

Izračunavanje specifične topline isparivanja vode korištenjem Clausius – Clayperonove jednadžbe

Antun GALOVIĆ, Nenad FERDELJI
and Saša MUDRINIĆ

Fakultet strojarstva i brodogradnje
Sveučilište u Zagrebu (Faculty of Mechanical
Engineering and Naval Architecture,
University of Zagreb),
Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb,
Republic of Croatia

antun.galovic@fsb.hr

Ključne riječi

Analički oblik
Clausius-Clayperonova jednadžba
Specifična toplina isparivanja
Voda

Keywords

Analytical form
Clausius-Clayperon equation
Specific heat of vaporization
Water

Received (primljeno): 2010-01-10

Accepted (prihvaćeno): 2010-04-30

1. Uvod

Brojčani iznos specifične topline fazne pretvorbe, koje se određuje eksperimentalno (kalorimetriranjem), a u koje spadaju toplina isparivanja, skrućivanja i sublimacije, nalazimo u odgovarajućom toplinskim tablicama sistematizirane u funkciji pripadajuće temperature odnosno pripadajućeg tlaka zasićenja. Te se fazne pretvorbe odigravaju istovremeno uz konstantan tlak i konstantnu temperaturu.

No moguće je s određenom točnošću sve te topline odrediti izravno računskim putem koristeći Clausius – Clayperonovu jednadžbu. Za takav način rješavanja,

Prethodno priopćenje

U radu je dan algoritam analitičkog načina određivanja specifične topline isparivanja vode korištenjem Clausius – Clayperonove jednadžbe, pri čemu je za sve veličine koje figuriraju u toj jednadžbi dana funkcijska ovisnost o pripadajućoj temperaturi zasićenja vode. Prikazan je utjecaj svake veličine, određene po odgovarajućoj jednadžbi, na vrijednost izračunate topline isparivanja, na način da je izračunata vrijednost uspoređivana s tabličnom vrijednosti. Takva pojedinačna analiza je pokazala vrlo točan analitički oblik linije napetosti kapljevine – para, odnosno vrlo točan iznos derivacije iste. Primjetne razlike su se javile u odabranim funkcijskim vezama specifičnog volumena vrele vode i suhozasićene vodene pare i pripadajuće temperature zasićenja. No, iako su se razlike pojavile na razini pojedinačnog utjecaja, na razini cjelokupnog algoritma te su se razlike dokinule, tako da, kao što se u radu vidi, nađeni a time i predloženi analitički model jako dobro aproksimira tablične vrijednosti specifične topline isparivanja unutar širokog područja temperature zasićenja, $0 \leq \vartheta' \leq 365 \text{ }^\circ\text{C}$. To znači da se signifikantna odstupanja javljaju unutar temperaturnog područja bliskog vrjednosti temperature u kritičnoj točki, tj., unutar intervala $365 < \vartheta' \leq \vartheta_{kr} = 373,95 \text{ }^\circ\text{C}$.

Calculation of Specific Vaporization Heat of Water Using the Clausius – Clayperon Equation

Preliminary note

The article brings an algorithm for the analytical determination of the specific heat of water vaporization by means of the Clausius-Clapeyron equation. The functional dependence on the corresponding water saturation temperature for each of the values present in the equation is given. The influence of each of the values, determined through the corresponding equation, on the value of the calculated vaporization heat is shown by comparison with the tabled value. Such particular analysis has yielded a very precise analytical form of the saturation line, i.e. its highly exact derivate. Perceivable differences occurred in selected functional correlations of the specific volume of boiling water and saturated steam and the corresponding saturation temperature. Although the differences occurred at the level of individual influences, they abated at the level of the entire algorithm, so that, as it may be seen in the paper, the derived and proposed analytical model gives very good approximation of the tabled values of the specific evaporation heat in a wide range of saturation temperatures; $0 \leq \vartheta' \leq 365 \text{ }^\circ\text{C}$. This means that significant differences occur in the temperature range near the critical point, i.e. in the interval $365 < \vartheta' \leq \vartheta_{kr} = 373,95 \text{ }^\circ\text{C}$.

primjerice specifične topline isparivanja, potrebno je poznavati analitički oblik linije napetosti kapljevine – para, kako bi se iz tog oblika mogla odrediti i derivacija te funkcije, a koja figurira u Clausius – Clayperonovoj jednadžbi. Nadalje je potrebno poznavati i funkcijske veze između specifičnih volumena vrele kapljevine i suhozasićene pare i pripadajuće temperature odnosno tlaka zasićenja.

