

Αθήνα, Δεκέμβρης
2016

Εκτίμηση της
Συμπιεστότητας
ενός
πραγματικού
αερίου με κυβικές
καταστατικές
εξισώσεις και
γενικευμένες
συσχετίσεις

Εργαστηριακές Σημειώσεις
για το Μάθημα «Δομή και
Καταστάσεις της Ύλης»

Γρηγόρης Κ. Γρηγοριάδης
Δρ. Χημικός Μηχανικός
ΕΜΠ, ΕΔΙΠ

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

1.1 Σκοπός

Στα πλαίσια του παρόντος προβλήματος, σκοπός μας είναι:

- (i) Η εκτίμηση της ακρίβειας των κυβικών καταστατικών εξισώσεων van der Waals (VDW), Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK) και Peng-Robinson (PR) στην πρόβλεψη της ογκομετρικής συμπεριφοράς μιας καθαρής ουσίας
- (ii) Η σύγκριση της παραπάνω ακρίβειας με εκείνη των προβλέψεων των μοντέλων γενικευμένων συσχετίσεων 3-παραμέτρων (Pitzer, Lee-Kessler)
- (iii) Η σχεδίαση ενός απλοποιημένου, αλλά ποσοτικού γενικευμένου διαγράμματος συμπίεστούτητας

1.2 Στοιχεία από τη θεωρία

Είναι γνωστό ότι ο **συντελεστής συμπίεστούτητας z** , ορίζεται από τη σχέση:

$$z = \frac{pv}{RT} \quad (1)$$

Στη σχέση (1), p είναι η πίεση, v ο μολαρικός όγκος και T η απόλυτη θερμοκρασία. Από τον ορισμό του, ο συντελεστής συμπίεστούτητας των ιδανικών αερίων είναι ίσος με τη μονάδα. Η τιμή του z αποτελεί μέτρο της απόκλισης της ογκομετρικής συμπεριφοράς των αερίων από την ιδανικότητα.

Ο συντελεστής συμπίεστούτητας είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης του ρευστού, δεδομένου ότι τα καταστατικά μεγέθη p , v και T συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας καταστατικής εξίσωσης, όπως π.χ. του van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2)$$

Η (2) ήταν η πρώτη καταστατική εξίσωση που προτάθηκε για να περιγράψει την ογκομετρική συμπεριφορά των πραγματικών αερίων και, παρά την περιορισμένη ακρίβειά της, επιτυγχάνει να αποδώσει ορθά ποιοτικά αυτή τη συμπεριφορά. Γι'αυτό και θεωρείται (και λόγω της απλότητάς της) ως η βάση για την προσέγγιση της PVT συμπεριφοράς των αερίων.

Στο κρίσιμο σημείο, η κ.ε. VDW έχει συγχρόνως τοπικό ακρότατο και σημείο καμπής. Δηλαδή ισχύει: $(\partial p / \partial v)_T = (\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$. Έτσι, η (2) δίνει για τις σταθερές a και b τις σχέσεις:

$$a = 3p_c v_c^2 = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c} \quad (3) \quad b = \frac{1}{3}v_c = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (4) \quad \text{και} \quad R = \frac{8p_c v_c}{3T_c} \quad (5)$$

Αντικαθιστώντας τις (3), (4) και (5) στη (2) προκύπτει η *γενικευμένη εξίσωση van der Waals* η οποία αποτελεί και τη μαθηματική έκφραση του **θεωρήματος των αντιστοιχών καταστάσεων**, σύμφωνα με το οποίο δυο ουσίες που βρίσκονται σε *αντίστοιχη* κατάσταση), θα έχουν την ίδια συμπιεστότητα.

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)\left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (6)$$

Στην εξίσωση (6), τα μεγέθη p_r , v_r και T_r , οποία ορίζονται ως πηλίκα του αντίστοιχου απόλυτου μεγέθους προς την κρίσιμη τιμή του, δηλαδή:

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad v_r = \frac{v}{v_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (7)$$

και ονομάζονται *ανηγμένες* (reduced) τιμές των αντίστοιχων μεγεθών. Επομένως, δύο καθαρές ουσίες βρίσκονται σε αντίστοιχες καταστάσεις όταν έχουν δύο από τις τρεις τιμές των ανηγμένων ιδιοτήτων τους ίσες. Τότε, βάσει της (6) θα έχουν ίση και την τρίτη ανηγμένη ιδιότητα, οπότε θα έχουν και την ίδια συμπιεστότητα.

