

- 7.1.2. — równania stanów
- 7.1.3. — własności gazów, cieczy,  
ciał stałych i mieszanin
- 7.2.5. — urządzenia i układy



**Hanna Jędrzejuk**

**MATEMATYCZNE MODELOWANIE  
TERMODYNAMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI  
CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH  
I ROBOCZYCH POMP CIEPŁA**

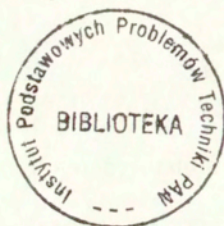
**6/1994**

P. 269



**WARSZAWA 1994**

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 8 grudnia 1993 r.



56643



Na prawach rękopisu

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 100 egz. Ark.wyd. 2,4 Ark.druk. 3,00  
Oddano do drukarni w lutym 1994 r.

---

Wydawnictwo Spółdzielcze sp. z o.o.  
Warszawa, ul.Jasna 1

## MATEMATYCZNE MODELOWANIE TERMODYNAMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH I ROBOCZYCH POMP CIEPŁA

### Streszczenie

W pracy zamieszczono równania do obliczania właściwości termodynamicznych czynników chłodniczych i roboczych pomp ciepła oraz podano stałe do tych równań dla: R11, R12, R12B1, R13, R13B1, R22, R23, R113, R114, R115, R133a, R142b, R500, R502, R503.

Opisano uproszczoną metodę wyznaczania wybranych właściwości:  
R12, R22, R114, R502, R717.

### Wprowadzenie

Do obliczeń właściwości rzeczywistych substancji stosowanych jest wiele różnych empirycznych, a także półempirycznych równań. Występujące w tych równaniach stałe zależą przede wszystkim od rodzaju czynnika roboczego, a ich wartości liczbowe wyznaczane są zazwyczaj doświadczalnie <sup>(1)</sup>.

### 1. Równania podstawowe

Stan termodynamiczny jednorodnych czynników roboczych w poszukiwanym punkcie o zadanych parametrach stanu, np.  $A(T, p)$ , może być wyznaczony na podstawie ogólnych zależności:

- równania stanu pary:

$$(1) \quad f_1(p, v, T) = 0,$$

- zależności ciepła właściwego pary przy stałym ciśnieniu (przy stałej objętości) od temperatury:

$$(2) \quad c_p = f_2(T),$$

lub

$$(3) \quad c_v = f_3(T),$$

- zależności ciśnienia nasycenia pary od temperatury:

$$(4) \quad p'' = f_4(T),$$

- zależności gęstości (objętości właściwej) cieczy od temperatury i ciśnienia, (przy czym  $\rho' = 1 / v'$ ) <sup>(2)</sup>:

---

<sup>(1)</sup> równania te są ważne w ściśle określonym zakresie temperatury i ciśnienia,

$$(5) \quad \rho' = f_5(T),$$

lub

$$(6) \quad v' = f_6(T),$$

Wówczas można określić:

- entalpię właściwą pary (pary przegrzanej i pary suchej nasyconej):

$$(7) \quad dh = c_v dt + d(pv) + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right],$$

po scałkowaniu:

$$(8) \quad h = \int_{A_0}^A c_v dT + \int_{A_0}^A \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right) \right] dv + \text{const},$$

gdzie:

$c_v$  - z równania (3),

$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  - z równania (1),

$v$  - z równania (1),

$A$  - punkt o zadanych parametrach stanu, dla którego wyznaczane są parametry termodynamiczne,

$A_0$  - punkt odniesienia, dla którego przyjęto wartości funkcji stanu,

- właściwe ciepło parowania (równanie Clausiusa - Clapeyrona):

$$(9) \quad r = (v'' - v') T \frac{dp}{dT},$$

gdzie:

$v''$  - objętość właściwa pary suchej nasyconej (z równania (1)) dla temperatury i odpowiadającemu jej ciśnieniu nasycenia (z równania (4)),

$v'$  - objętość właściwa cieczy wrzącej (z równania (6)),

$\frac{dp}{dT}$  - z równania (4),

- entalpię właściwą cieczy nasyconej:

$$(10) \quad h' = h'' - r,$$

gdzie:

$h''$  - z równania (8),

$r$  - właściwe ciepło parowania, z równania (9),

---

(<sup>2</sup>) ponieważ izobary cieczy przy dostatecznym oddaleniu od punktu krytycznego praktycznie pokrywają się z lewą krzywą graniczną, można przyjąć, że przemiany w tym obszarze zachodzą na krzywej nasycenia wg [5]

- entalpię właściwą cieczi:

$$(11) \quad h_c = h' + \int_{p''}^p \left[ v_c - \left( \frac{\partial v_c}{\partial T} \right)_p \right] dp,$$

gdzie:

$h'$  - z równania (10),

$v_c$  - z równania (6),

$$\left( \frac{\partial v_c}{\partial T} \right)_p - \text{z równania (6),}$$

$p''$  - ciśnienie nasycenia odpowiadające danej temperaturze, z równania (4),

- objętość właściwą pary przegrzanej, jak i pary suchej nasyconej z równania stanu gazu (1), przy czym dla większości równań, wobec ich uwikłanej postaci, niezbędne jest iteracyjne rozwiązywanie problemu:

$$(12) \quad v = v(T, p),$$

- entropię właściwą pary przegrzanej i suchej nasyconej:

$$(13) \quad ds = \frac{c_v}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv,$$

gdzie:

$c_v$  - z równania (3),

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \text{z równania (1),}$$

po scałkowaniu:

$$(14) \quad s = \int_{A_0}^A \frac{c_v}{T} dT + \int_{A_0}^A \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \text{const},$$

gdzie:

$A$  - punkt o zadanych parametrach stanu, dla którego wyznaczane są parametry termodynamiczne,

$A_0$  - punkt odniesienia, dla którego przyjęto wartości funkcji stanu, lub dla:

$$(15) \quad ds = \frac{c_p}{T} dT + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dv,$$

po scałkowaniu:

$$(16) \quad s = \int_{A_0}^A \frac{c_p}{T} dT + \int_{A_0}^A \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + \text{const},$$

- entropię właściwą cieczi nasyconej:

$$(17) \quad s' = s'' - \frac{r}{T},$$

gdzie:

$s''$  - entropia właściwa pary suchej nasyconej,

$r$  - właściwe ciepło parowania, odpowiadające temperaturze nasycenia,

$T$  - temperatura nasycenia,

- egzergia właściwa:

$$(18) \quad e = h - h_0 - T_0 (s - s_0),$$

gdzie:

$T_0$  - temperatura otoczenia,

$h_0$  - entalpia właściwa w warunkach otoczenia,

$s_0$  - entropia właściwa w warunkach otoczenia,

przy czym <sup>(3)</sup>:

- wg [22] ÷ [29]:

$$T_0 = 290 \text{ K},$$

$$h_0 = 213,2602 \text{ kJ/kg},$$

$$s_0 = 1,0461 \text{ kJ/(kg K)},$$

- wg [97]:

$$T_0 = 273,15 \text{ K},$$

$$h_0 = 418,68 \text{ kJ/kg},$$

$$s_0 = 4,1868 \text{ kJ/(kg K)},$$

- związek między ciepłem właściwym pary przy stałej objętości i ciepłem właściwym pary przy stałym ciśnieniu:

$$(19) \quad c_p - c_v = -T \left[ \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \right],$$

<sup>(3)</sup> różnica wynika z przyjęcia w obu przypadkach innych warunków odniesienia

gdzie:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \text{ - z równania (1),}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \text{ - z równania (1).}$$

Pod względem sposobu matematycznego opisu właściwości termodynamicznych czynników roboczych należy wyróżnić:

- czyste czynniki robocze i mieszaniny azeotropowe,
- mieszaniny nieazeotropowe.

W przypadku mieszanin azeotropowych w stanie równowagi fazowej skład pary jest równy składowi cieczy, stąd jeśli położenie punktu azeotropowego znajduje się w obszarze obiegu realizowanego w urządzeniu sprężarkowym to zmiana właściwości termodynamicznych jest niewielka i w obliczeniach technicznych może być pominięta. Dlatego dane dotyczące mieszanin azeotropowych podawane są w ten sam sposób, jak dla czystych składników. Należy zaznaczyć, że dokładne obliczenie obiegu lub poszczególnych przemian w warunkach odbiegających od warunków punktu azeotropowego wymaga przeprowadzenia analizy jak dla mieszanin nieazeotropowych. Jest możliwe, że przy zbyt wysokiej temperaturze mieszanina azeotropowa będzie zachowywała się jak mieszanina nieazeotropowa, np. mieszanina R22/R12 powyżej 30 °C nie ma punktu azeotropowego.

W pompach ciepła jako czynniki robocze stosowane są nie tylko czyste związki, ale również jednorodne mieszaniny dwu- i trójskładnikowe. Ponadto, w urządzeniach sprężarkowych ze sprężarkami mechanicznymi w obiegu znajduje się mieszanina czynników roboczych z olejem smarowym. Stąd też w celu przeprowadzenia analizy rzeczywistych obiegów realizowanych w tych urządzeniach niezbędna jest znajomość opisu matematycznego właściwości mieszanin (np. R22/R114-olej (4)).

## 2. Czyste czynniki i mieszaniny azeotropowe

### 2.1. Równania stanu gazu (dotyczy równania 1)

Równania stanu gazu powinny spełniać warunki:

$$(20) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} (pV) = RT ,$$

gdzie:

R - względna stała gazowa,

(4) np. Hesse, U., Kruse, H.: Nonazeotropic Refrigerant Mixtures: Their behavior in the presence of lubrication oil, Summary of a paper presented at the XVIIth International Congress of Refrigeration, Vienna, August 1987, IEA News Letter, vol.6 No.2, June 1988

oraz:

$$(21) \quad \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0,$$

$$(22) \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0.$$

Dla czynników roboczych stosowanych w pompach ciepła najczęściej podawane są następujące równania stanu:

**B - B - Beattie - Bridgeman** (wg [5]):

$$(23) \quad p = \frac{RT(1-\varepsilon)}{v^2}(v + B') - \frac{A}{v^2},$$

gdzie:

R - względna stała gazowa,

v - objętość właściwa;

$$(24) \quad A = A_0 \left( 1 - \frac{a}{b} \right),$$

$$(25) \quad B' = B_0 \left( 1 - \frac{b}{v} \right),$$

$$(26) \quad \varepsilon = \frac{C}{vT^3},$$

gdzie:

a, A, b, B, C, - stałe wyznaczone na podstawie danych empirycznych.

Wzór ten jest na ogół dobrze opisuje wzajemną zależność ciśnienia, temperatury i objętości właściwej, np. dla  $p < 20$  MPa błąd nie przekracza 1%. W zakresie ciśnienia większego niż 20 MPa błędy obliczeń mogą osiągać 10% ([56]).

**B - W - R - Benedict - Webb - Rubin** (wg [56]):

$$(27) \quad p = RT\rho + \left( B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + \\ + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \\ + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \beta\rho^2) \exp(-\beta\rho^2),$$

gdzie:

R - względna stała gazowa,



$a, A_0, b, B_0, c, C_0, \alpha, \beta$  - stałe wyznaczone na podstawie danych empirycznych,  
 $\rho$  - gęstość,  
 lub (wg [65]):

$$(28) \quad \frac{pV}{RT} = \frac{\left( B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} \right)}{V} + \frac{\left( b - \frac{a}{RT} \right)}{V^2} \frac{a\alpha}{RTV^5} + \\ + \frac{c \left( 1 + \frac{\gamma}{V^2} \right)}{RT^3 V^2} \exp\left( \frac{-\gamma}{V^2} \right),$$

a stałe współczynniki można obliczyć na podstawie doświadczalnych danych dotyczących punktu krytycznego - temperatury ( $T_k$ ) i ciśnienia ( $p_k$ ):

$$(29) \quad A_0 = 0.31315 \frac{R^2 T_k^2}{p_k},$$

$$(30) \quad B_0 = 0.13464 \frac{RT_k}{p_k},$$

$$(31) \quad C_0 = 0.1692 \frac{R^2 T_k^4}{p_k},$$

$$(32) \quad a = 0.059748 \frac{R^3 T_k^3}{p_k^2},$$

$$(33) \quad b = 0.04307 \frac{R^2 T_k^2}{p_k^2},$$

$$(34) \quad c = 0.059416 \frac{R^3 T_k^5}{p_k^2},$$

$$(35) \quad \alpha = 0.016081 \frac{R^3 T_k^3}{p_k^3},$$

$$(36) \quad \gamma = 0.042113 \frac{R^2 T_k^2}{p_k^2}.$$

Obliczając stałe według wzorów (29) ÷ (36) otrzymuje się dobre wyniki, np. gdy dla danej substancji współczynnik ściśliwości w punkcie krytycznym  $Z = 0.27$ , wtedy błąd obliczeń na ogół nie przekracza 0.5% ([56]).

