

# Exploración de la ecuación de Van der Waals

MARÍA INÉS VALENZUELA CARRILLO  
ANA GABRIELA CARRETAS TALAMANTE

*Departamento de Física, Universidad de Sonora*

## 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 plateado para describir a los líquidos y la coexistencia líquido-vapor ha sido la ecuación de estado de Van der Waals

$$\left(p + \frac{N^2}{V^2}a\right)(V - Nb) = NK_B T \quad (1)$$

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

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

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

donde  $\sigma$  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

$$u(r) = u^{(HS)}(r) + u^{(1)}(r) \quad (4)$$

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 coeficientes  $a$  y  $b$  de las ecs. (2) y (3), se incluyen aproximaciones teóricas que pueden prescindirse si tenemos la posibilidad, por ejemplo, de implementar simulaciones moleculares. Concretamente, para la obtención de la ec. (2), se asume que

$$g_{HS}(r) \approx \begin{cases} 0 & 0 \leq r < \sigma \\ 1 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (5)$$

y consistentemente, que la función de distribución radial de contacto  $g_{HS}(\sigma^+) \approx 1$ , para la ec. (3), es decir se considera que la integral de configuración del sistema de referencia de esferas duras se puede escribir como

$$Z_N^{(0)} \approx (V - Nb)^N \quad (6)$$

Sin embargo, la teoría de perturbaciones de Zwanzig a primer orden en  $\beta$ , lleva a las siguientes relaciones generales importantes

$$Z_N = Z_N^{(0)} e^{\beta a N n} \quad (7)$$

donde  $n$  es la concentración correspondiente y

$$Z_N^{(0)} = Z_N^{(HS)} \quad (8)$$

$$a(n) = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} u^{(1)}(r)g_{HS}(r)r^2 dr \quad (9)$$

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

$$p = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_T \quad (10)$$

se puede mostrar, haciendo uso de la ec. (7) y recordando que la  $g_{HS}(r)$  depende de la concentración, que la ecuación de estado es de la forma

$$p = p_{HS} - n^2 \left[ a(n) + n \left( \frac{\partial a(n)}{\partial n} \right)_T \right] \quad (11)$$

donde la ecuación de estado de esferas duras está dada como

$$p_{HS} = nk_B T \left[ 1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 n g_{HS}(\sigma^+) \right] \quad (12)$$

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 la  $g(r)$  de contacto  $g_{HS}(\sigma^+)$ , entonces será posible obtener la ecuación de estado del sistema a partir de la ec. (11) y establecer con ello un escenario comparativo teoría-simulación con la ec. (1), que es la de van der Waals. Ello nos permitirá apreciar y valorar de primeros principios, las hipótesis inherentes a esta importante ecuación de estado y a la ecuación de estado de discos duros de la ec. (12).

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Potencial perturbativo

Para hacer uso de la la teoría de perturbaciones de Zwanzig consideraremos como potencial perturbativo la parte atractiva del modelo de pozo cuadrado (SW)

$$u^{(1)}(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (13)$$

#### 3.2. Reducción de variables

Es posible definir la posición, energía, presión y temperatura reducidas de la siguiente manera, tomando como longitud característica el diámetro  $\sigma$  de las partículas y como energía característica la energía térmica  $\beta$

$$r^* \equiv \frac{r}{\sigma} \quad (14)$$

$$u^*(r) \equiv \frac{u(r)}{k_B T} = \beta u(r) \quad (15)$$

$$p^* \equiv \frac{p\sigma^3}{k_B T} = \beta\sigma^3 p \quad (16)$$

$$T^* \equiv \frac{k_B T}{\varepsilon} = \frac{1}{\beta\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad (17)$$

Con ellas, se redujeron las ecuaciones (11) y (12) como sigue. Primeramente, para reducir la ecuación (12), multiplicamos por  $\beta\sigma^3$  y usando la definición de  $p^*$

$$p_{HS}^* = \beta\sigma^3 n k_B T \left[ 1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 n g_{HS}(\sigma^+) \right]$$

$$p_{HS}^* = n^* \left[ 1 + n^* \frac{2}{3} \pi g_{HS}(\sigma^+) \right]$$

Definiendo

$$b^* \equiv \frac{2}{3} \pi g_{HS}(\sigma^+) \quad (18)$$

La ecuación (12) queda

$$p_{HS}^* = n^* [1 + n^* b^*] \quad (19)$$

Para (11), usando (19), multiplicando por  $\beta\sigma^3$  y usando la definición de  $p^*$

$$p^* = p_{HS}^* - \beta\sigma^3 n^2 \left[ a(n) + n \left( \frac{\partial a(n)}{\partial n} \right)_T \right]$$

