

**Die Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf nach „The 1968 IFC Formulation“**

U. GRIGULL, J. BACH und M. REIMANN, München

## Die Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf nach „The 1968 IFC Formulation“

U. GRIGULL, J. BACH und M. REIMANN, München

**Zusammenfassung.** Diese Arbeit enthält Druck-Temperatur-Diagramme für 6 spezifische Zustandsgrößen und 16 erste Ableitungen und zusammengesetzte Größen von Wasser und Wasserdampf, die nach einem Gleichungssystem berechnet wurden, das unter dem Namen „The 1968 IFC Formulation for Scientific and General Use“ von der 6. Internationalen Konferenz für die Eigenschaften des Wasserdampfes angenommen wurde. Einige Konsequenzen der thermodynamischen Konsistenz, das Verhalten im kritischen Gebiet und bei sehr kleinen Drücken werden diskutiert. Ferner werden die kinematische Viskosität und die Temperaturleitfähigkeit, sowie eine Beziehung zwischen dynamischer Viskosität und isenthalpem Drosselkoeffizienten angegeben.

**Abstract.** This paper contains pressure-temperature diagrams for 6 properties and 16 first derivatives and combined terms for water and steam. These were calculated from a system of equations accepted by the 6<sup>th</sup> International Conference on the Properties of Steam, and called “The 1968 IFC Formulation For Scientific and General Use”. Some consequences of thermodynamic consistency, and the behaviour in the critical region and at very small pressures are discussed. Further, the kinematic viscosity and the thermal diffusivity and a relation between the dynamic viscosity and the throttling coefficient at constant enthalpy are given.

### Bezeichnungen

(s. auch Tabelle 1)

$k$  Temperaturleitfähigkeit:  $k = \lambda/\rho c_p$   
 $p$  Druck  
 $r$  spezifische Verdampfungsenthalpie:  $r = h'' - h'$   
 $T$  thermodynamische oder Kelvin-Temperatur  
 $t$  Celsius-Temperatur  
 $\eta$  dynamische Viskosität

$\lambda$  Wärmeleitfähigkeit  
 $\nu$  kinematische Viskosität:  $\nu = \eta/\rho$   
 $\rho$  Dichte:  $\rho = 1/v$   
 Indices " und ' Sättigungswerte des Dampfes und der Flüssigkeit  
 $\Delta$  Differenz der Sättigungswerte, z. B.  $\Delta h = h'' - h'$

Die von der 6. Internationalen Konferenz über die Eigenschaften des Wasserdampfes angenommenen Gleichungssysteme [1, 2], Formulationen genannt, geben erstmals die Möglichkeit, die Zustandsgrößen eines Stoffes, nämlich von Wasser und Dampf, im technisch interessierenden Druck- und Temperaturbereich zu berechnen. Beide Formulationen,

„The 1967 IFC Formulation for Industrial Use“ [1] und „The 1968 IFC Formulation for Scientific and General Use“ [2]

ergeben nahezu gleiche Werte für Volumen, Enthalpie und Entropie. Die an zweiter Stelle genannte Formulation [2] ergibt außerdem im ganzen Bereich glatte Werte für die isobare Wärmekapazität als der bisher einzigen Ableitung zwischen den einfachen Zustandsgrößen, für die in größeren Bereichen zuverlässige Meßwerte existieren. Aus diesem Grunde ist diese Formulation [2] besonders geeignet zur Berechnung weiterer abgeleiteter Größen, die bei thermodynamischen oder Wärmeübergangsproblemen eine Rolle spielen.

Tabelle 1. Dargestellte thermodynamische Größen

Nr.	Benennung	Sym-bol	Bemerkungen
1	spezifisches Volumen	$v$	
2	spezifische innere Energie	$u$	
3	spezifische Entropie	$s$	
4	spezifische Enthalpie	$h$	$h = u + pv$
5	spezifische freie Energie	$f$	$f = u - Ts$
6	spezifische freie Enthalpie	$g$	$g = h - Ts$
7	isobare spez. Wärmekapazität	$c_p$	$c_p = (\partial h/\partial T)_p$
8	isochore spez. Wärmekapazität	$c_v$	$c_v = (\partial u/\partial T)_v$
9	isothermer Drosselkoeffizient	$\delta_T$	$\delta_T = (\partial h/\partial p)_T$
10	isenthalper Drosselkoeffizient	$\delta_h$	$\delta_h = (\partial T/\partial p)_h$
11	isotherme Kompressibilität	$\chi_T$	$\chi_T = -(\partial v/\partial p)_T/v$
12	isentrope Kompressibilität	$\chi_s$	$\chi_s = -(\partial v/\partial p)_s/v$
13	isobarer Ausdehnungskoeffizient	$\alpha_p$	$\alpha_p = (\partial v/\partial T)_p/v$
14	isentroper Ausdehnungskoeffizient	$\alpha_s$	$\alpha_s = (\partial v/\partial T)_s/v$
15	isochorer Spannungskoeffizient	$\beta_v$	$\beta_v = (\partial p/\partial T)_v/p$
16	isentroper Spannungskoeffizient	$\beta_s$	$\beta_s = (\partial p/\partial T)_s/p$
17	Binnendruck	$p_i$	$p_i = (\partial u/\partial v)_T$
18	Schallgeschwindigkeit	$a$	$a^2 = -v^2(\partial p/\partial v)_s = v/\chi_s$
19	Isentropenexponent	$\gamma$	$\gamma = -v(\partial p/\partial v)_s/p = a^2/pv$
20	Realfaktor	$z$	$z = pv/RT$
21	Verhältnis der Wärmekapazitäten	$\kappa$	$\kappa = c_p/c_v = \chi_T/\chi_s$
22	Differenz der Wärmekapazitäten	$c_p - c_v$	$c_p - c_v = vT p^2 \beta_s^2 \chi_T$

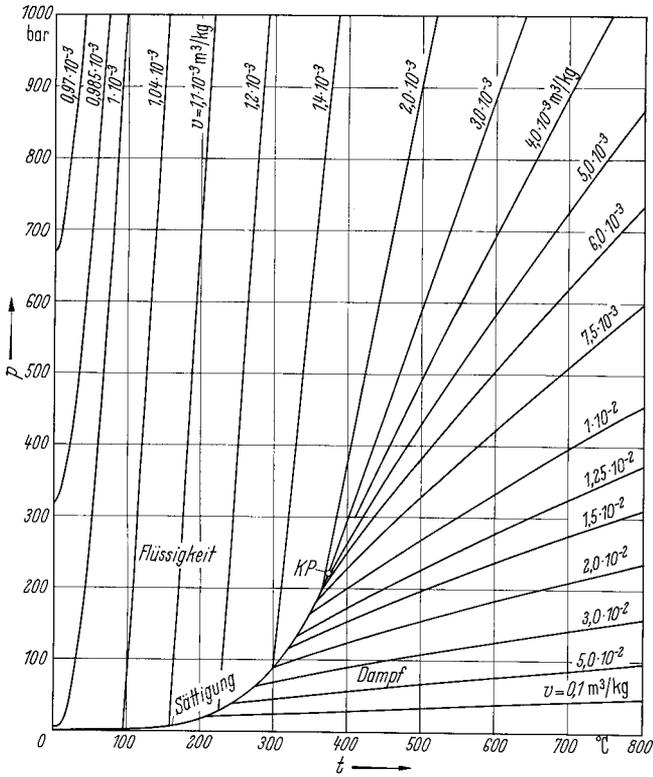


Bild 1. Spezifisches Volumen  $v$ .

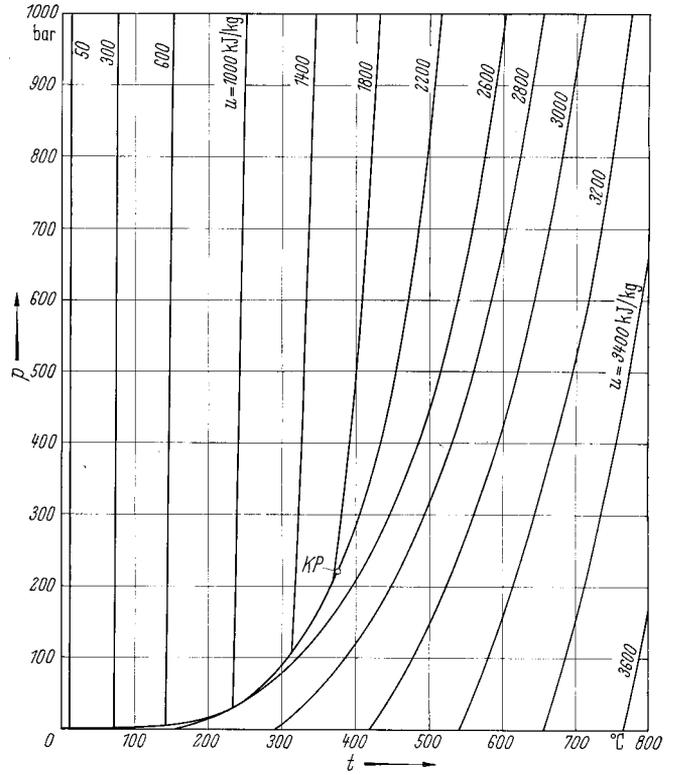


Bild 2. Spezifische innere Energie  $u$ .

