



TMA4320 vår 2023 - Prosjekt i teknisk fysikk

Jon Andreas Støvneng, Niels Henrik Aase, Anne Kværnø

March 14, 2023

Damptrykk for H₂O

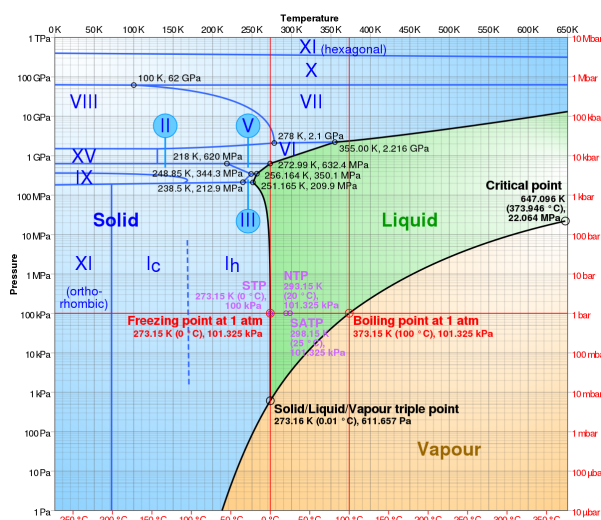


Figure 1: Fasediagram for H₂O [1]. Damptrykk-kurven går fra trippelpunktet ved 0.01°C til kritisk punkt ved 373.946°C. Ved riktig høye trykk kan is eksistere i en rekke ulike krystallinske former.

Prosjektperiode: 15.03.23 - 31.03.23

Praktisk informasjon

Innleveringsfrist: Fredag 31.03.23, kl 14.00

Ovsys (Se wikisiden til faget for mer info)

Språk: Dere kan velge om dere vil svare på engelsk eller norsk.

Innleveringsformat: Jupyter Notebook. **NB!** Notebooken skal være kjørt ved levering.

Fagansvarlig: Jon Andreas Støvneng, mail: jon.stovneng@ntnu.no

Vurderingsansvarlig: Niels Henrik Aase, mail: niels.h.aase@ntnu.no

1 Innledning

I dette prosjektet skal vi studere damptrykk-kurven $p(T)$ for vann, H_2O . Damptrykk-kurven beskriver ved hvilket (damp-)trykk p de to fasene gass og væske kan eksistere samtidig i termodynamisk likevekt ved en gitt temperatur T . Det er antagelig velkjent at H_2O har et damptrykk på ca 1 atm (ca 10^5 Pa) ved 100°C (373.15 K). Da er damptrykket det samme som det omgivende lufttrykket, og vannet *koker*. Høyt til fjells er lufttrykket lavere enn i lavlandet. Da koker vann ved en lavere temperatur.

Fra grunnleggende termodynamikk følger det at stigningstallet til damptrykk-kurven er gitt som¹

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (1)$$

Dette er Clapeyrons ligning (evt Clausius – Clapeyrons ligning). Her er $\Delta S = S_g - S_v$ og $\Delta V = V_g - V_v$ henholdsvis entropiendringen og volumendringen når en viss stoffmengde omdannes fra væske til gass ved aktuelt trykk og temperatur. Entropiendringen kan skrives på formen

$$\Delta S = \frac{L(T)}{T}. \quad (2)$$

Her er $L(T)$ stoffets fordampingsvarme, dvs den varmeenergien som må tilføres for å omdanne stoffmengden fra væske til gass. Både gassvolumet V_g og væskevolumet V_v avhenger av temperaturen, slik at ligningen som skal løses er

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L(T)}{T \Delta V(T)}. \quad (3)$$

Damptrykk-kurven går fra trippelpunktet (p_t, T_t) , der alle tre faser (gass, væske og fast stoff) kan eksistere i samtidig likevekt, til kritisk punkt (p_c, T_c) , der forskjellen mellom

¹Vi har likevekt mellom gass- og væskefasen av et stoff når kjemisk potensial er like stort i de to fasene, $\mu_g = \mu_v$. Da er endringen i Gibbs fri energi like stor for N molekyler i gass- og væskefasen når trykk og temperatur endres fra verdiene (p, T) til $(p + dp, T + dT)$ langs koeksistenskurven, dvs $dG_g = dG_v$. Fra definisjonen av G er $dG = V dp - S dT$. Dermed er $V_g dp - S_g dT = V_v dp - S_v dT$, dvs $dp/dT = (S_g - S_v)/(V_g - V_v)$.

væske og gass opphører. Ved høyere trykk og temperatur enn (p_c, T_c) er stoffet et superkritisk fluid.²

Med trippelpunktet som referanse er

$$p(T) = p_t + \int_{T_t}^T \frac{L(T) dT}{T \Delta V(T)}. \quad (4)$$

I dette prosjektet skal vi først fastlegge damptrykk-kurven til H_2O med van der Waals tilstandsligning (Oppgave 1). Vi skal sammenligne med eksperimentelle verdier og konkludere med at van der Waals tilstandsligning på ingen måte treffer blink her. Deretter skal vi dra nytte av eksperimentelle data for $L(T)$ og $\Delta V(T)$ og løse Clapeyrons ligning med numerisk integrasjon (Oppgave 2). Både L og ΔV er såkalte ekstensive termodynamiske størrelser, dvs de er mengdeproporsjonale. Forholdet $L/\Delta V$ blir dermed mengdeuavhengig. Vi betrakter hele tiden 1 mol med stoff, dvs N_A molekyler, der $N_A \equiv 6.02214076 \cdot 10^{23}$ pr mol (Avogadros konstant).³ Fasediagrammet for H_2O er vist i Fig. 1.