U okviru ovog rada želi se prikazati način računskog određivanja specifične topline isparivanja vode i tako dobivene vrijednosti usporediti s poznatim tabličnim vrijednostima.

Symbols/Oznake

| | | | |
|------|---|--------------|---|
| p | - tlak zasićenja vode, bar - saturation pressure of water | ϑ' | - Celzijeva temperatura zasićenja vode, °C - Celsius saturation temperature of water |
| r | - specifična toplota isparivanja vode, kJ/kg - specific vaporization heat of water | v' | - specifični volumen vrele vode, m ³ /kg - specific volume of boiling water |
| T' | - termodinamička temperatura zasićenja vode, K - thermodynamic saturation temperature of water | v'' | - specifični volumen suhozasićene vodene pare, m ³ /kg - specific volume of dry saturated water vapor |

2. Razrada matematičkog modela

Clausius – Clayperonova jednačba primijenjena na računanje specifične topline isparivanja, prema [1], ima oblik

$$r = T'(v'' - v') \frac{dp}{dT'} = T'(v'' - v') \frac{dp}{dT'}, \quad (1)$$

u kojoj T' K, predstavlja termodinamičku temperaturu zasićenja; v'' , v' označuju pripadajuće specifične volumene u m³/kg, suhozasićene vodene pare, odnosno vrele kapljevine. Veličina dp/dT' označuje koeficijent nagiba tangente na liniju napetosti kapljevine – para. Ako se želi odrediti numeričke vrijednosti specifične topline isparivanja, jasno je da se moraju poznavati analitički oblici funkcijskih ovisnosti koje figuriraju u jed. (1). Veličina dp/dT' određuje se iz poznate funkcijske zavisnosti linije napetosti, za vodu, kapljevine – para i koja prema [2], glasi

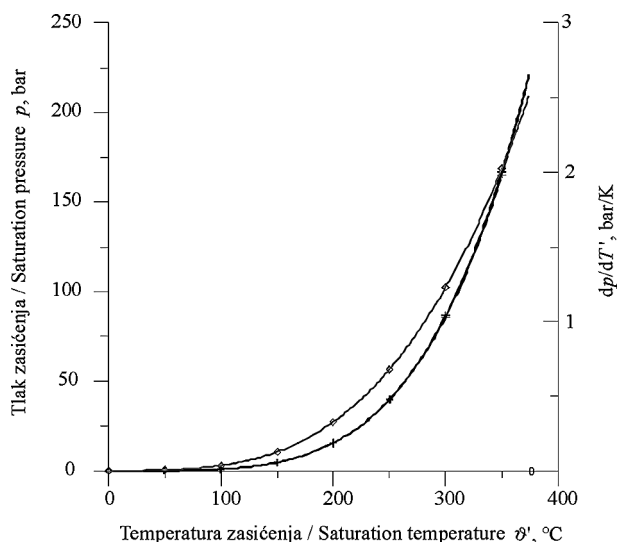
$$p = \exp\left(-\frac{7843,13}{T'} - 11,714 \ln T' + 0,010713 T' + 86,405\right). \quad (2)$$

(U jed. (2) temperaturu zasićenja T' treba uvrstiti u K, pa se tlak zasićenja dobije u barima!)

Kako jed. (2) opisuje tablične (stvarne) vrijednosti krivulje napetosti kapljevine – para za vodu, prikazuje dijagram na slici 1, iz kojeg je razvidno da praktički nema razlike, između tabličnih [3] i prema jed. (2) izračunatih (računskih) vrijednosti (tanji i deblji križići!)

To znači da je oblik jed. (2) jako dobro odabran, pa time ta činjenica nam jamči da se mogu iz nje dovoljno točno odrediti i koeficijenti nagiba tangente na liniju napetosti kapljevine – para, a što je dano jed. (3). U dijagramu na slici 1 ta je funkcija prikazana četverokutima. Iz tijeka te krivulje se vidi da koeficijent nagiba tangente kontinuirano raste i to od vrijednosti 0,000446 bar/K za $\vartheta' = 0,0$ °C do vrijednosti 2,51045 bar/K za temperaturu u kritičnoj točki $\vartheta'_{kr} = 374,22$ °C.

