Clausiova–Clapeyronova rovnice ve 2D

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

Software: SIMOLANT, cf. https://github.com/kolafaj/SIMOLANT

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

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

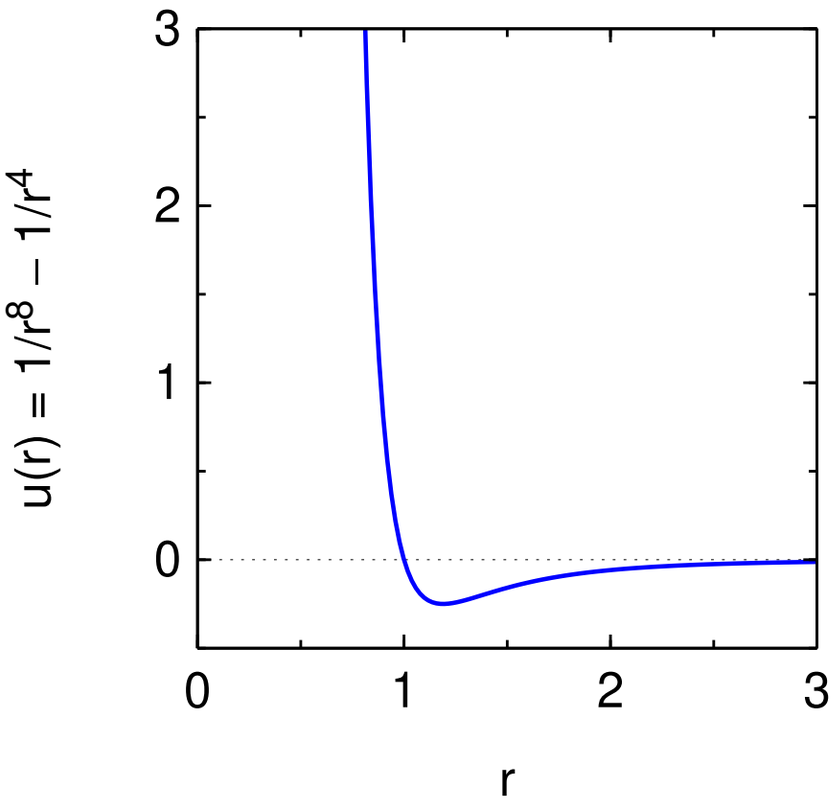
useknutý v $r_c = 4$ a hladce napojený.

Přitažlivé zdi = potenciál u integrovaný přes spojité rozložení částic o číselné hustotě $\rho = N/V = 0.75$:

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

Odpudivá zeď neobsahuje $-1/d^2$

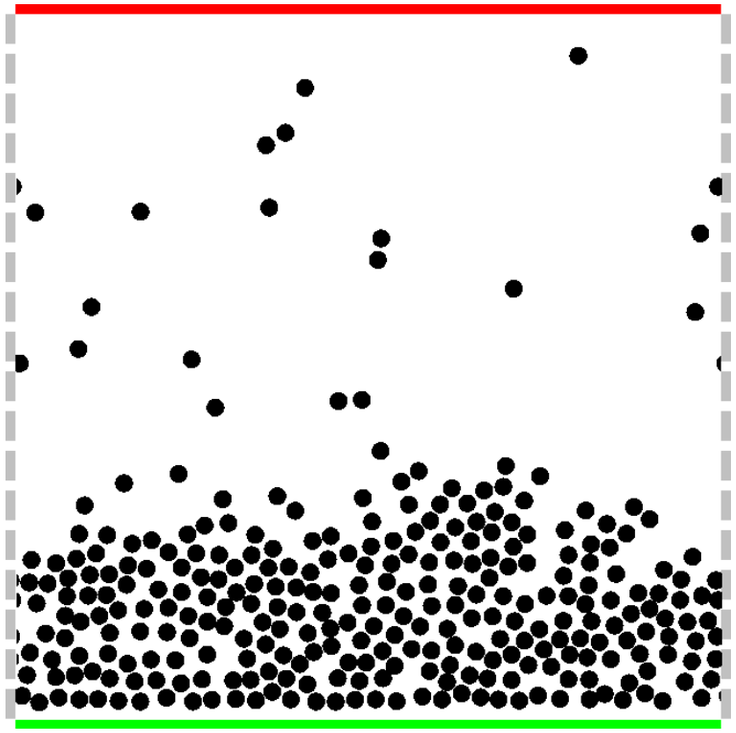
Jednotky: $k_B = R/N_A = 1$: „energie a teplota mají stejné jednotky“
Veličiny budeme udávat na 1 atom (index $_{\mathrm{at}}$), ne na 1 mol



