

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



Bakalářská práce

Liberec 2012

Jakub Nožička

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B2646 – Informační technologie

Studijní obor: 1802R007 – Informační technologie

Prussova-Wagnerova rovnice pro výpočet stavových vlastností vody, optimalizace algoritmu

Calculation of state properties of water using Pruss-Wagner equation, algorithm optimization

Bakalářská práce

Autor: Jakub Nožička
Vedoucí práce: Ing. Jana Ehlerová, Ph.D.
Konzultant: prof. doc. Josef Šedlbauer, Ph.D.

V Liberci 17. 5. 2012

Zadání

Fundamentální stavová rovnice pro vodu představuje základní nástroj pro popis jejích fyzikálních vlastností. Jedná o funkci implicitní vzhledem k parametrům teplota-tlak. Vzhledem k nutnosti počítat často a velmi rychle požadované vlastnosti je třeba existující implementaci optimalizovat a ověřit na různých vlastnostech a podmínkách

Postup práce bude následující:

1. Nastudování Prussovy-Wagnerovy stavové rovnice vody
2. Optimalizace současné implementace této rovnice v prostředí Mathematica
3. Rozšíření programu o výpočet dielektrických vlastností vody
4. Ověření vytvořeného řešení a jeho porovnání s původním stavem.

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval všem, kteří se podíleli na vzniku této bakalářské práce. Děkuji své vedoucí Ing. Janě Ehlerové, Ph.D. za pomoc, rady a příkladné vedení této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval prof. doc. Josefu Šedlbauerovi, Ph.D. za jeho rady při konzultacích. Nakonec bych rád poděkoval své rodině za podporu, díky které jsem mohl práci dokončit.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá optimalizací stavové rovnice vody publikované A. Prussem a W. Wagnerem, která je implementovaná v prostředí Mathematica. Tato stavová rovnice vody se používá na Katedře chemie Technické Univerzity v Liberci pro výpočty termodynamických vlastností vody.

První kapitola práce se věnuje teoretické části. Popisuje se zde jedna z nejdůležitějších kapalin na Zemi a to voda a její použití v technických oborech. V této části se dále popisuje chování vody při určitých teplotách a tlacích pomocí fázového diagramu vody a jsou zde popsány důležité body tohoto diagramu.

Druhá část práce se zabývá popisem prostředí Mathematica, ve kterém byl program implementován.

Ve třetí části práce je popsána rovnice Helmholtzovy volné energie a její jednotlivé části, které byly v práci optimalizovány a které se používají pro výpočty termodynamických vlastností vody, jakými jsou například tlak a hustota. Dále jsou zde popsány tyto vlastnosti, jejich použití v prostředí Mathematica a jejich vstupní a výstupní parametry.

Poslední část práce obsahuje výsledky a porovnání hodnot stavové rovnice vody A. Prusse a W. Wagnera, která se nyní využívá na Katedře chemie Technické univerzity v Liberci, jelikož se jedná o nejnovější standard definovaný mezinárodní asociací IAPWS, s výsledky Hillovy stavové rovnice vody, která byla na Katedře chemie Technické Univerzity v Liberci používána dříve.

Klíčová slova: stavová rovnice, Mathematica, termodynamické vlastnosti vody, optimalizace, fázový diagram

Abstract

The aim of this thesis is optimization of water state equation published by A. Pruss and W. Wagner implemented in Mathematica. This water state equation is used at Department of Chemistry, Technical University of Liberec for calculating thermodynamic properties of water.

First chapter contains theoretical background. Describes water as the one of the most important liquid on Earth, and its usage in technical sphere. In this section is also described behavior of water at certain temperatures and pressures using water phase diagram and describes important points of this diagram.

Second chapter describes software Mathematica which is used for implementation.

In third section is described equation of Helmholtz free energy and its parts which were optimized in this work and which are used for calculations of water thermodynamic properties, such as pressure and density. Also are described these properties, their use in the program Mathematica and their input and output parameters.

Last section these thesis contains results of water state equation defined by A. Pruss and W. Wagner, which is now use in the Department of Chemistry, Technical University of Liberec, since it is actual standard defined by International Association for Properties of Water and Steam IAPWS. These results are compared with results of the state equation defined by P. G. Hill which was used previously at the Department of Chemistry Technical University of Liberec.

Keywords: state equation, Mathematica, thermodynamic properties of water, optimization, phase diagram

Obsah

Prohlášení.....	3
Poděkování.....	4
Abstrakt.....	5
Abstract.....	6
Obsah	7
Seznam symbolů, zkratek a termínů	10
Úvod.....	11
1 Voda.....	12
1.1 Fázový diagram vody	13
1.1.1 Pevná látka – kapalina.....	14
1.1.2 Pevná látka – pára	14
1.1.3 Kapalina – pára	14
1.1.4 Trojný bod.....	14
1.1.5 Kritický bod	15
1.1.6 Nadkritická oblast	15
1.2 Stavová rovnice	15
2 Použitý software	17
3 Prussova-Wagnerova stavová rovnice vody.....	18
3.1 Základní rovnice.....	18
3.2 Residuální část Helmholtzovy volné energie	19
3.2.1 Residuální část podle δ	19
3.2.2 Residuální část podle $\delta\delta$	20
3.2.3 Residuální část podle τ	22
3.2.4 Residuální část podle $\tau\tau$	23
3.2.5 Residuální část podle $\delta\tau$	24

3.3	Ideální plynná část Helmholtzovy volné energie	25
3.3.1	Ideální plynná část podle τ	25
3.3.2	Ideální plynná část podle $\tau\tau$	25
4	Implementace	26
4.1	Vstupní data	26
4.2	Optimalizace	26
4.3	Optimalizované funkce	27
4.3.1	Tlak	27
4.3.2	Hustota kapaliny	28
4.3.3	Hustota páry	28
4.3.4	Molární Helmholtzova volné energie	28
4.3.5	Molární vnitřní energie	29
4.3.6	Entalpie	29
4.3.7	Entropie	29
4.3.8	Gibbsova volná energie	30
4.4	Rozsah platnosti implementace	30
5	Závěr	31
	Zdroje	32
	Přílohy	34
5.1	Ukázka kódu 1	39
5.2	Ukázka kódu 2	40

Seznam obrázků

Obrázek 1: fázový diagram vody 13

Obrázek 2: Logo Mathematica 17

Seznam tabulek

Tabulka 1: vypočtené hodnoty hustot kapaliny v závislosti na teplotě a tlaku..... 34

Tabulka 2: koeficienty a exponenty pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie..... 37

Tabulka 3: koeficienty pro výpočet ideální části Helmholtzovy volné energie 38

Seznam symbolů, zkratek a termínů

IAPWS	Mezinárodní asociace pro vlastnosti vody a páry
T	Teplota [K]
p	Tlak [Pa]
T_t	Teplota trojného bodu [K]
p_t	Tlak trojného bodu [Pa]
T_c	Teplota kritického bodu [K]
p_c	Tlak kritického bodu [MPa]
ρ_c	Hustota kritického bodu [$kg\ m^{-3}$]
ϕ	Bezrozměrná Helmholtzova volná energie
ϕ^r	Residuální (zbytková) část Helmholtzovy volné energie
ϕ°	Ideální plynná část Helmholtzovy volné energie
δ	Snížená hustota
τ	Inverzní snížená teplota
ψ	Exponenciální funkce pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie
Δ^{b_i}	Vzdálenostní funkce pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie
u	Vnitřní energie
h	Entalpie
s	Entropie
g	Gibbsova volná energie

Úvod

V poslední době stoupá zájem o software, pomocí kterého je možné realizovat různé přírodní výpočty. Proto je potřeba propojit technický obor, jakým jsou informační technologie, s oborem přírodními zaměřením jako je chemie. I proto jsem se rozhodl vybrat si téma bakalářské práce. Má práce bude pojednávat o stavové rovnici vody definované W. Wagnerem a A. Prussem a následné optimalizaci této rovnice, implementované v prostředí Mathematica. Pomocí stavové rovnice vody je možné vypočítat různé termodynamické vlastnosti vody, které jsou důležité pro mnoho průmyslových oborů.