Μια ενδιαφέρουσα συνέπεια της σχέσης (5), είναι ότι ο συντελεστής συμπιεστότητας στο κρίσιμο σημείο έχει – θεωρητικά – σταθερή τιμή ίση με $3/8$ δηλ. 0.375 , ανεξάρτητα από τη φύση του αερίου:

$$z_c = 3/8 = 0.375 \quad (8)$$

Στην πράξη, αντί της θεωρητικής τιμής των $3/8$, ο κρίσιμος συντελεστής συμπιεστότητας έχει τιμή που κυμαίνεται από 0.23 ως 0.3 . Επομένως, βάσει της (8) και του θεωρήματος των αντιστοιχών καταστάσεων, προκύπτει ότι όλες οι ουσίες που βρίσκονται σε αντίστοιχες καταστάσεις εμφανίζουν συγκλίνουσες τιμές συντελεστών συμπιεστότητας.

1.2.1 Γενικευμένες συσχετίσεις (generalized correlations)

Θεωρητικά, ο συντελεστής συμπιεστότητας όλων των αερίων, ανεξαρτήτως φύσης, είναι συνάρτηση της ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας: $z = f(p_r, T_r)$. Η γραφική παράσταση αυτής της συνάρτησης που χαράσσεται ως προς p_r με παράμετρο την T_r , ονομάζεται **γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας**. Το γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας αποτελεί τη γραφική απεικόνιση του θεωρήματος των αντιστοιχών καταστάσεων. Στην πράξη, ένα γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας χαράσσεται με επεξεργασία δεδομένων από έναν μεγάλο αριθμό αερίων και ισχύει όχι μόνο για τα αέρια από τα οποία προέκυψε, αλλά και για άλλα αέρια (αν με μικρότερο βαθμό αξιοπιστίας).

Για καλύτερα αποτελέσματα, η αρχή των αντιστοιχών καταστάσεων εφαρμόζεται συνήθως όχι με δυο παραμέτρους (p_r , T_r) αλλά με τρεις, με την προσθήκη του

λεγόμενου **ακεντρικού παράγοντα** ω , ο οποίος προτάθηκε από τον Pitzer το 1975 και ορίζεται από τη σχέση:

$$\omega = -\log P_r^{sat}(T_r=0.7) - 1.0 \quad (9)$$

Στο μοντέλο αντιστοίχων καταστάσεων τριών παραμέτρων, ο συντελεστής συμπιεστότητας είναι πλέον συνάρτηση των p_r , T_r και ω , σύμφωνα με τη συσχέτιση Pitzer:

$$Z = Z^{(0)} + \omega \cdot Z^{(1)} + \dots \quad (10)$$

Οι συντελεστές $z^{(0)}$ και $z^{(1)}$ είναι συναρτήσεις της ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας και δίνονται σε πίνακες, γνωστότεροι των οποίων είναι αυτοί των Lee και Kessler (1975). Συνήθως, οι δυο πρώτοι όροι του αθροίσματος (10) είναι αρκετοί.

Παράδειγμα υπολογισμού του z με τη μέθοδο Lee-Kessler. Να υπολογιστεί η τιμή του συντελεστή συμπιεστότητας z με τη μέθοδο Pitzer για το αέριο διοξείδιο του άνθρακα, σε πίεση 10 bar και θερμοκρασία 300°C. Πόσο % αποκλίνει το αποτέλεσμα από την τιμή της βιβλιογραφίας ($z_{real} = 0.9967$)¹ στις δεδομένες συνθήκες;

Λύση. Για το διοξείδιο του άνθρακα δίνεται (δες πίνακα στο τέλος του φυλλαδίου) $\omega = 0.224$, $p_c = 73.9$ bar και $T_c = 304.2$ K. Οι τιμές ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας είναι: $p_r = 10/73.9 = 0.135$ και $T_r = (300+273.2)/304.2 = 1.884$. Από τους πίνακες Lee-Kessler που επίσης δίδονται, διαβάζουμε τις εξής τιμές:

Για το $Z^{(0)}$		p_r	
T_r	0.1	0.2	
1.8	0.9955	0.9910	
1.9	0.9964	0.9929	

Και:

Για το $Z^{(1)}$		p_r	
T_r	0.1	0.2	
1.8	0.0081	0.0162	
1.9	0.0079	0.0159	

Με διπλή γραμμική παρεμβολή μεταξύ των τιμών των παραπάνω πινάκων, βρίσκουμε ότι: $Z^{(0)} = 0.9950$ και $Z^{(1)} = 0.0108$. Επομένως, η σχέση (10) δίνει: $z = 0.9950 + 0.224 \cdot 0.0108 = 0.9974$. Η % απόκλιση από τη βιβλιογραφική τιμή είναι: $(0.9974 - 0.9967) \cdot 100\% / 0.9967 = 0.07\%$. Παρατηρούμε ελάχιστη απόκλιση από τη βιβλιογραφική τιμή.