2 Analytisk løsning for damptrykk-kurven

I et lite temperaturområde omkring et valgt referansepunkt (p_0, T_0) kan vi med god tilnærming anta at fordampingsvarmen L er konstant. Videre, hvis vi er tilstrekkelig langt unna kritisk punkt, kan vi sette $\Delta V(T) \simeq V_g(T)$; da er gassvolumet V_g mye større enn væskevolumet V_v . I tillegg antar vi at gassen er ideell, slik at $V_g(T) = RT/p$ for 1 mol gass. Den molare gasskonstanten R er ca 8.314 J/mol K. Clapeyrons ligning blir med disse antagelsene

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}, \quad (5)$$

som integreres og gir

$$p(T) = p_0 \exp \left[\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (6)$$

3 van der Waals tilstandsligning

Tilstandsligningen for en ideell gass er

$$p = \frac{nRT}{V}. \quad (7)$$

Johannes Diderik van der Waals (Nobelprisen i fysikk 1910) foreslo en mer realistisk tilstandsligning, som for en stoffmengde $n = 1$ mol ser slik ut:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (8)$$

²<https://www.youtube.com/watch?v=P9EftqFYaHg> viser overgangen til et superkritisk fluid for CO_2 . Denne ble vist i TFY4165 Termisk fysikk i høst.

³Den eksakte definisjonen av 1 mol siden 20.05.2019.

For det første er volumet V erstattet med $V - b$: Molekylene er ikke punktpartikler, slik at tilgjengelig volum for et gitt molekyl er mindre enn det totale volumet V . For det andre virker det svake tiltrekkende krefter mellom molekylene. Dette gir et redusert trykk i fluidet, sammenlignet med trykket i en ideell gass; derav bidraget $-a/V^2$.

Parametrene a og b er empiriske og fastlegges som regel med utgangspunkt i to av de tre kritiske størrelsene trykk p_c , temperatur T_c og (molart) volum V_c . For den kritiske isoterme (dvs kurven $p(V)$ for konstant temperatur T_c) er kritisk punkt et sadelpunkt, dvs $(\partial p/\partial V)_c = 0$ og $(\partial^2 p/\partial V^2)_c = 0$. Van der Waals tilstandsligning gir nå $T_c = 8a/27Rb$, $p_c = a/27b^2$ og $V_c = 3b$. Eksperimentelle verdier for H_2O er $T_c = 647.096$ K, $p_c = 22.064$ MPa og $V_c = 55.948$ mL. Dersom vi nå tar utgangspunkt i uttrykkene for T_c og p_c , finner vi $a = 27R^2T_c^2/64p_c$ og $b = RT_c/8p_c$. Nå blir van der Waals kritisk volum $V_c = 3b$ betydelig større enn den eksperimentelle verdien, men det er ingen kombinasjoner av a og b som kan gi samsvar med mer enn to termodynamiske variable i det kritiske punkt.

Van der Waals tilstandsligning er med andre ord ikke eksakt, men den representerer en forbedring i forhold til ideell gass tilstandsligning, i den forstand at den kan beskrive kvalitativt faselikevekten mellom gass og væske. En van der Waals isotherm er vist i Fig. 2.

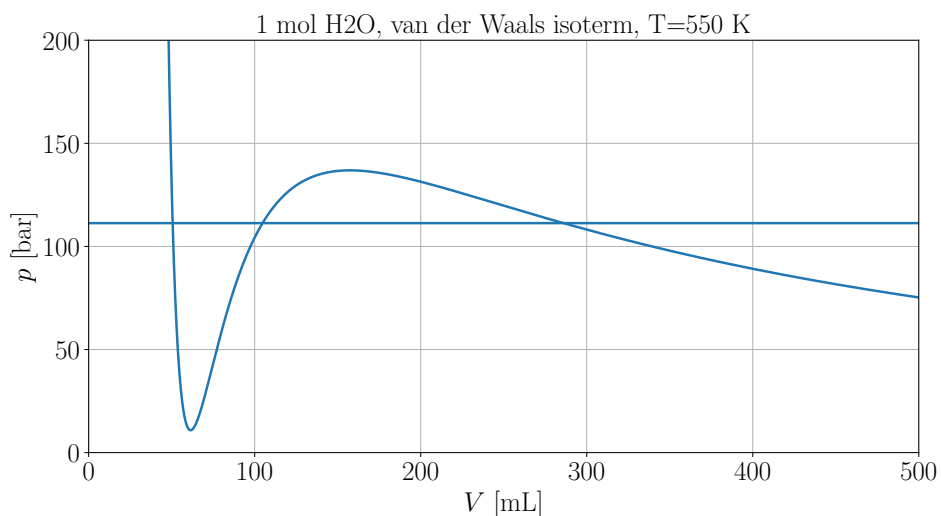


Figure 2: Van der Waals isotherm for H_2O ved $T = 550$ K. Isoterme er ufysisk mellom $V_v = 51$ mL og $V_g = 286$ mL og erstattes her av kurven ved konstant trykk ca 111 bar.