Cílem bakalářské práce bylo seznámení s teorií stavové rovnice vody a programem Mathematica, ve kterém jsou obsaženy veškeré programy pro výpočty termodynamických vlastností vody, mezi které patří například tlak a hustota vody. Prvotní implementace stavové rovnice vody byla provedena prof. doc. Josefem Šedlbauerem, Ph.D. v prostředí Mathematica. Dalším cílem bakalářské práce proto bylo jak naučení a osvojení si práce v tomto programovacím prostředí, které je zejména určeno pro matematické operace, tak i získání přehledu v implementovaném programu. Hlavním cílem této práce byla optimalizace tohoto implementovaného programu.

Bakalářská práce je rozdělena do několika částí, kde v první části se nachází teoretický popis a je zde popsán fázový diagram vody. Další část se zabývá použitým softwarem a poslední část obsahuje samotný popis optimalizovaných částí programu a popis jednotlivých funkcí pro výpočty termodynamických vlastností vody.

1 Voda

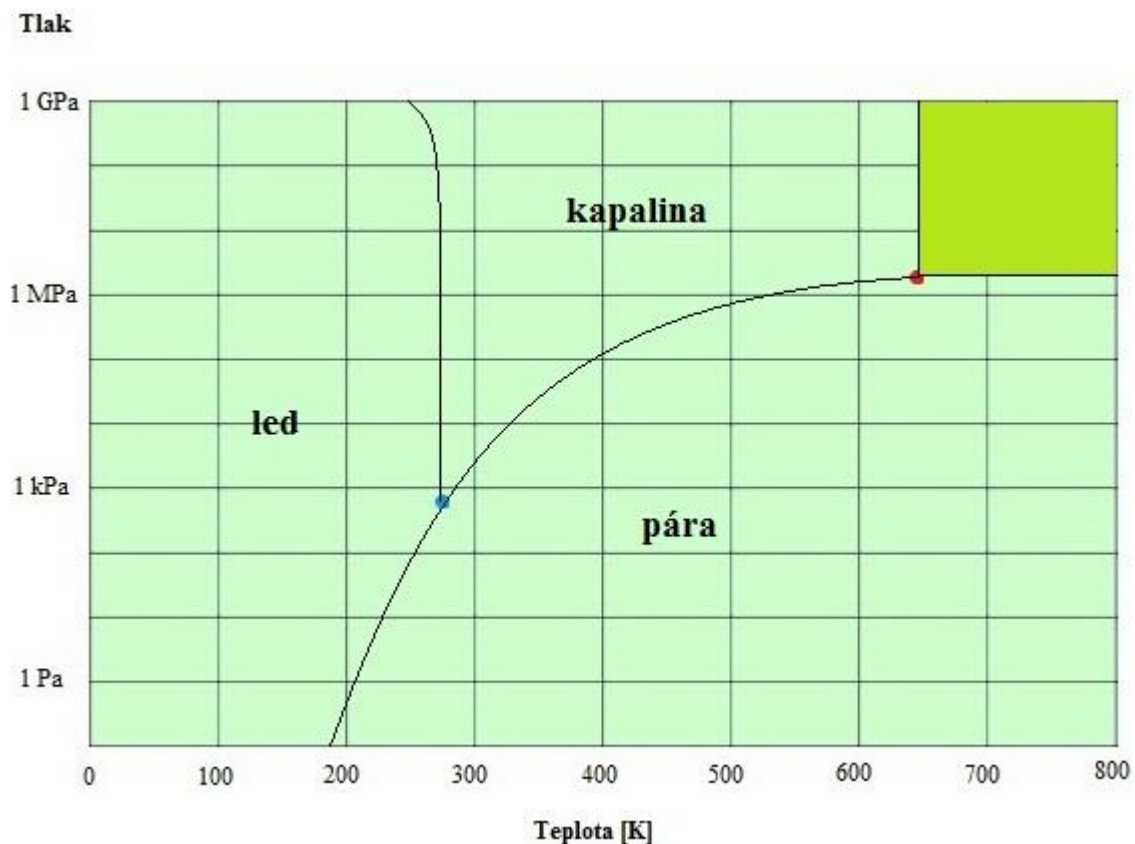
Voda je nejrozšířenější a nejdůležitější kapalina na Zemi. Voda nehraje svou roli pouze v technickém, chemickém nebo energetickém oboru, ale také při změně počasí a podnebí, a její vlastnosti, když je pod velkým tlakem a za vysokých teplot, se využívají i v geologii. Kromě svých použití v těchto technických i netechnických oborech, je voda používána jako nejčastější rozpouštědlo.

Voda má své uplatnění i ve velmi moderních oborech, kde jsou s výhodou využívány například vlastnosti superkritické vody. Superkritická voda je voda, která překračuje teplotu a tlak kritického bodu a nachází se ve stavu, ve kterém nelze říci, jestli je kapalná nebo plynná. Superkritická voda byla zkoumána jako velmi vhodné prostředí pro speciální chemické reakce, například pro likvidaci nebezpečných odpadů.

Od počátku 20. století až do současnosti bylo provedeno nespočet měření v široké škále vlastností vody. Souvislý popis termodynamických vlastností vody, může být dosažen pouze vhodnou stavovou rovnicí, která je schopna reprezentovat všechna data, která jsou považována za spolehlivá.

Od roku 1970 byl mezinárodní výzkum týkající se termofyzikálních vlastností vody a páry koordinován Mezinárodní asociací pro vlastnosti vody a páry (Internacional Association for the Properties of Water and Steam - IAPWS). Tato asociace odpovídá za mezinárodní standardy pro několik termofyzikálních vlastností. Jedním z nejdůležitějších standardů v tomto smyslu je stavová rovnice pro termodynamické vlastnosti obyčejné vody pro obecné a vědecké účely. V roce 1995 na setkání v Paříži přijala IAPWS po pečlivém zvážení stavovou rovnici vyvinutou A.Prussem a W.Wagnerem jako nový vědecký standard. Tato stavová rovnice nahradila předešlou formulaci IAPS-84.

1.1 Fázový diagram vody



Obrázek 1: fázový diagram vody

Diagram, který popisuje a zobrazuje závislosti mezi jednotlivými stavovými veličinami v termodynamické soustavě, se nazývá fázový diagram. Fázový diagram vody popisuje chování vody v závislosti $p - T$ nebo-li závislosti tlaku p na teplotě T . Fázový diagram vody ukazuje, že voda může existovat v pevném, plynném nebo kapalném skupenství při dané teplotě a tlaku.

Fázový diagram vody zobrazuje křivky, kde každá z křivek popisuje fázové rozhraní mezi dvěma skupenstvími vody, jsou to křivky mezi:

- vodou v pevném skupenství \times vodou v kapalném skupenství
- vodou v pevném skupenství \times vodou v plynném skupenství
- vodou v kapalném skupenství \times vodou v plynném skupenství

1.1.1 Pevná látka – kapalina

Tato křivka popisuje vlastnosti a změny při přechodu vody z pevného skupenství na vodu v kapalném skupenství a naopak v závislosti na tlaku a teplotě. Voda vlevo od křivky se může vyskytovat pouze v pevném skupenství a voda vpravo od křivky se může vyskytovat pouze v kapalném skupenství.