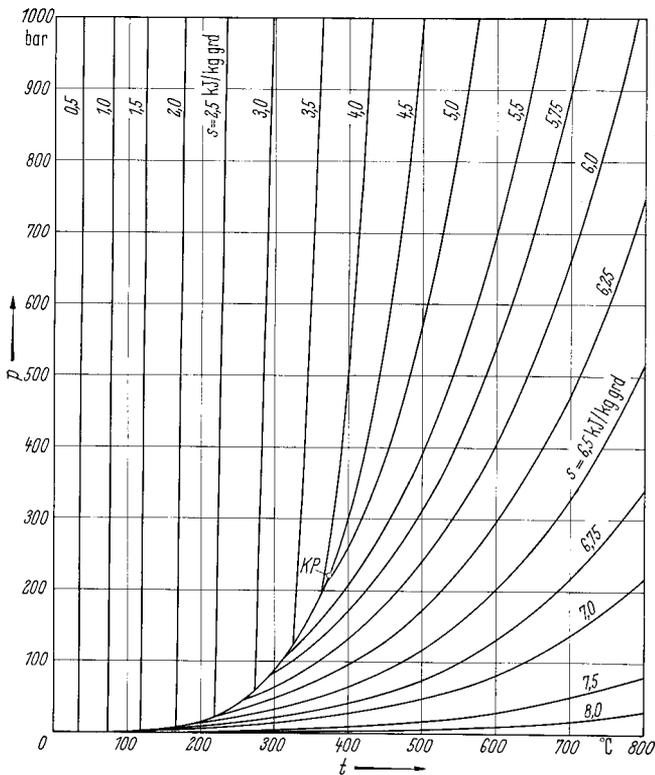


Bild 3. Spezifische Entropie  $s$ .

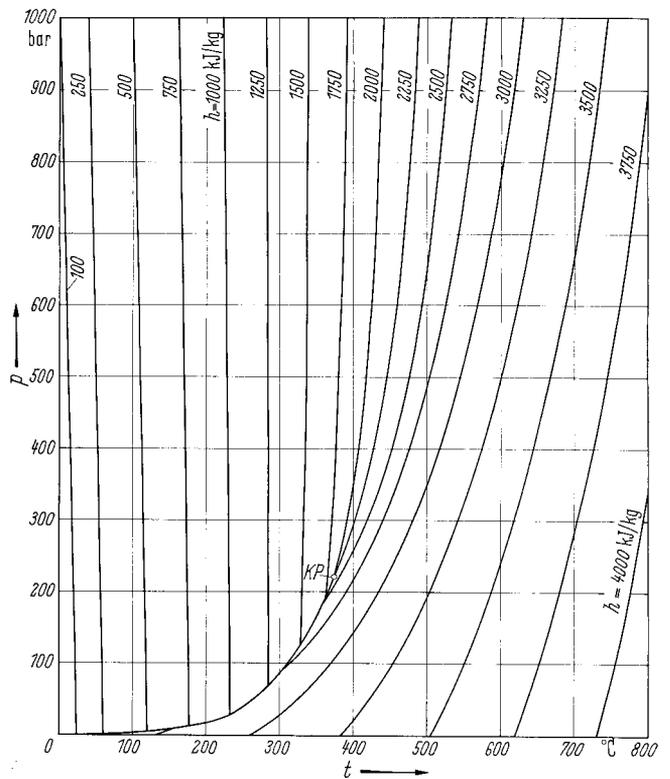


Bild 4. Spezifische Enthalpie  $h = u + p \cdot v$ .

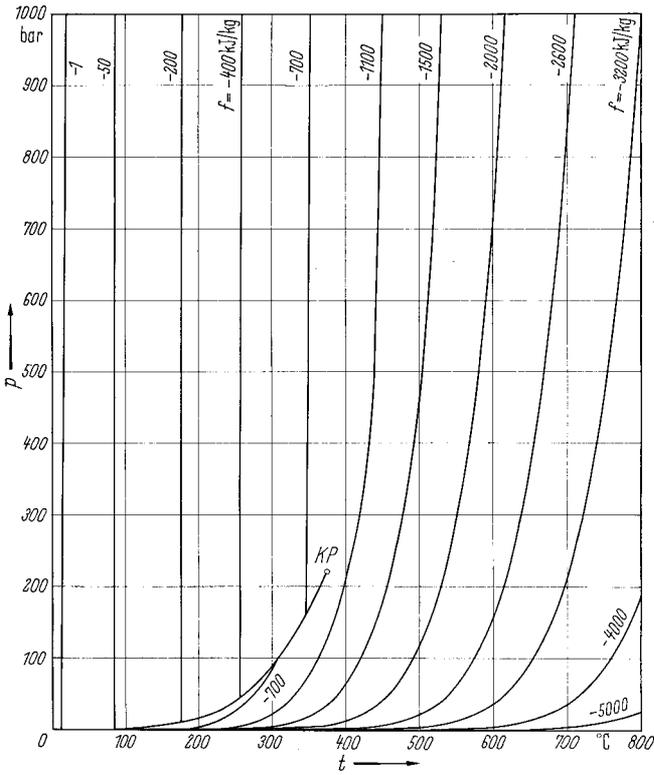


Bild 5. Spezifische freie Energie  $f = u - Ts$ .

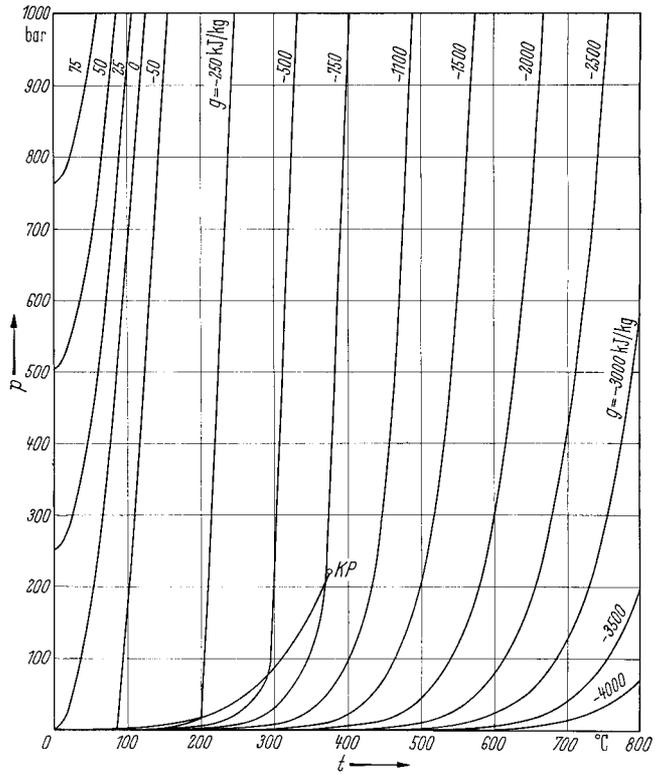


Bild 6. Spezifische freie Enthalpie  $g = h - Ts$ .

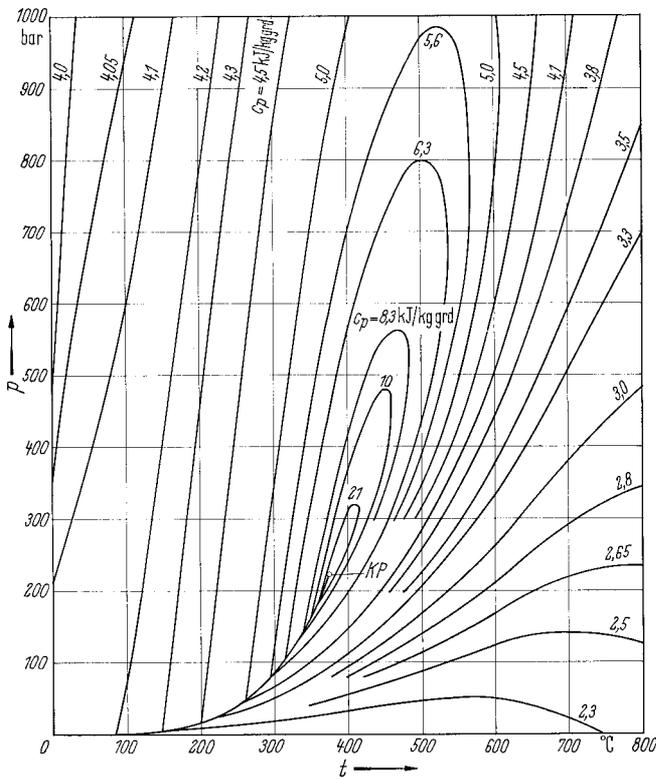


Bild 7. Isobare spez. Wärmekapazität  $c_p = (\partial h / \partial T)_p$ .

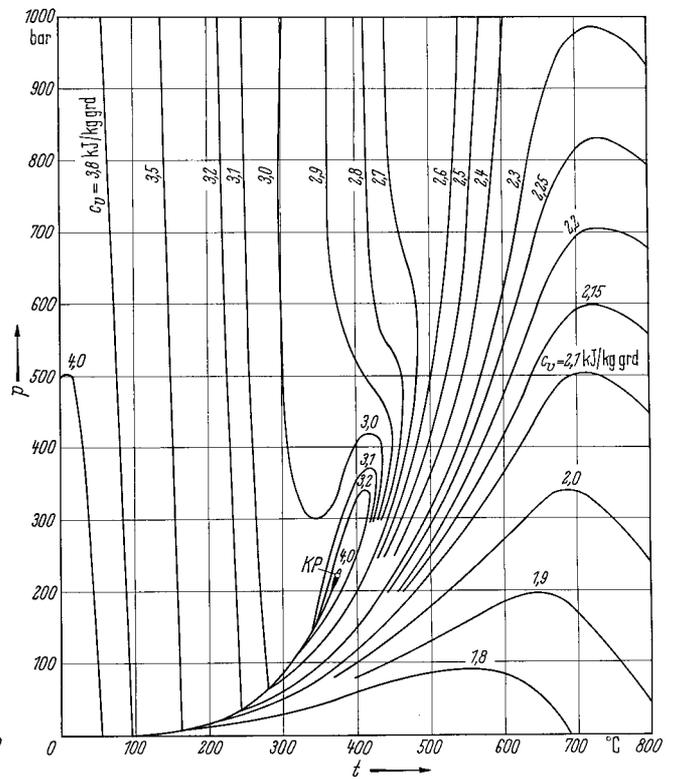


Bild 8. Isochore spez. Wärmekapazität  $c_v = (\partial u / \partial T)_v$ .