Van der Waals isotermer ved temperaturer under kritisk temperatur T_c er ufysiske for volum mellom væskevolumet V_v og gassvolumet V_g . Her er isoterme horisontal siden faseovergangen (fordamping og volumøkning fra V_v til V_g eller kondensasjon og volumreduksjon fra V_g til V_v) finner sted ved konstant trykk. Koeksistenstrykket fastlegges med Maxwells konstruksjon, som sier at de to arealene mellom van der Waals-isoterme

$p(V)$ og det konstante koeksistenstrykket skal være like store.⁴

Maxwells konstruksjon

For en gitt temperatur $T < T_c$ vil den horisontale koeksistenskurven krysse van der Waals-isotermen $p(V)$ i tre punkter. Krysningpunktet som gir det minste volumet V_v tilsvarer at alt H_2O er i væskeform. I denne tilstanden vil vannet begynne å fordampe, ved konstant trykk p_0 og konstant temperatur, dersom vi tilfører varmeenergi. I krysningpunktet som gir det største volumet V_g er alt H_2O i gassform. Skjæringspunkt nummer tre skal tilsvare et volum V_0 som sørger for at arealet mellom likevektskurven og van der Waals-kurven på intervallet fra V_v til V_0 er like stort som arealet mellom de to kurvene på intervallet fra V_0 til V_g . Med andre ord,

$$p_0(V_0 - V_v) - \int_{V_v}^{V_0} p(V) dV = \int_{V_0}^{V_g} p(V) dV - p_0(V_g - V_0), \quad (9)$$

eller

$$\begin{aligned} p_0(V_g - V_v) &= \int_{V_v}^{V_g} p(V) dV \\ &= \int_{V_v}^{V_g} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \\ &= RT \ln \frac{V_g - b}{V_v - b} - \frac{a(V_g - V_v)}{V_g V_v}. \end{aligned} \quad (10)$$

Videre er både $p(V_g) = p_0$ og $p(V_v) = p_0$, som med tilstandsligningen betyr at

$$p_0 = \frac{RT}{V_g - b} - \frac{a}{V_g^2} = \frac{RT}{V_v - b} - \frac{a}{V_v^2}. \quad (11)$$

Til slutt eliminerer vi trykket p_0 ved å sette det ene av uttrykkene for p_0 i ligning (11) inn i ligning (10). Det gir

$$\frac{RT}{V_g - V_v} \ln \frac{V_g - b}{V_v - b} - \frac{a}{V_g V_v} = \frac{RT}{V_g - b} - \frac{a}{V_g^2}. \quad (12)$$

De to (ikke-lineære) ligningene (11) og (12) løses med Newtons metode. Deretter kan man finne damptrykket $p(T)$ ved å sette verdier for $V_v(T)$ eller $V_g(T)$ inn i tilstandsligningen.

4 Kurvetilpasning og numerisk løsning av Clapeyrons ligning

Både $L(T)$, $V_g(T)$ og $V_v(T)$ er eksperimentelt kartlagt langs damptrykk-kurven for H_2O , fra trippelpunkt til kritisk punkt. Webressursen **engineeringtoolbox** inneholder tabulerte verdier for alle tre størrelser. Det kan være hensiktsmessig å ha enkle analytiske

⁴Regelen om like store arealer følger av at i likevekt er kjemisk potensial det samme i de to fasene.

funksjoner for L , V_g og V_v som gir god tilpasning til eksperimentelle verdier. Dette skal vi se nærmere på i oppgave 2. De analytiske funksjonene kan settes inn i uttrykket for dp/dT . Deretter kan vi integrere ligningen

$$dp = \frac{L(T)}{T \cdot [V_g(T) - V_v(T)]} dT \quad (13)$$

med en passende numerisk metode.

5 Oppgaver

Som i de foregående prosjektene kan dere referere direkte til oppgavenumrene (for eks. **1e**)) i besvarelsen, men **pass på** at den endelige rapporten er skrevet som en helhetlig tekst, ikke en oppramsing av svarene på oppgavene. Dette prosjektet er litt mer åpent strukturert enn biofysikkprosjektet, så selv om dere absolutt burde sjekke at dere svarer på alt oppgavene spør om, så bør dere utdype og diskutere når dere ser muligheten til det (i større grad enn i biofysikkprosjektet). For eksempel bør alle plott kommenteres/diskuteres selv om det ikke står eksplisitt i oppgaven.