$$\frac{dp}{dT'} = \exp\left(-\frac{7843,13}{T'} - 11,714 \ln T' + 0,010713 T' + 86,405\right) \cdot \left(\frac{7843,13}{(T')^2} - \frac{11,714}{T'} + 0,010713\right). \quad (3)$$



Slika 1. Ovisnost tlaka zasićenja (tanki i debeli križić) i koeficijenta nagiba tangente (četverokut) o temperaturi zasićenja za vodu

Figure 1. The liquid - vapor saturation curve (light and heavy cross) and slope of liquid – vapor curve (quadrangle) for water

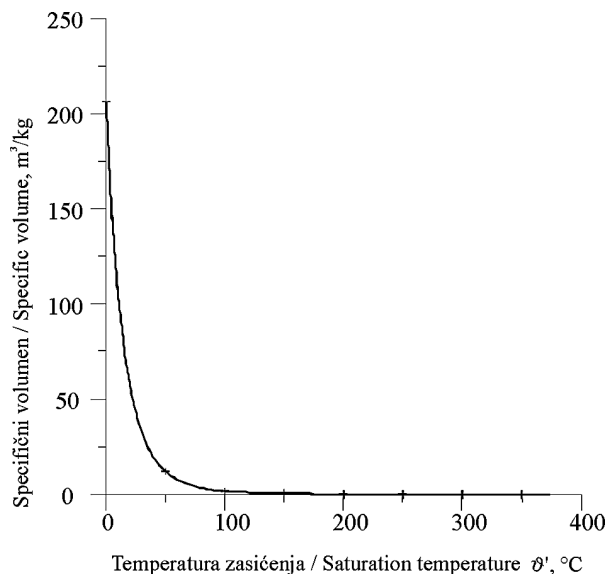
Za specifični volumen suhozasićene pare u koriste se jednačba uzeta iz [4]

$$v'' = 0,004613 \frac{T'}{p} - \frac{1,45 T'}{\left(\frac{T'}{100}\right)^{3,1}} - 6026,9 \frac{p^2}{\left(\frac{T'}{100}\right)^{13,5}}. \quad (4)$$

(U gornju jednačbu T' treba uvrstiti u K, dok se tlak p izračuna iz jed. (2) i uvrštava se u barima, tako da se specifični volumen suhozasićene pare dobije u m³/kg.!))

Dijagram na slici 2 prikazuje tablične [3] i prema jed. (4) izračunate specifične volumene suhozasićene vodene pare. Dijagram pokazuje da se obje vrijednosti, tablične i računске, u potpunosti podudaraju na cijelom području, tj. od temperature $\vartheta' = 0,0$ do temperature 340 °C, unutar kojeg temperaturnog intervala se specifični volumen suhozasićene vodene pare smanjuje od 206, 14 do 0,0108 m³/kg. Od temperature 340 °C pa do temperature tablične i izračunate vrijednosti specifičnih volumena se počinju razlikovati i najveća je razlika u

kritičnoj točki u kojoj je tablična vrijednost 0,003106 a izračunata 0,005751 m³/kg.



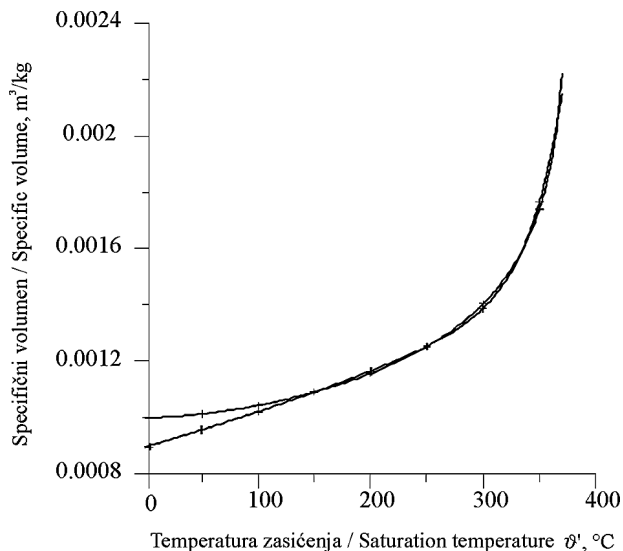
Slika 2. Tablične i računске vrijednosti specifičnog volumena suhozasićene pare u ovisnosti o temperaturi zasićenja

Figure 2. Tabled and numerical values of dry saturated water vapor versus saturation temperature

