



UNIVERSIDAD DE SONORA
Departamento de Física

DESARROLLO EXPERIMENTAL II
EXPLORACIÓN DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
Por WyL Alberto Félix Guillen

1. Introducción

La estructura de un líquido está fuertemente determinada por las interacciones repulsivas de corto alcance, y estudios con simulaciones computacionales se han utilizado para mostrar que estas interacciones repulsivas de corto alcance pueden modelarse como de núcleo duro (esferas duras). Para modelar un líquido, sin embargo, se requiere el concurso de una componente atractiva como parte del potencial de interacción entre las partículas del sistema.

Una de las ecuaciones de estado más importantes y que históricamente se han planteado para describir a los líquidos y la coexistencia líquido-vapor ha sido la ecuación de estado de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{N^2}{V^2}a\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (1.1)$$

misma que puede derivarse como una aplicación de la teoría de perturbaciones de Zwanzig, la cual permite obtener las expresiones para los coeficientes a y b que coinciden con las propuestas por van der Waals

$$a = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} u^{(1)}(r) r^2 dr, \quad (1.2)$$

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3}, \quad (1.3)$$

donde σ es el diámetro de esfera dura, que corresponde al potencial de interacción repulsivo del sistema de referencia y $u^{(1)}(r)$ el potencial de interacción atractivo que se considera como la parte perturbativa del potencial de interacción entre las partículas del sistema, es decir

$$u(r) = u^{(HS)}(r) + u^{(1)}(r). \quad (1.4)$$

En lo que sigue se plantea el contexto y la metodología que utilizaremos para explorar la ecuación de estado de van der Waals con simulaciones de Montecarlo.

2. Contexto

Primeramente, es posible mostrar que en la obtención de los coeficiente a y b de las ecuaciones (1.2) y (1.3), se incluyen aproximaciones teóricas que pueden prescindirse si tenemos la posibilidad, por ejemplo, de implementar simulaciones moleculares. Concretamente, para la obtención de la ecuación (1.2), se asume que

$$g_{HS}(r) \approx \begin{cases} 0 & \text{si } r \leq \sigma \\ 1 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.5)$$

y consistentemente, que la función de distribución radial de contacto $g_{HS}(\sigma^+) \approx 1$, para la ecuación (1.3), es decir se considera que la integral de configuración del sistema de referencia de esferas duras se puede escribir como:

$$Z_N^{(0)} \approx (V - Nb)^N. \quad (2.6)$$

Sin embargo, la teoría de perturbaciones de Zwanzig a primer orden en β , lleva a la siguientes relaciones generales

$$Z_N = Z_N^{(0)} e^{\beta a N \rho}, \quad (2.7)$$

donde ρ es la concentración correspondiente y

$$Z_N^{(0)} = Z_N^{(HS)}, \quad (2.8)$$

$$a(\rho) = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} u^{(1)}(r) g_{HS}(r) r^2 dr. \quad (2.9)$$

Así mismo, sabiendo que en el contexto del ensemble canónico la ecuación de estado se obtiene a partir de la relación:

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_T, \quad (2.10)$$

se puede mostrar, haciendo uso de la ecuación (2.7) y recordando que la $g_{HS}(r)$ depende de la concentración, que la ecuación de estado es de la forma

$$p = p_{HS} - \rho^2 \left[a(\rho) + \rho \left(\frac{\partial a(\rho)}{\partial \rho} \right)_T \right], \quad (2.11)$$

donde la ecuación de estado de esferas duras está dada como

$$p_{HS} = \rho k_B T \left(1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \rho g_{HS}(\sigma^+) \right). \quad (2.12)$$

Luego entonces, si somos capaces de simular un sistema de esferas duras y extraer de ella la función de distribución radial $g_{HS}(r)$ y en particular un buen valor de $g(r)$ de contacto $g_{HS}(\sigma^+)$, entonces será posible obtener la ecuación de estado del sistema a partir de las ecuaciones (2.11) y (2.9) y establecer con ello un escenario comparativo teoría-simulación con la ecuación de Van del Waals. Ellos nos permitirá apreciar y valorar de primeros principios. las hipótesis inherentes a esta importante ecuación de estado y a la ecuación de estado de esferas duras de la ecuación (2.12).

3. Metodología

- I) **Potencial perturbativo.** Como se puede observar, la teoría de perturbaciones de Zwan-
zig no impone ninguna restricción sobre el potencial perturbativo $u^{(1)}(r)$, con tal de que
sea un potencial atractivo. Luego entonces, y para precisar nuestro escenario comparativo,
consideraremos como potencial perturbativo la parte atractiva del modelo de pozo cuadrado
(SW)

$$u^{(1)}(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \text{si } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (3.13)$$

- II) **Reducción de variables.** Antes de implementar las simulaciones y/o cálculos numéricos
necesarios, proceda a reducir las ecuaciones, tomando como longitud característica el diámetro
 σ de las esferas duras del sistema de referencia y como energía característica la energía
térmica β . Esto es, es posible definir la posición, energía, presión y temperatura reducidas de
la siguiente manera

$$\begin{aligned} r^* &\equiv \frac{r}{\sigma}, \\ u^*(r) &\equiv \frac{u(r)}{k_B T} = \beta u(r), \\ p^* &\equiv \frac{p\sigma^3}{k_B T} = \beta p\sigma^3, \\ T^* &\equiv \frac{k_B T}{\varepsilon} = \frac{1}{\beta\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon^*}, \end{aligned}$$

de forma tal que debe ser posible mostrar que las ecuaciones (2.11) y (2.12) se pueden reducir
a

$$p_{HS}^* = n^* (1 + n^* b^*), \quad (3.14)$$

$$p^* = p_{HS}^* - \left[a^* + n^* \left(\frac{\partial a^*}{\partial n^*} \right)_{T^*} \right] n^{*2}, \quad (3.15)$$

donde se ha definido

$$a^* \equiv \frac{\beta a(n^*)}{\sigma^3}, \quad (3.16)$$

$$b^* \equiv \frac{2\pi}{3} g_{HS}(1^+). \quad (3.17)$$

- III) **Parámetros críticos.** En este proyecto nos interesa en particular el aspecto general del diagrama de fases (ver figura 1) de la ecuación de estado de Van der Waals y específicamente la relación entre los parámetros críticos y las constantes a y b de la ecuación de estado.

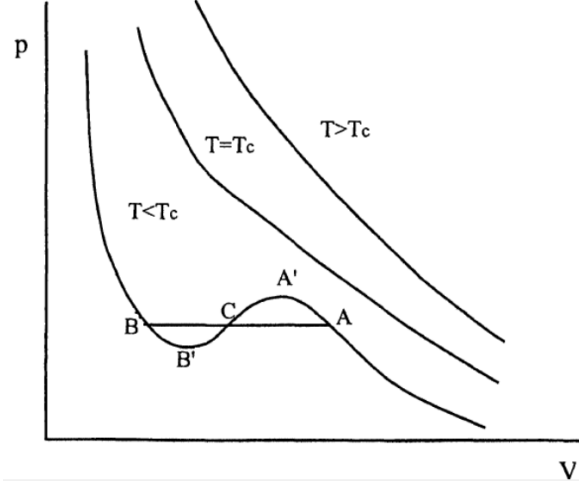


Figura 1: Diagrama de fases cualitativo de Van der Waals

Esta revisión le permitirá tener una perspectiva más amplia de la relación entre las variables y parámetros relevantes.