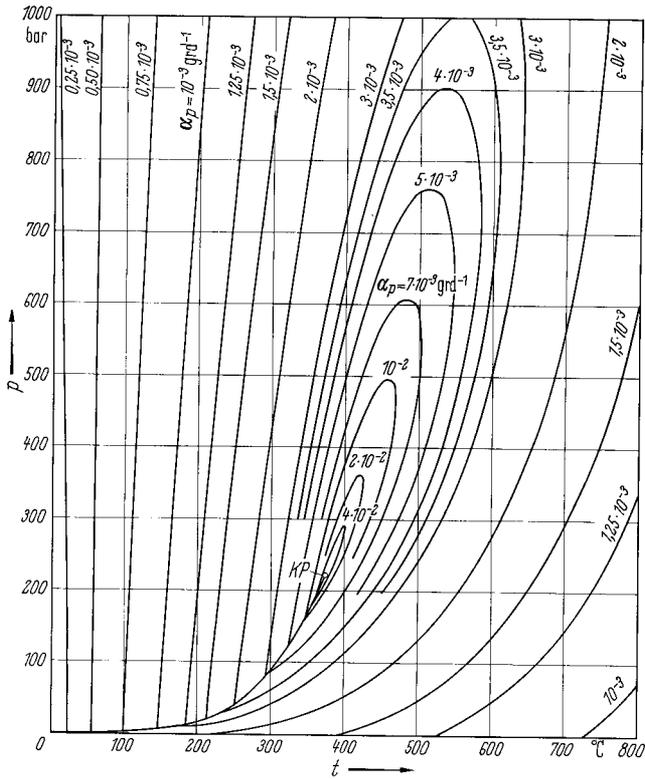


Bild 13. Isobarer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p = (\partial v / \partial T)_p / v$ .

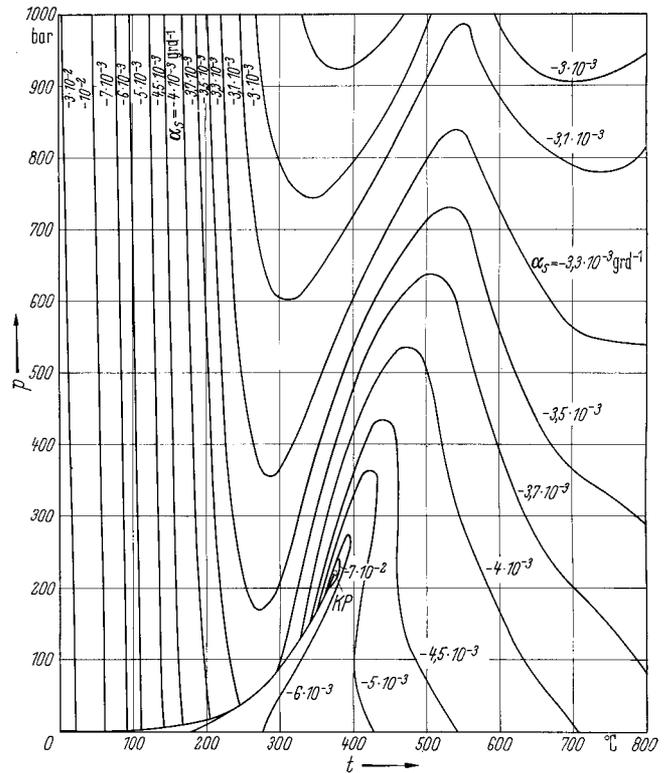


Bild 14. Isentroper Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_s = (\partial v / \partial T)_s / v$ .

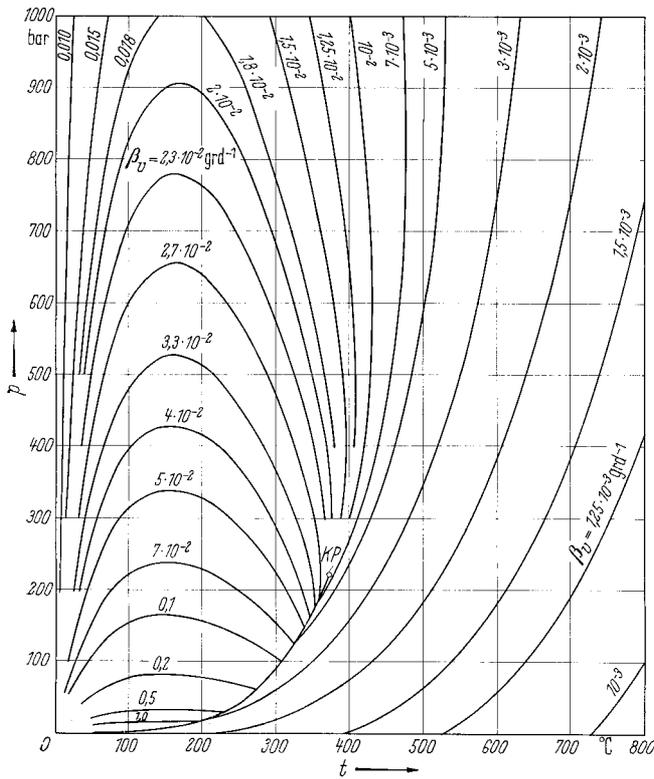


Bild 15. Isochorer Spannungskoeffizient  $\beta_v = (\partial p / \partial T)_v / p$ .

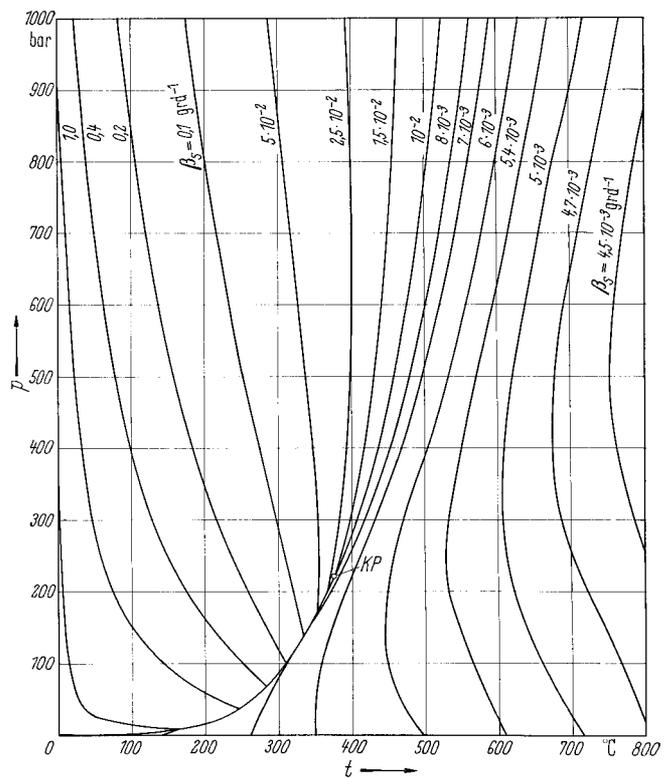


Bild 16. Isentroper Spannungskoeffizient  $\beta_s = (\partial p / \partial T)_s / p$ .

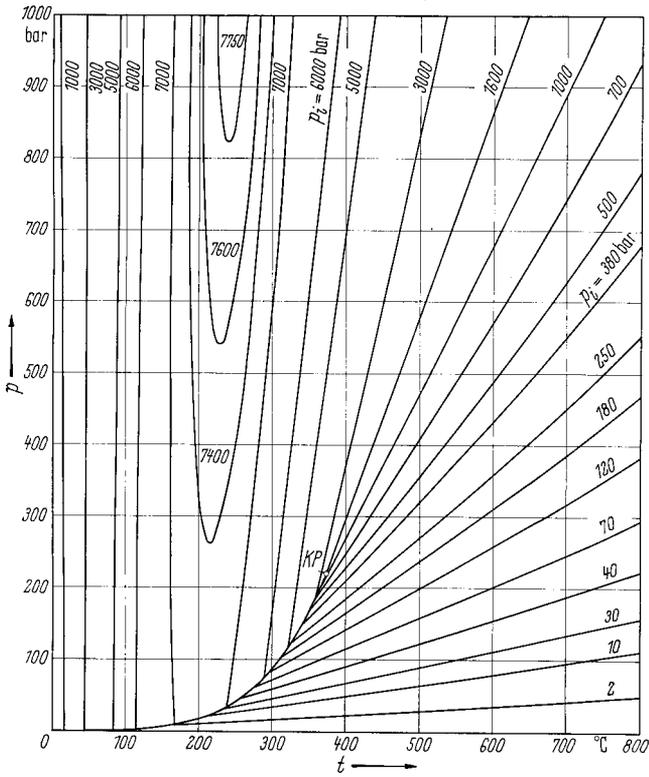


Bild 17. Binnendruck  $p_i = (\partial u / \partial v)_T$ .

