

DK 536.71

# Berechnung von Zustandsgrößen aus thermodynamisch konsistenten Zustandsgleichungen und Vergleich der Ergebnisse verschiedener Gleichungssysteme für Wasser und Wasserdampf

Von M. Reimann, R. Meyer-Pittroff und U. Grigull, München\*)

*Nach einer kurzen Erläuterung des Begriffes „thermodynamische Konsistenz“ werden die nach verschiedenen Zustandsgleichungen für Wasser und Wasserdampf berechneten Werte folgender Größen miteinander verglichen: spezifische Enthalpie und Entropie, isobare und isochore spezifische Wärmekapazität, Isentropenexponent, Schallgeschwindigkeit und isothermer und isenthalper Drosselkoeffizient. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut.*

## Thermodynamisch konsistente Zustandsgleichungen

Eine Beziehung zwischen drei thermodynamischen Zustandsgrößen eines homogenen Stoffes nennt man Zustandsgleichung. Kennt man z. B. die Abhängigkeit des spezifischen Volumens  $v$  vom Druck  $p$  und der Temperatur  $T$

$$v = v(p, T),$$

so ist es mit Hilfe der Thermodynamik möglich, aus einer solchen Zustandsgleichung Gleichungen für andere thermodynamische Größen bis auf eventuell vorkommende Integrationskonstanten herzuleiten, z. B. Zustandsgleichungen für die spezifische Enthalpie

$$h = h(p, T),$$

die spezifische Entropie

$$s = s(p, T),$$

die isobare spezifische Wärmekapazität

$$c_p = c_p(p, T)$$

u. a.

Ein derartiges System von Zustandsgleichungen, das den Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik gehorcht, wird als thermodynamisch konsistent bezeichnet.

Wäre der genaue physikalische Zusammenhang dreier Zustandsgrößen bekannt und könnte er exakt durch eine Zustandsgleichung beschrieben werden, so wäre es möglich, jede andere Zustandsgröße bei Kenntnis der dabei auftretenden Integrationskonstanten genau zu berechnen. Dieses Ziel ist nicht erreichbar, solange man beim Aufstellen jeder Zustandsgleichung auf Meßwerte angewiesen ist, die notwendigerweise mit Unsicherheiten behaftet sind.

Man kann aber die Qualität einer auf Meßwerten aufgebauten Zustandsgleichung wesentlich verbessern, indem mit Hilfe der thermodynamischen Beziehungen auch Gleichungen zwischen anderen Zustandsgrößen, für die Meßwerte vorliegen, hergeleitet werden. Durch Vergleich der aus dem Gleichungssystem errechneten Werte und der Meßwerte läßt sich die Genauigkeit der ursprünglichen Zustandsgleichung durch wechselseitige Anpassung erhöhen.

Als Ergebnis erhält man ein System von Zustandsgleichungen, welche die Bedingungen der Thermodynamik aufgrund ihrer Herleitung streng erfüllen und außerdem

das physikalische Verhalten des Stoffes durch die Anpassung an die Meßwerte mit hoher Genauigkeit wiedergeben.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß es auch möglich ist, aus diesem System mit Hilfe der thermodynamischen Konsistenz weitere Zustandsgleichungen für Zustandsgrößen abzuleiten, die beim Aufstellen der Ausgangsgleichungen nicht berücksichtigt wurden. Dabei ist wegen der beschriebenen Herleitung der Ausgangsgleichungen die Annahme berechtigt, daß auch solche weiteren Zustandsgleichungen das physikalische Verhalten sinnvoll wiedergeben. Wenn entsprechende Meßwerte fehlen, kann ein Vergleich der Ergebnisse verschiedener voneinander unabhängiger Systeme von Zustandsgleichungen einen Aufschluß über die absolute Genauigkeit solcher Größen geben. Ein solcher Vergleich erfolgt im zweiten Abschnitt.

Besonders bequem zur thermodynamisch konsistenten Ableitung von weiteren Zustandsgleichungen sind solche in der „kanonischen“ oder „charakteristischen“ Form, die ein thermodynamisches Potential als Funktion von zwei anderen Zustandsgrößen wiedergeben. Da sich alle anderen thermodynamischen Zustandsgrößen nur aus einem derartigen Potential und dessen Ableitungen zusammensetzen lassen und keine weiteren Angaben benötigt werden, ist das gesamte thermodynamische Verhalten eines Stoffes durch eine solche Funktion hinreichend beschrieben.

Als besonders geeignet haben sich das spezifische Helmholtz-Potential (spezifische freie Energie)  $f(v, T)$  als Funktion des spezifischen Volumens  $v$  und der Temperatur  $T$  und das spezifische Gibbs-Potential (spezifische freie Enthalpie)  $g(p, T)$  als Funktion des Druckes  $p$  und der Temperatur  $T$  erwiesen. Die Beziehungen, nach denen die gebräuchlichsten Zustandsgrößen aus den beiden Potentialen berechnet werden können, sind in **Tafel 1** zusammengefaßt.