Den endelige rapporten skal inneholde både en innledning og en konklusjon. Den skal også inneholde en kort del der dere beskriver og motiverer problemet prosjektet tar for seg, gjerne ved bruk av et par ligninger. Disse tre delene skal kunne leses uten å ha lest prosjektbeskrivelsen. Ellers kan dere anta at leseren har god kjennskap til temaet og prosjektbeskrivelsen. Dette er ikke et fysikk-kurs, så dere trenger ikke forklare hvor tilstandsligningene kommer fra, men variablene som brukes bør likevel forklares kort. Til de som føler at dere er på litt tynn is fysikkmessig i dette prosjektet, husk at oppgavene ofte koker ned til å løse en ligning (som refereres til i oppgaveteksten) og plotte resultatet. Det er positivt når den tilhørende diskusjonen har en viss forankring i fysikken, men ofte kommer man langt ved å bare se på funksjonene som plottes (for eksempel i oppgave **1b**)). Man kan fint få en god karakter uten å ha en solid forståelse av fysikken i prosjektet, gitt at man har forstått det matematisk/programmeringsmessig. Merk at siden dette er tredje og siste prosjekt i faget forventes det i større grad enn tidligere at dere finner frem til dokumentasjon og implementere algoritmer på egenhånd.

Vi anbefaler å flette sammen koden, resultatene og rapporten. Koden deres skal være enkel å lese og forståelig med informative variabelnavn. Bruk gjerne kommentarer. Godt dokumentert og strukturert kode vil trekke besvarelsen i positiv retning. En kort og konsis rapport som fortsatt svarer på det oppgavene ber om vil også trekke opp.

Parametre, enheter og kilder

I starten av koden deres er det endel parametre som det er hensiktsmessig å kun definere én gang. For eksempel vil T_c og p_c være konstante i hele prosjektet (og dermed vil også a og b være konstante) siden vi kun undersøker H_2O . Den universelle gasskonstanten er $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Som nevnt tidligere antar vi gjennom hele prosjektet at vi ser på 1 mol med vann. Dere vil måtte hente inn eksperimentelle data fra internett, og da må

dere sannsynligvis konvertere fra et sett med enheter til et annet. Det forventes at dere får til dette uten hjelp fra oppgaveteksten, men vi nevner likevel at å konvertere fra gram til mol kan gjøres ved å slå opp den molare massen til vann. Merk at når dere bruker eksterne kilder for å finne eksperimentelle data så **må** dere ha med en kildereferanse. Alle nødvendige data ligger på nettsidene i [2], men dere står selvsagt fritt til å velge andre kilder om dere ønsker det. Dere trenger ikke forklare i detalj hvordan de eksperimentelle verdiene blir hentet fra nettsiden og inn i Python.

Når dere plotter fysiske størrelser, **skal** dere ha med fysiske enheter. Vi har oppgitt T_c og p_c i SI-enheter, og det kan være hensiktsmessig å holde seg til dette. Bruk likevel skjønn når dere velger enheter i forskjellige figurer. For eksempel er det lettere for leseren å forholde seg til 10 mL enn $0.000\,01\text{ m}^3$.

Oppgave 1: van der Waals tilstandsligning og damptrykk

I første oppgave skal vi i hovedsak konsentrere oss om van der Waals tilstandsligning.

1a) Bestem van der Waals-parametrene a og b med utgangspunkt i p_c og T_c , eller finn a og b direkte i litteraturen. Pass på enheter. Regn ut kritisk molart volum $V_c = 3b$ og sammenlign med eksperimentell verdi.

1b) Plott $p(V)$ ved å bruke van der Waals tilstandsligning (8) med $T = T_c$. Bruk V -verdier på intervallet $[75, 300]$ mL. Beskriv den kvalitative forskjellen på denne isoterme og isoterme vist i Figur 2.

Et numerisk intermezzo

For å finne damptrykk-kurven må man løse ligningssettet (11) og (12). Dette skal gjøres med Newtons metode. For å bli bedre kjent med Newtons metode, har vi to korte deloppgaver der dere skal implementere Newtons metode for én variabel før vi gir oss i kast med å bruke flervariabelvarianten. Detaljer angående denne metoden står i appendiks A, blant annet står algoritmen for å løse én skalar ligning i ligning (19). Ligningen dere skal løse er inspirert av prosjektets tema, faseovergangen fra damp til væske. Faseoverganger er et fascinerende tema innenfor fysikk og beskriver hvordan mikroskopiske detaljer kan få dramatiske makroskopiske konsekvenser (mer om dette i fag som FY3106 - Faseoverganger og kritiske fenomener). En av få faseoverganger man kan beskrive eksakt er faseovergangen i en todimensjonal Ising-modell (en modell for magnetisme som også ble nevnt i biofysikkprosjektet). Lars Onsager viste i 1944 at en slik modell gikk fra en uordnet til ordnet tilstand ved den kritiske temperaturen T_c som oppfyller ligningen

$$\sinh^2\left(\frac{2c}{T_c}\right) = 1, \quad (14)$$

der c er en variabel med enhet K (kelvin). Løsningen på ligning (14) kan vises å være

