



INŽENÝRSKÁ MECHANIKA 2005

NÁRODNÍ KONFERENCE

s mezinárodní účastí

Svratka, Česká republika, 9. - 12. května 2005

THE FIRST VARIANTS OF A NEW SYSTEM OF SIMPLE, MIDDLE ACCURATE APPROXIMATIONS OF SOME STATE VARIABLES AND DERIVATIVES OF WET VAPOR OF H₂O

Zdeněk Bayer*

Summary: *A set of approximations for the specific volume of saturated liquid and saturated vapor, saturation pressure and for the isothermal derivatives $(\partial\pi/\partial\varphi')_{\tau}$, $(\partial\pi/\partial\varphi'')_{\tau}$ including a concept of some their combinations is given. It is shown that the accuracy of approximations depends both on the approximated quantity and on its approximating analytical form. The accuracy moves between a percentage fraction up to 5 % of maximum value of the pertinent function. After a numerous tests the function $\tau^{x_1} \cdot (1-\tau)^{x_2}$ has been chosen as a general approximation function. The values of exponents and coefficients optimized by the least squares method, the courses of approximated quantities and their approximating functions as well as their deviations from correct data are given.*

1. Úvod

Při vývoji metod posuzování vlastností jednoduchých rovnic stavu pokud jde o oblast termodynamické rovnováhy tekuté a plynné fáze [1–4] se došlo m.j. k tomu, že se neobejdeme bez sice jednoduchého, ale pokud jde o charakter jednotlivých funkcí, uspokojivě přesného popisu vzájemných závislostí jednotlivých termodynamických veličin mokré páry. Takový model by byl samozřejmě vítán nejen v uvedené souvislosti, ale i v mnoha dalších, obecně asi všude tam, kde je potřeba analyzovat vliv stavu pracovní látky na průběh studovaného termodynamického děje.

Několik takových aproximací a to nejen uspokojivě, ale maximálně přesných, bylo vyvinuto již dříve [6–9]. Potíž je v tom, že maximální přesnost jde vždy na účet složitosti. Příkladem mohou být známé Wagnerovy funkce pro závislost termodynamických funkcí na teplotě, které ve své jednodušší (nekonzistentní) variantě mají tvar zpravidla šestičlenného polynomu s necelými exponenty tvořícími nepravidelnou, tzv. řídkou řadu. Spolu s exponenty jde pak pro každou takovou závislost o 12 zvláštních konstant, což je při aplikaci souboru takových

* 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

funkcí přinejmenším nepohodlné. Navíc charakter těchto aproximací neumožňuje (až na jedinou výjimku, která je ovšem podstatně složitější) jejich reverzní aplikaci, tj. vyjádřit nezávisle proměnnou jako explicitní funkci závisle proměnné.

Pro některé úlohy se proto zdá být vhodnější mít jednu nebo více variant „zlaté střední cesty“ aproximací poměrně jednoduchých, sice méně přesných, ale kvalitativně správně vystihujících funkci aproximovanou. Případná možnost vytvořit z takové aproximace funkci reverzní by přitom představovala přednost navíc. O prvních krocích při hledání takových vztahů informuje následující text.

2. Modelová látka a ověřování různých funkcí

Skutečnost, že pro podobné účely byla různými autory vybrána právě tzv. obyčejná voda (v terminologii mezinárodní střešové organizace vlastnosti této látky IAPWS definující „Ordinary water substance“ [5]), byla již vícekrát dostatečně objasněna a není proto zapotřebí se zde k ní podrobněji vracet. Stačí jen připomenout, že se tak stalo pro její: hospodářský a biologický význam, termodynamicky dosti nestandardní stavové chování a také pro její ze všech látek nejobsáhlejší a nejdokonalejší dokumentaci.

Tabulka 1 uvádí hodnoty dále uvažovaných bezrozměrných termodynamických veličin. Platí zde, že $\pi = p/p_c$, $\varphi = v/v_c$, $\tau = T/T_c$, $\rho = 1/\zeta_c = R/(p \cdot v/T)_c$, $\pi'_\tau \equiv (\partial\pi/\partial\varphi)_\tau$, $\pi'_g \equiv (\partial\pi/\partial\varphi)_g$ a že p je tlak, v - měrný objem, T - absolutní teplota, R - plynová konstanta, ζ - kompresibilitní faktor, index 'c' značí kritický; označení $()'$ a $()''$ je použito pro veličiny na dolní a horní mezní křivce. Zobrazení jejich teplotních závislostí podle definic v Tab. 2 je na obr. 1.