¹ Perry, R. H., Green, D., *Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, pp, 2-141

Οι συντελεστές $z^{(0)}$, $z^{(1)}$ μπορούν να εκτιμηθούν και με τη βοήθεια των γενικευμένων συσχετίσεων του Pitzer, για μεγαλύτερη ταχύτητα και αποφυγή σφαλμάτων εκτίμησης λόγω γραμμικής παρεμβολής. Δίνεται ότι:

$$Z^{(0)} = 1 + \frac{p_r}{T_r} \left(0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \right) \quad \text{και} \quad Z^{(1)} = \frac{p_r}{T_r} \left(0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \right) \quad (11)$$

Οι τιμές της συμπιεστότητας που εκτιμώνται από τις σχέσεις (10) και (11) είναι αρκετά ακριβείς για μικρού μεγέθους μορίου, μη-πολικές ή ελαφρώς πολικές ουσίες, ενώ για πολικές ή/και μεγαλομοριακές ουσίες η αξιοπιστία των εκτιμήσεων μειώνεται σημαντικά.

1.2.2 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις (cubic equations of state)

Παρά την ποιοτική της επάρκεια, η εξίσωση van der Waals δεν δίνει ιδιαίτερα ακριβή αποτελέσματα, ιδιαίτερα σε συνθήκες πλησίον των συνθηκών κορεσμού. Κατά συνέπεια, πέρα από την ιστορική και θεωρητική της αξία δεν είναι χρήσιμη σε υπολογισμούς επί προβλημάτων σχεδιασμού και ανάλυσης διεργασιών και συστημάτων. Στη θέση της, έχει αναπτυχθεί μια πλειάδα βελτιωμένων μαθηματικών μοντέλων που δίνουν κατά πολύ ακριβέστερες προβλέψεις της ογκομετρικής συμπεριφοράς, τόσο των καθαρών ουσιών, όσο και των μιγμάτων.

Ορισμένες από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τέτοιες βελτιωμένες καταστατικές εξισώσεις ανήκουν στην «οικογένεια» των κυβικών καταστατικών εξισώσεων, όπως και η ίδια η εξίσωση van der Waals η οποία υπήρξε το πρώτο μαθηματικό μοντέλο αυτού του τύπου. Η ονομασία προέρχεται από την παρατήρηση ότι, όλες οι εξισώσεις αυτής της κατηγορίας οδηγούνται σε μια εξίσωση υπολογισμού του παράγοντα z , της μορφής:

$$Z^3 + K_1 Z^2 + K_2 Z + K_3 = 0 \quad (12)$$

Οι συντελεστές K_1 , K_2 , K_3 είναι συναρτήσεις της πίεσης, της θερμοκρασίας και των κρίσιμων τιμών της κάθε καθαρής ουσίας.

Όλες οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις ξεκινούν από την αφετηρία ότι η ολική πίεση που ασκεί το ρευστό, προκύπτει ως διαφορά δύο όρων, ενός που αναφέρεται στις απωστικές και ενός που αναφέρεται στις ελκτικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις:

$$p = p_{\text{replulsion}} - p_{\text{attraction}} = \frac{RT}{v - b} - p_{\text{attraction}} \quad (13)$$

Καθώς για τον όρο των «απωστικών» αλληλεπιδράσεων θεωρείται ότι αποδίδεται με ακρίβεια από το κλάσμα $RT/(v-b)$, για τον όρο των «ελκτικών» αλληλεπιδράσεων έχουν προταθεί διάφορες μαθηματικές εκφράσεις, οι οποίες και διαφοροποιούν τα διάφορα κυβικά καταστατικά μοντέλα μεταξύ τους. Η παράμετρος b σε όλα αυτά τα μοντέλα εκφράζει την οριακή τιμή του όγκου του ρευστού καθώς η πίεση τείνει στο

άπειρο. Στο μοντέλο VDW, αυτή η τιμή τείνει προς το $0,333v_c$, ενώ οι πειραματικές τιμές έδειξαν ότι στην πράξη αυτή κυμαίνεται από 23% ως 26% του κρίσιμου μοριακού όγκου. Τα περισσότερα κυβικά καταστατικά μοντέλα προβλέπουν, όντως, τιμές της παραμέτρου b εντός αυτού του διαστήματος. Στους Πίνακες 1 και 2 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των πιο γνωστών κυβικών καταστατικών μοντέλων και οι τιμές των παραμέτρων τους.