Ostalo je još za prodiskutirati u jed. (1) sadržanu veličinu v' , a koja predstavlja specifični volumen vrele kapljevine. Za određeno područje temperature zasićenja taj se član može zanemariti u odnosu na vrijednost v'' . No s povećavanjem temperature zasićenja prema kritičnoj točki, specifični volumen vrele kapljevine postaje sumjerljiv (istog reda veličine) kao i specifični volumen suhozasićene vodene pare. Tablične vrijednosti [3] specifičnog volumena vrele kapljevine (vrele vode) u ovisnosti o temperaturi zasićenja prikazuje dijagram na slici 3, iz koje se vidi da specifični volumen relativno blago raste od 0,001 do 0,00222 m³/kg s porastom temperature zasićenja od 0 do 370 °C, a zatim naglo raste do vrijednosti specifičnog volumena u kritičnoj točki $v'_{kr} = 0,003106$ m³/kg, kako je to prikazano tanjim križićima na slici 3.

Da se nađe analitički oblik funkcije zavisnost specifičnog volumena vrele vode o temperaturi zasićenja koristio se program MATLAB, koji unutar svog alata nudi niz analitičkih funkcija, pomoću kojih je, nizom pokušaja, nađen funkcijski oblik koji najbolje opisuje tablične vrijednosti [3] specifičnih volumena vrele vode. Mora se naglasiti da je iz razmatranja isključena vrijednost specifičnog volumena u kritičnoj točki, tako da aproksimacijska funkcija (deblji križići) opisuje temperaturno područje temperature zasićenja od 0 do 370 °C. Tako pronađena funkcija ima sljedeći oblik:

$$v'(T') = 0.0006265 \exp(0.001308T') + 1.633e^{-13} \exp(0.03449T'). \quad (5)$$



Slika 3. Tablične (tanki križić) i računске (debeli križić) vrijednosti specifičnih volumena vrele vode u ovisnosti o temperaturi zasićenja

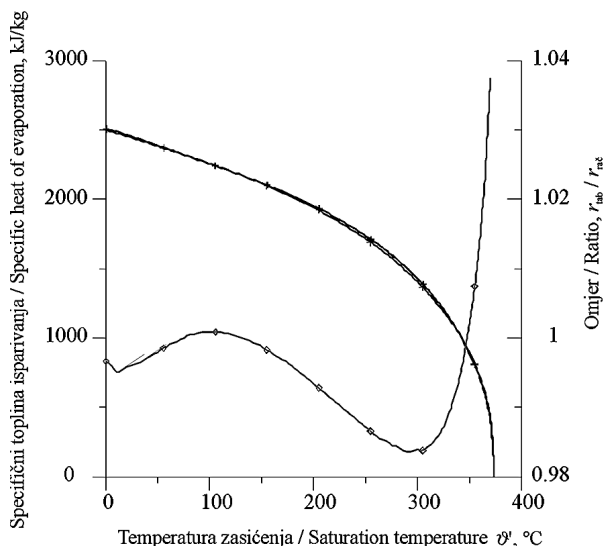
Figure 3. Tabled (light cross) and numerical (heavy cross) values of boiling water vapor versus saturation temperature

Jed.(5) prikazana je debljim križićima na slici 3, iz koje je vidljiva jako dobra podudaranja unutar temperaturnog intervala od 150 do 370 °C, dok se primjetna odstupanja pojavljuju u temperaturnom intervalu od 0 do 150 °C. No to nije zabrinjavajuća činjenica budući da su u tom području specifični volumeni suhozasićene vodene pare bitno veći od specifičnih volumena vrele vode, pa se u jed. (1) mogu i zanemariti.

2.1. Računanje specifične topline isparivanja koristeći jed.(3) i tablične vrijednosti specifičnih volumena vrele vode i suhozasićene vodene pare

Da bi se utvrdili utjecaj dobivene jed.(2) i jed. (3) na vrijednost specifične topline isparivanja, provodi se proračun specifične topline isparivanja koristeći pri tome tablične (stvarne) [3], vrijednosti specifičnih volumena vrele vode v' i suhozasićene pare v'' . Rezultate tog proračuna prikazuje dijagram na slici 4.