Multiplicando y dividiendo el segundo término por  $\sigma^3$

$$\begin{aligned} p^* &= p_{HS}^* - \frac{\beta\sigma^6 n^2}{\sigma^3} \left[ a(n) + n \left( \frac{\partial a(n)}{\partial n} \right)_T \right] \\ p^* &= p_{HS}^* - n^{*2} \left[ \frac{\beta a(n)}{\sigma^3} + n \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\beta a(n)}{\sigma^3} \right)_T \right] \end{aligned}$$

Definiendo

$$a^* \equiv \frac{\beta a(n)}{\sigma^3} \quad (20)$$

Usando (20) y multiplicando y dividiendo el tercer término por  $\sigma^3$

$$p^* = p_{HS}^* - n^{*2} \left[ a^*(n^*) + n\sigma^3 \left( \frac{\partial a^*(n^*)}{\partial n\sigma^3} \right)_{T^*} \right]$$

La ecuación (11) reducida queda como

$$p^* = p_{HS}^* - n^{*2} \left[ a^*(n^*) + n^* \left( \frac{\partial a^*(n^*)}{\partial n^*} \right)_{T^*} \right] \quad (21)$$

#### 3.3. Parámetros críticos

El punto crítico es aquel para el cual las densidades del líquido y del vapor de un fluido son iguales. En un diagrama PV, para un gas real, la isoterma de la temperatura crítica  $T_c$  marca un cambio de concavidad en el punto en que coinciden la presión crítica  $P_c$  y el volumen crítico  $V_c$ . Lo anterior establece las siguientes condiciones para el punto crítico

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (22)$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (23)$$

Con las ecuaciones (22), (23) y la ecuación de estado de Van der Waals (1) se pueden encontrar los valores críticos  $P_c, V_c$  y  $T_c$ . Calculando (22) y (23) para la ecuación (1), se tiene

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = -\frac{Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V_c^3} = 0 \quad (24)$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = \frac{2Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^3} - \frac{6N^2 a}{V_c^4} = 0 \quad (25)$$

De las ecuaciones (1), (24) y (25) obtenemos

$$V_c = 3Nb \quad (26)$$

$$T_c = \frac{8a}{27k_B b} \quad (27)$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (28)$$

Podemos encontrar estos valores críticos de forma general para un potencial de Pozo Cuadrado, para ello es necesario conocer los parámetros  $a$  y  $b$  utilizando las ecuaciones (2), (3) y (13). Para  $a$  tenemos

$$\begin{aligned} a &= -2\pi \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} -\varepsilon r^2 dr \\ a &= \frac{2\pi}{3} \varepsilon \sigma^3 (\lambda^3 - 1) \end{aligned} \quad (29)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2) y (29) en los valores críticos obtenemos

$$V_c = 2\pi N \sigma^3 \quad (30)$$

$$T_c = \frac{8\varepsilon(\lambda^3 - 1)}{27k_B} \quad (31)$$

$$P_c = \frac{\varepsilon(\lambda^3 - 1)}{18\pi\sigma^3} \quad (32)$$

Estas variables críticas podemos reducirlas como

$$V_c^* = 2\pi N \quad (33)$$

$$T_c^* = \frac{8(\lambda^3 - 1)}{27} \quad (34)$$

$$P_c^* = \frac{\varepsilon^*(\lambda^3 - 1)}{18\pi} \quad (35)$$

Si tomamos  $\lambda = 1.25$ ,  $\varepsilon^* = 1.0$  y  $N = 400$  se tiene  $V_c^* = 2513.27$ ,  $T_c^* = 0.28$  y  $P_c^* = 0.016$ .

