

Οδηγός Εργαστηριακής Άσκησης Φ30 (Άσκηση Φ/Χ με Η/Υ)

(Μελέτη και Εφαρμογή της Καταστατικής Εξίσωσης van der Waals)

Σκοπός της συγκεκριμένης υπολογιστικής άσκησης είναι η μελέτη και αριθμητική επίλυση της καταστατικής εξίσωσης van der Waals (vdW). Η μελέτη των αερίων ξεκινά με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων ($pV = nRT$). Ως ιδανικό ή τέλει αέριο, ορίζεται το αέριο του οποίου τα άτομα ή τα μόρια κινούνται ελεύθερα στο χώρο χωρίς αλληλεπιδράσεις. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι αυτό το μοντέλο αποτελεί την βάση της κινητικής θεωρίας, στα πλαίσια της οποίας το αέριο θεωρείται ως ένα σύνολο σωματιδίων αμελητέου μεγέθους ευρισκομένων σε συνεχή και ανεξάρτητη хаοτική κίνηση. Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πραγματικά αέρια μόνο σε πολύ χαμηλές πυκνότητες και υψηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό, απαιτείται η ανάπτυξη πολυπλοκότερων εξισώσεων που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές πιέσεις τόσο πολικών όσο και μη πολικών ουσιών. Προς τούτο το σκοπό μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι καταστατικές εξισώσεις *virial*:

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad (1)$$

Οι συντελεστές B , C είναι γνωστοί ως δεύτερος και τρίτος συντελεστή *virial* αντιστοίχως. Από την μορφή της εξίσωσης (1) γίνεται σαφές ότι αποτελεί διόρθωση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων προσθέτοντας, επιπλέον όρους ώστε να περιγραφεί κατάλληλα η απόκλιση από την ιδανικότητα του υπό μελέτη συστήματος. Η εξίσωση vdW χρησιμοποιείται για ρευστά που αποτελούνται από σωματίδια μη μηδενικού όγκου παρουσία ελκτικής διαμοριακής δύναμης. Ο μη μηδενικός όγκος έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό του διαθέσιμου όγκου από V σε $V - nb$. Ο τελευταίος όρος αποτελεί προσεγγιστικά τον όγκο που κατέχουν τα σωματίδια και έχει ως αποτέλεσμα, αρχικώς, η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων να τροποποιηθεί σε

$$p = \frac{nRT}{V - nb} \quad (2)$$

Όμως, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, υπάρχουν πλέον και ελκτικές δυνάμεις γεγονός που οδηγεί σε ελάττωση της πίεσης που εξασκεί το θεωρούμενο αέριο. Η πίεση μειώνεται ανάλογα με το τετράγωνο της πυκνότητας και συγκεκριμένα κατά την ποσότητα $a/(V/n)^2 = a/V_m^2$, όπου η παράμετρος a είναι μια σταθερά, χαρακτηριστική για κάθε αέριο. Το προηγούμενο πηλίκο είναι επίσης γνωστό και ως *εσωτερική πίεση* ενώ η τελική έκφραση για την εξίσωση vdW περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (3)$$

ή ισοδύναμα χρησιμοποιώντας το γραμμοριακό όγκο:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (4)$$

Επιπλέον, η εξίσωση (4) μπορεί με κατάλληλη αναδιάταξη των όρων να γραφεί ως μια κυβική εξίσωση του γραμμοριακού όγκου. Συγκεκριμένα, λαμβάνει την μορφή:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (5)$$

