

# Avaliação de excessos termodinâmicos para fluidos de altas densidades em base à teoria perturbacional de esferas duras - KLRR

Paulo Couceiro

MAXAM

Avenida del Partenón, 16, 28042, Madri, Espanha.

paulocouceiro@gmail.com

**RESUMO:** Teorias fundamentadas na mecânica estatística têm-se mostrado uma alternativa viável na quantificação de propriedades termodinâmicas de fluidos à altas pressões e densidades. Neste sentido, a teoria perturbacional KLRR tem permitido obter resultados excepcionalmente precisos quando comparados com simulações Monte Carlo. No campo da ciência das detonações, e outras como geofísica ou astrofísica, uma equação de estado capaz de prever o comportamento de fluidos em condições críticas ou supercríticas, a um atrativo custo computacional, é desejado. Portanto, a implementação da teoria perturbacional de esferas duras KLRR é apresentada, para a avaliação de excessos termodinâmicos de fluidos à altas densidades e pressões. Finalmente, os resultados obtidos neste trabalho são comparados com simulações Monte Carlo e outras teorias, como a teoria da perturbação variacional.

**PALAVRAS-CHAVE:** Teoria perturbacional. Equação de estado. Detonação. KLRR.

**ABSTRACT:** Theories based on statistic mechanics have proved to be a plausible alternative for predicting the thermodynamic properties of fluids at high densities and pressures. In this sense, the perturbational KLRR theory has permitted to obtain exceptionally accurate results when compared to Monte Carlo simulations. In the field of detonation science, and others such as geophysics or astrophysics, an equation of state capable of predicting the thermodynamic behavior of fluids in critical and supercritical conditions, with an attractive computational cost, is desirable. Thus, the implementation of the KLRR perturbational theory to evaluate thermodynamic excesses of high densities and pressures fluids is presented. Finally, the results obtained in this paper are compared to Monte Carlo simulations and other theories, such as the variational theory.

**KEYWORDS:** Perturbational theory. Equation of state. Detonation. KLRR.

## 1. Introdução

A descrição das propriedades termodinâmicas de fluidos à altas pressões e densidades é extremamente importante para a modelagem de vários fenômenos físico-químicos, como o estado de atmosferas planetárias, fluxo de magma, reações químicas, detonações de explosivos, entre outros [1, 2]. A qualidade dessas modelagens, assim como sua confiabilidade, está diretamente relacionada com a equação de estado (EOS) aplicada ao problema. Assim, tanto sua precisão como consistência adquirem um papel único na descrição desses processos.

Os problemas resultantes da interação de fluidos em condições críticas ou supercríticas podem ser solucionados, de forma exata, através de simulações numéricas com o método de Monte Carlo (MC).

Entretanto, a intensa demanda computacional requerida nessas simulações inviabiliza sua aplicação na indústria, tornando-o, muitas vezes, em uma referência usada para comprovar a precisão de teorias termodinâmicas e equações de estado mais tratáveis computacionalmente.

Ainda que muitas equações de estado empíricas ou semi-empíricas ainda estejam em uso, a disponibilidade de equações baseadas em princípios fundamentais da estatística mecânica já é uma realidade. Algumas dessas teorias são a teoria variacional Mansoori-(MCRSR) [3, 4], teoria das equações integrais das aproximações esféricas-média de hiper-rede de Zerah e Hansen (HMSA) [5] e a teoria perturbacional KLRR [6, 7, 8], todas consistentes com simulações de Monte Carlo.

A teoria KLRR deve sua denominação aos

pesquisadores Kang, Lee, Ree e Ree [6], cujo estudo culminou numa extensão da teoria de esferas duras WCA (Weeks, Chandler e Andersen) numa faixa de altas densidades, sendo considerada uma das mais bem-sucedidas teorias no campo de estudo deste trabalho [7, 8, 9]. Uma das suas mais importantes inovações foi a introdução de um parâmetro de corte ou ponto de separação, o qual divide o potencial intermolecular em um potencial de referência e outro perturbacional. Com o tempo, a teoria KLRR sofreu importantes melhorias, principalmente com Byers Brown & Horton [7] e Victorov & Gubin [8]. A versão melhorada deste último autor ficou conhecida como KLRR-T.