Je vidět, že jde o průběhy značně rozdílné. Zatímco změna nezávisle proměnné – teploty je menší než jeden řád, čemuž odpovídá i změna hustoty kapaliny na mezi sytosti, hodnoty funkcí π a φ' se mění v rozpětí pěti řádů a hodnoty funkce π'_g dokonce v rozpětí řádů osmi. Tyto skutečnosti se nepochybně projeví jak v potížích při hledání vhodné aproximace, tak v její výsledné přesnosti.

Prvním krokem proto bylo testování různých formulací aproximovaných funkcí, přičemž největší pozornost byla věnována jednoduchým i kombinovaným formulacím obou derivací, protože pro ně v literatuře aproximace dosud uvedeny nabyly. Pro derivaci π'_τ na dolní mezní křivce tak byly ověřovány následující funkce

$$y_1 = \pi'_\tau \cdot \tau^2 \cdot \varphi' / \ln \pi ; \quad y_2 = \pi'_\tau \cdot \varphi'^{1,5} / \ln \pi ; \quad y_3 = \pi'_\tau \cdot \varphi'^2 / \ln \pi ; \quad y_4 = \pi'_\tau \cdot \varphi' / (\ln \pi)^{1/2} .$$

Průběh těchto funkcí ukazuje obr. 2a; „a“ za označením funkce zde znamená, že její hodnoty jsou vztaženy na její hodnotu v trojném bodě.

Dále byly ověřovány tyto funkce

$$y_{10} = \pi_{i,a}'^{1/2} ; \quad y_{11} = \pi_{i,a}'^{1/4} ; \quad y_{12} = \pi_{i,a}'^{1/8} ; \quad y_{13} = \pi_{i,a}' / \pi_a^{1/4} ; \quad y_{14} = \pi_{i,a}' / (1-\tau)_a ,$$

kde normalizace funkční hodnotou v trojném bodě byla zahrnuta již v definici funkce.

Podobně pro derivaci π'_g na horní mezní křivce byly ověřovány následující funkce

$$y_5 = -\ln(-\pi'_g) ; \quad y_6 = 100 \cdot (-\pi'_g) / \pi^{5/3} ; \quad y_7 = -\pi'_g \cdot \varphi''^2 ; \\ y_8 = 100 \cdot (-\pi'_g) / \pi^{1,8} ; \quad y_9 = -\tau^{1,5} \cdot \ln(-\pi'_g)$$

a dále pak funkce

$$y_{20} = F^{1/3} ; \quad y_{21} = F^{2/3} , y_{22} = (1-\tau)^X \cdot \ln(-\pi'_g) ,$$

kde

$$F = y_{29} = 1/[1 + \ln(-\pi_g')].$$

Z průběhů těchto funkcí na obr. 2b je patrné, že většina jich nevyhovuje pro silné rozvlnění v kritické oblasti, takže za lépe přijatelné lze považovat např. funkce y_{4a} , y_{13} , y_{14} a za nejvhodnější asi funkci y_{10} . Poněkud obecněji koncipovanou funkci

$$y_{30} = (1-\tau)_n^{X1} \cdot (\pi_g')_n^{X2}$$

by proto zřejmě bylo možno uvažovat jako typ pro další testy, i když by bylo třeba uvážit nevýhody plynoucí z toho, že jde o funkci tří proměnných.

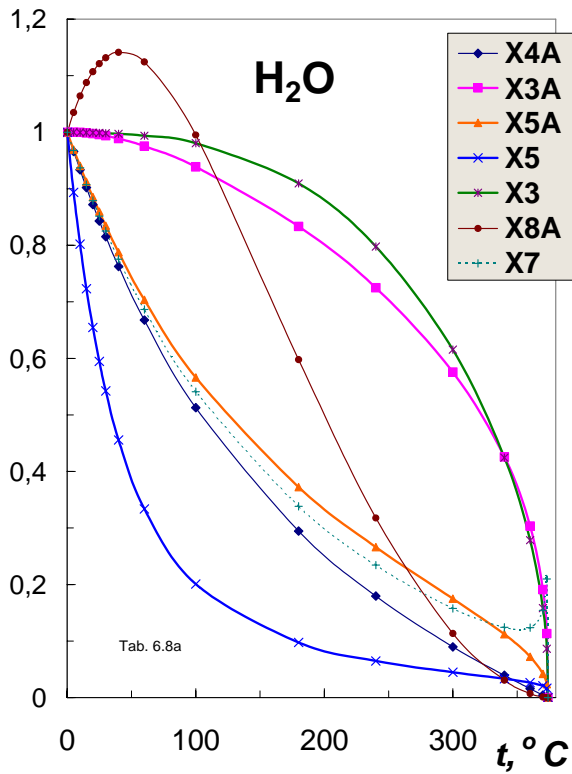
Na základě těchto úvah a testů byly v první etapě definovány aproximované funkce tak, jak je uvedeno ve třetím sloupci tabulky 2, kde funkce X5 se uvažovala jako příklad na testovací alternativu k funkci X5A. Jako aproximační funkce se uvažovaly nejprve některé z již uvedených funkcí y_i , jednak funkce známé z aproximací pomocí polynomů se členy dvojitěho typu

