

UDK 536.71

## Kubične enačbe stanja za določevanje termodinamičnih lastnosti snovi

MIRAN OPREŠNIK

(5) zelo dobro ujemajo v odnosu na odgovore (6) in (7).

Prikazane so vrednosti termodinamičnih lastnosti snovi, računanih z različnimi kubičnimi enačbami stanja. Podane so primerjave relativnih odstopanj pri izračunu tlakov nasičenja, prostornin vrele kapljevine in suhe pare, entalpij in entropij suhe pare ter uparjalnih entalpij. Obdelan je tudi vpliv različnih podatkov za kritične veličine stanja.

Vedno večja razširjenost uporabe računalnikov v tehniški praksi omogoča preprost in hiter izračun več različic v sestavu procesnih naprav in pri različnih obratovalnih razmerah. V tem namene pa je treba poznati lastnosti delovnih sredstev, ki jih običajno prikazujemo z enačbami stanja. Pomembnost teh enačb se kaže tudi v številu objavljenih člankov v svetovni literaturi. Med letoma 1967 in 1982 je bilo objavljenih 4779 člankov, ki vključujejo termin »enačba stanja«, od tega v letu 1982 kar 450 [1]. Večina enačb ima za osnovo van der Waalsovo ali pa virialno enačbo. Pomembno izboljšavo van der Waalsove enačbe je pomenila enačba, ki sta jo predlagala Redlich in Kwong [2].

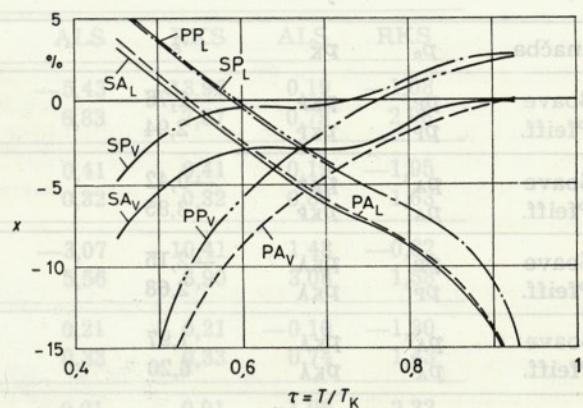
$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{R T^{3/2}(v+b)} \quad (1)$$

Zaradi njene preprostosti — in ker skoraj nikoli ne da fizikalno nesmiselnih rezultatov — se je ta enačba močno uveljavila v praktični uporabi. Da bi povečali natančnost, so izvedli še celo vrsto modifikacij te enačbe, ki omogočajo boljšo prilagoditev rezultatov eksperimentalnim vrednostim. Od teh modifikacij je bila doslej morda še najbolj uporabljana Soavejeva [3]. V zadnjem času se je pojavilo še več novih enačb, npr. Pfeiffenbergerjeva modifikacija, ki upošteva dodatno temperaturno funkcijo [4, 5].

Tu naj opozorim še na vpliv različnih podatkov o kritičnih veličinah stanja, ki jih dobimo v literaturi, prikazan pa je na sl. 1. V odvisnosti od reducirane temperature  $\tau = T/T_K$  je prikazano relativno odstopanje specifičnih prostornin

$$x = \frac{v_A - v}{v_A} \cdot 100 \quad (2)$$

za hladivo R 114. Brez indeksa so označene izračunate vrednosti, z indeksom A so označene vrednosti, vzete po [6]. Pri Pfeiffenbergerjevi modifikaciji je za R 114 konstanta  $K = 1$ . Iz diagrama je razvidno, da so odstopanja manjša, če vzamemo kritične vrednosti po [7].



Sl. 1. Vpliv kritičnih vrednosti

SA — Soavejeva modifikacija s  $p_K$  in  $t_K$  po [6]

SP — Soavejeva modifikacija s  $p_K$  in  $t_K$  po [7]

PA — Pfeiffenbergerjeva modifikacija s  $p_K$  in  $t_K$  po [6]

PP — Pfeiffenbergerjeva modifikacija s  $p_K$  in  $t_K$  po [7]

v — stanja suhe pare

L — stanja vrele kapljevine

$$\text{Srednja aritmetična sredina } \bar{x}_{PL} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = -5,05$$

s podatki po [7] in  $\bar{x}_{AL} = -7,66$  s podatki po [6] za kapljevino in  $\bar{x}_{PV} = -2,07$  ter  $\bar{x}_{AV} = -3,05$  za suho paro po Soaveju. Pfeiffenbergerjeva modifikacija nekoliko izboljša vrednosti za kapljevino ( $\bar{x}_{PL} = -4,96$  in  $\bar{x}_{AL} = -7,25$ ), poslabša pa za suho paro ( $\bar{x}_{PV} = -7,49$  in  $\bar{x}_{AV} = -10,37$ ).