Στα πλαίσια αυτής της άσκησης θα δοθεί ιδιαίτερη έμφαση σε αυτή την εξίσωση η οποία θα λυθεί με μεθόδους αριθμητικής ανάλυσης για τον υπολογισμό γραμμοριακών όγκων καθώς και για την εκτίμηση θερμοδυναμικών συναρτήσεων όπως είναι οι ελεύθερες ενέργειες Helmholtz και Gibbs. Συγκεκριμένα, η μέθοδος Newton-Raphson θα εφαρμοστεί για την συνάρτηση

$$f(V_m) = V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} \quad (6)$$

Στα πλαίσια αυτής της μεθόδου χρειάζεται και η πρώτη παράγωγος της ανωτέρω συναρτήσεως:

$$\frac{df}{dV_m} = 3V_m^2 - 2\left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m + \frac{a}{p} \quad (7)$$

Πλήρη περιγραφή των μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται στα πλαίσια της παρούσας άσκησης παρέχονται στις επόμενες δυο ενότητες.

Θα πρέπει να έχει γίνει προφανές από την προηγούμενη συζήτηση ότι μια τόσο απλή εξίσωση είναι αδυνατό να περιγράψει όλα τα ρευστά για όλους τους πιθανούς συνδυασμούς πίεσεως και θερμοκρασίας. Το βασικό πλεονέκτημα της εξίσωσης vdW είναι ότι έχει αφενός (απλή) αναλυτική μορφή και αφετέρου μπορούν να εξαχθούν κάποια γενικά συμπεράσματα για τα πραγματικά αέρια. Γενικά, είναι μια προσεγγιστική εξίσωση και η ισχύς της μειώνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα και ελαττώνεται η θερμοκρασία. Στη βιβλιογραφία υπάρχει μια πληθώρα καταστατικών εξισώσεων πολυπλοκότερης μορφής που περιγράφουν ουσίες ή μείγματα ουσιών στην ρευστή φάση. Αν καμία άλλη καταστατική εξίσωση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα σύστημα, τότε επιστρέφουμε στην εξίσωση *virial*.

Η μέθοδος Newton-Raphson

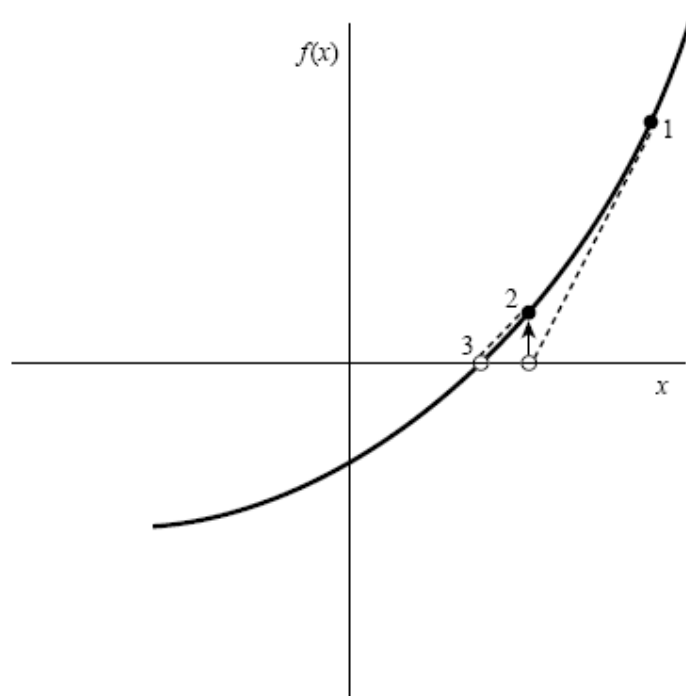
Η μέθοδος Newton-Raphson αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την αριθμητική επίλυση πραγματικών εξισώσεων. Η βασική ιδέα είναι η εξής: έστω ότι αναζητείται η λύση της εξίσωσης

$$f(x) = 0$$

στη γειτονιά του σημείου x_1 . Η παράγωγος της συνάρτησης f στο σημείο αυτό ορίζεται ως

$$f'(x_1) = \frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x_1) - f(x_2)}{x_1 - x_2} = \frac{f(x_1) - 0}{x_1 - x_2} \quad (8)$$

όπου θεωρούμε ότι το σημείο x_2 προκύπτει από την τομή της εφαπτομένης της f στο σημείο x_1 με τον οριζόντιο άξονα – εξ ου και η παραδοχή $f(x_2) = 0$.