1.1.2 Pevná látka – pára

Tato křivka popisuje vlastnosti a změny mezi přechodem vody v pevném skupenství na vodu v plynném skupenství a naopak v závislosti na tlaku a teplotě. Voda nad křivkou se může vyskytovat pouze v pevném skupenství a voda pod křivkou se může vyskytovat pouze v plynném skupenství.

1.1.3 Kapalina – pára

Tato křivka popisuje vlastnosti a změny mezi přechodem vody z kapalného skupenství na vodu v plynném skupenství a naopak v závislosti na tlaku a teplotě. Kde se voda, která se nachází nad křivkou, může vyskytovat pouze v kapalném skupenství a voda, která se nachází pod křivkou, se může vyskytovat pouze v plynném skupenství.

Ve fázovém diagramu vody existuje bod, ve kterém se všechny tři jednotlivé křivky protínají, a kde tak dochází k rovnováze mezi všemi třemi skupenstvími vody. Mezi pevným, kapalným a plynným skupenství. Tento bod se nazývá trojný bod. Dalším bodem, který můžeme najít na fázovém diagramu vody, je kritický bod, který se nachází na konci křivky mezi vodou v kapalném skupenství a vodou v plynném skupenství. Od tohoto bodu začíná oblast, které se říká nadkritická oblast.

1.1.4 Trojný bod

Bod, ve kterém existuje rovnovážný stav mezi vodou v pevném skupenství, vodou v kapalném skupenství a vodou v plynném skupenství. V tomto bodě může i nepatrná změna teploty nebo tlaku způsobit změnu z jednoho fyzického stavu vody na druhý.

Při nižším tlaku, než je tlak v trojném bodě a zahřátí vody v pevném skupenství, dojde ke změně stavu vody z pevného (led) na plynný (vodní pára). Tento proces se nazývá sublimace. Naopak, při vyšším tlaku, než je tlak trojného bodu a zahřátí vody

v pevném skupenství, se změní voda z pevného skupenství (led) na kapalné skupenství. Při dalším zvyšování teploty se voda v kapalném skupenství začne měnit na vodu v plynném skupenství (vodní pára).

Teplota trojného bodu odpovídá jednomu ze 17. definovaných pevných bodů teplotní stupnice ITS-90. A na základě mezinárodně uznávaných měření je hodnota tlaku trojného bodu:

- $T_t = 273.16 \text{ K}$
- $p_t = (611.657 \pm 0.010) \text{ Pa}$

1.1.5 Kritický bod

Jak ukazuje fázový diagram vody (Obrázek 1), křivka mezi rozhraním vody v kapalném skupenství a vody v plynném stavu končí v bodě, který se nazývá kritický bod. Za tímto bodem se nachází oblast, která se jmenuje nadkritická oblast.

Na základě komplexního hodnocení a posouzení experimentálních dat o kritické oblasti vody, Levelt Sengres stanovil nejpravděpodobnější hodnoty kritických parametrů pro kritický bod:

- $T_c = (647.096 \pm \epsilon) \text{ K}$ with $\epsilon = 0.01$
- $p_c = (22.064 \pm 0.27\epsilon \pm 0.005) \text{ MPa}$
- $\rho_c = (322 \pm 3) \text{ kg m}^{-3}$

1.1.6 Nadkritická oblast

Při určitých hodnotách teploty a tlaku jsou vlastnosti vody v kapalném skupenství a vody v plynném skupenství od sebe nerozeznatelné, např. při velmi vysoké teplotě je voda v kapalném skupenství dostatečně horká a vodní pára je pod dostatečným tlakem, že jsou jejich hustoty totožné. Tento stav nastává od kritického bodu a nazývá se nadkritická oblast.

1.2 Stavová rovnice

Stavová rovnice je rovnice, která popisuje termodynamické vlastnosti látek v závislosti jedné stavové veličiny na druhé. Stavová rovnice vody popisuje chování a vlastnosti vody v závislosti teploty a tlaku. Stavových rovnic existuje celá řada, pro tuto práci byla vybrána stavová rovnice vody podle A. Prusse a W. Wagnera. Tato stavová

rovnice vody byla vybrána proto, že je nejnovějším standardem definovaným mezinárodní asociací IAPWS a nyní se využívá v laboratořích TUL. Dříve byla v laboratoři TUL používána Hillova stavová rovnice. Implementace této stavové rovnice vody ale nefunguje na novějších verzích programu Mathematica, proto se přistoupilo ke stavové rovnici A. Prusse a W. Wagnera, kde implementace této stavové rovnice vody lze spustit na nejnovějších, ale i zpětně na starších verzích programu Mathematica.

2 Použitý software

Mathematica je velice flexibilní a intuitivní software, který se využívá nejen pro různé matematické operace, ale i v mnoha technických oborech, mezi které patří např. fyzika a chemie. Jde o program vyvinutý firmou Wolfram Research.

První verze programu Mathematica se objevila v roce 1988 a byla vytvořena Stephenem Wolframem. Program byl dále vyvíjen vývojářskými týmy, mezi které patřili matematici a programátoři až do dnešní podoby. Současná verze programu je Mathematica 8 a byla vytvořena pro 3 platformy – Microsoft Windows, MacOS X a Linux. Současná verze obsahuje nové nástroje pro práci s kódem jazyka C, mezi které patří například generování kódu jazyka C.

Mathematica poskytuje výkonné prostředí pro tvorbu libovolných výpočtů, od elementárních až po složité matematické operace. Mathematica se skládá ze dvou hlavních částí. První část je jádro, které obstarává interpretaci výrazů a jejich výsledků. Druhou částí je front end, který poskytuje grafické uživatelské rozhraní.

Mezi výhody programu patří symbolické a numerické řešení problému, řešení různých typů rovnic a mnoho dalších. Jednotlivé příkazy se zapisují do sešitů, ve kterých můžeme příkazy zapisovat i do jednotlivých bloků. Mathematica nám umožňuje vyhodnocovat jak jednotlivé příkazy, tak i celé bloky.



Obrázek 2: Logo Mathematica

3 Prussova-Wagnerova stavová rovnice vody

3.1 Základní rovnice

Pro výpočty různých termodynamických vlastností vody se používá rovnice Helmholtzovy volné energie a její jednotlivé části. Tato rovnice vypadá následovně:

$$\phi(\delta, \tau) = \phi^\circ(\delta, \tau) + \phi^r(\delta, \tau) \quad (1)$$

Tato rovnice je složena ze dvou částí, z části ϕ° , která reprezentuje ideální plynnou část (8) Helmholtzovy volné energie, a z části ϕ^r , která představuje residuální část (4) Helmholtzovy volné energie.

Každá tato část Helmholtzovy volné energie je závislá na δ , což je snížená hustota a je vyjádřena vztahem:

$$\delta = \rho/\rho_c \quad (2)$$

Dále jsou tyto části závislé na τ , což je inverzní snížená teplota a je vyjádřena vztahem:

$$\tau = T_c/T \quad (3)$$

Rovnice pro výpočet residuální (zbytkové) části Helmholtzovy volné energie:

$$\begin{aligned} \phi^r = & \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{c_i}} \\ & + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta - \epsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2} + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \delta \psi \end{aligned} \quad (4)$$

Rovnice obsahuje koeficienty δ a τ . Další koeficienty a exponenty používané v rovnici jsou popsány v tabulce (Tabulka 2). Dalšími parametry, které jsou použité v rovnici pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie, jsou Δ , θ a ψ , což jsou funkce, které se počítají pomocí následujících vzorců:

$$\Delta = \theta^2 + B_i[(\delta - 1)^2]^{a_i} \quad (5)$$

$$\theta = (1 - \tau) + A_i[(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)} \quad (6)$$

$$\psi = e^{-C_i(\delta-1)^2 - D_i(\tau-1)^2} \quad (7)$$

Druhou částí rovnice pro výpočet Helmholtzovy volné energie je rovnice ideální plynné části Helmholtzovy volné energie, která vypadá následovně:

$$\phi^\circ = \ln \delta + n_1^\circ + n_2^\circ \tau + n_3^\circ \ln \tau + \sum_{i=4}^8 n_i^\circ \ln(1 - e^{-\gamma_i^\circ \tau}) \quad (8)$$

Rovnice pro své výpočty využívá koeficienty δ , τ a další koeficienty, které jsou popsány v tabulce (Tabulka 2).