## Vergleich der aus verschiedenen Gleichungssystemen berechneten Zustandsgrößen

In den letzten Jahren sind für Wasser und Wasserdampf, deren Eigenschaften am besten von allen Stoffen bekannt sind, mehrere Systeme von Zustandsgleichungen bekanntgeworden, bei deren Aufstellung Meßwerte verschiedener Zustandsgrößen nach den im ersten Abschnitt skizzierten Methoden verwendet wurden.

Drei dieser Gleichungssysteme sind die „1967 IFC Formulation for Industrial Use“ [1], abgekürzt als 1967-IFC-Formulation bezeichnet, die „1968 IFC Formulation for Scientific and General Use“ [2] mit der Abkürzung 1968-IFC-Formulation und eine von *Keays, Keenan, Hill* und *Moore* [3] angegebene Gleichung, die am Massachusetts

\*) Prof. Dr.-Ing. Ulrich Grigull VDI ist Direktor, Dipl.-Ing. Michael Reimann und Dipl.-Ing. Roland Meyer-Pittroff VDI sind wissenschaftliche Mitarbeiter des Institutes A für Thermodynamik der TH München.

Institute of Technology aufgestellt wurde und deshalb im weiteren MIT-Gleichung genannt werden soll. Alle drei Gleichungssysteme sind in ihrem mathematischen Aufbau weitgehend verschieden voneinander.

Die 1967-IFC-Formulation wurde hauptsächlich für die Verwendung bei industriellen Berechnungen aufgestellt. Ihr Gültigkeitsbereich ist das Einphasengebiet von 0 bis 800 °C und von 0 bis 1 000 bar. Sie besteht im wesentlichen aus drei Teilgleichungen. Im Druckwassergebiet und im Gebiet des überhitzten Dampfes gilt je eine Zustandsgleichung für das Gibbs-Potential  $g(p, T)$ . Für das kritische Gebiet gilt eine Zustandsgleichung für das Helmholtz-Potential  $f(v, T)$ . Besonders günstig ist, daß in den Gebieten, in denen die meisten industriellen Rechnungen vorkommen, die unabhängigen Veränderlichen Druck und Temperatur sind, die gleichzeitig in den meisten Fällen auch die Vorgabe-Parameter darstellen. Dadurch werden Iterationen vermieden und kurze Rechenzeiten erzielt. Im kritischen Gebiet verlaufen die berechneten Werte der spezifischen Enthalpie und spezifischen Entropie leicht wellig, was jedoch für industrielle Berechnungen ohne Bedeutung ist. Werden aber Ableitungen von diesen Größen gebildet, z. B. die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck oder konstantem Volumen, so ergeben diese Wellen Abweichungen der errechneten Werte von den Meßwerten, die größer als die Meßgenauigkeiten sind. Bei den folgenden Vergleichen wird die 1967-IFC-Formulation zunächst nicht berücksichtigt.

Für wissenschaftliche Berechnungen, bei denen die Art der unabhängigen Variablen und die Rechenzeiten eine

untergeordnete Rolle spielen, wurde die 1968-IFC-Formulation aufgestellt. Sie gilt ebenfalls im einphasigen Zustandsgebiet von 0 bis 800 °C und von 0 bis 1 000 bar. Sie ist im wesentlichen zusammengesetzt aus einer Zustandsgleichung  $g(p, T)$  für das Druckwassergebiet, die mit der entsprechenden Gleichung der 1967-IFC-Formulation bis auf ein Zusatzglied identisch ist, und drei Zustandsgleichungen  $f(v, T)$  für das kritische Gebiet und das Gebiet des überhitzten Dampfes. Die  $v, T$ -Abhängigkeit im Gebiet des überhitzten Dampfes wäre für Industrie-rechnungen sehr ungünstig. Eine Darstellung der Gültigkeitsbereiche und der Bereichsgrenzen der 1967-IFC-Formulation und der 1968-IFC-Formulation ist in [7] angegeben.

Die 1967-IFC-Formulation und die 1968-IFC-Formulation wurden aufgestellt unter Berücksichtigung aller als zuverlässig anerkannten Meßwerte und der Internationalen Rahmentafeln von 1963 [4] für das spezifische Volumen und die spezifische Enthalpie. Beide Gleichungen weichen mit keinem Wert mehr als zulässig von den Rahmentafelwerten ab. Insbesondere die 1968-IFC-Formulation wurde mit allen verfügbaren Meßwerten der spezifischen isobaren Wärmekapazität weiter kontrolliert.

Grigull, Bach und Reimann [5] haben mit der 1968-IFC-Formulation 22 verschiedene Zustandsgrößen berechnet und in der Druck-Temperatur-Ebene grafisch dargestellt. Der Verlauf aller berechneten Zustandsgrößen erschien physikalisch sinnvoll, doch konnte über die absolute Genauigkeit der meisten Größen, die nicht mit Meßwerten nachzuprüfen waren, keine Abschätzung getroffen werden.

Tafel 1. Beziehungen zur Berechnung der gebräuchlichsten thermodynamischen Zustandsgrößen.