**uogólnione B - W - R - uogólnione równanie Benedict - Webb - Rubin przez Morsy**  
(wg [22 ÷ 29]):

$$(37) \quad p_r = W_a T_r \rho_r + \left( A_2 + B_2 T_r + \frac{C_2}{T_r^2} + \frac{D_2}{T_r^4} \right) \rho_r^2 + \\ + \left( A_3 + B_3 T_r + \frac{C_3}{T_r^2} \right) \rho_r^3 + \\ + \left( \frac{A_4}{T_r^2} + \frac{A_5}{T_r^4} \right) \rho_r^3 (1 + \beta \rho_r^2) \exp(-\beta \rho_r^2) + \\ + A_6 \rho_r^6,$$

gdzie:

$W_a$  - stała van der Waalsa,

$A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, B_2, B_3, C_2, C_3, \beta$  - stałe równania,

$p_r, T_r, \rho_r$  - parametry zredukowane:

$$T_r = T / T_k,$$

$$v_r = v / v_k,$$

$$\rho_r = \rho / \rho_k,$$

**M - H - Martin - Hou** (wg [44, 68]):

$$(38) \quad p = \frac{RT}{v - b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + D_i \exp(-kT)}{(v - b)^i} + \\ + \frac{A_6 + B_6 T + D_6 \exp(-kT)}{e^{av} (1 + c' e^{av})},$$

gdzie:

$R$  - względna stała gazowa,

$A_i, B_i, C_i, (i=2÷6), a, b, c', k$  - stałe równania,

**K - W - T - Kondo - Watanabe - Tanishita** (wg [42, 43]):

$$(39) \quad \frac{pV}{RT} = Z,$$

gdzie:

$$(40) \quad Z = 1 + \sum_{i=1}^6 \left( \frac{A_{i0} + \frac{A_{i1}}{T_r} + A_{i2} e^{-kT_r}}{v_r^i} \right),$$

gdzie:

$R$  - względna stała gazowa,

$A_{i0}$ ,  $A_{i1}$ ,  $A_{i2}$ ,  $k$  - stałe wyznaczone na podstawie danych empirycznych,

$T_r = T / T_k$ ,

$v_r = v / v_k$ ,

$R - K - Redlich - Kwong$  (wg [11, 56]), w postaci oryginalnej:

$$(41) \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5} v(v+b)},$$

lub przedstawiane w postaci:

$$(42) \quad \left( p + \frac{a}{\sqrt{T} + v(v+b)} \right) (v-b) - RT = 0.$$

Uwzględniając warunki (21) i (22) otrzymano:

$$(43) \quad a = \frac{\Omega_a R^2 T_k^{2.5}}{P_k},$$

$$(44) \quad b = \frac{\Omega_b R T_k}{P_k},$$

gdzie:

$$(45) \quad \Omega_a = \left[ 9 \left( 2^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \right]^{-1} = 0.4274802327\dots$$

$$(46) \quad \Omega_b = \frac{\frac{1}{2^{\frac{1}{3}} - 1}}{3} = 0.086640350\dots$$

Znajomość wartości temperatury krytycznej i ciśnienia dla danej substancji pozwala na wyznaczenie stałych równania,

R - K - S - Redlich - Kwong - Soave (wg [11, 12]):

$$(47) \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)},$$

gdzie:

$$(48) \quad a = a(T) = a_k \left[ 1 + \left( 1 - \frac{T}{T_k} \right) \left( m + n \frac{T}{T_k} \right) \right],$$

$$(49) \quad a_k = \frac{0.42748 R^2 T_k^2}{P_k},$$

$$(50) \quad b = \frac{0.09664 R T_k}{P_k},$$

gdzie:

m, n - stałe równania,

C - S - S - Carnahan - Starling - DeSantis (wg [47, 48]):

$$(51) \quad \frac{pv}{RT} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - \frac{a}{RT(v + b)},$$

gdzie:

$$(52) \quad a = a(T),$$

$$b = b(T),$$

$$y = \frac{b}{4v},$$

R - Rombusch (wg [31]):

$$(53) \quad p_r = 1 - (1 - \rho_r)^5 \left[ 1 + a_0 \rho_r + \frac{a_1 (a_2 - \rho_r) \rho_r^2}{1 + 4(1 - \rho_r)^2} \right] +$$

$$+ (T_r - 1) \sum_{j=1}^6 b_j \rho_r^j + \frac{(T_r - 1)^2}{T_r} \sum_{j=2}^4 c_j \rho_r^j,$$

gdzie:

$p_r, T_r, \rho_r$  - parametry zredukowane,

$a_i, (i = 0 \div 2)$  - stałe równania,

$b_j, (j = 1 \div 6)$  - stałe równania,

$c_j, (j = 2 \div 4)$  - stałe równania,

równanie Kamerlingh-Onnesa i Keesoma (wg [40, 66]):

$$(54) \quad p = \frac{RT}{v} + \frac{B(T)}{v^2} + \frac{C(T)}{v^3} + \frac{D(T)}{v^4} + \dots$$

Przedstawione równania stanu są najczęściej stosowane do określania właściwości prostych czynników roboczych stosowanych w pompach ciepła. Wiele z nich nadaje się do analizowania układów z mieszaninami nieazeotropowymi. Podstawowym kryterium wyboru jest zgodność wyników obliczeń uzyskanych z powyższych zależności z wynikami eksperymentów. W pracy [42] stwierdzono, że:

- równanie B-B jest ważne w ograniczonym obszarze,
- równania B-W-R oraz M-H są ważne dla szerszego zakresu temperatury i ciśnienia, ale dają słabą zgodność z danymi pomiarowymi, zarówno przy ciśnieniach wyższych od ciśnienia krytycznego jak i w obszarze o dużej gęstości.

Według [56] dla węglowodorów zalecane są równania R-K-S, B-W-R, dające błąd obliczeń rzędu 1 ÷ 2 %, za wyjątkiem obszaru w pobliżu punktu krytycznego.

Według [42] dużą zgodność z danymi doświadczalnymi dają równania: R-K, R-K-S, a także równanie K-W-T.

## 2.2. Zależność ciepła właściwego pary przy stałej objętości od temperatury (dotyczy równania 3)

Ciepło właściwe pary suchej nasyconej i pary przegrzanej można określić ze wzoru (wg [68]):

$$(55) \quad c_v'' = c_v^0 + T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv,$$

gdzie:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \text{ - z równania (1),}$$

$c_v^0$  (5) - ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałej objętości:

$$(56) \quad c_v^0 = \sum_{i=1}^{10} c_i T^{i-5},$$

gdzie:

$c_i$  - stałe równania.

---

(5)  $c_v^0 = c_p^0 - R$  - równanie Mayera,

### 2.3. Zależność ciepła właściwego pary przy stałym ciśnieniu od temperatury (dotyczy równania 2)

Najczęściej zależność ciepła właściwego gazów od temperatury przy stałym ciśnieniu przedstawiana jest w postaci szeregu potęgowego ([65]):

$$(57) \quad c_p = a + bT + cT^2 + dT^3,$$

lub:

$$(58) \quad c_p = a + bT + \frac{c'}{T^2},$$

gdzie: a, b, c, c', d - stałe równania,

a także przedstawiana jest jako zależność:

$$(59) \quad c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$$

W praktyce często stosuje się pojęcie średniego ciepła molowego zdefiniowanego jako:

$$(60) \quad C_p \Big|_{T_0}^T = \frac{\int_{T_0}^T C_p(T) dT}{T - T_0}.$$

### 2.4. Zależność ciśnienia nasycenia pary od temperatury (dotyczy równania 4)

Do obliczania ciśnienia nasycenia odpowiadającego zadanej temperaturze czynnika roboczego podawane są najczęściej następujące równania:

równanie Riedla (wg [31, 56]):

$$(61) \quad \ln(p) = a + \frac{b}{\theta} + c \ln(\theta) + d\theta^e,$$

gdzie:

a, b, c, d, e - stałe,

$\theta = 0.01 T$ ,

równanie Martina (wg [44]):

$$(62) \quad \ln(p) = a - \frac{b}{T} - c \ln(T) + dT + eT^2 - f \ln(g - T),$$

gdzie:

a, b, c, d, e, f, g - stałe,

równanie (wg [68]):

$$(63) \quad \ln(p) = \frac{a}{T} + b + cT + dT^2 + eT^3 + fT^6 + gT^7 + \\ + (h + iT) \ln(T) + \left( \frac{j}{T} + k \right) \ln(1-T),$$

gdzie:

a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l - stałe,

równania w postaci zredukowanej (wg [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]):

$$(64) \quad \ln(p_r) = \left\{ \sum_{i=1}^5 a_i (1 - T_r) \right\} T_r^{-1},$$

gdzie:

$a_i$ , (i=1,...,5) - stałe,

oraz:

$$(65) \quad \ln(p_r) = a + \frac{b}{T_r} + c \ln(T_r) + d T_r^6,$$

gdzie:

a, b, c, d - stałe.

## 2.5. Zależność gęstości (objętości właściwej) cieczy od temperatury (dotyczy równań 5 i 6)

Ponieważ izobary cieczy przy dostatecznym oddaleniu od punktu krytycznego praktycznie pokrywają się z lewą krzywą graniczną można przyjąć, że przemiany w tym obszarze zachodzą na krzywej nasycenia (wg [5]).

Stosowane są następujące równania:

równanie Martina (wg [44]):

$$(66) \quad \rho' = \rho_r + a (1 - T_r)^{1/3} + b (1 - T_r)^{2/3} + c (1 - T_r) + d (1 - T_r)^{4/3}$$

gdzie:

a, b, c, d - stałe,

lub rozszerzona postać (wg [68]):

$$(67) \quad \rho' = a + \sum_{i=1}^6 b_i (1 - T_r)^{i/3} + c (1 - T_r)^{1/2} + d (1 - T_r)^2$$

gdzie:

a,  $b_i$ , c, d - stałe.

### 3. Modelowanie właściwości termodynamicznych czynników roboczych:

R11, R12, R12B1, R13, R13B1, R22, R23, R113, R114, R115,  
R133a, R134a, R142b, R152a, R500, R502, R503 (wg [18, 40])<sup>(6)</sup>

#### 3.1. Równania stanu gazu:

Równanie Martina - Hou (dotyczy równania 38):

R11, R12, R13, R22, R23, R114, R133a, R142b, R500, R502, R503

$$(68) \quad p = \frac{RT}{v-b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + D_i \exp(-kT)}{(v-b)^i} + \\ + \frac{A_6 + B_6 T + D_6 \exp(-kT)}{e^{av}(1 + c' e^{av})},$$

gdzie:

p - ciśnienie,  $10^5 \text{Pa}$ ,

R - względna stała gazowa,  $\text{J}/(\text{kg K})$ ,

$A_i, B_i, D_i, (i=2+6), a, b, c', k$  - stałe równania (tab.1),

v - objętość właściwa,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ,

T - temperatura, K.

Tab.1. Stałe równania (68)

	R11	R12	R13
R	$6.052241 \cdot 10^{-4}$	$6.874809 \cdot 10^{-4}$	$7.959018 \cdot 10^{-4}$
$A_2$	$-8.401787 \cdot 10^{-4}$	$-9.162139 \cdot 10^{-4}$	$-8.285325 \cdot 10^{-4}$
$B_2$	$6.377309 \cdot 10^{-7}$	$7.711390 \cdot 10^{-7}$	$1.132609 \cdot 10^{-6}$
$D_2$	$-9.611609 \cdot 10^{-3}$	$-1.525249 \cdot 10^{-2}$	$-4.893845 \cdot 10^{-3}$
$A_3$	$-4.250893 \cdot 10^{-7}$	$1.010502 \cdot 10^{-6}$	$9.872619 \cdot 10^{-7}$
$B_3$	$1.472022 \cdot 10^{-9}$	$-5.675428 \cdot 10^{-10}$	$-1.712415 \cdot 10^{-9}$
$D_3$	$2.047137 \cdot 10^{-5}$	$2.199841 \cdot 10^{-5}$	$9.594461 \cdot 10^{-6}$
$A_4$	$1.766941 \cdot 10^{-9}$	$-5.746452 \cdot 10^{-10}$	$-1.074506 \cdot 10^{-9}$
$B_4$	$-3.402516 \cdot 10^{-12}$	0.0	$2.523391 \cdot 10^{-12}$
$D_4$	0.0	0.0	0.0
$A_5$	$-1.542161 \cdot 10^{-12}$	0.0	$3.458786 \cdot 10^{-13}$
$B_5$	$2.881061 \cdot 10^{-15}$	$4.081978 \cdot 10^{-16}$	$-8.702257 \cdot 10^{-16}$
$D_5$	$-9.664970 \cdot 10^{-12}$	$-1.663090 \cdot 10^{-12}$	$-2.532797 \cdot 10^{-12}$
$A_6$	$7.291233 \cdot 10^6$	0.0	$5.087366 \cdot 10^6$
$B_6$	$-1.175541 \cdot 10^4$	0.0	$-9.227955 \cdot 10^3$
$D_6$	0.0	0.0	0.0

<sup>(6)</sup> wobec braku danych dotyczących dopuszczalnego zakresu stosowania równań z podanymi stałymi zaleca się je stosować dla warunków:

$$T/T_k = 0.5 \div 0.85 \quad p/p_k \leq 0.4$$



cd	R11	R12	R13
b	$1.186131 \cdot 10^{-4}$	$4.063678 \cdot 10^{-4}$	$2.996542 \cdot 10^{-4}$
k	$9.551098 \cdot 10^{-3}$	$1.421524 \cdot 10^{-2}$	$1.324503 \cdot 10^{-2}$
a	$9.290709 \cdot 10^3$	0.0	$1.001154 \cdot 10^4$
c'	0.0	0.0	0.0

