

Clausiova–Capeyronova rovnice ve 2D

1/13
pch03

Úkol:

Ověřte platnost Clausiovy–Capeyronovy rovnice pomocí simulací 2D modelu kapaliny a plynu

Model:

Potenciál typu 8-4 (≈ Lennard Jones ve 2D):

$$u(r) = \frac{4}{r^8} - \frac{4}{r^4}$$

useknutý v $r_c = 4$ a hladce napojený.

Přitažlivé zdi = potenciál u integrovaný přes spojitě rozložené částicové číselné hustoty $\rho = N/V = 2$:

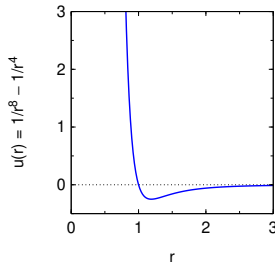
$$u_{\text{wall}}(d) = \rho \pi \left(\frac{5}{24d^6} - \frac{1}{d^2} \right)$$

Odpudivá zeď neobsahuje $-1/d^2$

Jednotky:

$k_B = R/N_A = 1$: „energie a teplota mají stejné jednotky“

Veličiny budeme udávat na 1 atom, ne na 1 mol (index at)

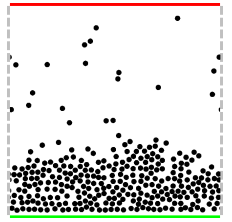


Evropský sociální fond
„Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti“
Inovace předmětu Počítačová chemie je podporována projektem CHEMnote (inovace bakalářského studijního programu Chemie – moderní vzdělávání podpořené použitím notebooků – CZ.2.17/3.1.00/32/48) v rámci Operačního programu PRAHA – ADAPTABILITA.

Postup

2/13
pch03

- V systému se dvěma fázemi oddělenými rovinným rozhraním stanovte tlak nasycených par v závislosti na teplotě pro dvě teploty. Použijte MD s libovolným termostatem.
- Stanovte střední teplotu a tlak, simulací páry v MC pak stanovte kompresibilitní faktor.
- Z Clausiovy–Capeyronovy rovnice (s opravou na neidealitu páry) stanovte výparnou entalpii včetně odhadu standardní chyby.
- Stanovte výparnou entalpii z NPT simulací kapaliny a páry v periodických okrajových podmínkách.
- Porovnejte obě hodnoty.



Simulační metody

3/13
pch03

- Simulace startuje z náhodné konfigurace pomocí MC (odstranění překryvů molekul), pak se automaticky přepne na MD.
- Vhodná metoda pro rovnováhu: leap-frog + Berendsenův termostat, lze ale použít i jiný, příp. i NVT MC.
- Vhodná metoda pro plyn a kapalinu samostatně: NPT MC, lze použít i NPT MD.
- Tlak = **průměrná síla působící na stěnu**:

$$p_{\text{stěna}} = \left\langle \frac{f_{\text{stěna}}}{L} \right\rangle, \quad L = \text{délka stěny}$$

$\langle \cdot \rangle$ = průměrování okamžitých hodnot v průběhu simulace

- Alternativně z **virialů sil** (nepotřebujeme stěny):

$$p_{yy} = \rho k_B T + \frac{1}{DV} \left\langle \sum r_{ij} f_{ij} \right\rangle$$

p_{yy} = diagonální složka tenzoru tlaku ve směru \hat{y} ,
 $\rho = N/V$ je číselná hustota*, $V = L^D$, L = délka stěny, D = dimenze, sčítá se přes všechny párové síly (částice–částice, stěna–částice).
Tato metoda je dokonce přesnější, ale teorii jsme neprobírali.

*též se značí N nebo n

Výparná entalpie z Clausiovy–Capeyronovy rovnice

4/13
pch03

Jak jistě víte, integrovaná Clausiova–Capeyronova rovnice

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = -\frac{R \ln(p_1/p_2)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

se odvodí z Capeyronovy rovnice s použitím následujících zjednodušení:

- Výparná entalpie nezávisí na teplotě.
- Zanedbáváme objem kapaliny proti objemu plynu.
- **Pro páru platí stavová rovnice ideálního plynu.**

Za podmínek simulace jsou chyby prvních dvou předpokladů malé (2%), ale poslední předpoklad je velmi nepřesný (až 30% pro $T=0.75$). Přesnější aproximace:

- **Kompresibilitní faktor plynu $Z = p/\rho k_B T$ za tlaku nasycených par nezávisí na teplotě.**

Korigovaná Clausiova–Capeyronova rovnice:

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{at}} \approx -Z k_B \frac{\ln(p_1/p_2)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

kde Z aproximujeme hodnotou v $T = (T_1 + T_2)/2$

Výparná entalpie z NPT simulací

5/13
pch03

Simulace za konstantního tlaku a teploty (NPT soubor: N = konstantní počet částic, P = konstantní tlak, T = konstantní teplota) dává přímo entalpii:

$$H = \langle E_{\text{pot}} \rangle + \langle E_{\text{kin}} \rangle + P \langle V \rangle$$

Ke stanovení výparné entalpie potřebujeme simulovat kapalinu i páru,

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{at}} = \frac{H(g) - H(l)}{N}$$

Při simulaci páry zároveň stanovíme Z pro předchozí krok

Poznámka. Ve 3D pro běžné látky jsou plyny velmi řídké a lze použít aproximace:

- $\rho(l) \gg \rho(g)$ ($\rho = N/V$ = číselná hustota)
- pára je ideální plyn $\Rightarrow p(V) \approx k_B T$
- $E_{\text{pot}}(g) = 0$ pro molekuly bez vibrací a dalších vnitřních stupňů volnosti

Dále platí ($E_{\text{kin}}(g)$) = ($E_{\text{kin}}(l)$) = $\frac{3}{2} k_B T$. Plyn pak nemusíme vůbec počítat:

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{at}} \approx - \left\langle \frac{E_{\text{pot}}(l)}{N} \right\rangle + k_B T$$

tedy stačí jedna jednodušší NVT simulace

SIMOLANT – instalace (Windows)

6/13
pch03

- <http://www.vscht.cz/fch/software/simolant> nebo Google simolant
- Stáhněte [simolant-win32.zip](#)
- Rozbalte do vhodné složky
Nespouštějte přímo ze [simolant-win32.zip](#), nenašli byste soubory...
- Spustěte [simolant.exe](#)

Tipy:

- Spočtená data se exportují do souboru [simolant.txt](#) s desetinnou tečkou. Chcete-li desetinnou čárku (pro export dat za české lokalizace), stiskněte **||** v panelu “Measure”. SIMOLANT nedetekuje jazykové nastavení.
- Pokud SIMOLANT restartujete, starý [simolant.txt](#) se přejmenuje na [simolant.bak](#). Chcete-li mít pořádek a změnit jméno exportu, použijte Menu: **File** → **Protocol name...**

Tlak nasycených par – nastavení

7/13
pch03

- Máte-li pomalý počítač, snižte počet atomů (slider “ N ”), ale ne pod 150
- Menu: **Prepare system** → **Vapor-liquid equilibrium**
- Menu: **Show** → **Quantities** nebo **Energy/enthalpy convergence profile**
- Slider “simulation speed” (vpravo dole) dejte na maximum (zobrazuje a zpracovává se pouze každá 15. konfigurace)
- Slider “measurement block” dejte na maximum (blok = průměr ze 100 bodů)

Tip: výpočet poněkud zrychlíte, pokud vypnete zobrazování pohybu: draw mode: Nothing
Nezapomeňte ale vrátit zpátky, abyste věděli, co se děje!

Tlak nasycených par – simulace pro T_1

8/13
pch03

- Nastavte teplotu (slider “ T ” – ne “ τ ”) na cca $T_1 \in (0.5, 0.6)$
 - teplota je uvedena v bloku dat vpravo nahoře
 - čím nižší teplota, tím je plyn ideálnější... ale je třeba rychlejší počítač
 - paříči a jiní majitelé novějších a rychlejších počítačů: použijte $T_1 = 0.5$
 - majitelé erárních notebooků a jiných vykopávek: použijte $T_1 = 0.6$
 - zlatá střední cesta: použijte $T_1 = 0.55$
 - **Tip:** jemný pohyb slideru pomocí kurzorových šipek **↑** a **↓**
 - **Tip:** také lze zadat příkaz do okénka cmd: **`T=0.55`** + **Enter**
- Chvilku simulujte, aby byl systém v rovnováze
- Stiskněte **record**. **Neměňte parametry simulace v průběhu měření!**
- Po chvíli stiskněte **record** znovu. Zobrazí se výsledky. Vhodný počet bloků (n = vpravo nahoře) je aspoň 50, lépe přes 100; relativní chyba veličiny **$P(\text{top wall})$** by měla být menší než cca 10%.
 - Nevyhovuje-li, stiskněte **continue**.
 - Jste-li spokojeni, uložte pomocí **save** (overwrite “simolant.txt” and clear).

[†]Ne **Minimum**, to by se nic nepočítalo!