Este trabalho tem por objetivo a implementação da teoria perturbacional KLRR no contexto de fluidos à altas pressões e densidades. Ademais, avaliar-se-á a precisão do modelo em comparação às simulações Monte Carlo [5, 10] e a teoria variacional MCRSR, para um grande número de temperaturas e rigidezes intermoleculares.

## 2. Fundamentação teórica

### 2.1 Teoria KLRR

A separação resultante do potencial intermolecular em uma porção definida como potencial de referência  $u_0(r)$  e outra perturbacional  $u_1(r)$  é descrita por

$$\left. \begin{aligned} u_0(r) &= 0 \\ u_1(r) &= u(r) \end{aligned} \right\}, \quad r > \lambda,$$

$$\left. \begin{aligned} u_0(r) &= u(r) - u_\lambda(r) \\ u_1(r) &= u_\lambda(r) \end{aligned} \right\}, \quad r < \lambda;$$

$\lambda$  é o ponto de separação do potencial e  $u_\lambda(r)$  é o potencial suavizado, definido como

$$u_\lambda(r) = u(\lambda) + (r - \lambda)u'(\lambda) \quad (3)$$

A forma do potencial  $u(r)$  escolhida neste trabalho é o da forma EXP-6 e o ponto de separação  $\lambda$  é o proposto por Byers Brown [7]

$$\lambda = r_m(1 + \rho_\sigma^{n/3})^{1/n} \quad (4)$$

onde  $\rho_\sigma = \rho^*/\sqrt{2}$ ;  $\rho^* = Nr_m^3/V$  é a densidade reduzida;  $V$  é o volume;  $N$  é o número de moléculas;  $r_m$  é a distância de mínimo potencial.

O excesso de energia livre de Helmholtz  $A_{ex}$  é dada pelos dois primeiros termos da expansão perturbacional

$$A_{ex} = A_0 + 2\pi\rho \int_D^\infty u_1(r)g_0(r)r^2dr \quad (5)$$

onde  $g_0(r)$  é a função de distribuição radial e  $A_0$  é a energia livre de Helmholtz do fluido de referência.

A energia livre do fluido de referência pode ser aproximada para um fluido de esfera dura e diâmetro  $D$ , o qual pode ser calculado através da equação de Carnahan-Starling [11]

$$\beta A_{HS} = \eta(4 - 3\eta)/(1 - \eta)^2 \quad (6)$$

onde  $A_{HS}$  é a energia livre de esfera dura;  $\beta = 1/k_B T$ ;  $k_B$  é a constante de Boltzmann; e  $\eta$  é a fração de compactação definido como

$$\eta = \frac{\pi ND^3}{6V} \quad (7)$$

A próxima etapa consiste em conhecer o diâmetro  $D$  do fluido. O processo de cálculo é iterativo em base ao critério WCA [7]. Uma primeira aproximação do diâmetro se consegue com a relação de Berker-Henserson [12]

$$D_1 = \int_0^\lambda 1 - \exp[-\beta u_0] dr \quad (8)$$

que se incorpora em um processo iterativo fundamentado no critério WCA, tal que

$$D = \frac{D_1}{(1 + \Delta)} \quad (9)$$

onde  $\Delta$  é calculado de acordo com [7]

$$\Delta = \int_0^\lambda \chi_{HS}(r/D; \eta) d(1 - \exp[-\beta u_0]) \quad (10)$$

onde a função  $\chi_{HS}$  é definida por

$$\chi_{HS}(s; \eta) = \int_1^s \frac{g_{HS}(t; \eta)t^2 dt}{g_{HS}(1; \eta)} - s + 1 \quad (11)$$

Segundo esses mesmos autores, a equação (9) é o critério WCA escrito explicitamente em função do diâmetro  $D$  do fluido de referência. Como o valor numérico de  $\Delta$  é próximo a unidade, o método de resolução pode ser iterativo, em função de sucessivas substituições de  $D$  na expressão de  $\Delta$ .

