

# Dielektrizitätskonstante und Ionenprodukt von Wasser und Wasserdampf

U. Grigull, München

Sonderdruck aus BWK · Brennstoff-Wärme-Kraft · 35 (1983) · Heft 6

Es werden Formulationen und Tafelwerte für die relative statische Dielektrizitätskonstante (relative statische Permittivität)  $\epsilon_r$  und das Ionenprodukt  $K_w$  von Wasser und Wasserdampf mitgeteilt, wie sie von der International Association for the Properties of Steam als international anerkannte Standardwerte veröffentlicht worden sind. Diese, das elektrochemische Verhalten des Wassers beschreibenden Größen sind aus technischen wie aus wissenschaftlichen Gründen interessant, nämlich für Probleme der Korrosion, der Chemie der Dampfkessel und Kreisläufe, für die Verwendung von geothermischem Tiefenwasser, für die Ozeanographie, für das Verhalten wässriger Elektrolytlösungen und zur Strukturaufklärung. — Einleitend werden Organisation und Stand der internationalen Wasserdampfforschung behandelt.

## Stand der internationalen Wasserdampfforschung

Seit der Erfindung der Dampfmaschine und noch für jede absehbare Zukunft ist Wasserdampf das wichtigste Arbeitsmedium in Wärmekraftwerken. Die Erforschung der Eigenschaften des Wasserdampfs wurde vor über 50 Jahren als internationale Gemeinschaftsaufgabe erkannt und mit der Einberufung der „First International Steam Table Conference“ in London im Juli 1929 auch tatkräftig begonnen. Diese Konferenzen, auf denen die erzielten Forschungsergebnisse jeweils zusammengefaßt werden, dauern bis heute an. Die neunte (bisher letzte) Konferenz fand unter dem Namen „9th International Conference on the Properties of Steam“ im September 1979 in München statt. Der Berichtsband [1] enthält die 70 wissenschaftlichen Vorträge sowie Berichte über weitere Aktivitäten, darunter einen solchen von H. Hausen, Hannover, über die oben erwähnte Londoner Konferenz von 1929. Die 10. Konferenz soll vom 2. bis 7. September 1984 in Moskau stattfinden.

Um den wissenschaftlichen Austausch unter den beteiligten Forschergruppen auch zwischen den Konferenzen zu erleichtern, wurde 1968 die „International Association for the Properties of Steam“, kurz IAPS genannt, ins Leben gerufen, die sich als ein internationaler „Non-profit“-Zusammenschluß nationaler Organisationen versteht mit dem Zweck,

1. die Werte der Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf für die industrielle und die wissenschaftliche Anwendung in standardisierte Formulationen mit internationaler Anerkennung zu bringen,
2. weitere Forschung über Wasser und Wasserdampf anzuregen, zu fördern und zu koordinieren, die erhaltenen Werte zu analysieren und auszuwerten und die Ergebnisse bekanntzumachen und zu verbreiten.

Über die Aktivitäten der IAPS berichtet ihr Executive Secretary, Dr. H.J. White jun., Washington, in dem schon zitierten Berichtsband [1]. Auch liegt eine Dokumentation über die 50 Jahre internationaler Wasserdampfforschung vor, die von der japanischen Delegation der IAPS zusammengestellt wurde [2]. Die Bundesrepublik Deutschland nimmt an dieser internationalen Gemeinschaftsaufgabe durch den „VDI-Ausschuß für Wasserdampfforschung“ teil, der zugleich das nationale Komitee der IAPS darstellt. Sie ist auch Mitglied des „Executive Committee“, des eigentlichen Ausführungsorgans der IAPS. Weitere Mitgliedsländer sind Canada, CSSR, Frankreich, Japan, UK, USA, UdSSR.

Die Gemeinschaftsforschung erstreckte sich ursprünglich auf

die klassischen Zustandsgrößen des thermodynamischen Gleichgewichts von Wasser<sup>1)</sup>, wie etwa Druck, Volumen, Temperatur, Enthalpie, Entropie, Wärmekapazität und andere. In letzter Zeit wurden daneben auch die Transportgrößen behandelt und ihre Werte in international anerkannten „Formulationen“ mitgeteilt. Hierüber wurde in dieser Zeitschrift [3; 4] regelmäßig berichtet. Die Wasserdampftafeln wurden jeweils auf den neuesten Stand weitergeführt [5; 6].

Eine besondere Arbeitsgruppe der IAPS beschäftigt sich ferner mit jenen Größen, die für das elektrochemische Verhalten des Wassers maßgebend sind. Die Erforschung dieser Größen ist aus technischen wie aus wissenschaftlichen Gründen notwendig, nämlich für Probleme der Korrosion und der Chemie der Dampfkessel und Kreisläufe, für die Verwendung von geothermischem Tiefenwasser und für die Ozeanographie, für das Verhalten wässriger Elektrolytlösungen und für die Strukturaufklärung. Für zwei dieser Größen,

- die statische Dielektrizitätskonstante (statische Permittivität) und
- das Ionenprodukt

liegen inzwischen Verlautbarungen (Releases) der IAPS mit international angenommenen Gleichungen vor. Hierüber wird im folgenden berichtet.

## Statische Dielektrizitätskonstante (statische Permittivität)

Die in einem elektrischen Kondensator enthaltene Ladung  $Q$  läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$Q = \epsilon S U \quad (1)$$

Das Dielektrikum, also das zwischen den Belägen befindliche Medium, sei homogen und isotrop. Die SI-Einheit von  $Q$  ist Amperesekunde oder Coulomb ( $As=C$ ).  $U$  ist die an den Belägen anliegende Potentialdifferenz mit der SI-Einheit Volt.  $S$  ist der nur von der Geometrie des Kondensators abhängige Formkoeffizient<sup>2)</sup> (engl.: shape factor) mit der SI-Einheit Meter.  $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante, auch Permittivität genannt [7], mit der SI-Einheit  $As/Vm = F/m$  (Farad durch Meter).