$$T_c = \frac{2c}{\ln(1 + \sqrt{2})}. \quad (15)$$

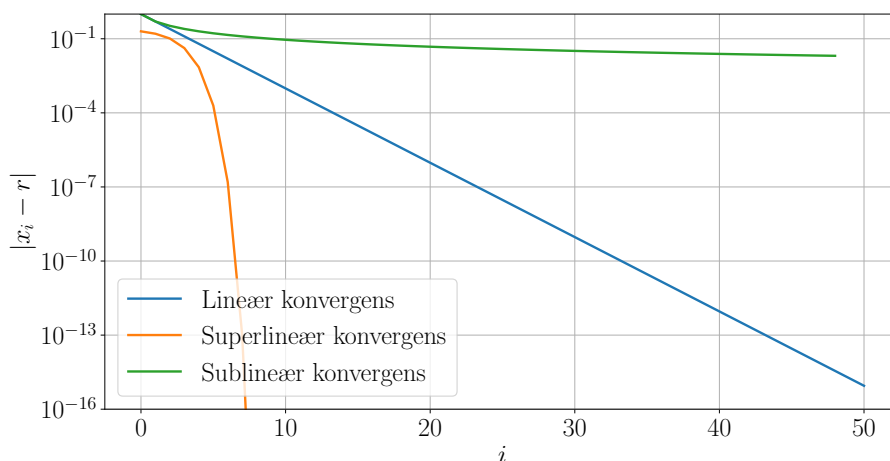


Figure 3: Illustrasjon av tre typer konvergens for en følge $\{x_i\}$ som konvergerer mot r .

1c) Implementer Newtons metode for én variabel og løs ligning (14) med hensyn på T_c . Velg selv feiltoleranser (altså kriteriet dere bruker for å stoppe algoritmen når dere er "nært nok" løsningen). Bruk $c = 1$ K. Sjekk at svaret dere får samsvarer med ligning (15). Hvordan påvirker startverdien dere velger numerikken? Ta vare på følgen $\{x_i\}$ som er definert i ligning (19), den skal brukes i neste deloppgave.

Tips: For å unngå å havne i en uendelig løkke kan det være hensiktsmessig å innføre en tellevariabel k og stoppe algoritmen hvis k overstiger en fastsatt maksverdi.

Gitt at Newtons metode konvergerer, så konvergerer den kvadratisk. Dette kan formuleres som at konvergensordenen q er lik 2 i uttrykket

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{|x_{i+1} - r|}{|x_i - r|^q} = \mu, \quad (16)$$

der μ er konvergensraten og r er roten til funksjonen $f(x)$. Forskjellige numeriske metoder for å finne røtter vil ha forskjellige q . For eksempel har sekantmetoden (en metode som ikke trenger et uttrykk for $f'(x)$) $q = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ som er det gyldne snitt. Lineær konvergens innebærer $q = 1$, mens $q > 1$ ($q < 1$) kalles superlineær (sublineær) konvergens. Ved å definere følgen $e_i = |x_i - r|$ og plote e_i som funksjon av i kan man se hvordan lineære, superlineære og sublineære metoder ser kvalitativt forskjellige ut. Dette er vist i figur 3.

Med unntak av $q = 1$ kan det være vanskelig å bestemme tallverdien til q kun ved bruk av et plott som i figur 3. Heldigvis kan det vises at følgen p_i , definert ved

$$p_i = \frac{\log(e_i/e_{i-1})}{\log(e_{i-1}/e_{i-2})}, \quad (17)$$

går mot konvergensordenen q til følgen $\{x_i\}$.

1d) Beregn e_i basert på x_i fra forrige deloppgave, og plott e_i som funksjon av i . Bruk uttrykket i ligning (17) på en hensiktsmessig måte til å anslå q . Kommenter verdien kort.

Nå vender vi tilbake til problemet vi utsatte tidligere, å løse det koblede, ikke-lineære, ligningssettet i ligning (11) og (12). Fremgangsmåten er beskrevet i detalj i appendiks A. Merk at dette ligningssystemet er ikke-trivielt, det er svært sannsynlig at løseren ikke vil gi en korrekt løsning dersom man velger en startverdi \mathbf{x}^0 på slump. Her må dere vurdere hva fysikken/ligningene kan gi oss av informasjon på forhånd. For eksempel kjenner vi den kvalitative temperaturavhengigheten til løsningen av ligning (11) og (12). Når man nærmer seg T_c nedenfra, vil V_g (V_v) nærme seg V_c ovenfra (nedenfra). I motsatt ende av den relevante temperaturskalaen, ved $T = 273\text{ K}$, oppgir vi løsningen for V_g og V_v som er (omtrent) henholdsvis 12.6 L og 35.7 mL. I tillegg vet vi at for alle $T \in [273, T_c]$, så er $V_g > V_v$. Merk også at ved å studere ligning (11) og (12), så ser man at $V_v = V_0 = V_g$ også er en løsning på ligningssettet. Dette er en ufysisk løsning (med mindre $T = T_c$) og en løsning man vil unngå. Oppsummert er ligningssettet dere skal løse krevende, og det er meningen at dere må prøve og feile litt for å få det til. Vi oppfordrer til å komme i øvingstimer for å få hjelp med denne oppgaven, her kan dere få mer og bedre hjelp enn dere kan på Mattelab.

1e) Implementer Newtons metode for to variable, og løs ligningssettet i ligning (11) og (12) med hensyn på V_g og V_v for alle heltallstemperaturer på det lukkede intervallet $[274, 647]\text{ K}$. Plott V_g og V_v som funksjon av temperatur. Hva skjer med ΔV når T nærmer seg T_c ?

Tips: Hvis dere er usikre på om dere har fått korrekt løsning med Newtons metode kan dere bruke `scipy.optimize.fsolve` til å sjekke at løserne konvergerer mot samme løsning.

