National Conference with International Participation
ENGINEERING MECHANICS 2006
Svratka, Czech Republic, May 15 – 18, 2006
paper no. **216**

THE DEVELOPMENT OF THE NEW TYPE OF SIMPLE, MIDDLE ACCURATE APPROXIMATIONS OF CALORIC FUNCTIONS OF STATE OF WET STEAM

Z. Bayer*

Summary: *In the continuation of the previous study dealing with approximations of p, v_l, v_g, $(\partial p/\partial v_l)_T$, $(\partial p/\partial v_g)_T$ as f(T) of the new type, the present contribution introduces a set of approximations of enthapy and entropy on the lover saturation curve and of heat of vaporization. Some of them, unfortunately all of lower accuracy, can be used as* ***reversible*** *functions. The various simple multiplying-functions are used as the approximating functions. The accuracy moves between percentage fractions up to 5 percent of maximum value of the pertinent function. The values of exponents and coefficients optimized by the least squares method, the courses of deviations of approximated quantities from correct data are given.*

1. Úvod

V rámci studia stavového chování kondenzujících tekutin a vhodných reprezentací tohoto chování a v návaznosti na další podobné studie jsme se zabývali postupně řadou otázek mj. možnostmi popisu kritické izotermy, vlastnostmi a derivacemi stavových veličin na mezní křivce a odhadem polohy spinodál [1-4]. V poslední době pak v souvislosti s těmito pracemi studiem způsobů, jak co možná jednoduše a přitom uspokojivě přesně aproximovat teplotní závislosti funkcí vlhké páry v celém intervalu od trojného do kritického bodu [5]. Jedním z cílů přitom je ověřování, zda by se podobnou jednoduchou cestou, byť třeba zčásti na úkor přesnosti či jednoduchosti, nedalo také dospět k explicitně reverzním tj. ***reverzibilním*** funkcím.

Je tak postupně vyvíjen soubor aproximací nového typu. V předchozí práci byla představena jednak jeho koncepce, jednak první výsledky, které se týkaly nekalorických funkcí stavu a derivací $\pi_l' \equiv (\partial\pi/\partial\varphi')_\tau$, $\pi'_g \equiv (\partial\pi/\partial\varphi'')_\tau$ vlhké páry H_2O, vždy ve více variantách. Platí, že p je tlak, v -měrný objem, $\rho=1/v$, T - absolutní teplota, R- plynová konstanta, i - entalpie, r-entalpie vypařování (vnější výparné teplo), s - entropie, indexy $'c'$ a $'tr'$ kritický a trojný bod, označení $( )'$ a $( )''$ je použito pro veličiny na dolní a horní mezní křivce a $\pi = p/p_c$, $\varphi = v/v_c$, $\tau = T/T_c$. Užitá aproximační funkce

$$X8 = A \,.\, \tau^{X1}.(1-\tau)^{X2}. \qquad (1)$$

se vcelku dobře osvědčila; nevýhodné je, že nedává identickou hodnotu v dolní mezi intervalu, tj. v trojném bodě. Předložená práce kromě doplňků aproximací základních nekalorických funkcí přináší první informace o započatém vývoji ***kombinovaných*** aproximací tohoto typu, jednak informuje o dosavadních výsledcích vyhledávání aproximací základních kalorických funkcí stavu: entalpii a entropii na dolní mezní křivce a výparného tepla.