- a) Desarrolle lo necesario para verificar la relación de los parámetros a y b de Van der Waals con las variables termodinámicas críticas.
 - b) Obtenga las expresiones de las variables termodinámicas críticas de van der Waals, para el caso de estudio con un potencial perturbativo SW (ecuación (3.13))
 - c) ¿Cuáles son los valores de las variables termodinámicas críticas reducidas de b) para un sistema con $\lambda = 1.75$?
- IV) **Función de distribución radial de HS.** Adapte su código de Monte Carlo de HD a HS y proceda a obtener la función de distribución radial $g_{HS}(r)$ para un intervalo de concentraciones reducidas $n^* \in [0.1, 1.0]$.¹
- v) **Ecuación de presión de HS.** Obtenga la presión de esferas duras y elabore una gráfica p^* vs n^* . Como escenario comparativo incluya en la misma, la ecuación de estado de gas ideal y la ecuación de estado de Carnahan-Starling para un sistema de esferas duras²:

$$p_{HS}^* = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}. \quad (3.18)$$

- VI) **$a^*(n^*)$ y $b^*(n^*)$.** Con la información estructural del sistema de HS que obtuvo con simulaciones previamente, proceda a calcular $a^*(n^*)$ y $b^*(n^*)$ a partir de las ecuaciones (3.16) y (3.17) para

$$T^* = 1.0, 0.72 \text{ con } \lambda = 1.25, \quad (3.19)$$

los cuales se refieren a isothermas supercríticas y subcrítica de SW según Caccamo, ver figura 2.

¹Será importante contar con valores bien definidos para $g_{HS}(1^+)$ y procurar que $g_{HS}(r^*) \rightarrow 1$ para valores suficientemente grandes de r^* .

²Esta ecuación tiene no es consistente con nuestra reducción de variables actual. Se corregirá más adelante.

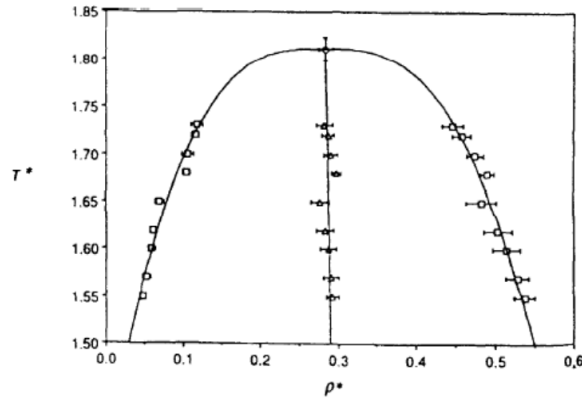


Figura 2: Diagrama de fases para un sistema de partículas con potencial de interacción de pozo cuadrado 3D para $\lambda = 1.75$.

- VII) **Ajuste de $a^*(n^*)$.** Proceda a buscar un ajuste no lineal aceptable para $a^*(n^*)$. Su forma funcional le permitirá evaluar su derivada con respecto a la concentración reducida, que será necesaria para calcular la presión.
- VIII) **Ecuación de presión con la teoría de perturbaciones de Zwanzig.** Obtenga la ecuación de estado del sistema a partir de la presión de HS calculada en V, de los coeficientes $a^*(n^*)$ y $b^*(n^*)$ calculados en VI y VII y de la ecuación (3.15). Muestre gráficamente los resultados para las dos isothermas propuestas y elabore un gráfico p^* vs n^* . Como escenario comparativo incluya en la gráfica la ecuación de estado de Van der Waals, de gas ideal y de esferas duras.
- IX) **Validación de modelos teóricos.** Implemente su código de simulación con Monte Carlo para el sistema de esferas atractivas con pozo cuadrado (SW) para las isothermas del sistema que le haya tocado.
 - a) Obtener la presión del sistema de esferas atractivas p_{AE} en función de la concentración reducida n^* .
 - b) Incluya los resultados obtenidos para p_{AE} en la gráfica del punto VIII.

4. Informe

El informe de los resultados obtenidos en este proyecto deberá incluir:

- a) Los comentarios, observaciones, problemas y soluciones implementadas en la ejecución del mismo.
- b) Los resultados adicionales que considere pertinentes para validar su trabajo, tales como, evidencias de termalización, evidencias de configuraciones y de las funciones de distribución radial.
- c) Anexe los códigos de Monte Carlo utilizados para HS y SW, y los archivos generados por los mismos.

5. Solución al punto III

- a) Resolviendo la ecuación de estado de Van der Waals, dada en la ecuación (1.1), para la presión p obtenemos

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2}{V^2}a. \quad (5.20)$$

Los puntos críticos los obtenemos exigiendo que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (5.21)$$

Usamos (5.20) y (5.21) para obtener la primera derivada parcial de la presión con respecto al volumen a temperatura constante. Esto es

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V - Nb} \right) Nk_B T - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V^2} \right) N^2 a, \\ &= -\frac{Nk_B T}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^3} = 0. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Derivando parcialmente respecto a V de nuevo,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T &= -\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{(V - Nb)^2} \right] Nk_B T + 2\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V^3} \right) N^2 a, \\ &= \frac{2Nk_B T}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2 a}{V^4} = 0. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Todas las variables termodinámicas en las ecuaciones (5.22) y (5.23) son críticas. Para no abrumar la notación se seguirá con la notación actual pero se hará un comentario cuando sea necesario emplear la notación adecuada. Multiplicando (5.22) por

$$\frac{2}{V - Nb}$$

se obtiene

$$-\frac{2Nk_B T}{(V - Nb)^3} + \frac{4N^2 a}{V^3(V - Nb)} = 0. \quad (5.24)$$

Ahora sumamos las ecuaciones (5.23) y (5.24) para tener

$$-\frac{6N^2a}{V^4} + \frac{4N^2a}{V^3(V-Nb)} = 0,$$

multiplicando por $\frac{V^4(V-Nb)}{2N^2a}$

$$-3(V-Nb) + 2V = -V + 3Nb = 0,$$

resolviendo para b

$$b = \frac{V}{3N},$$

o bien, definiendo el volumen molar crítico V_{mc}

$$V_{mc} \equiv \frac{V}{N}, \quad \left(\text{en notación adecuada } V_{mc} \equiv \frac{V_c}{N} \right) \quad (5.25)$$

donde V_c es el volumen crítico. Con este cambio el coeficiente b queda

$$\boxed{b = \frac{V_{mc}}{3}}. \quad (5.26)$$

Ahora vamos a obtener el coeficiente a . Para ello resolvemos la ecuación (5.22) para a :

$$\begin{aligned} a &= \frac{V^3}{2N^2} \frac{Nk_B T}{(V-Nb)^2}, \\ &= \frac{V^3}{2N} \frac{k_B T}{(V-Nb)^2}, \end{aligned}$$

sustituyendo el valor crítico de b ; en estas condiciones $T \rightarrow T_c$, donde T_c es la temperatura crítica, ecuación (5.26), obtenemos

$$\begin{aligned} a &= \frac{V^3}{2N} \frac{k_B T_c}{(V-Nb)^2}, \\ &= \frac{V^3}{2N} \frac{k_B T_c}{\left[V - N \left(\frac{V_{mc}}{3}\right)\right]^2}, \\ &= \frac{V^3}{2N} \frac{k_B T_c}{\left[V - N \left(\frac{V}{3N}\right)\right]^2}, \\ &= \frac{V}{2N} \frac{k_B T_c}{\left(1 - \frac{1}{3}\right)^2}, \\ &= \frac{9}{8} k_B T_c \frac{V}{N}, \end{aligned}$$

usando la definición (5.25) queda

$$\boxed{a = \frac{9}{8} k_B T_c V_{mc}}. \quad (5.27)$$

De (5.26) resolvemos para V_{mc} y sustituimos en (5.27) para finalmente resolver para la temperatura crítica T_c , esto es

$$\boxed{T_c = \frac{8a}{27bk_B}}. \quad (5.28)$$

Finalmente encontramos el valor de la presión crítica, p_c , sustituyendo (5.28) en (5.20) y usando (5.25) y (5.26). Esto es

$$\begin{aligned}
p_c &= \frac{Nk_B T_c}{V_c - Nb} - \frac{N^2}{V_c^2} a, \\
&= \frac{Nk_B}{V_c - Nb} \left(\frac{8a}{27bk_B} \right) - \frac{N^2}{V_c^2} a, \\
&= \frac{8Na}{27b(V_c - Nb)} - \frac{a}{V_{mc}^2}, \\
&= \frac{8Na}{27bV_c \left(1 - \frac{Nb}{V_c} \right)} - \frac{a}{V_{mc}^2}, \\
&= \frac{8a}{27bV_{mc} \left(1 - \frac{b}{V_{mc}} \right)} - \frac{a}{V_{mc}^2}, \\
&= \frac{8a}{27b(3b) \left(1 - \frac{b}{3b} \right)} - \frac{a}{(3b)^2}, \\
&= \frac{24a}{162b^2} - \frac{a}{9b^2}, \\
&= \frac{108ab^2 - 81ab^2}{729b^4}, \\
&= \frac{27a}{729b^2},
\end{aligned}$$

de aquí

$$\boxed{p_c = \frac{a}{27b^2}}. \quad (5.29)$$

- b) En la teoría de perturbaciones de Zwanzig, los coeficientes a y b consistentes con la ecuación de estado de Van der Waals están dados por las ecuaciones (1.1) y (1.2):

$$\begin{aligned}
a &= -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} u^{(1)}(r) r^2 dr, \\
b &= \frac{2\pi\sigma^3}{3},
\end{aligned}$$

donde $u^{(1)}(r)$ es el potencial de interacción atractivo que se considera como la parte perturbativa del potencial de interacción entre las partículas del sistema. En nuestro caso consideraremos que este potencial perturbativo está dado por la ecuación (3.13).