1f) Hent eksperimentelle verdier (fra for eksempel de foreslåtte kildene [2]) for damptrykket mellom trippelpunktet og kritisk punkt. Beregn damptrykket (koeksistenstrykket) basert på verdiene dere fant for $V_g(T)$ og $V_v(T)$ i oppgave **1e**), og plott $p(T)$ sammen med den eksperimentelle måleserien. Bruk logaritmisk skala slik at avviket for lave temperaturer kommer tydelig fram. Diskuter temperaturavhengigheten til avviket.

1g) Velg en heltallstemperatur T og plott $p(V)$ ved denne temperaturen. Marker punktene (p, V_v) og (p, V_g) på figuren, og trekk en (horisontal) linje mellom dem. Forklar kort fysisk hva som skjer på intervallet $[V_v, V_g]$.

1h) Bruk resultatene deres fra **1e)** til å lage et p - V fase diagram for H_2O . Dette kan gjøres ved å plote $p(V_v)$ og $p(V_g)$ i samme figur. Dette vil føre til at man får tre områder (for $p < p_c$), to enfaseområder og et tofaseområde. Marker disse områdene på en passende måte, og diskuter figuren kort.

Oppgave 2: Interpolasjon og eksperimentelle data

Som hintet til tidligere er van der Waals tilstandsligning et stort skritt i riktig retning for å beskrive faseovergangen mellom vann og vanndamp, til tross for at det er betydelig avvik mellom numerisk og eksperimentelt anslått $p(T)$. I denne oppgaven skal vi bruke flere sett med eksperimentelle verdier for å utvikle en modell som senker dette avviket.

2a) Hent inn eksperimentelle verdier for V_v , V_g og L som funksjon av T . Konverter til passende enheter hvis nødvendig. Er alle datasettene deres evaluert ved de samme verdiene av T ?

Med verdier for V_v , V_g og L kun definert ved enkelte temperaturer er det vanskelig å integrere ligning (13) nøyaktig. En løsning på dette er å interpolere datasettet slik at man får et anslag for kontinuerlige funksjoner som beskriver V_v , V_g og L som funksjon av temperatur. I de neste deloppgavene skal vi se nærmere på to måter å gjøre dette på. Det første dere blir bedt om å gjøre er å lete etter passende funksjoner som gir brukbar tilpasning til hver av de eksperimentelle måleseriene.

2b) Prøv noenlunde enkle og standard funksjonstyper og bruk `scipy.optimize.curve_fit` til å finne funksjoner som gir god tilpasning til henholdsvis V_v , V_g og L som funksjon av T . Hver funksjon vil trolig måtte inneholde et sted mellom 2 og 4 parametre.

Tips: Plott først kun den eksperimentelle måleserien og eksperimenter med forskjellige funksjoner til dere finner noe som passer tålelig bra. For å komme i gang gir vi et hint om at $L(T) \propto (T - T_c)^\gamma$ med ukjent γ vil sannsynligvis fungere godt for $L(T)$.

2c) Bruk [Simpsons metode](#) fra TMA4100 - Matematikk 1 til å integrere ligning (13) numerisk fra T_t til T for alle heltallstemperaturer på det lukkede intervallet $[274, 647]$ K, slik at dere får et numerisk anslag for $p(T)$. Bruk funksjonene dere fant i **2b)** i uttrykket for dp . Plott $p(T)$ og sammenlign med den eksperimentelle damptrykk-kurven.

En god metode for interpolasjon mellom datapunkter er å bruke *kubiske spliner*. For et sett med koordinater $\{(x_i, y_i)\}$, $i = 0, 1, \dots, n$, interpolerer den kubiske splinen $S(x)$ oppførselen til settet mellom punktene. Splinen $S(x)$ kan tenkes å bestå av n delspliner, $S_j(x)$, som er definert som

$$S_j(x) = a_j + b_j(x - x_j) + c_j(x - x_j)^2 + d_j(x - x_j)^3, \quad (18)$$

der a_j, b_j, c_j og d_j bestemmes utifra følgende kriterier:

- $S_j(x_j) = y_j = S_{j-1}(x_j)$, $j = 1, 2, \dots, n - 1$
- $S_0(x_0) = y_0$
- $S_{n-1}(x_n) = y_n$