$$FA = \tau^x, \quad FB = (1-\tau)^y,$$

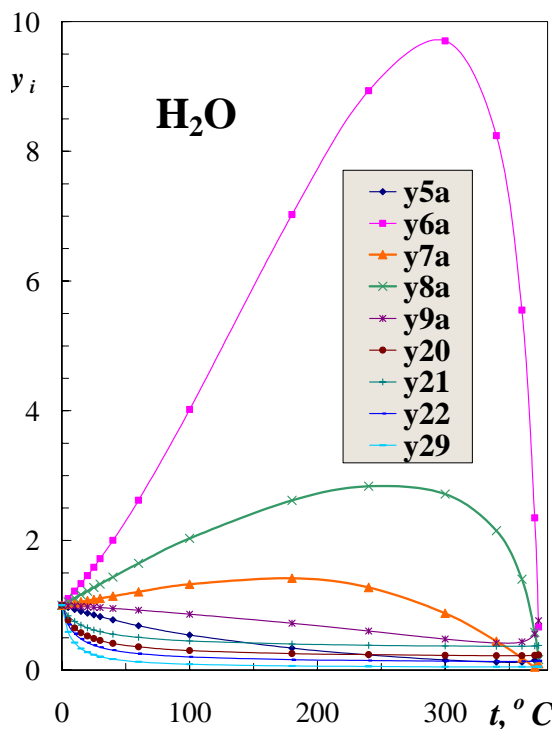
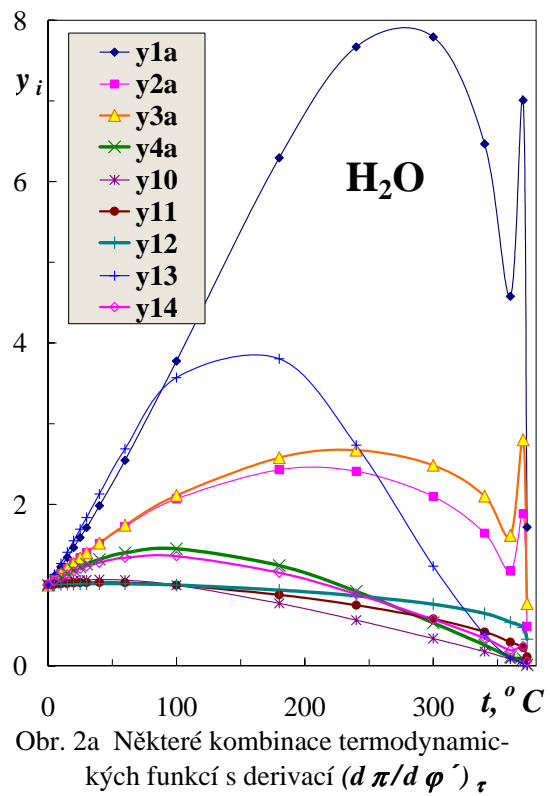
což nakonec vedlo k tomu, že se dále systematicky pracovalo s jedinou novou kombinovanou