$$u^{(1)}(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \text{si } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases}$$

Para obtener las variables termodinámicas críticas de Van der Waals, como ya tenemos a y b como función de éstas, basta con resolver (1.1) y (1.2) sustituyendo (3.13) y usando (5.26)

y (5.27). En efecto, sustituyendo el potencial perturbativo (3.13) en (1.1)

$$\begin{aligned}
a &= -2\pi \left[\int_{\sigma}^{\lambda\sigma} (-\varepsilon) r^2 dr + \int_{\lambda\sigma}^{\infty} (0) r^2 dr \right], \\
&= +2\pi \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} \varepsilon r^2 dr, \\
&= 2\pi\varepsilon \left(\frac{1}{3} r^3 \Big|_{\sigma}^{\lambda\sigma} \right), \\
&= \frac{2}{3} \pi \varepsilon \sigma^3 (\lambda^3 - 1).
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Sustituyendo (5.27)

$$\frac{9}{8} k_B T_c V_{mc} = \frac{2}{3} \pi \varepsilon \sigma^3 (\lambda^3 - 1), \tag{5.31}$$

resolviendo para T_c

$$T_c = \frac{16}{27} \frac{\pi \varepsilon \sigma^3}{k_B V_{mc}} (\lambda^3 - 1), \tag{5.32}$$

usando (5.26) y (1.2) en esta ecuación

$$\begin{aligned}
T_c &= \frac{16}{27} \frac{\pi \varepsilon \sigma^3}{k_B V_{mc}} (\lambda^3 - 1), \\
&= \frac{16}{27} \frac{\pi \varepsilon \sigma^3}{k_B (3b)} (\lambda^3 - 1), \\
&= \frac{16}{81} \frac{\pi \varepsilon \sigma^3}{k_B b} (\lambda^3 - 1), \\
&= \frac{16}{81} \frac{\pi \varepsilon \sigma^3}{k_B \left(\frac{2\pi\sigma^3}{3} \right)} (\lambda^3 - 1),
\end{aligned}$$

simplificando obtenemos la temperatura crítica en términos de los parámetros del potencial perturbativo:

$$\boxed{T_c = \frac{8}{27} \frac{\varepsilon}{k_B} (\lambda^3 - 1)}. \tag{5.33}$$

Ahora vamos a encontrar explícitamente el valor del volumen crítico usando la ecuación (5.25) y (5.26). A saber, de (5.26) obtenemos

$$V_{mc} = 3b, \tag{5.34}$$

usando (5.25) queda

$$V_c = 3Nb, \tag{5.35}$$

sustituyendo (1.2) queda

$$\boxed{V_c = 2\pi\sigma^3 N}, \tag{5.36}$$

qué es la expresión para el volumen crítico. Finalmente hemos de obtener el valor de la presión crítica mediante el uso de las ecuaciones (1.2), (5.29) y (5.30). A saber, sustituyendo (1.2) y (5.30) en (5.29)

$$\begin{aligned}
p_c &= \frac{a}{27b^2} \\
&= \frac{1}{27} \left[\frac{2}{3} \pi \varepsilon \sigma^3 (\lambda^3 - 1) \right] \left(\frac{2\pi\sigma^3}{3} \right)^{-2}, \\
&= \frac{1}{27} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{9}{4} \frac{\pi \varepsilon \sigma^3 (\lambda^3 - 1)}{\pi^2 \sigma^6},
\end{aligned}$$

simplificando obtenemos el valor de la presión crítica en términos de los parámetros del potencial perturbativo:

$$p_c = \frac{3}{54} \frac{\varepsilon (\lambda^3 - 1)}{\pi \sigma^3}. \quad (5.37)$$

c) Es de nuestro interés escribir los resultados anteriores en su forma reducida. Reescribiendo la ecuación (5.33) se obtiene

$$\frac{k_B T_c}{\varepsilon} = \frac{8}{27} (\lambda^3 - 1). \quad (5.38)$$

Identificamos el lado izquierdo

$$\begin{aligned} \frac{k_B T_c}{\varepsilon} &= \frac{1}{\beta_c \varepsilon}, \\ &= \frac{1}{\varepsilon_c^*}, \\ &= T_c^*, \end{aligned}$$

por lo que, sustituyendo en (5.38), obtenemos la expresión para la temperatura crítica reducida T_c^* :

$$T_c^* = \frac{8}{27} (\lambda^3 - 1). \quad (5.39)$$

Si $\lambda = 1.25$ obtenemos

$$T_c^* = \frac{61}{216}. \quad (5.40)$$

El volumen crítico reducido se obtiene de la ecuación (5.36). En efecto,

$$V_c^* = 2\pi N, \quad (5.41)$$

donde

$$V_c^* = \frac{V}{\sigma^3}. \quad (5.42)$$

Evidentemente el volumen crítico reducido es independiente del valor de λ . Finalmente obtendremos la expresión para la presión crítica reducida. Para tal objetivo reescribimos la ecuación (5.37) como

$$\frac{p_c \sigma^3}{\varepsilon} = \frac{3}{54} \frac{\lambda^3 - 1}{\pi}. \quad (5.43)$$

Trabajando el lado izquierdo y usando nuestras variables de reducción

$$\begin{aligned} \frac{p_c \sigma^3}{\varepsilon} &= \frac{p_c \sigma^3}{\frac{1}{\beta_c T_c^*}}, \\ &= (\beta_c p_c \sigma^3) T_c^*, \\ &= p_c^* T_c^*. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Sustituyendo en (5.43)

$$p_c^* T_c^* = \frac{3}{54} \frac{\lambda^3 - 1}{\pi},$$

de aquí obtenemos la expresión para la presión crítica reducida

$$p_c^* = \frac{3 (\lambda^3 - 1)}{54\pi} \frac{1}{T_c^*}. \quad (5.45)$$

Si $\lambda = 1.25$ obtenemos

$$p_c^* = \frac{61}{1152\pi} \frac{1}{T_c^*},$$

sustituyendo el valor de T_c^* cuando $\lambda = 1.25$, ecuación (5.40), queda

$$p_c^* = \frac{61}{1440\pi}. \quad (5.46)$$

6. Solución al punto IV

Considerando el intervalo de valores de densidad propuesto, se eligieron los valores de n^* que se muestran en la tabla 1.

n^*								
0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

Tabla 1: Valores de n^* utilizados para la simulación.

La función de distribución radial correspondiente a cada valor de n^* se muestra en la figura 3.