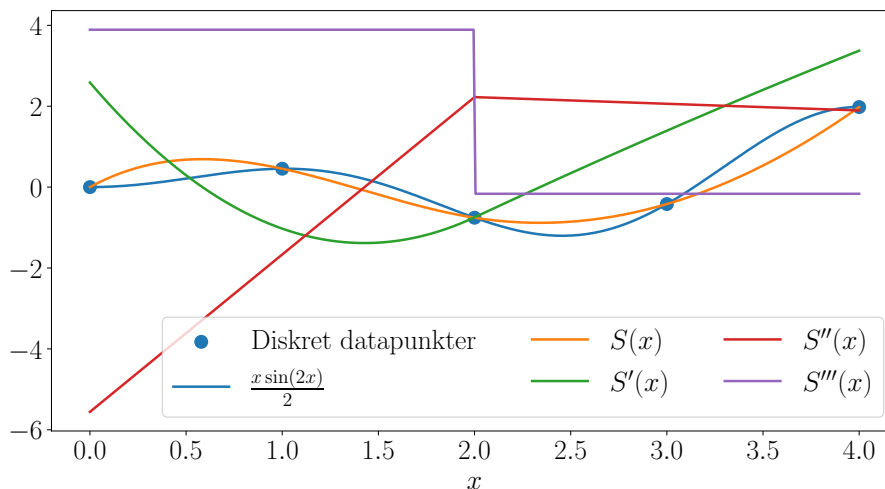


Figure 4: Figur som viser hvordan en kubisk-spline-funksjon $S(x)$ interpolerer de diskrete datapunktene generert av $f(x) = x \sin(2x)/2$. Legg merke til at både $S(x)$, $S'(x)$ og $S''(x)$ er kontinuerlige funksjoner, mens $S'''(x)$ er ikke det. Figuren er inspirert av eksempelet i [dokumentasjonen](#) til funksjonen `scipy.interpolate.CubicSpline`.

- $S'_j(x_j) = S'_{j-1}(x_j)$, $j = 1, 2, \dots, n-1$
- $S''_j(x_j) = S''_{j-1}(x_j)$, $j = 1, 2, \dots, n-1$
- $S''_0(x_0) = S''_{n-1}(x_n) = 0$ (Dette er det vanligste kriteriet, men det finnes også andre)

Hver del spline, $S_j(x)$, beskriver intervallet $[x_j, x_{j+1}]$. $S(x)$ er derfor ingenting mer enn et sett med kubiske polynomer som beskriver hvert sitt intervall $[x_j, x_{j+1}]$. Fordelen med å bestemme polynomkoeffisientene ut fra kriteriene ovenfor er at både $S(x)$, $S'(x)$ og $S''(x)$ er kontinuerlige funksjoner, også når $x = x_i$. I hvert av de diskrete punktene x_i har $S'''(x)$ en diskontinuitet som sikrer korrekt oppførsel i neste delintervall. Konseptuelt kan man tenke at $S(x)$ beskriver et sett med kubiske polynomer som er "sydd sammen" slik at de best mulig tilnærmer datapunktene $\{(x_i, y_i)\}$. Se figur 4 for illustrasjon.

Å finne alle polynomkoeffisientene til $S(x)$ kan gjøres ved å løse et koblet, lineært ligningssystem for de $4n$ ukjente. Ligningssystemet kan skrives på en tridiagonal form (se [her](#) for detaljer hvis dere er interessert) som kan løses av en algoritme med kompleksitet $\mathcal{O}(N)$. I dette prosjektet trenger dere ikke implementere dette selv, dere kan bruke funksjonen `scipy.interpolate.CubicSpline` som gjør det direkte. Dere må selv lese dokumentasjonen for å se hvordan den virker.

2d) Bruk kubiske spliner til å interpolere de eksperimentelle måledataene for V_v , V_g og L i temperaturintervallet $T \in [274, T_c]$. Plott interpolasjonene sammen med "tilpassningsfunksjonene" dere lagde i **2b**). Kommenter hvor godt interpolasjonene samsvarer, både med hverandre, og med de eksperimentelle måleseriene. Hvilken type interpolasjon mener dere passer best til hvert av datasettene?

2e) Gjenta **2c)** der dere nå bruker interpolasjonene fra **2d)** til å integrere høyre side av ligning (13) numerisk, og plott den resulterende koeksistenskurven $p(T)$ sammen med den eksperimentelle måleserien som funksjon av T . Diskuter hvilke faktorer som kan forklare avviket mellom grafene. Her bør dere nevne potensielle feil som kommer fra numerikken og den eksperimentelle måleserien, men også drøfte hvorvidt interpolasjonen er gyldig i hele temperaturintervallet.

2f) Plott koeksistenskurven $p(T)$ for alle metodene dere har brukt (van der Waals og de to numeriske løsningene i oppgave 2), samt den analytiske løsningen fra ideell gass i ligning (6) med konstant L (finn en verdi L for som tilnærmer den eksperimentelle måleserien godt og bestem selv referansepunktet (p_0, T_0)). Inkluder også den eksperimentelle måleserien. Som en avslutning på prosjektet, sammenlign og drøft resultatene kort.

Referanser:

- [1] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phase_diagram_of_water.svg
- [2] Engineering ToolBox, (2005). Water vs. Steam - Critical and Triple Points.

Spesielt nyttige sider på Engineering ToolBox:

- [Oversiktsside](#)
- [Data for \$p\$, \$V_g\$ og \$V_v\$](#)
- [Data for vanndamp](#)
- [Data for vann i væskeform](#)
- [Data for \$L\$ \("Heat of vaporization"\)](#)

(Accessed March 2023)

A Appendiks: Newtons metode for å løse systemer av ikke-lineære ligninger. Av: Anne Kværnø

En skalar ligning $f(x) = 0$ kan løses numerisk ved hjelp av Newtons metode, denne er gitt ved

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (19)$$

hvor k her er iterasjonsindeksen. Denne metoden er blant annet forelest i Matematikk 1, så vi antar at den er kjent.