Tab. 1 Hodnoty aproximovaných bezrozměrových proměnných na mezní křivce H₂O

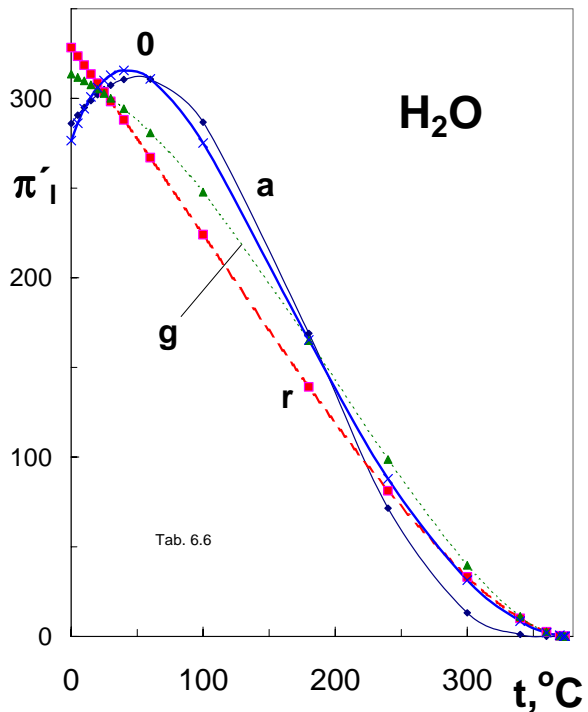
t, °C	τ	π	$\varphi' (= \varphi_l)$	$\varphi'' (= \varphi_g)$	π_g'	π_g''
t _c	1	1	1	1	0	0
373	0,998538	0,988669	0,807625	1,30248	-0,03676	-0,010726
370	0,993902	0,953771	0,713336	1,59532	-0,315815	-0,035685
360	0,978448	0,845994	0,610311	2,23767	-1,9815	-0,069113
340	0,947541	0,661712	0,527350	3,47170	-8,5294	-0,068113
300	0,885726	0,389227	0,452158	6,97453	-31,342	-0,033116
240	0,793005	0,151691	0,395884	19,2250	-87,871	-6,34072 E-3
180	0,700283	4,54496 E-2	0,363021	62,4273	-165,31	-6,88292 E-4
100	0,576653	4,59618 E-3	0,335994	538,372	-275,16	-8,3993 E-6
60	0,514839	9,04007 E-4	0,327515	2468,85	-310,91	-3,64158 E-7
40	0,483931	3,34704 E-4	0,324541	6283,91	-315,61	-5,31086 E-8
30	0,468478	1,92484 E-4	0,323423	10586,9	-312,94	-1,81439 E-8
25	0,460751	1,43670 E-4	0,322969	13954,5	-310,07	-1,02777 E-8
20	0,453024	1,06024 E-4	0,322594	18597,7	-306,07	-5,69275 E-9
15	0,445297	7,73110 E-5	0,322306	25075,9	-300,83	-3,07943 E-9
10	0,437570	5,56649 E-5	0,322113	34229,8	-294,23	-1,62465 E-9
5	0,429844	3,95475 E-5	0,322029	47339,02	-286,17	-8,34769 E-10
0.01	0,422132	2,77220 E-5	0,322068	66323,4	-276,5	-4,17679 E-10



Obr. 1 Průběhy aproximovaných funkcí



Obr. 2b Některé kombinace termodynamických funkcí s derivací $(d\pi/d\varphi')_{\tau}$



Obr. 3 Příklad na vliv kritéria na výslednou aproximaci; 0 - funkce (X8A), a - abs., r - relat. odchylka, g - geom. průměr

funkcí

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

Ta jednak pomocí jediného členu umožňuje vytvořit extrém, jednak položením $X1=0$, nebo $X2=0$ přechází na speciální jednodušší typy FA či FB . Konstantu A lze odvodit pomocí metody nejmenších čtverců.

Vedle volby vhodné aproximační funkce je další důležitou metodickou otázkou volba vhodného kritéria. Zpravidla platí, že u funkcí, které se v daném intervalu zřetelně mění, je lépe užít *relativní* odchylky. To ovšem je prakticky nemožné tam, kde funkce prochází nulou, a to i když ji aproximační funkce jednoznačně definuje. Relativní odchylky bývají totiž v této oblasti nepřijatelně velké a průběh aproximace v oblasti vysokých hodnot citelně zkreslen.

Na možné důsledky volby kritéria upozorníme ještě později na konkrétním příkladu, nicméně konstatujeme, že vzhledem k těmto skutečnostem byla jako kritérium přijata odchylka **absolutní**. Ta, za předpokladu užití normalizace aproximovaných funkcí tak, aby se pohybovaly mezi nulou a jedničkou, odpovídá číselně procentům z maximální hodnoty aproximované funkce.