Razlika pri podanih kritičnih tlakih po obeh viroh ([6] in [7] je 2,16 %, pri kritičnih temperaturah pa 0,12 %. Te vrednosti pomenijo za specifične prostornine vrele kapljevine povprečno razliko 2,73 %, pri suhi pari pa 2,79 %.

Zanimiva je še primerjava izračunanih tlakov nasičenja  $p$  z vrednostmi  $p_e$ , ki jih dobimo po [6] ( $p_e = p_A$ ) oz. po [7] ( $p_e = p_P$ )

$$\varepsilon = \frac{p_e - p}{p_e} \cdot 100 \quad (3)$$

Izračunane srednje vrednosti odstopkov

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (4)$$

so podane v razpredelnici 1.  $p_{KP}$  je kritični tlak po [7],  $p_{KA}$  pa po [6]. Odstopanja so večja, če je izbrana Pfeiffenbergerjeva modifikacija, pri kateri so izračunane vrednosti tlaka nasičenja v povprečju manjše od vrednosti po [6] ali [7].

Razpredelnica 1: Relativno odstopanje tlakov nasičenja za R 114

enačba	$p_e$	kod	$p_K$	$\bar{\varepsilon}$
Soave	$p_P$		$p_{KP}$	-1,76
Pfeiff.	$p_P$		$p_{KP}$	2,94
Soave	$p_A$		$p_{KP}$	-0,42
Pfeiff.	$p_A$		$p_{KP}$	3,85
Soave	$p_P$		$p_{KA}$	-2,15
Pfeiff.	$p_P$		$p_{KA}$	2,68
Soave	$p_A$		$p_{KA}$	1,97
Pfeiff.	$p_A$		$p_{KA}$	6,20

Od novejših enačb si oglejmo še štiriparametrsko enačbo [8]

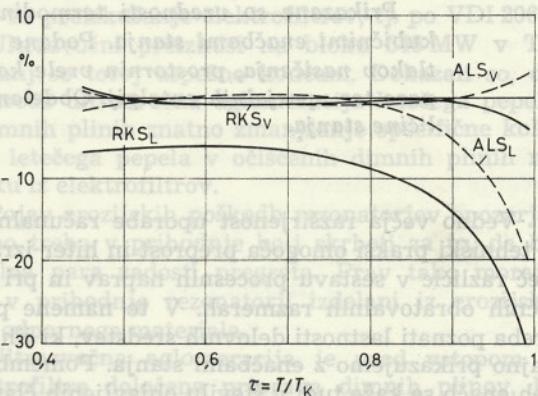
$$p = \frac{R T}{v - b_1} - \frac{a(T)}{(v - b_2)(v + b_3)} \quad (5)$$

Za 10 hladiv (R 11, R 12, R 13, R 502, R 114, R 114b2, R 115, R 142b, R 600, R 600a) so bila izračunana relativna odstopanja tlakov nasičenja  $\varepsilon$  ter specifičnih prostornin vrele kapljivine  $x_L$  in suhe pare  $x_V$ . Spodnja temperaturna meja je bila pri R 11  $\tau = 0,424$ , pri preostalih snoveh pa nekoliko višja. Srednje vrednosti za vse obravnavane snovi so:  $\bar{\varepsilon} = -0,62$ ,  $\bar{x}_L = -1,76$  in  $\bar{x}_V = 0,40$ . Če upoštevamo, da je razlika v podatkih kritičnih tlakov pri R 114 (2,16 %) pomenila pri specifičnih prostorninah vrele kapljivine razliko 2,37 % in pri suhi pari 2,79 %, vidimo, da so rezultati, ki jih dobimo s to enačbo za praktično uporabo v večini primerov dovolj natančni.