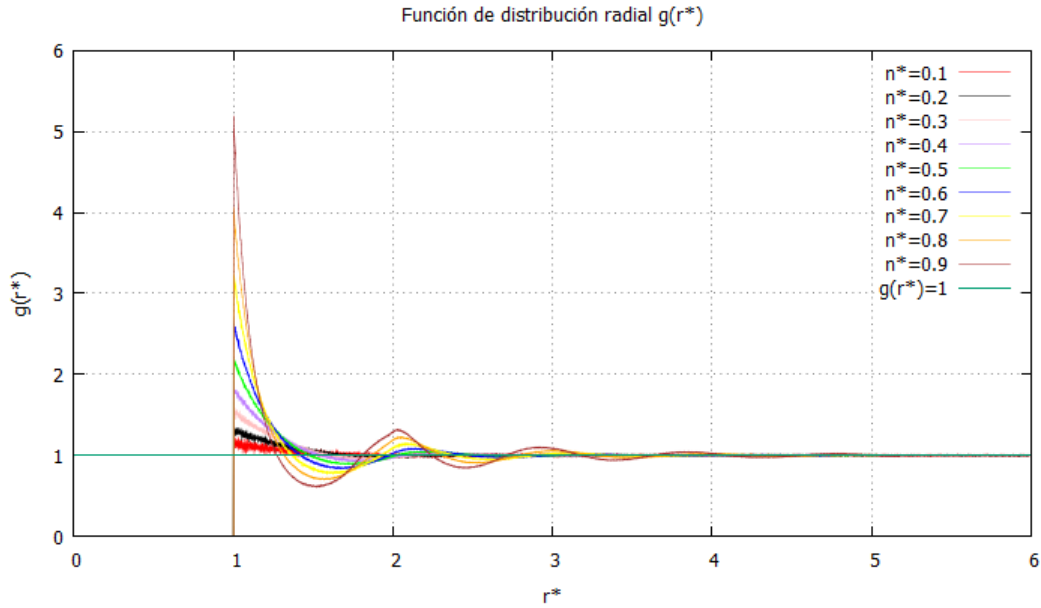


Figura 3: Función de distribución radial.

¿Qué ocurre con las funciones de distribución radial para valores de r^* grandes³? Una manera de determinar si los resultados son consistentes con la física (considerando el modelo de interacción HS) es calcular el valor promedio de la $g(r^*)$ para r^* grandes. En la tabla 2 se muestra el valor promedio de la $g(r^*)$ a partir de un cierto valor de r^* para cada valor de la densidad. En general, $g(r^*) \approx 1$ para todos los casos, lo cual corresponde al resultado que esperábamos pues para valores suficientemente grandes de r^* el sistema está en condiciones de bulto (homogéneo).

³Aquí el término grande se refiere a los últimos valores que toma r^* para cada $g(r^*)$

Aspectos de la $g(r^*)$		
n^*	Para $r^* >$	$g(r^*)$
0.1	2.6391	0.9981
0.2	2.9922	0.9991
0.3	3.1368	0.9992
0.4	3.0875	0.9998
0.5	3.5276	1.0000
0.6	3.3197	0.9999
0.7	3.6036	1.0000
0.8	3.8776	1.0021
0.9	4.2981	1.0001

Tabla 2: No se utilizó ningún criterio en particular para determinar el límite inferior del intervalo para el cual se calcula el valor promedio $\overline{g(r^*)}$. Los valores de la segunda y tercera columna están truncados a cuatro cifras decimales. Los valores completos se pueden consultar en el archivo **08MEDIA_g(r*).dat**

7. Solución al punto V

Si el potencial de interacción es central y el sistema físico es en tres dimensiones, entonces la expresión para el cálculo de la presión es

$$\frac{p}{k_B T} = \rho - \frac{2\pi\rho^2}{3k_B T} \int_0^{R_c} g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr + P_{LRC}, \quad (7.47)$$

donde P_{LRC} es la corrección de largo alcance y está dada por

$$P_{LRC} = -\frac{2\pi\rho^2}{3k_B T} \int_{R_c}^{\infty} \frac{du(r)}{dr} r^3 dr. \quad (7.48)$$

Para el potencial HS esta corrección es nula. Por ello analizaremos solo los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación (7.47), que es el cálculo directo de la presión. Lo primero que haremos es obtener la expresión reducida para la presión empleando las mismas variables de reducción que hemos utilizado anteriormente. Definiendo

$$p^* \equiv \frac{p\sigma^3}{k_B T}, \quad (7.49)$$

y sustituyendo en (7.47), después de multiplicar por σ^3 , queda

$$\begin{aligned} p^* &= \rho\sigma^3 - \frac{2\pi\rho^2\sigma^3}{3k_B T} \int_0^{R_c} g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr, \\ &= \rho\sigma^3 - \frac{2\pi}{3} \beta(\rho\sigma^3)^2 \int_0^{R_c} g(r) \frac{du(r)}{dr} \frac{r^3}{\sigma^3} dr, \\ &= n^* - \frac{2\pi n^{*2}}{3} \int_0^{R_c} g(r) \frac{d(\beta u(r))}{dr} r^{*3} dr, \\ p^* &= n^* - \frac{2\pi n^{*2}}{3} \int_0^{R_c} g(r^*) \frac{du^*(r^*)}{dr^*} r^{*3} dr^*. \end{aligned} \quad (7.50)$$

Sea $\eta = \eta(r^*)$ una función definida como

$$\eta(r^*) = g(r^*) e^{u^*(r^*)}. \quad (7.51)$$

De manera que, resolviendo para $g(r^*)$, se obtiene

$$g(r^*) = \eta(r^*)e^{-u^*(r^*)}. \quad (7.52)$$

Sustituyendo en (7.50)

$$p^* = n^* - \frac{2\pi n^{*2}}{3} \int_0^{R_c} \eta(r^*) e^{-u^*(r^*)} \frac{du^*(r^*)}{dr^*} r^{*3} dr^*. \quad (7.53)$$

Notemos que

$$\frac{de^{-u^*(r^*)}}{dr^*} = -e^{-u^*(r^*)} \frac{du^*(r^*)}{dr^*}.$$

Sustituyendo en (7.53)

$$p^* = n^* + \frac{2\pi n^{*2}}{3} \int_0^{R_c} \eta(r^*) \frac{de^{-u^*(r^*)}}{dr^*} dr^*. \quad (7.54)$$

Para el potencial de interacción HS se cumple lo siguiente

$$e^{-u^*(r^*)} = \begin{cases} 0 & \text{si } r \leq 1 \\ 1 & \text{si } r > 1 \end{cases} \quad (7.55)$$

Debido a esta característica, la exponencial anterior es una función escalón desplazada, esto es

$$e^{-u^*(r^*)} = \Theta(r^* - 1). \quad (7.56)$$

En consecuencia,

$$\frac{d\Theta(r^* - 1)}{dr^*} = \delta(r^* - 1). \quad (7.57)$$

Sustituyendo en (7.54)

$$\begin{aligned} p^* &= n^* + \frac{2\pi n^{*2}}{3} \int_0^{R_c} \eta(r^*) \frac{de^{-u^*(r^*)}}{dr^*} dr^*, \\ &= n^* + \frac{2\pi n^{*2}}{3} \int_0^{R_c} \eta(r^*) \delta(r^* - 1) dr^*, \\ &= n^* + \frac{2\pi n^{*2}}{3} \eta(1^+). \end{aligned} \quad (7.58)$$

De la definición de la función η , ecuación (7.51), tenemos que

$$\eta(1^+) = g(1^+), \quad (7.59)$$

donde a $g(1^+)$ se le llama función de distribución radial *de contacto*. Sustituyendo en (7.58) para obtener la expresión para la presión

$$\boxed{p^* = n^* + \frac{2\pi n^{*2}}{3} g(1^+).} \quad (7.60)$$

Es la expresión que emplearemos en el código para el cálculo de la presión para el potencial de interacción HS.

7.1. Simulación

En la tabla 3 se muestran los valores de la densidad que se han elegido para hacer la simulación así como el valor de la función de distribución radial de contacto y la presión (calculada con (7.60)) correspondientes.

n^*	$g(1+)$	p^*
0.10	1.13068724	0.123681059
0.20	1.33706784	0.312013939
0.30	1.56540048	0.595071055
0.40	1.84281611	1.017533605
0.50	2.19511580	1.649359945
0.60	2.61594033	2.572372541
0.70	3.22420549	4.008852491
0.80	4.06733227	6.251904503
0.90	5.19621420	9.715170220

Tabla 3: Valores de la $g(1+)$ y de la presión p^* usando la ecuación de estado (7.60).

La representación gráfica de la presión reducida vs la densidad se muestra en la figura 4.