Πίνακας 1: Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις και Παράμετροι αυτών

Μοντέλο	«Ελκτικός» όρος	Παράμετροι
Van der Waals (VDW)	$\frac{a}{v^2}$	Εξισώσεις (3), (4)
Redlich-Kwong (RK)	$\frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}$	$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c}$ $b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} = 0.26v_c$
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)}$	$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$ $b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} = 0.26v_c$ $\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ $m = 0.480 + 1.574\omega - 0,176\omega^2$
Peng-Robinson (PR)	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$ $b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} = 0.253v_c$ $\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ $m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0,26992\omega^2$

Πίνακας 2: Παράμετροι της εξίσωσης (12) για κυβικές κ.έ.

Μοντέλο	K_1	K_2	K_3
VDW	-(B+1)	A	-AB
RK	-1	A-B-B ²	-AB
SRK	-1	A-B-B ²	-AB
PR	-(1-B)	A-2B-3B ²	-AB+B ² +B ³

Στον πίνακα 2, οι τιμές των παραμέτρων A και B ορίζονται ως εξής:

(α) Για την παράμετρο B, σε όλες τις κ.έ. είναι ίση με $B = bp/RT$ όπως το b ορίζεται σε κάθε καταστατική εξίσωση

(β) Για την παράμετρο A, είναι:

- στη VDW είναι: $A = ap/(RT)^2$
- στην RK είναι $A = ap/R^2 T^{2,5}$
- στις SRK και PR $A = a\alpha(T)p/(RT)^2$

1.3 Διαδικασία και ζητούμενα της άσκησης

Στη διάθεση των σπουδαστών είναι (α) βιβλιογραφικά δεδομένα τιμών συμπιεστότητας για διάφορα αέρια σε διάφορες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας και (β) λογισμικό (σε excel) για την επίλυση της κυβικής πολυωνυμικής εξίσωσης (12), με τη βοήθεια της μεθόδου Newton-Raphson για την επίλυση μη-γραμμικών εξισώσεων.

Για την ορθή επίλυση της εξίσωσης, πρέπει να προσεχθούν τα εξής:

- 1) Η διαστατική ομοιογένεια της εξίσωσης, η οποία καθορίζεται από την επιλογή των διαστάσεων της σταθεράς R των αερίων (π.χ. αν θα είναι $0.08314 \text{ Lt.bar.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ή $8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), είναι απαραίτητη.
- 2) Η κατάλληλη επιλογή της αρχικής τιμής, ώστε ο αλγόριθμος Newton-Raphson να συγκλίνει στην εκάστοτε επιθυμητή ρίζα. Προτείνεται η αρχική χρήση του προγράμματος Excel που κάνει γραφική επίλυση της (1), ώστε να γίνει η κατάλληλη επιλογή αρχικής τιμής. Ειδικά όταν χρησιμοποιείται η εξίσωση (12) στις συνθήκες κορεσμού, επιλέγεται η τιμή $Z=1$ για την εύρεση της μεγαλύτερης ρίζας που αντιστοιχεί στον κορεσμένο ατμό και η τιμή $Z=bp/RT=B$ για την εύρεση της μικρότερης ρίζας που αντιστοιχεί στο κορεσμένο υγρό.
- 3) Ως ικανοποιητική τιμή για την ακρίβεια ε του αλγόριθμου, μπορεί να θεωρηθεί το 10^{-4} (τέσσερα δεκαδικά ψηφία)

Ζητούνται:

(α) να κατασκευαστεί πρόγραμμα σε H/Y το οποίο υπολογίζει τη ρίζα της εξίσωσης (12), για μια οποιαδήποτε από τις τέσσερις κυβικές κ.ε. για δεδομένα p , T με τη χρήση του αλγόριθμου Newton-Raphson. Να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε γλώσσα προγραμματισμού (Fortran, C++, Matlab κλπ.), κατά την προτίμηση των σπουδαστών.