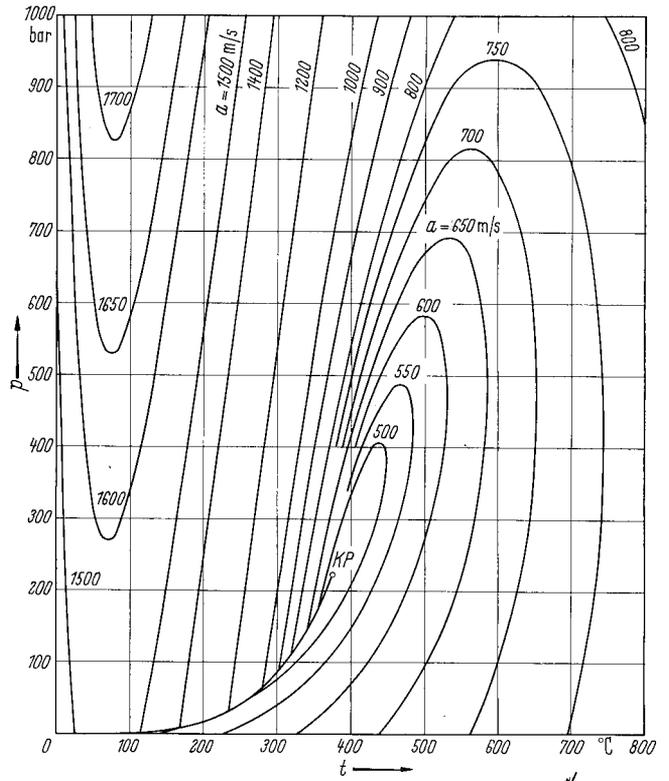


Bild 18. Schallgeschwindigkeit  $a = [-v^2 (\partial p / \partial v)_s]^{1/2}$ .

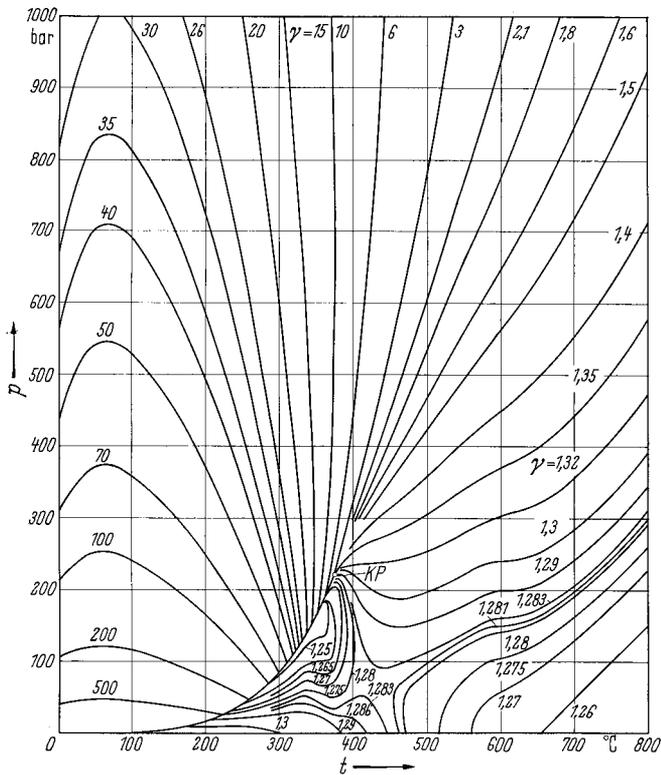


Bild 19. Isentropenexponent  $\gamma = -v (\partial p / \partial v)_s / p$ .

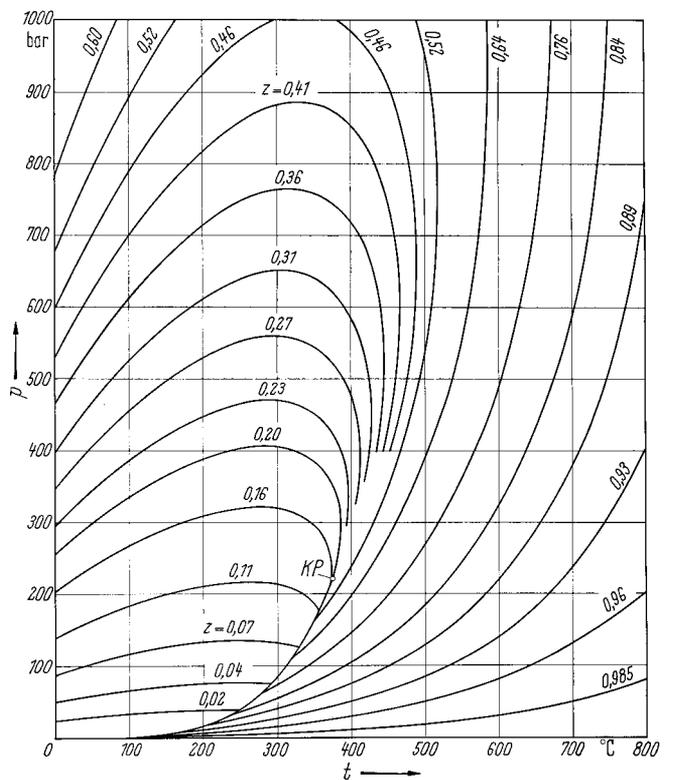


Bild 20. Realfaktor  $z = pv/RT$ .

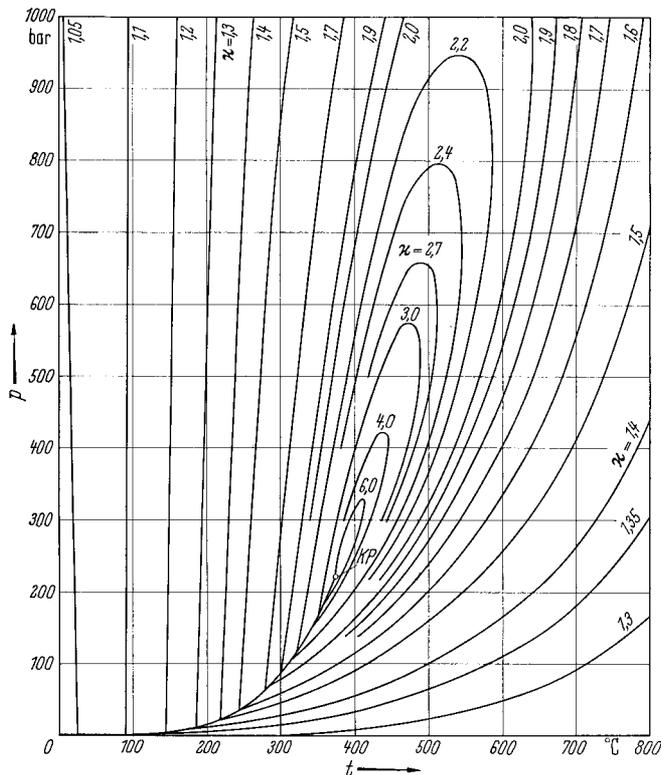


Bild 21. Verhältnis der Wärmekapazitäten  $\kappa = c_p/c_v$ .

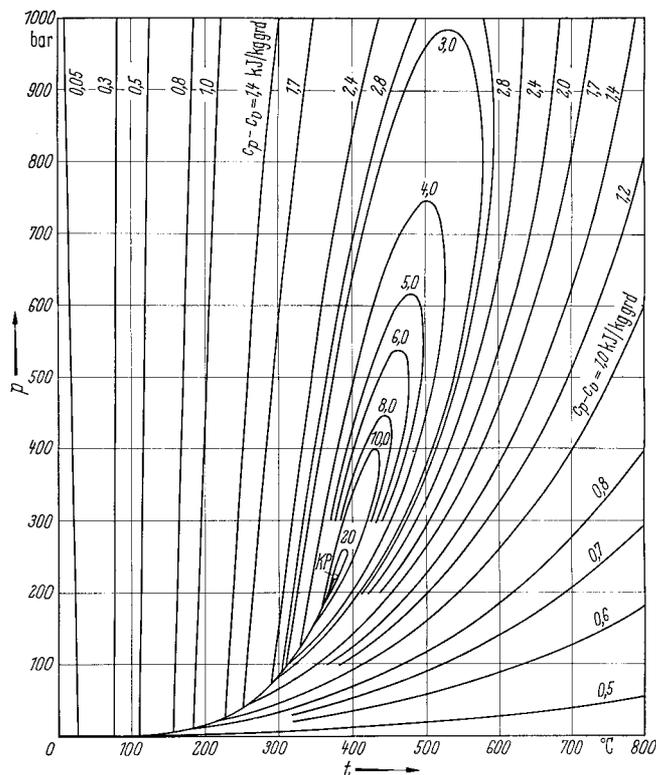


Bild 22. Differenz der Wärmekapazitäten  $c_p - c_v$ .

### 1. Dargestellte Größen

In der vorliegenden Arbeit werden 6 spezifische und 16 weitere abgeleitete oder zusammengesetzte Größen im Druckbereich von 0 bis 1000 bar und im Temperaturbereich von 0 bis 800 °C mitgeteilt. Zur einheitlichen Darstellung wurde die Druck-Temperatur-Ebene gewählt, in der die betreffende Größe als Parameter erscheint. Die Größen wurden in ihrer ursprünglichen Definition und nicht in dimensionsloser Form dargestellt, um die Benutzung zu erleichtern. Von den 168 ersten Ableitungen, die sich aus den 8 einfachen Zustandsgrößen ( $p, T, v, u, s, h, f, g$ ) bilden lassen, wurden jene bevorzugt, die bei technischen Problemen häufiger gebraucht werden und die daher schon seit langer Zeit im Schrifttum eigene Namen tragen. Die insgesamt 22 dargestellten Größen sind in Tabelle 1 mit ihren Definitionen wiedergegeben. Da die 6 extensiven Zustandsgrößen nur als spezifische, d. h. auf die Systemmasse bezogene Größen auftreten, wird die Bezeichnung „spezifisch“ im folgenden meist weggelassen.