Benennung	Formelzeichen	Definition	Thermodynamisches Potential:	
			Gibbs-Funktion $g = g(p, T)$	Helmholtz-Funktion $f = f(v, T)$
Spezifische Enthalpie	$h$		$g - T \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$	$f - v \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v$
Spezifische innere Energie	$u$		$g - p \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T - T \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$	$f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v$
Druck	$p$		$p$	$-\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$
Spezifisches Volumen	$v$		$\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$	$v$
Spezifische Entropie	$s$		$-\left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$	$-\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v$
Isobare spezifische Wärmekapazität	$c_p$	$\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$	$-T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p$	$T \left[ -\left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_v + \frac{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T} \right]$
Isochore spezifische Wärmekapazität	$c_v$	$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$	$T \left[ -\left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p + \frac{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T} \right]$	$-T \left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_v$
Isentropenexponent	$\gamma$	$-\frac{v}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s$	$\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T / \left[ p \left[ -\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T + \frac{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p} \right] \right]$	$v \left[ -\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T + \frac{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_v} \right] / \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$
Schallgeschwindigkeit	$a$	$v \sqrt{-\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s}$	$\sqrt{\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T^2 / \left[ -\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T + \frac{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p} \right]}$	$\sqrt{-v^2 \left[ -\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T + \frac{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_v} \right]}$
Isenthalper Drosselkoeffizient	$\delta_h$	$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$	$\frac{(\partial g / \partial p)_T - T (\partial^2 g / \partial p \partial T)}{T (\partial^2 g / \partial T^2)_p}$	$\frac{(\partial^2 f / \partial v \partial T) (\partial^2 f / \partial v^2)_T + v / T}{-(\partial^2 f / \partial T^2)_v + (\partial^2 f / \partial v \partial T)^2 / (\partial^2 f / \partial v^2)_T}$
Isothermer Drosselkoeffizient	$\delta_T$	$\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T$	$\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T - T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right)$	$v + T \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \right) / \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T$
Isobarer Ausdehnungskoeffizient	$\alpha_p$	$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$	$\frac{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right)}{\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T}$	$-\frac{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \right)}{\left[ v \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \right]}$
Isochorer Spannungskoeffizient	$\beta_v$	$\frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$	$-\frac{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right)}{\left[ p \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T \right]}$	$\frac{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \right)}{\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T}$
Isotherme Kompressibilität	$\kappa_T$	$-\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$	$-\frac{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T}{\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T}$	$1 / \left[ v \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \right]$

Tafel 2. Spezifische Enthalpie  $h$  in kJ/kg.

DRUCK IN BAR	TEMPERATUR IN GRD C							
	0	50	150	300	360	450	800	
1	0.06	209.3	277.6	307.4	319.6	323.7	338.2	415.8
	0.072	209.4	277.6	307.4	319.6	323.7	338.2	415.9
	-18.5	-0.04	0	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0
50	5.057	213.5	635	2925	3096	3147	3317	4135
	5.031	213.6	635	2925	3095	3146	3316	4137
	0.53	-0.03	-0.01	0.03	0.03	0.04	0.02	-0.05
100	10.12	217.8	638.1	1344	2963	3034	3242	4111
	10.06	217.9	638.1	1342	2962	3032	3241	4115
	0.6	-0.03	0	0.1	0.04	0.06	0.04	-0.09
200	20.14	226.4	644.5	1335	1742	2663	3062	4064
	20.02	226.3	644.5	1335	1739	2660	3060	4070
	0.59	-0.03	0	0.1	0.16	0.11	0.08	-0.15
250	25.09	230.7	647.7	1331	1701	1939	2952	4040
	24.94	230.7	647.7	1330	1698	1934	2950	4047
	0.58	-0.02	0	0.09	0.18	0.26	0.08	-0.18
500	49.35	251.9	664.1	1324	1633	1750	2288	3922
	49.05	252	664	1323	1630	1747	2284	3934
	0.61	0	0	0.08	0.2	0.22	0.18	-0.29
1000	95.9	293.9	698	1329	1602	1697	2050	3711
	94.98	293.8	697.9	1329	1599	1693	2044	3726
	0.96	0.02	0.01	0.04	0.18	0.24	0.28	-0.4

Tafel 3. Spezifische Entropie  $s$  in kJ/kg K.