Razpredelnica 2: Relativno odstopanje za  $H_2O$  in  $NH_3$

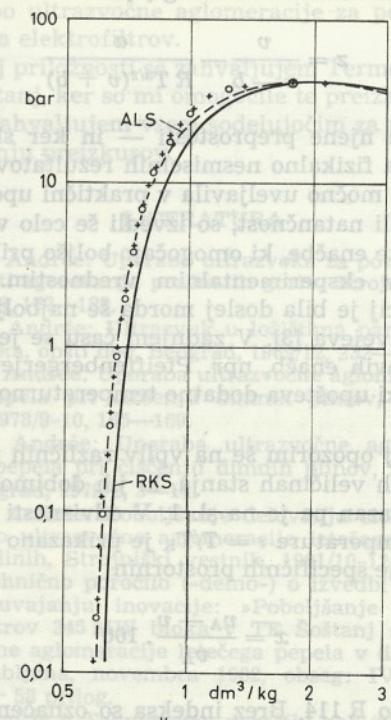
Snov	$\bar{\varepsilon}$	$\bar{x}_L$	$\bar{x}_V$
$NH_3$	-0,96	-18,07	-2,37
$H_2O$	2,62	-22,84	-5,31

Ne smemo pa pozabiti, da velja enačba v podani obliki za nepolarne in rahlo polarne snovi. Zato smo za primerjavo izračunali po tej enačbi še vrednosti za amoniak in vodo, torej dve močno polarni snovi (razpredelnica 2). Vsaj kar zadeva področje vrele kapljivine so odstopanja pri teh snoveh prevelika za uporabo te enačbe.



Sl. 2. Relativno odstopanje specifičnih prostornin (R 12)

RKS — Soavejeva modifikacija  
ALS — enačba (5)  
v — stanja suhe pare  
L — stanja vrele kapljivine



Sl. 3. Potek vrelne krivulje za R 12

RKS — Soavejeva modifikacija  
ALS — enačba (5)  
+ — vrednosti po /9/  
○ — vrednosti po /6/

Primerjava relativnih odstopanj specifičnih prostornin za R 12 je prikazana na sl. 2. Primerjalne vrednosti so vzete po [9]. Potek vrelne krivulje za R 12 je prikazan na sl. 3. Lepo je razvidno, da daje Soavejeva modifikacija prevelike vrednosti specifičnih prostornin, medtem ko se vrednosti po enačbi (5) zelo dobro ujemajo v področju nižjih temperatur do  $\tau = 0,8$ .

Za primerjavo so bile potem izračunane še srednje vrednosti odstopkov  $\bar{x}$  in standardne deviacije  $\bar{s}$

za različne snovi in za različna temperaturna območja po enačbi (5) (ALS) in po Soavejevi modifikaciji (RKS) za tlake nasičenja, prostornine vrele kapljevine in suhe pare, entalpije suhe pare, uparjalne entalpije po Clausius-Clapeyronovi enačbi ter entropije suhe pare. Vrednosti so prikazane v razpredelnici 3 pod varianto 1.

Primerjava uporabnosti različnih enačb [10] je pripeljala do variantnega izračuna lastnosti snovi. Tlake nasičenja računamo z vrednostmi po [7] ozi-

Razpredelnica 3: Primerjava relativnih odstopanj  $\bar{x}$  in standardnih deviacij  $\bar{s}$

