

Desarrollo Experimental II (2019-2)

Proyecto sobre Simulación de Montecarlo

“Exploración de la Ecuación de Van der Waals”

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[1]:

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

misma que puede derivarse como una aplicación de la teoría de perturbaciones de Zwanzig[2] que permite obtener las expresiones para los coeficientes a y b que coinciden con las propuestas por van der Waals[3]:

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

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

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

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

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.

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:

$$g_{HS}(r) \approx \begin{cases} 0 & r \leq \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (4)$$

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[3]:

$$Z_N^{(0)} \approx (V - Nb)^N . \quad (5)$$

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

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

donde ρ es la concentración correspondiente[4] y

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

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

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

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

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:

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

donde la ecuación de estado de esferas duras está dada como[5]:

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

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 *gdr de contacto* $g_{HS}(\sigma^+)$, entonces será posible obtener la ecuación de estado del sistema a partir de las ecs. (11) y (9) y establecer con ello un escenario comparativo teoría-simulación con la ecuación de van del Waals (1). 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 esferas duras de la ec. (12).

Metodología

I. Potencial perturbativo. Como puede Usted observar, la teoría de perturbaciones de Zwanzig 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 potenciales perturbativos los siguientes, en el entendido de que a cada uno de Ustedes se le asignará el que corresponda de forma aleatoria:

A. La parte atractiva del modelo de pozo cuadrado (SW):

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

B. La parte atractiva del potencial de Sutherland (S):

$$u^{(1)}(r) = -\frac{\varepsilon}{(r/\sigma)^\gamma}, \quad r > \sigma \quad (13.b)$$

C. La parte atractiva del potencial de Lennard-Jones (LJ):

$$u^{(1)}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r > \sigma \quad (13.c)$$

D. La parte atractiva del potencial de Yukawa (AY):

$$u^{(1)}(r) = -\varepsilon \frac{e^{-\lambda[(r/\sigma)-1]}}{(r/\sigma)}, \quad r > \sigma \quad (13.d)$$

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 .

Como sabemos, es posible definir la posición, energía, presión y temperatura reducidas de la siguiente manera:

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

$$T^* \equiv \frac{k_B T}{\varepsilon} = \frac{1}{\beta \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon^*}$$

de forma tal que debe ser posible mostrar que las ecs. (11) y (12) se pueden reducir a:

$$p_{HS}^* = n^* [1 + n^* b^*] \quad (14)$$

$$p^* = p_{HS}^* - \left[a^* + n^* \left(\frac{\partial a^*}{\partial n^*} \right)_{T^*} \right] n^{*2} \quad (15)$$

donde se ha definido

$$a^* \equiv \frac{\beta}{\sigma^3} a(n^*) \quad (16)$$

$$b^* \equiv \frac{2\pi}{3} g_{HS}(1^+). \quad (17)$$

Así mismo, exprese de forma reducida el modelo de potencial de interacción que le haya tocado [ec. (13.a-d)], es decir, en términos de T^* y r^* .

III. Parámetros críticos. Seguramente en su curso de Termodinámica clásica se exploró con mayor profundidad la ecuación de estado de van der Waals, en este proyecto nos interesa en particular el aspecto general del diagrama de fases (ver figura 1) y particularmente la relación entre los parámetros críticos y las constantes a y b de la ecuación de estado.

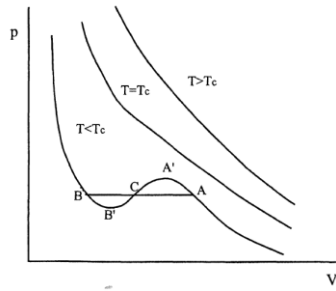


Figura 1. Diagrama de fases cualitativo de van der Waals.

Se sugiere revisar la sección 1.4 del libro *Modern Thermodynamics de D. Kandepudi y I. Prigogine*[6], donde se obtienen los parámetros críticos. Esta revisión le permitirá tener una perspectiva más amplia de la relación entre las variables y parámetros relevantes.

- Desarrolle lo necesario para verificar la relación de los parámetros a y b de van der Waals con las variables termodinámicas críticas.
- Obtenga las expresiones de las variables termodinámicas críticas de van der Waals, para el caso de su modelo de potencial de estudio [ecs. (13.a)-(13.d)].

IV. Funciones de distribución radial de HS. Adapte su código de Monte Carlo de HD a HS (esferas duras, 3 dimensiones) y proceda a obtener las funciones de distribución

radial $g_{HS}(r)$ para un intervalo de concentraciones reducidas n^* de 0.1 a 1.0. De entrada podría ser de 0.1 en 0.1. Posteriormente su experiencia en el sistema de estudio y la revisión del punto III le indicará si requiere incluir otros valores de n^* u omitir algunos de ellos. Será importante contar con valores bien definidos para $g_{HS}(1+)$ y procurar que la $g_{HS}(r^*)$ se aproxime de la mejor forma a su valor asintótico de bulto, es decir, que $g_{HS}(r^*) \rightarrow 1$ para valores suficientemente grandes de r^* .