DRUCK IN BAR	TEMPERATUR IN GRD C							
	0	50	150	300	360	450	800	
1	0	0.703	7.614	8.216	8.418	8.482	8.693	9.566
	0	0.704	7.613	8.216	8.418	8.481	8.693	9.565
	0	-0.04	0.01	0.01	0	0.01	0	0
50	0	0.701	1.837	6.21	6.493	6.574	6.82	7.743
	0	0.701	1.837	6.208	6.491	6.571	6.819	7.744
	0	-0.04	-0.01	0.03	0.03	0.04	0.03	-0.02
100	0.001	0.699	1.831	3.249	6.008	6.119	6.422	7.405
	0	0.699	1.831	3.247	6.006	6.115	6.419	7.408
	0	-0.04	-0.01	0.08	0.04	0.06	0.05	-0.04
200	0.001	0.694	1.821	3.209	3.882	5.321	5.906	7.049
	0	0.694	1.821	3.207	3.877	5.316	5.902	7.054
	0	-0.03	-0.01	0.07	0.12	0.1	0.07	-0.07
250	0.001	0.692	1.816	3.192	3.804	4.173	5.679	6.928
	0	0.692	1.816	3.19	3.799	4.165	5.674	6.934
	0	-0.03	0	0.07	0.13	0.19	0.07	-0.09
500	0	0.681	1.791	3.122	3.634	3.816	4.595	6.519
	-0.001	0.681	1.791	3.12	3.629	3.81	4.588	6.529
	0	-0.01	0	0.06	0.14	0.16	0.15	-0.16
1000	-0.007	0.658	1.748	3.022	3.474	3.622	4.134	6.036
	-0.01	0.658	1.747	3.022	3.469	3.616	4.126	6.05
	0	0.03	0.01	0.03	0.13	0.17	0.22	-0.23

Tafel 4. Isobare spezifische Wärmekapazität  $c_p$  in kJ/kg K.

DRUCK IN BAR	TEMPERATUR IN GRD C							
	0	50	150	300	360	450	800	
1	4.217	4.181	1.979	2.011	2.036	2.056	2.099	2.341
	4.2	4.177	1.984	2.011	2.044	2.056	2.1	2.34
	0.41	0.09	-0.25	-0.01	-0.37	0.03	-0.01	0.02
50	4.191	4.17	4.296	3.199	2.623	2.528	2.36	2.402
	4.182	4.166	4.298	3.183	2.605	2.519	2.373	2.393
	0.21	0.09	-0.05	0.51	0.7	0.33	-0.56	0.38
100	4.165	4.158	4.281	5.703	3.763	3.357	2.726	2.465
	4.164	4.155	4.283	5.684	3.753	3.356	2.742	2.451
	0.04	0.08	-0.04	0.33	0.6	0.61	-0.59	0.39
200	4.117	4.137	4.252	5.532	11.37	10.19	3.959	2.598
	4.128	4.134	4.254	5.514	11.35	10.34	3.956	2.579
	-0.27	0.07	-0.03	0.35	0.19	-1.43	0.06	0.71
250	4.095	4.127	4.239	5.201	8.073	23.46	5.02	2.666
	4.112	4.124	4.24	5.183	8.067	23.46	5.002	2.648
	-0.41	0.06	-0.02	0.35	0.07	-0.02	0.35	0.68
500	3.994	4.081	4.179	4.786	5.637	6.105	9.483	3.024
	4.043	4.079	4.178	4.765	5.591	6.075	9.568	3.012
	-1.24	0.04	0.01	0.46	0.82	0.49	-0.9	0.39
1000	3.801	4.01	4.081	4.411	4.719	4.843	5.203	3.67
	3.983	4.005	4.08	4.375	4.652	4.776	5.239	3.643
	-4.79	0.13	0.03	0.78	1.41	1.39	-0.69	0.72

Tafel 5. Isochore spezifische Wärmekapazität  $c_v$  in kJ/kg K.

DRUCK IN BAR	TEMPERATUR IN GRD C							
	0	50	150	300	360	450	800	
1	4.213	4.024	1.491	1.543	1.57	1.591	1.635	1.878
	4.198	4.019	1.495	1.543	1.578	1.59	1.635	1.878
	0.35	0.11	-0.26	0	-0.48	0.05	-0.01	0.02
50	4.188	4.012	3.548	2.086	1.849	1.806	1.742	1.904
	4.181	4.007	3.535	2.069	1.827	1.794	1.752	1.898
	0.17	0.13	0.38	0.78	1.2	0.68	-0.59	0.31
100	4.164	3.999	3.541	3.06	2.255	2.112	1.874	1.929
	4.163	3.994	3.528	3.093	2.228	2.09	1.866	1.921
	0.01	0.14	0.38	-1.07	1.22	1.02	-0.62	0.45
200	4.117	3.976	3.529	3.041	3.241	3.196	2.212	1.98
	4.128	3.97	3.515	3.052	3.219	3.199	2.207	1.971
	-0.27	0.16	0.38	-0.37	0.65	-0.09	0.25	0.42
250	4.095	3.965	3.523	3.032	3.063	3.415	2.41	2.005
	4.111	3.958	3.51	3.04	3.054	3.419	2.395	1.998
	-0.41	0.16	0.37	-0.25	0.3	-0.11	0.43	0.31
500	3.989	3.912	3.496	3.004	2.933	2.922	2.832	2.125
	4.036	3.906	3.483	3.016	2.896	2.867	2.825	2.132
	-1.16	0.14	0.36	-0.4	1.25	1.88	0.26	-0.33
1000	3.784	3.825	3.454	3.005	2.907	2.878	2.679	2.32
	3.946	3.822	3.433	3.017	2.912	2.878	2.757	2.302
	-4.3	0.07	0.61	-0.4	-0.17	0.01	-2.49	0.79

Tafel 6. Isentropenexponent  $\gamma$ .

