 389–394, 1989.
- 19 V. Stepanić and G. Baranović, "Ground and excited states of isodiazene—an ab initio study," *Chemical Physics*, vol. 254, no. 2-3, pp. 151–168, 2000.
- 20 B. M. Barney, J. McClead, D. Lukoyanov, M. Laryukhin, T.-C. Yang, D. R. Dean, B. M. Hoffman, and L. C. Seefeldt, "Diazene ( $HNNH$ ) is a substrate for nitrogenase: Insights into the pathway of  $n_2$  reduction," *Biochemistry*, vol. 46, no. 23, pp. 6784–6794, 2007.
- 21 K. Tanifuji and Y. Ohki, "Metal–sulfur compounds in  $n_2$  reduction and nitrogenase-related chemistry," *Chemical reviews*, vol. 120, no. 12, pp. 5194–5251, 2020.
- 22 L. Poveda, M. Biczysko, and A. Varandas, "Accurate ab initio based dmbe potential energy surface for the ground electronic state of  $N_2H_2$ ," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 4, p. 044309, 2009.
- 23 Wiebe, Richard and Gaddy, VL, "The compressibilities of hydrogen and of four mixtures of hydrogen and nitrogen at 0, 25, 50, 100, 200 and 300 and to 1000 atmosphere," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 10, pp. 2300–2303, 1938

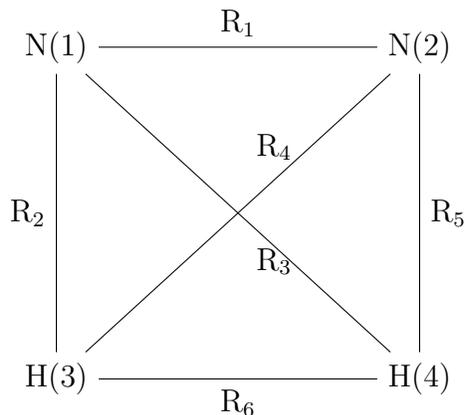
- 24 Dokoupil, Z and Van Soest, G and Swenker, MDP, "On the equilibrium between the solid phase and the gas phase of the systems hydrogen-nitrogen, hydrogen-carbon monoxide and hydrogen-nitrogen-carbon monoxide ," *Applied Scientific Research, Section A*, vol. 5, pp. 182–240,1955
- 25 B. A. Mamedov, E. Somuncu, and I. M. Askerov, "Theoretical assessment of compressibility factor of gases by using second virial coefficient:," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 73, no. 2, pp. 121–125, 2018.
- 26 A. Hemmati-Sarapardeh, S. Hajirezaie, M. R. Soltanian, A. Mosavi, N. Nabipour, S. Shamshirband, and K.-W. Chau, "Modeling natural gas compressibility factor using a hybrid group method of data handling," *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, vol. 14, no. 1, pp. 27–37, 2020.
- 27 J. Tian, H. Jiang, and A. Mulero, "Equations of the state of hard sphere fluids based on recent accurate virial coefficients  $B_5 - B_{12}$ ," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 24, pp. 13070–13077, 2019.
- 28 L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics: Volume 5*, vol. 5. Elsevier, 1980.
- 29 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, "Molecular theory of gases and liquids," *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 1964.
- 30 K. Huang, *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons, 1987.
- 31 L. E. Reichl, "A modern course in statistical physics," 1999.
- 32 D. Browarzik, S. Bottini, E. Brignole, S. Pereda, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, S. I. Sandler, T. M. Letcher, J. M. Trusler, R. Weir, *et al.*, *Applied Thermodynamics of Fluids*. Royal Society of Chemistry, 2010.
- 33 M. Ragni, A. C. P. Bitencourt, and V. Aquilanti, "Orthogonal coordinates for the dynamics of four bodies and for the representation of potentials of tetra-