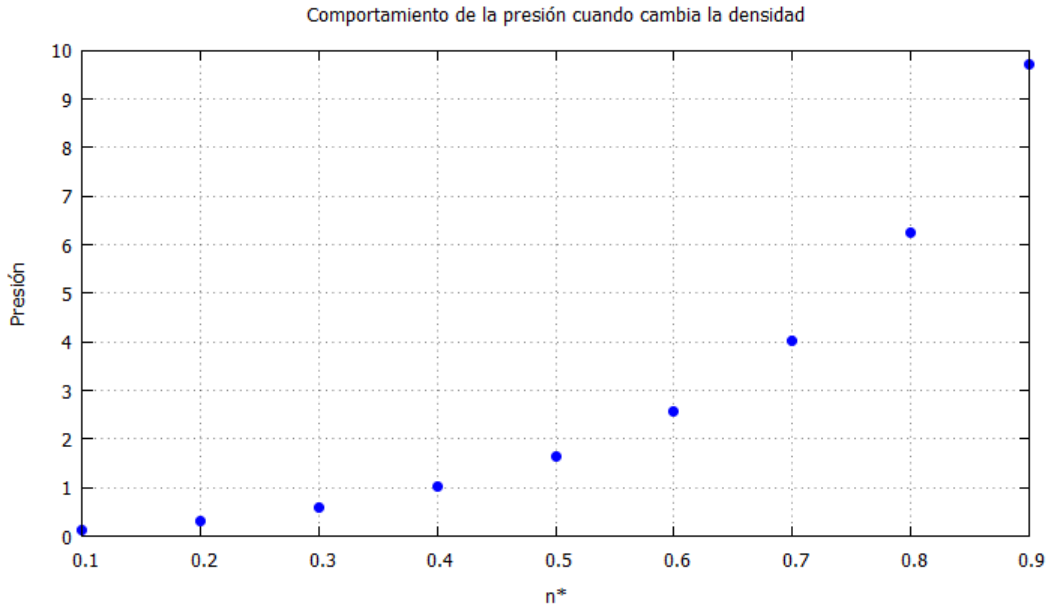


Figura 4: Valor de la presión para cada valor de la densidad elegido.

Como escenario comparativo vamos a utilizar la ecuación de estado de Carnahan-Starling⁴. Esto es

$$p = \frac{k_B T N}{V} \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3}, \quad (7.61)$$

donde

$$y = \frac{b}{4V_m}, \quad (7.62)$$

⁴J. Chem. Phys. 51, 635 (1969); doi: 10.1063/1.1672048

con V_m el volumen molar. Desarrollando el lado derecho y usando (1.3),

$$\begin{aligned}
y &= \frac{b}{4V_m}, \\
&= \frac{Nb}{4V}, \\
&= \frac{N}{4V} \left(\frac{2\pi\sigma^3}{3} \right), \\
&= \frac{\pi}{6} \frac{N\sigma^3}{V}, \\
&= \frac{\pi}{6} \frac{N}{\frac{V}{\sigma^3}}, \\
&= \frac{\pi}{6} \frac{N}{L^{*3}}, \\
y &= \frac{\pi}{6} n^*.
\end{aligned} \tag{7.63}$$

Identificamos el lado derecho como la fracción en volumen ϕ , esto es

$$y = \phi. \tag{7.64}$$

Sustituyendo en (7.61)

$$p = \frac{k_B T N}{V} \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}. \tag{7.65}$$

Ahora vamos a reducir esta ecuación de estado usando las variables de reducción habituales. Multiplicando (7.65) por $\beta\sigma^3$

$$p^* = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} n^*. \quad \textbf{(Ecuación de estado de Carnahan-Starling)} \tag{7.66}$$

Esta es la ecuación de estado que empleamos para comparar con los resultados de la simulación para un sistema cuyo modelo de interacción entre partículas es HS. En la tabla 4 se muestra la comparación de valores para la presión presentados en la tabla 3 y los obtenidos con la expresión (7.66).

ϕ	n^*	p^* con (7.60)	p^* con (7.66)	$ \Delta p^* $
0.0523	0.1	0.12368	0.12396	0.00028
0.1047	0.2	0.31201	0.31063	0.00138
0.1570	0.3	0.59507	0.59001	0.00506
0.2094	0.4	1.01753	1.00720	0.01033
0.2617	0.5	1.64935	1.63121	0.01814
0.3141	0.6	2.57237	2.57005	0.00232
0.3665	0.7	4.00885	3.99714	0.01171
0.4188	0.8	6.25190	6.19975	0.05215
0.4712	0.9	9.71517	9.67151	0.04366

Tabla 4: Los valores de la primera, tercera y cuarta columna están truncados. Si se requiere una comparación más exhaustiva puede consultar los archivos **01presion.dat** y **02_phi_presion.dat**. La separación mayor de los valores de la tercera y cuarta columna es del orden de centésimas.

Gráficamente estos resultados se muestran en la figura 5. Los resultados son muy similares, lo que nos lleva a valorar de buena manera tanto la simulación como la ecuación de estado de Carnahan-Starling, que se obtiene de la teoría.

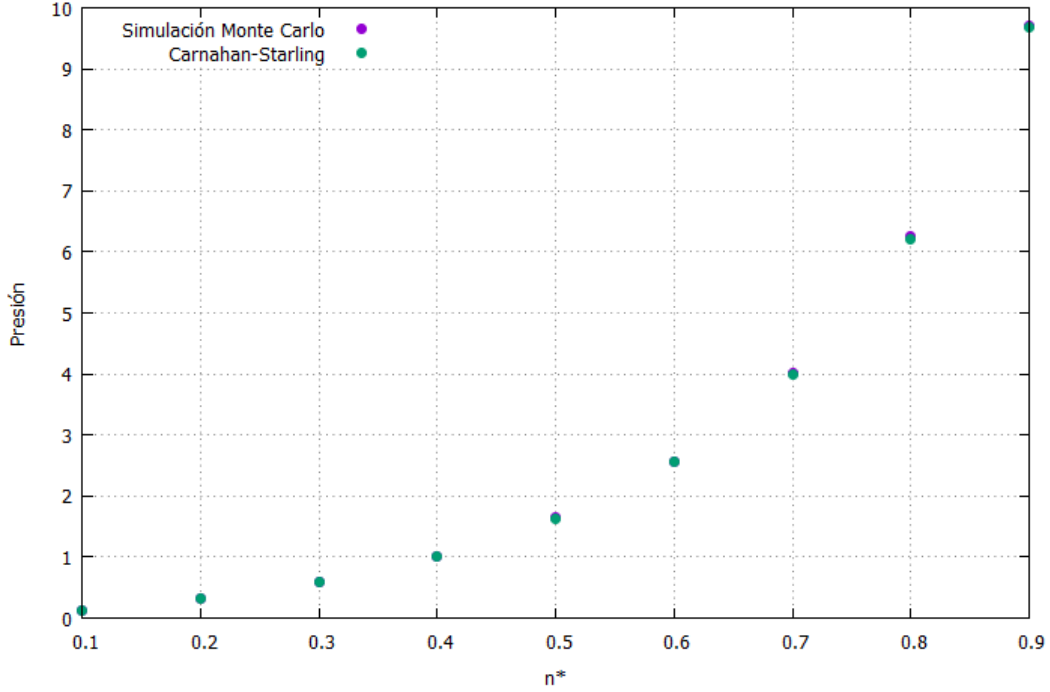


Figura 5: Comparación de la presión con simulación de Monte Carlo y la ecuación de Estado de Carnahan-Starling. Los puntos que más se alejan son cuando $n^* = 0.8$, como puede observarse gráficamente y en la tabla 4.

8. Solución al punto VI

Para el cálculo de los coeficientes $a^*(n^*)$ se requiere resolver la ecuación (1.2). Lo anterior implica evaluar una integral en cuyo integrando aparece la función de distribución radial $g(r^*)$, misma que hemos calculado en la simulación. Por lo tanto se requiere hacer una integración numérica en el intervalo correspondiente.

Hay al menos dos opciones para resolver el problema en cuestión:

- a) ajustar una función analítica a la función $g(r^*)$ y hacer la integración analítica o bien,
- b) integrar numéricamente los datos de la función $g(r^*)$.

En nuestro caso hemos decidido explorar ambas opciones y evaluar los resultados.