Die 22 Größen der Tabelle 1 sind in den Bildern 1 bis 22 wiedergegeben, die gleichlautend mit Tabelle 1 numeriert sind. Jede Größe wurde mit Hilfe thermodynamischer Beziehungen aus der Formulation [2] abgeleitet. Um allzu viele Iterationen zu vermeiden, wurden die betreffenden Größen für enggestufte Werte von Druck und Temperatur berechnet und es wurde der Ort des vorgegebenen Parameterwertes durch

Interpolation gefunden. Alle 22 Diagramme sind demnach untereinander thermodynamisch konsistent. Abweichungen können durch das oben erwähnte Interpolationsverfahren oder durch Zeichengenauigkeiten auftreten. Zur Prüfung der recht umfangreichen Rechenprogramme wurden zahlreiche Vergleiche zwischen den einzelnen Diagrammen unter Benutzung der Konsistenzbedingung vorgenommen. Einige Beispiele werden im nächsten Abschnitt behandelt.

Die 22 Diagramme können nicht mehr physikalische Realität enthalten als die Ausgangsgleichungen der Formulation [2]. Es kann also auch nicht behauptet werden, daß sie „absolut“ richtig sind, zumal ein Vergleich mit Meßwerten deswegen nicht möglich ist, weil fast keine weiteren Meßwerte bekannt geworden sind außer jenen, die bereits bei der Aufstellung der Formulation berücksichtigt wurden, nämlich Werte für  $v, h$  und  $c_p$ . Es kann aber unterstellt werden, daß die Diagramme in allen Fällen einen plausiblen Verlauf der Zustandsgrößen zeigen. Eine Verbesserung wird vor allem durch weitere Messungen der einfachen Zustandsgrößen sowie ihrer ersten Ableitungen zu erwarten sein, z. B. der Drosselkoeffizienten oder der Schallgeschwindigkeit.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Zustandsgrößen sind unter den dort gebrauchten Namen wohlbekannt. Die beiden Drosselkoeffizienten  $\delta_T$  und  $\delta_h$  werden auch Joule-Thomson-Koeffizienten genannt. Zwischen dem Drosselversuch von JOULE und THOMSON und dem

Überströmversuch nach JOULE besteht eine gewisse Analogie. Dem isothermen Drosselkoeffizienten

$$\delta_T = \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = -c_p \delta_h = v(1 - \alpha_p T) \quad (1)$$

entspricht der Binnendruck oder innere Druck

$$p_i = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \Big|_p = -c_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = p(T\beta_v - 1). \quad (2)$$

Diese Größe hat ihren Namen aus der Schreibweise der Hauptgleichung

$$T ds = du + p dv = c_v dT + (p + p_i) dv, \quad (3)$$

in der der rechte Term der rechten Seite als Summe aus Volumenarbeit  $p dv$  und Arbeit gegen den Binnendruck  $p_i dv$  aufgefaßt werden kann. Unter Benutzung der Enthalpie  $h$  kann statt Gl. (3) auch geschrieben werden

$$T ds = dh - v dp = c_p dT - (v - \delta_T) dp. \quad (4)$$

Eine plausible Deutung ist hier nicht so einfach wie zu Gl. (3). Der Binnendruck  $p_i$  in Bild 17 steigt von sehr kleinen Werten bei  $p \approx 0$  an zum Wert  $p_i \approx 1500$  bar im kritischen Punkt und erreicht im Flüssigkeitsgebiet ein Maximum von fast 8000 bar, um dann bei kleinen Temperaturen auf den ungefähren Wert von 1000 bar abzufallen. Derartige Anomalien im Flüssigkeitsgebiet werden auch bei anderen Größen beobachtet, jedoch liegen die Extremwerte meist in verschiedenen Temperaturbereichen.

Der Isentropenexponent

$$\gamma = -\frac{v}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \frac{a^2}{pv} = \frac{1}{p\chi_s} = \frac{\beta_s}{\alpha_s} = \frac{\kappa}{p\chi_T} \quad (5)$$

steht in engem Zusammenhang mit der Schallgeschwindigkeit  $a$ . Bei seiner Darstellung in Bild 19 waren Glättungen der aus der Formulation [2] berechneten Werte notwendig, um einen plausiblen Verlauf zu erhalten. Jedoch scheint der Sattelpunkt bei  $p \approx 70$  bar und  $t \approx 430$  °C reell zu sein. Für das ideale Gas ist  $\gamma = \kappa$ , weil hier  $a^2 = \kappa pv$  und  $\chi_T = 1/p$  gilt.

Bei der Schallgeschwindigkeit  $a$  handelt es sich um die isentrope Fortpflanzung einer kleinen Störung ohne Einfluß der Dissipation oder der Relaxation. Gemessene Werte sind gegebenenfalls auf die Frequenz Null zu extrapolieren.

## 2. Thermodynamische Konsistenz

Zwischen den 8 einfachen Zustandsgrößen und ihren Ableitungen gibt es viele Millionen thermodynamischer Beziehungen. Nur ein kleiner Teil ist von technischem oder physikalischem Interesse. Einige davon wurden zur Prüfung und gegenseitigen Abgleichung der Diagramme in Bild 1 bis 22 herangezogen. Hierzu seien im folgenden Beispiele betrachtet, weitere werden in den weiter unten stehenden Abschnitten erwähnt.

Für die Neigung der Kurven des Realfaktors  $z = \text{const}$  in Bild 20 kann man schreiben

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_z = \frac{p(T\alpha_p - 1)}{T(p\chi_T - 1)}. \quad (6)$$

Die Bedingung  $\chi_T = 1/p$  ist identisch mit dem Gesetz von BOYLE und MARIOTTE  $pv = \text{const} = f(T)$ .

Die Punkte in Bild 20, in denen die Kurven  $z = \text{const}$  senkrecht verlaufen, stimmen mit jenen überein, in denen in Bild 11  $\chi_T = 1/p$  ist. Die durch diese Punkte gelegte Kurve wird üblicherweise Boyle-Kurve genannt. Wegen der Beziehung  $\alpha_p = p\beta_v\chi_T$  ist auf der Boyle-Kurve auch  $\alpha_p = \beta_v$ , wie ein Vergleich von Bild 13 mit Bild 15 ergibt. Wegen der Beziehung  $\kappa/\gamma = p\chi_T$  gilt auf der Boyle-Kurve auch  $\kappa = \gamma$ , wie ein Vergleich von Bild 19 mit Bild 21 ergibt. Die Bedingung  $\alpha_p = 1/T$  entspricht dem Gesetz von GAY-LUSSAC  $v/T = \text{const} = f(p)$ . Die Punkte in Bild 20, in denen die Kurven  $z = \text{const}$  waagrecht verlaufen, stimmen mit jenen überein, in denen in Bild 13  $\alpha_p = 1/T$  gilt. Die durch diese Punkte gelegte Kurve ist zugleich die Inversionskurve der Drosselkoeffizienten  $\delta_T$  nach Bild 9 und  $\delta_h$  nach Bild 10, weil mit  $\alpha_p = 1/T$  nach Gl. (1) auch  $\delta_T = \delta_h = 0$  gilt.

Die in Bild 1 bis 22 dargestellten Zustandsgrößen kann man als skalare Ortsfunktionen der  $p, T$ -Ebene auffassen, die jedem Punkt des Feldes einen eindeutigen Wert der Zustandsgröße zuordnen. Wir betrachten als Beispiel die Enthalpie  $h(p, T)$  nach Bild 4. Einem solchen skalaren Feld  $h(p, T)$  kann man ein Vektorfeld  $\text{grad } h(p, T)$  zuordnen, dessen Feldlinien senkrecht auf den Linien  $h = \text{const}$  stehen (Bild 23). Die Komponenten des Vektors  $\text{grad } h$  sind  $c_p$  in  $T$ -Richtung und  $\delta_T$  in  $p$ -Richtung. Die Neigung der Feldlinien  $h = \text{const}$  ist  $(\partial p/\partial T)_h = -c_p/\delta_T = 1/\delta_h$ . Da  $h(p, T)$  Potentialfunktion ist, muß gelten

$$\text{rot grad } h = \left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \delta_T}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (7)$$

Dasselbe Ergebnis erhält man aus der Integrabilitätsbedingung des totalen Differentials

$$dh = \delta_T dp + c_p dT. \quad (8)$$

Das Feld  $h(p, T)$  ist nach Gl. (7) zwar drehungsfrei, aber es ist nicht quellenfrei. Für die Divergenz erhält man

$$\text{div grad } h = \left( \frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial \delta_T}{\partial p} \right)_T \neq 0, \quad (9)$$

weil auch  $(\partial^2 h/\partial T^2)_p \neq (\partial^2 h/\partial p^2)_T$  ist.

Die aus den Gln. (7) und (8) folgende Bedingung

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \delta_T}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

läßt sich am einfachsten an jenen Stellen von Bild 7 und Bild 9 nachprüfen, an denen beide Ableitungen in Gl. (10) Null sind. Wie auch in Bild 23 angedeutet, fällt der waagerechte Verlauf der Kurven  $\delta_T = \text{const}$  zusammen mit dem senkrechten Verlauf der Kurven  $c_p = \text{const}$ . Die Maxima beider Kurvenscharen liegen an verschiedenen Stellen.