- atomic molecules,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 107, no. 14, pp. 2870–2888, 2007.
- 34 K. E. Gubbins, “Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions, H.C. Van Ness and M.M. Abbott, McGraw-Hill 1982, 482 pp. \$39.50.,” 1983.
- 35 M. M. Abbott and K. K. Nass, “Equations of state and classical solution thermodynamics: Survey of the connections,” ACS Publications, 1986.
- 36 D. W. McClure, “The joule-thomson coefficient—a molecular interpretation,” *American Journal of Physics*, vol. 39, no. 3, pp. 288–292, 1971.
- 37 J. Wisniak, “Interpretation of the second virial coefficient,” *Journal of Chemical Education*, vol. 76, no. 5, p. 671, 1999.
- 38 D. G. de Castro, L. A. Poveda, L. W. Crispim, and M. Y. Ballester, “Quasi-classical trajectory study of NH + NH reactive collisions,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, no. 42, pp. 9113–9122, 2019.
- 39 J. Estela-Uribe, J. Jaramillo, M. Salazar, and J. Trusler, “Virial equation of state for natural gas systems,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 204, no. 2, pp. 169–182, 2003.
- 40 J. Dymond, K. Marsh, R. Wilhoit, and K. Wong, *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, vol. 21. Springer, 2003.
- 41 P. Van Tat and U. K. Deiters, “Calculation of cross second virial coefficients using ab initio intermolecular potential energy surfaces for dimer H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>,” *Chemical Physics*, vol. 517, pp. 208–221, 2019.
- 42 A. L. Allred, “Electronegativity values from thermochemical data,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 17, no. 3-4, pp. 215–221, 1961.
- 43 A. Van der Pol, A. Van der Avoird, and P. Wormer, “An abinitio intermolecular potential for the carbon monoxide dimer (CO)<sub>2</sub>,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, no. 12, pp. 7498–7504, 1990.

- 44 R. Estrada-Torres, G. A. Iglesias-Silva, M. Ramos-Estrada, and K. R. Hall, “Boyle temperatures for pure substances,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 258, no. 2, pp. 148–154, 2007.
- 45 G. A. Iglesias-Silva and K. R. Hall, “An equation for prediction and/or correlation of second virial coefficients,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 8, pp. 1968–1974, 2001.
- 46 R. C. Hendricks, I. C. Peller, and A. K. Baron, “Joule-thomson inversion curves and related coefficients for several simple fluids,” tech. rep., 1972.

## Adaptação da SEP

Para calcular o coeficiente do virial na Eq.2.16 precisamos fazer a adaptação na superfície de energia potencial. Ou seja  $u(R_1, \dots, R_6) \rightarrow u(r, \theta_1, \theta_2, \phi)$ . Originalmente a SEP foi construída de acordo com o esquema



$$R_1 = \text{dist}(\vec{R}_{N(1)}, \vec{R}_{N(2)})$$

$$R_2 = \text{dist}(\vec{R}_{N(1)}, \vec{R}_{H(3)})$$

$$R_3 = \text{dist}(\vec{R}_{N(1)}, \vec{R}_{H(4)})$$

$$R_4 = \text{dist}(\vec{R}_{N(2)}, \vec{R}_{H(3)})$$

$$R_5 = \text{dist}(\vec{R}_{N(2)}, \vec{R}_{H(4)})$$

$$R_6 = \text{dist}(\vec{R}_{H(3)}, \vec{R}_{H(4)})$$

## .1 Mudança de coordenadas no dímero NH

$$R_{NH} = 2,102a_0$$

$$r_1 = R_{NH} - \frac{mH}{mH+mN}R_{NH}$$

$$r_2 = \frac{mH}{mH+mN}R_{NH}$$

$$r_1 + r_2 = R_{NH}$$

$$\vec{R}_{N(1)} = -(r_2 \cos\theta_1, r_2 \cos\phi\sin\theta_1, r_2 \sin\phi\sin\theta_1)$$

$$\vec{R}_{N(2)} = (r - r_2\cos\theta_2, -r_2\sin\theta_2, 0)$$

$$\vec{R}_{H(4)} = (r + r_1\cos\theta_2, r_1\sin\theta_2, 0)$$

$$\vec{R}_{H(3)} = (r_1 \cos\theta_1, r_1 \cos\phi\sin\theta_1, r_1 \sin\phi\sin\theta_1)$$