DRUCK IN BAR	TEMPERATUR IN GRD C							
	0	50	150	300	360	450	800	
1	1.9945	2.3368	1.316	1.3	1.294	1.291	1.283	1.246
	1.9717	2.3435	1.316	1.3	1.293	1.291	1.283	1.246
	1.14	-0.29	0.03	-0.01	0.11	-0.02	0	0
50	4.02.7	4.74.7	3.87.7	1.276	1.278	1.28	1.281	1.25
	3.98.9	4.76.6	3.95.2	1.28	1.285	1.285	1.281	1.249
	0.94	-0.41	-1.93	-0.3	-0.5	-0.36	0.02	0.08
100	2.03.3	2.41.1	1.98.7	60.43	1.266	1.272	1.284	1.254
	2.01.8	2.42.2	2.02.5	58.59	1.271	1.277	1.282	1.253
	0.73	-0.48	-1.95	3.05	-0.41	-0.38	0.1	0.15
200	1.03.7	1.24.1	1.04	36.74	7.969	1.27	1.303	1.266
	1.03.4	1.24.7	1.06	36.32	7.95	1.277	1.304	1.263
	0.31	-0.48	-1.91	1.15	0.49	-0.57	-0.09	0.28
250	83.87	100.7	85.02	31.88	10.47	3.337	1.327	1.274
	83.77	101.2	86.61	31.58	10.39	3.258	1.334	1.269
	0.11	-0.43	-1.86	0.93	0.71	2.46	-0.52	0.37
500	44.5	53.75	46.86	21.7	11.78	9.034	2.649	1.327
	44.85	53.61	47.6	21.31	11.8	9.122	2.682	1.315
	-0.79	0.26	-1.58	1.77	-0.21	-0.98	-1.26	0.92
1000	26.23	29.89	27.21	15.62	10.76	9.399	5.704	1.542
	26.38	29.04	27.75	15.45	10.46	9.081	5.417	1.548
	-0.56	2.82	-1.99	1.05	2.83	3.39	5.03	-0.4

Tafel 7. Schallgeschwindigkeit  $a$  in m/s.

DRUCK IN BAR	TEMPERATUR IN GRD C							
	0	50	150	300	360	450	800	
1	1412	1538	504.9	585.7	614.5	623.2	653.9	785.4
	1404	1540	504.8	585.7	614.2	623.3	653.9	785.4
	0.57	-0.15	0.02	0	0.05	-0.01	0	0
50	1417	1548	1452	537.7	582.9	596.1	636.7	783
	1411	1551	1466	538.5	584.4	597.3	636.8	782.7
	0.47	-0.21	-0.95	-0.14	-0.25	-0.19	-0.02	0.04
100	1422	1559	1468	919.1	543.1	563	617.9	780.8
	1417	1562	1482	904.8	544.3	564.1	617.7	780.2
	0.37	-0.24	-0.96	1.56	-0.21	-0.19	0.03	0.08
200	1433	1578	1497	999.9	539	458.4	575.4	777.3

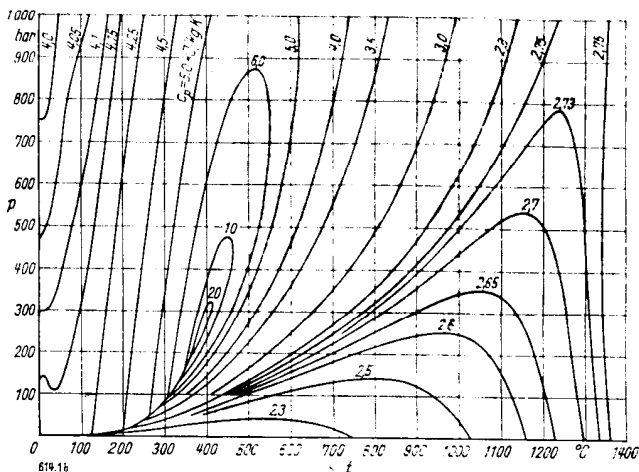
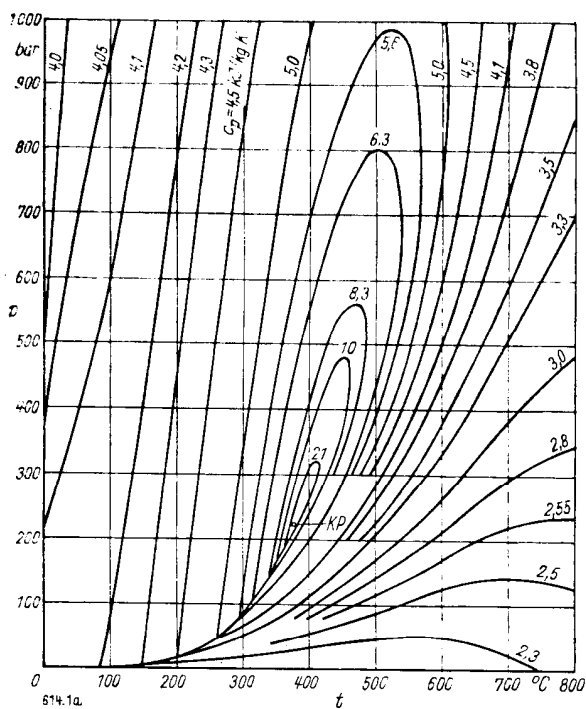


Bild 1b. Berechnet mit der MIT-Gleichung.