	R22	R23
R	$9.614692 \cdot 10^{-4}$	$1.187484 \cdot 10^{-3}$
A <sub>2</sub>	$-1.169824 \cdot 10^{-3}$	$-1.257409 \cdot 10^{-3}$
B <sub>2</sub>	$1.164317 \cdot 10^{-6}$	$1.679681 \cdot 10^{-6}$
D <sub>2</sub>	$-1.184102 \cdot 10^{-2}$	$-4.293255 \cdot 10^{-2}$
A <sub>3</sub>	$-2.929544 \cdot 10^{-7}$	$-2.092651 \cdot 10^{-7}$
B <sub>3</sub>	$2.303209 \cdot 10^{-9}$	$2.335063 \cdot 10^{-9}$
D <sub>3</sub>	$2.488977 \cdot 10^{-5}$	$9.966243 \cdot 10^{-5}$
A <sub>4</sub>	$2.419213 \cdot 10^{-9}$	$2.165683 \cdot 10^{-9}$
B <sub>4</sub>	$-6.796736 \cdot 10^{-12}$	$-6.944736 \cdot 10^{-12}$
D <sub>4</sub>	0.0	0.0
A <sub>5</sub>	$-2.434610 \cdot 10^{-12}$	$-2.529079 \cdot 10^{-12}$
B <sub>5</sub>	$6.302087 \cdot 10^{-15}$	$7.596730 \cdot 10^{-15}$
D <sub>5</sub>	$-1.206210 \cdot 10^{-11}$	$-4.834001 \cdot 10^{-11}$
A <sub>6</sub>	$9.400222 \cdot 10^6$	$5.172693 \cdot 10^6$
B <sub>6</sub>	$-2.075805 \cdot 10^4$	$-1.382787 \cdot 10^4$
D <sub>6</sub>	0.0	0.0
b	$1.248559 \cdot 10^{-4}$	$7.803945 \cdot 10^{-5}$
k	$1.137718 \cdot 10^{-2}$	$1.839095 \cdot 10^{-2}$
a	$8.781321 \cdot 10^3$	$8.329601 \cdot 10^3$
c'	0.0	0.0

	R114	R133a	R142b
R	$4.864044 \cdot 10^{-4}$	$7.016794 \cdot 10^{-4}$	$8.272757 \cdot 10^{-4}$
A <sub>2</sub>	$-6.410438 \cdot 10^{-4}$	$-1.209872 \cdot 10^{-3}$	$-3.786050 \cdot 10^{-3}$
B <sub>2</sub>	$5.224227 \cdot 10^{-7}$	$1.047264 \cdot 10^{-6}$	$6.996859 \cdot 10^{-6}$
D <sub>2</sub>	$-1.763883 \cdot 10^{-3}$	$-2.709723 \cdot 10^{-2}$	0.0
A <sub>3</sub>	$5.712761 \cdot 10^{-7}$	$1.526901 \cdot 10^{-6}$	$9.105356 \cdot 10^{-6}$
B <sub>3</sub>	$-1.610472 \cdot 10^{-10}$	$-1.002594 \cdot 10^{-9}$	$-2.046842 \cdot 10^{-8}$
D <sub>3</sub>	$2.745367 \cdot 10^{-6}$	$4.513793 \cdot 10^{-5}$	0.0
A <sub>4</sub>	$-4.039609 \cdot 10^{-10}$	$-9.468790 \cdot 10^{-10}$	0.0
B <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0
D <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0
A <sub>5</sub>	$1.047161 \cdot 10^{-13}$	$-5.250818 \cdot 10^{-14}$	0.0
B <sub>5</sub>	$7.370311 \cdot 10^{-17}$	$8.906171 \cdot 10^{-16}$	0.0
D <sub>5</sub>	$-6.645620 \cdot 10^{-13}$	$-1.156494 \cdot 10^{-11}$	0.0

cd	R114	R133a	R142b
A <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0
B <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0
D <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0
b	$3.692555 \cdot 10^{-4}$	$3.955015 \cdot 10^{-4}$	0.0
k	$7.162468 \cdot 10^{-3}$	$1.286268 \cdot 10^{-3}$	0.0
a	0.0	0.0	0.0
c	0.0	0.0	0.0

	R500	R502	R503
R	$8.371348 \cdot 10^{-4}$	$7.447439 \cdot 10^{-4}$	$9.530314 \cdot 10^{-4}$
A <sub>2</sub>	$-1.222582 \cdot 10^{-3}$	$-8.763399 \cdot 10^{-4}$	$-1.002133 \cdot 10^{-3}$
B <sub>2</sub>	$1.116512 \cdot 10^{-6}$	$9.952147 \cdot 10^{-7}$	$1.249042 \cdot 10^{-6}$
D <sub>2</sub>	$-2.496749 \cdot 10^{-2}$	$-6.515794 \cdot 10^{-3}$	$-1.875430 \cdot 10^{-2}$
A <sub>3</sub>	$1.452800 \cdot 10^{-6}$	$5.848814 \cdot 10^{-7}$	$1.111364 \cdot 10^{-6}$
B <sub>3</sub>	$-9.486124 \cdot 10^{-10}$	$-2.620626 \cdot 10^{-10}$	$-1.076663 \cdot 10^{-9}$
D <sub>3</sub>	$4.600113 \cdot 10^{-5}$	$5.581765 \cdot 10^{-6}$	$2.946438 \cdot 10^{-5}$
A <sub>4</sub>	$-9.138008 \cdot 10^{-10}$	$-8.981504 \cdot 10^{-10}$	$-5.939881 \cdot 10^{-10}$
B <sub>4</sub>	0.0	$1.324024 \cdot 10^{-12}$	0.0
D <sub>4</sub>	0.0	$2.347055 \cdot 10^{-8}$	0.0
A <sub>5</sub>	$-8.995387 \cdot 10^{-14}$	$5.777161 \cdot 10^{-13}$	$-5.951868 \cdot 10^{-14}$
B <sub>5</sub>	$1.076683 \cdot 10^{-15}$	$-9.316170 \cdot 10^{-16}$	$8.243832 \cdot 10^{-16}$
D <sub>5</sub>	$-1.374624 \cdot 10^{-11}$	$-2.429824 \cdot 10^{-11}$	$-6.535487 \cdot 10^{-12}$
A <sub>6</sub>	0.0	$-2.637780 \cdot 10^6$	0.0
B <sub>6</sub>	0.0	$6.927091 \cdot 10^3$	0.0
D <sub>6</sub>	0.0	$1.060301 \cdot 10^8$	0.0
b'	$3.767046 \cdot 10^{-4}$	$1.042546 \cdot 10^{-4}$	$3.440809 \cdot 10^{-14}$
k	$1.445926 \cdot 10^{-2}$	$1.182062 \cdot 10^{-2}$	$1.870835 \cdot 10^{-2}$
a	0.0	$9.755244 \cdot 10^3$	0.0
c'	0.0	$7.000000 \cdot 10^{-7}$	0.0

uogólnione równanie Benedicta - Webba - Rubina

(dotyczy równania 37)

dla R12B1, R113, R115:

$$\begin{aligned}
 (69) \quad \rho_r = & \text{Wa } T_r \rho_r + \left( A_2 + B_2 T_r + \frac{C_2}{T_r^2} + \frac{D_2}{T_r^4} \right) \rho_r^2 + \\
 & + \left( A_3 + B_3 T_r + \frac{C_3}{T_r^2} \right) \rho_r^3 +
 \end{aligned}$$

$$+ \left( \frac{A_4}{T_r^2} + \frac{A_5}{T_r^4} \right) \rho_r^3 (1 + \beta \rho_r^2) \exp(-\beta \rho_r^2) +$$

$$+ A_6 \rho_r^6,$$

gdzie:

Wa - stała van der Waalsa,

R - względna stała gazowa, J/(kg K),

A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, β - stałe równania, (tab.2),

p<sub>r</sub>, T<sub>r</sub>, ρ<sub>r</sub> - parametry zredukowane:

$$T_r = T / T_k,$$

$$v_r = v / v_k,$$

$$\rho_r = \rho / \rho_k,$$

T - temperatura, K,

p - ciśnienie, 10<sup>5</sup> Pa,

v - objętość właściwa, m<sup>3</sup>/kg.

Tab.2. Stałe równania (69)

	R12B1	R113	R115
R	5.027938·10 <sup>-4</sup>	4.437100·10 <sup>-4</sup>	5.382171·10 <sup>-4</sup>
Wa	3.718690·10 <sup>0</sup>	3.654241·10 <sup>0</sup>	3.690728·10 <sup>0</sup>
A <sub>2</sub>	4.867397·10 <sup>0</sup>	-5.489884·10 <sup>0</sup>	-9.855759·10 <sup>-1</sup>
B <sub>2</sub>	-4.652115·10 <sup>0</sup>	2.209589·10 <sup>0</sup>	2.543762·10 <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub>	-6.499745·10 <sup>0</sup>	-1.226001·10 <sup>0</sup>	-3.930529·10 <sup>0</sup>
D <sub>2</sub>	8.821840·10 <sup>-1</sup>	-4.692374·10 <sup>-2</sup>	0.0
A <sub>3</sub>	-2.695105·10 <sup>0</sup>	-2.508082·10 <sup>2</sup>	-6.817466·10 <sup>0</sup>
B <sub>3</sub>	3.586372·10 <sup>0</sup>	1.453084·10 <sup>2</sup>	4.273887·10 <sup>0</sup>
C <sub>3</sub>	9.462100·10 <sup>-1</sup>	1.170213·10 <sup>2</sup>	0.0
A <sub>4</sub>	-4.716400·10 <sup>-1</sup>	2.992017·10 <sup>1</sup>	4.553801·10 <sup>0</sup>
A <sub>5</sub>	1.764129·10 <sup>0</sup>	-3.936084·10 <sup>1</sup>	0.0
A <sub>6</sub>	1.033210·10 <sup>-1</sup>	-1.180016·10 <sup>0</sup>	3.150539·10 <sup>-1</sup>
β	1.450000·10 <sup>0</sup>	5.500000·10 <sup>-1</sup>	4.590000·10 <sup>-1</sup>
T <sub>k</sub>	4.277500·10 <sup>2</sup>	4.872500·10 <sup>2</sup>	3.530900·10 <sup>2</sup>
p <sub>k</sub>	4.123700·10 <sup>1</sup>	3.410000·10 <sup>1</sup>	3.157000·10 <sup>1</sup>
v <sub>k</sub>	1.402000·10 <sup>-3</sup>	1.735000·10 <sup>-3</sup>	1.631000·10 <sup>-3</sup>

Równanie Rombuscha (dotyczy równania 53)

dla R13B1:

$$(70) \quad p = p_k (1 + f_1 + f_2 + f_3),$$

$$f_1 = -1(1 - \rho_r)^5 \left[ 1 + A_0 \rho_r + \frac{A_1 (A_2 - \rho_r) \rho_r^2}{1 + 4(1 - \rho_r)^2} \right],$$

$$f_2 = (T_r - 1) \sum_{i=1}^6 B_i \rho_r^i,$$

$$f_3 = \frac{(T_r - 1)^2}{T_r} \sum_{i=2}^4 D_i \rho_r^i,$$

gdzie:

$p_r, T_r, \rho_r$  - parametry zredukowane:

$$T_r = T / T_k,$$

$$v_r = v / v_k,$$

$$\rho_r = \rho / \rho_k,$$

$T, K,$

$p, 10^5 \text{ Pa},$

$v, \text{m}^3 / \text{kg},$

$A_i, B_i, C_i$  - stałe równania, (tab.3).

Tab.3. Stałe równania (70)

R13B1			
R	$5.583604 \cdot 10^{-4}$	$D_2$	$-6.516300 \cdot 10^0$
$A_0$	$1.449800 \cdot 10^0$	$D_3$	$1.147110 \cdot 10^1$
$A_1$	$4.527200 \cdot 10^0$	$D_4$	$-4.361650 \cdot 10^0$
$A_2$	$1.725090 \cdot 10^0$		
$B_1$	$3.548794 \cdot 10^0$	$T_k$	$3.401500 \cdot 10^2$
$B_2$	$5.537640 \cdot 10^0$	$p_k$	$3.985000 \cdot 10^1$
$B_3$	$-8.741400 \cdot 10^{-1}$	$v_k$	$1.343000 \cdot 10^{-3}$
$B_4$	$-5.132100 \cdot 10^0$		
$B_5$	$4.833180 \cdot 10^0$		
$B_6$	$-1.000000 \cdot 10^0$		

Równanie Kamerlingh-Onnesa i Keesoma w postaci zredukowanej (wg [40])  
(dotyczy równania 54):

dla R134a, R152a:

$$(71) \quad p = \frac{A T_r}{v} + \frac{B_1 T_r^{B_2} + B_3 T_r^{B_4}}{v^2} + \frac{C_1 T_r^{C_4} + C_2 e^{C_3 T_r}}{v^3} + \frac{D_1 T_r^{D_2}}{v^4}$$

gdzie:

$p$  - ciśnienie,  $10^5 \text{ Pa},$

$v$  - objętość właściwa,  $\text{m}^3 / \text{kg},$

$T_r$  - temperatura zredukowana:

$$T_r = T / T_k,$$

$A, B_1, B_2, B_3, B_4, C_1, C_2, C_3, D$  - stałe równania 71, tab 4.