[†]můžete zkusit i **Py**

tlak nasycených par – simulace pro T_2

9/13
pch03

- Opakujte pro teplotu $T_2 = T_1 + 0.15 \in (0.65, 0.75)$
 - Stačí cca polovina bloků, protože tlak za vyšší teploty je vyšší a statistická chyba menší (roste ale neidealita)
- Zapište pomocí **record**; protože soubor `simolant.txt` už máte, nabídně se vám `append to "simolant.txt" and clear`

Analýza dat I

10/13
pch03

Výsledky najdete v souboru `simolant.txt`.

Pokud jste vícekrát stiskli `append to...`, najdete v souboru více sad výsledků. Musíte se vyznat...

- V 1. tabulce (Measurement #1) najdete teplotu T_{kin} (měla by být jen nepatrně odlišná od teploty, kterou jste nastavili) a tlak $P(\text{top wall})$, označte je T_1 a p_1 . Alternativně můžete použít `Py` jako p_1 .
- Stejně najdete p_2 pro teplotu T_2 z 2. tabulky (Measurement #2).
- Vypočtete střední teplotu a tlak takto:

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad \bar{p} = \sqrt{p_1 p_2}$$

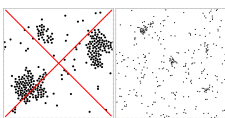
Pro tlak používáme geometrický průměr, protože závislost na teplotě je prakticky exponenciální, jak víte z integrované Clausiovy–Clapeyronovy rovnice.

Výpočet kompresibilitního faktoru v NPT souboru

11/13
pch03

pro plyn provedeme v periodických okrajových podmínkách. Za nízkého tlaku je vhodná MC simulace.

- Menu: `Boundary conditions` → `Periodic`
- V okénku cmd: nastavte teplotu na $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$: `T=čísl0` + `Enter`
- Nastavte tlak na \bar{p} : cmd: `P=čísl0` + `Enter`
- Menu: `Method` → `Monte Carlo NVT (Metropolis)`
- Slider " ρ " na velmi malou hodnotu (plyn)
- Menu: `Method` → `Monte Carlo NPT (Metropolis)`
- Menu: `Show` → `Volume convergence profile` a `reset view` (vpravo dole)
- Lze trochu zkrátit slider "measurement block"
- Nechte ustábit, zkontrolujte, zda vidíte stále plyn, a vypněte **set MC move**
- Stiskněte **record** a simulujte aspoň 10 bloků
- Uložte výsledky pomocí **record**
- V posledním bloku dat v `simolant.txt` najdete hodnotu Z
- Také najdete entalpii H (bude potřeba k výpočtu později)



V produkčním MC běhu musí být velikosti pohybů konstantní

Výpočet výparné entalpie z tlaků nasycených par

12/13
pch03

- Ze získaných hodnot vypočtete (používáme $k_B = 1$)

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{at}} = -Z \frac{\ln(p_1/p_2)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

- Nezapomeňte spočítat statistickou chybu výsledku! Ve výsledcích jsou uvedeny odhady standardních chyb[§] stanovené z bloků dat. Stačí uvažovat chyby v p_1 a p_2 , protože chyby v teplotách a Z jsou relativně malé:

$$\sigma(\Delta_{\text{vap}} H_{\text{at}}) = Z \frac{\sqrt{\delta_{\text{rel}}(p_1)^2 + \delta_{\text{rel}}(p_2)^2}}{|1/T_1 - 1/T_2|}$$

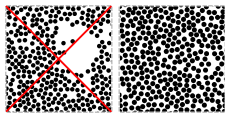
[§]Standardní chyba = směrodatná odchylka průměru způsobená náhodnými vlivy. Celková nejistota výsledku zahrnuje kritické posouzení náhodných i systematických chyb.

Výparná entalpie z NPT simulací

13/13
pch03

Opakujte postup z předchozího slajdu pro kapalinu. Periodické okrajové podmínky, teplotu a tlak již máte nastaveny. Pokračujte tedy takto:

- Stiskněte **set MC move**
- Menu: `Method` → `Monte Carlo NVT (Metropolis)`
- Slider " ρ " posuňte nahoru tak, abyste dostali kapalinu
- Menu: `Method` → `Monte Carlo NPT (Metropolis)`
- Nechte ustábit a vypněte **set MC move**
- Stiskněte **record** a simulujte aspoň 10 bloků
- Uložte výsledky pomocí **record**
- Najděte entalpii H kapaliny
- Vypočtete výparnou enthalpii: $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{at}} = \frac{H(\text{g}) - H(\text{l})}{N}$
- Srovnajte s hodnotou z Clausiovy–Clapeyronovy rovnice



V produkčním MC běhu musí být velikosti pohybů konstantní

Otázky: Která hodnota je přesnější a proč?
Která metoda je vhodnější v reálném experimentu?