Wendet man die Integrabilitätsbedingung auf das totale Differential

$$d \ln v = -\chi_T dp + \alpha_p dT \quad (11)$$

an, so erhält man die Beziehung

$$\left( \frac{\partial \alpha_p}{\partial p} \right)_T = -\left( \frac{\partial \chi_T}{\partial T} \right)_p. \quad (12)$$

Auch diese Bedingung läßt sich aus Bild 11 und Bild 13 in der oben angegebenen Weise nachprüfen. Die Maxima beider Kurvenscharen liegen wiederum an verschiedenen Stellen.

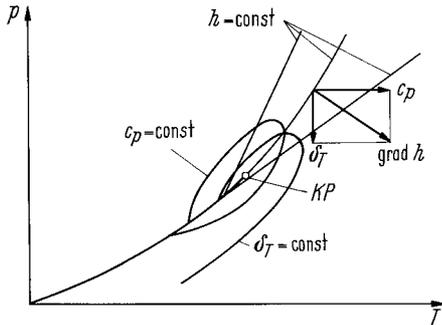


Bild 23. Komponenten des Vektors grad  $h$ .

Die vektorielle Darstellung nach Bild 23 kann zur Veranschaulichung der Diagramme beitragen. Wird die  $p$ -Komponente  $\delta_T$  des Vektors grad  $h$  gleich Null, so fällt grad  $h$  mit  $c_p$  zusammen und die Linie  $h = \text{const}$  verläuft senkrecht. Das ist auf der Inversionskurve des Joule-Thomson-Effekts der Fall.

### 3. Verhalten im kritischen Gebiet

Nach ihrem Verhalten im kritischen Gebiet kann man die in Bild 1 bis 22 dargestellten Größen in drei Gruppen mit folgenden Merkmalen einteilen:

1. *Gruppe*: Die Funktion wird im kritischen Punkt unendlich. Hierzu gehören  $c_p$ ,  $\delta_T$ ,  $\chi_T$ ,  $\alpha_p$ ,  $z$ ,  $c_p - c_v$ .

2. *Gruppe*: Die Funktion hat im kritischen Punkt einen Extremwert, der nicht notwendig Null oder unendlich ist. Hierzu gehören  $c_v$ ,  $\chi_s$ ,  $\alpha_s$ ,  $a$ ,  $\gamma$ .

3. *Gruppe*: Die Funktion hat im kritischen Punkt keinen Extremwert. Hierzu gehören  $v$ ,  $u$ ,  $s$ ,  $h$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $\delta_h$ ,  $\beta_v$ ,  $\beta_s$ ,  $p_i$ ,  $z$ . Für die Sättigungswerte von  $g$  gilt außerdem  $\Delta g = g'' - g' = 0$ .

Die zur ersten und zweiten Gruppe gehörenden Funktionen zeigen mit Ausnahme von  $\gamma$  in der  $p$ ,  $T$ -Ebene den charakteristischen blattförmigen Verlauf um den kritischen Punkt herum, der im vorigen Abschnitt bereits für  $c_p$  und  $\delta_T$  betrachtet wurde (vgl. Bild 23). Bei den Funktionen der dritten Gruppe interessiert besonders die Neigung der Kurve, die durch den kritischen Punkt geht.

Für die kritische Isochore kann als gesichert angesehen werden, daß im kritischen Punkt gilt

$$\frac{dp}{dT} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = p\beta_v. \quad (13)$$

Mit  $dp/dT$  ist hier wie im folgenden die Neigung der Dampfdruckkurve bezeichnet. Gl. (13) ist im Rahmen der heute vorliegenden Präzisionsmessungen für mehrere Stoffe bestätigt [3] und es besteht kein Anlaß zu der Vermutung, daß Gl. (13) bei Wasser nicht gilt. Die Richtigkeit von Gl. (13) wird im folgenden vorausgesetzt. Die Neigungen der übrigen Kurven lassen sich

auf die Neigung der Isochoren zurückführen gemäß der Beziehung

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_e = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + F_e, \quad (14)$$

wenn mit  $e$  eine beliebige Zustandsgröße bezeichnet wird. Einige Werte von  $F_e$  sind in Tabelle 2 eingetragen. Da  $\chi_T$  im kritischen Punkt unendlich wird, zeigt

Tabelle 2. Werte  $F_e$  nach Gl. (14)

$e$	$F_e$
$u$	$c_v/v p_i \chi_T$
$s$	$c_v/p v T \beta_v \chi_T$
$h$	$(c_v + p v \beta_v)/(p v T \beta_v \chi_T - v)$
$f$	$s/v p \chi_T$

Tabelle 2, daß die Neigungen der betreffenden Kurve im kritischen Punkt denen der Isochore gleich werden. Das bedeutet mit anderen Worten, daß die Kurven  $u$ ,  $s$ ,  $h$  und  $f = \text{const}$  in der  $p$ ,  $T$ -Ebene die Dampfdruckkurve im kritischen Punkt ohne Knick fortsetzen. Die Bilder 2, 3, 4 und 5 entsprechen diesem Verlauf.

Für die freie Enthalpie  $g$  gilt die Beziehung  $(\partial p/\partial T)_g = s/v$ . Die Neigung der Kurve  $g = \text{const}$  im  $p$ ,  $T$ -Diagramm hängt also vom willkürlich gewählten Nullpunkt der Entropie  $s$  ab.

Für die Neigungen der Kurven  $v$ ,  $s$  und  $h = \text{const}$  im  $p$ ,  $T$ -Diagramm kann man andererseits folgende Beziehungen aufstellen:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = p\beta_v = \frac{\alpha_p}{\chi_T} = \frac{p}{T} \left( 1 + \frac{p_i}{p} \right) \quad (15)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s = p\beta_s = \frac{\alpha_s}{z_s} = \frac{\alpha_s a^2}{v} = \frac{c_p}{v T \alpha_p} = \frac{1}{\delta_h + v/c_p} \quad (16)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_h = \frac{1}{\delta_h} = - \frac{c_p}{\delta_T}. \quad (17)$$

Durch Gleichsetzen dieser drei Ausdrücke entstehen die für den kritischen Punkt gültigen Beziehungen:

$$p\beta_v = p\beta_s = \frac{\alpha_p}{\chi_T} = - \frac{c_p}{\delta_T} = \frac{1}{\delta_h} = \frac{p}{T} \left( 1 + \frac{p_i}{p} \right). \quad (18)$$

Daraus lassen sich folgende weitere Grenzwerte für den kritischen Punkt ableiten:

$$\frac{c_p}{\alpha_p} = - \frac{\delta_T}{\chi_T} = \frac{v T}{\delta_h} \quad (19)$$

$$a^2 c_v = v c_p / \chi_T = v^2 p^2 T \beta_v^2. \quad (20)$$

Aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung erhält man noch folgende allgemeine Beziehungen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{r}{T \Delta v} = \frac{p}{T} \frac{r}{r_a}. \quad (21)$$

Man kann also die dimensionslose Neigung der Dampfdruckkurve  $T (dp/dT)/p$  als das Verhältnis der Verdampfungsenthalpie  $r$  zur äußeren Verdampfungswärme  $r_a = p \Delta v$  auffassen. Die dimensionslose Neigung der Isochoren  $T (dp/dT)_v/p$  gibt nach Gl. (15) im ganzen Bereich das Verhältnis des Gesamtdrucks  $p + p_i$  zum äußeren Druck  $p$  wieder. Im kritischen Punkt gilt nach Gl. (13) die Beziehung  $(p + p_i)/p = r/r_a$ , es verhält sich also der Gesamtdruck zum äußeren

Druck wie die Verdampfungsenthalpie zur äußeren Verdampfungswärme.

Die oben mitgeteilten Gleichungen zeigen, daß für das Verhältnis jener Größen, die im kritischen Punkt unendlich werden, endliche Grenzwerte existieren. Die Zustandsgrößen  $c_p$ ,  $\delta_T$ ,  $\chi_T$  und  $\alpha_p$  erreichen den Wert unendlich in der gleichen Ordnung.

Auch für jene Größen, deren Extremwert im kritischen Punkt nicht notwendig Null oder unendlich ist, existieren endliche Produkte oder Quotienten, wie Gl. (20) für das Produkt  $a^2 c_p$  zeigt. Die mit der Formulation [2] errechneten Einzelwerte für  $a$  oder  $c_p$  im kritischen Punkt sind hier nicht wiedergegeben. Auch die Formulation [2] hat in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes wie jede andere derzeit bekannte Zustandsgleichung nur Näherungscharakter.

In Tabelle 3 sind einige Zustandsgrößen und Grenzwerte für den kritischen Punkt von Wasser zusammengestellt. Die Zahlenwerte sind meist mit fünf Ziffern angegeben. Die dort eingetragenen Grenzwerte lassen sich durch die Formulation [2] exakt berechnen.