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.

Postup



- V systému se dvěma fázemi oddělenými rovinným rozhraním stanovte tlak nasycených par v závislosti na teplotě (aspoň dva body: simulace [#1] a [#2]). Použijte MD s libovolným termostatem.
- Stanovte střední teplotu a tlak, simulací páry v MC pak stanovte kompresibilitní faktor (simulace [#3]).
- Z Clausiovy–Clapeyronovy rovnice (s opravou na neidealitu páry) stanovte výparnou entalpii včetně odhadu standardní chyby.
- Stanovte výparnou entalpii z *NPT* simulací kapaliny (simulace [#4]) a páry (simulace [#3]) v periodických okrajových podmínkách.
- Porovnejte obě hodnoty.
- Protokol k vyplnění (`.docx`).
- Chcete-li zkontrolovat výpočty, pošlete mi vyplněný protokol a soubor `simolant.txt` e-mailem.

Simulační metody

- Simulace startuje z náhodné konfigurace pomocí MC (odstranění překryvů molekul), pak se automaticky přepne na MD.
- Vhodná metoda pro rovnováhu: Bussiův nebo 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 **tlak z viriálu sil** (nepotřebujeme stěnu):

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

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).

*též se značí $\mathcal{N}$ nebo n

Výparná entalpie z Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

Jak jistě víte, integrovaná Clausiova–Clapeyronova rovnice (na atom a v našich jednotkách $R \equiv 1$)

$$\Delta_{\mathrm{vap}} H_{\mathrm{m}} = -\frac{R \ln(p_1/p_2)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

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 za tlaku nasycených par nezávisí na teplotě.

Korigovaná Clausiova–Clapeyronova rovnice: ($k_{\mathrm{B}} \equiv 1$)

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

kde Z aproximujeme hodnotou za průměrné teploty $T = (T_1 + T_2)/2$.

Kompresibilitní faktor:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{p}{\rho k_{\mathrm{B}} T}$$

Výparná entalpie z *NPT* simulací

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

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

Ke stanovení výparné entalpie potřebujeme simulovat kapalinu i páru,

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

Při simulaci páry zároveň stanovíme Z pro předchozí krok

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

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

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

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

tedy stačí jedna jednodušší *NVT* simulace

SIMOLANT – instalace (Windows)

- `http://old.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...
- Spusťte 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..