Entretanto, um dos principais problemas na aplicação de modelos perturbacionais de esferas duras, na estimação das propriedades termodinâmicas de fluidos densos, é a dificuldade de descrever as funções de distribuição radiais  $g(r)$ . Uma alternativa é o uso de estratégias baseadas na inversa da transformada de Laplace da função  $rg(r)$  [8]. Neste trabalho, entretanto, aplica-se a representação analítica proposta por Trokhymchuk *et al.* [13], válida para densidades entre  $0.2 \leq \rho \sigma^3 \leq 0.9$ .

O cálculo do segundo termo da equação (5), definido como a energia livre de primeira ordem na teoria KLRR, é obtida com a metodologia apresentada em [7]. Nesta solução, aplica-se o potencial  $\alpha$ -exponencial-6 (EXP-6) reduzida, tal que

$$u^*(s) = \begin{cases} \frac{6 \exp[\alpha(1-s)] - \frac{\alpha}{s^6}}{(\alpha-6)}, & s \geq c^* \\ +\infty, & s < c^* \end{cases} \quad (12)$$

onde  $s=r/r_m$  é a distância reduzida e  $c^*$  é o diâmetro do núcleo reduzido.

Uma vez conhecida a energia livre de Helmholtz do sistema, todas as demais propriedades termodinâmicas podem ser calculadas através de derivadas parciais da energia livre, para uma dada temperatura  $T$  e volume  $V$ . Assim, o fator de compressibilidade  $Z=PV/Nk_b T$  vem dado por

$$Z = 1 + \beta \rho \left( \frac{\partial A_{ex}}{\partial \rho} \right)_\beta \quad (13)$$

onde  $P$  é a pressão e o excesso de energia interna  $U_{ex}$ ,

por

$$U_{ex} = \left( \frac{\partial \beta A_{ex}}{\partial \beta} \right)_\rho \quad (14)$$

As derivadas parciais da energia livre  $A_{ex}$  com respeito à  $\rho$  e  $\beta$  são calculadas numericamente.

### 3. Aplicação da teoria KLRR

Foram calculados os excessos termodinâmicos ao longo de quatro isotermas ( $T^* = 2,5 - 5 - 20 - 100$ ) combinadas com até cinco valores de  $\alpha$  (10,5; 11,5; 13,5; 15,5 e 17,5), de tal modo que se pudesse cobrir um extenso espectro de temperaturas e rigidezes intermoleculares. Os demais parâmetros do potencial de referência são  $r_m = 3,85 \text{ \AA}$  e  $\epsilon/k_b = 122$ .

Os resultados obtidos neste trabalho serão comparados com simulações Monte Carlo [5, 10] para potências do tipo EXP-6, ademais de resultados publicados de teorias como a MCRSR e KLRR-T melhorada [9].

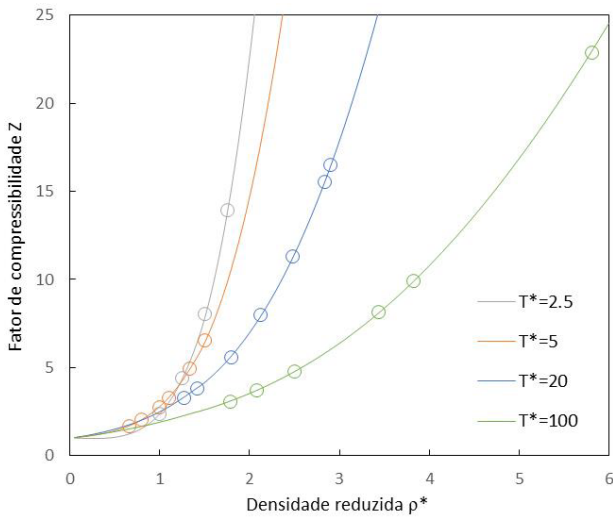
As diferenças entre os resultados provenientes de simulações de Monte Carlo e os obtidos neste trabalho serão quantificadas através

$$\delta Z = \frac{Z-Z_{MC}}{Z_{MC}} \quad \delta U_{ex} = \frac{U_{ex}-U_{MC}}{|U_{MC}|} \quad (15)$$