Pro výpočty vlastností vody jako je tlak, hustota, viskozita a mnoho dalších se využívají parciální derivace dvou základních částí Helmholtzovy volné energie a to residuální části a ideální plynné části Helmholtzovy volné energie. Tyto rovnice jsou derivovány podle koeficientů δ a τ .

3.2 Residuální část Helmholtzovy volné energie

3.2.1 Residuální část podle δ

Toto je první rovnice používaná pro výpočty vlastností vody. Tato rovnice je derivací základní rovnice pro residuální část Helmholtzovy volné energie podle δ a využívá se například pro výpočet tlaku vody při dané teplotě a hustotě, dále se využívá pro výpočet entalpie, Gibbsovy volné energie a dalších vlastností.

Rovnice vypadá následovně:

$$\begin{aligned}
 \phi_{\delta}^r &= \left[\frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} \right]_{\tau} = \sum_{i=1}^7 n_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} \sum_{i=8}^{51} n_i e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-1} \tau^{t_i} (d_i - c_i \delta^{c_i})] \\
 &+ \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\epsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\alpha_i(\delta - \epsilon_i) \right] \\
 &+ \sum_{i=55}^{56} n_i \left[\Delta^{b_i} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \delta \psi \right]
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Rovnice obsahuje koeficienty, které jsou popsány v tabulce (Tabulka 2). Poslední část rovnice používá pro své výpočty jak exponenciální funkci ψ a vzdálenostní funkce Δ^{b_i} , tak i jejich derivace podle δ .

Derivace exponenciální funkce ψ :

$$\frac{\partial \psi}{\partial \delta} = -2C_i(\delta - 1)\psi
 \tag{10}$$

Derivace vzdálenostní funkce Δ^{b_i} :

$$\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} = b_i \Delta^{b_i-1} \frac{\partial \Delta}{\partial \delta}
 \tag{11}$$

Rovnice pro svůj výpočet využívá derivaci funkce Δ podle δ , které se využívá také při výpočtu druhých derivací funkce Δ a Δ^{b_i} . Tato derivace vypadá následovně:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \delta} = (\delta - 1) \left\{ A_i \theta \frac{2}{\beta_i} [(\delta - 1)^2]^{(2\beta_i)^{-1}-1} + 2B_i a_i [(\delta - 1)^2]^{a_i-1} \right\}
 \tag{12}$$

Tyto derivace obsahují koeficienty, které jsou popsány v tabulce (Tabulka 2).

3.2.2 Residuální část podle $\delta\delta$

Další rovnicí pro výpočty vlastností vody je rovnice, která je druhou derivací rovnice residuální části Helmholtzovy volné energie podle δ . Tato rovnice je využívána

pro výpočty isobarické tepelné kapacity nebo pro výpočet Joule – Thompsonova koeficientu. Rovnice má tvar:

$$\begin{aligned}
\phi_{\delta\delta}^r &= \left[\frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta^2} \right]_{\tau} = \sum_{i=1}^7 n_i d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} \\
&+ \sum_{i=8}^{51} n_i e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-2} \tau^{t_i} ((d_i - c_i \delta^{c_i})(d_i - 1 - c_i \delta^{c_i}) - c_i^2 \delta^{c_i})] \\
&+ \sum_{i=52}^{54} n_i \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\epsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} [-2\alpha_i \delta^{d_i} + 4\alpha_i^2 \delta^{d_i} (\delta - \epsilon_i)^2 \\
&\quad - 4d_i \alpha_i \delta^{d_i-1} (\delta - \epsilon_i) + d_i(d_i - 1) \delta^{d_i-2}] \\
&+ \sum_{i=55}^{56} n_i \left[\Delta^{b_i} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial \delta} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta^2} \right) + 2 \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta^2} \delta \psi \right]
\end{aligned} \tag{13}$$

Stejně jako předchozí rovnice pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie derivované podle δ (9), tak i tato rovnice využívá pro svůj výpočet jak funkce ψ a Δ^{b_i} , tak i derivace těchto funkcí podle δ (10), navíc obsahuje i druhé derivace těchto funkcí podle δ . Tyto derivace vypadají následovně.

Druhá derivace exponenciální funkce ψ podle δ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta^2} = [2C_i(\delta - 1)^2 - 1]2C_i\psi \tag{14}$$

Druhá derivace funkce Δ^{b_i} podle δ :

$$\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta^2} = b_i \left[\Delta^{b_i-1} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \delta^2} + (b_i - 1) \Delta^{b_i-2} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \delta} \right)^2 \right] \tag{15}$$

Rovnice pro svůj výpočet využívá derivaci funkce Δ podle δ , která je popsána v rovnici (12), a dále i druhou derivaci této rovnice podle δ . Tato derivace vypadá následovně:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \delta^2} = & \frac{1}{(\delta - 1)} \frac{\partial \Delta}{\partial \delta} + (\delta - 1)^2 \left\{ 4B_i a_i (a_i - 1) [(\delta - 1)^2]^{a_i - 2} \right. \\ & \left. + 2A_i^2 \left(\frac{1}{\beta_i} \right)^2 \left\{ [(\delta - 1)^2]^{(\frac{1}{2\beta_i}) - 1} \right\}^2 + A_i \theta \frac{4}{\beta_i} \left(\frac{1}{2\beta_i} - 1 \right) [(\delta - 1)^2]^{(\frac{1}{2\beta_i}) - 2} \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

Tato rovnice pro výpočet druhé derivace funkce Δ podle δ , předešlé rovnice pro výpočty druhých derivací funkcí ψ a Δ^{b_i} podle δ (14) a rovnice pro druhou derivaci residuální části Helmholtzovy volné energie (13), obsahují koeficienty, které jsou popsány v tabulce (Tabulka 2).

3.2.3 Residuální část podle τ

Následující rovnice používána při výpočtech vlastností vody je derivací rovnice pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie podle τ . Tato rovnice se využívá pro výpočty entalpie, entropie a dalších. Rovnice má tvar:

$$\begin{aligned} \phi_\tau^r = & \left[\frac{\partial \phi^r}{\partial \tau} \right]_\delta = \sum_{i=1}^7 n_i t_i \delta^{d_i} \tau^{t_i - 1} + \sum_{i=8}^{51} n_i t_i \delta^{d_i} \tau^{t_i - 1} e^{-\delta c_i} \\ & + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i (\delta - \epsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2} \left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i (\tau - \gamma_i) \right] \\ & + \sum_{i=55}^{56} n_i \delta \left[\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \psi + \Delta^{b_i} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

Tato rovnice používá při svém výpočtu jak exponenciální funkci ψ a funkci Δ^{b_i} , tak i derivace těchto funkcí podle τ . Tyto rovnice derivací vypadají následovně.

Derivace exponenciální funkce ψ podle τ :

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -2D_i(\tau - 1)\psi \quad (18)$$

Derivace vzdálenostní funkce Δ^{b_i} podle τ :

$$\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} = -2\theta b_i \Delta^{b_i-1} \quad (19)$$

Tyto rovnice používané pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie derivované podle τ používají při svých výpočtech koeficienty, které jsou popsány v tabulce (Tabulka 2).