Vi vil nå se hvordan Newtons metode kan brukes for å løse et *system* av ikke-lineære ligninger, gitt ved

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned}$$

eller mer kompakt som

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}.$$

hvor $\mathbf{f} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$.

For å illustrere Newtons metode vil vi konsentrere oss om et system med to ligninger og to ukjente,

$$\begin{aligned} f(x, y) &= 0, \\ g(x, y) &= 0. \end{aligned}$$

Dette for å unngå å gå fullstending vill i indekser. Vær oppmerksom på at dette systemet kan ha en løsning, mange løsninger, eller ingen i det hele tatt. Dette er en diskusjon som ligger utenfor det som skal diskuteres her, så fra nå av antar vi at ligningen har en løsning, denne kaller vi $\mathbf{r} = [r_x, r_y]^\top$. La nå $\hat{\mathbf{x}} = [\hat{x}, \hat{y}]^\top$ være en kjent tilnærmelse til \mathbf{r} , og med det utgangspunktet søker vi etter en bedre tilnærmelse. Dette kan gjøres ved å erstatte den ikke-lineære ligningen $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$ med en lineær tilnærmelse, som igjen kan finnes ved bruk av en flerdimensjonal Taylor-utvikling rundt $\hat{\mathbf{x}}$:

$$\begin{aligned} f(x, y) &= f(\hat{x}, \hat{y}) + \frac{\partial f}{\partial x}(\hat{x}, \hat{y})(x - \hat{x}) + \frac{\partial f}{\partial y}(\hat{x}, \hat{y})(y - \hat{y}) + \dots \\ g(x, y) &= g(\hat{x}, \hat{y}) + \frac{\partial g}{\partial x}(\hat{x}, \hat{y})(x - \hat{x}) + \frac{\partial g}{\partial y}(\hat{x}, \hat{y})(y - \hat{y}) + \dots \end{aligned}$$

hvor \dots representer høyere ordens ledd, hvilke vi antar små forutsatt at $\hat{\mathbf{x}} \approx \mathbf{x}$. Ved å ignorere disse har vi en lineær tilnærmelse til den opprinnelige ligningen, se også [Linearisering og deriverbarhet](#) fra TMA4105 Matematikk 2. Lineariseringen er gitt ved

$$\begin{aligned} f(\hat{x}, \hat{y}) + \frac{\partial f}{\partial x}(\hat{x}, \hat{y})(x - \hat{x}) + \frac{\partial f}{\partial y}(\hat{x}, \hat{y})(y - \hat{y}) &= 0 \\ g(\hat{x}, \hat{y}) + \frac{\partial g}{\partial x}(\hat{x}, \hat{y})(x - \hat{x}) + \frac{\partial g}{\partial y}(\hat{x}, \hat{y})(y - \hat{y}) &= 0 \end{aligned}$$

eller mer kompakt

$$\mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}) + J(\hat{\mathbf{x}})(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}) = 0.$$

Jakobimatrisa $J(\mathbf{x})$ er gitt av

$$J(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) & \frac{\partial f}{\partial y}(x, y) \\ \frac{\partial g}{\partial x}(x, y) & \frac{\partial g}{\partial y}(x, y) \end{pmatrix}.$$

Håpet er nå at løsningen av dette lineære ligningssystemet, \mathbf{x} er en bedre tilnærming til \mathbf{r} enn startverdien $\hat{\mathbf{x}}$. Denne prosessen kan gjentas, og resultatet er Newtons metode:

- Gitt funksjonen $\mathbf{f}(\mathbf{x})$, Jacobimatrisa $J(\mathbf{x})$ og en startverdi $\mathbf{x}^{(0)}$.
- For $k = 0, 1, 2, 3, \dots$
 - Regn ut $\mathbf{f}(\mathbf{x}^{(k)})$ og $J(\mathbf{x}^{(k)})$.
 - Løs det lineære ligningssystemet $J(\mathbf{x}^{(k)})\Delta^{(k)} = -\mathbf{f}(\mathbf{x}^{(k)})$ med hensyn på $\Delta^{(k)}$.
 - La $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \Delta^{(k)}$.

Stopp iterasjonene når $\|\mathbf{f}(\mathbf{x}^{(k)})\| \leq \text{Tol}$ eller $\|\Delta^{(k)}\| \leq \text{Tol}$, eller en kombinasjon av disse. Denne strategien brukes også for å løse systemer av n ligninger med n ukjente. I det tilfellet er Jacobimatrisa:

$$J(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1}(\mathbf{x}) & \frac{\partial f_1}{\partial x_2}(\mathbf{x}) & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n}(\mathbf{x}) \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1}(\mathbf{x}) & \frac{\partial f_2}{\partial x_2}(\mathbf{x}) & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n}(\mathbf{x}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1}(\mathbf{x}) & \frac{\partial f_n}{\partial x_2}(\mathbf{x}) & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n}(\mathbf{x}) \end{pmatrix}.$$

En fullstendig konvergensanalyse for Newtons metode blir ikke gitt her. Men under visse forutsetninger kan man si:

- Gitt at ligningen har en løsning. Hvis startverdien $\mathbf{x}^{(k)}$ er tilstrekkelig nær løsningen \mathbf{r} , konvergerer Newtons metode.
- Det kan være vanskelig å finne tilstrekkelig gode startverdier.