### 3.4. Funciones de distribución radial de HS

El potencial de interacción del sistema de referencia corresponde al potencial de esfera dura dado por

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (36)$$

Se realizó un código de Monte Carlo utilizando este potencial y se varió la concentración reducida de 0.1 a 0.95. La idea inicial era barrer el rango casi desde 0.0 hasta 1.0, esto no se pudo lograr por la cantidad de tiempo y estadística requeridas para poder calcular propiedades termodinámicas y estructurales que efectivamente estuvieran termalizadas, o bien, dieran una imagen correcta del sistema.

Dicho lo anterior, para las concentraciones reducidas de 0.1 y 0.2 se realizaron simulaciones con hasta 10,000 elementos del ensemble para poder calcular buenas propiedades termodinámicas y estructurales. En cambio, para las concentraciones reducidas más altas de 0.9 y 0.95, se aumentó el número de pasos de la simulación, para lograr que el sistema olvidara la configuración regular con que iniciaba. Las funciones de distribución radial obtenidas son las siguientes

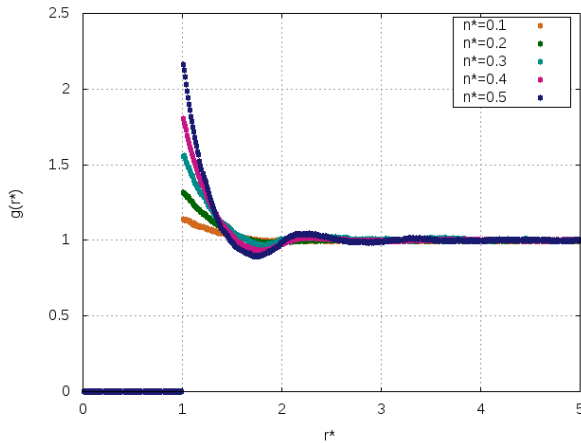


FIGURA 1: Función de distribución radial para  $n^*$  de 0.1 a 0.5

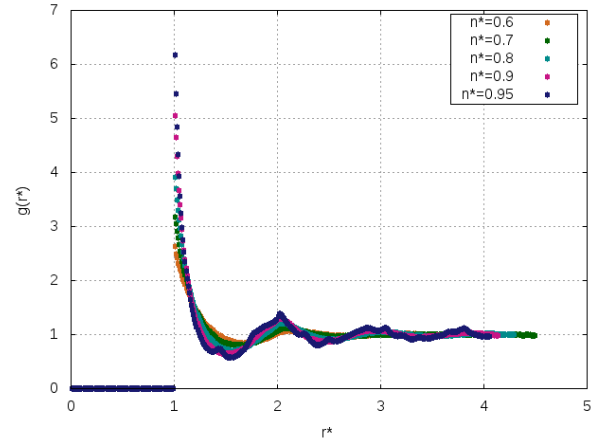


FIGURA 2: Función de distribución radial para  $n^*$  de 0.6 a 0.95

Es interesante notar los indicios de cristalización en las concentraciones más altas, mientras que en las concentraciones bajas se alcanza más rápidamente el valor asintótico de bulto.

### 3.5. Ecuación de presión de HS

En el código de Monte Carlo se incluyó el cálculo de la presión para esfera dura dado por la ecuación (12) la cual se muestra en la siguiente gráfica comparada con la presión para esfera dura de Carnahan-Starling

$$p_{HS}^* = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} n^* \quad (37)$$

y la presión de Gas Ideal

$$p_{GI}^* = n^* \quad (38)$$

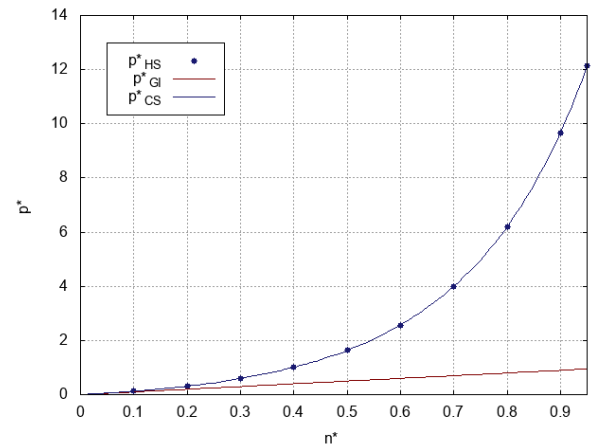


FIGURA 3: Presión de Esfera Dura, Carnahan-Starling y Gas Ideal en función de  $n^*$

Se puede ver que la presión de Carnahan-Starling hasta pareciera una interpolación de la presión calculada para HS, además de que a bajas concentraciones ambas coinciden con la presión de Gas Ideal, como era de esperarse.