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 duras[7]:

$$\frac{p_{HS}^*}{n^*} = \frac{1+\phi+\phi^2-\phi^3}{(1-\phi)^3} \quad (18)$$

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 ecs. (16) y (17) para los valores de los parámetros del potencial que se indica a continuación para cada uno de los modelos de potencial. Seleccione los que le correspondan según su modelo de potencial [ecs. (13.a)-(13.d)].

A. Modelo de pozo cuadrado (SW): para $T^* = 1.0$ y 0.74 con $\lambda = 1.25$ (isotermas supercrítica y subcrítica de SW según Caccamo [8], ver figura 2a).

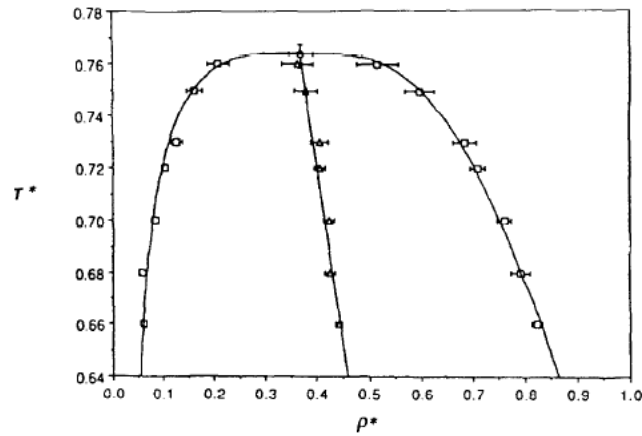


Figura 2a. Diagrama de fases para un sistema de partículas con potencial de interacción de pozo cuadrado 3D, para $\lambda = 1.25$.

B. Modelo de Sutherland (S): para $T^* = 1.0$ y 0.55 con $\gamma = 6$ (isotermas supercrítica y subcrítica según Camp & Patey [9], ver figura 2b).

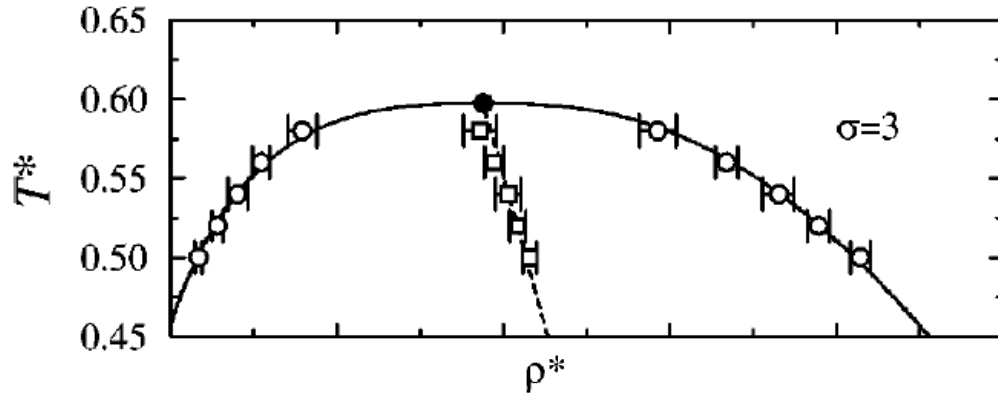


Figura 2b. Diagrama de fases para un sistema de partículas con potencial de interacción de Sutherland 3D, para $\gamma = 6$.

C. Modelo de Lennard-Jones (LJ): para $T^* = 1.50$ y 1.125 (isotermas supercrítica y subcrítica según Frenkel & Smit [9], ver figura 2c).

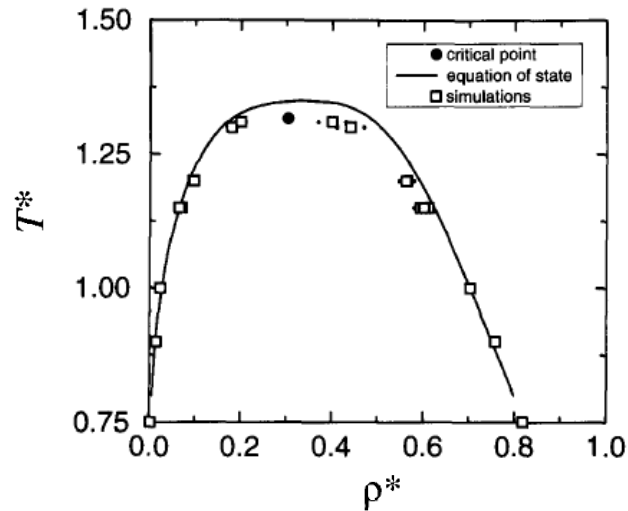


Figura 2c. Diagrama de fases para un sistema de partículas con potencial de interacción de Lennard-Jones 3D.

D. Modelo de Yukawa Atractivo (AY): para $T^* = 1.50$ y 1.0 con $\lambda = 1.8$ (isotermas supercrítica y subcrítica según Lomba & Almarza [9], ver figura 2c).