Tab. 4. Stałe równania 71

	R134a	R152a
$T_k$ (K)	$3.74205 \cdot 10^2$	$3.8644 \cdot 10^2$
$A=10 R \cdot T_k$	$3.0494 \cdot 10^{-1}$	$4.8645 \cdot 10^{-1}$
$B_1$	$-8.21538 \cdot 10^{-4}$	$-1.633105 \cdot 10^{-2}$
$B_2$	5/3	-1
$B_3$	0	$-2.751845 \cdot 10^{-4}$
$B_4$	0	-4
$C_1$	$3.18032 \cdot 10^{-7}$	$3.17825 \cdot 10^{-6}$
$C_2$	$1.405244 \cdot 10^{-9}$	0
$C_3$	3.2	0
$C_4$	0	-4
$D_1$	$-2.74861 \cdot 10^{-10}$	$-1.81799 \cdot 10^{-9}$
$D_2$	2/3	1

### 3.2. Ciepło właściwe przy stałej objętości gazu doskonałego:

Ciepło właściwe pary suchej nasyconej i pary przegrzanej można określić:

$$(72) \quad c_v'' = c_v^0 + T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv,$$

gdzie:

$c_v''$  - ciepło właściwe pary suchej nasyconej, kJ/(kg K),

$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$  - z równania stanu gazu (z równania 1),

$c_v^0$  - ciepło właściwe przy stałej objętości gazu doskonałego:

$$(73) \quad c_v^0 = \sum_{i=0}^{10} c_i T^i \cdot 5 \quad \text{kJ/(kg K),}$$

gdzie:

$c_i$  - stałe równania (tab.5).

Tab.5. Stałe równania (73)

	R11	R12	R12B1
$c_0$	$4.980207 \cdot 10^9$	$1.165198 \cdot 10^{11}$	0.0
$c_1$	$-6.253121 \cdot 10^8$	$-2.602811 \cdot 10^9$	0.0
$c_2$	$8.263887 \cdot 10^6$	$2.126071 \cdot 10^7$	0.0
$c_3$	$-3.465065 \cdot 10^4$	$-6.965262 \cdot 10^4$	0.0
$c_4$	$-2.843343 \cdot 10^1$	$-1.851929 \cdot 10^1$	0.0
$c_5$	$7.621375 \cdot 10^{-1}$	$8.576710 \cdot 10^{-1}$	$6.563262 \cdot 10^{-2}$
$c_6$	0.0	0.0	$1.550340 \cdot 10^{-3}$

cd	R11	R12	R12B1
c7	0.0	0.0	$-1.411170 \cdot 10^{-6}$
c8	0.0	0.0	$7.319000 \cdot 10^{-11}$
c9	0.0	0.0	0.0
c10	0.0	0.0	0.0

	R13	R13B1	R22
c0	0.0	0.0	$1.990639 \cdot 10^{11}$
c1	0.0	0.0	$-3.677542 \cdot 10^9$
c2	0.0	0.0	$2.240164 \cdot 10^7$
c3	0.0	0.0	$-2.532625 \cdot 10^4$
c4	0.0	0.0	$-2.625215 \cdot 10^2$
c5	$6.361476 \cdot 10^{-2}$	$5.158396 \cdot 10^{-2}$	$1.254192 \cdot 10^0$
c6	$2.116006 \cdot 10^{-3}$	$1.701100 \cdot 10^{-3}$	0.0
c7	$-1.089071 \cdot 10^{-6}$	$-1.898490 \cdot 10^{-6}$	0.0
c8	$-1.979416 \cdot 10^{-9}$	$8.053720 \cdot 10^{-10}$	0.0
c9	$2.819424 \cdot 10^{-12}$	0.0	0.0
c10	$-1.169556 \cdot 10^{-15}$	0.0	0.0

	R23	R113	R114
c0	0.0	$1.757092 \cdot 10^{11}$	$2.932236 \cdot 10^{11}$
c1	0.0	$-3.633985 \cdot 10^9$	$-5.528323 \cdot 10^9$
c2	0.0	$2.635637 \cdot 10^7$	$2.635637 \cdot 10^7$
c3	0.0	$-7.667310 \cdot 10^4$	$-1.092883 \cdot 10^5$
c4	0.0	$-3.194712 \cdot 10^1$	$-2.539341 \cdot 10^1$
c5	$4.028753 \cdot 10^{-1}$	$9.870415 \cdot 10^{-1}$	$1.065937 \cdot 10^0$
c6	$-1.671970 \cdot 10^{-3}$	$-2.046232 \cdot 10^{-5}$	$1.433239 \cdot 10^{-5}$
c7	$1.681117 \cdot 10^{-5}$	$2.957158 \cdot 10^{-8}$	0.0
c8	$-4.343768 \cdot 10^{-8}$	0.0	0.0
c9	$5.523807 \cdot 10^{-11}$	0.0	0.0
c10	$-2.924474 \cdot 10^{-14}$	0.0	0.0

	R115	R133a	R142b
c0	$6.355406 \cdot 10^{11}$	$4.676431 \cdot 10^{11}$	$-4.251674 \cdot 10^{11}$
c1	$-1.098543 \cdot 10^{10}$	$-8.313881 \cdot 10^9$	$6.264099 \cdot 10^9$
c2	$7.048211 \cdot 10^7$	$5.307927 \cdot 10^7$	$-3.955123 \cdot 10^7$
c3	$-1.883955 \cdot 10^5$	$-1.141751 \cdot 10^5$	$1.728323 \cdot 10^5$
c4	$2.547242 \cdot 10^1$	$-2.115033 \cdot 10^2$	$-6.631855 \cdot 10^2$
c5	$1.173900 \cdot 10^0$	$1.532838 \cdot 10^0$	$1.917519 \cdot 10^0$
c6	0.0	0.0	0.0
c7	0.0	0.0	0.0

cd	R115	R133a	R142b
c <sub>8</sub>	0.0	0.0	0.0
c <sub>9</sub>	0.0	0.0	0.0
c <sub>10</sub>	0.0	0.0	0.0

	R500	R502	R503
c <sub>0</sub>	-6.058273·10 <sup>10</sup>	4.225315·10 <sup>11</sup>	0.0
c <sub>1</sub>	5.976879·10 <sup>8</sup>	-7.419029·10 <sup>9</sup>	0.0
c <sub>2</sub>	-4.409206·10 <sup>6</sup>	4.701788·10 <sup>7</sup>	0.0
c <sub>3</sub>	5.310129·10 <sup>4</sup>	-1.088157·10 <sup>5</sup>	0.0
c <sub>4</sub>	-3.800041·10 <sup>2</sup>	-1.150645·10 <sup>2</sup>	0.0
c <sub>5</sub>	1.425761·10 <sup>0</sup>	1.213052·10 <sup>0</sup>	1.997566·10 <sup>-1</sup>
c <sub>6</sub>	0.0	0.0	5.959295·10 <sup>-4</sup>
c <sub>7</sub>	0.0	0.0	6.094117·10 <sup>-6</sup>
c <sub>8</sub>	0.0	0.0	-1.861620·10 <sup>-8</sup>
c <sub>9</sub>	0.0	0.0	2.385450·10 <sup>-11</sup>
c <sub>10</sub>	0.0	0.0	-1.243585·10 <sup>-14</sup>

$c_v^0$  - ciepło właściwe przy stałej objętości gazu doskonałego:

$$(74) \quad c_v^0 = \frac{c_0}{T_r} + \sum_{i=1}^5 c_i T_r^{i-1} \quad \text{kJ/(kg K)},$$

gdzie:

$c_i$  - stałe równania 74, (tab. 6),

$T_r$  - temperatura zredukowana,

$T$  - temperatura:

$$223.15 \leq T \text{ (K)} \leq 473.15$$

Tab. 6. Stałe równania 74

	R134a	R152a
c <sub>0</sub>	0.0	-0.01947
c <sub>1</sub>	0.19014	0.5876
c <sub>2</sub>	0.94817	0.0
c <sub>3</sub>	-0.177953	1.31074
c <sub>4</sub>	0.0	-0.799285
c <sub>5</sub>	0.0	0.15223

## 3.3. Ciśnienie nasycenia:

$$(75) \quad \ln(p) = \frac{a_1}{T} + a_2 + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 T^3 + a_6 T^6 + a_{13} T^7 + \\ + (a_7 + a_{14} T) \ln(T) + \left( \frac{a_8}{T} + a_9 \right) \ln(a_{10} - T),$$

gdzie:

 $a_i, i=1,2,3,\dots,14$  - stałe (tab.7), $p, 10^5$  Pa, $T, K.$ 

Tab.7. Stałe równania (75)

	R11	R12	R12B1
$a_1$	$-5.548529 \cdot 10^3$	$-4.396188 \cdot 10^3$	$-3.530375 \cdot 10^3$
$a_2$	$8.680379 \cdot 10^1$	$8.183088 \cdot 10^1$	$3.007812 \cdot 10^1$
$a_3$	$1.661335 \cdot 10^{-2}$	$1.960604 \cdot 10^{-2}$	$9.985021 \cdot 10^{-3}$
$a_4$	0.0	0.0	0.0
$a_5$	0.0	0.0	0.0
$a_6$	0.0	0.0	$3.742728 \cdot 10^{-17}$
$a_7$	$-1.284597 \cdot 10^1$	$-1.247152 \cdot 10^1$	$-3.143122 \cdot 10^0$
$a_8$	$1.501943 \cdot 10^1$	0.0	0.0
$a_9$	$-3.136054 \cdot 10^{-2}$	0.0	0.0
$a_{10}$	$4.789278 \cdot 10^2$	0.0	0.0
$a_{13}$	0.0	0.0	$7.506318 \cdot 10^{-21}$
$a_{14}$	0.0	0.0	$-1.382467 \cdot 10^{-3}$

	R13	R13B1	R22
$a_1$	$-3.416103 \cdot 10^3$	$-2.834723 \cdot 10^3$	$-4.819968 \cdot 10^3$
$a_2$	$5.273862 \cdot 10^1$	$2.906206 \cdot 10^1$	$6.004136 \cdot 10^1$
$a_3$	$1.054880 \cdot 10^{-2}$	0.0	$9.080702 \cdot 10^{-3}$
$a_4$	0.0	0.0	0.0
$a_5$	0.0	0.0	0.0
$a_6$	0.0	$1.372992 \cdot 10^{-16}$	0.0
$a_7$	$-7.172344 \cdot 10^0$	$-2.960200 \cdot 10^0$	$-7.861031 \cdot 10^0$
$a_8$	$8.502468 \cdot 10^1$	0.0	$1.699038 \cdot 10^2$
$a_9$	$-2.803011 \cdot 10^{-1}$	0.0	$-4.457466 \cdot 10^{-1}$
$a_{10}$	$3.033333 \cdot 10^2$	0.0	$3.811667 \cdot 10^2$
$a_{13}$	0.0	0.0	0.0
$a_{14}$	0.0	0.0	0.0



	R23	R113	R114
a <sub>1</sub>	-3.039034·10 <sup>3</sup>	-4.862445·10 <sup>3</sup>	-6.345472·10 <sup>3</sup>
a <sub>2</sub>	4.396443·10 <sup>1</sup>	4.155994·10 <sup>1</sup>	5.549224·10 <sup>1</sup>
a <sub>3</sub>	5.893820·10 <sup>-3</sup>	0.0	2.865206·10 <sup>-3</sup>
a <sub>4</sub>	-2.648600·10 <sup>-5</sup>	0.0	0.0
a <sub>5</sub>	6.728300·10 <sup>-8</sup>	0.0	0.0
a <sub>6</sub>	0.0	2.055540·10 <sup>-17</sup>	0.0
a <sub>7</sub>	-5.458538·10 <sup>0</sup>	-4.577048·10 <sup>0</sup>	-6.308676·10 <sup>0</sup>
a <sub>8</sub>	0.0	0.0	3.335583·10 <sup>2</sup>
a <sub>9</sub>	0.0	0.0	-7.814211·10 <sup>-1</sup>
a <sub>10</sub>	0.0	0.0	4.268611·10 <sup>2</sup>

	R115	R133a	R142b
a <sub>1</sub>	-4.448914·10 <sup>3</sup>	-4.278087·10 <sup>3</sup>	-5.601280·10 <sup>3</sup>
a <sub>2</sub>	8.969850·10 <sup>1</sup>	2.161383·10 <sup>1</sup>	1.128005·10 <sup>2</sup>
a <sub>3</sub>	2.317480·10 <sup>-2</sup>	-3.016990·10 <sup>-2</sup>	2.710600·10 <sup>-2</sup>
a <sub>4</sub>	0.0	2.749679·10 <sup>-5</sup>	0.0
a <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0
a <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0
a <sub>7</sub>	-1.394918·10 <sup>1</sup>	0.0	-1.770500·10 <sup>1</sup>
a <sub>8</sub>	0.0	0.0	0.0
a <sub>9</sub>	0.0	0.0	0.0
a <sub>10</sub>	0.0	0.0	0.0

	R500	R502	R503
a <sub>1</sub>	-4.273220·10 <sup>3</sup>	-4.521900·10 <sup>3</sup>	-2.634006·10 <sup>3</sup>
a <sub>2</sub>	3.585795·10 <sup>1</sup>	2.113942·10 <sup>1</sup>	1.956003·10 <sup>1</sup>
a <sub>3</sub>	2.083613·10 <sup>-3</sup>	-7.238020·10 <sup>-3</sup>	-3.839540·10 <sup>-2</sup>
a <sub>4</sub>	0.0	0.0	5.193740·10 <sup>-5</sup>
a <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0
a <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0
a <sub>7</sub>	-3.636910·10 <sup>0</sup>	-3.698350·10 <sup>-1</sup>	0.0
a <sub>8</sub>	1.788929·10 <sup>2</sup>	2.965214·10 <sup>2</sup>	0.0
a <sub>9</sub>	-4.629401·10 <sup>-1</sup>	-8.161139·10 <sup>-1</sup>	0.0
a <sub>10</sub>	3.864278·10 <sup>2</sup>	3.633333·10 <sup>2</sup>	0.0

$$(76) \quad \ln\left(\frac{p}{p_k}\right) = \frac{1}{T_r} \left[ a_1(1-T_r) + a_2(1-T_r)^{A_1} + a_3(1-T_r)^{A_2} \right]$$

gdzie:

$p_k$  - ciśnienie krytyczne, Pa,

$T_r$  - temperatura zredukowana,

$a_1, a_2, a_3, A_1, A_2$  - stałe równania 76, tab.8.