Bei nicht zu großer Feldstärke (das ist der negative Gradient des Potentials) ist  $\epsilon$  von der Feldstärke unabhängig. Liegt an den Belägen ein Wechselfeld an, so wird bei niedrigen Frequenzen die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von der Frequenz unabhängig. Man spricht dann von der statischen Dielektrizitätskonstante (der statischen Permittivität). Nur diese wird im folgenden behandelt. Unter den gemachten Voraussetzungen ist  $\epsilon$  eine reine Zustandsgröße des Dielektrikums und läßt sich als Funktion zweier weiterer Zustandsgrößen darstellen. Davon wird weiter unten Gebrauch gemacht.

Befindet sich zwischen den Belägen des Kondensators ein masseloser Raum, das sogenannte Vakuum, so ist in Gl. (1) für  $\epsilon$  der Wert  $\epsilon_0$ , die elektrische Feldkonstante oder Permittivität des Vakuums einzusetzen.  $\epsilon_0$  ist eine Naturkonstante<sup>3)</sup> mit dem heutigen Bestwert [8]

$$\epsilon_0 = (8,85418782 \pm 0,00000007) \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Im folgenden bezieht sich das Wort „Wasser“ auf alle in Frage kommenden Phasen der Substanz Wasser (engl.: water substance), also wenn erforderlich auf flüssiges Wasser wie auf Wasserdampf.

<sup>2)</sup> Man kann sich  $S$  als Quotient aus mittlerer Oberfläche zu mittlerem Abstand vorstellen.

<sup>3)</sup> Es gilt die Beziehung  $\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$  mit  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/Am als magnetische Feldkonstante und  $c$  als Vakuumlichtgeschwindigkeit.

Tabelle 1: Relative statische Dielektrizitätskonstante (relative statische Permittivität)  $\epsilon_r$ , berechnet nach Gl. (4) als Funktion der Temperatur  $t$  in °C und des Druckes  $p$  in bar. Die Werte oberhalb der Stufenlinie gelten für Dampf, unterhalb für Wasser.