### 3.6. $a^*(n^*)$ y $b^*(n^*)$

Se modificó la subrutina para calcular la función de distribución radial, de tal forma que se pudieran calcular los parámetros  $a^*(n^*)$  y  $b^*(n^*)$  a partir de las ecuaciones (20) y (18) utilizando los parámetros  $T^* = 1.0$  y  $0.74$  con  $\lambda = 1.25$ .

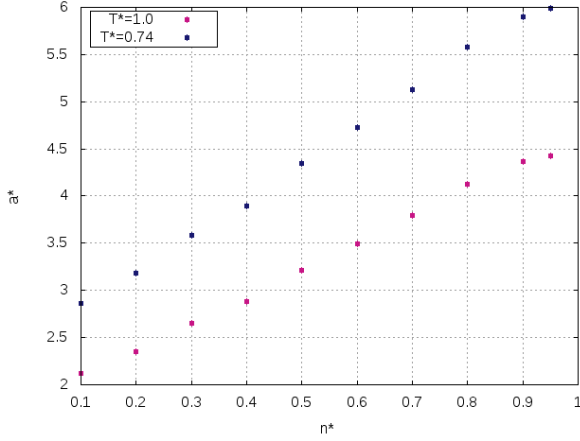


FIGURA 4: Coeficientes  $a^*$  de van der Waals obtenidos con MC para un sistema de HS

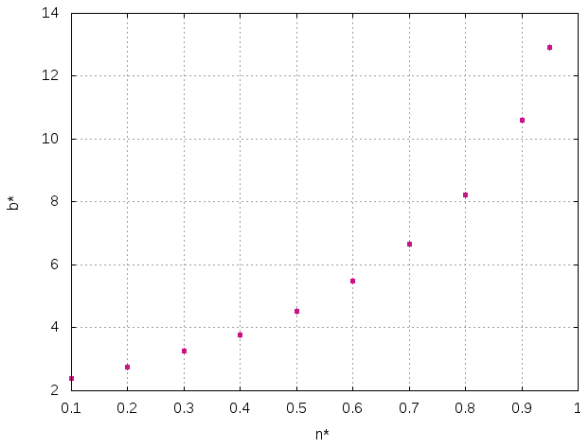


FIGURA 5: Coeficiente  $b^*$  de van der Waals obtenido con MC para un sistema de HS

### 3.7. Ajuste de $a^*(n^*)$

Con ayuda del programa Origin, se realizaron ajustes no lineales para obtener una forma funcional del parámetro  $a^*$ ; un ajuste para cada  $T^*$ . Se obtuvieron los siguientes resultados

$$a_{1.0}^* = -1.761n^{*3} + 2.808n^{*2} + 1.568n^* + 1.942 \quad (39)$$

$$a_{0.74}^* = -2.380n^{*3} + 3.795n^{*2} + 2.119n^* + 2.624 \quad (40)$$

Con fines ilustrativos, más adelante se utilizará también la forma funcional del coeficiente  $b^*$ , el cual resultó ser

$$b^* = 52.889n^{*4} - 86.823n^{*3} + 55.154n^{*2} - 8.973n^* + 2.862 \quad (41)$$

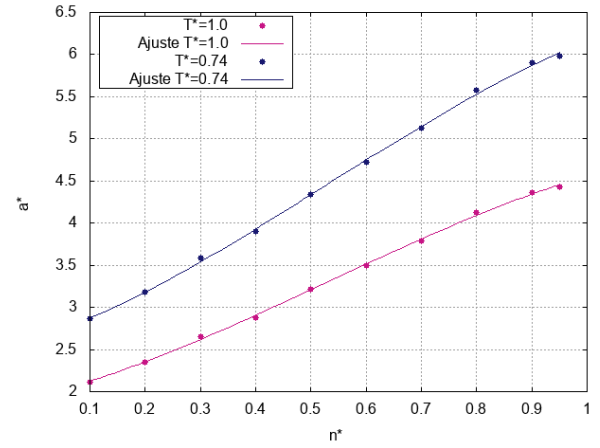


FIGURA 6: Coeficientes  $a^*$  de van der Waals con sus respectivos ajustes no lineales