Tab. 8. Stałe równania 76

	R134a <sup>(7)</sup>	R152a <sup>(8)</sup>
a <sub>1</sub>	-7.7842	-7.84463
a <sub>2</sub>	1.4040	1.671915
a <sub>3</sub>	-3.11419	-2.01106
A <sub>1</sub>	4/3	5/4
A <sub>2</sub>	3	11/4
p <sub>k</sub>	4.056·10 <sup>6</sup>	4.5198·10 <sup>6</sup>
T <sub>k</sub>	3.74205·10 <sup>2</sup>	3.8644·10 <sup>2</sup>

### 3.4. Gęstość cieczy wrzącej:

(rozszerzona postać równania Martina):

$$(77) \quad \rho' = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i (1 - T_r)^{i/3} + b_5 (1 - T_r)^2 + b_6 (1 - T_r)^{A/2},$$

gdzie:

$\rho'$ , kg/m<sup>3</sup>,

$b_i$ ,  $i = 0, 1 \dots 6$ , A - stałe (tab.9).

Tab.9. Stałe równania (77)

	R11	R12	R12B1
b <sub>0</sub>	5.537583·10 <sup>2</sup>	5.580883·10 <sup>2</sup>	7.130113·10 <sup>2</sup>
b <sub>1</sub>	9.232740·10 <sup>2</sup>	8.544438·10 <sup>2</sup>	1.365348·10 <sup>3</sup>
b <sub>2</sub>	6.989208·10 <sup>2</sup>	0.0	0.0
b <sub>3</sub>	-6.859676·10 <sup>2</sup>	2.994070·10 <sup>2</sup>	5.806775·10 <sup>2</sup>
b <sub>4</sub>	5.879838·10 <sup>2</sup>	0.0	-3.346881·10 <sup>1</sup>
b <sub>5</sub>	0.0	-5.047408·10 <sup>1</sup>	0.0
b <sub>6</sub>	0.0	3.521493·10 <sup>2</sup>	0.0
A	1	1	1
T <sub>k</sub>	4.711500·10 <sup>2</sup>	3.851500·10 <sup>2</sup>	4.277500·10 <sup>2</sup>

	R13	R13B1	R22
b <sub>0</sub>	5.777854·10 <sup>2</sup>	7.447900·10 <sup>2</sup>	5.247700·10 <sup>2</sup>
b <sub>1</sub>	8.713263·10 <sup>2</sup>	1.265700·10 <sup>3</sup>	8.751600·10 <sup>2</sup>
b <sub>2</sub>	0.0	0.0	5.886600·10 <sup>2</sup>
b <sub>3</sub>	1.363616·10 <sup>2</sup>	3.904000·10 <sup>2</sup>	-3.570900·10 <sup>2</sup>
b <sub>4</sub>	0.0	0.0	3.279500·10 <sup>2</sup>
b <sub>5</sub>	1.536011·10 <sup>2</sup>	5.536300·10 <sup>0</sup>	0.0
b <sub>6</sub>	4.145563·10 <sup>2</sup>	3.257900·10 <sup>2</sup>	0.0

<sup>(7)</sup> T - temperatura: 203.15 ≤ T (K) ≤ 373.15

<sup>(8)</sup> T - temperatura: 253.15 ≤ T (K) ≤ 383.15

cd	R13	R13B1	R22
A	1	1	1
T <sub>k</sub>	$3.020000 \cdot 10^2$	$3.401500 \cdot 10^2$	$3.691600 \cdot 10^2$

	R23	R113	R114
b <sub>0</sub>	$5.250200 \cdot 10^2$	$5.763700 \cdot 10^2$	$5.817900 \cdot 10^2$
b <sub>1</sub>	$1.015200 \cdot 10^3$	$1.025000 \cdot 10^3$	$9.794700 \cdot 10^2$
b <sub>2</sub>	$-4.053500 \cdot 10^2$	$4.799600 \cdot 10^2$	0.0
b <sub>3</sub>	$2.309200 \cdot 10^3$	$-3.084200 \cdot 10^2$	$2.629900 \cdot 10^2$
b <sub>4</sub>	$-1.700100 \cdot 10^3$	$3.728800 \cdot 10^2$	0.0
b <sub>5</sub>	0.0	0.0	$1.793800 \cdot 10^1$
b <sub>6</sub>	0.0	0.0	$2.799500 \cdot 10^2$
A	1	1	1
T <sub>k</sub>	$2.990600 \cdot 10^2$	$4.872500 \cdot 10^2$	$4.188500 \cdot 10^2$

	R115	R133a	R142b
b <sub>0</sub>	$6.131000 \cdot 10^2$	$5.106000 \cdot 10^2$	$4.350000 \cdot 10^2$
b <sub>1</sub>	$1.502400 \cdot 10^3$	$8.388300 \cdot 10^2$	$-9.658000 \cdot 10^1$
b <sub>2</sub>	$-2.058300 \cdot 10^3$	$8.511700 \cdot 10^2$	$4.274300 \cdot 10^3$
b <sub>3</sub>	$4.035100 \cdot 10^3$	$-9.301500 \cdot 10^2$	$-5.803000 \cdot 10^3$
b <sub>4</sub>	$-2.021400 \cdot 10^3$	$7.128500 \cdot 10^2$	$2.953400 \cdot 10^3$
b <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0
b <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0
A	1	1	1
T <sub>k</sub>	$3.530900 \cdot 10^2$	$4.256500 \cdot 10^2$	$4.102500 \cdot 10^2$

	R500	R502	R503
b <sub>0</sub>	$4.965700 \cdot 10^2$	$5.606500 \cdot 10^2$	$5.640000 \cdot 10^2$
b <sub>1</sub>	$6.978000 \cdot 10^2$	$8.567400 \cdot 10^2$	$1.280200 \cdot 10^3$
b <sub>2</sub>	$1.196700 \cdot 10^3$	$1.023000 \cdot 10^3$	$-1.681700 \cdot 10^3$
b <sub>3</sub>	$-1.402900 \cdot 10^3$	$-1.122600 \cdot 10^3$	$4.421000 \cdot 10^3$
b <sub>4</sub>	$9.047700 \cdot 10^2$	$7.765600 \cdot 10^2$	$-2.915800 \cdot 10^3$
b <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0
b <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0
A	1	1	1
T <sub>k</sub>	$3.786500 \cdot 10^2$	$3.553100 \cdot 10^2$	$2.926500 \cdot 10^2$

	R134a <sup>(9)</sup>	R152a <sup>(10)</sup>
b <sub>0</sub>	$5.18400 \cdot 10^2$	$3.81105 \cdot 10^2$
b <sub>1</sub>	$8.89100 \cdot 10^2$	$5.92130 \cdot 10^2$

<sup>(9)</sup> T - temperatura:  $223.15 \leq T \text{ (K)} \leq 373.15$

<sup>(10)</sup> T - temperatura:  $213.15 \leq T \text{ (K)} \leq 383.15$

cd	R134a <sup>(11)</sup>	R152a <sup>(12)</sup>
b <sub>2</sub>	4.71140·10 <sup>2</sup>	4.17070·10 <sup>2</sup>
b <sub>3</sub>	0.0	0.0
b <sub>4</sub>	0.0	0.0
b <sub>5</sub>	6.32000·10 <sup>1</sup>	0.0
b <sub>6</sub>	0.0	1.77610·10 <sup>2</sup>
A	1	9
T <sub>k</sub>	3.74205·10 <sup>2</sup>	3.86440·10 <sup>2</sup>

Pozostałe wielkości można określić zgodnie z równaniami przedstawionymi w poprzednich rozdziałach.

Inne równania dla czynników R11, R12, R13, R21, R22, R502 oraz R717 przedstawiono w pracy [31].

#### 4. Uproszczona metoda modelowania właściwości termodynamicznych:

R12, R22, R114, R502, R717 (wg [17])

Często nie jest konieczne wyznaczenie wszystkich właściwości czynników roboczych lub też wymagana dokładność pozwala na zastosowanie uproszczonej metody - skracającej znacznie czas obliczeń numerycznych, dzięki uniknięciu dużej liczby iteracji. Wówczas można się posłużyć metodą przedstawioną w [7] pozwalającą na obliczenie:

- temperatury nasycenia na podstawie zadanego ciśnienia,
- ciśnienia nasycenia na podstawie zadanej temperatury,
- entalpii cieczy na podstawie ciśnienia nasycenia oraz temperatury dochłodzenia cieczy,
- entalpii pary na podstawie temperatury nasycenia i temperatury przegrzania pary,
- objętości właściwej pary na podstawie temperatury nasycenia i temperatury przegrzania pary,
- zmiany entalpii podczas izoentropowego sprężania na podstawie temperatury przegrzania pary przed sprężaniem i ciśnienia ssania i tłoczenia (lub odpowiedniej temperatury nasycenia), dla czynników roboczych:

R12, R22, R114, R502 i R717.

Tab.10. Dopuszczalny zakres stosowania równań

	Temperatura nasycenia(°C)		Maksymalne przegrzanie pary (K)
	minimalna	maksymalna	
R12	-60	60	60
R22	-60	60	60
R114	-20	100	60
R502	-60	60	60
R717	-60	60	120

<sup>(11)</sup> T - temperatura: 223.15 ≤ T (K) ≤ 373.15

<sup>(12)</sup> T - temperatura: 213.15 ≤ T (K) ≤ 383.15

### Obliczenie ciśnienia i temperatury nasycenia

Można zastosować równanie Antoine'a w postaci:

$$(78) \quad p_{\text{nas}} = \exp\left(\frac{a_1 - a_2}{T_{\text{nas}} + a_3}\right),$$

lub

$$(79) \quad T_{\text{nas}} = \frac{a_2}{\ln(p_{\text{nas}}) - a_1 - a_3},$$

gdzie:

$p_{\text{nas}}$ , Pa,

$T_{\text{nas}}$ , K,

$a_1, a_2, a_3$  - stałe (tab.11).

Tab.11. Stałe równań (78) i (79)

	$a_1$	$a_2$	$a_3$
R11	20.82963	-2033.5646	248.30
R22	21.25384	-2025.4518	248.94
R114	20.76379	-2235.3078	238.18
R502	21.00668	-1924.9516	248.46
R717	22.11874	-2233.8226	244.20

### Obliczenie entalpii cieczy

Entalpia cieczy praktycznie nie zależy od ciśnienia. Dla cieczy w temperaturze  $T^m$  i ciśnieniu  $p^m$  z równania (79) można obliczyć temperaturę  $T_{\text{nas}}$  odpowiadającą założonemu ciśnieniu  $p^m$ .

Dochłodzenie cieczy równe jest wówczas:

$$(80) \quad \Delta T_d = T_{\text{nas}} - T_d.$$

Tab.12. Stałe równania (81)

	$a_4$ (I)	$a_4$ (II)	$a_5$
R12	200000	36006	923.88
R22	200000	44518	1170.36
R114	200000	36145	954.99
R502	200000	41103	1114.60
R717	200000	184311	4751.63

cd	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>
R12	0.83716	5.3772
R22	1.68674	5.2703
R114	1.24882	-0.9871
R502	2.12743	-1.7679
R717	2.04493	-37.875

I - wartości zalecane przez  
International Institute of  
Refrigeration (IIR)  
II - wartości zalecane przez  
American Society of Heating  
Refrigerating and  
Airconditioning Engineers  
(ASHRAE)

Zakładając, że dochłodzenie cieczy nie wpływa na zmianę entalpii oraz że  $\Delta T_d \geq 0$ , do obliczeń można przyjąć:

$$(81) \quad h_d = a_4 + a_5 T_d + a_6 T_d^2 + a_7 T_d^3,$$

gdzie:

$h_d$ , J/kg

$T_d$ , K,

$a_4, a_5, a_6, a_7$  - stałe (tab.12).

**Obliczenie entalpii pary suchej nasyconej:**

$$(82) \quad h_{pom1} = a_8 + a_9 T_{nas} + a_{10} T_{nas}^2 + a_{11} T_{nas}^3$$

$$(83) \quad h'' = h_{pom} + a_{12}$$

gdzie:

$a_8, a_9, a_{10}, a_{11}, a_{12}$  - stałe (tab.13).