* Doc. Ing. Zdeněk Bayer, CSc., ÚT AVČR, Dolejškova 5, 182 00 Praha 8, e-mail bayer@it.cas.cz, tel. 266 053 033, fax 286 584 595

Tab. 1 Přehled doplňujících a důležitých aproximací 1. etapy; reverzibilní označeny „*“, nejlepších z nich „**“, absolutně nejlepší tištěny kurzívou

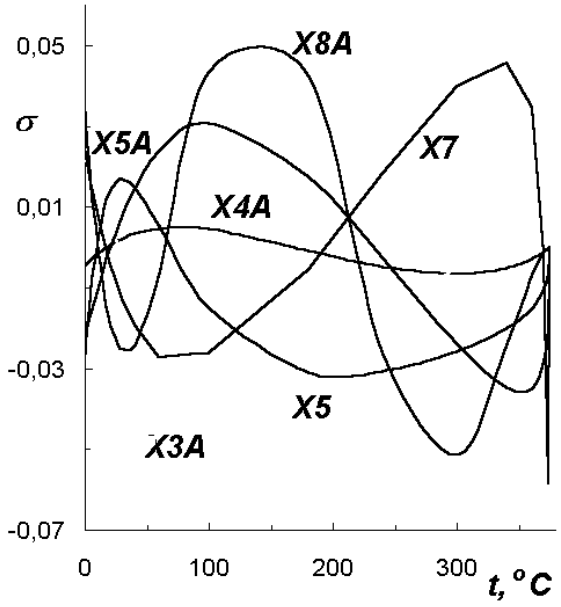
	Označení	***Aproximovaná termodynamická funkce***	X1	X2	***A***	***Střední kvadratická odchylka***
1 A	X4A	$-ln(\pi)/10{,}4933$	*** -1**	**1**	0,7213378	0,007878
B			**** -1,05**	**1,05**	0,7159325	0,003402
C			*-1,2*	*0,94*	0,5946833	0,0004292
2 A	X3A	$(\rho'/\rho_c - 1)/2{,}104938$	** 0	0,36	1,246407	0,013796
B			*** 0,52**	**0,52**	2,021754	0,034181
C			**0,21**	**0,42**	1,511138	0,009067
D			*** 0[1)]**	**0,5**	1,13796	0,063630
E		(X81)	*** 0[1)]**	**1/3**	1,220273	0,018217
F			***0,015*** [1)]	***0,36***	1,328064	0,004215
3 A	X5A	$Ln(\varphi'')/11{,}1023$	**** -0,79**	**0,79**	0,7622741	0,020641
B			**-1,14**	**0,57**	0,5060751	0,009052
C			*-1,4*	*0,43*	0,378753	0,0011123
A	X5	$[(\varphi''-1)/66322{,}38]^{1/3}$	** -5,3	0	0,01005326	0,018098
B			(-5,5	-0,2)		0,016189
4 A	X8A	$-\pi'_l/276{,}5$	* 0	1,05	2,07658	0,088012
B			** 3,0	3,0	71,42723	0,027195
C			*2,9*	*3,0*	66,3204	0,025289
5 A	X7	$-ln(-\pi'_g)/21{,}59631$	* 0	1,48	2,14377	0,079805
B			** -2,22	0	0,150987	0,026170
C			(-2,28	- 0,02	0,142250	0,025939 ?)

2. Doplnění dosavadních aproximací základních nekalorických funkcí vlhké páry

Tab. 1 uvádí hodnoty konstant ***A*** a exponentů ***X1, X2*** a směrodatné (střední kvadratické) odchylky pro nové varianty (vytištěno tučně) a pro možnost porovnání také pro některé další. Je vidět, že a) přes jednoduchost aproximační funkce je dosažená průměrná hodnota přesnosti až překvapivě dobrá, b) rozdíly v přesnosti jednotlivých aproximací jsou (až na výjimky) sice zřetelné, nikoliv však řádové a c) především vývoj vhodných aproximací derivací je obtížný. Za povšimnutí přitom stojí, že oproti dříve publikovaným výsledkům se nejlepší aproximaci podařilo zlepšit pouze v jediném případě ze tří (***X3A/F***) a to zavedením jiné aproximační funkce (o ní a dalších bude dále řeč), kdežto reverzibilní aproximace ve všech případech.