Integración usando ajuste polinomial

Se ajustó un polinomio de grado 1, 2, 3, 4 y 5 para cada caso de densidad. Por ejemplo, para $n^* = 0.2$ y considerando el intervalo de integración $[1, \lambda = 1.25]$. La función $g(r^*)$ con cada uno de los ajustes se muestra en la figura 14. Por tener el error más pequeño, tomaremos como ajuste el polinomio de grado cinco en todos los casos de densidad. En el caso de $n^* = 0.2$ se obtuvo

$$a^*(n^*) = 2.2049874.$$

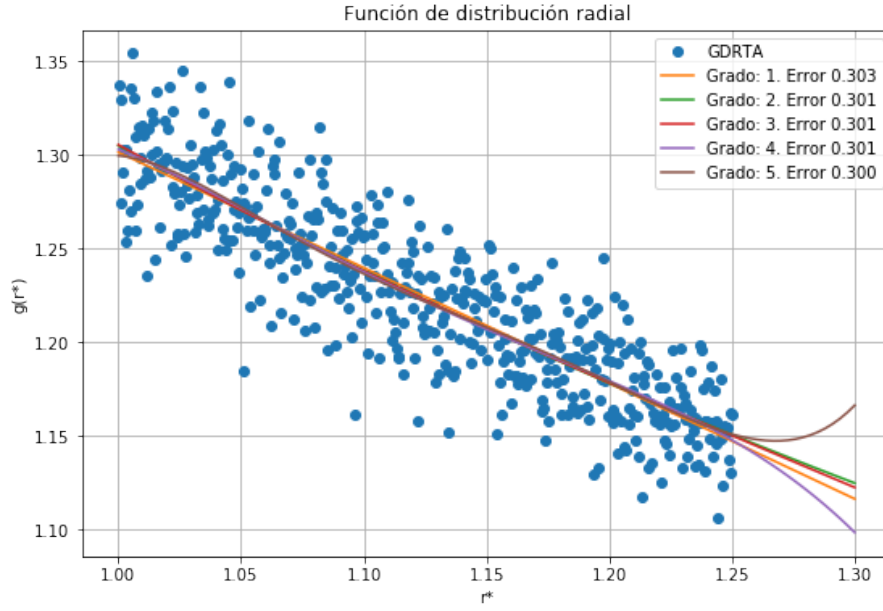


Figura 6: Ajuste polinomial a los datos de la función de distribución radial en el intervalo $[1, 1.25]$.

Este resultado lo compararemos con el que se obtiene de realizar la integración numérica empleando directamente los puntos de la $g(r^*)$.

Integración numérica

Se realizó la integración numérica mediante el método de Simpson utilizando directamente el archivo de datos de la $g(r^*)$. Para el ejemplo actual, $n^* = 0.2$, se obtiene que

$$a^*(n^*) = 2.2057229 \pm 2.4480278 \times 10^{-14}.$$

Para efectos prácticos, este valor coincide con el calculado usando un ajuste polinomial. Por este motivo la forma de proceder para el cálculo de $a^*(n^*)$ es arbitrario.

Los valores de los parámetros T^* y λ son

$$\begin{aligned} T^* &= 1.00, & (\text{Caso supercrítico}) \\ \lambda &= 1.25. \end{aligned}$$

En la tabla 5 se muestran los coeficientes $a^*(n^*)$ y $b^*(n^*)$ calculados en Python.

n^*	$a^*(n^*)$ con ajuste	$a^*(n^*)$ con datos	$b^*(n^*)$	Error en el ajuste
0.1	2.204987	2.205722	2.368105	0.575
0.2	2.432635	2.434188	2.800348	0.300
0.3	2.715141	2.716689	3.278567	0.242
0.4	3.006869	3.006606	3.859585	0.181
0.5	3.321564	3.321982	4.597439	0.115
0.6	3.646111	3.644826	5.478812	0.165
0.7	3.980816	3.978542	6.752760	0.355
0.8	4.314747	4.310601	8.518601	0.130
0.9	4.611734	4.606121	10.88292	0.162

Tabla 5: Los valores de la segunda, tercera y cuarta columna están truncados a seis cifras decimales. Si requiere los valores completos consulte el archivo **"07AS.dat"**.

A partir de este punto continuaremos con los coeficientes $a^*(n^*)$ calculados con integración numérica.

El comportamiento de $a^*(n^*)$ se presenta en la figura 7a. El resultado visual sugiere hacer un ajuste lineal, sin embargo, no hemos considerado los casos más extremos (en términos de la densidad) en donde, usualmente, suelen encontrarse comportamientos interesantes. Por este motivo se agregó la simulación de los casos $n^* = 0.05$ y $n^* = 0.95$ y se agregaron a los datos anteriores. El resultado se muestra en la figura 7b.

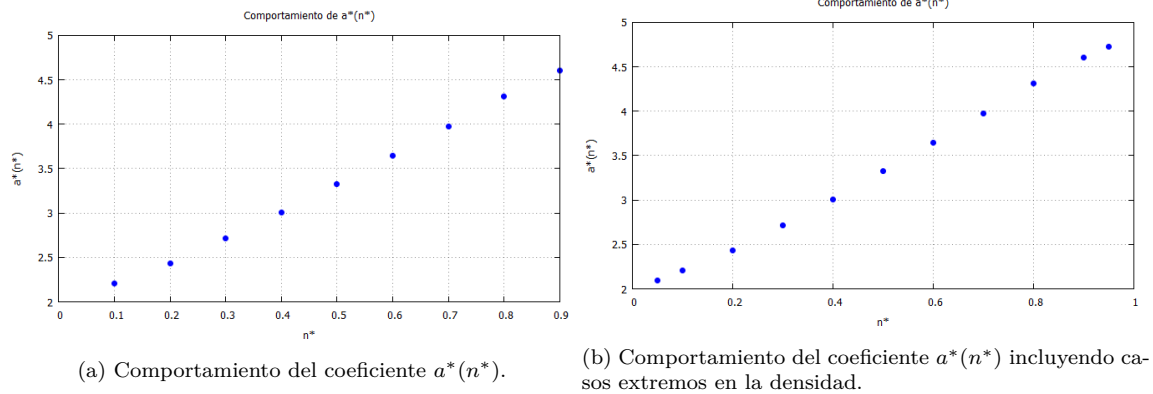


Figura 7: Comportamiento de los coeficientes $a^*(n^*)$.

Procederemos a hacer un ajuste lineal y un ajuste gaussiano y determinar cual es mejor.

9. Solución al punto VII

9.1. Ajuste lineal para $a^*(n^*)$

Utilizando el software Gnuplot para hacer el ajuste lineal, obtenemos que la ecuación de la recta es

$$a^*(n^*) = 3.01186n^* + 1.86177. \quad (9.67)$$

En la figura 8 se muestra el ajuste y los datos.

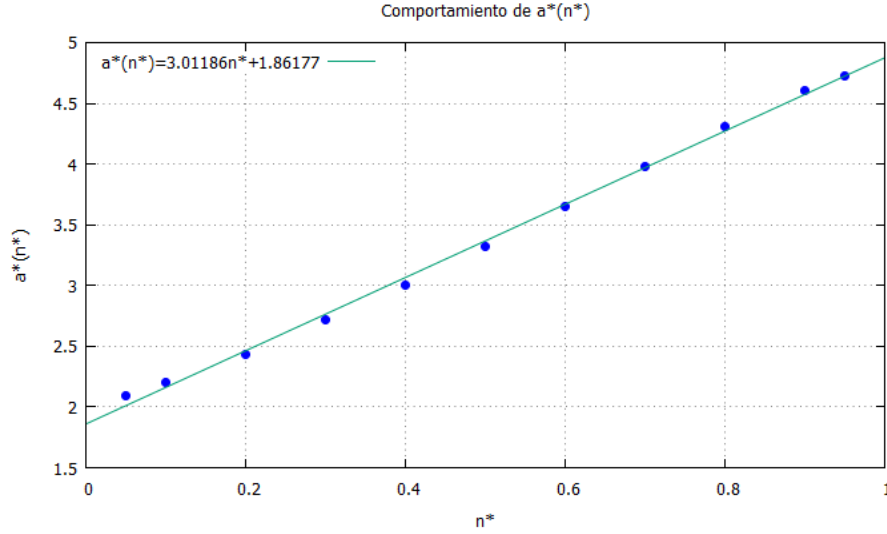


Figura 8: La línea verde es el ajuste, cuya ecuación es (9.67).