(β) να υπολογιστεί ο συντελεστής συμπιεστότητας για όλα τα ζεύγη τιμών (p , T) για τα οποία υπάρχει αντίστοιχη βιβλιογραφική τιμή (i) με χρήση του προγράμματος του ερωτήματος (α) και (ii) με τη βοήθεια της συσχέτισης Pitzer και να γίνει στατιστική επεξεργασία του σχετικού σφάλματος των υπολογιζόμενων τιμών ως προς τις βιβλιογραφικές, με τη χρήση του λογισμικού Excel που παρέχεται. Ποσοτικά ζητούμενα της στατιστικής επεξεργασίας είναι: η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή του σχετικού σφάλματος (σε απόλυτες τιμές), η μέση τιμή του, καθώς και η μέση τυπική απόκλιση ως προς τη μέση τιμή του στατιστικού δείγματος των σημείων που δέχθηκαν επεξεργασία. Συμπερασματικά, ζητούμενο είναι η αξιολόγηση της ακρίβειας με την οποία τα υπόψη μαθηματικά μοντέλα περιγράφουν την ογκομετρική συμπεριφορά της δοθείσας καθαρής ουσίας.

(γ) με τη χρήση είτε της συσχέτισης Pitzer, είτε της εξίσωσης van der Waals και της μεθόδου Newton-Raphson για επίλυσή της ως προς τον όγκο, να κατασκευαστεί γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας ως προς κάποιες ουσίες αναφοράς.

Συγκεκριμένα, κάθε σπουδαστής αναλαμβάνει μια καθορισμένη ουσία από μια ομάδα ομοειδών αερίων (π.χ. ευγενή αέρια, αέριοι υδρογονάνθρακες, αέρια οξείδια αμετάλλων, χλωροφθοράνθρακες κλπ.) και, αφού εισάγει τα σωστά δεδομένα στη σχέση (10), τη χρησιμοποιεί για να υπολογίσει το συντελεστή συμπιεστότητας της ουσίας αναφοράς στις τιμές του παρακάτω πίνακα. Αφού συμπληρωθεί ο πίνακας για κάθε μια από τις ουσίες αναφοράς, η ομάδα των σπουδαστών καταστρώνει τον τελικό πίνακα, που έχει ως στοιχεία του τις μέσες τιμές των υπολογισμών για κάθε ζεύγος τιμών (p_r , T_r) από όλες τις ουσίες αναφοράς. Ο τελικός αυτός πίνακας, ακολούθως, παριστάνεται σε λογαριθμικό διάγραμμα με τετμημένη την ανηγμένη πίεση, τεταγμένη το συντελεστή συμπιεστότητας και παράμετρο την ανηγμένη θερμοκρασία.

	T_r							
P_r	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	1,7	2,0
0,01								
0,05								
0,10								
0,20								
0,30								
0,40								
0,50								
1,00								
2,00								
3,00								
4,00								
5,00								
6,00								
8,00								
10,00								

1.4 Η μέθοδος των Newton-Raphson

Έστω ότι ζητείται η επίλυση της μη-γραμμικής εξίσωσης της μορφής:

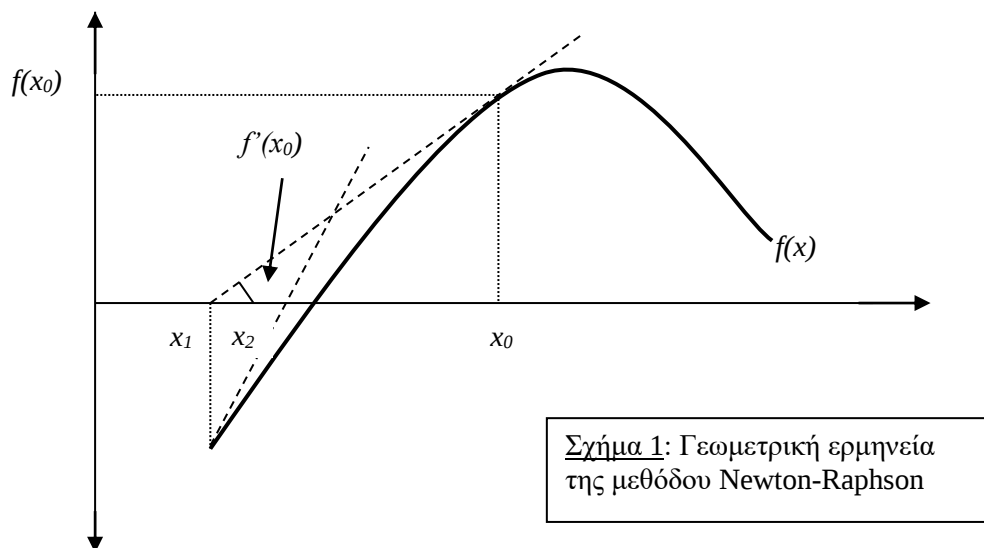
$$f(x) = 0 \quad (12)$$

όπου η $f(x)$ είναι συνάρτηση ορισμένη σε διάστημα $[a, \beta]$ συνεχής και 2 φορές παραγωγίσιμη σε κάθε σημείο αυτού, με $f(a) \cdot f(\beta) < 0$. Τότε, σύμφωνα με το θεώρημα του Bolzano, υπάρχει μια τουλάχιστον ρίζα της (12) στο διάστημα $[a, \beta]$. Εάν δε, η $f(x)$ είναι και γνησίως μονότονη στο $[a, \beta]$, η ρίζα αυτή είναι και μοναδική.

Εάν k ένα σημείο του $[a, \beta]$, με $f(k) \neq 0$, τότε η προσέγγιση της $f(x)$ με πολυώνυμο Taylor πρώτης τάξης σε μια περιοχή του k θα δίνεται από τη σχέση:

$$f(x) = f(k) + f'(k) \cdot (x - k) + \frac{f''(\xi)}{2!} \cdot (x - k)^2 \quad (13)$$

όπου $\xi \in (k, x)$. Στη σχέση (13), ο όρος δεύτερης τάξης μας δίνει το σφάλμα αποκοπής (truncation error) της προσέγγισης της $f(x)$ με πρωτοβάθμιο πολυώνυμο Taylor. Αν ορίσουμε την ακολουθία x_n με $x_0 = k$ και αναδρομικό τύπο:



$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (14)$$

τότε αποδεικνύεται (η απόδειξη παραλείπεται) ότι αυτή συγκλίνει στη ρίζα της (12). Η μέθοδος επίλυσης βάσει της (14) ονομάζεται μέθοδος Newton-Raphson και η σύγκλιση επιτυγχάνεται σε μικρό, σχετικά, αριθμό επαναλήψεων, υπό την προϋπόθεση ότι στην περιοχή της λύσης η $f'(x)$ δεν μηδενίζεται ή τείνει στο μηδέν. Υπό αυτή την προϋπόθεση, η μέθοδος συγκλίνει τετραγωνικά, δηλαδή το σφάλμα στην $(n+1)$ -επανάληψη είναι ανάλογο του σφάλματος του τετραγώνου του σφάλματος στην n -οστή.

Πράγματι, αν x^* η ρίζα της (12), τότε θα έχουμε: $\varepsilon_{n+1} = |x_{n+1} - x^*|$ και, λόγω των (13), (14) θα είναι:

$$\varepsilon_{n+1} = \left| x_n - x^* - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \right| = \left| \varepsilon_n - \varepsilon_n + \frac{f''(\xi)}{2f'(x_n)} \varepsilon_n^2 \right| = \left| \frac{f''(\xi)}{2f'(x_n)} \right| \varepsilon_n^2 \quad (15)$$

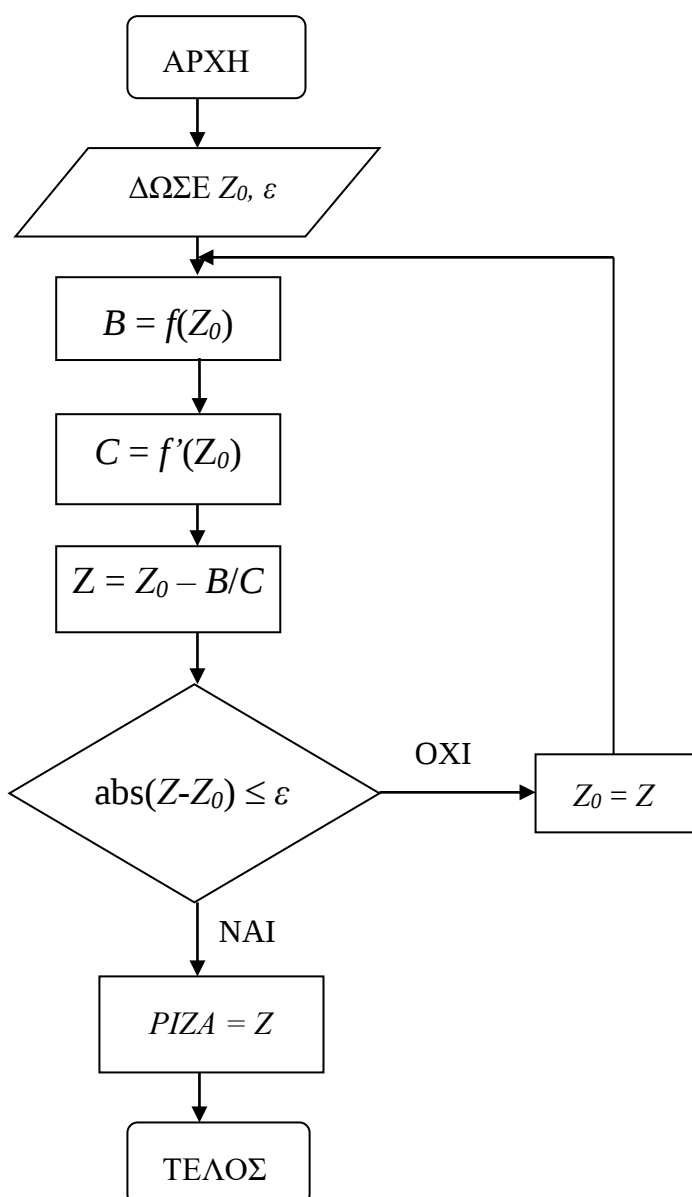
όπου το σημείο $\xi \in (x_n, x^*)$. Η σύγκλιση θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί όταν πληρείται το κριτήριο σύγκλισης:

$$|x_{n+1} - x_n| \leq \varepsilon \quad (16)$$

με ε μικρό θετικό αριθμό που εκφράζει την ακρίβεια της σύγκλισης (το πλήθος των ψηφίων με τα οποία προσεγγίζουμε την πραγματική ρίζα).

Το διάγραμμα ροής της μεθόδου Newton-Raphson, φαίνεται στο σχήμα 2, όπου:

- Z_0 , η αρχική εκτίμηση του όγκου, τη “διαβάζει” το πρόγραμμα απευθείας από το χρήστη
- $f(A)$ καλείται μια υπορουτίνα συνάρτησης με την ακόλουθη σύνταξη: FUNCTION F(K1, K2, K3, A), όπου K_i είναι οι συντελεστές του πολυωνύμου και A η τρέχουσα προσέγγιση του Z για την οποία υπολογίζεται η τιμή του.
- $f'(A)$ καλείται μια υπορουτίνα για την παράγωγο του πολυωνύμου στο A , με σύνταξη: FUNCTION DF(y1, y2, y3, A), όπου y_i είναι οι συντελεστές του τριωνύμου της παραγώγου – αφού το $f(A)$ είναι 3^{ου} βαθμού, το $f'(A)$ θα είναι δευτέρου – και A η τρέχουσα προσέγγιση του Z .
- $ABS(Z-A) < \varepsilon$, είναι η συνθήκη σύγκλισης με τη μορφή βρόχου του τύπου IF...THEN...ELSE.
- ε , η επιθυμητή ακρίβεια, η οποία επιλέγεται σύμφωνα με σχόλιο που έγινε παραπάνω.



Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής αλγόριθμου Newton – Raphson

Παράδειγμα υπολογισμού του συντελεστή συμπιεστότητας με επίλυση της εξίσωσης van der Waals. Να υπολογιστεί η τιμή του συντελεστή συμπιεστότητας z για το αέριο διοξείδιο του άνθρακα, σε πίεση 10 bar και θερμοκρασία 300°C αν το αέριο θεωρηθεί αέριο van der Waals. Πόσο % αποκλίνει το αποτέλεσμα από την τιμή της βιβλιογραφίας ($z_{\text{real}} = 0.9967$)² στις δεδομένες συνθήκες;

Λύση. Από τις σχέσεις (3) και (4), οι σταθερές a και b της εξίσωσης van der Waals προκύπτουν 3.6518 lt²bar/mol² και 0.04278 lt/mol. Με αντικατάσταση των δεδομένων στην εξίσωση (11), προκύπτει η προς επίλυση εξίσωση:

$$f(Z) = Z^3 - 1.0172Zv^2 + 0.0587Z - 0.11841 = 0 \quad (\text{i})$$

Με αρχική τιμή ίση με εκείνη του όγκου του ιδανικού αερίου $Z_0 = 1$ και ακρίβεια $\varepsilon = 0.01$ lt/mol, η σχέση (13) δίνει:

$$Z_1 = Z_0 - f(Z_0)/f'(Z_0) = 1 - 0.04/1.02 = 0.96$$

Επειδή $|0.96 - 1.00| = 0.04 > \varepsilon$, απαιτείται και δεύτερη επανάληψη, για την οποία έχουμε:

$$Z_2 = Z_1 - f(Z_1)/f'(Z_1) = 0.96 - 0.00/0.86 = 0.96$$

Αρα, έχουμε σύγκλιση στη δεύτερη επανάληψη, οπότε $Z = 0.96$ και η % απόκλιση από τη βιβλιογραφική τιμή είναι ίση με 4.2%.