Tab.13. Stałe równań (82) i (83)

	a <sub>8</sub>	a <sub>9</sub>	a <sub>10</sub>
R12	187565	428.992	-0.75152
R22	250027	367.265	-1.84133
R114	173522	622.742	0.21971
R502	187890	406.454	-1.59402
R717	1441467	920.154	-10.20556
	a <sub>11</sub> · 10 <sup>-3</sup>	a <sub>12</sub> (IIR)	
R12	-5.6695	163994	
R22	-11.4556	155482	
R114	-5.9329	163856	
R502	-13.6010	158898	
R717	-26.5126	15689	

### Obliczenie entalpii pary przegrzanej

Dla pary o temperaturze  $T$  i ciśnieniu  $p$  można wyznaczyć temperaturę nasylenia  $T$  przy ciśnieniu  $p''$  z równania (79). Przegrzanie pary wynosi wówczas:

$$(84) \quad \Delta T_p = T''' - T_{nas},$$

$$(85) \quad h_{pom2} = h_{pom1} (1 + a_{13} \Delta T_p + a_{14} \Delta T_p + a_{15} \Delta T_p T_{nas} + a_{16} (\Delta T_p)^2 T_{nas} + a_{17} \Delta T_p (T_{nas})^2 + a_{18} (\Delta T_p)^2 (T_{nas})^2),$$

$$(86) \quad h''' = h_{pom2} + a_{12},$$

gdzie:

$a_{13}, a_{14}, a_{15}, a_{16}, a_{17}, a_{18}$  - stałe (tab.14).

Tab.14. Stałe równania (85)

	$a_{13} \cdot 10^{-3}$	$a_{14} \cdot 10^{-7}$	$a_{15} \cdot 10^{-6}$
R12	3.43263	7.27473	7.27759
R22	2.85446	4.0129	13.3612
R114	3.92169	35.0776	-5.29945
R502	3.08815	14.4572	16.5858
R717	1.68973	-3.47675	8.55525
	$a_{16} \cdot 10^{-8}$	$a_{17} \cdot 10^{-8}$	$a_{18} \cdot 10^{-10}$
R12	-6.63650	6.95693	-4.17264
R22	-8.11617	14.1194	-9.53194
R114	-2.40700	5.79432	-2.32032
R502	-12.5256	20.5676	-15.5967
R717	-3.04755	9.79201	-3.62549

Obliczenie objętości właściwej pary suchej nasyconej:

$$(87) \quad v'' = \exp\left(a_{19} + \frac{a_{20}}{T_{nas}}\right) (a_{21} + a_{22} T_{nas} + a_{23} T_{nas}^2 + a_{24} T_{nas}^3),$$

gdzie:

$v''$ ,  $m^3/kg$ ,

$a_{19}, a_{20}, a_{21}, a_{22}, a_{23}, a_{24}$  - stałe (tab.15).

Tab.15. Stałe równania (87)

	$a_{19}$	$a_{20}$	$a_{21}$
R12	-11.58643	2372.495	1.00755
R22	-11.82344	2390.321	1.01859
R114	-12.05430	2769.710	0.99304

cd	a <sub>19</sub>	a <sub>20</sub>	a <sub>21</sub>
R502	-12.03131	2327.862	1.03208
R717	-11.09867	2691.680	0.99675
	a <sub>22</sub> ·10 <sup>-4</sup>	a <sub>23</sub> ·10 <sup>-6</sup>	a <sub>24</sub> ·10 <sup>-7</sup>
R12	4.94025	-6.04777	-2.29472
R22	5.09433	-14.8464	-2.49547
R114	2.22323	13.4631	-1.88579
R502	5.57865	-25.5008	-2.86511
R717	4.02288	2.64170	-1.75152

Obliczenie objętości właściwej pary przegrzanej:

$$(88) \quad v''' = v'' \left( 1 + a_{25} \Delta T_p + a_{26} (\Delta T_p)^2 + a_{27} \Delta T_p T_{nas} + a_{28} (\Delta T_p)^2 T_{nas} + a_{29} \Delta T_p (T_{nas})^2 + a_{30} (\Delta T_p)^2 (T_{nas})^2 \right),$$

gdzie:

a<sub>25</sub>, a<sub>26</sub>, a<sub>27</sub>, a<sub>28</sub>, a<sub>29</sub>, a<sub>30</sub> - stałe (tab.16).

Tab.16. Stałe równania (88)

	a <sub>25</sub> ·10 <sup>-3</sup>	a <sub>26</sub> ·10 <sup>-6</sup>	a <sub>27</sub> ·10 <sup>-5</sup>
R12	4.99659	-5.11093	2.04917
R22	5.23275	-5.59394	3.45555
R114	4.02294	-0.73783	-0.81366
R502	5.56373	-6.39208	5.51452
R717	4.77321	-3.11142	1.58632
	a <sub>28</sub> ·10 <sup>-7</sup>	a <sub>29</sub> ·10 <sup>-7</sup>	a <sub>30</sub> ·10 <sup>-9</sup>
R12	-1.51970	3.64536	-1.67593
R22	-2.31649	5.80303	-3.20189
R114	0.15406	3.70281	-1.72164
R502	-3.69505	9.29879	-6.02967
R717	-0.91676	2.97255	-0.86668

Obliczenie zmiany entalpii w procesie izoentropowego sprężania pary bez przegrzania w króćcu ssawnym.

W celu wyznaczenia poszukiwanej wielkości posłużono się równaniem wyprowadzonym dla gazu doskonałego, przy czym wprowadzono empiryczny współczynnik korygujący:

$$(89) \quad \Delta h = \frac{\kappa}{\kappa - 1} p_1 v_1 \left( \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} - 1 \right),$$



gdzie:

$p_1$  - ciśnienie w króćcu ssawnym sprężarki, Pa,

$p_2$  - ciśnienie w króćcu tłocznym sprężarki, Pa,

$\kappa$  - średnia wartość wykładnika adiabaty w rozpatrywanym zakresie temperatury.

Przyrost temperatury podczas sprężania:

$$(90) \quad \Delta T_s = T_{nas, 2} - T_{nas, 1}$$

Współczynnik empiryczny:

$$(91) \quad \kappa_{pom} = a_{31} + a_{32} \Delta T_{nas, 1} + a_{33} (\Delta T_{nas, 1})^2 + a_{35} \Delta T_{nas, 1} \Delta T_s + \\ + a_{35} (T_{nas, 1})^2 \Delta T_s + a_{36} T_{nas, 1} (\Delta T_{nas})^2 + \\ + a_{37} (T_{nas, 1})^2 \Delta T_s + a_{38} \Delta T_s,$$

$$(92) \quad \kappa = \kappa_{pom},$$

gdzie:

$a_{31}, a_{32}, a_{33}, a_{34}, a_{35}, a_{36}, a_{37}, a_{38}$  - stałe (tab.17).

Dla R114 ze względu na kształt krzywych granicznych sprężanie musi zachodzić po wstępnym przegrzaniu w obszarze pary przegrzanej.

Tab.17. Stałe równania (91)

	$a_{31}$	$a_{32} \cdot 10^{-3}$	$a_{33} \cdot 10^{-6}$	$a_{34} \cdot 10^{-6}$
R12	1.086089	-1.81486	-14.8704	2.20685
R22	1.137423	-1.50914	-5.59643	-8.74677
R114	1.051539	-1.39414	-4.57831	21.0115
R502	1.050613	-2.42242	-120.401	-2.80193
R717	1.325798	0.24520	3.10683	-11.3335
	$a_{35} \cdot 10^{-7}$	$a_{36} \cdot 10^{-8}$	$a_{37} \cdot 10^{-9}$	$a_{38} \cdot 10^{-4}$
R12	1.97069	-7.86500	-1.96889	-5.62656
R22	-1.49547	5.97029	1.41458	-4.52580
R114	0.17306	-25.6651	-2.83947	-2.94040
R502	0.05957	-2.95399	-0.13106	-6.69841
R717	-1.42736	6.35817	0.95979	-3.82295

Zakres zastosowania:

- temperatura nasycenia odpowiadająca ciśnieniu po stronie ssawnej:

$$t_{nas} = -60 \div +30 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (R12, R22, R502, R717)}$$

$$t_{nas} = -20 \div +70 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (R114)}$$

- zmiana temperatury nasycenia przed i po sprężaniu, odpowiadająca zmianie ciśnienia:

$$\Delta t_{spr} = +10 \div +80 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### Obliczenie zmiany entalpii w procesie izoentropowego sprężania pary z przegrzaniem w króćcu ssawnym

Przegrzanie pary w króćcu ssawnym:

$$(93) \quad \Delta T_{ss} = T_s - T_{nas, 1}$$

Współczynnik empiryczny:

- dla R12, R22, R502, R717:

$$(94) \quad \kappa = \kappa_{pom} \left[ 1 + a_{39} \Delta T_{ss} + a_{40} (\Delta T_{ss})^2 + a_{41} \Delta T_{ss} T_{nas, 1} + a_{42} (\Delta T_{ss})^2 T_{nas, 1} \right],$$

- dla R114:

$$(95) \quad \kappa = \kappa_{pom} \left[ 1 + a_{39} (\Delta T_{ss} - 30) + a_{40} (\Delta T_{ss} - 30)^2 + a_{41} (\Delta T_{ss} - 30) T_{nas, 1} + a_{42} (\Delta T_{ss} - 30)^2 T_{nas, 1} \right],$$

gdzie:

$a_{39}, a_{40}, a_{41}, a_{42}$  - stałe (tab.18).

W tym przypadku w celu obliczenia objętości właściwej pary (równanie 88) należy użyć równania (95). Dodatkowo dla R114 należy sprawdzić czy sprężanie zachodzi w obszarze pary przegrzanej, np. warunek:

$$(96) \quad h_{nas, 1} \geq h_1 + \Delta h$$

Tab.18. Stałe równań (94) i (95)

	$a_{39} \cdot 10^{-3}$	$a_{40} \cdot 10^{-6}$	$a_{41} \cdot 10^{-5}$	$a_{42} \cdot 10^{-7}$
R12	7.29893	-8.58521	1.89573	-1.77018
R22	3.68417	-6.26076	1.45839	-1.65730
R114	1.32329	5.53163	1.28656	-1.51783
R502	13.4094	-14.7519	3.11613	-3.08970
R717	-3.80431	0.31883	-0.41557	0.33181

Zakres zastosowania:

- temperatura nasycenia odpowiadająca ciśnieniu po stronie ssawnej:

$$t_{nas} = -60 \div +30 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (R12, R22, R502, R717)}$$

$$t_{nas} = -20 \div +70 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (R114)}$$

- zmiana temperatury nasycenia przed i po sprężaniu, odpowiadająca zmianie ciśnienia:

$$\Delta t_{spr} = +10 \div +80 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- przegrzanie pary:

$$\Delta t_{przeg} = +0 \div +30 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (R12, R22, R502, R717)}$$

$$\Delta t_{przeg} = +20 \div +50 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (R114)}$$

Błąd standardowy przedstawionej metody według autora wynosi  $\pm 0.25\%$ . Największym błędem obarczone są wyniki obliczeń wykonywanych na krańcach dopuszczalnego obszaru, na przykład

dla R12 jeśli  $t_{nas}$ , 1 zawiera się w przedziale od -40 do 20 °C, zaś  $\Delta t_{spr}$  od 10 do 60 °C, oraz  $\Delta t_{przeg}$  jest mniejsze od 20 °C, wówczas największy błąd wynosi 0.30%.

## 5. Podsumowanie

W pracy zawarto przegląd równań najczęściej stosowanych przy modelowaniu właściwości czynników roboczych.

Przedstawione w poprzednich rozdziałach zależności wykorzystano przy formułowaniu programu obliczeniowego, którego zadaniem jest modelowanie systemów grzewczych z pompami ciepła.