3.2.4 Residuální část podle $\tau\tau$

Další rovnicí používané při výpočtech vlastností vody je rovnice pro výpočet druhé derivace residuální části Helmholtzovy volné energie, která je derivovaná podle τ . Tato rovnice se používá například pro výpočet Joule – Thomsonova koeficientu. Tato rovnice vypadá následovně:

$$\begin{aligned} \phi_{\tau\tau}^r = \left[\frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \tau^2} \right]_{\delta} &= \sum_{i=1}^7 n_i t_i (t_i - 1) \delta^{d_i} \tau^{t_i-2} + \sum_{i=8}^{51} n_i t_i (t_i - 1) \delta^{d_i} \tau^{t_i-2} e^{-\delta^{\epsilon_i}} \\ &+ \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta - \epsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2} \left[\left(\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i) \right)^2 - \frac{t_i}{\tau^2} - 2\beta_i \right] \\ &+ \sum_{i=55}^{56} n_i \delta \left[\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \tau^2} \psi + 2 \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \Delta^{b_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Stejně jako předchozí rovnice pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie derivované podle τ (17) i tato rovnice využívá pro svůj výpočet jak funkce ψ a Δ^{b_i} , tak i derivace těchto funkcí podle τ , navíc obsahuje i druhé derivace těchto funkcí podle τ . Tyto derivace vypadají následovně.

Druhá derivace exponenciální funkce ψ podle τ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} = [2D_i(\tau - 1)^2 - 1]2D_i\psi \quad (21)$$

Druhá derivace vzdálenostní funkce Δ^{b_i} podle τ :

$$\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \tau^2} = 2b_i \Delta^{b_i-1} + 4\theta^2 b_i (b_i - 1) \Delta^{b_i-2} \quad (22)$$

Tyto rovnice používané pro výpočet druhé derivace residuální části Helmholtzovy volné energie derivované podle τ , používají při svých výpočtech koeficienty, které jsou popsány v tabulce (Tabulka 2).

3.2.5 Residuální část podle $\delta\tau$

Další rovnicí pro výpočty vlastností vody je rovnice residuální části Helmholtzovy volné energie nejprve derivované podle δ a podruhé derivované podle τ . Tato rovnice je využívána pro výpočty isobarické tepelné kapacity nebo pro výpočet Joule – Thompsonova koeficientu. Tato rovnice má tvar:

$$\begin{aligned} \phi_{\delta\tau}^r = \left[\frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta \partial \tau} \right] &= \sum_{i=1}^7 n_i d_i t_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} + \sum_{i=8}^{51} n_i t_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} (d_i - c_i \delta^{c_i}) e^{-\delta^{c_i}} \\ &+ \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\epsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\alpha_i(\delta - \epsilon_i) \right] \left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i) \right] \\ &+ \sum_{i=55}^{56} n_i \left[\Delta^{b_i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta \partial \tau} \right) + \delta \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta \partial \tau} \delta \psi \right] \end{aligned} \quad (23)$$

Stejně jako rovnice pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie derivované podle δ (9) a podle τ (17) obsahuje tato rovnice jak výpočty derivací funkcí ψ a Δ^{b_i} podle δ a τ , tak i samotné rovnice pro funkce ψ a Δ^{b_i} . Dále tato rovnice používá pro své výpočty derivace funkcí ψ a Δ^{b_i} , které jsou nejprve derivovány podle δ a podruhé jsou derivovány podle τ . Tyto rovnice vypadají následovně.

Exponenciální funkce ψ derivovaná podle δ a τ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta \partial \tau} = 4C_i D_i (\delta - 1)(\tau - 1)\psi \quad (24)$$

Vzdálenostní funkce Δ^{b_i} derivovaná podle δ a τ :

$$\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta \partial \tau} = -A_i b_i \frac{2}{\beta_i} \Delta^{b_i-1} (\delta - 1) [(\delta - 1)^2]^{\frac{1}{(2\beta_i)}-1} - 2\theta b_i (b_i - 1) \Delta^{b_i-2} \frac{\partial \Delta}{\partial \delta} \quad (25)$$

Derivace funkce Δ^{b_i} obsahuje derivaci funkce Δ podle δ , kterou popisuje rovnice (12). Všechny rovnice pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie derivované podle δ a τ obsahují koeficienty, které jsou popsány v tabulce (Tabulka 2).

3.3 Ideální plynná část Helmholtzovy volné energie

3.3.1 Ideální plynná část podle τ

Následující rovnice je derivací základní rovnice pro výpočet ideální plynné části Helmholtzovy volné energie podle τ . Tato rovnice se využívá například pro výpočet entropie a má následující tvar:

$$\phi_\tau^\circ = \left[\frac{\partial \phi^\circ}{\partial \tau} \right]_\delta = 0 + 0 + n_2^\circ + \frac{n_3^\circ}{\tau} + \sum_{i=4}^8 n_i^\circ \gamma_i^\circ \left[(1 - e^{-\gamma_i^\circ \tau})^{-1} - 1 \right] \quad (26)$$

3.3.2 Ideální plynná část podle $\tau\tau$

Rovnice pro výpočet druhé derivace ideální plynné části Helmholtzovy volné energie vychází z rovnice (26) a je derivována podle τ . Této rovnice se využívá například pro výpočet isobarické tepelné kapacity, Joule – Thomsonova koeficientu a dalších. Rovnice vypadá následovně:

$$\phi_{\tau\tau}^\circ = \left[\frac{\partial^2 \phi^\circ}{\partial \tau^2} \right]_\delta = 0 + 0 + 0 - \frac{n_3^\circ}{\tau^2} - \sum_{i=4}^8 n_i^\circ (\gamma_i^\circ)^2 e^{-\gamma_i^\circ \tau} (1 - e^{-\gamma_i^\circ \tau})^{-2} \quad (27)$$

Obě rovnice obsahují koeficienty, které jsou popsány v tabulce (Tabulka 3).

4 Implementace

4.1 Vstupní data

Vstupním souborem byl balíček *PWWATER.m*, který obsahuje výpočty Helmholtzovy volné energie, která se skládá z části pro ideální plyn a pro zbytkové (residuální) části. Dalšími hodnotami, které tento balíček počítá, jsou parciální derivace těchto částí Helmholtzovy volné energie podle δ a podle τ .

V balíčku se nachází také metody pro výpočet tlaku, hustoty vody, hustoty vodní páry a mnoho dalších vlastností vody, které pro své výpočty využívají předchozí rovnice pro residuální a ideální plynné části Helmholtzovy volné energie.

V kódu se nacházelo mnoho výpočtů pro části Helmholtzovy volné energie, které bylo nutné optimalizovat. Do výpočtů jednotlivých částí Helmholtzovy volné energie byly dané hodnoty (Tabulka 2) dosazeny přímo, tudíž kód byl nepřehledný a v případě změny jediné hodnoty by bylo složité a zdlouhavé objevit ty části kódu, ve kterých se tato hodnota nachází.

Kód dále obsahoval některé části, které se mnohokrát v kódu opakovaly, ale pokaždé byly tyto části kódu napsané od začátku.

4.2 Optimalizace

Optimalizaci balíčku *PWWATER.m* byla provedena na výpočtech residuální a ideální plynné části Helmholtzovy volné energie, jejich derivací podle δ a τ a dalších rovnic, které jsou pro tyto výpočty nezbytné, mezi které patří například derivace funkce Δ podle δ (12) a rovnice pro výpočet derivace exponenciální funkce (10) a vzdálenostní funkce (11) podle δ .

Většina těchto rovnic používá pro své výpočty koeficienty a exponenty z tabulek, kde hodnoty z tabulky (Tabulka 2) slouží pro výpočty residuální části Helmholtzovy volné energie a rovnic jimi používaných. A hodnoty z tabulky (Tabulka 3) se využívají pro výpočty ideální plynné části Helmholtzovy volné energie a rovnic s nimi souvisejících. Všechny tyto koeficienty byly převedeny do seznamů, ke kterým se v programu Mathematica přistupuje následovně:

```
Název_seznamu[[index]]
```

Další část optimalizace probíhala na samotných rovnicích. Každá rovnice byla rozdělena na 4 části, kde výpočet každé části probíhal samostatně a nakonec se všechny části sečetly.