Průběhy odchylek nejlepších variant s výjimkou právě uvedené přinesla již práce [5]. Průběhy odchylek nejlepších reverzibilních aproximací ukazuje obr. 1, kde pro kontrast je také průběh odchylek aproximace ***X3A,F.*** Je vidět, že rozdíl v přesnosti obou typů aproximací je značný a dává představu o jak náročnou úlohu při vytváření kvalitních

reverzibilních aproximací jde. Úroveň přesnosti uvedených aproximací tohoto typu je přitom srovnatelná a pohybuje se v řádu procent. Trochu pod průměrem jsou aproximace derivací, jako výjimka zřetelně nad ním pak aproximace ***X4A/C***. Zde je ovšem třeba konstatovat, že podobné relace v přesnostech existují také pokud jde o nereverzibilní aproximace.



Obr. 1 Odchylky nejlepších reverzibilních aproximací uvedených funkcí

3. Systém kombinovaných funkcí

Na základě výsledků předchozí etapy byly k dosavadním šesti základním tzv. jednoduchým funkcím navrženy formulace devíti kombinovaných funkcí, které by měly dále zvýšit aplikační potenciál celého souboru aproximací. Základní údaje o nich shrnuje Tab. 2.

Předběžné výsledky naznačují, že mezi přesnostmi nejlepších aproximací jednotlivých funkcí jsou tentokráte řádové rozdíly. Ukázaly také, že funkce *X7B* byla patrně nevhodně formulována (z teorie chyb ostatně plyne, že odchylky obou funkcí se v tomto případě sčítají) a že aproximace funkcí *X6*, *X7*, *X2A*, *X2B* bude sotva možno pokládat za zcela zdařilé.

Zda je v těchto případech možné adekvátním způsobem dospět k lepším výsledkům je proto zatím nejasné. V příslušných funkcích je totiž vždy přítomna derivace, o níž je známo, že přesnost snižuje až o řád. To, jak je vidět, přibližně odpovídá.

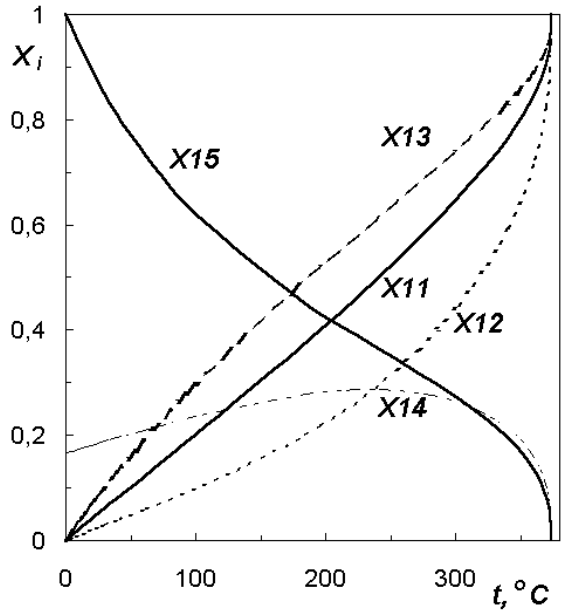
Tab. 2 Přehled formulací kombinovaných funkcí nekalorických veličin vlhké vodní páry, pro něž jsou ověřovány možnosti vytvoření vhodných aproximací

Označení	***Aproximovaná termodynamická funkce***	**Označení**	***Aproximovaná termodynamická funkce***
X2A	$(-\pi'_g/\pi^2)/0{,}5434946$	X7C	$-\ln(\pi'_l/\pi'_g)\ /27{,}21852$
X2B	$(-\pi'_g.\varphi''/\pi)/0{,}9992762$	X7B	$-\ln(\pi'_l.\pi'_g)\ /15{,}9741$
X2C	$-\pi'_g.\varphi''^{2{,}15}\ /9{,}714609$	X8B	$-\pi'_l/(858{,}5152.\varphi')$
X3	$(\pi.\varphi''/\tau-1)/3{,}35554$	X8C	$\pi'_l/(26{,}35018.\ln(\pi))'$
X4	$-\tau.\ln(\pi)\ /0{,}9451456$	X9A	$-[\ln(\pi)/\ln(\varphi'')]/0{,}9451456$
X6	$(-\pi'_l/\varphi''^{1/4})/17{,}22973$	X9D	$(\pi^{0{,}45}.\varphi''^{\,0{,}55}-1)/2{,}991967$