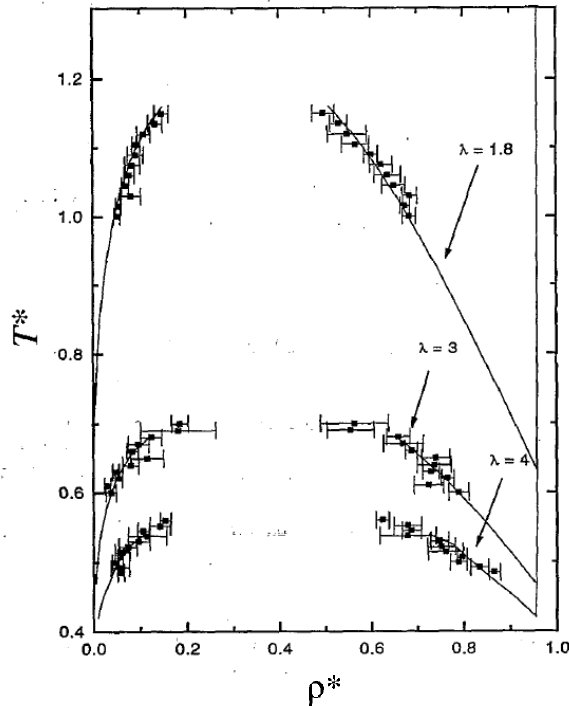


Figura 2d. Diagrama de fases para un sistema de partículas con potencial de interacción Yukawa Atractivo 3D, para $\lambda = 1.8, 3$ y 4 .

VII. Ajuste de $a^*(n^*)$. Proceda a buscar un ajuste no lineal aceptable para su $a^*(n^*)$. Su forma funcional le permitirá evaluar su derivada con respecto a la concentración reducida, que será necesaria para calcular la presión del sistema.

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 sus coeficientes $a^*(n^*)$ y $b^*(n^*)$ calculados en VI y VII y de la ec. (15). Muestre gráficamente los resultados para las dos isotermas propuestas y elabore una gráfica p^* vs n^* . Como escenario comparativo incluya en la gráfica la ecuación de estado de van der Waals (ec. (1)), de gas ideal y de esferas duras.

~~IX. Correcciones de largo alcance. A partir de las expresiones generales para las correcciones de largo alcance de las propiedades termodinámicas, obtenga las expresiones que corresponden a su modelo de potencial [ecs. (13.a)-(13.d)] para:~~

- ~~a) La energía media.~~
- ~~b) La presión.~~

~~IX. Validación de modelos teóricos. Implemente su código de simulación con Monte Carlo para el sistema de esferas atractivas según el modelo de potencial que le haya~~

~~tocado [ecs. (13.a)-(13.d)]. Recuerde que deberá incluir en su código las correcciones de largo alcance V_{LRC} y p_{LRC} obtenidas el punto IX.~~

~~a) Obtener la presión del sistema de esferas atractivas p_E en función de la concentración reducida n^* .~~

~~b) Incluya los resultados obtenidos para p_E en la gráfica comparativa del punto VIII.~~

Reporte

El reporte puede ser elaborado y presentado individualmente. El reporte de los resultados obtenidos en este proyecto, deberá incluir:

- Los comentarios, observaciones, problemas y soluciones implementadas en la ejecución del mismo.
- 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.
- Anexe los códigos de Monte Carlo utilizados para HS, del modelo de potencial que le ha tocado, y los archivos generados por los mismos.

Referencias Guiadas

- [1] Capítulo 1, Sección 1-3, ec. (1.3.19), Modern Thermodynamics, D. Kandepudi e I. Prigogine.
- [2] Capítulo 14, Sección 14-1, ec. (14-3), Statistical Mechanics, D. McQuarrie.
- [3] Capítulo 14, Sección 14-2, ecs. (14-14) y (14-17), Statistical Mechanics, D. McQuarrie.
- [4] Capítulo 14, Sección 14-2, ecs. (14-10) y (14-15), Statistical Mechanics, D. McQuarrie.
- [5] Capítulo 13, Sección 13-9, ec. (13-93), Statistical Mechanics, D. McQuarrie.
- [6] Capítulo 1, Sección 1-4, Modern Thermodynamics, D. Kandepudi e I. Prigogine.
- [7] Capítulo 13, Sección de Problemas, Statistical Mechanics, D. McQuarrie. La ecuación del problema 13-36.
- [8] C. Caccamo, Integral equation theory description of phase equilibria in classical fluids, *Physics Reports* **274**, p. 59 (1996).
- [9] P. Camp and G. Patey, Coexistence and criticality of fluids with long-range potentials, *J. Chem. Phys.* **114**, 339 (2001).
- [10] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. Academic Press (2002).
- [11] E. Lomba and N. Almaraz, Role of the interaction range in the shaping of phase diagrams fluids. The hard sphere Yukawa fluid as case study. *J. Chem. Phys.* **110**, 8367 (1994).