3. Aproximované funkce a vývoj jejich aproximací

Všechny potřebné údaje o doposud vyvinutých (jednoduchých) aproximacích shrnuje přehledová Tab. 2: kromě definic aproximací ještě hodnoty konstant a , exponentů $X1$ a $X2$ a příslušných odchylek. Otazníky v řádku 4 a 6 upozorňují, že složitější aproximace jsou v těchto případech sporné, protože nevedou ke zřetelnému zvýšení přesnosti. Je možné, že volba aproximační funkce nebyla v těchto případech zdařilá. Pro aproximace označené hvězdičkou lze snadno odvodit explicitní konzistentní reverzní funkce. Detailnější informace o jednotlivých aproximacích přinášejí následující obrázky.

Příklad na obr. 3 ukazuje průběh nenormalizované funkce $X8A$ a jejích aproximací z hlediska absolutní, relativní a střední geometrické odchylky. Vidíme, že hledisko relativní odchylky vede k velmi přesné aproximaci v kritické oblasti, ale současně k velmi špatné v oblasti nízkých teplot a extrému funkce; zde není aproximován charakter funkce, aproximace je kvalitativně nesprávná. Totéž v poněkud slabší míře lze konstatovat i pokud jde o hledisko geometrického průměru odchylek. Jedině hledisko absolutní odchylky umožnilo, byť ne zcela přesně, vystihnout charakter funkce jak při nízkých, tak při vysokých teplotách, zde ovšem za cenu zřetelného snížení přesnosti.

Na obr. 4 jsou průběhy odchylek normalizované funkce $X4A$, kde varianty d1 a d2 (významy označení užitých v obrázcích jsou v Tab. 2) představují zjednodušená řešení pro $X2=0$ a $X1=0$ a varianta d3 desetinásobek odchylek obecnějšího řešení. Vidíme, že přes toto zvětšení jde pořád o průběh výrazně přesnější než lepší z obou předchozích variant a je také téměř na úrovni v literatuře doporučovaných zřetelně složitějších aproximací. Lze proto usuzovat, že v tomto případě jde o souhru dvou okolností: a) tato funkce se aproximuje poměrně snadno, takže i jiné typy aproximací by vedly k příznivým výsledkům a navíc b) zvolený typ aproximace mimořádně šťastně vyhovuje dané funkci. Bohužel, tento případ není pravidlem.

Velmi dobře vyšly ještě aproximace funkce $X3A$ a funkce $X5A$ (obr. 5) týkající se aproximací hustoty vody a měrného objemu páry na mezi sytosti, kde střední kvadratická odchylka

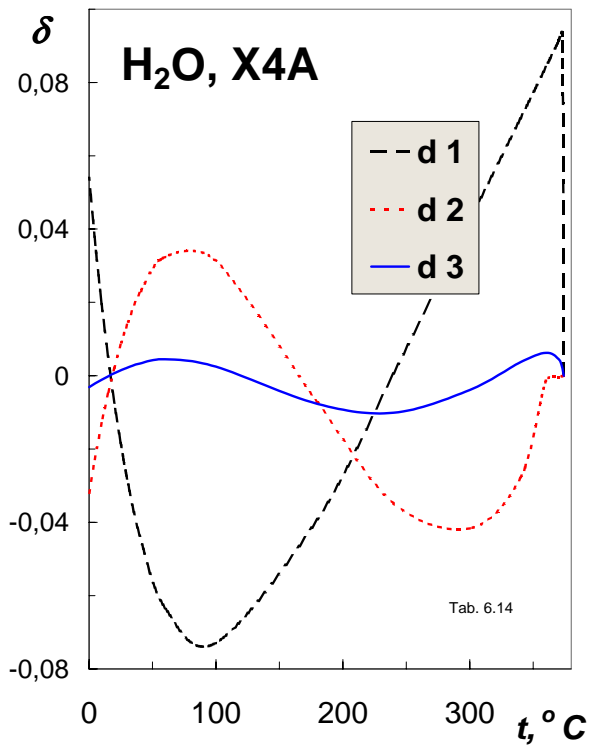
Tab. 2 Přehled jednoduchých aproximovaných funkcí nekalorických veličin vlhké páry H₂O