4. Aproximace kalorických funkcí

Také při vyhledávání aproximací kalorických funkcí stavu: entalpii a entropii na dolní mezní křivce a výparného tepla se postupovalo obdobně jako v předchozích případech, tj. všechny funkce se opět uvažovaly v bezrozměrném tvaru tak, že příslušné hodnoty jsou vztaženy na nejvyšší hodnotu v daném teplotním intervalu od trojného do kritického bodu

$$X11 = i'/i_c\,, \quad X12 = 1-r/r_{tr}\,, \quad X13 = s'/s_c\,. \tag{2a,b,c}$$



Obr. 2 Aproximované funkce vlhké páry H_2O ***X11*** až ***X15***

O entalpii a entropii na horní mezní křivce se zatím předpokládá, že je lze vyjádřit buď pomocí vztahů

$$i'' = i' + r\,, \quad s'' = s' + r/T\,, \tag{3}$$

což je sice komplikovanější, ale patrně také přesnější, anebo přímo pomocí kombinovaných funkcí

$$X14 = (i'+r)/r_{tr}\,,$$

$$X15 = (s'+r/T).T_{tr}/r_{tr}\,. \tag{4a,b}$$

Spolu s tím lze vyjádřit odpovídající funkci pro Gibbssův potenciál – volnou entalpii

$$X16 = g/g_c = (i'-T.s')/(i_c - T_c.s_c)\,. \tag{5}$$

Průběhy těchto funkcí ukazuje obr. 2. Vidíme, že z hlediska aproximací je obtížná zejména kritická oblast.

V této souvislosti byl současně testován také vliv aproximačních funkcí. Jako výchozí byla vzata funkce (1) použitá již dříve. Dále to byly součinové funkce stejného typu

$$X81 = A.(\tau-\tau_{tr})^{X1}.(1-\tau)^{X2}\,, \quad X82 = A.\tau^{X1}.(\tau-\tau_{tr})^{X2}\,, \tag{6a,b}$$

kde funkce (6b) nezaručuje správnou hodnotu v horní mezi intervalu (tj. v kritickém bodě). Podobnou skupinu pak tvořily další součinové funkce, ale tentokrát v kombinaci s exponenciální funkcí

$$X83 = A.\tau^{X1}.\exp[(1-\tau)^{X2}]\,, \quad X84 = A.\tau^{X1}.\exp[(\tau-\tau_{tr})^{X2}]\,, \tag{7a,b}$$

popř.

$$X85 = A.(1-\tau)^{X1}.\exp(\tau^{X2})\,, \quad X86 = A.(\tau-\tau_{tr})^{X1}.\exp(\tau^{X2})\,, \tag{8a,b}$$

nebo

$$X87 = A.(1-\tau)^{X1}.\exp[(\tau-\tau_{tr})^{X2}]\,, \quad X88 = A.(\tau-\tau_{tr})^{X1}.\exp[(1-\tau)^{X2}]\,. \tag{9a,b}$$

Poslední skupinu tvořily rozdílové funkce

$$X89 = (\tau-\tau_{tr})/(1-\tau_{tr}) - A.X8i\,, \quad X810 = A.[(\tau-\tau_{tr})/(1-\tau_{tr}) - X8i]\,, \tag{10a,b}$$

kde první člen vyjadřuje lineární změnu mezi dolní a horní mezí. Za funkci ***X8i*** musí být proto vzata taková z předchozích funkcí, která v těchto mezích je identicky rovna nule, tedy např. funkce ***X81***. Různý charakter funkcí (1) a (3) až (7) má přirozeně za následek různé možnosti pokud jde o kombinace hodnot exponentů umožňující formulaci reverzibilních funkcí pomocí algebraických vztahů maximálně druhého stupně.