Ενδεικτική Βιβλιογραφία:

1. Atkins, P., De Paula, J., *Φυσικοχημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014. ISBN 978-960-524-431-6
2. Πολυμένης, Σ., *ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ II – Πρώτος Τόμος (Απλά Σώματα)*, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2016
3. Ρακιντζής, Ν., *Φυσικοχημεία*, 3η Έκδοση, Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1998. ISBN 960-85334-6-5
4. Levine, I. N., *Physical Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2002. ISBN 978-0-07-253495-8
5. Raff, L. M., *Principles of Physical Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 2001. ISBN 978-0-13-027805-X
6. Silbey, R. J., Alberty, R. A., *Physical Chemistry*, 3rd ed., J. Wiley & Sons, New York, 2001. ISBN 978-0-471-38311-2
7. Perry, R.H., Green, D., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th edition, McGraw-Hill, pp. 2-176
8. Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, *Εισαγωγή στην Αριθμητική Ανάλυση (σημειώσεις Διαλέξεων και Εργασιών)*, Ηράκλειο, 2016

² Perry, R. H., Green, D., *Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, pp. 2-141

Προτεινόμενα Θέματα για τις ομάδες των σπουδαστών
Ομάδα Νο.....

Θέμα:

(α) Εκτίμηση αξιοπιστίας του μοντέλου van der Waals ως προς τη συμπιεστότητα.
 Ουσία αναφοράς:

(β) Κατασκευή γενικευμένου διαγράμματος συμπιεστότητας. Ομάδα ουσιών αναφοράς:.....

.....

Ομάδες ουσιών αναφοράς:

Ομάδα Α (ευγενή αέρια):

Αέριο	a (lt ² bar/mol ²)	b (lt/mol)	P _c , bar	T _c , K	V _c , lt/mol	ω
He	0.0346	0.02380	2.29	5.30	0.058	-0.388
Ne	0.2080	0.01672	26.70	44.40	0.042	-0.038
Ar	1.3550	0.03201	49.00	150.86	0.075	0.000
Kr	2.3250	0.03960	55.00	209.41	0.076	0.000
Xe	4.1920	0.05156	58.41	289.70	0.118	0.000

Ομάδα Β (κατώτεροι υδρογονάνθρακες):

Αέριο	a (lt ² bar/mol ²)	b (lt/mol)	P _c , bar	T _c , K	V _c , lt/mol	ω
CH ₄	2.300	0.04301	45.9	190.56	0.099	0.011
C ₃ H ₈	9.385	0.09044	42.1	369.83	0.200	0.149
n-C ₄ H ₁₀	13.930	0.11680	37.7	425.12	0.255	0.197
C ₂ H ₄	4.612	0.05821	50.3	282.34	0.132	0.086
i-C ₅ H ₁₂	18.290	0.14150	33.7	460.43	0.304	0.226

Ομάδα Γ (αέρια αμέταλλα και οξείδια):

Αέριο	a (lt ² bar/mol ²)	b (lt/mol)	P _c , bar	T _c , K	V _c , lt/mol	ω
O ₂	1.3780	0.03183	50.2	154.58	0.074	0.020
N ₂	1.4080	0.03913	33.9	126.20	0.089	0.037
H ₂	0.2476	0.02661	13.2	33.19	0.064	-0.215
CO ₂	3.6400	0.04267	73.9	304.21	0.095	0.224
CO	1.5050	0.03985	34.9	132.92	0.093	0.048

Ομάδα Δ (αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες):

Αέριο (*)	a (lt ² bar/mol ²)	b (lt/mol)	P _c , bar	T _c , K	V _c , lt/mol	ω
CCl ₄	20.010	0.12810	45.40	556.35	0.274	0.191
CHF ₃	5.378	0.06403	48.16	298.90	0.133	---
CH ₂ F ₂ (R-32)	6.184	0.06268	57.85	351.30	0.122	---
CH ₃ CHCl ₂	15.730	0.10720	50.70	523.00	0.240	---
CH ₃ CH ₂ Br	11.890	0.08406	62.90	503.80	0.215	0.259

(*) R-32: διφθορομεθάνιο (CH₂F₂), Freon-32