	Označení	Aproximovaná termodynamická funkce	X1	X2	A	Střední kvadratická odchylka
1	X4A	$-\ln(\pi)/10,4933$	-2,8	0* (d1)	0,0942035	0,053297
			0	1,85* (d2)	2,66940	0,022375
			-1,2	0,94 (d3)	0,5946833	0,0004292
2	X3A	$(\rho'/\rho_c - 1)/2,104938$	0	0,36	1,24641	0,13796
	X3B	ρ'/ρ_c - nenormalizovaná zkušební	0,11	0,39	1,37734	0,006523
3	X5A	$\ln(\varphi'')/11,1023$	-2,39	0* (o1)	0,1331147	0,051209
			0	1,44* (o2)	2,114977	0,041914
			-1,4	0,43 (o3)	0,378753	0,0011123
4	X5	$[(\varphi''-1)/66322,38]^{1/3}$	-5,3	0*	0,0100532	0,018098
			?(-5,5	-0,2)	6	0,016189
5	X8A	$-\pi'_1/276,5$	0	1,05*	2,07658	0,088020
			3,0	3,0*	71,4272	0,027181
			2,9	3,0	66,3204	0,025289
			3,2	3,2*	94,6383	0,025930
6	X7	$-\ln(-\pi'_g)/21,59631$	0	1,48* (oa3)	2,14424	0,079684
			-2,22	0* (oa2)	0,1510145	0,026334
			?(-2,28	-0,02)oa1)	0,1422757	0,026133

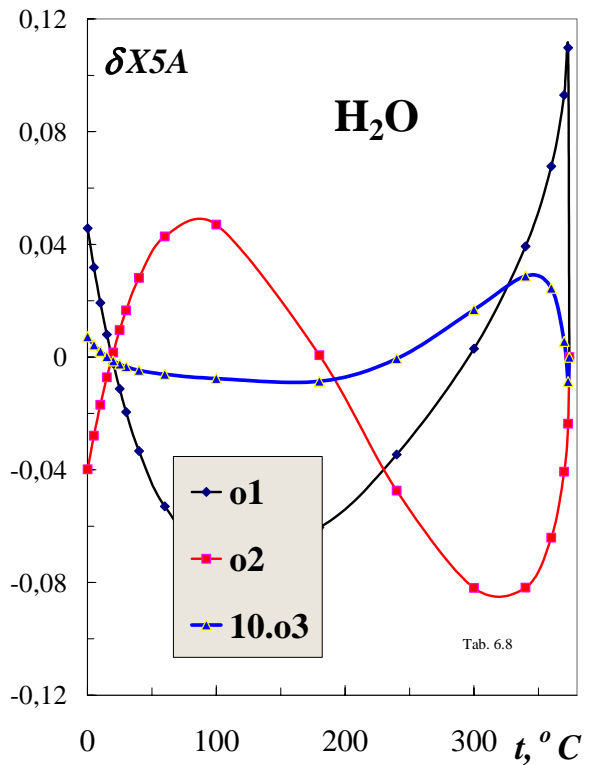
přesnější varianty v prvním a nejpřesnější varianty ve druhém případě jsou ještě téhož řádu jako u funkce X4A. Ostatní aproximace jsou však již méně přesné; dokládají to zřetelně průběhy odchylek aproximací π'_1 i obr. 6 ukazující odchylky aproximací derivace π'_g .

Obr. 7 souborně zachycuje průběhy odchylek vždy nejlepších aproximací jednotlivých funkcí. Vidíme, že rozdíly v přesnostech jsou až překvapivě velké. Ověřujeme si tak, že poznatek o superpozici okolností platí jak v příznivém, tak v nepříznivém smyslu. Na aproximace obou derivací není ovšem třeba pro jejich zřetelně menší přesnost pohlížet jako na méněcenné. Platí totiž známý poznatek, že derivováním se snižuje přesnost až o řád. Znamená to, že pokud bychom hodnoty derivací odvozovali derivováním z aproximací té přesnosti, kterou se vyznačovaly funkce X4A, X5A a X5A, byla by jejich přesnost srovnatelná s přesností funkcí X8A a X7.