Observación: No todos los puntos coinciden con el ajuste.

9.2. Ajuste gaussiano para $a^*(n^*)$

Utilizando el software Gnuplot para hacer el ajuste Gaussiano, obtenemos que la ecuación es

$$a^*(n^*) = \tilde{a} e^{-\frac{(n^*-b)^2}{2c^2}} + d, \quad (9.68)$$

Donde $\tilde{a} = 4.32628$, $b = 1.42503$, $c = 0.791015$ y $d = 1.13789$. En la figura 9 se muestra el ajuste y los datos. Todos los puntos están sobre el ajuste gaussiano, por este motivo en lo sucesivo utilizaremos (9.68) como el ajuste más adecuado.

10. Solución al punto VIII

Vamos a emplear la ecuación (3.15) con el objetivo calcular la presión p^* usando la teoría de perturbaciones de Zwanzig. La ecuación (3.15) es

$$p^* = p_{HS}^* - \left[a^* + n^* \left(\frac{\partial a^*}{\partial n^*} \right)_{T^*} \right] n^{*2}. \quad (10.69)$$

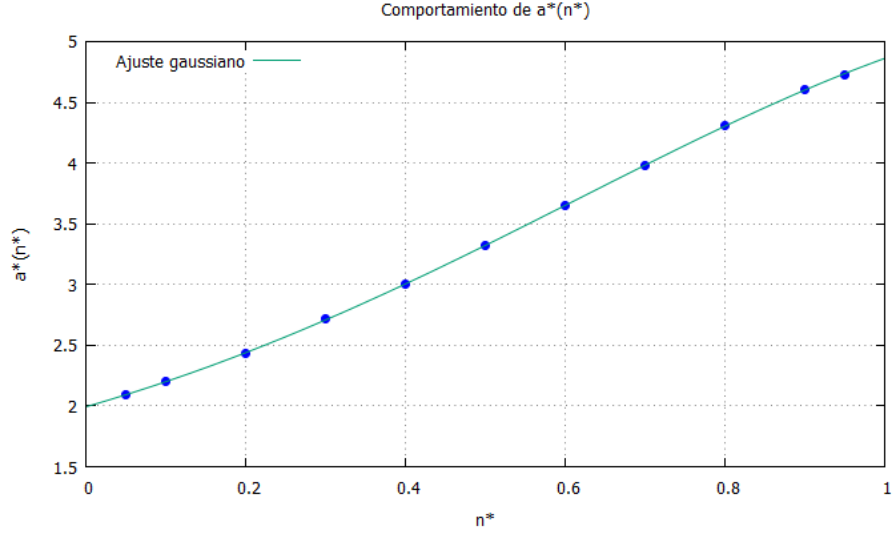


Figura 9: La línea verde es el ajuste, cuya ecuación es (9.68).

Necesitamos obtener la derivada parcial de $a^*(n^*)$ respecto a n^* , para ello usamos la ecuación del ajuste que hemos realizado anteriormente. Esto es, derivando (9.68),

$$\left(\frac{\partial a^*}{\partial n^*}\right)_{T^*} = -\frac{\tilde{a}(n^* - b)}{c^2} e^{-\frac{(n^* - b)^2}{2c^2}}. \quad (10.70)$$

Sustituyendo en (10.69) obtenemos la ecuación para la presión

$$p^* = p_{HS}^* - \left[a^* - \frac{\tilde{a}(n^* - b)n^*}{c^2} e^{-\frac{(n^* - b)^2}{2c^2}} \right] n^{*2}. \quad (10.71)$$

Utilizando las tablas 3 y 5 (tercera columna) calculamos p^* usando la ecuación (10.71). El resultado se muestra en la tabla 6.

n^*	p^*
0.1	0.099378
0.2	0.194282
0.3	0.274320
0.4	0.340537
0.5	0.415461
0.6	0.544544
0.7	0.928547
0.8	1.871123
0.9	3.856460
0.95	5.133306

Tabla 6: Cálculo de la presión usando la teoría de perturbaciones de Zwanzig.

En la figura 10 se muestra la representación gráfica de los datos de la tabla 6.

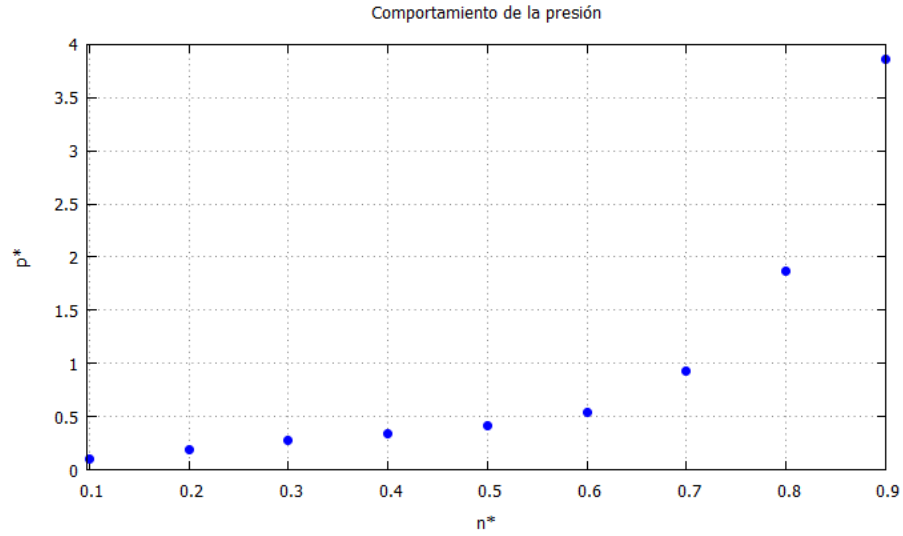


Figura 10: Cálculo de la presión usando la teoría de perturbaciones de Zwanzig.

En el escenario comparativo, ahora incluimos en la gráfica anterior la ecuación de estado para el gas ideal;

$$p^* = n^*, \quad (10.72)$$

y la de esfera dura (punto V, figura 4) así como la ecuación de la presión de Van der Waals. El resultado se muestra en la figura 11.

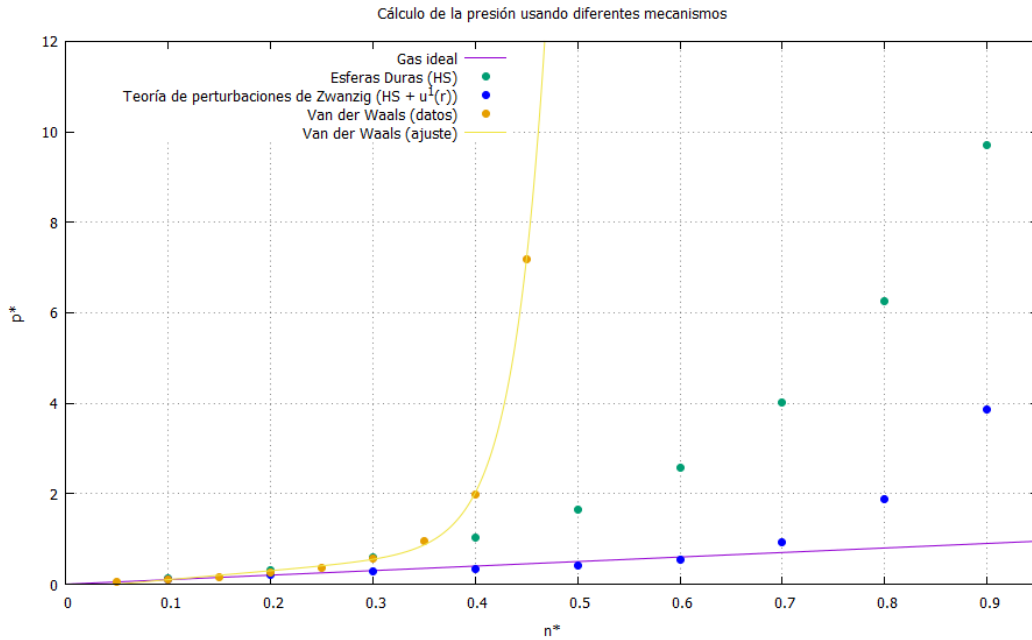


Figura 11: Cálculo de la presión usando la teoría de perturbaciones de Zwanzig.