### 3.8. Ecuación de presión con la teoría de perturbaciones de Zwanzig

Utilizando los resultados de las secciones (3.6) y (3.7), los cuales recopilan los valores de los coeficientes  $a^*$  y  $b^*$ , y el ajuste para ambos parámetros. Al tener ahora las formas funcionales de estos parámetros, podemos proseguir calculando las respectivas derivadas de  $a^*$ . Con los resultados de la sección (3.5), las ecuaciones (39), (40) y (41), obtenemos la presión como lo indica la ec. (11). En la gráfica se muestra también con carácter ilustrativo, la presión de Gas Ideal y de van der Waals a segundo orden.

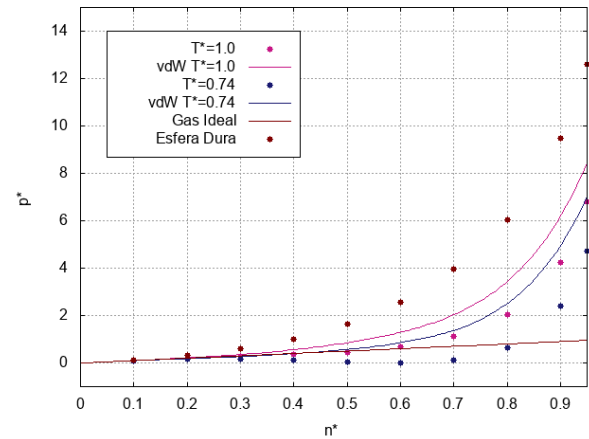


FIGURA 7: Presión de Esfera Dura, Gas Ideal, van der Waals (teórica) y van der Waals con la teoría de perturbaciones de Zwanzig en función de  $n^*$

Podemos ver como la aproximación de van der Waals a segundo orden coincide un poco más a concentraciones bajas con las presiones calculadas con el método de Zwanzig. Donde si se espera que encaje Zwanzig es con los resultados obtenidos en las siguientes secciones.

### 3.9. Energía potencial promedio

Es posible obtener la expresión para la energía potencial promedio partiendo de

$$\bar{U} = \frac{\int \cdots \int U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N}{I} \quad (42)$$

En este caso buscamos

$$\langle U^{(1)} \rangle_0 = \frac{\int \cdots \int U^{(1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\beta U^{(0)}} d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N}{I^{(0)}} \quad (43)$$

Considerando el potencial de interacción por pares la ecuación (43) toma la forma

$$\langle U^{(1)} \rangle_0 = \frac{N(N-1)}{2I^{(0)}} \int \cdots \int u^{(1)}(r) e^{-\beta U^{(0)}} d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (44)$$

Reescribimos (44) como

$$\langle U^{(1)} \rangle_0 = \frac{N(N-1)}{2I^{(0)}} \int \int u^{(1)}(r) \left[ \int \cdots \int e^{-\beta U^{(0)}} d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (45)$$

Sabemos que la función de distribución radial para dos partículas es

$$\rho_{(0)}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2I^{(0)}} \int \cdots \int e^{-\beta U^{(0)}} d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (46)$$

La cual podemos escribir en función de  $g_{(0)}^{(2)}$  de la forma

$$\rho_{(0)}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 g_{(0)}^{(2)}(r) \quad (47)$$

Sustituyendo (47) en (46) y (46) en (45) obtenemos

$$\langle U^{(1)} \rangle_0 = \frac{n^2 V}{2} \int u(r) g_{(0)}(r) d\mathbf{r} \quad (48)$$

Como el sistema de referencia es esfera dura utilizamos  $g_{HS}(r)$ , así

$$\langle U^{(1)} \rangle_0 = n^2 V 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} u(r) g_{HS}(r) r^2 dr \quad (49)$$