◀ Bild 1a. Berechnet mit der 1968-IFC-Formulation.

Bild 1. Isobare spezifische Wärmekapazität  $c_p$ .

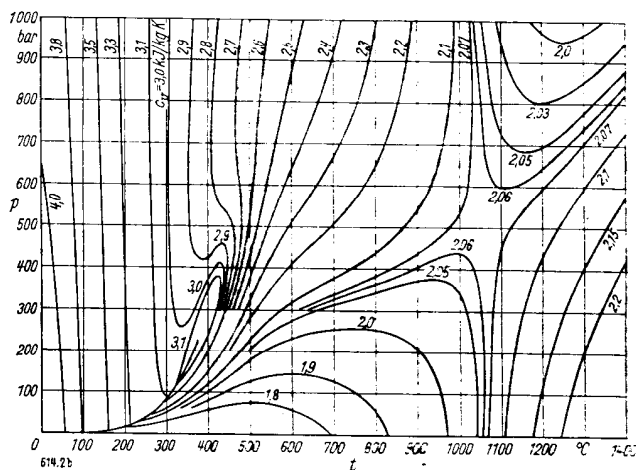
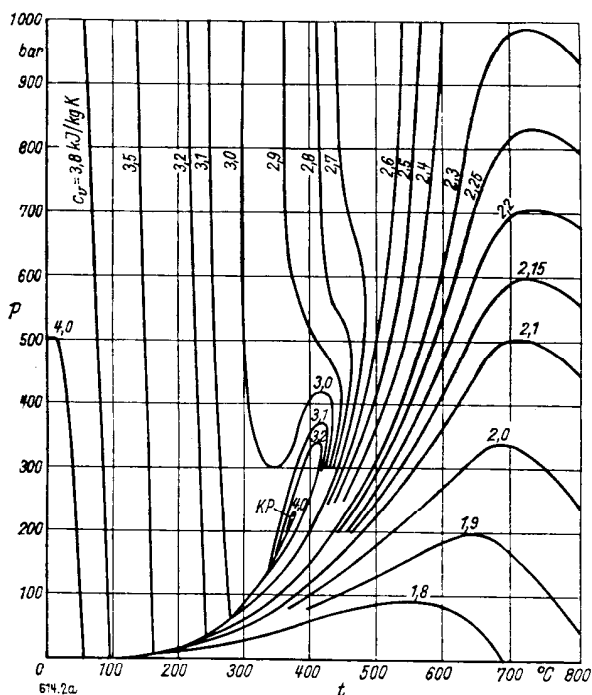


Bild 2b. Berechnet mit der MIT-Gleichung.

◀ Bild 2a. Berechnet mit der 1968-IFC-Formulation.

Bild 2. Isochore spezifische Wärmekapazität  $c_v$ .

Es ist deshalb aufschlußreich, einige der in [5] berechneten Zustandsgrößen noch einmal mit einer anderen, von der 1968-IFC-Formulation völlig verschiedenen Ausgangsgleichung zu berechnen. Dafür wird die MIT-Gleichung gewählt. Diese besteht aus einer Zustandsgleichung  $f(v, T)$  für das gesamte Einphasengebiet von 0 bis 1400 °C und von 0 bis 1000 bar. Es ist die erste bekanntgewordene Zustandsgleichung, die einen so großen Gültigkeitsbereich mit einer einzigen Gleichung beschreibt. Sie wurde aufgestellt durch Approximation ausgewählter  $p, v, T$ -Meßwerte, also nicht der Rahmentafelwerte, und durch Vorgabe einiger Fixpunkte und der isobaren spezifischen Wärmekapazität im idealen Gaszustand. Anhand von Meßwerten wurden die berechneten Werte von  $h, c_p$  und dem isenthalpen Drosselkoeffizienten  $\delta_h$  überprüft. Die

Toleranzen der Rahmentafeln 1963 werden an einigen Punkten überschritten.

Zum Vergleich der 1968-IFC-Formulation und der MIT-Gleichung wurden im Bereich von 0 bis 800 °C und von 0 bis 1000 bar folgende Zustandsgrößen berechnet: die spezifische Enthalpie  $h$ , die spezifische Entropie  $s$ , die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p$  und  $c_v$ , der Isentropenexponent  $\gamma$ , die Schallgeschwindigkeit  $a$  und die Drosselkoeffizienten  $\delta_h$  und  $\delta_T$ . Die **Tafeln 2 bis 9** zeigen einige Ergebnisse dieser Rechnung. Die obere Zeile jeder Isobare gibt die IFC-Werte, die mittlere die MIT-Werte und die untere die Differenzen in Prozent bezogen auf die IFC-Werte wieder. Die relativen Abweichungen wurden an den Punkten weggelassen, an denen wegen der Kleinheit der Bezugswerte eine solche Angabe nicht sinnvoll ist.