## Bibliografia

- [1] Anderko A.: Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, 61 (1990) 145-225,
- [2] Asselineau, L., Bogdanic, G., Vidal, J.: Calculation of thermodynamic properties and vapour liquid equilibria of refrigerants, *Chemical Engineering Sciences* 33 (1978), p.1269-1276,
- [3] Alefeld, G.: Efficiency of compressor heat pumps and refrigerators derived from the second law of thermodynamics, *International Journal of Refrigeration*, vol.10 (1987) No.6,
- [4] Badr, O., O'Callaghan P.W., Probert, S.D.: Thermodynamic and thermophysical properties of organic working fluids for Rankine-cycle engines, *Applied Energy* 19 (1985), No.1,
- [5] Badylkes, I.S.: Czynniki i procesy ziebnicze, WNT, Warszawa 1966,
- [6] Baehr, H.D.: Nutzungsgrenzen der Energie, *HLH* 32 (1981) Nr 8,
- [7] Baustian, J.J., Pate, M.B., Bergles, A.E.: Properties of oil-refrigerant liquid mixtures with applications to oil concentration measurement: part 1 - thermophysical and transport properties, *ASHRAE TRANSACTIONS* vol.92 (1986), Part 1A,
- [8] Barrow, G.M.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1978,
- [9] Berntsson, T.: The CFC-seminar in Rome 30-31 May 1988, Swedish Council for Building Research, Stockholm 1989, D11: 1989,
- [10] Bougard, J.: Propriétés et utilisation des mélanges réfrigérants, *International Journal of Refrigeration*, vol.4 (1981) No.2,
- [11] Camporese, R., Bigolaro, G., Rebellato, L.: Calculation of thermodynamic properties of refrigerants by the Redlich-Kwong-Soave equation of state, *International Journal of Refrigeration*, vol.8 (1985) No.3,
- [12] Camporese, R., Bigolaro, G., Rebellato, L.: Interaction parameter,  $k_{12}$ , for non-azeotropic refrigerant mixtures, *International Journal of Refrigeration*, vol.8 (1985) No.5,
- [13] Carrington, C.G., Knopp, T.C.: Limiting performance of vapour compression heat pumps for heating fluids, *Energy Research*, vol.7 (1983),
- [14] Chan, C.Y., Haselden, G.G.: Computer-based refrigerant thermodynamic properties. Part 1: Basic equations, *International Journal of Refrigeration* vol.4 (1981) No.2,
- [15] Chan, C.Y., Haselden, G.G.: Computer-based refrigerant thermodynamic properties. Part 2: Program listings, *International Journal of Refrigeration* vol.4 (1981) No.2,
- [16] Chan, C.Y., Haselden, G.G.: Computer-based refrigerant thermodynamic properties. Part 3: Use of the program in the computation of standard refrigeration cycles, *International Journal of Refrigeration* vol.4 (1981) No.3,

- [17] Chi, J., Didion, D.: A simulation model of the transient performance of heat pump, *International Journal of Refrigeration*, vol.5 (1982) No.3,
- [18] Cleland, A.C.: Computer subroutines for rapid evaluation of refrigerant thermodynamic properties, *International Journal of Refrigeration* vol.9 (1986) No.6,
- [19] Connon, H.A., Drew, D.W.: Estimation and application of thermodynamic properties for non-azeotropic refrigerant mixture, *International Journal of Refrigeration*, vol.6 (1983) No.4,
- [20] Cube, H.L., Steimle, F.: *Wärmepumpen. Grundlagen und Praxis*, VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf 1978,
- [21] Downing, R.: Refrigerant equations, *ASHRAE TRANSACTIONS* vol.80 (1974), Part 2,
- [22] Downing, R.: Development of chlorofluorocarbon refrigerants, *ASHRAE TRANSACTIONS* vol.90 (1984), Part 2B,
- [23] Döring, R.: Kaltron<sup>®</sup> 11, *Thermodynamische Eigenschaften*, KALI-CHEMIE, Hannover 1978,
- [24] Döring, R.: Kaltron<sup>®</sup> 12B1, *Thermodynamische Eigenschaften*, KALI-CHEMIE, Hannover 1976/79,
- [25] Döring, R.: Kaltron<sup>®</sup> 13B1, *Thermodynamische Eigenschaften*, KALI-CHEMIE, Hannover 2/80,
- [26] Döring, R.: Kaltron<sup>®</sup> 22, *Thermodynamische Eigenschaften*, KALI-CHEMIE, Hannover 10/79,
- [27] Döring, R.: Kaltron<sup>®</sup> 113, *Thermodynamische Eigenschaften*, KALI-CHEMIE, Hannover 1978,
- [28] Döring, R., Buchwald, H.: Kaltron<sup>®</sup> 114 (Band I), *Thermodynamische Eigenschaften*, KALI-CHEMIE, Hannover 9/81,
- [29] Döring, R., Buchwald, H.: Kaltron<sup>®</sup> 114 (Band II), *Thermodynamische Eigenschaften*, KALI-CHEMIE, Hannover 9/81,
- [30] Döring, R.: Kaltron<sup>®</sup> 502, *Thermodynamische Eigenschaften*, KALI-CHEMIE, Hannover 1976/79,
- [31] Durandet, J.: Vapor compression heat pump fluids properties and selection, *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Heat Pump Fundamentals*, Espinho, Spain, 1980,
- [32] Dworak, Z., Petrak, J.: *Własności cieplne czynników chłodniczych*, WNT, Warszawa 1982,
- [33] Ekroth, I.A.: *Termodynamiska egenskaper för köldmedier*, IMVK, KUNGL TEKNISKA HÖGSKOLAN, Stockholm 1979,
- [34] Fuderer, A., Lessenich, W.: *Azeotrope und andere Frigen-Gemische als Kältemittel*, *Kältetechnik* 15 (1963) Heft 8,
- [35] Glova, D.J.: High-temperature solubility of refrigerants in lubricating oil, *ASHRAE TRANSACTIONS* vol.90 (1984), Part 2B,
- [36] Heap, R.D.: *Heat Pumps*, E. & F.N. Spon Ltd, London 1979,
- [37] Heinrich, G., Najork, H., Nestler, W.: *Wärmepumpen für Industrie, Landwirtschaft, Gesellschafts- und Wohnungsbau*, VEB Verlag Technik, Berlin 1987,
- [38] HFC-134a, HCFC-123, *Thermophysical properties of environmentally acceptable fluorocarbons*, Japanese Association of Refrigeration,
- [39] Jungnickel, H., Agsten, R., Kraus, W., E.: *Grundlagen der Kältetechnik*, VEB Verlag Technik Berlin, Berlin 1980,
- [40] Kabelac, S.: A simple set of equations of state for process calculations and its application to R134a and 152a,
- [41] Kartsounes, G.T., Erth, R.A.: Computer calculation of the thermodynamic properties of refrigerants 12, 22 and 502, *ASHRAE TRANSACTIONS* vol.77 (1971), Part 2,

- [42] Kirm, H.: Grundlagen der Wärmepumpentechnik, Wärmepumpen Band 1, Verlag C.F.Müller, Karlsruhe 1983,
- [43] Kondo, H., Watanabe, K., Tanishita, I.: Equations of state for several fluorocarbon refrigerants (first report: saturated and critical property values), Bulletin of the JSME, vol.17, No.108, June, 1984,
- [44] Kondo, H., Watanabe, K., Tanishita, I.: Equations of state for several fluorocarbon refrigerants (second report: formulation of the equations of state) Bulletin of the JSME, vol.17, No.108, June, 1984,
- [45] Martin, J.J.: Correlations and equations use in calculating the thermodynamic properties of freon refrigerants, Thermodynamic and transport properties of gases, liquids and solids, Paper presented at the Symposium on Thermal Properties, ASHRAE, New York 1959,
- [46] McLinden, M.O.: Thermodynamic evaluation of refrigerants in vapour compression cycle using reduced properties, International Journal of Refrigeration, vol.11 (1988) No.3,
- [47] McLinden, M.O., Radermacher, R.: Methods for comparing the performance of pure and mixed refrigerants in the vapour compression cycle, International Journal of Refrigeration, vol.10 (1987) No.6,
- [48] Morrison, G: The importance of including the liquid phase in equations of state for nonazeotropic mixtures, ASHRAE TRANSACTIONS vol.91 (1985), Part 1B,
- [49] Morrison, G, McLinden, M.O.: Application of the Carnahan-Starling DeSantis equation of state to mixtures of refrigerants, Paper presented at the ASME Winter Annual Meeting, Anaheim, California - 7 + 12 December 1986,
- [50] Ochęduszek, St.: Termodynamika stosowana, WNT, Warszawa 1970,
- [51] Ogbeide, S.E., El-Mieniawy, S.A.K., Devotta, S., Watson, F. A., Holland, F., A.,: An experimental evaluation of R11 as a heat pump working fluid in comparison with some other working fluids, Energy Research, vol.7, (1983),
- [52] Perez-Blanco, H.: Absorption heat pump performance for different types of solutions, International Journal of Refrigeration, vol.7 (1984) No.2,
- [53] Pfeiffenberger, U.: Comparison of refrigerants, International Journal of Refrigeration, vol.5 (1982) No.2,
- [54] Plank, R.: Kältemittel, Handbuch der Kältetechnik Band 4, Spriger-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956,
- [55] Qvale, E.B., Soedel, W., Stevenson, M.J., Coates, D.A.: Problem areas in mathematical modeling and simulation of refrigerating compressors, ASHRAE TRANSACTIONS vol.78 (1972), Part 1,
- [56] Reay, D.A., Macmichael, D.B.A.: Heat Pumps Design and Applications, Pergamon Press, Oxford 1977,
- [57] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K.: The properties of gases and liquids, McGraw-Hill, New York 1977,
- [58] Rubik, M.: Chłodnictwo, PWN, Warszawa 1985,
- [59] Schnotale, J.: Model matematyczny węzownicowego parowacza mieszaniny zeotropowej freonów w pompie ciepła, Praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 1986,
- [60] Schofield, A.A.: Computer calculation of the theoretical performance properties of fluorocarbon refrigerants, ASHRAE TRANSACTIONS vol.76 (1970), Part 1,
- [61] Soave, G.: Equilibrium constants from modified Redlich-Kwong equation of state, Chemical Engineering Science, 1972, vol.27,
- [62] Sobczyk, L., Kiszka, A.: Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1977,

- [63] Soumerai, H.: Predicting heat pump performance by thermodynamic generalizations of fluid flow and heat transfer data, International Journal of Refrigeration vol.9 (1986) No.2,
- [64] Staniszewski, B.: Termodynamika, PWN, Warszawa 1978,
- [65] Swers, R., Patel, Y.P., Stewart, R.B.: Thermodynamic analysis of compression refrigeration systems, ASHRAE TRANSACTIONS vol.78 (1972), Part 1,
- [66] Szarawara, J.: Termodynamika techniczna, WNT, Warszawa 1985,
- [67] Tan, L.C., Yin, J.M.: The exergy-enthalpy diagram and table of R22 and their application, ASHRAE TRANSACTIONS vol.92 (1986), Part 1A,
- [68] Thermophysical properties of refrigerants, ASHRAE, New York 1976,
- [69] Thermodynamic equations of FORANE<sup>®</sup>, Centre d'Application de Levallois,
- [70] Thermodynamic properties of Freon<sup>®</sup> 11 refrigerant, Du Pont, Bulletin T-11,
- [71] Thermodynamic properties of Freon<sup>®</sup> 12 refrigerant, Du Pont, Bulletin T- 12-SI,
- [72] Thermodynamic properties of Freon<sup>®</sup> 13B1 refrigerant, Du Pont, Bulletin T- 12B1,
- [73] Thermodynamic properties of Freon<sup>®</sup> 22 refrigerant, Du Pont, Bulletin T- 22-SI,
- [74] Thermodynamic properties of Freon<sup>®</sup> 113 refrigerant, Du Pont, Bulletin T- 113-SI,
- [75] Thermodynamic properties of Freon<sup>®</sup> 500 refrigerant, Du Pont, Bulletin T- 500-SI,
- [76] Thermodynamic properties of Freon<sup>®</sup> 502 refrigerant, Du Pont, Bulletin T- 502-SI,

## I. Załącznik

### A. Wykaz ważniejszych oznaczeń

$A(p, v, T)$	- punkt o zadanych parametrach stanu, dla którego wyznaczane są parametry termodynamiczne
$A_0(p_0, v_0, T_0)$	- punkt dla którego przyjęto wartości funkcji stanu,
$c$	- ciepło właściwe, $\text{kJ}/(\text{kg K})$ ,
$e$	- energia właściwa, $\text{kJ}/(\text{kg K})$ ,
$h$	- entalpia właściwa, $\text{kJ}/\text{kg}$ ,
$\kappa$	- średnia wartość wykładnika adiabaty,
$p$	- ciśnienie, $\text{kPa}$ ,
$R$	- względna stała gazowa, $\text{kJ}/(\text{kg K})$
$r$	- właściwe ciepło parowania, $\text{kJ}/\text{kg}$
$s$	- entropia właściwa, $\text{kJ}/(\text{kg K})$
$T$	- temperatura, $\text{K}$
$t$	- temperatura, $^{\circ}\text{C}$
$v$	- objętość właściwa, $\text{m}^3/\text{kg}$
$W_a$	- stała van der Waalsa:

$$W_a = \frac{R \cdot T_k}{P_k \cdot v_k}$$

#### Indeksy dolne:

$d$	- stan przeschłodzony,
$k$	- stan krytyczny,
$nas$	- stan nasycenia,
$p$	- stałe ciśnienie,
	- stan pary przegrzanej
$pom$	- wielkości pomocnicze
$r$	- parametry zredukowane,
$s$	- sprężanie,
$ss$	- króciec ssawny sprężarki
$T$	- stała temperatura,
$v$	- stała objętość,

#### Indeksy górne:

'	- określa obszar cieczy wrzącej (lewa krzywa graniczna),
"	- określa obszar pary suchej nasyconej (prawa krzywa graniczna),
'''	- określa obszar pary przegrzanej,

B. Zestawienie wyrażń  
Równania stanu gazu

Równanie Martina - Hou
$p = \frac{RT}{v - b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + D_i \exp(-kT)}{(v - b)^i} + \frac{A_6 + B_6 T + D_6 \exp(-kT)}{e^{av}(1 + c' e^{av})}$
<p>R - indywidualna stała gazowa, J/(kg K),  <math>A_i, B_i, D_i, (i=2÷6), a, b, c', k</math> - stałe równania  <math>v, m^3/kg</math></p>