| $p$<br>bar | $t$ in °C |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|            | 0         | 25    | 50    | 75    | 100   | 125   | 150   | 175   | 200   | 225   | 250   | 275   | 300   | 350   | 400   | 450   | 500   | 550   |
| 1          | 87,81     | 78,46 | 69,91 | 62,24 | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00  |
| 5          | 87,83     | 78,47 | 69,92 | 62,25 | 55,43 | 49,36 | 43,95 | 1,01  | 1,01  | 1,01  | 1,01  | 1,01  | 1,01  | 1,01  | 1,01  | 1,01  | 1,01  | 1,01  |
| 10         | 87,86     | 78,49 | 69,94 | 62,27 | 55,44 | 49,37 | 43,96 | 39,11 | 1,02  | 1,02  | 1,02  | 1,02  | 1,02  | 1,02  | 1,02  | 1,02  | 1,02  | 1,02  |
| 25         | 87,93     | 78,55 | 69,99 | 62,33 | 55,50 | 49,43 | 44,02 | 39,17 | 34,79 | 1,07  | 1,06  | 1,05  | 1,04  | 1,04  | 1,03  | 1,03  | 1,02  | 1,02  |
| 50         | 88,05     | 78,65 | 70,09 | 62,42 | 55,59 | 49,52 | 44,12 | 39,28 | 34,90 | 30,89 | 27,15 | 1,13  | 1,11  | 1,08  | 1,07  | 1,06  | 1,05  | 1,04  |
| 100        | 88,28     | 78,85 | 70,27 | 62,59 | 55,76 | 49,70 | 44,30 | 39,47 | 35,11 | 31,13 | 27,43 | 23,90 | 20,39 | 1,23  | 1,17  | 1,14  | 1,11  | 1,10  |
| 200        | 88,75     | 79,24 | 70,63 | 62,94 | 56,11 | 50,05 | 44,66 | 39,85 | 35,52 | 31,58 | 27,95 | 24,54 | 21,24 | 14,07 | 1,64  | 1,42  | 1,32  | 1,26  |
| 300        | 89,20     | 79,63 | 70,98 | 63,28 | 56,44 | 50,39 | 45,01 | 40,22 | 35,91 | 32,01 | 28,43 | 25,11 | 21,95 | 15,66 | 5,91  | 2,07  | 1,68  | 1,51  |
| 400        | 89,64     | 80,00 | 71,32 | 63,61 | 56,77 | 50,72 | 45,34 | 40,56 | 36,28 | 32,40 | 28,87 | 25,61 | 22,56 | 16,72 | 10,46 | 3,84  | 2,34  | 1,90  |
| 500        | 90,07     | 80,36 | 71,66 | 63,93 | 57,08 | 51,03 | 45,67 | 40,89 | 36,63 | 32,78 | 29,28 | 26,08 | 23,10 | 17,55 | 12,16 | 6,57  | 3,45  | 2,48  |
| 600        | 90,49     | 80,72 | 71,98 | 64,24 | 57,39 | 51,34 | 45,98 | 41,21 | 36,96 | 33,13 | 29,67 | 26,50 | 23,58 | 18,24 | 13,28 | 8,53  | 4,90  | 3,26  |
| 700        | 90,90     | 81,07 | 72,30 | 64,54 | 57,69 | 51,64 | 46,28 | 41,52 | 37,28 | 33,47 | 30,03 | 26,90 | 24,02 | 18,84 | 14,16 | 9,87  | 6,31  | 4,20  |
| 800        | 91,29     | 81,42 | 72,62 | 64,84 | 57,98 | 51,93 | 46,57 | 41,82 | 37,59 | 33,79 | 30,37 | 27,27 | 24,43 | 19,37 | 14,88 | 10,88 | 7,50  | 5,16  |
| 900        | 91,67     | 81,75 | 72,92 | 65,13 | 58,27 | 52,21 | 46,86 | 42,11 | 37,89 | 34,10 | 30,70 | 27,62 | 24,81 | 19,85 | 15,50 | 11,70 | 8,47  | 6,06  |
| 1000       | 92,04     | 82,08 | 73,22 | 65,42 | 58,55 | 52,49 | 47,14 | 42,39 | 38,17 | 34,40 | 31,01 | 27,95 | 25,17 | 20,29 | 16,05 | 12,39 | 9,29  | 6,88  |
| 1250       | 92,89     | 82,84 | 73,93 | 66,09 | 59,19 | 53,12 | 47,78 | 43,05 | 38,86 | 35,13 | 31,78 | 28,76 | 26,03 | 21,26 | 17,21 | 13,77 | 10,88 | 8,53  |
| 1500       | 93,71     | 83,57 | 74,62 | 66,74 | 59,82 | 53,75 | 48,40 | 43,68 | 39,50 | 35,78 | 32,46 | 29,47 | 26,77 | 22,09 | 18,16 | 14,85 | 12,07 | 9,80  |
| 1750       | 94,48     | 84,28 | 75,27 | 67,36 | 60,42 | 54,34 | 48,98 | 44,27 | 40,10 | 36,39 | 33,09 | 30,12 | 27,45 | 22,83 | 18,98 | 15,74 | 13,04 | 10,81 |
| 2000       | 95,20     | 84,94 | 75,89 | 67,95 | 61,00 | 54,90 | 49,54 | 44,83 | 40,66 | 36,97 | 33,67 | 30,72 | 28,07 | 23,49 | 19,69 | 16,51 | 13,86 | 11,65 |
| 2250       | 95,87     | 85,58 | 76,50 | 68,53 | 61,55 | 55,44 | 50,08 | 45,36 | 41,20 | 37,51 | 34,22 | 31,28 | 28,64 | 24,09 | 20,33 | 17,19 | 14,56 | 12,38 |
| 2500       | 96,51     | 86,20 | 77,08 | 69,08 | 62,08 | 55,96 | 50,59 | 45,87 | 41,70 | 38,02 | 34,74 | 31,81 | 29,17 | 24,65 | 20,91 | 17,80 | 15,19 | 13,01 |
| 3000       | 97,69     | 87,34 | 78,17 | 70,14 | 63,10 | 56,94 | 51,55 | 46,82 | 42,65 | 38,97 | 35,69 | 32,77 | 30,15 | 25,65 | 21,94 | 18,85 | 16,25 | 14,07 |
| 3500       | 98,75     | 88,40 | 79,19 | 71,12 | 64,05 | 57,86 | 52,45 | 47,70 | 43,52 | 39,83 | 36,56 | 33,64 | 31,02 | 26,53 | 22,83 | 19,74 | 17,14 | 14,93 |
| 4000       | 99,72     | 89,39 | 80,13 | 72,03 | 64,94 | 58,74 | 53,30 | 48,53 | 44,33 | 40,64 | 37,36 | 34,43 | 31,81 | 27,32 | 23,62 | 20,52 | 17,89 | 15,66 |
| 4500       | 100,60    | 90,30 | 81,02 | 72,89 | 65,78 | 59,56 | 54,10 | 49,31 | 45,10 | 41,38 | 38,09 | 35,16 | 32,54 | 28,04 | 24,32 | 21,20 | 18,55 | 16,28 |
| 5000       | 101,42    | 91,16 | 81,84 | 73,69 | 66,57 | 60,33 | 54,85 | 50,05 | 45,82 | 42,09 | 38,78 | 35,84 | 33,21 | 28,70 | 24,96 | 21,82 | 19,14 | 16,83 |

In Tabellenwerken ist meist die relative statische Dielektrizitätskonstante (relative statische Permittivität)  $\epsilon_r$  angegeben, die nach der Gleichung

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (3)$$

definiert ist und die die Dimension einer Zahl hat.  $\epsilon_r$  gibt an, um welchen Faktor ein Dielektrikum die Kapazität eines Kondensators (das ist  $Q/U$ ) gegenüber dem Vakuum erhöht.

Die Mitglieder der von der IAPS beauftragten Arbeitsgruppe haben alle im Schrifttum verfügbaren Meßwerte von  $\epsilon$  und  $\epsilon_r$  von Wasser zusammengestellt, die auch in den Arbeiten [9] und [10] wiedergegeben sind. Nach kritischer Würdigung dieser Daten wurde eine Gleichung zur Berechnung von  $\epsilon_r$  als Funktion der Temperatur  $T$  und der Dichte  $\rho$  empfohlen [10], die von den Mitgliedsländern des Executive Committee anerkannt und danach von der IAPS veröffentlicht wurde [11]. Diese Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} \epsilon_r = & 1 + \left(\frac{A}{T^*}\right) \rho^* + \left(\frac{B}{T^*} + C + DT^*\right) \rho^{*2} + \\ & + \left(\frac{E}{T^*} + FT^* + GT^{*2}\right) \rho^{*3} + \\ & + \left(\frac{H}{T^{*2}} + \frac{I}{T^*} + K\right) \rho^{*4} \end{aligned} \quad (4)$$

Es bedeuten

$T$  die Temperatur der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968,

$T^* = T/T_0$  mit  $T_0 = 298,15 \text{ K} \pm 25^\circ\text{C}$ , der Standardtemperatur der chemischen Thermodynamik,

$\rho$  die Dichte,

$\rho^* = \rho/\rho_0$  mit  $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$ .