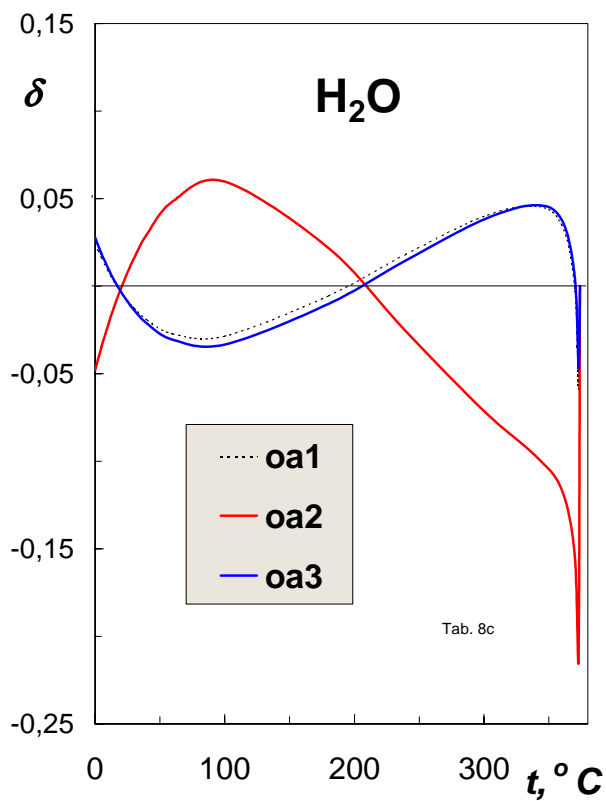
Jednodušší a méně přesné varianty u nichž je jeden z exponentů nulový, umožňují vytvoření reverzní funkce vždy. Příkladem může být prostřední aproximace funkce X4A s exponenty



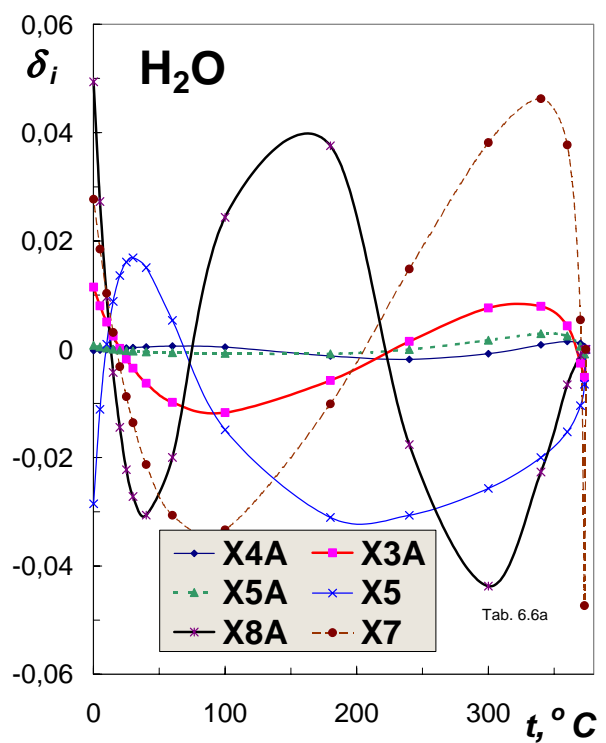
Obr. 4 Absolutní odchylky aproximací d1, d2, 10d3 funkce X4A (tlaku sytosti)



Obr. 5 Absolutní odchylky 1. až 3. varianty aproximace funkce X5A (objemu syté páry)



Obr. 6 Průběh absolutních odchylek aproximací a1-3 funkce X7



Obr. 7 Porovnání průběhů absolutních odchylek nejlepších aproximací jednoduchých funkcí

$X1/X2 = 0/1,85$, kde zřejmě platí

$$\tau = 1 - [-\ln(\pi) / 10,4933]^{1/1,85}.$$

U dalších aproximací s jedním nulovým exponentem je tomu podobně. Reverzní funkce je možné také získat ve speciálních případech i tehdy, když jsou oba exponenty nenulové, např. když jsou oba exponenty stejné. Příkladem zde mohou být druhá a čtvrtá aproximace funkce X8A, které při nepatrném odklonu od optima umožňují zmíněnou úpravu: z druhé aproximace lze zřejmě odvodit, že

$$\tau_{1,2} = 1/2 \pm \{1/4 - [-\pi'_1/276,5]^{1/3}\}^{1/2}.$$

Pokud jde o přesnost jednotlivých aproximací platí, že základní termodynamické funkce lze uvedeným způsobem aproximovat překvapivě přesně: střední absolutní kvadratická odchylka se pohybuje v řádu desetin procenta a pokud jde o tlak sytosti, tak ještě zřetelně níže. V porovnání s tím jsou odchylky obou derivací o řád, či ještě více vyšší a jsou tedy řádu procent. Uvážíme-li jednoduchost aproximační funkce, lze i tento výsledek považovat za přijatelný; vyvolává však otázku, zda by se v tomto a podobných případech neměly hledat individuální aproximované popř. aproximační funkce, jak bylo již vpředu uvedeno. Proto se pro další etapu počítá s vývojem aproximací pro složené funkce