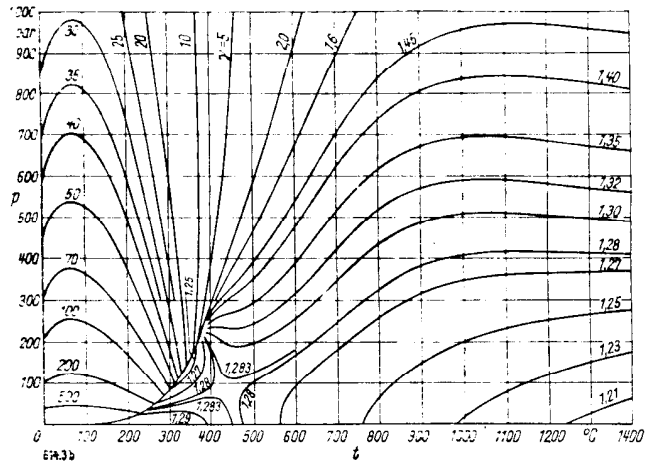
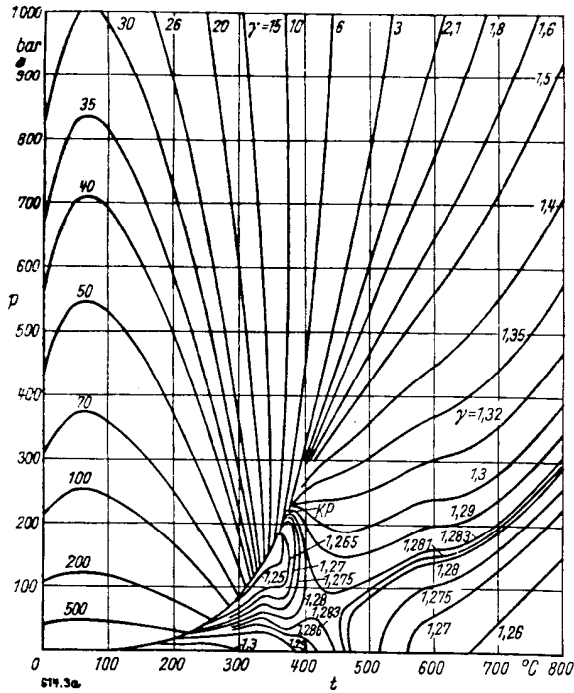


Bild 3b. Berechnet mit der MIT-Gleichung.

◀ Bild 3a. Berechnet mit der 1968-IFC-Formulation.

Bild 3. Isentropenexponent  $\gamma$ .

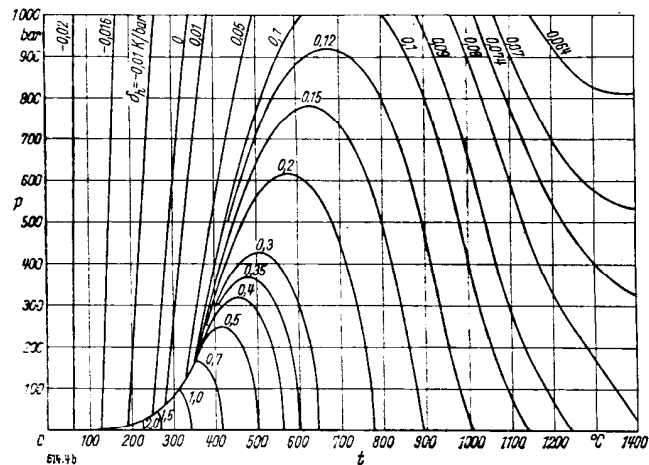
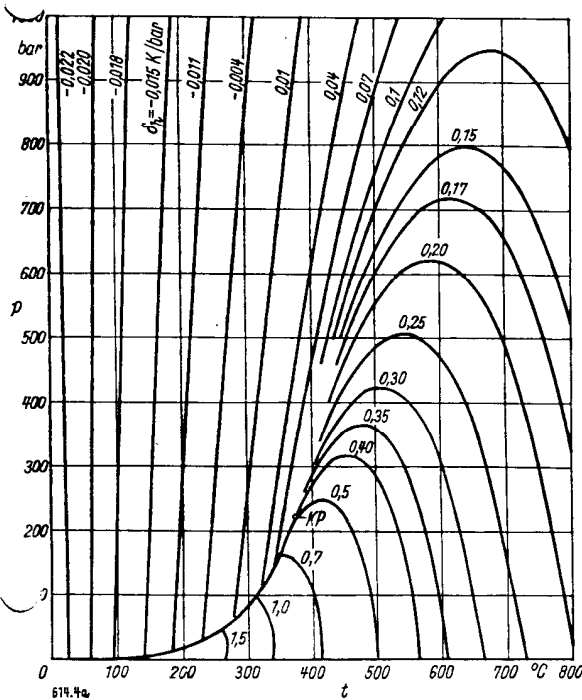


Bild 4b. Berechnet mit der MIT-Gleichung.