Dijagram jasno pokazuje da se tablične [3] (tanji križići) i računске vrijednosti (deblji križići) specifične topline isparivanja jako dobro poklapaju na cjelokupnom intervalu linije napetosti kapljevine – para. Najveća razlika između tablične i računске vrijednosti iznosi 3,7 % i to samo pri temperaturi zasićenja $\vartheta' = 370,0$ °C. Za $\vartheta' = 365,0$ °C razlika je 2,3 %, a za sve ostale vrijednosti temperature zasićenja razlike u specifičnim toplinama isparivanja padaju ispod 1 %. (četverokutnici!) U kritičnoj točki su obje specifične topline isparivanja jednake nuli.



Slika 4. Tablične (tanki križić), računске (debeli križić) i omjer (četverokut) vrijednosti specifičnih toplina isparivanja vode u ovisnosti o temperaturi zasićenja ϑ'

Figure 4. Tabled (light cross) and numerical (heavy cross) and they ratio (quadrangle) values of specific vaporization heats of water versus saturation temperature ϑ'

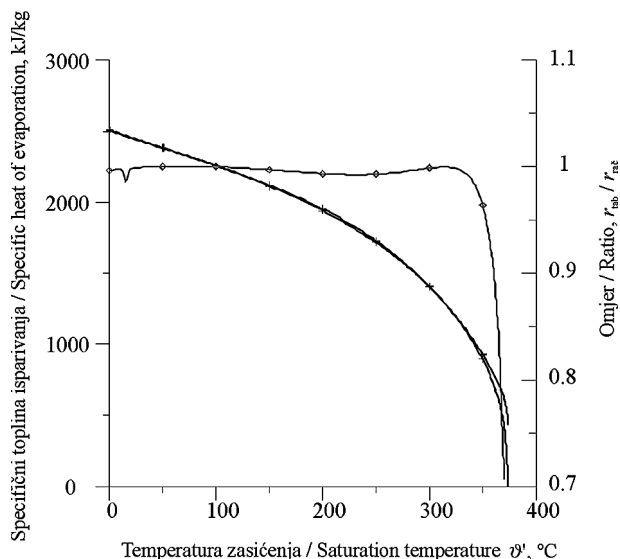
To je ujedno i pokazatelj da krivulja napetosti dana jed.(2), odnosno njezina derivacija dana jed. (3) jako dobro aproksimira tablične vrijednosti linije napetosti, za vodu, kapljevinna - para.

2.2. Računanje specifične topline isparivanja uzimanjem tabličnih vrijednosti v' i analitičkih vrijednosti v''

Ovim pasusom želi se pokazati razlike između tabličnih i računskih vrijednosti specifične topline isparivanja vode, kada se za v' u jed.(1) uvrste tablične [3], vrijednosti a za ostale veličine u jed. (1) uzima se jed. (3) i jed. (4).

Dijagram, dan slikom 5, pokazuje jako dobra podudaranja između tabličnih i računskih vrijednosti specifične topline isparivanja vode unutar temperaturnog intervala $0,0 \leq \vartheta' \leq 340,0$ °C, a što odgovara pripadajućim tlakovima zasićenja unutar intervala $0,006108 \leq p_s \leq 146,05$ bara. Za temperaturni interval $340,0 < \vartheta' \leq \vartheta'_{kr} = 374,15$ °C razlike u specifičnim toplinama isparivanja postaju dominantne i najveća razlika se pojavljuje upravo za temperaturu u kritičnoj točki.

U toj točki tablična (stvarna) vrijednost topline isparivanja je jednaka nuli, dok ovaj računski model daje pogrešnu vrijednost 429,61 kJ/kg. Ta je razlika posljedica, kako je već naglašeno, prvenstveno netočne vrijednosti specifičnog volumena v'' , računatog prema jed. (4). Iz tijeka omjera tabličnih i računskih toplina isparivanja (četverokuti) može se zaključiti da je na temperaturnom intervalu $0 \leq \vartheta' \leq 340$ °C taj omjer praktički jednak jedinici, a nakon toga naglo opada.