snov	$\tau$	var	$p_{\text{nas}}$	$v'$		$v''$	
				ALS	RKS	ALS	RKS
R 12	0,73 ... 0,99	1	$\bar{x}$	0,06	-0,54	-5,43	-13,96
			$\bar{s}$	0,13	0,49	6,83	7,87
	0,47 ... 0,99	2	$\bar{x}$	0,07	0,07	0,41	0,41
			$\bar{s}$	0,14	0,14	0,32	0,32
R 600	0,47 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-1,73	0,18	-3,07	-10,41
			$\bar{s}$	3,36	1,24	5,56	6,90
	0,47 ... 0,99	2	$\bar{x}$	0,47	0,47	0,21	0,21
			$\bar{s}$	1,00	1,00	0,33	0,33
R 290	0,54 ... 0,97	2	$\bar{x}$	0,71	0,71	-0,01	-0,01
			$\bar{s}$	0,88	0,88	0,18	0,18
	0,49 ... 0,99	1	$\bar{x}$	0,49	0,49	0,54	0,54
			$\bar{s}$	0,38	0,38	0,23	0,23
NH <sub>3</sub>	0,49 ... 0,99	2	$\bar{x}$	0,13	0,13	1,25	1,25
			$\bar{s}$	0,56	0,56	1,42	1,42
	0,73 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-0,61	3,91	-0,02	2,98
			$\bar{s}$	0,55	1,15	0,45	5,99
R 12	0,47 ... 0,99	2	$\bar{x}$	-0,61	3,91	-1,90	-0,02
			$\bar{s}$	0,55	1,15	0,92	0,45
	0,47 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-1,70	4,61	-0,88	1,52
			$\bar{s}$	1,44	1,15	1,13	4,57
R 600	0,47 ... 0,99	2	$\bar{x}$	-1,70	4,61	-1,53	-0,89
			$\bar{s}$	1,45	1,15	0,94	1,13
	0,47 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-4,35	12,06	-36,59	-3,81
			$\bar{s}$	3,96	3,59	18,15	3,55
R 290	0,54 ... 0,97	2	$\bar{x}$	-3,34	11,67	-20,21	-1,87
			$\bar{s}$	3,11	2,85	8,33	2,43
	0,49 ... 0,99	2	$\bar{x}$	-7,07	31,65	1,92	2,65
			$\bar{s}$	5,76	8,45	10,44	2,29
NH <sub>3</sub>	0,49 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-0,64	2,21	-4,87	-6,87
			$\bar{s}$	0,51	2,80	4,64	8,00
	0,73 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-2,18	5,23	-2,36	2,02
			$\bar{s}$	5,23	2,02	2,02	2,02
R 12	0,47 ... 0,99	2	$\bar{x}$	-1,05	3,93	1,05	3,93
			$\bar{s}$	1,05	3,93	1,04	1,81
	0,47 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-1,44	2,21	-1,44	2,21
			$\bar{s}$	2,21	2,80	1,81	1,81
R 600	0,47 ... 0,99	2	$\bar{x}$	-2,15	2,79	-2,15	2,79
			$\bar{s}$	2,79	2,79	2,79	2,79
	0,47 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-2,15	2,79	-2,15	2,79
			$\bar{s}$	2,79	2,79	2,79	2,79
NH <sub>3</sub>	0,49 ... 0,99	2	$\bar{x}$	-6,87	8,00	-6,87	8,00
			$\bar{s}$	8,00	8,00	8,00	8,00
	0,73 ... 0,99	1	$\bar{x}$	-2,15	2,79	-2,15	2,79
			$\bar{s}$	2,79	2,79	2,79	2,79

roma po [11], če v [7] ni ustreznih podatkov. Ustrezne vrednosti srednjih odstopkov  $\bar{x}$  in standardnih deviacij  $s$  za tlake nasičenja so podane v razpredelnici 4 za R 12 in NH<sub>3</sub>. Primerjalne vrednosti so vzete po [7], tlaki nasičenja pa so izračunani oziroma vzeti po enačbi (5) (ALS), po [11] (TS), po [9] (ROM) in po [12] oziroma [13] (HRS). Podobno so računane vrednosti specifičnih prostornin vrele kapljevine po [14] in prostornine kapljevite faze pri  $\tau \leq 0,99$  po [15]. V razpredelnici 3 so izračunane vrednosti prikazane pod varianto 2, pri čemer je enkrat izhodišče enačba (5) (ALS), drugič pa Soavejeva modifikacija (RKS). Entropija je pri ALS računana po sredno s pomočjo fugativnosti.

Za področje pregrate pare so v razpredelnici 5 prikazane srednje vrednosti odstopkov  $\bar{x}$  in ustrezone standardne deviacije  $s$  za R 12, računane po varianti 2 na osnovi enačbe (5) (ALS). Iz razpredelnice 3 in 5 je razvidno, da so izračunane vrednosti z razmeroma preprosto kubično enačbo sprejemljive za večino tehničnih problemov. Navedene ugotovitve so pripeljale do programa za izračun termodinamičnih lastnosti snovi TLAST [16].