Die Konstanten A bis K in Gl. (4) haben folgende Werte:

$$\begin{aligned} A = & + 7,625 71 & F = & + 41,790 9 \\ B = & + 244,003 & G = & - 10,209 9 \\ C = & - 140,569 & H = & - 45,205 9 \\ D = & + 27,784 1 & I = & + 84,639 5 \\ E = & - 96,280 5 & K = & - 35,864 4. \end{aligned}$$

Gl. (4) gilt in den Temperaturgrenzen

$$273,15 \text{ K} \leq T \leq 823,15 \text{ K} \text{ entsprechend } 0^\circ\text{C} \leq t \leq 550^\circ\text{C}$$

und in den Dichtegrenzen

$$0 < \rho \leq 1150 \text{ kg/m}^3.$$

Tabelle 2: Relative statische Dielektrizitätskonstante (relative statische Permittivität) für gesättigtes Wasser  $\epsilon_r$  und gesättigten Dampf  $\epsilon_r'$

| $t$ (°C) | $\epsilon_r$ | $\epsilon_r'$ | $t$ (°C) | $\epsilon_r$ | $\epsilon_r'$ |
|----------|--------------|---------------|----------|--------------|---------------|
| 0,0      | 87,81        | 1,00          | 190,0    | 36,44        | 1,03          |
| 10,0     | 83,99        | 1,00          | 200,0    | 34,74        | 1,04          |
| 20,0     | 80,27        | 1,00          | 210,0    | 33,11        | 1,05          |
| 30,0     | 76,67        | 1,00          | 220,0    | 31,53        | 1,06          |
| 40,0     | 73,22        | 1,00          | 230,0    | 30,01        | 1,07          |
| 50,0     | 69,90        | 1,00          | 240,0    | 28,53        | 1,09          |
| 60,0     | 66,73        | 1,00          | 250,0    | 27,08        | 1,11          |
| 70,0     | 63,70        | 1,00          | 260,0    | 25,68        | 1,13          |
| 80,0     | 60,81        | 1,00          | 270,0    | 24,30        | 1,15          |
| 90,0     | 58,05        | 1,00          | 280,0    | 22,94        | 1,18          |
| 100,0    | 55,41        | 1,00          | 290,0    | 21,60        | 1,22          |
| 110,0    | 52,90        | 1,01          | 300,0    | 20,26        | 1,27          |
| 120,0    | 50,50        | 1,01          | 310,0    | 18,92        | 1,33          |
| 130,0    | 48,22        | 1,01          | 320,0    | 17,56        | 1,40          |
| 140,0    | 46,03        | 1,01          | 330,0    | 16,17        | 1,50          |
| 150,0    | 43,94        | 1,01          | 340,0    | 14,72        | 1,64          |
| 160,0    | 41,95        | 1,02          | 350,0    | 13,16        | 1,85          |
| 170,0    | 40,03        | 1,02          | 360,0    | 11,36        | 2,19          |
| 180,0    | 38,20        | 1,03          | 370,0    | 8,70         | 3,00          |

Dem entspricht ein ungefährer Druckbereich von

$$0 < p \leq 5000 \text{ bar.}$$

Die Dichten  $\rho$  in Gl. (4) sind bis zu Drücken von 1000 bar mit Hilfe der „1968 IFC Formulation for Scientific and General Use“ [12] zu berechnen, für höhere Drücke nach einer von J. Juza [13] angegebenen Zustandsgleichung.

Die nach Gl. (4) berechneten Werte der relativen statischen Dielektrizitätskonstante (relative statische Permittivität)  $\epsilon_r$  sind für bestimmte Werte von Temperatur und Druck in *Tabelle 1* zusammengestellt [9]. Eine Stufenlinie trennt im Zweiphasenbereich die Werte für Dampf (oberhalb) von denen für Wasser (unterhalb). Die Sättigungswerte  $\epsilon_r'$  für gesättigtes Wasser und  $\epsilon_r''$  für gesättigten Dampf sind in *Tabelle 2* aufgeführt [9]. *Bild 1* zeigt den Verlauf von  $\epsilon_r$  im Gültigkeitsbereich von Gl. (4) als Funktion der Temperatur mit dem Druck als Parameter.

Die relativen Unsicherheiten der mit Gl. (4) berechneten  $\epsilon_r$ -Werte setzen sich aus den Unsicherheiten der zugrunde liegenden Maßwerte und den Unsicherheiten von deren Wiedergabe durch Gl. (4) zusammen. Sie sind für die einzelnen Bereiche verschieden, wie *Bild 2* zeigt, in dem diese Bereiche in einem Temperatur-Dichte-Diagramm dargestellt sind [9].

### Ionenprodukt

Das Ionenprodukt von Wasser ist ein Maß für seine Eigendissoziation, die wir formal durch die Reaktionsgleichung



beschreiben können. Danach existieren nebeneinander Wassermoleküle und Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen, deren relative Menge im Zustand des Gleichgewichts durch eine Gleichgewichtskonstante

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} \quad (6)$$

angegeben werden kann, in der  $a$  die Aktivität bedeutet, die die Dimension einer Zahl hat. Die Ionenkonzentrationen sind sehr klein (bei 20°C ist der Molenbruch  $x(\text{H}^+) \approx 10^{-7}$ ), so daß wir reines Wasser als hochverdünnte Lösung von Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen in undissoziiertem Wasser ansehen können. Es ist zweckmäßig und üblich, bei verdünnten Lösungen nicht mit der Aktivität  $a_i$  der Komponente  $i$ , sondern mit der Molalität  $m_i$  zu rechnen, das ist der Quotient aus der Stoffmenge  $n_i$  zur Masse des Lösungsmittels. Danach ist