Sustituyendo (9) en (49)

$$\langle U^{(1)} \rangle_0 = -n^2 V a(n) \quad (50)$$

Dividiendo entre N ambos lados

$$\frac{\langle U^{(1)} \rangle_0}{N} = -n a(n) \quad (51)$$

Y reduciendo tenemos

$$\bar{u} = -n^* a^*(n^*) \quad (52)$$

La siguiente gráfica muestra este resultado para las temperaturas reducidas  $T^* = 1.0$  y  $T^* = 0.74$  y se incluye el resultado que se obtiene para la energía interna promedio con van der Waals, dada por

$$U_{VW} = U_{GI} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 V \quad (53)$$

Tomando solo la parte correspondiente a la energía potencial, reduciendo y dividiendo entre N para tener la energía por partícula tenemos

$$u_{VW}^* = -n^* a^* \quad (54)$$

donde  $a^*$  se obtiene reduciendo la ecuación (29)

$$a^* = \frac{2\pi}{3} \frac{1}{T^*} (\lambda^{*3} - 1) \quad (55)$$

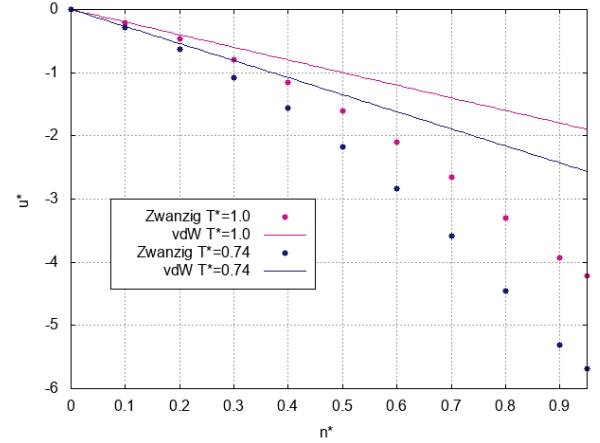


FIGURA 8: Energía potencial promedio obtenida con el método de Zwanzig y con van der Waals (teórica)

## 4. VALORACIÓN DE MODELOS TEÓRICOS

Como última parte de la exploración, se adaptó el código de MonteCarlo para el potencial de pozo cuadrado, con los parámetros  $\lambda = 1.25$  y las temperaturas  $T = 1.0$  y  $0.74$ .

Para validar la teoría, esperamos que los resultados obtenidos con pozo cuadrado se asemejen a los obtenidos con la simulación de esfera dura utilizando las consideraciones de la teoría de Zwanzig.

A continuación se presentan los resultados obtenidos. En la figura (7), ahora se incluye la presión obtenida con las simulaciones de pozo cuadrado, con sus respectivas temperaturas reducidas. Seguida de esta, se encuentra la figura (8) incluyendo las energías potenciales promedio por partícula de las simulaciones de pozo cuadrado.

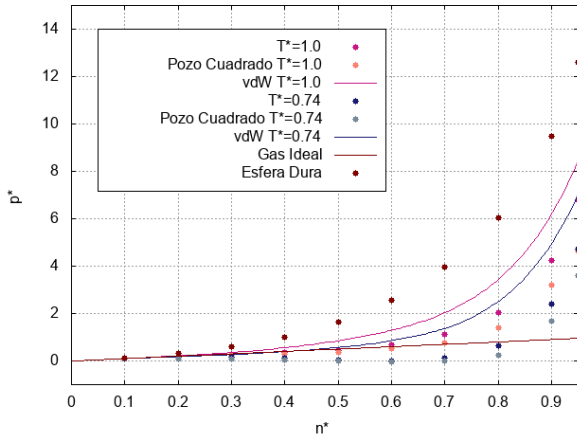


FIGURA 9: Presión de Esfera Dura, Gas Ideal, van der Waals (teórica), van der Waals con la teoría de perturbaciones de Zwanzig y Pozo Cuadrado en función de  $n^*$