Tlak nasycených par – nastavení

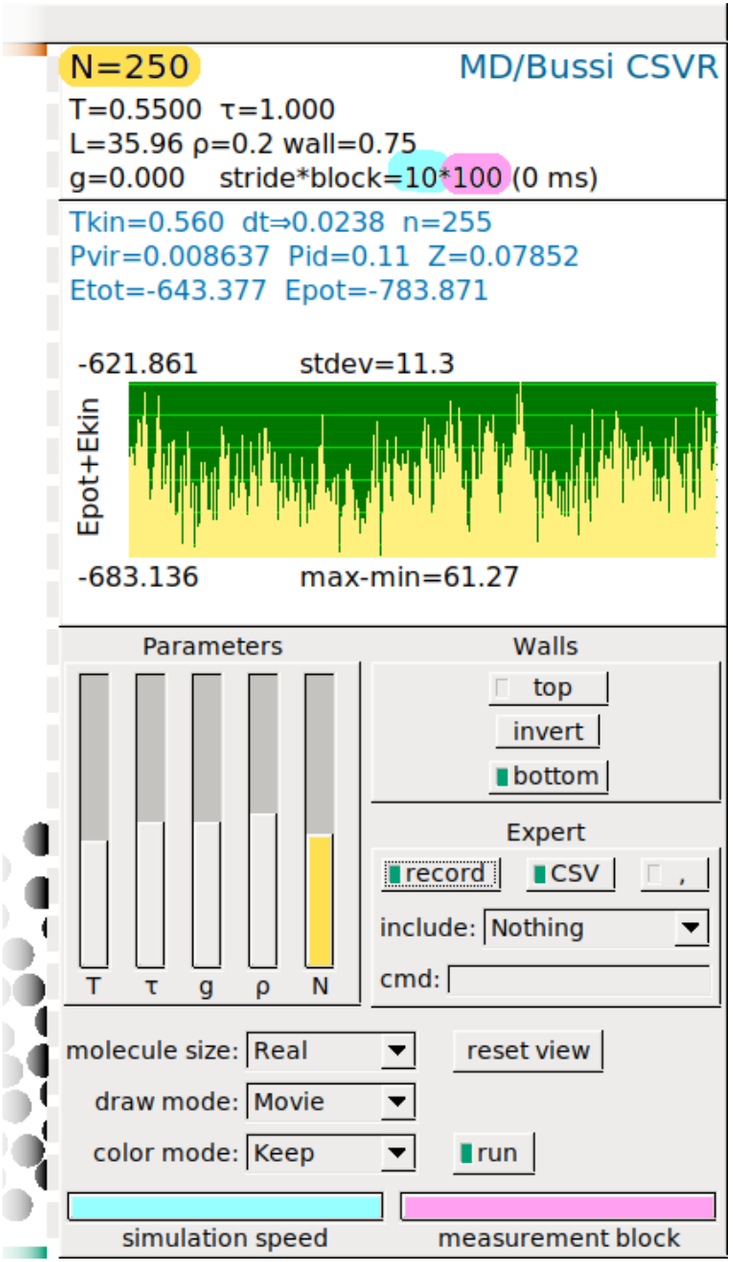
- Výchozí počet atomů je $N = 300$. Máte-li pomalý počítač, snižte počet atomů (slider “N”), ale ne pod 150.
- Menu: Prepare system → Vapor-liquid equilibrium
- Menu: Show → Quantities

  případně Energy/enthalpy convergence profile[a]
- 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)

Tipy:

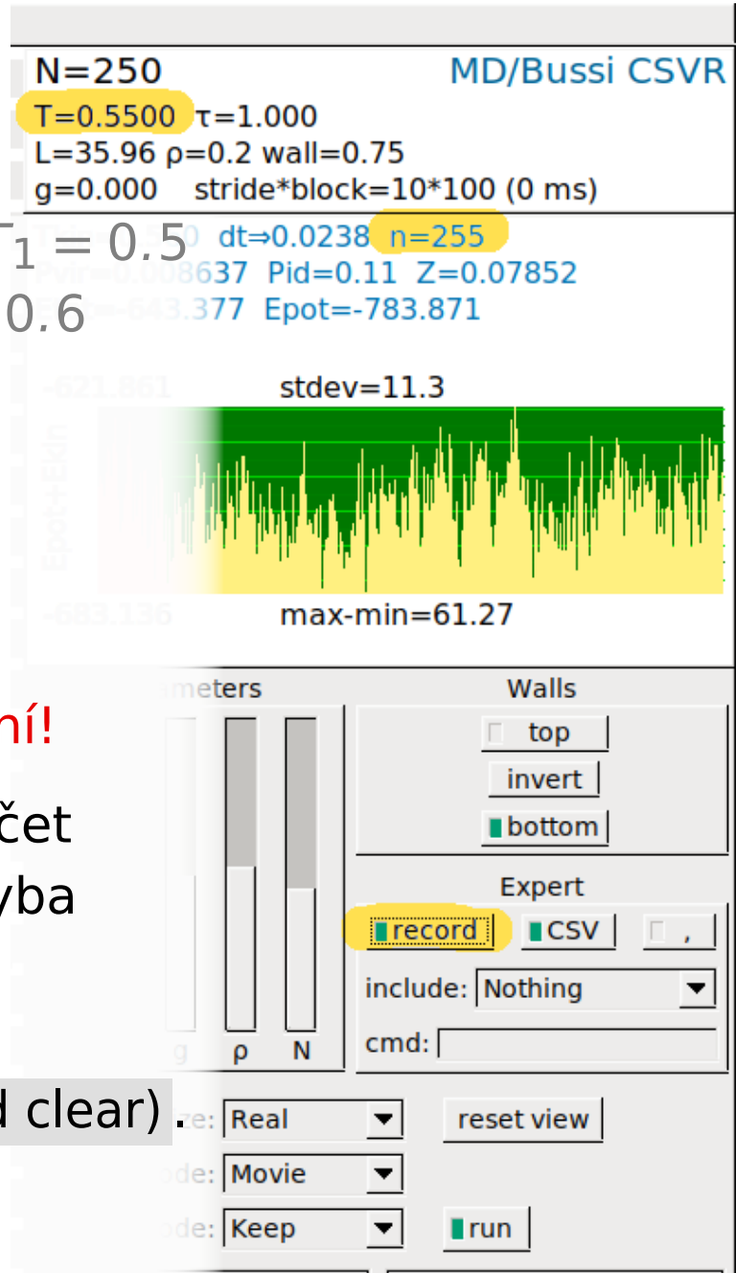
- Výpočet zrychlíte, pokud vypnete zobrazování pohybu: draw mode: Nothing
  Nezapomeňte ale vrátit zpátky, abyste věděli, co se děje!
- Můžete také zkusit Tinker → nejmenší timeout

[a] Ne Minimum, to by se nic nepočítalo!