Optimalizace prvních tří částí každé rovnice byla jednodušší, jelikož v těchto částech rovnic se nenachází žádný externí výpočet, a proto se zde načítají pouze hodnoty koeficientů z daných seznamů, které jsou inicializovány při načtení balíčku.

Poslední část každé rovnice obsahuje různé derivace funkcí ψ a Δ^{bi} . Pro dosažení funkčnosti programu a správnosti výsledků bylo nutné tyto derivace spočítat už při načtení balíčku. Jednotlivé derivace se ukládají rovněž do seznamů, stejně jako koeficienty používané pro tyto výpočty. Bylo nutné spočítat tyto derivace pro dvě různé hodnoty, proto byly kroky jako počítání derivací a následné uložení jejich výsledků do seznamu prováděny v jednoduchém cyklu. Viz příloha (5.1).

Výsledný optimalizovaný program se nachází v balíčku *PWWATER_2.m*. Pro používání tohoto balíčku je nutné tento balíček nejprve načíst, což se provede pomocí příkazu:

```
Get["cesta k souboru"];
```

Po provedení tohoto příkazu je možné využívat veškeré funkce definované a implementované v balíčku.

4.3 Optimalizované funkce

Implementace vzorců pro residuální část a ideální plynnou část Helmholtzovy volné energie, jejich derivací podle δ a τ a výpočtů ostatních funkcí pro termodynamické vlastnosti vody, byla provedena v prostředí Mathematica 8. V následujících odstavcích se popisují funkce pro výpočet základních vlastností vody.

4.3.1 Tlak

Mezi základní termodynamické vlastnosti vody patří výpočet tlaku vody. V Mathematica se tato funkce volá příkazem:

```
PressureH2OPW[T_, rho_]
```

Vstupními parametry této funkce jsou teplota T , která se udává v kelvinech $[K]$ a hustota ρ , která se udává v kilogramech na metr krychlový $[kg/m^{-3}]$. Výstupem funkce je tlak vody P v megapaskalech $[MPa]$.

Tato funkce využívá pro svůj výpočet optimalizovanou verzi pro výpočet derivace residuální části Helmholtzovy volné energie podle δ (9).

4.3.2 Hustota kapaliny

Další základní termodynamickou vlastností vody je hustota vody. Tuto funkci voláme příkazem:

```
DensityLiquidH2OPW[T_, P_]
```

Vstupními parametry této funkce jsou teplota T $[K]$ a tlak P $[MPa]$. Výstupem funkce je hustota vody ρ $[kg/m^{-3}]$. Funkce využívá pro své výpočty optimalizovanou verzi výpočtu derivace residuální části Helmholtzovy volné energie podle δ (9).

4.3.3 Hustota páry

Mezi další základní termodynamické vlastnosti vody patří hustota páry. Hlavička funkce vypadá následovně:

```
DensityVaporH2OPW[T_, P_]
```

Vstupními parametry stejně jako u funkce pro výpočet hustoty kapaliny jsou teplota T $[K]$ a tlak P $[MPa]$. Výstupem funkce je hustota páry ρ $[kg/m^{-3}]$. I tato funkce využívá optimalizované verze pro výpočet derivace residuální části Helmholtzovy volné energie podle δ (9).

4.3.4 Molární Helmholtzova volné energie

Následující funkce počítá molární Helmholtzovu energii součtem jejích dvou částí a to residuální části a ideální plynné části. Funkci voláme příkazem:

```
AmH2OPW[T_, rho_]
```

Vstupními parametry této funkce jsou teplota T $[K]$ a hustota ρ $[kg/m^{-3}]$. Výstupem funkce je molární Helmholtzova energie v Joulech na mol $[J/mol]$. Při

výpočtu funkce se používají rovnice pro residuální (4) a ideální plynnou část Helmholtzovy volné energie (8).

4.3.5 Molární vnitřní energie

Funkce počítá molární vnitřní energii za pomoci vztahu:

$$u = \tau(\phi_{\tau}^{\circ} + \phi_{\tau}^r) \quad (28)$$

a voláme ji následovně:

```
UmH2OPW[T_, rho_]
```

Vstupními parametry funkce jsou teplota T [K] a hustota ρ [kg/m^{-3}]. Výstupem funkce je molární vnitřní energie v Joulech na mol [J/mol]. Funkce při svých výpočtech využívá optimalizované rovnice (26) a rovnice (17).

4.3.6 Entalpie

Funkce počítá entalpii pomocí vztahu:

$$h = 1 + \tau(\phi_{\tau}^{\circ} + \phi_{\tau}^r) + \delta\phi_{\delta}^r \quad (29)$$

a voláme ji následovně:

```
HmH2OPW[T_, rho_]
```

Vstupními parametry této funkce jsou teplota T [K] a hustota ρ [kg/m^{-3}]. Výstupem funkce je molární entalpie [J/mol].

4.3.7 Entropie

Další termodynamickou vlastností vody je entropie, která se počítá na základě vztahu:

$$s = \tau(\phi_{\tau}^{\circ} + \phi_{\tau}^r) - \phi^{\circ} - \phi^r \quad (30)$$

funkce se volá následovně:

```
SmH2OPW[T_, rho_]
```

Stejně jako u většiny funkcí jsou vstupními parametry teplota T [K] a hustota ρ [kg/m^{-3}]. Výstupem funkce je entropie [J/mol].

4.3.8 Gibbsova volná energie

Funkce počítá Gibbsovu volnou energii, která je součtem tlaku vody a Helmholtzovy volné energie, a je dána vztahem:

$$g = 1 + \phi^o + \phi^r + \delta\phi_\delta^r \quad (31)$$

funkce se volá následovně:

```
GmH2OPW[T_, rho_]
```

Vstupními parametry této funkce jsou teplota T [K] a hustota ρ [kg/m^{-3}]. Výstupem této funkce je Gibbsova volná energie [J/mol].

4.4 Rozsah platnosti implementace

Vzhledem k tomu, že tato implementace používá numerické derivace, je omezena její platnost při vyšších teplotách a tlacích. Implementaci lze s úspěchem použít v rozmezí teplot od 274 K do 530 K. Srovnání výsledků této metody je publikováno v (Tabulka 1).

5 Závěr

Práce se zabývala stavovou rovnicí vody podle A. Prusse a W. Wagnera a její následnou optimalizací. Základním kamenem této práce byl soubor, který obsahoval výpočty termodynamických vlastností vody a mnoho mezivýpočtů pro tyto termodynamické vlastnosti.

Optimalizace byla provedena v prostředí programu Mathematica, ve kterém byly implementovány funkce pro výpočty termodynamických vlastností vody v první verzi, sepsanou prof. doc. Josefem Šedlbauerem, Ph.D.

Byla navržena a provedena optimalizace nepřehledných a komplikovaně sepsaných částí prvotní implementace. Po těchto optimalizacích se značně zvýšila čitelnost a přehlednost programu. Optimalizace byla provedena i u některých funkcí pro výpočty termodynamických vlastností vody. Tato optimalizace obsahovala několik malých zásahů do prvotní implementace programu a tím byly úpravy použitých výpočetních vzorců.

Výsledná optimalizovaná verze byla porovnána s prvotní implementací i s výsledky Hillovy stavové rovnice vody (Tabulka 1), která se na Katedře chemie používala dříve. Výsledný program stavové rovnice vody podle A. Prusse a W. Wagnera byl optimalizován pro aktuální verzi programu Mathematica a to verzi 8. Program je zpětně kompatibilní i pro starší verze a byl odzkoušen na verzi Mathematica 5.1.