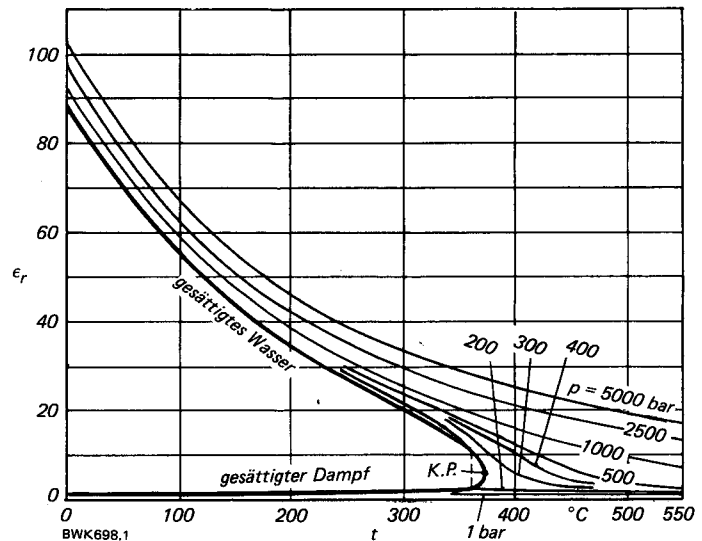
$$m_i = \frac{n_i}{n_1 M_1} \quad (7),$$

wenn der Index 1 für das Lösungsmittel gilt und  $M_1$  dessen molare Masse bedeutet. Die SI-Einheit von  $m_i$  ist mol/kg. Für das Lösungsmittel ist nach Definition  $m_1 = 1/M_1$ . Für Wasser ist  $M_1 = M(\text{H}_2\text{O}) \approx 18 \text{ kg/kmol}$ .

Die Aktivität  $a_i$  wird der Molalität  $m_i$  durch die Beziehung [14; 15]

$$a_i = \gamma_i m_i / m_0 \quad (8)$$

proportional gesetzt, in der  $\gamma_i$  den Aktivitätskoeffizienten der Komponente  $i$  bedeutet und  $m_0$  einen Standardwert der Molalität, für den der Wert  $m_0 = 1 \text{ mol/kg}$  üblich ist.  $\gamma$  hat die Dimension einer Zahl.



**Bild 1:** Relative statische Dielektrizitätskonstante (relative statische Permittivität)  $\epsilon_r$  nach Gl. (4) als Funktion der Temperatur mit dem Druck als Parameter. K.P. bedeutet kritischer Punkt

Setzt man  $a_i$  aus Gl. (8) in Gl. (6) ein, so entsteht der Ausdruck

$$K_a = \frac{m(\text{H}^+) m(\text{OH}^-) / m_0^2 \gamma(\text{H}^+) \gamma(\text{OH}^-)}{m(\text{H}_2\text{O}) / m_0 \gamma(\text{H}_2\text{O})} \quad (9)$$

In hochverdünnten Lösungen können wir die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i \approx 1$  setzen. Damit erhalten wir

$$K_a = \frac{m(\text{H}^+) m(\text{OH}^-) / m_0^2}{m(\text{H}_2\text{O}) / m_0} \quad (10)$$

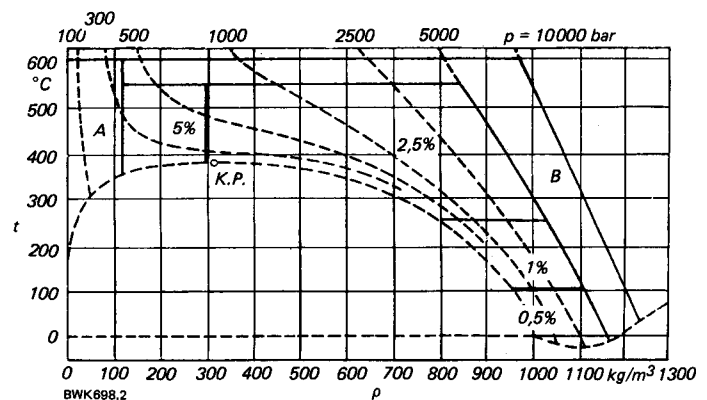
Der Nenner der rechten Seite von Gl. (10) ist eine Zahl mit dem Wert

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m_0} = \frac{1}{M(\text{H}_2\text{O}) m_0} \approx \frac{10^3}{18} = 55,5,$$

der Zähler ist das Ionenprodukt von Wasser

$$K_w = \frac{m(\text{H}^+) m(\text{OH}^-)}{m_0^2} \approx 55,5 K_a \quad (11)$$

Wegen der kleinen Zahlenwerte von  $K_w$  wird üblicherweise der dekadische Logarithmus  $\log_{10} K_w$  angegeben.



**Bild 2:** Relative Unsicherheiten von  $\epsilon_r$  nach Gl. (4) in einem Temperatur-Dichte-Diagramm  
Bereich A: über 5%.  
Bereich B: Extrapolation mit verringerter Zuverlässigkeit möglich.

Tabelle 3: Werte von  $-\log_{10} K_w$  nach Gl. (12) als Funktion der Temperatur  $t$  in  $^{\circ}\text{C}$  und des Druckes  $p$  in bar