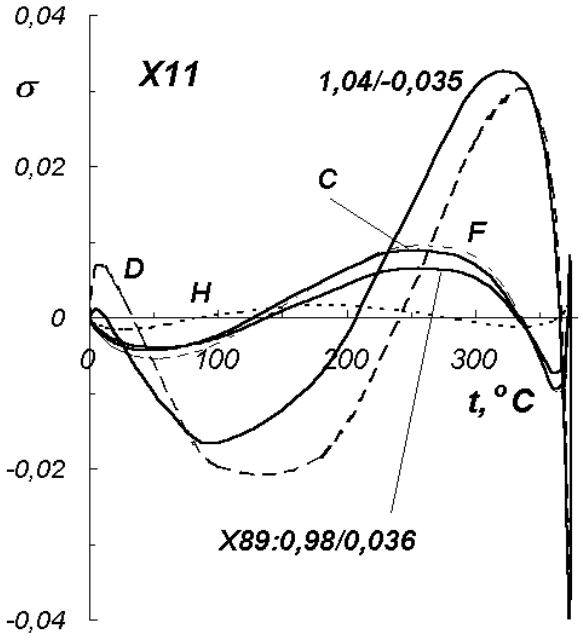
Tab. 3 Přehled vybraných variant aproximací základních kalorických funkcí vlhké vodní páry

Ozn. pro obr.	***Označení***	***Aproximovaná termodynamická funkce***	*Aproximační funkce, exponent* ***X1***	*exponent* ***X2***	*koeficient* ***A***	***Střední kvadratická odchylka***
11A	X11	i'/i_c	* 1,20 [1)]	0	1,726319	0,023188
B			1,036 [1)]	-0,036	1,335717	0,005205
C			** **0,85** [2)]	**0,85**	1,440188	0,017193
D			4/3 [2)]	2/3	1,312278	0,015860
E			0,75 [6)]	1,5	0,508631	0,013608
F			1,05 [8)]	-0,03	0,503661	0,005740
G			1,0 [9, 1)]	0,042	1,708502	0,004257
H	X21		***1,13*** [9,1)]	***0,297***	0,709538	**0,001245**
12A	X12a	**a:** R/r_{tr}	* 2,3 [1)]	0	---	0,039512
B	X12b	odsud dále platí	** **4,5** [2)]	**0**	---	0,029552
C		**b:** $1- r/r_{tr}$	1,55 [8a)]	-0,06	0,4881653	0,016201
D			0,9 [6)]	6,0	0,524406	0,014052
E			0,85 [8a)]	-0,015	0,5086714	0,005331
F	X22		***1,08*** [9,1)]	***0,34***	1,735478	0,001558
13A	X13	S/s_c	** **0,89** [1)]	**0**	1,510715	0,012845
B	X23		4,9 [9,1)]	0,37	5,66522	0,014158
C	X23		* 2,3 [9,1)]	0	0,246248	0,018804
D	X13		0,85 [1)]	-0,015	1,385613	0,005391
E	X23		***1,29*** [10,1)]	***0,028***	1,636711	0,002046