$$\begin{aligned} AX4 &= -\tau \ln(\pi), & X9A &= -[\ln(\pi)/\ln(\varphi')], & X3 &= (\pi \cdot \varphi'^{\tau-1}), \\ X6 &= (-\pi'_1/\pi^{1/4}), & X2A &= (-\pi'_g/\pi^2), & X7B &= -\ln(\pi'_1 \cdot \pi'_g), \\ X7C &= -\ln(\pi'_1/\pi'_g), & X2B &= -\pi'_g \cdot \varphi''/\pi, & X2C &= -\pi'_g \cdot \varphi'^{2,15}. \end{aligned}$$

4. Závěry

Práce seznamuje s výsledky první etapy hledání a vytváření co nejjednodušších (a tedy nutně méně přesných, než jsou až dosud vytvořené) aproximací termofyzikálních vlastností na mezní křivce kapalina-pára. Úloha je demonstrována na H₂O jako modelovém mediu. Po řadě zkoušek byla jako aproximační funkci dána přednost jednotné teplotní součinné exponenciální funkci (1) s jedním či dvěma optimalizovanými exponenty a jediným koeficientem. Ta ve speciálních případech umožňuje odvození explicitní konzistentní reverzní aproximace.

U doposud aproximovaných funkcí, které shrnuje Tab. 2, se podařilo dosáhnout překvapivě dobrých výsledků u aproximací hustoty na obou větvích mezní křivky a zejména u tlaku sytosti, zřetelně méně přesné - o více než řád - jsou aproximace izotermických derivací tlaku podle objemu na obou větvích mezní křivky. Pro další etapu byly formulovány kombinované aproximované funkce, které by měly dále zvýšit aplikační potenciál celého souboru aplikací.

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

Literatura

- [1] Vukalovič, M. P., Novikov, I. I.: Equations of state of real gases (in Russian). Gos. Energ. Izd., Moscow 1948
- [2] Hirschfelder e.al.: Molecular theory of gases and liquids, John Wiley, N. York, 1967
- [3] Reid, R. C., Prausnitz, J., Sherwood, T. K.: The properties of gases and liquids, McGraw-Hill, N. York 1977

[4] Bayer, Z.: Popis stavového chování na kritické izotermě a na mezní křivce pomocí jednoduchých rovnic stavu. - Část III. Description of state behavior along the critical isotherm and along the saturation curve using simple equations of state. Part III. "Engineering Mechanics 2004", National conf. with International Participation, Svratka, May 10-13, 2004

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

[6] Vesper, H.: Naeherungsgleichungen für die Zustandsgroessen des Wassers und des Dampfes an der Grenzkurven zur Verwendung in elektronischen Rechenmaschinen, BWK, **15**, 1963, č.1, s. 36-39

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

[8] Bayer, Z.: Nová termodynamická data na mezní křivce vody a popis rovnovážného stavového chování vlhké páry zahrnující kritický bod. Strojírnoství **37**, 6-7 (1978), 355-361.

[9] Šifner, O.: Přehled a rozbor stávajících zjednodušených vztahů pro popis termodynamických vlastností vody a vodní páry I. - Mez sytosti. Výzkumná zpráva Z-1036/87 ÚT-ČSAV, Praha 1987

Souhrn:

První varianty jednoduchých, středně přesných aproximací nekolorických funkcí stavu vlhké páry H₂O a některých derivací nového typu

Příspěvek představuje soustavu aproximací měrného objemu syté kapaliny a syté páry, dále tlaku sytosti tzv. obyčejné vody (H₂O) a izotermických derivací tlaku podle obou měrných objemů a dále koncepci aproximace některých jejich kombinací. Přesnost aproximací záleží na aproximované i aproximační funkci a kolísá zhruba mezi zlomkem procenta a 5 procenty maximální hodnoty funkcí. Za aproximační funkci byla po testování řady jiných možností vybrána funkce $\tau^{X1} \cdot (1-\tau)^{X2}$. Uvedeny jsou hodnoty koeficientů optimalizovaných metodou nejmenších čtverců absolutních odchylek, exponentů, průběhy aproximovaných popř. aproximačních funkcí a průběhy odchylek aproximací od správných hodnot.