Tabelle 3. Zustandsgrößen und Grenzwerte für den kritischen Punkt von Wasser

	$p = 221,15$ bar
	$T = 647,27$ K
	$v = 0,003147$ m <sup>3</sup> /kg
	$p_i = 1500,18$ bar
	$p + p_i = 1721,33$ bar
	$z = 0,2330$
	$\beta_v = \beta_s = 0,012025$ grad <sup>-1</sup>
	$\delta_h = 0,37603$ grad/bar
	$\frac{dp}{dT} = 2,6448$ bar/grad
	$\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} = 7,7411$
	$\alpha_p/\chi_T = -c_p/\delta_T = 2,6594$ bar/grad
$c_p/\alpha_p =$	$-\delta_T/\chi_T = vT/\delta_h = 541,8$ kJ/kg
	$a^2 c_p = v^2 p^2 T \beta_s^2 = 453,4$ kJ <sup>2</sup> /kg <sup>2</sup> grad
	$\gamma c_v = v p T \beta_s^2 = 6,5149$ kJ/kg grad

#### 4. Verhalten bei kleinen Drücken

Die Zustandsgleichung des idealen Gases  $pv = RT$  wird üblicherweise als Grenzesetz für reale Gase bei sehr kleinen Drücken und nicht zu niedrigen Temperaturen angesehen. Das totale Differential von  $v(p, T)$  kann in der Form

$$\frac{dv}{v} = -\chi_T dp + \alpha_p dT \quad (22)$$

geschrieben werden. Sind gleichzeitig die Bedingungen  $\chi_T = 1/p$  und  $\alpha_p = 1/T$  erfüllt, so entsteht aus Gl. (22) die Gasgleichung in differentieller Form

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p} + \frac{dT}{T} \quad (23)$$

Wie Bild 11 zeigt, ist die Bedingung  $\chi_T = 1/p$  in einem endlichen Druckbereich recht gut erfüllt. Die Linien  $\chi_T = \text{const}$  biegen rechts der Grenzkurve scharf nach rechts ab und streben den Asymptoten  $1/p$  zu. Dagegen wird nach Bild 13 der Grenzwert  $\alpha_p = 1/T$  erst für  $p = 0$  erreicht. Selbst bei mäßigen Drücken weicht  $\alpha_p$  wesentlich vom Wert  $1/T$  ab. Ähnliches gilt von  $\beta_v$  nach Bild 15.

Aus der Gasgleichung folgt u. a. auch die Bedingung  $(\partial h/\partial p)_T = \delta_T = 0$ . Wie Bild 9 zeigt, wird diese Bedingung auch für  $p = 0$  nicht erfüllt.  $\delta_T$  hat wie  $\delta_h$  nach Bild 10 im ganzen Temperaturbereich der Diagramme für  $p = 0$  durchaus endliche Werte.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß man den Wasserdampf im Bereich kleiner Drücke und selbst beim Druck  $p = 0$  nur mit Vorbehalt als ideales Gas ansehen darf.

#### 5. Sättigungswerte

Bezeichnet man mit  $\Delta e = e'' - e'$  die Differenz der Sättigungswerte einer Zustandsgröße  $e$  im dampfförmigen ( $e''$ ) und im flüssigen Zustand ( $e'$ ), so kann man für die totale Änderung von  $\Delta e$  längs der Grenzkurve

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta e}{dT} &= \left(\frac{\partial \Delta e}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \Delta e}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \\ &= \Delta \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_p + \Delta \left(\frac{\partial e}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \end{aligned} \quad (24)$$

schreiben, weil die Symbole  $\Delta$  und  $\partial$  vertauscht werden können. Setzt man  $e = g$  und beachtet, daß längs der ganzen Sättigungslinie  $\Delta g = 0$ , also auch  $d\Delta g/dT = 0$  gilt, so erhält man aus Gl. (24) die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{r}{T\Delta v} \quad (25)$$

Die partiellen Ableitungen von  $g$  sind dem totalen Differential

$$dg = -s dT + v dp \quad (26)$$

zu entnehmen.

Setzt man  $e = h$  und führt für die Verdampfungsenthalpie die Bezeichnung  $\Delta h = h'' - h' = r$  ein, so erhält man aus Gl. (24)

$$\frac{d\Delta h}{dT} = \frac{dr}{dT} = \Delta c_p + \frac{dp}{dT} \Delta \delta_T \quad (27)$$

Die partiellen Ableitungen von  $h$  sind Gl. (8) zu entnehmen. Mit  $\delta_T = v(1 - T\alpha_p)$  und unter Benutzung von Gl. (25) entsteht aus Gl. (27) die Beziehung

$$\frac{dr}{dT} = \Delta c_p + \frac{r}{T} - \frac{r}{\Delta v} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (28)$$

die unter dem Namen Clausius-Planck-Gleichung bekannt ist. Mit  $e = \ln v$  entsteht aus Gl. (24) die Beziehung

$$\frac{v'}{v''} \frac{d(v''/v')}{dT} = \Delta \alpha_p - \frac{dp}{dT} \cdot \Delta \chi_T \quad (29)$$

Die partiellen Ableitungen sind Gl. (11) zu entnehmen.

Gl. (27) und Gl. (29) wurden dazu benutzt, um die mit Hilfe der Formulation [2] berechneten  $\Delta$ -Werte auf ihre Konsistenz zu prüfen. Es ist zu beachten, daß in Gl. (27)  $\Delta \delta_T < 0$  im ganzen Bereich gilt, während  $\Delta c_p$  in Gl. (28) nur für  $t < 290$  °C negativ ist. Dagegen sind sowohl  $dr/dT$  wie  $(v'/v'') [d(v''/v')/dT]$  im ganzen Bereich negativ.

In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes ergibt die Formulation keine völlig zuverlässigen  $\Delta$ -Werte. Aus dem Verlauf in einigem Abstand von der kritischen Temperatur kann geschlossen werden, daß die  $\Delta$ -Werte der zur ersten Gruppe (Abschnitt 3) gehörigen

Größen im kritischen Zustand sehr hohe Werte annehmen. Die Werte von  $\Delta c_v$  im kritischen Gebiet ergaben einen welligen Verlauf, jedoch zeigte sich keine Tendenz zu extrem hohen Werten. Auf die Wiedergabe der berechneten  $\Delta$ -Werte sei hier verzichtet.

**6. Dynamische Viskosität und Drosselkoeffizient**

Das  $p, t$ -Diagramm des isenthalpen Drosselkoeffizienten  $\delta_h$  (Bild 10) zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Verlauf der dynamischen Viskosität  $\eta$  nach [4]. In Bild 24 sind die Werte der Rahmentafel 1964 der Viskosität mit ihren Toleranzen [4] über den aus

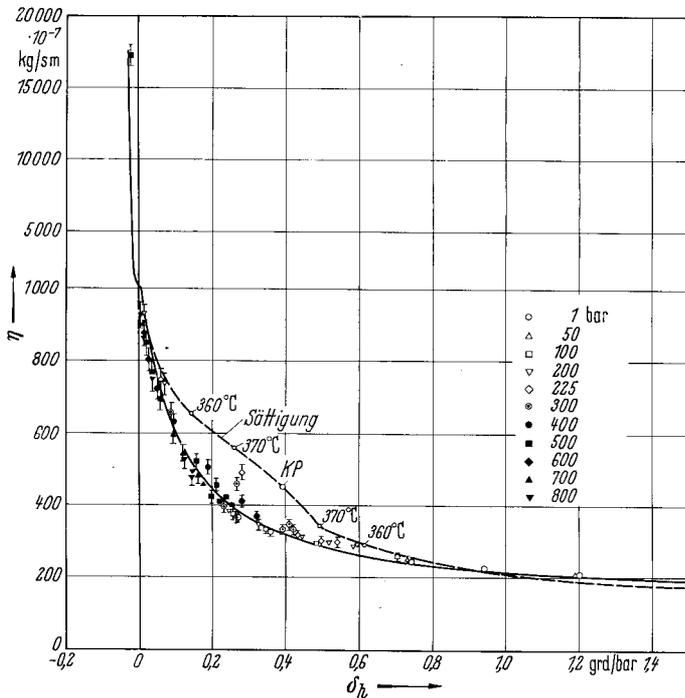


Bild 24. Dynamische Viskosität  $\eta$  und Drosselkoeffizient  $\delta_h$ . Der Maßstab ändert sich bei  $\eta = 10^{-4}$  kg/sm. Die senkrechten Strecken an den Symbolen bedeuten die Tafeltoleranzen.

der Formulierung [2] berechneten Werten von  $\delta_h$  für zusammengehörige Werte von  $p$  und  $t$  aufgetragen. Es ergibt sich eine nullparametrische Beziehung zwischen beiden Größen, die im Bereich  $\eta < 10^{-4}$  kg/sm durch folgende lineare Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$(\eta - \eta_0) (\delta_h - \delta_{h0}) = C \tag{30}$$

Die Konstanten haben folgende Werte:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= 120,483 \cdot 10^{-7} \text{ kg/sm,} \\ C &= 99,906 \cdot 10^{-12} \text{ grds,} \\ \delta_{h0} &= -0,11 \text{ grad/bar.} \end{aligned}$$

Der Wert  $\eta_0$  stimmt fast genau mit dem Sättigungswert bei 1 bar nach [4] überein, es ist  $\eta_{1\text{bar}} = 120,2 \cdot 10^{-7}$  kg/sm. Reduziert man die linke Seite von Gl. (30) mit Hilfe der kritischen Werte, wie es erstmalig von KAMERLINGH ONNES [5] vorgeschlagen wurde, so erhält man für Wasser

$$\frac{(\eta - \eta_0) (\delta_h - \delta_{h0})}{M^{1/2} T_k^{5/6} / (R^{1/6} N_A^{1/3} p_k^{1/3})} = 0,114. \tag{30a}$$

Es bedeuten  $M$  die molare Masse,  $R$  die molare Gaskonstante,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $p_k$  und  $T_k$  den kritischen Druck und die kritische Temperatur. Für den Bereich  $\eta > 10^{-4}$  kg/sm in Bild 24 läßt sich ebenfalls eine verhältnismäßig einfache Beziehung angeben, auf deren Wiedergabe hier verzichtet sei.