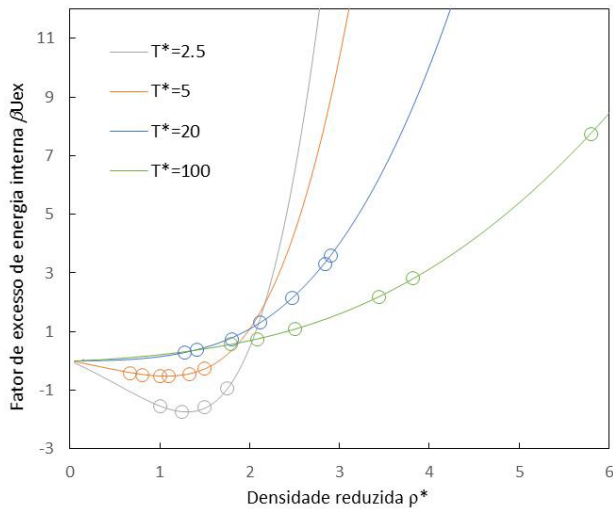
onde  $\delta$  representa a diferença relativa;  $Z_{MC}$  é o fator de compressibilidade e  $U_{MC}$  é o excesso de energia interna, ambos obtidos com simulações Monte Carlo.

### 3. Resultados

Primeiramente, apresentam-se nas **figuras 1 e 2** os resultados do fator de compressibilidade e o excesso da energia interna  $U_{ex}$ , para distintas isotermas, oriundas de simulações Monte Carlo, para potenciais EXP-6 com  $\alpha = 13,5$ , juntamente com as curvas obtidas com a teoria KLRR implementada neste trabalho. Os resultados indicam a excelente representatividade da teoria com as simulações numéricas diretas. Igualmente, cálculos similares foram realizados para os demais valores de  $\alpha$ , obtendo resultados também satisfatórios.



**Fig. 1** – Isotermas do fator de compressibilidade em função da densidade reduzida para 13,5. Resultados das simulações Monte Carlos são representadas por círculos.



**Fig. 2** – Isotermas do fator de excesso de energia interna em função da densidade reduzida para 13,5. Resultados das simulações Monte Carlos são representadas por círculos.

Uma segunda etapa consiste na avaliação global da precisão da teoria perturbacional estudada. As diferenças relativas médias entre todas as isotermas para cada valor de  $\alpha$  são reportadas na **tabela 1**. Os resultados obtidos com a teoria KLRR, quando comparados com as simulações Monte Carlo, juntamente com os resultados da MCRSR e KLRR-T

melhorada [9], indicam que o presente trabalho alcançou resultados satisfatórios para os excessos termodinâmicos estudados. Os parâmetros  $Z$  e  $U_{ex}$  apresentaram diferenças médias totais excelentes, de 1,26% e 1,33%, respectivamente. Entretanto, a versão melhorada da teoria KLRR-T exibiu um desempenho superior ao do presente trabalho, com médias totais de 0,77% e 1,15%, enquanto que um pior resultado foi observado na MCRSR, com médias totais de 2,35% e 2,39%, para  $Z$  e  $U_{ex}$ , respectivamente.

**Tab. 1** – Diferenças relativas médias para MCRSR, KLRR-T e KLRR (este trabalho) para isotermas  $T^* = 2,5 - 5,0 - 20 - 100$ .

$\alpha$	dZ (%)			dU <sub>ex</sub> (%)		
	MCRSR	KLRR-T	KLRR	MCRSR	KLRR-T	KLRR
10,5	3,85	1,14	1,69	1,89	1,28	0,84
11,5	3,00	0,78	1,28	2,13	1,38	1,36
13,5	1,92	0,62	1,05	2,09	0,91	1,52
15,5	1,66	0,79	1,07	2,98	1,26	1,87
17,5	1,33	0,51	1,20	2,88	0,90	1,08
Média	2,35	0,77	1,26	2,39	1,15	1,33

Esses resultados indicam que mesmo a versão mais simples da teoria KLRR (implementada neste trabalho) é mais precisa que a teoria variacional MCRSR. Este fato indica que a teoria KLRR é a metodologia mais interessante na quantificação dos excessos termodinâmicos de fluidos à altas pressões e densidades, como podem ser os estados resultados das detonações de explosivos.