Διάγραμμα 1: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Newton-Raphson.

Λύνοντας την παραπάνω εξίσωση ως προς το σημείο τομής x_2 , έχουμε:

$$f'(x_1) = \frac{f(x_1)}{x_1 - x_2} \Leftrightarrow x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \quad (9)$$

Το σημείο x_2 αποτελεί μία αδρή εκτίμηση της λύσης της εξίσωσης $f(x)=0$. Μία σαφώς καλύτερη εκτίμηση της λύσης προκύπτει από διαδοχικές εφαρμογές της παραπάνω προσέγγισης, λαμβάνοντας κάθε φορά ως αρχικό σημείο το προκύπτων σημείο του προηγούμενου βήματος. Η διαδικασία αυτή μπορεί να περιγραφεί από την αναδρομική σχέση

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (10)$$

Για την αριθμητική της επίλυση, επιλέγουμε το αρχικό σημείο x_1 , κοντά στο οποίο εικάζουμε ότι βρίσκεται η ζητούμενη λύση, υπολογίζουμε τις τιμές της συνάρτησης και της πρώτης παραγώγου $f(x_1)$ και $f'(x_1)$ και λαμβάνουμε την τιμή x_2 . Στη συνέχεια, επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία με αρχικό σημείο το x_2 , λαμβάνοντας έτσι το σημείο x_3 και ούτω καθεξής, μέχρι να ικανοποιηθεί το κριτήριο σύγκλισης $|x_{n+1} - x_n| < \varepsilon$ όπου ε ένας αρκούντως μικρός αριθμός.

Η μέθοδος Newton-Raphson συγκλίνει σχεδόν πάντα στη λύση της εξίσωσης, δεδομένου ότι το αρχικό σημείο έχει ληφθεί σχετικά κοντά στην εκτιμώμενη λύση και ότι η παράγωγος στο σημείο αυτό είναι διάφορη του μηδενός.

Αριθμητική ολοκλήρωση με τον κανόνα του τραπεζίου

Ο κανόνας του τραπεζίου αποτελεί μία απλή μέθοδο αριθμητικού υπολογισμού ορισμένων ολοκληρωμάτων. Έστω ότι ζητείται το ολοκλήρωμα

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (11)$$

Για τον υπολογισμό του, εφαρμόζεται μία διακριτοποίηση του διαστήματος $[a, b]$, κατά την οποία το διάστημα χωρίζεται σε N τμήματα μήκους h . Θεωρώντας ότι $a = x_0$ και $b = x_N$, το παραπάνω ολοκλήρωμα γράφεται:

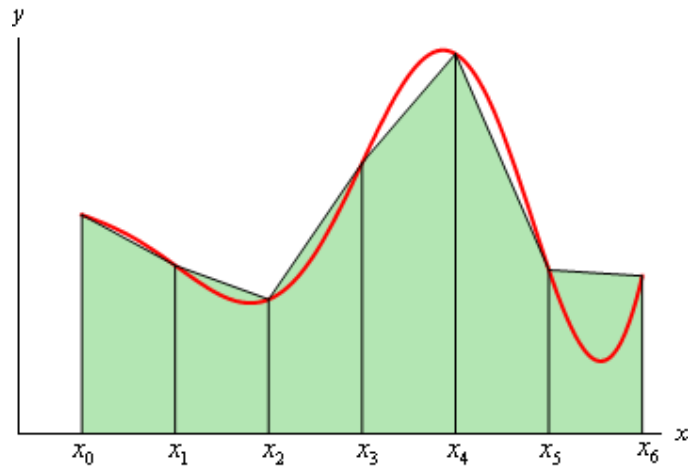
$$I = \int_a^b f(x) dx = \int_{x_0}^{x_1} f(x) dx + \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx + \dots + \int_{x_{N-1}}^{x_N} f(x) dx = \sum_{k=1}^N \int_{x_{k-1}}^{x_k} f(x) dx = \sum_{k=1}^N I_k \quad (12)$$

όπου

$$x_i = x_0 + i \cdot h$$

και

$$h = \frac{b-a}{N}$$



Διάγραμμα 2: Σχηματική αναπαράσταση του κανόνα του τραπεζίου.