Razpredelnica 4: Relativno odstopanje tlakov nasičenja (primerjalni tlaki po [7])

Snov	$\tau$	ALS	TS	ROM	HRS
R 12	0,45 ... 0,97	$\bar{e}$ —2,07	0,22	—2,41	—0,26
		$\bar{s}$ 3,49	0,53	0,36	0,18
NH <sub>3</sub>	0,53 ... 0,97	$\bar{e}$ —1,51	—0,18		—0,09
		$\bar{s}$ 1,59	0,40		0,27

Razpredelnica 5: Odstopki za R 12 v pregretem področju

$\tau$	p bar	var	v %	h %	s %
0,57 ... 1,30	0,1	2	$\bar{x}$ —0,01	—0,32	5,59
			$\bar{s}$ 0,04	1,35	3,75
0,68 ... 1,30	1,01325	2	$\bar{x}$ 0,03	0,03	3,57
			$\bar{s}$ 0,11	1,05	3,24
0,83 ... 1,30	10	2	$\bar{x}$ 0,66	0,48	2,07
			$\bar{s}$ 0,19	0,70	2,39
0,94 ... 1,30	20	2	$\bar{x}$ 1,34	0,72	2,16
			$\bar{s}$ 0,27	0,50	1,81
1,04 ... 1,30	50	2	$\bar{x}$ 1,17	0,86	2,29
			$\bar{s}$ 1,00	0,40	3,88
1,14 ... 1,30	80	2	$\bar{x}$ —2,36	0,91	2,82
			$\bar{s}$ 1,90	0,29	0,74

### Pomen označb:

a, b, K — konstante

p — tlak

R — plinska konstanta

t, T — temperatura

v — specifična prostornina

z — faktor realnosti

x — relativno odstopanje prostornin

$\varepsilon$  — relativno odstopanje tlakov

### LITERATURA

[1] R. C. Reid: Retrospective comments on physical property correlations. Fluid Phase Equilibria 13 (1983) 1—14.

[2] O. Redlich, J. N. S. Kwong: On the thermodynamics of solutions. Chem. Rev. 44 (1949) 233—244.

[3] G. Soave: Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197—1203.

[4] U. Pfeifferberger: Eine modifizierte Redlich-Kwong-Saove Zustandsgleichung zur Berechnung der Zustandsgrößen reiner fluider Stoffe. Ki Klima-Kälte-Heizung, 9 (1981) 10, 461—464.

[5] U. Pfeifferberger: Zustandsgleichungen zur Berechnung von Zustandsgrößen reiner fluider Stoffe für den Einsatz in Anlagen zur Energieumwandlung. Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschr. Reihe 6, Nr. 101, VDI-Verlag Düsseldorf 1982.

[6] ASHRAE HANDBOOK, 1981 Fundamentals. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc.

[7] I. I. Perel'stejn, E. B. Parušin: Sistema uravnjenija dlja rasčeta termodinamičeskih svojstv rabočih veščestv. Holodil'naja tehnika, 1981 (3) 40—42.

[8] Y. Adachi, B. C.-Y. Lu, H. Sugie: A Four-Parameter Equation of State. Fluid Phase Equilibria 11 (1983) 29—48.

[9] U. K. Rombusch, H. Giesen: Neue Mollier-i, lg p — Diagramme für die Kältemittel R 11, R 12, R 13 und R 21. Kältetechnik — Klimatis. 18 (1966) 2, 37—40.

[10] M. Oprešnik: Odredivanje termodinamičkih osobina rashladnih sredstava. Klimatizacija grejanje hlađenje 1984 (1) 51—55.

[11] R. E. Thek, L. I. Stiel: A New Reduced Vapor Pressure Equation. AIChE J. 12 (1966) 3, 599—602, AIChE J. 13 (1967) 626.

[12] S. S. Adefila, S. Devota, F. A. Holland: Derived thermodynamic design data for Rankine power cycle systems operating on R 12. J. Heat Recovery Systems, 3 (1983) 1, 63—67.

[13] S. S. Adefila, S. Devota, F. A. Watson, F. A. Holland: Derived thermodynamic design data for heat pump systems operating on R 717. J. Heat Recovery Systems, 3 (1983) 1, 11—17.

[14] R. D. Gunn, T. Yamada: A Corresponding States Correlation of Saturated Liquid Volumes. AIChE J. 17 (1971) 6, 1341—1345.

[15] P. L. Chueh, J. M. Prausnitz: A Generalized Correlation for the Compressibilities of Normal Liquids. AIChE J. 15 (1969) 3, 471—472.

[16] M. Oprešnik: TLAST — program za izračun termodinamičnih lastnosti snovi. FS, 1984.