Slika 5. Tablične (tanki križić), računске (debeli križić) i njihov omjer (četverokut) vrijednosti specifičnih toplina isparivanja vode u ovisnosti o temperaturi zasićenja ϑ'

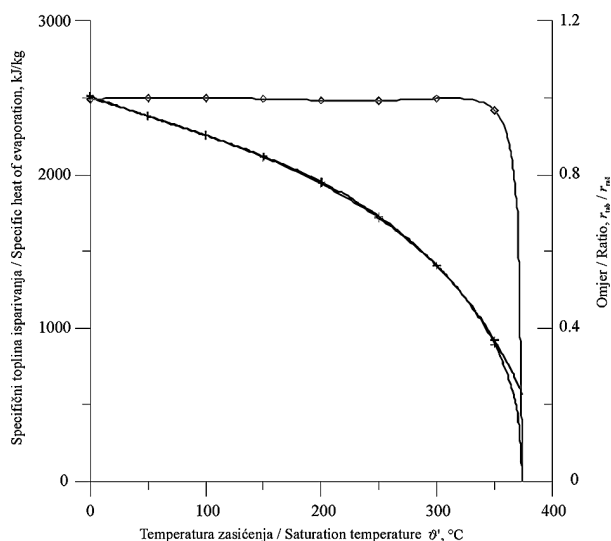
Figure 5. Tabled (light cross) and numerical (heavy cross) and they ratio (quadrangle) values of specific vaporization heats of water versus saturation temperature ϑ'

2.3. Računanje specifične topline isparivanja uzimanjem analitičkih vrijednosti i za v' i za v''

Ovaj pasus obuhvaća u potpunosti analitički način određivanja specifične topline isparivanja, dakle kada se za sve veličine koje figuriraju u Clausius – Clayperonovoj jed. (1), uzmu prikazani analitički oblici, tj. jed. (2) jed. (5), i te se vrijednosti usporede s tabličnima. Dijagram na slici 6, prikazuje tablične [3] (tanji križići), računске (deblji križići) i omjer njihovih vrijednosti (četverokuti).

Iz dijagrama se može zaključiti da se tablične i računске vrijednosti specifične topline isparivanja vode u potpunosti podudaraju nad cjelokupnim intervalom temperature zasićenja (isparivanja) vode $0 \leq \vartheta' \leq 365$ °C. Za uzetu krajnju temperaturu zasićenja $\vartheta' = 370$ °C, odstupanje računске u odnosu na tabličnu vrijednost iznosi 3,2 %.

Ako se prati tijek omjera tabličnih i računskih vrijednosti specifičnih toplina isparivanja (četverokuti) može se zaključiti da je ona praktički horizontalna i jednaka jedinici. Vidi se da praktički ne postoji kolebanje oko te jedinične vrijednosti pa je dotična krivulja jako dobro "ispeglana", prikazanim algoritmom u odnosu na slučajeve prikazane na slikama 4 i 5. To znači da se pogreške uvedene u jed. (2 – 5) dokidaju, kada se pomoću njih računa specifičnu toplina isparivanja vode nad prikazanim temperaturnim intervalom.



Slika 6. Tablične (tanji križić), računске (deblji križić) i njihov omjer (četverokut) vrijednosti specifičnih toplina isparivanja vode u ovisnosti o temperaturi zasićenja ϑ'

Figure 6. Tabled (light cross) and numerical (heavy cross) and they ratio (quadrangle) values of specific vaporization heats of water versus saturation temperature ϑ'

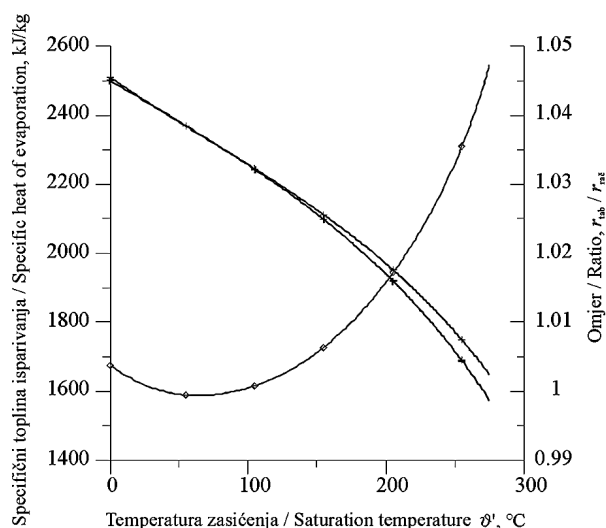
2.4. Računanje specifične topline isparivanja uz pretpostavku da je $v' \cong 0.0$

Kako veličina v' označava specifični volumen vrele kapljevine a v'' specifični volumen suhozasićene pare, jasno je da je specifični volumen vrele kapljevine bitno manji od specifičnog volumena suhozasićene pare, pa se njezinu vrijednost može zanemariti. No ta tvrdnja nije istinita kada se s tlakovima odnosno pripadajućim temperaturama zasićenja približavamo kritičnoj točki, budući da u takvim slučajevima oba specifična volumena, kako je to već ranije naglašeno, poprimaju međusobno bliske (sumjerljive) vrijednosti.