[#1] Tlak nasycených par – simulace za T_1

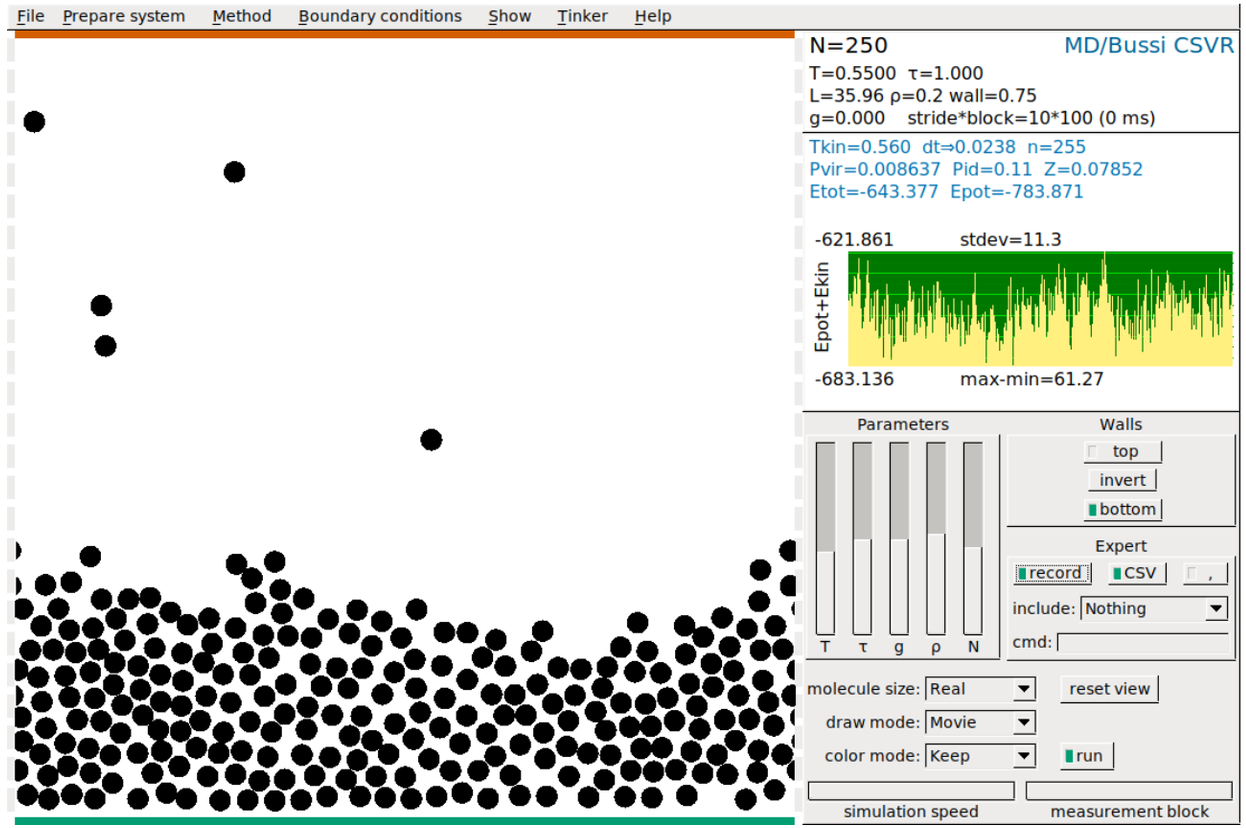
- Nastavte teplotu (slider “T” – ne “τ”) na cca $T_1 \in [0.5, 0.6]$
  - teplota je uvedena v bloku dat vpravo nahoře
  - nižší teplota = přesnější výsledky, ale je třeba rychlejší počítač
    - pařiči a jiní majitelé novějších a rychlejších počítačů: použijte $T_1 = 0.5$
    - majitelé erárních notebooků 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(top wall)†, udaná v (), by měla být menší než 10 %.
  - Nevyhovuje-li, stiskněte continue.
  - Jste-li spokojeni, uložte pomocí save (overwrite “simolant.txt” and clear).