◀ Bild 4a. Berechnet mit der 1968-IFC-Formulation.

Bild 4. Isenthalper Drosselkoeffizient  $\delta_h$ .

In den Bildern 1 bis 4 ist in der  $p, T$ -Ebene der Verlauf der Zustandsgrößen  $c_p$ ,  $c_v$ ,  $\gamma$  und  $\delta_h$  dargestellt, die mit beiden Gleichungssystemen in ihrem jeweiligen Gültigkeitsbereich berechnet wurden.

Die Tafeln 2 bis 9 und die Bilder 1 bis 4 zeigen, daß die nach beiden Gleichungssystemen berechneten Zustandsgrößen sehr gut übereinstimmen. Im allgemeinen sind die Abweichungen kleiner als die Unsicherheiten der zugrunde liegenden experimentellen Ergebnisse.

Oberhalb von 650 °C weicht in den Bildern 1 bis 3 der Verlauf der Werte der 1968-IFC-Formulation und der MIT-Gleichung bereichsweise leicht voneinander ab. Entsprechende Meßwerte in diesem Temperaturbereich sind für  $c_v$  bekannt [6]. Sie bestätigen qualitativ den Verlauf der  $c_v$ -Linien der MIT-Gleichung, weichen aber zahlen-

mäßig bis zu 7 bzw. 8% von den berechneten  $c_v$ -Werten beider Gleichungssysteme ab. Besonders aufschlußreich könnten neue Messungen der Drosselkoeffizienten  $\delta_h$  und  $\delta_T$  bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken sein, da in diesem Gebiet die entsprechenden Werte bis über 8% voneinander abweichen (siehe Tafeln 8 und 9).

Hier nicht abgebildete Darstellungen von  $c_p$  und  $c_v$  mit der Temperatur als Abszisse und dem Druck als Parameter zeigen, daß die 1968-IFC-Formulation bei Temperaturen zwischen 340 und 400 °C leicht wellige Ergebnisse liefert. In der Abbildung des Isentropenexponenten (Bild 3a) werden diese physikalisch nicht begründbaren Wellen der 1968-IFC-Formulation ebenfalls sichtbar. Diese Welligkeit erklärt auch die relativ großen Differenzen zwischen den Ergebnissen beider Gleichungssysteme in diesem Temperaturbereich in den Tafeln 6 und 7.

Trotz dieser Differenzen kann aufgrund der sehr guten allgemeinen Übereinstimmung aller bisher nach der 1968-IFC-Formulation und der MIT-Gleichung berechneten thermodynamischen Zustandsgrößen mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß sämtliche Zustandsgrößen, in deren Berechnung das thermodynamische Potential sowie dessen erste und zweite Ableitungen eingehen, von beiden Gleichungssystemen im Bereich von 0 bis 800 °C und von 0 bis 1 000 bar annähernd physikalisch richtig wiedergegeben werden.

Noch weiter erhärtet wird diese Annahme durch analoge Vergleiche der Ergebnisse der 1967-IFC-Formulation mit denen der beiden anderen Gleichungssysteme, die hier nicht im einzelnen wiedergegeben werden sollen, jedoch ebenfalls weitgehend gute Übereinstimmung ergeben.

BWK 614

#### Schrifttum

[1] The 1967 IFC Formulation for Industrial Use, issued by the International Formulation Committee of the Sixth International Conference on the Properties of Steam. Zu beziehen von der VDI-Fachgruppe Energietechnik, 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. Zu beziehen von ASME, 345 East 47 Street, New York, N. Y. 10017, USA.

[3] Keyes, P. G., J. H. Keenan, P. G. Hill u. J. G. Moore: A Fundamental Equation for Liquid and Vapor Water. Report at the Seventh International Conference on the Properties of Steam, Tokyo, 1968.

[4] VDI-Wasserdampf Tafeln, 7. Auflage. Hrsg. E. Schmidt. Berlin/Heidelberg/New York und München 1968. S. 145/49.

[5] Grigull, U., J. Bach u. M. Reimann: Die Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf nach "The 1968 IFC Formulation". Wärme- und Stoffübertragung **1** (1968), S. 202/13.

[6] Amirchanow, Ch. I., G. W. Stepanow, B. A. Mursalow u. B. G. Alibekow: Die isochore Wärmekapazität des Wassers und Wasserdampfes bis 800 °C und 1 000 bar (russisch). Report at the Seventh International Conference on the Properties of Steam, Tokyo, 1968.

[7] Grigull, U., J. Bach u. M. Reimann: Stand der internationalen Wasserdampfforschung. BWK **21** (1969) Nr. 3, S. 146/50.