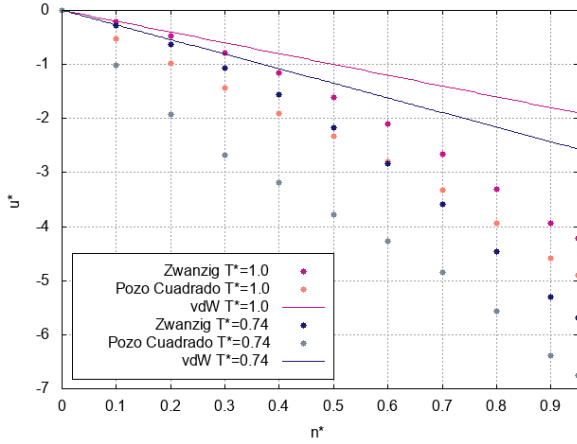


FIGURA 10: Energía potencial promedio obtenida con el método de Zwanzig, con Pozo Cuadrado y con van der Waals (teórica)

Podemos ver que para la temperatura  $T = 1.0$ , en la presión y energía promedio por partícula casi coinciden los resultados de Zwanzig con los de pozo cuadrado. Para la otra temperatura reducida, la energía por partícula no se parece tanto entre pozo cuadrado y Zwanzig.

## 5. COLOFÓN

Al comienzo, tuvimos bastante retraso por no estar seguras de la cantidad de elementos del ensemble que deberíamos considerar para tener buena estadística. Esto se traducía en demasiado tiempo de cómputo, y nos atrasó en general con la primera parte. Fue hasta mucho tiempo después que consideramos tener menor número de configuraciones totales y una frecuencia para guardar configuraciones más alta, para así conservar un buen ensemble. De esta manera los cálculos para diferentes concentraciones salieron más rápido, a excepción de las concentraciones altas (0.9, 0.95), pues el sistema tardaba algunas configuraciones en olvidar

la configuración regular con que se inicializaba la simulación.

El otro problema significativo fue al realizar el cálculo de la presión con el método de Zwanzig. Se utilizó el programa Origin para realizar ese cálculo, pero por un error de signo la presión calculada difería bastante con los resultados para pozo cuadrado. Tras arreglar ese detalle, las presiones casi coinciden.

Nos quedó la duda de saber si la reducción de la temperatura presentada en el artículo [3], es consistente con las reducciones que manejamos nosotros. Esto es porque al calcular la temperatura crítica del sistema presentada en la ecuación (34), obtuvimos un valor bastante diferente que al presentado en la literatura:

TABLA 1: Valor de  $T_C$  para  $\lambda = 1.25$

Caccamo	Carretas/Valenzuela
$\approx 0.765$	0.28

Si reducimos de manera distinta, tal vez los valores de temperatura reducida utilizados para nuestras simulaciones siempre fueron para curvas isoterma supercríticas en el diagrama de fases del pozo cuadrado. De cualquier forma, los resultados fueron satisfactorios en el sentido en que coincide el modelo-experimento.

Tras hacer esta exploración para el método de Zwanzig, nos queda clara la utilidad de hacer comparaciones teoría-simulación-experimento. Es interesante cómo utilizamos la simulación en dos flancos distintos; primero para probar el modelo de Zwanzig teórico, donde se utilizó la simulación de un sistema de esferas duras con las respectivas modificaciones, para así obtener resultados “teóricos” de la presión y energía por partícula. Después, se utilizó para comparar la teoría con el “experimento”, esto fue el hacer las simulaciones para un sistema con un potencial de interacción de pozo cuadrado. Los puntos de las figuras (9) y (10) muestran la comparación simulación-experimento, mientras que las líneas son la teoría como tal. No sabemos con exactitud con cuánto difieren los resultados entre simulaciones, pero a primera vista nos parece que el método de Zwanzig es bastante válido para este sistema.

## REFERENCIAS

- [1] YEOMANS, LAURA, *Proyecto sobre Simulación de MonteCarlo*. Recuperado de <http://paginas.fisica.uson.mx/laura.yeomans/dex2181/Proyecto-Final-MC.pdf>
- [2] YEOMANS, LAURA, *Ec. de la presión para sistema SW*. Recuperado de <http://paginas.fisica.uson.mx/laura.yeomans/dex2181/presion-sw.pdf>
- [3] C. CACCAMO, *Integral equation theory description of phase equilibria in classical fluids*, Physics Reports 274, p. 59 (1996).