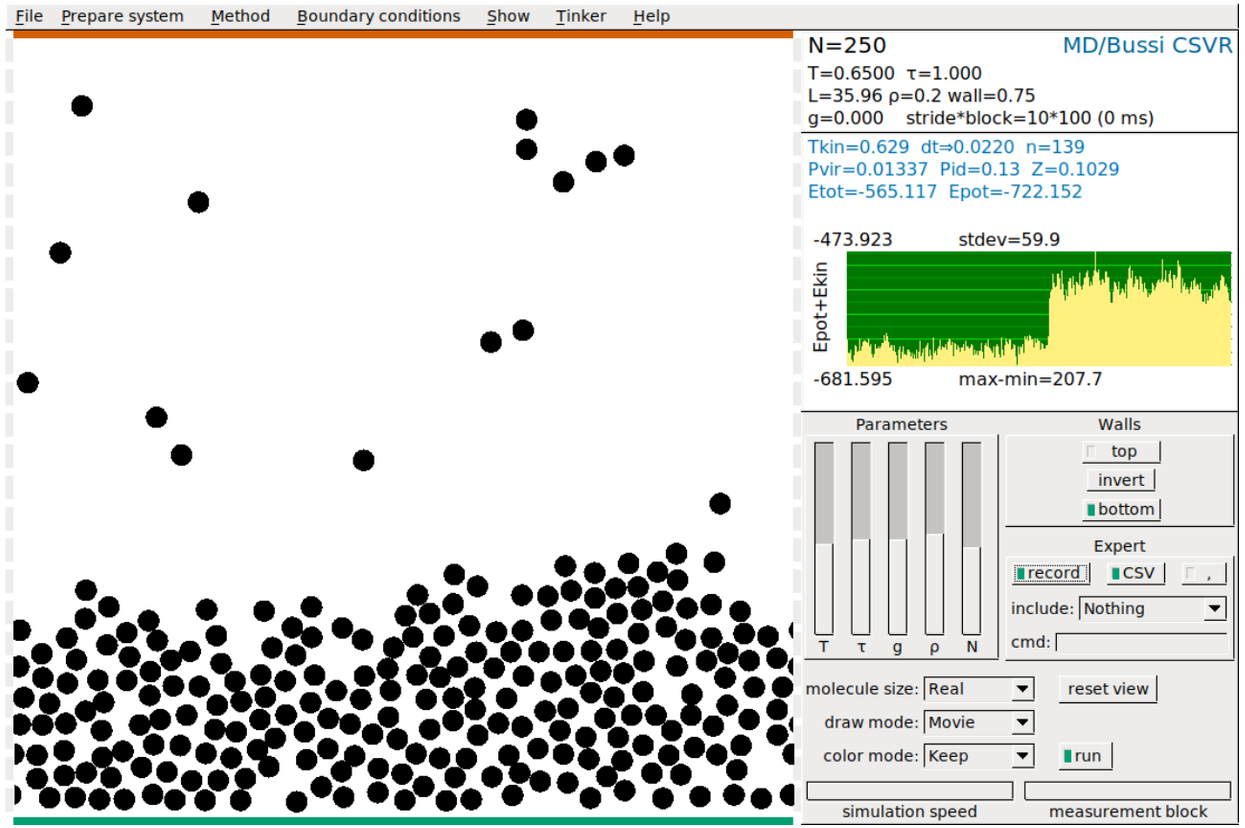


†případně Pyy

[#2] Tlak nasycených par – simulace pro T_2

- Opakujte pro vyšší teplotu, přibližně $T_2 = T_1 + 0.1 \in [0.65, 0.75]$ (pomalejší počítač: $T_2 = T_1 + 0.15 \leq 0.75$) 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





Analýza dat I

Výsledky najdete v souboru `simolant.txt`. Měli byste najít dva bloky dat uvedené řádky:

```
=========== MEASUREMENT =========== # 1 ===========
=========== MEASUREMENT =========== # 2 ===========
```

Pokud jste vícekrát stiskli `append to...`, bude jich více. Musíte se vyznat...

Ekvivalentně `simolant.csv`, který lze otevřít pomocí excelu, pak máte výsledky po řádcích.

- V 1. tabulce nebo řádku najděte teplotu Tkin a tlak P(top wall), označte je T_1 a p_1.
  - Tkin se smí jen nepatrně lišit od nastavené teploty T_1.
  - Alternativně můžete použít Pyy jako p_1.
    (V průměru musí být oba tlaky stejné, ale Pyy je trochu méně přesný).
- Stejně najděte p_2 pro teplotu T_2 z 2. tabulky/řádku
- Vypočtěte střední teplotu a tlak takto:

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

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

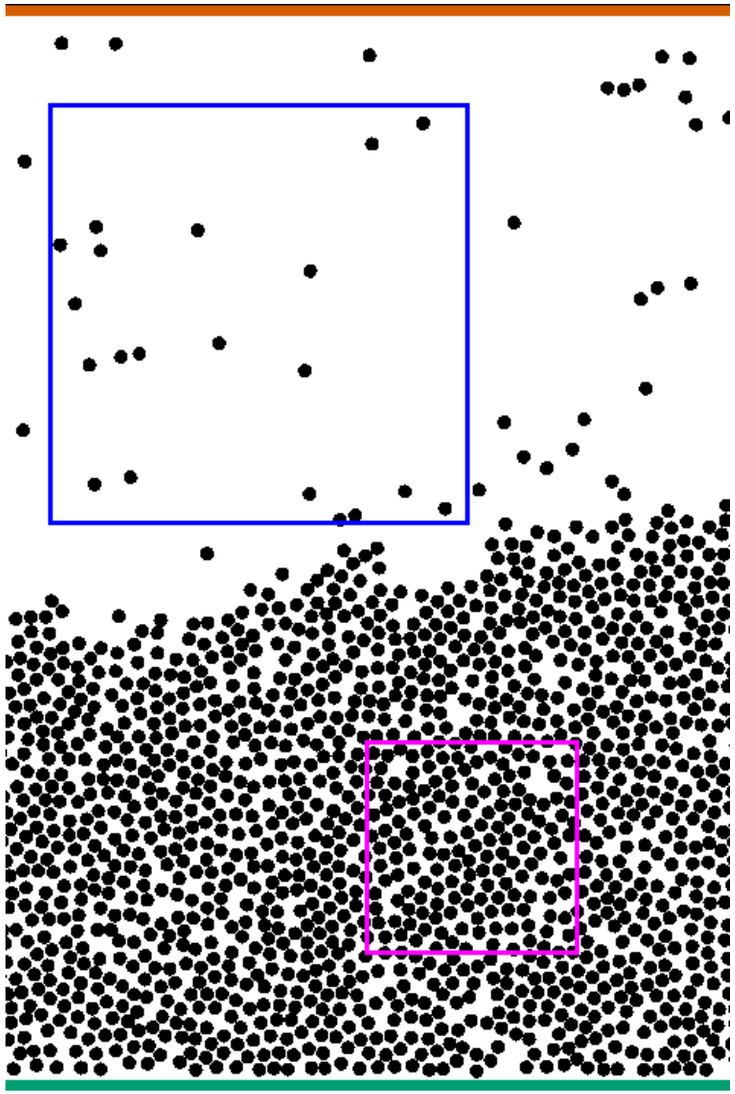
Buďte pečliví, v případě špatného tlaku dostanete nesmysly z dalších MC simulací!

O simulaci plynu a kapaliny v bodě rovnováhy kapalina–pára

Pokud jste správně simulovali a počítali, odpovídají $\overline{T}$ a $\overline{p}$ rovnováze kapalina pára.

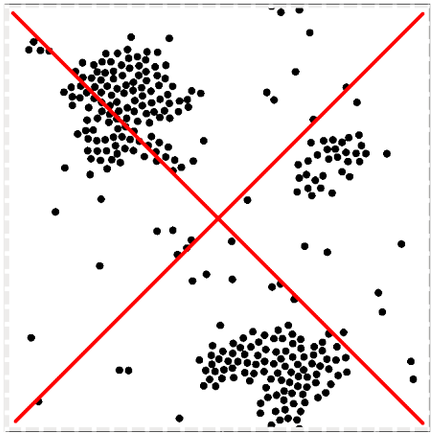
Představte si, že boxy jsou vybrané z dvojfázového systemu, jen jsou periodické.

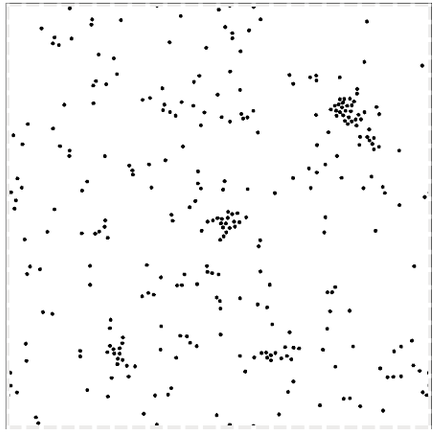
- [#3] Při *NPT* simulaci páry za těchto podmínek bude pára prakticky stabilní (může být nepatrně metastabilní, ale nukleační bariéra je veliká). Musíme ale začít z plynu, což nastavíme pomocí *NVT* simulace.
- [#4] Při *NPT* simulaci kapaliny za těchto podmínek bude kapalina prakticky stabilní (může být nepatrně metastabilní, ale nukleační bariéra je veliká). Musíme ale začít z kapaliny, což nastavíme pomocí *NVT* simulace.