Προσεγγίζοντας κάθε υπο-ολοκλήρωμα I_k με το εμβαδόν ενός τραπεζίου, έχουμε:

$$I_k = \int_{x_{k-1}}^{x_k} f(x) dx \cong \frac{x_k - x_{k-1}}{2} [f(x_k) + f(x_{k-1})] = \frac{h}{2} [f(x_k) + f(x_{k-1})] \quad (13)$$

Τότε, το υπό εξέταση ορισμένο ολοκλήρωμα γράφεται:

$$I = \sum_{k=1}^N I_k \cong \frac{h}{2} \sum_{k=1}^N [f(x_k) + f(x_{k-1})] = \frac{h}{2} [f(x_0) + 2f(x_1) + \dots + 2f(x_{N-1}) + f(x_N)] \quad (14)$$

Βιβλιογραφία

1. Atkins, P. W. *Φυσικοχημεία* (1998), Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (Τόμος Ι).
2. Levine, I. N. *Physical Chemistry* (2002), Mc Graw Hill (Πέμπτη Έκδοση).
3. Τασσιός Δ. Π. *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής* (2001), Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ.
4. Atkison, K. E. *An introduction to Numerical Analysis* (1989), Εκδόσεις John Wiley and Sons (Δεύτερη Έκδοση).
5. Παπαγεωργίου Γ. Σ.; Τσίτουρας Χ. Γ. *Αριθμητική Ανάλυση σε MATLAB και Mathematica* (2000), Εκδόσεις Συμμεών.

Υπολογιστικό Μέρος: Κάθε ομάδα πρέπει να παραδώσει στον υπεύθυνο της άσκησης αναφορά που θα απαντάει στα ακόλουθα προβλήματα:

Πρόβλημα 1: Υπολογίστε το γραμμομοριακό όγκο του CO_2 σε θερμοκρασία 500K και πίεση 10,1325 MPa (= 100 atm) θεωρώντας ότι υπακούει στην καταστατική εξίσωση vdW. Στα πλαίσια του εργαστηρίου θα ζητηθεί ο υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου και σε άλλες περιπτώσεις.

Πρόβλημα 2: Δοθέντων της κρίσιμης πίεσης ($p_c = 4.83\text{MPa}$) και κρίσιμης θερμοκρασίας ($T_c = 151\text{K}$) του Ar, υπολογίστε αρχικώς τις παραμέτρους a και b και εν συνεχεία τη διάμετρο των ατόμων του αερίου.

Πρόβλημα 3: Ένα ρευστό vdW υφίσταται ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση από όγκο V_1 σε όγκο V_2 . Υπολογίστε τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για την προαναφερθείσα διεργασία. (Υπόδειξη: το ολικό διαφορικό πρώτης τάξης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz ως συνάρτηση των φυσιολογικών μεταβλητών της γράφεται ως εξής: $dA = -SdT - pdV + \mu dN$)

Πρόβλημα 4: Ένα ρευστό vdW υφίσταται ισοθερμοκρασιακή μεταβολή από πίεση p_1 σε πίεση p_2 . Υπολογίστε τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την προαναφερθείσα διεργασία. (Υπόδειξη: το ολικό διαφορικό πρώτης τάξης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ως συνάρτηση των φυσιολογικών μεταβλητών της γράφεται ως εξής: $dG = Vdp - SdT + \mu dN$)