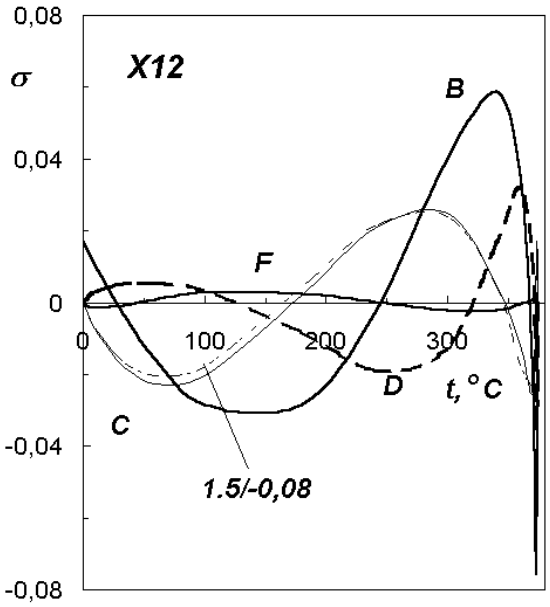
[i)] - ***X(80+i)***, popř. [j, i)] - pro funkce typu ***X(80+j)-X(80+i)***

Tab. 3 shrnuje dosavadní nejdůležitější výsledky vytváření aproximací kalorických funkcí (2a,b,c); pro označování variant platí totéž, co bylo řečeno v souvislosti s Tab. 1. Je patrno, že úroveň přesnosti nejlepších aproximací je s ohledem na jejich formální jednoduchost více než uspokojivá a že rozdíly mezi aproximacemi jednotlivých funkcí nejsou - podobně jako mezi základními nekalorickými funkcemi p, v', v'' - příliš velké.

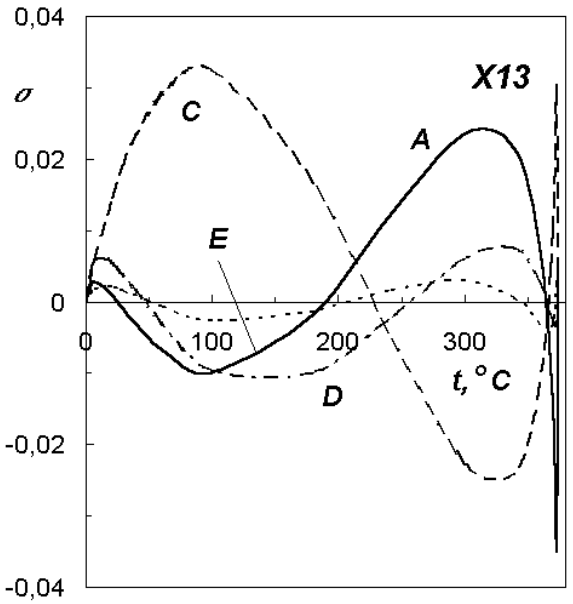
Průběhy odchylek vybraných aproximací funkcí pro entalpii vody na mezi sytosti (X11, X21) výparné teplo (X12a,b; X22) a pro entropii syté vody (X13, X23) ukazují obr. 3-5. Vidíme, že o úrovni přesnosti nejlepších aproximací kalorických veličin platí totéž co o nekalorických: vzhledem k formální jednoduchosti aproximačních funkcí ji lze pokládat za uspokojivě dobrou. To samozřejmě neplatí už o aproximacích reverzibilních, kde navíc jsou mezi jednotlivými funkcemi nepříjemné rozdíly. Ty lze sice konstatovat i u funkcí nereverzibilních, ale tam to vzhledem k absolutní přesnosti dané aproximace nebude zřejmě



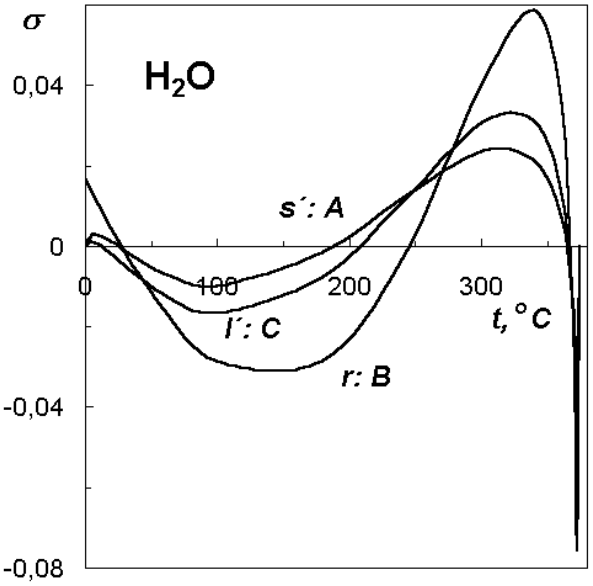
Obr. 3 Odchylky některých aproximací entalpie syté kapaliny H_2O



