

## Úkol:

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

## Model:

Potenciál typu 8-4 ( $\approx$  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 částic o číselné hustotě  $\rho = N/V = 0.75$ :

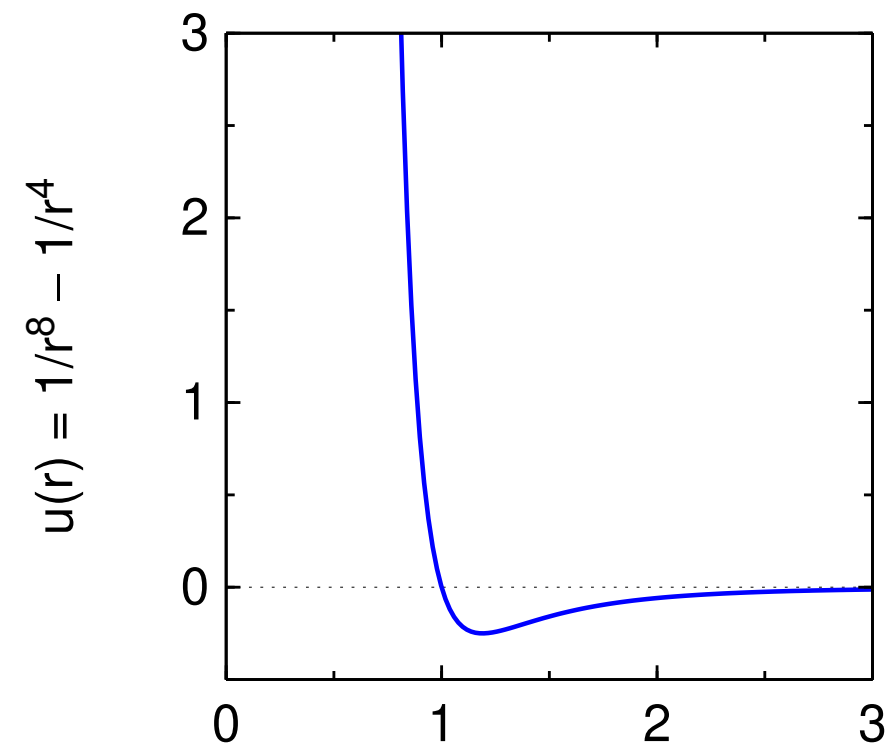
$$u_{\text{wall}}(d) = \rho\pi \left( \frac{5}{24d^6} - \frac{1}{d^2} \right)$$

Odpudivá zed' 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)

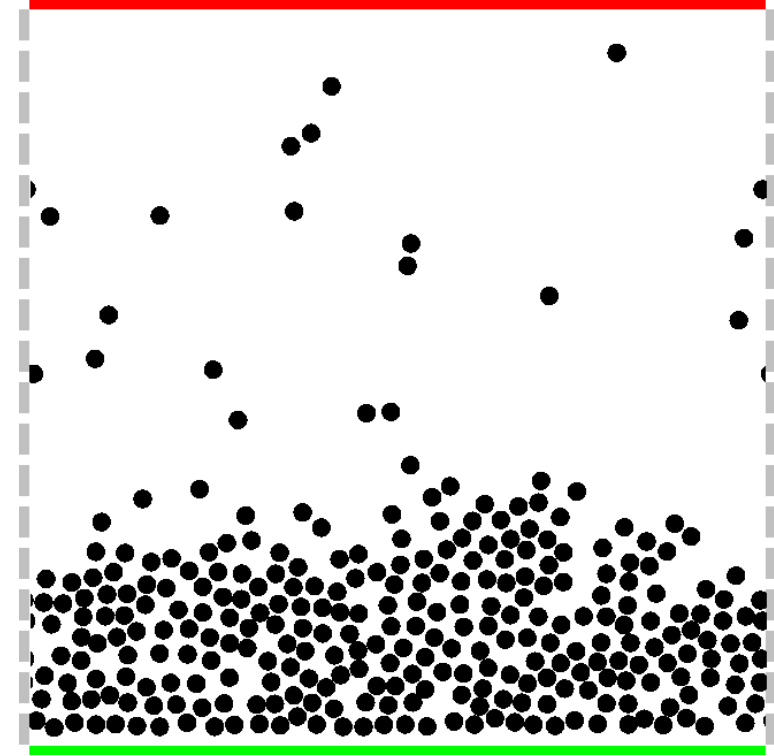


**Evropský sociální fond**

**„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.2.17/3.1.00/33248) v rámci Operačního programu PRAHA – ADAPTABILITA.

- 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–Clapeyronovy 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.



- 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 viriálu sil** (nepotřebujeme stěnu):

$$p_{yy} = \rho k_B T + \frac{1}{DV} \left\langle \sum r_y f_y \right\rangle$$

$p_{yy}$  = 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 asi o něco přesnější, ale teorii jsme neprobírali.

\*též se značí  $\mathcal{N}$  nebo  $n$

Jak jistě víte, integrovaná Clausiova–Clapeyronova rovnice

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

se odvodí z Clapeyronovy 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–Clapeyronova 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  $T = (T_1 + T_2)/2$

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,

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

Při simulaci páry zároveň stanovíme  $Z$  pro předchozí krok

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

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

Dále platí  $\langle E_{\text{kin}}(\text{g}) \rangle = \langle E_{\text{kin}}(\text{l}) \rangle = \frac{f}{2}k_{\text{B}}T$ . Plyn pak nemusíme vůbec počítat:

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

tedy stačí jedna jednodušší *NVT* simulace

- <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...**

- Spust'te rozbalený `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..**

- 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<sup>†</sup>
- 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 znatelně zrychlíte, pokud vypnete zobrazování pohybu:

draw mode: Nothing

Nezapomeňte ale vrátit zpátky, abyste věděli, co se děje!

