

Clausiova–Clapeyronova rovnice ve 2D

1/15
pch4b

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 ($\approx$ Lennard-Jones ve 2D):

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

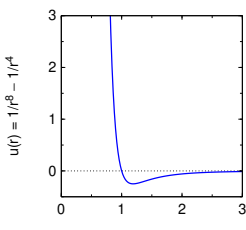
useknutý v $r_c = 4$ a hladce napojený.

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 zeď neobsahuje $-1/d^2$

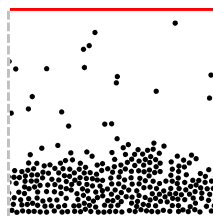
Jednotky: $k_B = R/N_A = 1$: „energie a teplota mají stejné jednotky“
Veličiny budeme udávat na 1 atom (index $_{\text{at}}$), ne na 1 mol



Postup

2/15
pch4b

- 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.



SIMOLANT – instalace (Windows)

6/15
pch4b

- <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...**

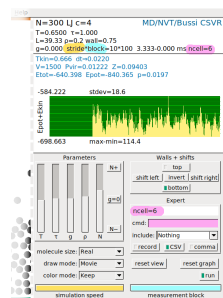
Tlak nasycených par – nastavení

7/15
pch4b

- 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**
- 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 bloků)

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



*Ne Minimum, to by se nic nepožítalo!

Simulační metody

3/15
pch4b

- 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**:

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

($\langle \rangle$) = průměrování okamžitých hodnot v průběhu simulace

- Alternativně **tlak z viriálu sil** (nepotřebujeme stěnu):

$$P_{yy} = \rho k_B T + \frac{1}{DV} \left(\sum_i r_i f_i \right)_y$$

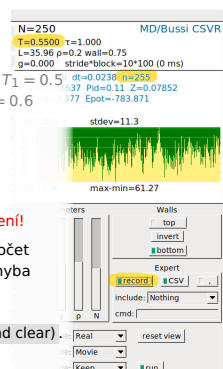
P_{yy} = diagonální složka tenzoru tlaku ve směru y , $\rho = N/V$ je číselná hustota, $V = L^D$, L = délka stěny, D = dimenze, počítá se přes všechny párové síly (částice–částice, stěna–částice).

*též se značí N' nebo n

[#1] Tlak nasycených par – simulace za T_1

8/15
pch4b

- 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
 - 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 **T** 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 (σ), by měla být menší než 10%.
 - Nevyhovuje-li, stiskněte **continue**.
 - Jste-li spokojeni, uložte pomocí **save** (overwrite “`simolant.txt`” and clear).



*případně **Pyy**

Výparná entalpie z Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

4/15
pch4b

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

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

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 za tlaku nasycených par nezávisí na teplotě.**

Korigovaná Clausiova–Clapeyronova rovnice: ($k_B \equiv 1$)

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

Kompresibilitní faktor:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{p}{\rho k_B T}$$

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

Výparná entalpie z NPT simulací

5/15
pch4b

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

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

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 $\Rightarrow \rho(V) \approx k_B T$
- $E_{\text{pot}}(g) = 0$ pro molekuly bez vibrací a dalších vnitřních stupňů volnosti

Dále platí ($\langle E_{\text{kin}}(g) \rangle = \langle E_{\text{kin}}(l) \rangle = \frac{1}{2} k_B T$). Plyn pak nemusíme vůbec počítat:

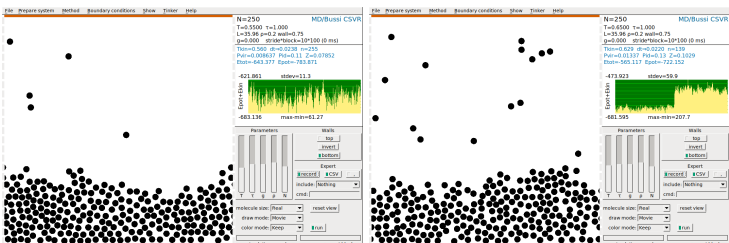
$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{at}} \approx - \left(\frac{E_{\text{pot}}(l)}{N} \right) + k_B T$$

tedy stačí jedna jednodušší NVT simulace

[#2] Tlak nasycených par – simulace pro T_2

9/15
pch4b

- 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

10/15
pch4b

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 řádkách.

- V 1. tabulce nebo řádku najdete teplotu T_{kin} a tlak **P(top wall)**, označte je T_1 a p_1 .
 - T_{kin} 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 najdete p_2 pro teplotu T_2 z 2. tabulky/řádku
- 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.
Budte pečliví, v případě špatného tlaku dostanete nesmysly z dalších MC simulací!

O simulaci plynu a kapaliny v bodě rovnováhy kapalina-pára

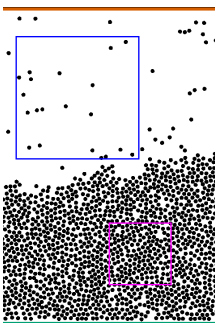
11/15
pch4b

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

Představte si, že boxy jsou vybrané z dvojfázového systému, 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.



[#4] Výparná entalpie z *NPT* simulací

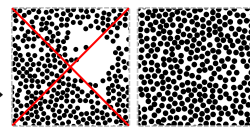
start simolant/RESULTS.txt 14/15
pch4b

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 $\bar{p}$ → → → → → → → →



- 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 $H(l)$ kapaliny (ze simulace [#3] máte $H(g)$ plynu)

- Vypočtěte výparnou enthalpii: $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{at}} = \frac{H(g) - H(l)}{N}$ a její standardní chybu

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

V produkčním MC běhu musí být velikosti pohybů konstantní

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

12/15
pch4b

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

- Menu: **Boundary conditions** → **Periodic**

- V okénku cmd: nastavte teplotu na střední teplotu $\bar{T}$: $T = \bar{T} / \text{[cislo]}$ + **Enter**

- V okénku cmd: nastavte tlak na střední tlak $\bar{p}$: $P = \bar{p} / \text{[cislo]}$ + **Enter**

- Menu: **Method** → **Monte Carlo NVT (Metropolis)**

- Slider “ ρ ” (rho) na nejmenší hodnotu (řidký 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”

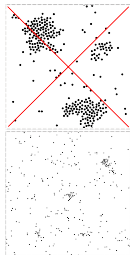
- Nechte ustálit, **zkontrolujte, zda vidíte stále plyn**, a vypněte **set MC move**

- 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

Výsledky a diskuse

15/15
pch4b

- 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.

Výpočet výparné entalpie z tlaků nasycených par

13/15
pch4b

- Ze získaných hodnot vypočtěte (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:

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

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

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