| $p$<br>bar  | $t$ in $^{\circ}\text{C}$ |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|             | 0                         | 25     | 50     | 75     | 100    | 150    | 200    | 250    | 300    |
| Gesättigtes |                           |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Wasser      | 14,938                    | 13,995 | 13,275 | 12,712 | 12,265 | 11,638 | 11,289 | 11,191 | 11,406 |
| 250         | 14,83                     | 13,90  | 13,19  | 12,63  | 12,18  | 11,54  | 11,16  | 11,01  | 11,14  |
| 500         | 14,72                     | 13,82  | 13,11  | 12,55  | 12,10  | 11,45  | 11,05  | 10,85  | 10,86  |
| 750         | 14,62                     | 13,73  | 13,04  | 12,48  | 12,03  | 11,36  | 10,95  | 10,72  | 10,66  |
| 1000        | 14,53                     | 13,66  | 12,96  | 12,41  | 11,96  | 11,29  | 10,86  | 10,60  | 10,50  |
| 1500        | 14,34                     | 13,53  | 12,85  | 12,29  | 11,84  | 11,16  | 10,71  | 10,43  | 10,26  |
| 2000        | 14,21                     | 13,40  | 12,73  | 12,18  | 11,72  | 11,04  | 10,57  | 10,27  | 10,08  |
| 2500        | 14,08                     | 13,28  | 12,62  | 12,07  | 11,61  | 10,92  | 10,45  | 10,12  | 9,91   |
| 3000        | 13,97                     | 13,18  | 12,53  | 11,98  | 11,53  | 10,83  | 10,34  | 9,99   | 9,76   |
| 3500        | 13,87                     | 13,09  | 12,44  | 11,90  | 11,44  | 10,74  | 10,24  | 9,88   | 9,63   |
| 4000        | 13,77                     | 13,00  | 12,35  | 11,82  | 11,37  | 10,66  | 10,16  | 9,79   | 9,52   |
| 5000        | 13,60                     | 12,83  | 12,19  | 11,66  | 11,22  | 10,52  | 10,00  | 9,62   | 9,34   |
| 6000        | 13,44                     | 12,68  | 12,05  | 11,53  | 11,09  | 10,39  | 9,87   | 9,48   | 9,18   |
| 7000        | 13,31                     | 12,55  | 11,93  | 11,41  | 10,97  | 10,27  | 9,75   | 9,35   | 9,04   |
| 8000        | 13,18                     | 12,43  | 11,82  | 11,30  | 10,86  | 10,17  | 9,64   | 9,24   | 8,93   |
| 9000        | 13,04                     | 12,31  | 11,71  | 11,20  | 10,77  | 10,07  | 9,54   | 9,13   | 8,82   |
| 10000       | 12,91                     | 12,21  | 11,62  | 11,11  | 10,68  | 9,98   | 9,45   | 9,04   | 8,71   |

| $p$<br>bar  | $t$ in $^{\circ}\text{C}$ |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             | 350                       | 400   | 450   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   | 1000  |
| Gesättigtes |                           |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Wasser      | 12,30                     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 250         | 11,77                     | 19,43 | 21,59 | 22,40 | 23,27 | 23,81 | 24,23 | 24,59 | 24,93 |
| 500         | 11,14                     | 11,88 | 13,74 | 16,13 | 18,30 | 19,29 | 19,92 | 20,39 | 20,80 |
| 750         | 10,79                     | 11,17 | 11,89 | 13,01 | 15,25 | 16,55 | 17,35 | 17,93 | 18,39 |
| 1000        | 10,54                     | 10,77 | 11,19 | 11,81 | 13,40 | 14,70 | 15,58 | 16,22 | 16,72 |
| 1500        | 10,22                     | 10,29 | 10,48 | 10,77 | 11,59 | 12,50 | 13,30 | 13,97 | 14,50 |
| 2000        | 9,98                      | 9,98  | 10,07 | 10,23 | 10,73 | 11,36 | 11,98 | 12,54 | 12,97 |
| 2500        | 9,79                      | 9,74  | 9,77  | 9,86  | 10,18 | 10,63 | 11,11 | 11,59 | 12,02 |
| 3000        | 9,61                      | 9,54  | 9,53  | 9,57  | 9,78  | 10,11 | 10,49 | 10,89 | 11,24 |
| 3500        | 9,47                      | 9,37  | 9,33  | 9,34  | 9,48  | 9,71  | 10,02 | 10,35 | 10,62 |
| 4000        | 9,34                      | 9,22  | 9,16  | 9,15  | 9,23  | 9,41  | 9,65  | 9,93  | 10,13 |
| 5000        | 9,13                      | 8,99  | 8,90  | 8,85  | 8,85  | 8,95  | 9,11  | 9,30  | 9,42  |
| 6000        | 8,96                      | 8,80  | 8,69  | 8,62  | 8,57  | 8,61  | 8,72  | 8,86  | 8,97  |
| 7000        | 8,81                      | 8,64  | 8,51  | 8,42  | 8,34  | 8,34  | 8,40  | 8,51  | 8,64  |
| 8000        | 8,68                      | 8,50  | 8,36  | 8,25  | 8,13  | 8,10  | 8,13  | 8,21  | 8,38  |
| 9000        | 8,57                      | 8,37  | 8,22  | 8,10  | 7,95  | 7,89  | 7,89  | 7,95  | 8,12  |
| 10000       | 8,46                      | 8,25  | 8,09  | 7,96  | 7,78  | 7,70  | 7,68  | 7,70  | 7,85  |

Tabelle 4: Werte von  $-\log_{10} K_w$  nach Gl. (12) als Funktion der Temperatur  $t$  in  $^{\circ}\text{C}$  und des Druckes  $p$  in bar für den Bereich der Kraftwerkstechnik. Werte oberhalb der Stufenlinie gelten für Dampf, unterhalb für Wasser. — Für den Dampfbereich fehlen bisher experimentelle Werte