## .2 Mudança de coordenadas no diátomo NN e HH

$$R_{NN} = 2,074a_0$$

$$R_{HH} = 1,401a_0$$

$$r_{\theta_1} = \frac{1}{2}R_{HH}$$

$$r_{\theta_2} = \frac{1}{2}R_{NN}$$

$$\vec{R}_{H(4)} = -(r_{\theta_1} \cos\theta_1, r_{\theta_1} \cos\phi\sin\theta_1, r_{\theta_1} \sin\phi\sin\theta_1)$$

$$\vec{R}_{N(2)} = (r - r_{\theta_2}\cos\theta_2, -r_{\theta_2}\sin\theta_2, 0)$$

$$\vec{R}_{N(1)} = (r + r_{\theta_2}\cos\theta_2, r_{\theta_2}\sin\theta_2, 0)$$

$$\vec{R}_{H(3)} = (r_{\theta_1} \cos\theta_1, r_{\theta_1} \cos\phi\sin\theta_1, r_{\theta_1} \sin\phi\sin\theta_1)$$

## A Derivadas de Z

No cálculo das propriedades termodinâmicas residuais torna-se necessário calcular algumas derivadas do fator de compressibilidade definido por

$$Z = p/(\rho_n RT) = 1 + B\rho_n + C\rho_n^2 + D\rho_n^3 + \dots \quad (\text{A.1})$$

onde  $B = B(T)$ ,  $C = C(T)$ ,  $D = D(T)$ , e assim por diante. Neste trabalho usamos as seguintes derivadas do fator de compressibilidade

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{dB}{dT}\rho_n + \frac{dC}{dT}\rho_n^2 + \frac{dD}{dT}\rho_n^3 + \dots \quad (\text{A.2})$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_{p,n} = \frac{d^2B}{dT^2}\rho_n + \frac{d^2C}{dT^2}\rho_n^2 + \frac{d^2D}{dT^2}\rho_n^3 + \dots \quad (\text{A.3})$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n}\right)_{p,n} = B(T) + 2C(T)\rho_n + 3D(T)\rho_n^2 + \dots \quad (\text{A.4})$$