[#3] Výpočet kompresibilitního faktoru plynu v *NPT* souboru

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





- Menu: Boundary conditions → Periodic
- V okénku cmd: nastavte teplotu na střední teplotu $\overline{T}$: T=*číslo* + Enter
- V okénku cmd: nastavte tlak na střední tlak $\overline{p}$: P=*číslo* + Enter
- Menu: Method → Monte Carlo *NVT* (Metropolis)
- Slider "ρ" (rho) na nejmenší hodnotu (řídký plyn);
  zůstává-li velká kapka, nastavte v cmd: rho=0.001 + Enter
- Menu: Method → Monte Carlo NPT (Metropolis). Kapky musí zmizet!
- Menu: Show → Volume 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 10–20 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

Výpočet výparné entalpie z tlaků nasycených par

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

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

- 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:

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

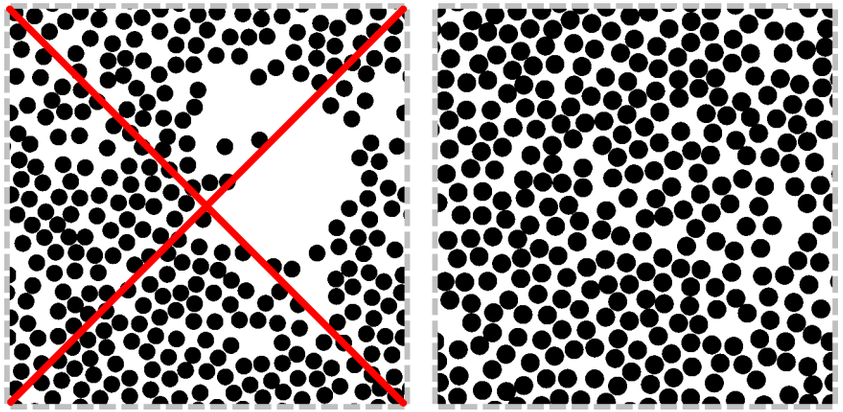
  kde $\sigma_{rel}(p_i)$ jsou relativní chyby, v souboru `simolant.txt` jsou uvedeny v % (nezapomeňte vydělit 100 %)

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

[#4] Výparná entalpie z *NPT* simulací

Opakujte postup z bodu [#3] pro kapalinu. Periodické okrajové podmínky, teplotu a tlak již máte nastaveny. Pokračujte tedy takto:

- Stiskněte set MC move k nastavení zkušebního posunutí
- Menu: Method → Monte Carlo NVT (Metropolis)
- Slider "ρ" posuňte nahoru tak, abyste dostali kapalinu bez dutin a tlak fluktuující okolo $\overline{p}$ → → → → → → → →



- 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 $H(\mathrm{l})$ kapaliny (ze simulace [#3] máte $H(\mathrm{g})$ plynu)
- Vypočtěte výparnou enthalpii: $\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{at}} = \dfrac{H(\mathrm{g}) - H(\mathrm{l})}{N}$ a její standardní chybu

V produkčním MC běhu musí být velikosti pohybů konstantní

[§]MD NPT metody jsou také možné, ale náročnější na nastavení

Výsledky a diskuse

- Napište oba výsledky pro výparnou entalpii:
  - z Clausiovy–Clapeyronovy rovnice,
  - z rozdílu entalpií plynu a kapaliny.
- Souhlasí obě hodnoty na hladině spolehlivosti 95 %? Abyste toto posoudili:
  - Vypočtěte rozdíl obou hodnot,
  - vypočtěte standardní chybu tohoto rozdílu,
  - vypočtěte interval spolehlivosti na hladině 95 %.
- Která metoda stanovení výparné entalpie je přesnější?
- Která metoda je více zatížena systematickými chybami?
- Jaká metoda se nejčastěji používá v reálném experimentu pro stanovení výparné entalpie?
- Chcete-li zkontrolovat výpočty, pošlete mi vyplněný protokol a soubor `simolant.txt` e-mailem.