El ajuste que se hizo a los datos de la presión de Van der Waals es

$$p^*(n^*) = an^* + be^{cn^*+d} + e, \quad (10.73)$$

con $a = 1.96545$, $b = 0.00000334868$, $c = 31.3443$, $d = 0.35725$ y $e = -0.0973042$.

11. Solución al punto IX

Para proceder con la solución a este problema, fue necesario modificar muy levemente el código, particularmente algunas líneas de código en la energía en la subrutina Energy. Se hizo la simulación para los casos estudiados a lo largo de este informe. Se agregó el resultado del cálculo de la presión para un sistema de esferas atractivas con pozo cuadrado (SW), ecuación (11.75), a la figura 11 y se obtuvo la figura 12. La ecuación de estado para el sistema de pozo cuadrado (SW) es

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho \sigma^3 \{g(\sigma) - \lambda^3 [g(\lambda\sigma^-) - g(\lambda\sigma^+)]\}. \quad (11.74)$$

Reduciendo de la manera usual

$$p^* = n^* + \frac{2}{3} \pi n^{*2} \{g(\sigma) - \lambda^3 [g(\lambda\sigma^-) - g(\lambda\sigma^+)]\}. \quad (11.75)$$

Esta es la ecuación de estado de SW que empleamos en el código para el cálculo de la presión.

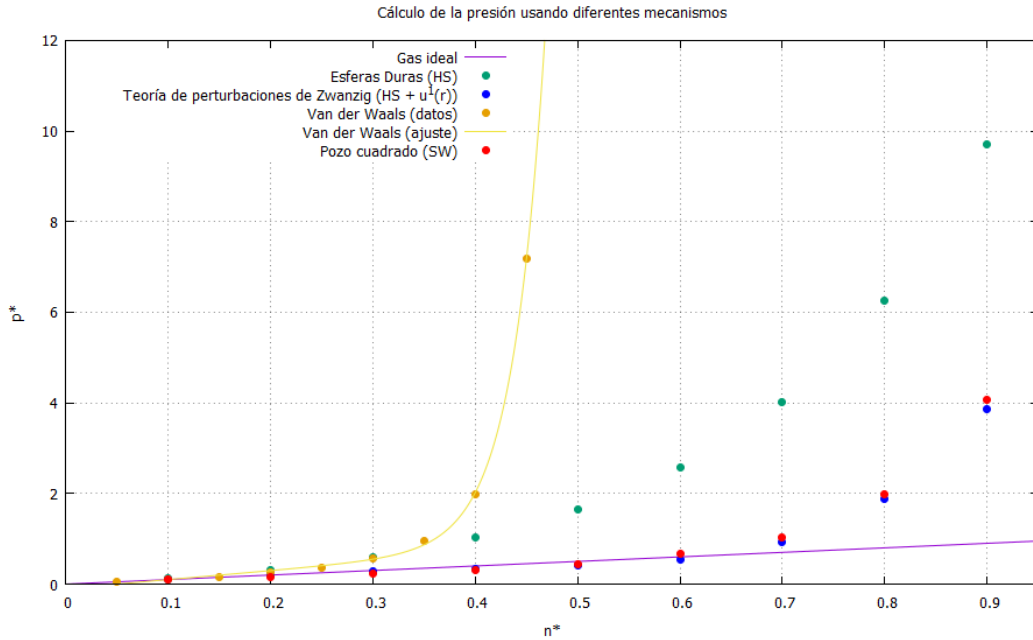


Figura 12: Cálculo de la presión usando la teoría de perturbaciones de Zwanzig. La presión de Van der Waals diverge, esto es por su rango de aplicación: para sistemas de concentración baja. La presión de SW (y Zwanzig), para concentraciones bajas, está por debajo de la de gas ideal.

¡Qué bonito resultado después del trabajo!

12. Evidencias de termalización

Se muestran ejemplares para evidencias de termalización, esto porque son demasiadas gráficas y todas las de HS termalizan en cero, si se requiere una comprobación más rigurosa, en la carpeta correspondiente está la gráfica de la energía por partícula vs configuración.

12.1. HS

Evidencia ejemplo para HS y $n^* = 0.1$

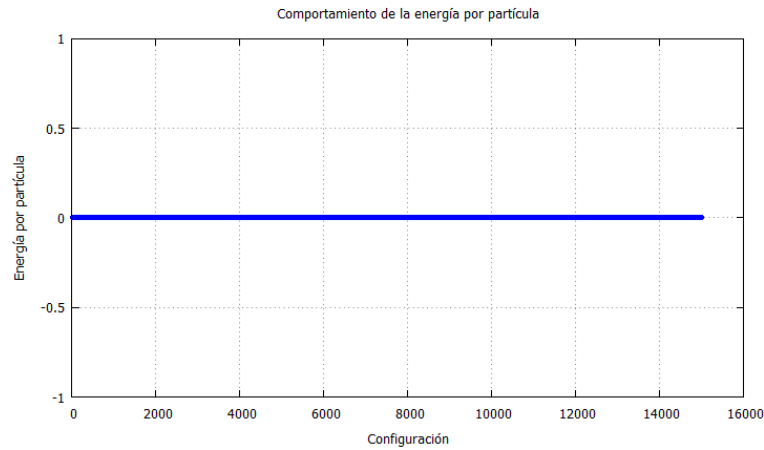


Figura 13: Se guarda a partir de la configuración 5000

12.2. SW

Evidencia ejemplo para SW y $n^* = 0.1$

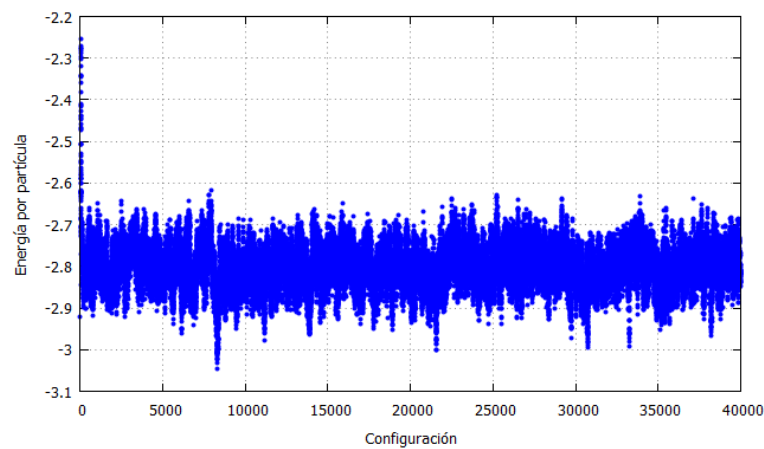


Figura 14: Se guarda a partir de la configuración 20000

13. Comentarios y observaciones finales

Mencionar primeramente que este fue mi proyecto favorito del curso, porque a mi parecer en este fue donde más aprendí cosas. Preparar escenarios comparativos fue una actividad muy suave, así como también estudiar teoría de perturbaciones. Me parece que es un proyecto muy completo y sugiero seguir implementándolo en otros cursos.

En cuanto al caso subcrítico: esperé mucho tiempo los resultados de mi compañero, le enviaba mensajes solicitándole con respeto sus resultados y no contestaba. Esperé aproximadamente un mes. Por este motivo no incluí los resultados de este caso en el informe. Decidí que lo haré por mi cuenta y en cuanto tenga oportunidad lo agregaré a este informe y hacer las comparaciones correspondientes.

En conclusión: fue una manera de terminar los aspectos esenciales de Monte Carlo de esta manera.

14. Referencias

[1] Sitio de Laura: <http://paginas.fisica.uson.mx/laura.yeomans/dex2191/>

[2] Todas las referencias guiadas del documento: <http://paginas.fisica.uson.mx/laura.yeomans/dex2191/Proyecto-MC-191.pdf>