Bakalářská práce je uzavřenou prací na balíčku *PWWATER.m* a to proto, že vývoj stavových rovnic není řešen v laboratořích Technické Univerzity v Liberci. Nová implementace umožňuje snadné zásahy do kódu pro další případné verze softwaru Mathematica.

Zdroje

- [1] WAGNER, W. a A. PRUß. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2002, roč. 31, č. 2, s. 387-. ISSN 00472689. DOI: 10.1063/1.1461829. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?JPR/31/387/1>
- [2] FERNANDEZ, D. P., A. R. H. GOODWIN, Eric W. LEMMON, J. M. H. LEVELT SENGERS a R. C. WILLIAMS. A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperatures from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye-Huckel Coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1997, roč. 26, č. 4, s. 1125-. ISSN 00472689. DOI: 10.1063/1.555997. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JPCRBU/v26/i4/p1125/s1>
- [3] HILL, Philip G. A Unified Fundamental Equation for the Thermodynamic Properties of H₂O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1990, roč. 19, č. 5, s. 1233-. ISSN 00472689. DOI: 10.1063/1.555868. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JPCRBU/v19/i5/p1233/s1>
- [4] CHAPLIN, Martin. Water phase diagram. Water phase diagram [online]. 24 April 2012 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>
- [5] CLARK, Jim. Phase diagrams of pure substances. Phase diagrams of pure substances [online]. 2004 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/phasediags.html>
- [6] GAMBOA, Grace. Triple Point. TRIPLE POINT [online]. 4/28/96 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: http://www.sv.vt.edu/classes/MSE2094_NoteBook/96ClassProj/examples/triplpt.html

- [7] JOHNSON, Andrew. Triple Point of Water. Triple Point of Water [online]. 4/28/96 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: http://www.sv.vt.edu/classes/MSE2094_NoteBook/96ClassProj/examples/triple.html
- [8] WOLFRAM RESEARCH. Wolfram Mathematica: Technical Computing Software [online]. © 2012 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <http://www.wolfram.com/mathematica/>

Přílohy

Tabulka 1 ukazuje vypočtené hodnoty hustoty kapaliny. První sloupec je teplota T [K], druhý sloupec představuje tlak p [MPa].

Další tři sloupce reprezentují hustotu vody vypočítanou za pomoci různých stavových rovnic, kde třetí sloupec obsahuje hustoty ρ [kg/m^3] vypočítané v rámci této práce optimalizovaným softwarem. Čtvrtý sloupec obsahuje hustoty ρ [kg/m^3] získané z Hillovy stavové rovnice vody. V posledním sloupci se nachází vypočítané hodnoty hustoty stavovou rovnicí vody publikovanou A. Prussem a W. Wagnerem [1]

Tabulka 1: vypočtené hodnoty hustot kapaliny v závislosti na teplotě a tlaku

T [K]	p [MPa]	ρ [kg/m^3]	ρ [kg/m^3]	ρ [kg/m^3]
274	0.00065	999.843	999.843	999.843
280	0.000992	999.862	999.867	999.862
286	0.001483	999.351	999.867	999.352
292	0.002178	998.391	998.39	998.392
298	0.003142	997.04	997.036	997.042
304	0.004459	995.344	995.338	995.346
310	0.006231	993.339	993.332	993.342
316	0.008583	991.052	991.046	991.056
322	0.011664	988.507	988.503	988.512
328	0.015649	985.721	985.722	985.728
334	0.020774	982.712	982.718	982.721
340	0.027188	979.491	979.504	979.503
346	0.035253	976.071	976.09	976.086
352	0.045249	972.458	972.486	972.479
358	0.057527	968.663	968.699	968.689

T [K]	p [MPa]	ρ [$kg\ m^{-3}$]	ρ [$kg\ m^{-3}$]	ρ [$kg\ m^{-3}$]
364	0.072478	964.69	964.737	964.723
370	0.090535	960.545	960.603	960.587
376	0.11218	956.232	956.304	956.285
382	0.13793	951.775	951.843	951.822
388	0.16836	947.116	947.223	947.199
394	0.20408	942.318	942.446	942.420
400	0.24577	937.36	937.514	937.486
406	0.29413	932.243	932.429	932.398
412	0.34993	926.967	927.191	927.157
418	0.41397	921.531	921.799	921.761
424	0.48711	915.934	916.254	916.212
430	0.57026	910.171	910.554	910.507
436	0.66436	904.241	904.697	904.645
442	0.77041	898.139	898.682	898.624
448	0.88945	891.86	892.504	892.439
454	1.0226	885.399	886.161	886.089
460	1.1709	878.747	879.648	879.569
466	1.3356	871.898	872.961	872.873
472	1.5179	864.842	866.094	865.997
478	1.719	857.567	859.04	858.934
484	1.9403	850.062	851.792	851.678
490	2.1831	842.311	844.342	844.219
496	2.4487	834.298	836.68	836.549
502	2.7386	826.002	828.796	828.658

T [K]	p [MPa]	ρ [$kg\ m^{-3}$]	ρ [$kg\ m^{-3}$]	ρ [$kg\ m^{-3}$]
508	3.0543	817.401	820.679	820.534
514	3.3972	808.467	812.314	812.164
520	3.769	799.167	803.688	803.535
526	4.1711	789.461	794.782	794.628
532	4.6052	779.301	785.579	785.425
538	5.0731	768.625	776.056	775.905
544	5.5765	757.357	766.189	766.042
550	6.1172	745.396	755.948	755.808
556	6.697	732.607	745.301	745.169
562	7.3179	718.803	734.208	734.084
568	7.9819	703.707	722.623	722.508
574	8.6912	686.88	710.49	710.382
580	9.448	667.539	697.742	697.638
586	10.255	643.974	684.295	684.190
592	11.113	609.453	670.038	669.930
598	12.027	580.853	654.838	654.722
604	12.999	569.115	638.508	638.38
610	14.033	556.131	620.793	620.65

Tabulka 2: koeficienty a exponenty pro výpočet residuální části Helmholtzovy volné energie