Ako pođemo od kriterija, po kojemu se izračunata toplota isparivanja prema opisanom modelu ne smije razlikovati od tablične vrijednosti za više od 5 %, tada prikazani algoritam zadovoljava taj kriterij do temperature zasićenja 275 °C, odnosno do pripadajućeg tlaka 59,98 bar, kako to prikazuje dijagram na slici 7. Dijagram pokazuje da se i tablične i računске vrijednosti praktički u potpunosti podudaraju do temperature zasićenja od 110 °C, a nakon te vrijednosti su tablične vrijednosti po iznosu veće od računskih.

Ovaj dijagram isto tako pokazuje, a to je prikazano i dijagramom na slici 3., da postojeća odstupanja računskih i tabličnih vrijednosti specifičnih volumena vrele vode, nemaju nikakva utjecaja na računске vrijednosti specifične topline isparivanja, budući da su u tom intervalu temperature zasićenja, $0 \leq \vartheta' \leq 110$

°C, specifični volumeni vrele vode zanemarivo maleni u odnosu na specifične volumene suhozasićene vodene pare.



Slika 7. Tablične (tanki križić) i računске (debeli križić) vrijednosti specifičnih toplina isparivanja vode te njihov omjer (četverokut) u ovisnosti o temperaturi zasićenja ϑ'

Figure 7. Tabled (light cross) and numerical (heavy cross) and they ratio (quadrangle) values of specific vaporization heats of water versus saturation temperature ϑ'

3. Zaključak

U radu prikazanim algoritmom može se računskim putem, koristeći Clausius – Clayperonovu jednadžbu, odrediti specifičnu toplotu isparivanja vode i to praktički s potpunom točnošću nad veoma širokom temperaturnom intervalu temperature zasićenja $0 \leq \vartheta' \leq 365$ °C, tj. do temperature zasićenja (isparivanja) koja je za 9 °C niža od temperature u kritičnoj točki. Unutar temperaturnog intervala $365 < \vartheta' \leq \vartheta'_{kr} = 373,95$ °C, prikazani algoritam, kako je u radu objašnjeno, nije primjenljiv. No kako se navodi u [5], prema tzv. Faustovom pravilu, primjena Clausius – Clayperonove jednadžbe za izračun specifične topline isparivanja, može se iskoristiti do blizine kritične točke prema kriteriju $T' < T_{kr} - 30$, a koji je u prikazanom algoritmu u potpunosti, pa čak i strože, ispunjen.

Budući da se specifične topline isparivanja vode daju najčešće tablično u funkciji temperature, odnosno pripadajućeg tlaka zasićenja, s veći ili manjim korakom diskretizacije temperature, odnosno tlaka zasićenja, prikazani algoritam omogućava njezin izravni izračun s proizvoljno manjim ili većim odabranim korakom diskretizacije. Ovakvim načinom izračuna specifične topline isparivanja vode mogli bi se točnije i jednostavnije rješavati problemi koji su tretirani u radovima [6-7].

LITERATURA

- [1] BOŠNJAKOVIĆ, F.: *Nauka o toplini I*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1976.
- [2] GALOVIĆ, A.; BORAS, I.: *Analiza linije napetosti kapljevine – para za vodu*, RADOVI FSB – a, XXI, Zagreb, 1997., str. 63 – 68.
- [3] HALASZ, B.; GALOVIĆ, A.; BORAS, I.: *Toplinske tablice*, FSB, Zagreb, 2007.
- [4] MOLLIER, R.: *Neue Tabellen und Diagramme fuer Wasserdampf*, 7. Auflage, Berlin, 1932.
- [5] VDI – Waermeatlas, 10. Auflage, Springer – Verlag, Berlin, 2006.
- [6] GALOVIĆ, A.; BORAS, I.: *Eksergijska analiza zasićene i pregrijane vodene pare*, Strojarstvo 39 (1,2) 23-26 (1997).
- [7] GALOVIĆ, A.: *Analiza prigušivanja suhozasićene vodene pare natkritične specifične entalpije*, Strojarstvo 41 (1,2) 13 – 17 (1999).