| $p$<br>bar | $t$ in $^{\circ}\text{C}$ |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|            | 340                       | 360   | 380   | 400   | 440   | 480   | 520   | 560   | 600   |
| 50         | 33,14                     | 33,15 | 33,17 | 33,18 | 33,20 | 33,24 | 33,29 | 33,35 | 33,44 |
| 100        | 27,85                     | 28,11 | 28,29 | 28,42 | 28,63 | 28,79 | 28,92 | 29,05 | 29,18 |
| 150        | 11,97                     | 24,33 | 24,91 | 25,22 | 25,71 | 26,02 | 26,25 | 26,44 | 26,62 |
| 200        | 11,74                     | 12,51 | 21,55 | 22,46 | 23,40 | 23,92 | 24,26 | 24,53 | 24,76 |
| 250        | 11,57                     | 12,06 | 13,64 | 19,43 | 21,33 | 22,14 | 22,63 | 22,98 | 23,27 |
| 300        | 11,44                     | 11,80 | 12,57 | 14,78 | 19,33 | 20,55 | 21,23 | 21,67 | 22,02 |
| 350        | 11,32                     | 11,62 | 12,17 | 13,10 | 17,24 | 19,08 | 19,96 | 20,52 | 20,93 |
| 400        | 11,22                     | 11,47 | 11,88 | 12,49 | 15,35 | 17,69 | 18,81 | 19,48 | 19,96 |
| 450        | 11,13                     | 11,35 | 11,68 | 12,14 | 13,99 | 16,42 | 17,75 | 18,53 | 19,09 |
| 500        | 11,06                     | 11,24 | 11,51 | 11,88 | 13,26 | 15,32 | 16,78 | 17,67 | 18,30 |

Zur Berechnung dieser Größe wurde eine Gleichung entwickelt [18], die auch seitens der IAPS empfohlen wird [16]:

$$\log_{10} K_w = A + \frac{B}{T^*} + \frac{C}{T^{*2}} + \frac{D}{T^{*3}} + \left( E + \frac{F}{T^*} + \frac{G}{T^{*2}} \right) \log_{10} \rho^* \quad (12)$$

Es bedeuten

$T$  die Temperatur der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968,

$T^* = T/T_0$  mit  $T_0 = 298,15 \text{ K} \approx 25^{\circ}\text{C}$ , der Standardtemperatur der chemischen Thermodynamik,

$\rho$  die Dichte,

$\rho^* = \rho/\rho_0$  mit  $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$ .

Die Konstanten A bis G in Gl. (12) haben folgende Werte:

A = - 4,098                      D = - 1,5032

B = - 10,884                    E = + 13,957

C = + 2,5156                    F = - 4,2338

G = + 9,6341.

Gl. (12) kann in den Temperaturgrenzen  $273,15 \text{ K} \leq T \leq 1273,15 \text{ K}$ , entsprechend  $0^{\circ}\text{C} \leq t \leq 1000^{\circ}\text{C}$  und den Druckgrenzen

$1 \text{ bar} \leq p \leq 10000 \text{ bar}$

angewendet werden. Die Dichten  $\rho$  in Gl. (12) sind für Drücke bis  $p=1000 \text{ bar}$  mit der „1967 IFC Formulation for Industrial Use“ [17] zu berechnen, für höhere Drücke sind die in [18] näher bezeichneten Werte zu nehmen.

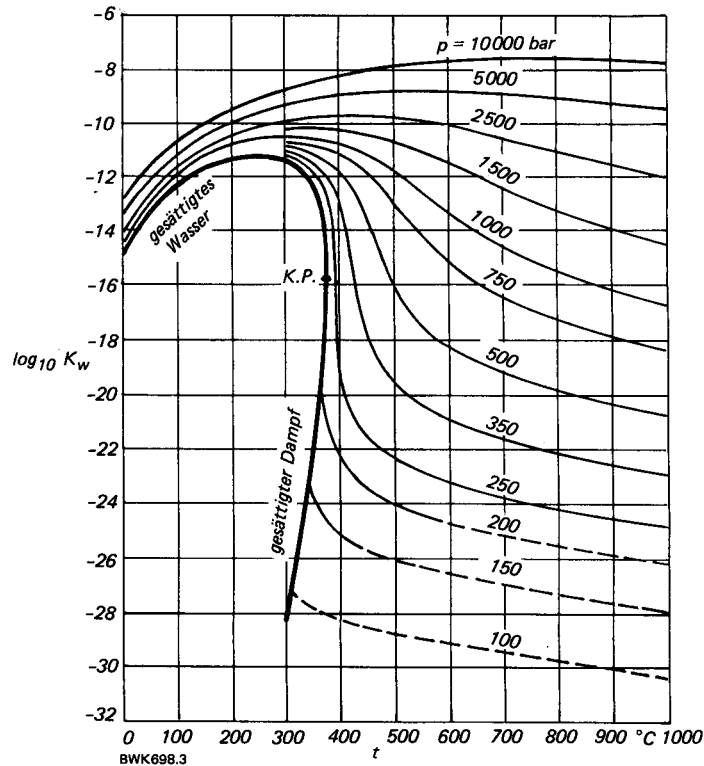


Bild 3: Dekadischer Logarithmus des Ionenprodukts von Wasser,  $\log_{10} K_w$ , berechnet nach Gl. (12). K.P. bedeutet kritischer Punkt. (Beachte die Bemerkung zu Tabelle 4)

Die absoluten Unsicherheiten  $\Delta$  von  $\log_{10} K_w$  nach Gl. (12) betragen:

| $\Delta$                  | $p$ in bar           | $t$ in $^{\circ}\text{C}$              |
|---------------------------|----------------------|--|
| $\pm 0,01$                | für Sättigungsdrücke |  |
| $\pm 0,03$                | < 10000              | < 250                                  |
| $\pm 0,03$ bis $\pm 0,05$ | < 10000              | $250 \leq (t/^{\circ}\text{C}) < 1000$ |
| $\pm 0,05$ bis $\pm 0,3$  | $\approx 10000$      | $\approx 1000$                         |

Die nach Gl. (12) berechneten Werte von  $-\log_{10} K_w$  sind in *Tabelle 3* für bestimmte Werte des Drucks und der Temperatur zusammengestellt. *Tabelle 4* enthält Werte von  $-\log_{10} K_w$  für den Druck- und Temperaturbereich der Kraftwerkstechnik. In *Bild 3* ist Gl. (12) graphisch dargestellt.