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \sum_{i=2}^5 -i \frac{A_i + B_i T + D_i \exp(-kT)}{(v - b)^i} +$$

$$- a \frac{(A_6 + B_6 T + D_6 \exp(-kT))(1 + 2 c' \exp(av))}{\exp(av) \left( (1 + c' e^{av})^2 \right)}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{(v - b)} + \sum_{i=2}^5 \frac{B_i - D_i k \exp(-kT)}{(v - b)^i} +$$

$$+ \frac{B_6 - D_6 k \exp(-kT)}{\exp(av)(1 + c' \exp(av))}$$

$$\int_{A_0}^A \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v d v = R \ln(v b) - \left[ \sum_{i=2}^5 \frac{B_i - D_i k \exp(-kT)}{(i - 1)(v - b)^{i-1}} + \right.$$

$$\left. + \frac{B_6 - D_6 k \exp(-kT)}{a} (c' \ln(c' + \exp(-a v)) - \exp(-a v)) \right] + \text{const}$$

$$T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v d v = -T \left\{ \sum_{i=2}^5 \frac{D_i k^2 \exp(-kT)}{(i - 1)(v - b)^{i-1}} + \right.$$

$$\left. + \frac{D_6 k^2 \exp(-kT)}{a} \left[ \frac{1}{\exp(av)} - c' \ln \left( 1 + \frac{1}{c' \exp(av)} \right) \right] \right\} + \text{const}$$



$$\int_{A_0}^A \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv = - \left\{ \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + D_i (1 + k T) \exp(-kT)}{(i-1)(v-b)^{i-1}} + \right. \\ \left. + \frac{A_6 + D_6 (1 + k T) \exp(-kT)}{a} (c' \ln(c' + \exp(-a v)) - \exp(-a v)) \right\} + \text{const}$$

$$h = \int_{T_0}^T \left[ c_v^0 + T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv \right] dT + \int_{v_0}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dv + p v - p_0 v_0 + h_0$$

$$h = \int_{T_0}^T c_v^0 dT + p v + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + D_i (1 + k T) \exp(-kT)}{(i-1)(v-b)^{i-1}} + \\ + \frac{A_6 + D_6 (1 + k T) \exp(-kT)}{a} (c' \ln(c' + \exp(-a v)) - \exp(-a v))$$

$$s = \int_{T_0}^T \left[ \frac{c_v^0}{T} + \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv \right] dT + \int_{v_0}^v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + s_0$$

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_v^0}{T} dT + R \ln(v-b) - \sum_{i=2}^5 \frac{B_i - D_i k \exp(-kT)}{(i-1)(v-b)^{i-1}} + \\ - \frac{B_6 - D_6 k \exp(-kT)}{a} (c' \ln(c' + \exp(-a v)) - \exp(-a v))$$

uogólnione B - W - R - uogólnione równanie Benedicta - Webba - Rubina
$p_r = Wa T_r \rho_r + \left( A_1 + A_2 T_r + \frac{A_3}{T_r^2} + \frac{A_4}{T_r^4} \right) \rho_r^2 +$ $+ \left( A_5 + A_6 T_r + \frac{A_7}{T_r^2} \right) \rho_r^3 +$ $+ \left( \frac{A_8}{T_r^2} + \frac{A_9}{T_r^4} \right) \rho_r^3 (1 + k \rho_r^2) \exp(-k \rho_r^2) +$ $+ A_{10} \rho_r^6$
<p>Wa - stała van der Waalsa,  <math>A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, A_7, A_8, A_9, A_{10}, k</math> - stałe równania,  <math>p_r, T_r, \rho_r</math> - parametry zredukowane:  <math>T_r = T / T_k,</math>  <math>v_r = v / v_k,</math>  <math>\rho_r = \rho / \rho_k,</math></p>

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \frac{p_k}{v_k} \rho_r \left\{ Wa T_r \rho_r + 2 \left( A_1 + A_2 T_r + \frac{A_3}{T_r^2} + \frac{A_4}{T_r^4} \right) \rho_r^2 + \right.$$

$$+ 3 \left( A_5 + A_6 T_r + \frac{A_7}{T_r^2} \right) \rho_r^3 +$$

$$+ \left( \frac{A_8}{T_r^2} + \frac{A_9}{T_r^4} \right) \exp(-k \rho_r^2) \rho_r^3 (3 + 3 k \rho_r^2 - 2 k^2 \rho_r^4) +$$

$$\left. + 6 A_{10} \rho_r^6 \right\}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{p_k}{v_k} \left\{ Wa \rho_r + \left( A_2 T_r - 2 \frac{A_3}{T_r^3} - 4 \frac{A_4}{T_r^5} \right) \rho_r^2 + \right.$$

$$+ \left( A_6 - \frac{A_7}{T_r^3} \right) \rho_r^3 +$$

$$\left. - \left( 2 \frac{A_8}{T_r^3} + 4 \frac{A_9}{T_r^5} \right) \exp(-k \rho_r^2) \rho_r^3 (1 + k \rho_r^2) \right\}$$

$$\int_{A_0}^A \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v d v = - \frac{P_k}{\rho_k T_k} \left\{ W a \ln(\rho_r) + \left( A_2 - 2 \frac{A_3}{T_r^3} - 4 \frac{A_4}{T_r^5} \right) \rho_r + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( A_6 - \frac{A_7}{T} \right) \rho_r^2 + \right. \\ \left. - 2 \left( \frac{A_8}{T_r^3} - 2 \frac{A_9}{T_r^5} \right) \frac{1}{k} \left[ 1 - \left( 1 + k \frac{\rho_r^2}{2} \right) \exp(-k \rho_r^2) \right] \right\} + \text{const}$$

$$T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v d v = - \frac{R}{W a T_r^2} \left\{ \left( 6 A_3 + 20 \frac{A_4}{T_r^2} \right) \rho_r + \right. \\ \left. + 3 A_7 \rho_r^2 + \right. \\ \left. + \left( 6 A_8 + 20 \frac{A_9}{T_r^2} \right) \frac{1}{k} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{k \rho_r^2}{2} \right) \exp(-k \rho_r^2) \right] \right\}$$

$$h = \int_{T_0}^T c_v^0 d T + \frac{R T_k}{W a} \left\{ \frac{p_r}{\rho_r} \left( A_1 + 3 \frac{A_3}{T_r^2} + 5 \frac{A_4}{T_r^4} \right) \rho_r + \right. \\ \left. + \left( A_5 + 3 \frac{A_7}{T_r^2} \right) \frac{\rho_r^2}{2} \right. \\ \left. + \left( 3 \frac{A_8}{T_r^2} + 5 \frac{A_9}{T_r^4} \right) \frac{1}{k} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{k \rho_r^2}{2} \right) \exp(-k \rho_r^2) \right] + A_{10} \frac{\rho_r^5}{5} \right\}$$

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_v^0}{T} d T + \frac{R}{W a} \left\{ - W a \ln(\rho_r) - \left( A_2 - 2 \frac{A_3}{T_r^3} - 4 \frac{A_4}{T_r^5} \right) \rho_r + \right. \\ \left. - \left( A_6 - 2 \frac{A_7}{T_r^3} \right) \frac{\rho_r^2}{2} + \right. \\ \left. + \left( 2 \frac{A_8}{T_r^3} + 4 \frac{A_9}{T_r^5} \right) \frac{1}{k} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{k \rho_r^2}{2} \right) \exp(-k \rho_r^2) \right] \right\}$$

## Równanie Rombusha

$$p = p_k (1 + f_1 + f_2 + f_3),$$

$$f_1 = -1(1-\rho_r)^5 \left[ 1 + A_0 \rho_r + \frac{A_1 (A_2 - \rho_r) \rho_r^2}{1 + 4(1 - \rho_r)^2} \right],$$

$$f_2 = (T_r - 1) \sum_{i=1}^6 B_i \rho_r^i,$$

$$f_3 = \frac{(T_r - 1)^2}{T_r} \sum_{i=2}^4 C_i \rho_r^i,$$

$A_i, B_i, C_i$  - stałe równania,  
 $p, 10^5 \text{ Pa}$  - ciśnienie

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T =$$

$$- \frac{p_k}{v_k} \left\{ - (1 - \rho_r)^5 \left( A_0 \rho_r^2 - A_1 \frac{4 \rho^3 - 16 \rho_r^2 + 15 \rho_r + 8 A_2 \rho_r - 10 A_2}{(1 + 4(1 - \rho_r)^2)^2} \rho_r^3 \right) + \right.$$

$$+ (1 - \rho_r)^4 \rho_r^2 \left( 1 + A_0 \rho_r + \frac{A_1 (A_2 - \rho_r) \rho_r^2}{(1 + 4(1 - \rho_r)^2)^2} \right) +$$

$$\left. + (T_r - 1) \left( \sum_{i=1}^6 i B_i \rho_r^{i+1} + \frac{(T_r - 1)^2}{T_r} \sum_{i=2}^4 i C_i \rho_r^{i+1} \right) \right\}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{p_k}{T_k} \left( \sum_{i=1}^6 B_i \rho_r^i + \frac{T_r^2 - 1}{T_r^2} \sum_{i=2}^4 C_i \rho_r^i \right)$$

$$T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v d v = - 2 \frac{R}{W a} \frac{1}{T_r^2} \sum_{i=2}^4 C_i \frac{\rho_r^{i-1}}{i-1}$$

$$\begin{aligned}
 h = & \int_{T_0}^T c_v^0 dT + \frac{R T_k}{W a} \left\{ \frac{p_r}{\rho_r} (s - A_0) \sum_{i=1}^5 \frac{(1 - \rho_r)^i}{i} - \left[ 1 - (1 - \rho_r)^5 \right] \frac{1 - \rho_r}{\rho_r} + \right. \\
 & + \frac{A_1 (A_2 - 1)}{16} \left[ (1 - \rho_r)^4 - \frac{(1 - \rho_r)^2}{2} + \frac{1}{8} \ln(1 + 4(1 - \rho_r)^2) \right] + \\
 & + \frac{A_1}{4} \left[ \frac{(1 - \rho_r)^5}{5} - \frac{(1 - \rho_r)^3}{12} + \frac{1 - \rho_r}{16} - \frac{1}{32} \arctan(2(1 - \rho_r)) \right] + \\
 & \left. - (A_0 + B_1 - s) \ln(\rho_r) - \sum_{i=2}^6 B_i \frac{\rho_r^{i-1}}{i-1} - 2 \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \sum_{i=2}^4 C_i \frac{\rho_r^{i-1}}{i-1} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 s = & \int_{T_0}^T \frac{c_v^0}{T} dT + \frac{R}{W a} \left\{ -B_1 \ln(\rho_r) + \right. \\
 & \left. - \sum_{i=2}^6 B_i \frac{\rho_r^{i-1}}{i-1} - \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \sum_{i=2}^4 C_i \frac{\rho_r^{i-1}}{i-1} \right\}
 \end{aligned}$$

Równania określające ciepło właściwe gazu doskonałego

$$c_v^0 = \sum_{i=1}^{10} c_i T^{i-5}, \text{ kJ}/(\text{kg K})$$

$c_i$  - stałe równania

$$T \int c_v^0 dT = \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq 4}}^{10} c_i \frac{T^{i-4}}{i-4} + c_4 \ln(T) + \text{const}$$

$$T \int_{A_0}^A \frac{c_v^0}{T} dT = \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq 5}}^{10} c_i \frac{T^{i-5}}{i-5} + c_5 \ln(T) + \text{const}$$

Równania określające ciśnienie nasycenia odpowiadające danej temperaturze

$$\ln(p) = \frac{a_1}{T} + a_2 + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 T^3 + a_6 T^6 + a_{13} T^7 +$$

$$+ (a_7 + a_{14} T) \ln(T) + \left( \frac{a_8}{T} + a_9 \right) \ln(a_{10} - T)$$

$a_i, i=1,2,3...14$  - stałe,  
 $p, 10^5 \text{ Pa}$ ,  
 $T, \text{ K}$ .

$$\frac{dp}{dT} = p \left\{ -\frac{a_1}{T^2} + a_3 + 2 a_4 T + 3 a_5 T^2 + 6 a_6 T^5 + \right.$$

$$+ 7 a_{13} T^6 + \frac{a_7}{T} + a_{14} + a_{14} \ln(T)$$

$$\left. - \frac{a_8}{T^2} \ln(a_{10} - T) - \left( \frac{a_8}{T(a_{10} - T)} + \frac{a_9}{a_{10} - T} \right) \right\}$$

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = \frac{dp}{dT} \left\{ -\frac{a_1}{T^2} + a_3 + 2 a_4 T + 3 a_5 T^2 + 6 a_6 T^5 + \right.$$

$$+ 7 a_{13} T^6 + \frac{a_7}{T} + a_{14} + a_{14} \ln(T) +$$

$$\left. - \frac{a_8}{T^2} \ln(a_{10} - T) - \left( \frac{a_8}{T(a_{10} - T)} + \frac{a_9}{a_{10} - T} \right) \right\} +$$

$$+ p \left\{ 2 \frac{a_1}{T^3} + 2 a_4 + 6 a_5 T + 30 a_6 T^4 + \right.$$

$$+ 42 a_{13} T^5 - \frac{a_7}{T^2} + \frac{a_{14}}{T} +$$

$$+ \frac{2 a_8}{T^3} \ln(a_{10} - T) \frac{a_8}{T^2 (a_{10} - T)} +$$

$$\left. - \left( \frac{-a_8 ((a_{10} - T) - T)}{T^2 (a_{10} - T)^2} + \frac{a_9}{(a_{10} - T)^2} \right) \right\}$$

Równania określające objętość właściwą cieczy wrzącej

$$\rho' = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i (1 - T_r)^{i/3} + b_6 (1 - T_r)^{1/2} + b_5 (1 - T_r)^2$$

$\rho'$ , kg/m<sup>3</sup>,

$b_i$ ,  $i=0,1...6$  - stałe

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\rho'^2} \left\{ \sum_{i=1}^4 \frac{i}{3 T_r} b_i (1 - T_r)^{i/3} + \frac{2}{T_r} b_5 (1 - T_r) + \frac{1}{2 T_r} b_6 (1 - T_r)^{-1/2} \right\}$$