## B Canais de dissociação

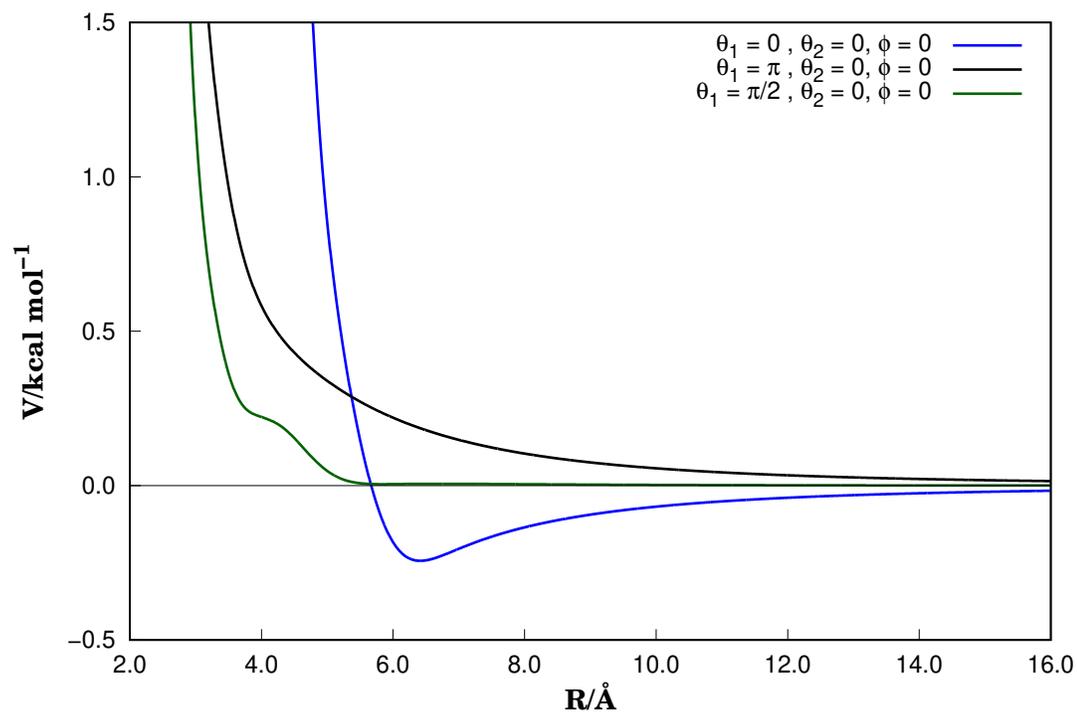


Figura B.1: Canal dissociativo  $\text{NH}(^3\Sigma^-) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$

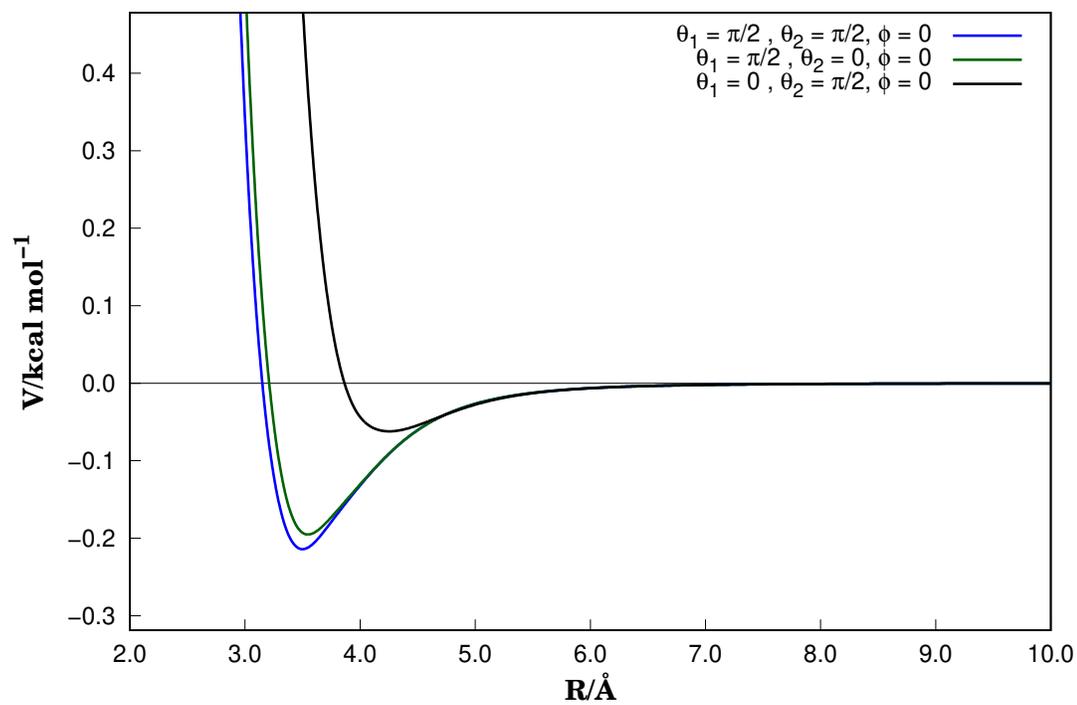


Figura B.2: Canal dissociativo  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$