Da nach Gl. (5) bei der Dissoziation gleichviele Wasserstoff- wie Hydroxid-Ionen entstehen, können wir in Gl. (11) auch  $m(\text{H}^+) = m(\text{OH}^-)$  setzen und daher

$$K_w = \left( \frac{m(\text{H}^+)}{m_0} \right)^2 \quad (13)$$

schreiben. Zwischen diesem Ausdruck und dem sogenannten pH-Wert, der üblicherweise durch die Gleichung

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol/dm}^3} \quad (14)$$

definiert ist, läßt sich eine Näherungsbeziehung aufstellen. In Gl. (14) ist  $c$  die Konzentration, die für die Komponente  $i$  durch die Gleichung

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (15)$$

definiert ist, in der  $V$  das Volumen der Lösung bedeutet, für das wir aber bei den hier auftretenden hochverdünnten Lösungen unbedenklich das Volumen des Lösungsmittels  $V_1$ , hier des Wassers, einführen können. Unter Verwendung von Gl. (7) und mit  $\rho_1 = n_1 M_1 / V_1$  als der Dichte des Lösungsmittels entsteht folgende Beziehung zwischen bezogenen Größen:

$$\frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol/dm}^3} = \frac{m(\text{H}^+)}{\text{mol/kg}} \frac{\rho(\text{H}_2\text{O})}{\text{kg/dm}^3} \quad (16)$$

Soweit die Wasserdichte nicht merklich von dem Wert  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ kg/dm}^3$  abweicht, kann man daher auch schreiben:

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol/dm}^3} \approx -\log_{10} \frac{m(\text{H}^+)}{m_0} = -\frac{1}{2} \log_{10} K_w \quad (17)$$

Für den Standardwert der Molalität wurde wieder  $m_0 = 1 \text{ mol/kg}$  eingesetzt. Für Wasser vom Umgebungszustand erhält man erwartungsgemäß  $\text{pH} \approx 7$ . Es ist zu beachten, daß reines Wasser auch bei anderen Zuständen eine neutrale Flüssigkeit bleibt, so daß hier der Begriff des pH-Werts nicht in der üblichen Weise verwendet werden darf.

## Schrifttum

- [1] Water and Steam. Their Properties and Current Industrial Applications. Proceedings of the 9th International Conference on the Properties of Steam. Edited by J. Straub and K. Scheffler. Oxford: Pergamon Press 1980.
- [2] The Contribution of IAPS and ICPS on the Research of the Properties of Steam over a Fifty-year Period (1929-1979). Zusammengestellt von der japanischen Delegation der IAPS. Vgl. Ankündigung in *BWK* 33 (1981) Nr. 11, S. 440.
- [3] Scheffler, K.; Rosner, N.; Straub, J. u. Grigull, U.: Der neue internationale Standard der dynamischen Viskosität von Wasser und Wasserdampf. *BWK* 30 (1978) Nr. 2, 73/78.
- [4] Scheffler, K.; Rosner, N.; Straub, J. u. Grigull, U.: Die Wärmeleitfähigkeit von Wasser und Wasserdampf. *BWK* 31 (1979) Nr. 8, 326/330
- [5] Wasserdampftafeln. Thermodynamische Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf bis 800°C und 800 bar. Hrgeb. K. Scheffler, J. Straub und U. Grigull. Berlin: Springer 1981.
- [6] Properties of Water and Steam in SI-Units. Prepared by E. Schmidt. Third, enlarged printing edited by U. Grigull. Berlin: Springer u. München: Oldenbourg 1982.
- [7] DIN 1324. Elektrisches Feld. Begriffe. 1972. — International Standard ISO 31/5. Quantities and units of electricity and magnetism. 1979.
- [8] Codata Bulletin 11. Recommended Consistent Values of the Fundamental Physical Constants. 1973.
- [9] Uematsu, M. und Franck, E.U.: Static Dielectric Constant of Water and Steam. *J. Phys. Chem. Reference Data* 9 (1980) Nr. 4, 1291/1306.
- [10] Heger, K.; Uematsu, M.; and Franck, E.U.: The Static Dielectric Constant of Water of High Pressures and Temperatures to 500 MPa and 550°C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) S. 758/762.
- [11] Release on Static Dielectric Constant of Water Substance. Issued by the International Association for the Properties of Steam, September 1977. Available by Dr. Howard J. White jun., Executive Secretary IAPS. Office of Standard Reference Data. National Bureau of Standards. Washington D.C. 20234 USA.
- [12] The 1968 IFC Formulation for Scientific and General Use. Prepared by The International Formulation Committee of the 6th Intern. Conf. Properties of Steam, April 1968. Available as [11].
- [13] Juza, J.: An equation of state for water and steam. Steam tables in the critical region and in the range from 1000 to 100000 bars. *Proc. Cz. Acad. Sci., Ser. Techn. Sci.* 76 (1966) Nr. 1, S. 1/144.
- [14] International Standard ISO 31/8: Quantities and units of physical chemistry and molecular physics. 2. Aufl., 1980.
- [15] Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. 2nd Revision. Hsg. Intern. Union of Pure and Appl. Chem. Oxford: Pergamon Press 1979.
- [16] Release on the Ion Product of Water Substance. May 1980. Available as [11].
- [17] The 1967 IFC Formulation for Industrial Use. Prepared by The International Formulation Committee of the 6th Intern. Conf. Properties of Steam. 1967. Available as [11].
- [18] Marshall, W.L. u. Franck, E.U.: Ion Product of Water Substance, 0-1000°C, 1-10000 Bars. New International Formulation and Its Background. *J. Phys. Chem. Reference Data* 10 (1981) Nr. 2, S. 195/304.