Gl. (30) wird nicht durch die Sättigungswerte von  $\eta$  in der Nähe des kritischen Punktes (KP) bestätigt, wie die gestrichelte Linie in Bild 24 zeigt. In diesem Gebiet existieren allerdings keine Meßwerte, so daß die dort angegebenen Viskositätswerte [4] durch Extrapolation gewonnen wurden. Es muß zunächst offen bleiben, woher diese Abweichungen kommen.

Eine erste Nachprüfung an etwa je 30 Meßwerten für  $\eta$  und  $\delta_h$  von Kohlendioxid ergab, daß auch hier eine nullparametrische, der Gl. (30) ähnliche Beziehung zu bestehen scheint. Über weitere Untersuchungen wird später berichtet werden.

Eine Beziehung zwischen Viskosität und Drosselkoeffizient ist nicht völlig überraschend. Ein Kapillarviskosimeter kann im Prinzip auch zur Messung der beiden Drosselkoeffizienten benutzt werden. Bei der Bestimmung der Viskosität müssen die Abmessungen der Kapillare (Länge und Durchmesser) sowie der Strömungszustand bekannt sein, um das Gesetz von HAGEN und POISSEUILLE anwenden zu können. Zur Messung der Drosselkoeffizienten kann man beliebige Strömungskanäle mit beliebigen Strömungszustand verwenden.

**7. Kinematische Viskosität und Temperaturleitfähigkeit**

In Ergänzung der bereits früher [4] angegebenen  $p, t$ -Diagramme für die dynamische Viskosität  $\eta$ , die

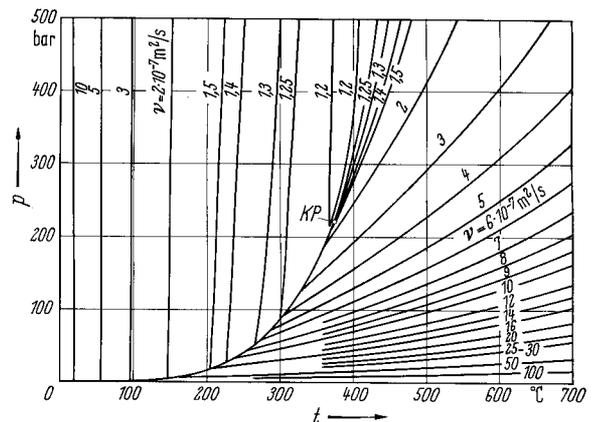


Bild 25. Kinematische Viskosität  $\nu = \eta/\rho = \eta/\rho$ .

Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und die Prandtlzahl  $Pr = \eta c_p / \lambda$  werden im folgenden noch die kinematische Viskosität  $\nu = \eta/\rho$  (Bild 25) und die Temperaturleitfähigkeit  $k = \lambda/\rho c_p$  (Bild 26) mitgeteilt\*.

\* Die Bezeichnung  $k$  statt des üblichen  $a$  wurde hier gewählt, weil mit  $a$  bereits die Schallgeschwindigkeit bezeichnet ist.

Für  $\lambda$  und  $\eta$  wurde die in [6] mitgeteilte Formulierung verwendet. Im Verlauf von  $v$  nach Bild (25) ist besonders das sattelförmige Minimum unterhalb der kritischen Temperatur bemerkenswert. Auch bei Verwendung verschiedener Formulierungen von  $\eta$  [4, 6] ergab sich der gleiche Verlauf, der demnach reell zu sein scheint. Selbst eine Änderung der  $\eta$ -Werte im kritischen Gebiet, etwa im Sinne von Gl. (30), würde hieran nichts Grundsätzliches ändern.

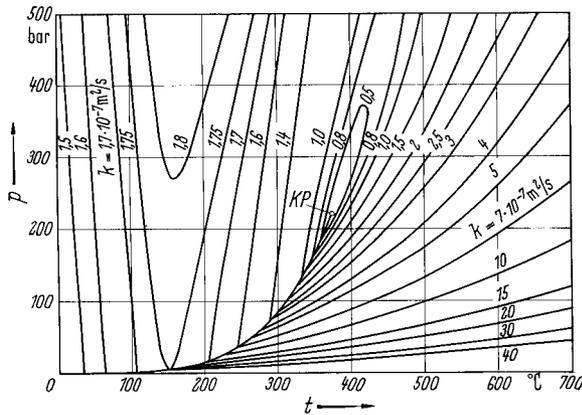


Bild 26. Temperaturleitfähigkeit  $k = \lambda v / c_p = \lambda / \rho c_p$ .

### 8. Abschließende Bemerkungen

Zur Darstellung der hier mitgeteilten Zustandsgrößen und einiger anderer, auf deren Wiedergabe aus Platzgründen verzichtet wurde, waren über 500 000 Einzelwerte zu berechnen. Damit war eine vollständige Darstellung des thermodynamischen Verhaltens von Wasser und Wasserdampf möglich, die sich bewußt auf erste Ableitungen beschränkte.

Wählt man den Druck  $p$  und die thermodynamische Temperatur  $T$  als unabhängige Variable, so ist die freie Enthalpie  $g(p, T) = h - Ts$  Stammfunktion aller übrigen Zustandsgrößen. Ihr vollständiges Differential lautet

$$dg = v dp - s dT. \quad (31)$$

Die beiden ersten Ableitungen sind

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v(p, T) \text{ und } \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s(p, T). \quad (32)$$

Für die drei zweiten Ableitungen erhält man

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v\chi_T, \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v\alpha_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\frac{\delta_T - v}{T} \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}. \quad (35)$$

Die Gl. (34) enthält die vierte Maxwell-Beziehung (vgl. z. B. [7]). Da die freie Enthalpie  $g$  nicht meßbar ist, muß sie aus meßbaren Größen berechnet werden. Wir wollen annehmen, daß im ganzen Bereich zuverlässige Meßwerte von  $v(p, T)$  vorliegen und daß außerdem alle bei Integrationen notwendigen Konstanten bekannt sind. Zur Berechnung der ebenfalls nicht meßbaren Entropie  $s(p, T)$  braucht man dann nach Gl. (34)

erste, zur Berechnung von  $c_p$  nach Gl. (35) zweite Ableitungen der Funktion  $v(p, T)$ . Entsprechendes gilt für alle übrigen Zustandsgrößen, die sich aus Gl. (33) bis (35) ableiten lassen.

Prüft man eine auf diese Weise aufgestellte Formulierung an zuverlässigen Meßwerten von  $c_p$ , so korrigiert man damit die zweiten Ableitungen von  $v(p, T)$ , die erfahrungsgemäß recht unsicher sind. Man erzielt damit bereits eine beträchtliche Verbesserung der ursprünglichen Gleichung. Hätte man außerdem Meßwerte von  $\delta_T$  oder  $\alpha_p$  und von  $\chi_T$  zur Verfügung, so ließen sich auch die ersten Ableitungen von  $v(p, T)$  korrigieren.

Dieses Beispiel zeigt, wie notwendig neben Präzisionsmessungen von  $v(p, T)$  auch die Messung von Zustandsgrößen ist, die Ableitungen von  $v(p, T)$  enthalten. Allerdings ist hierbei die Auswahl nicht sehr groß. Die hier mitgeteilten Diagramme zeigen auch den zu erwartenden Wertebereich.

Da Wasser zu den stark polaren Substanzen gehört, ist die Wechselwirkung zwischen den Teilchen oder Teilchenkomplexen schwer zu beschreiben. Vielleicht können diese Diagramme auch zu einer Weiterentwicklung der Theorie der Zustandsgleichung anregen. Alle hier mitgeteilten Werte sind die derzeitigen Bestwerte nach dem heutigen Stand der Kenntnis.

Die Verfasser danken Herrn Dipl.-Ing. G. SIEBRECHT-REUTER für seine Mitwirkung bei der Herstellung der Diagramme.

### Literatur

- [1] The 1967 IFC Formulation for Industrial Use, issued by the International Formulation Committee of the Sixth International Conference on the Properties of Steam. Available from IFC Secretariat, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf.
- [2] The 1968 IFC Formulation for Scientific and General Use, issued by the International Formulation Committee of the Sixth International Conference on the Properties of Steam. Available from ASME, 345 East 47th Street, New York, N. Y. 10017, USA.
- [3] STRAUB, J.: Optische Bestimmung von Dichteschichtungen im kritischen Zustand. *Chemie-Ing.-Technik* Bd. 39 (1967) Nr. 5/6, S. 291/296.
- [4] GRIGULL, U., F. MAYINGER u. J. BACH: Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Prandtl-Zahl von Wasser und Wasserdampf. *Wärme- und Stoffübertragung* Bd. 1 (1968) S. 15/34.
- [5] KAMERLINGH ONNES, H.: Allgemeine Theorie der Vleiostoffen. *Verhandl. Koningl. Akad. Wetenschappen* Bd. 21 (1881) 2. Teil, S. 8.
- [6] TANISHITA, I., K. WATANABE and K. OGUCHI: Formulation of Thermal Conductivity for Water Substance as a Function of Temperature and Density; Formulation of Viscosity for Water Substance as a Function of Temperature and Density. Eingereicht zur 7. Internationalen Konferenz über die Eigenschaften des Wasserdampfes, Tokio, 1968.
- [7] GRIGULL, U.: Technische Thermodynamik, Sammlung Göschel Bd. 1084/1084a. W. de Gruyter: Berlin 1966.

Prof. Dr.-Ing. U. GRIGULL, Dipl.-Ing. J. BACH,  
Dipl.-Ing. M. REIMANN  
Institut A für Thermodynamik der Technischen  
Hochschule München,  
8 München 2, Arcisstraße 21

Manuskript eingegangen am 21. August 1968