Obr. 4 Odchylky některých aproximací výparného tepla H_2O



Obr. 5 Odchylky některých aproximací entropie syté kapaliny H_2O



Obr. 6 Zatím nejlepší reverzibilní aproximace entalpie a entropie syté vody a jejího výparného tepla

vadit tolik, jako právě u obecně méně přesných aproximací reverzibilních. Tato konstatování potvrzuje i porovnání průběhu odchylek zatím nejlepších reverzibilních aproximací všech základních kalorických funkcí na obr. 6.

4. Závěry

Práce seznamuje s dalšími výsledky vytváření co nejjednodušších (a tedy nutně méně přesných, než jsou až dosud vytvořené, ale komplikované) aproximací termodynamických veličin na mezní křivce kapalina-pára. S ohledem na jednoduchost aproximačních funkcí se velmi dobrých výsledků podařilo dosáhnout u všech základních funkcí na mezní křivce H_2O zejména u tlaku sytosti. Zhruba o řád méně přesné vycházejí aproximace reverzibilní. Další etapa vývoje tohoto typu aproximací se zaměří na kombinované funkce, které by měly dále zvýšit aplikační potenciál celého souboru.

5. Poděkování: *Problém byl řešen za laskavé podpory grantu **GAČR 101/05/2536**.*

6. Literatura

[1] Reid, R. C., Prausnitz, J., Sherwood, T. K.: The properties of gases and liquids, McGraw- Hill, N. York 1977

[2] Bayer, Z.: Description of state behavior along the critical isotherm and along the aturation curve using simple equations of state. Part III. "Engineering Mechanics 2004", National conf. with International Participation, Svratka, May 10-13, 2004

[3] Wagner, W., Saul, M.: Correlation equations for the vapour pressureand for the orthobaric densities of Water substance, 10. ICPS, Moskva, 1984

[4] Šifner, O., Němec, F.: Termofyzikální vlastnosti obyčejné a těžké vody. Mezinárodní standardy a zkrácené parní tabulky. Akademia Praha 1990, Studie 24.90, ČSAV

[5] Bayer, Z.: The first variants of a new system of simple, middle accurate approxima-tions of some state variables and derivatives of vet vapor of H_2O. "Engineering Mecha-nics 2005", National conf. with International Participation, May 9-12, 2005, Svratka, Czech Republic, 45,6. ISBN: 80-85918-93-5

VÝVOJ JEDNODUCHÝCH, STŘEDNĚ PŘESNÝCH APROXIMACÍ KALORICKÝCH FUNKCÍ STAVU VLHKÉ VODNÍ PÁRY

Abstrakt: *Příspěvek navazuje na předchozí práci zabývající se aproximacemi nekalorických funkcí stavu a představuje soubor variant aproximací funkcí kalorických na dolní větvi meze sytosti vodní páry. Některé z nich jsou reverzibilní, bohužel vždy ty méně přesné. Jako aproximační funkce byly se ověřovaly různé jednoduché součinové funkce. Přesnost se pohybuje v intervalu 0,5-5 % maximální hodnoty dané funkce. Koeficienty aproximací byly optimalizovány metodou nejmenších čtverců absolutních odchylek. Jsou uvedeny hodnoty koeficientů, exponentů, průběhy aproximovaných funkcí a průběhy jejich odchylek od správných hodnot.*