<sup>†</sup>Ne Minimum, to by se nic nepočítalo!

- Nastavte teplotu (slider “T” – ne “ $\tau$ ”) na cca  $T_1 \in (0.5, 0.6)$ 
  - teplota je uvedena v bloku dat vpravo nahoře
  - čím nižší teplota, tím je plyn ideálnější a výsledky přesnější . . . 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  $\uparrow$  a  $\downarrow$
  - **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  $P(\text{top wall})^\ddagger$  by měla být menší než cca 10%.
  - Nevyhovuje-li, stiskněte `continue`.
  - Jste-li spokojeni, uložte pomocí `save (overwrite “simolant.txt” and clear)`.

<sup>‡</sup>můžete zkusit i `Py`



- 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, nabídne se vám `append to “simolant.txt” and clear`

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) najděte teplotu `Tkin` (měla by být jen nepatrně odlišná od teploty, kterou jste nastavili) a tlak `P(top wall)`, označte je  $T_1$  a  $p_1$ .

Alternativně můžete použít `Pyy` jako  $p_1$ .

● Stejně najděte  $p_2$  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.

**Bud'te pečliví, v případě špatného tlaku dostanete nesmysly z dalších MC simulací!**

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

● Menu: **B**oundary conditions → **P**eriodic

● V okénku cmd: nastavte teplotu na  $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ : **T=číslo** + **Enter**

● Nastavte tlak na  $\bar{p}$ : cmd: **P=číslo** + **Enter**

● Menu: **M**ethod → Monte Carlo *NVT* (**M**etropolis)

● Slider “ $\rho$ ” na nejmenší hodnotu (řidký plyn)

● Menu: **M**ethod → Monte Carlo *NPT* (Metropolis)

● Menu: **S**how → **V**olume convergence profile a **reset view** (vpravo dole)

● Lze trochu zkrátit slider “measurement block”

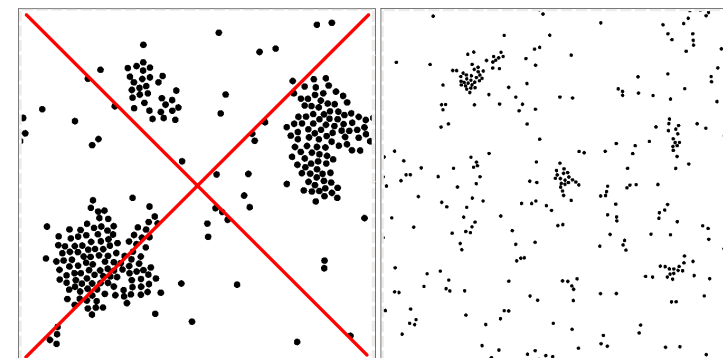
● Nechte ustálit, **zkontrolujte, zda vidíte stále plyn**, a vypněte **set MC move**

● Stiskněte **record** a simulujte aspoň 10 bloků

● Uložte výsledky pomocí **record**

● V posledním bloku dat v **simolant.txt** najděte hodnotu  $Z$

● Také najděte entalpii  $H$  – bude potřeba k výpočtu později jako  $H(g)$



V produkčním MC běhu musí být velikosti pohybů konstantní

- 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<sup>§</sup> stanovené z bloků dat.

Stačí uvažovat chyby v  $p_1$  a  $p_2$ , protože chyby v teplotách a  $Z$  jsou relativně malé:

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

kde  $\sigma_{\text{rel}}(p_i)$  jsou **relativní** chyby, v souboru **simolant.txt** jsou uvedeny v %

<sup>§</sup>Standardní chyba = směrodatná odchylka průměru způsobená náhodnými vlivy. Celková nejistota výsledku zahrnuje kritické posouzení náhodných i systematických chyb.

## Výparná entalpie z *NPT* simulací

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

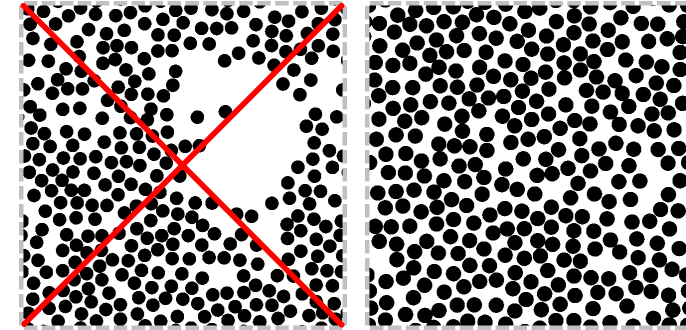
- Stiskněte `set MC move`
- Menu: `Method` → Monte Carlo NVT (`Metropolis`)
- Slider “ $\rho$ ” posuňte nahoru tak, abyste dostali kapalinu
- Menu: `Method` → Monte Carlo *NPT* (`Metropolis`)
- Nechte ustálit a vypněte `set MC move`
- Stiskněte `record` a simulujte aspoň 10 bloků
- Uložte výsledky pomocí `record`
- Najděte entalpii  $H$  kapaliny

- Vypočtete výparnou enthalpii:  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{at}} = \frac{H(\text{g}) - H(\text{l})}{N}$  ( $N$  je počet částic)

- Srovnejte s hodnotou z Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

**Otázky:** Která hodnota je přesnější a proč?

Která metoda je vhodnější v reálném experimentu?



V produkčním MC běhu musí být velikosti pohybů konstantní