i	c_i	d_i	t_i	n_i
1	-	1	-0.5	$0.125\ 335\ 479\ 355\ 23 \times 10^{-1}$
2	-	1	0.875	$0.789\ 576\ 347\ 228\ 28 \times 10^1$
3	-	1	1	$-0.878\ 032\ 033\ 035\ 61 \times 10^1$
4	-	2	0.5	0.318 025 093 454 18
5	-	2	0.75	-0.261 455 338 593 58
6	-	3	0.375	$-0.781\ 997\ 516\ 879\ 81 \times 10^{-2}$
7	-	4	1	$0.880\ 894\ 931\ 021\ 34 \times 10^{-2}$
8	1	1	4	-0.668 565 723 079 65
9	1	1	6	0.204 338 109 509 65
10	1	1	12	$-0.662\ 126\ 050\ 396\ 87 \times 10^{-4}$
11	1	2	1	-0.192 327 211 560 02
12	1	2	5	-0.257 090 430 034 38
13	1	3	4	0.160 748 684 862 51
14	1	4	2	$-0.400\ 928\ 289\ 258\ 07 \times 10^{-1}$
15	1	4	13	$0.393\ 434\ 226\ 032\ 54 \times 10^{-6}$
16	1	5	9	$-0.759\ 413\ 770\ 881\ 44 \times 10^{-5}$
17	1	7	3	$0.562\ 509\ 793\ 518\ 88 \times 10^{-3}$
18	1	9	4	$-0.156\ 086\ 522\ 571\ 35 \times 10^{-4}$
19	1	10	11	$0.115\ 379\ 964\ 229\ 51 \times 10^{-8}$
20	1	11	4	$0.365\ 821\ 651\ 442\ 04 \times 10^{-6}$
21	1	13	13	$-0.132\ 511\ 800\ 746\ 68 \times 10^{-11}$
22	1	15	1	$-0.626\ 395\ 869\ 124\ 54 \times 10^{-9}$
23	2	1	7	-0.107 936 009 089 32
24	2	2	1	$0.176\ 114\ 910\ 087\ 52 \times 10^{-1}$
25	2	2	9	0.221 322 951 675 46
26	2	2	10	-0.402 476 697 635 28
27	2	3	10	0.580 833 999 857 59
28	2	4	3	$0.499\ 691\ 469\ 908\ 06 \times 10^{-2}$
29	2	4	7	$-0.313\ 587\ 007\ 125\ 49 \times 10^{-1}$
30	2	4	10	-0.743 159 297 103 41
31	2	5	10	0.478 073 299 154 80
32	2	6	6	$0.205\ 279\ 408\ 959\ 48 \times 10^{-1}$
33	2	6	10	-0.136 364 351 103 43
34	2	7	10	$0.141\ 806\ 344\ 006\ 17 \times 10^{-1}$
35	2	9	1	$0.833\ 265\ 048\ 807\ 13 \times 10^{-2}$
36	2	9	2	$-0.290\ 523\ 360\ 095\ 85 \times 10^{-1}$
37	2	9	3	$0.386\ 150\ 855\ 742\ 06 \times 10^{-1}$
38	2	9	4	$-0.203\ 934\ 865\ 137\ 04 \times 10^{-1}$
39	2	9	8	$-0.165\ 540\ 500\ 637\ 34 \times 10^{-2}$
40	2	10	6	$0.199\ 555\ 719\ 795\ 41 \times 10^{-2}$
41	2	10	9	$0.158\ 703\ 083\ 241\ 57 \times 10^{-3}$
42	2	12	8	$-0.163\ 885\ 683\ 425\ 30 \times 10^{-4}$
43	3	3	16	$0.436\ 136\ 157\ 238\ 11 \times 10^{-1}$
44	3	4	22	$0.349\ 940\ 054\ 637\ 65 \times 10^{-1}$

i	c_i	d_i	t_i	n_i
45	3	4	23	$-0.767\ 881\ 978\ 446\ 21 \times 10^{-1}$
46	3	5	23	$0.224\ 462\ 773\ 320\ 06 \times 10^{-1}$
47	4	14	10	$-0.626\ 897\ 104\ 146\ 85 \times 10^{-4}$
48	6	3	50	$-0.557\ 111\ 185\ 656\ 45 \times 10^{-9}$
49	6	6	44	-0.199 057 183 544 08
50	6	6	46	0.317 774 973 307 38
51	6	6	50	-0.118 411 824 259 81

i	c_i	d_i	t_i	n_i	α_i	β_i	γ_i	ϵ_i
52	-	3	0	$-0.313\ 062\ 603\ 234\ 35 \times 10^2$	20	150	1.21	1
53	-	3	1	$0.315\ 461\ 402\ 377\ 81 \times 10^2$	20	150	1.21	1
54	-	3	4	$-0.252\ 131\ 543\ 416\ 95 \times 10^4$	20	250	1.25	1

i	a_i	b_i	B_i	n_i	C_i	D_i	A_i	β_i
55	3.5	0.85	0.2	-0.148 746 408 567 24	28	700	0.32	0.3
56	3.5	0.95	0.2	0.318 061 108 784 44	32	800	0.32	0.3

Tabulka 3: koeficienty pro vypočet ideální části Helmholtzovy volné energie

i	n_i°	γ_i°
1	-8.320 446 482 01	-
2	6.683 210 526 8	-
3	3.006 32	-
4	0.012 436	1.287 289 67
5	0.973 15	3.537 342 22
6	1.279 50	7.740 737 08
7	0.969 56	9.244 377 96
8	0.248 73	27.507 510 5

5.1 Ukázka kódu 1

Následující kód počítá derivace exponenciální funkce ψ a vzdálenostní funkce Δ^{b_i} a ty následně uloží na konec daného seznamu.

```

For[i=1, i<3, i++,

  AppendTo[Psi, E^(-Ci[[i]]*(delta - 1)^2 - Di[[i]]*(tau -
1)^2)];

  AppendTo[derRozdilDelta, (delta-
1)*(Ai[[i]]*omega*(2/betai[[i]])*((delta-
1)^2)^((1/(2*betai[[i]]))-1)+2*Bi[[i]]*ai[[i]]*((delta-
1)^2)^(ai[[i]]-1))];

  AppendTo[der2RozdilDelta2, (1/(delta-
1))*derRozdilDelta[[i]]+(delta-
1)^2*(4*Bi[[i]]*ai[[i]]*(ai[[i]]-1)*((delta-1)^2)^(ai[[i]]-
2)+2*Ai[[i]]^2*(1/betai[[i]])^2*((delta-
1)^2)^((1/(2*betai[[i]]))-
1))^2+Ai[[i]]*omega*(4/betai[[i]])*((1/(2*betai[[i]]))-
1)*((delta-1)^2)^((1/(2*betai[[i]]))-2))];

  AppendTo[derRozdilBiDelta, bi[[i]]*rozdil^(bi[[i]]-
1)*derRozdilDelta[[i]]];

  AppendTo[der2RozdilBiDelta2, bi[[i]]*(rozdil^(bi[[i]]-
1)*der2RozdilDelta2[[i]]+(bi[[i]]-1)*rozdil^(bi[[i]]-
2)*derRozdilDelta[[i]]^2)];

  AppendTo[derRozdilBiTau, -2*omega*bi[[i]]*rozdil^(bi[[i]]-
1)];

  AppendTo[der2RozdilBiTau2, 2*bi[[i]]*rozdil^(bi[[i]]-
1)+4*omega^2*bi[[i]]*(bi[[i]]-1)*rozdil^(bi[[i]]-2)];

  AppendTo[derPsiDelta, (-2*Ci[[i]]*(delta-1)* E^(-
Ci[[i]]*(delta - 1)^2 - Di[[i]]*(tau - 1)^2))];

  AppendTo[der2PsiDelta2, (2*Ci[[i]]*(delta-1)^2-
1)*2*Ci[[i]]*E^(-Ci[[i]]*(delta - 1)^2 - Di[[i]]*(tau -
1)^2)];

```



```

AppendTo[derPsiTau, -2*Di[[i]]*(tau-1)*E^(-Ci[[i]]*(delta -
1)^2 - Di[[i]]*(tau - 1)^2)];

AppendTo[der2PsiTau2, (2*Di[[i]]*(tau-1)^2-1)*2*Di[[i]]*E^(-
Ci[[i]]*(delta - 1)^2 - Di[[i]]*(tau - 1)^2)];

AppendTo[der2RozdilBiDeltaTau, -
Ai[[i]]*bi[[i]]*(2/betai[[i]])*(delta-1)*((delta-
1)^2)^(1/(2*betai[[i]]))-1)-2*omega*bi[[i]]*(bi[[i]]-
1)*rozdil^(bi[[i]]-2)*derRozdilDelta[[i]]];

AppendTo[der2PsiDeltaTau, 4*Ci[[i]]*Di[[i]]*(delta-1)*(tau-
1)*Psi[[i]]];

]

```

5.2 Ukázka kódu 2

Toto je ukázka kódu, pomocí kterého cílový uživatel volá funkce pro výpočet hustoty a Gibbsovy volné energie za daných teplot a tlaků.

```

Do[
Den = AppendTo[Den, DensityLiquidH2OPW[T[[i]], P[[i]]]];
Gm = AppendTo[Gm, GmH2OPW[T[[i]], Den[[i]]], {i,1,Length[T]}
];

```