## 5. Conclusões

A teoria KLRR desenvolvida por Kang, Lee, Ree e Ree [6], e melhorada por Byers Brown & Horton [7], foi implementada com êxito neste trabalho. Combinada com a descrição semi-analítica da função de distribuição radial proposta por Trokhymchuk et al. [13], a capacidade preditiva da teoria foi comprovada para um grande espectro de temperaturas, densidades e rigidezes intermoleculares. Os resultados foram comparados com simulações numéricas obtidas com o método de Monte Carlo e com as teorias variacional MCRSR e perturbacional KLRR-T. A versão da teoria KLRR estudada neste artigo mostrou-se mais precisa

que a MCRSR, embora menos que a teoria KLRR-T melhorada por Victorov & Gubin [8].

Assim, a equação de estado resultante da aplicação da teoria KLRR para o potencial EXP-6 permite a obtenção de excessos termodinâmicos com uma considerável precisão numérica para um amplo rango de temperaturas, densidades e rigidezes

intermoleculares. Um dos benefícios desses resultados é a possibilidade de obter um conjunto de dados de referência para estabelecer os coeficientes polinomiais de Chebyshev, necessários para a aplicação da equação de estado THEOSTAR [14], em um maior domínio termodinâmico.

## Referências Bibliográficas

- [1] Bogdanova, Y. A.; Gubin, S. A.; Victorov, S. B.; Gubina, T. V.; A Theoretical Model of the Equation of State of a TwoComponent Fluid with the exp-6 Potential Based on Perturbation Theory; High Temperature, 2015, 53, 4, 481.
- [2] Gubin, S. A.; Victorov, S. B.; The accuracy of the theories based on statistical physics for the thermodynamic modeling of state parameters of dense pure gases; Journal of Physics: Conf. Series, 2019, 1205, 012020.
- [3] Ross, M.; A highdensity fluidperturbation theory based on an inverse 12thpower hardsphere reference system; The Journal of Chemical Physics, 1979, 71, 1567.
- [4] Ree, F. H.; A statistical mechanical theory of chemically reacting multiphase mixtures: Application to the detonation properties of PETN; The Journal of Chemical Physics, 1984, 81, 1251.
- [5] Fried, L. E.; Howard, W. M.; An accurate equation of state for the exponential-6 fluid applied to dense supercritical nitrogen; The Journal of Chemical Physics, 1998, 109, 7338.
- [6] Kang, H. S.; Lee, C. S.; Ree, T.; Ree, F. H.; A perturbation theory of classical equilibrium fluids; The Journal of Chemical Physics, 1985, 82, 414.
- [7] Byers Brown, W.; Horton, T. V.; Hard-sphere perturbation theory for classical fluids to high densities; Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, 1988, 63, 125.
- [8] Victorov, S. B.; Gubin, S. A.; A New Accurate Equation of State for Fluid Detonation Products Based on an Improved Version of the KLRR Perturbation Theory; Proceedings of the Thirteenth International Detonation Symposium, Arlington, 2006.
- [9] Desbiensa, N.; Dubois, V.; New developments of the CARTE thermochemical code: II – Evaluation of the accuracy of the KLRR perturbation theory and treatment of mixtures; EPJ Web of Conferences, 2010, 10, 00013.
- [10] Desbiens, N.; Dubois, V.; Matignon, C.; Sorin, R.; Improvements of the CARTE Thermochemical Code Dedicated to the Computation of Properties of Explosives; J. Phys. Chem., 2011, 115, 12868.
- [11] Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres; J. Chem. Phys., 1969, 51, 635.
- [12] Barker, J. A.; Henderson, D.; Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids; J. Chem. Phys., 1967, 47, 4714.
- [13] Trokhymchuk, A.; Nezbeda, I.; Jirsák, J.; Henderson, D.; Hard-sphere radial distribution function again; J. Chem. Phys., 2005, 123, 024501.
- [14] Byers Brown, W.; Analytical representation of the excess thermodynamic equation of state for classical fluid mixtures of molecules interacting with  $\alpha$ exponentialsix pair potentials up to high densities; The Journal of Chemical Physics, 1987, 87, 566.