

Thermodynamische Konsistenz zwischen Dichteanomalie und Regelation von Wasser

U. Grigull, R. Marek

Zusammenfassung In dieser Arbeit werden thermodynamische Beziehungen zwischen dem anomalen Verlauf der Dichte von flüssigem Wasser und der anomalen Neigung der Schmelzlinie in der p, T -Ebene abgeleitet. Hieraus folgen auch Anomalitäten für den Verlauf der Isobaren in der T, s -Ebene zwischen Sättigungs- und Schmelzlinie. Phasengrenzen in der T, s -Ebene werden berechnet. Eine Schmelztafel vom Tripelpunkt bis 1000 bar ist hinzugefügt.

Thermodynamic consistency between the anomal behaviour of the density of fluid water and the regelation of water

Abstract This paper shows the derivation of thermodynamic relations between the anomal behaviour of the density of fluid water and the anomal slope of the melting line in the p, T -plane. From these relations anomalies of the constant pressure curves in the T, s -plane between the saturation and the melting lines are revealed. Phase boundaries in the T, s -plane are calculated. A melting table from the triplepoint up to 1000 bar is included.

Formelzeichen

A, B, C	Temperaturfunktionen der Zustandsgleichung von Sato [3]
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, $c_p = T(\partial s/\partial T)_p$ $= T(\partial s/\partial T)_{\text{sat}}$
c_{sat}	
h	spezifische Enthalpie
h_{sat}^*	$= (\partial h/\partial T)_{\text{sat}}$
p	Druck
s	spezifische Entropie
T	thermodynamische Temperatur

Griechische Symbole

α_p	Volumen-Ausdehnungskoeffizient, $\alpha_p = (1/v)(\partial v/\partial T)_p = -(1/\rho)(\partial \rho/\partial T)_p$
α_{sat}	$= (1/v)(\partial v/\partial T)_{\text{sat}} = -(1/\rho)(\partial \rho/\partial T)_{\text{sat}}$
δ_T	isothermer Joule-Thomson-Koeffizient, $\delta_T = (\partial h/\partial p)_T$
θ	reduzierte Temperatur, $\theta = (T/T^0) - 1$
ρ	Dichte, $\rho = 1/v$
v	spezifisches Volumen

χ_T isotherme Kompressibilität,
 $\chi_T = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T = (1/\rho)(\partial \rho/\partial p)_T$

Indizes

' , " , +	bedeutet den Zustand an einer Phasengrenze für Flüssigkeit, Dampf bzw. Eis
0	bezeichnet einen Referenzzustand
sat, melt, sub	bezeichnet die Lage des Zustandspunktes an der Sättigungs-, Schmelz- bzw. Sublimationslinie
max	bezeichnet den Zustand maximaler Dichte
coex	bezeichnet den Zustand an der Koexistenzkurve

1

Einleitung

Unter den zahlreichen Anomalien im Zustandsverhalten von Wasser sind uns jene besonders vertraut, die sich in der Nähe des Tripelpunktes abspielen. Hierzu gehören folgende Beobachtungen:

- Eis ist leichter als Wasser, das bedeutet, daß die Differenz der spezifischen Volumina beiderseits der Schmelzlinie $\Delta v_{\text{melt}} = (v' - v^+)_{\text{melt}} < 0$ ist. Diese Volumendifferenz $\Delta v_{\text{melt}} = -0,0900 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 0°C nach Bridgman [1] ist so beträchtlich, daß Eis auch noch auf siedendem Wasser schwimmt.
- Eis läßt sich durch Druck zum Schmelzen, Druckwasser durch Entlastung zum Wiedererstarren (Regelation) bringen, weil die Schmelzlinie in der p, T -Ebene nach links geneigt, also $(dp/dT)_{\text{melt}} < 0$ ist. Die bekannteste Demonstration ist das langsame Absinken einer mit Gewicht belasteten Drahtschlinge durch einen Eisblock [2], wobei das Schmelzwasser oberhalb des Drahtes wieder erstarrt. Folgerungen für das Wandern der Gletscher sind wohlbekannt.
- In der Nähe des Tripelpunktes von Wasser ist die Schmelztemperatur nicht zugleich die Temperatur der größten Wasserdichte, sondern es existieren bei höheren Temperaturen Bereiche höherer Dichte. Das Dichtemaximum auf der Sättigungslinie liegt bei etwa 4°C .

Das ist in Bild 1 in einem Dichte-Temperatur-Diagramm nach einer von H. Sato [3] aufgestellten Zustandsgleichung dargestellt, in das auch die Sättigungslinie (sat) und die Schmelzlinie (melt) [5] eingezeichnet sind. Für die Dichteänderung ist der Volumen-Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

Eingegangen am 9. Juni 1994

o. Professor em. Dr.-Ing., Dr.-Ing. E.h. Ulrich Grigull
Dipl.-Ing. Rudi Marek
Lehrstuhl A für Thermodynamik
Technische Universität München
D-80290 München

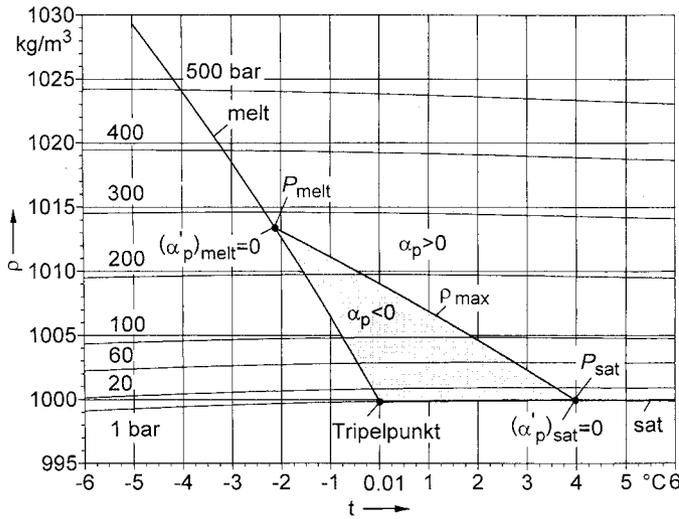


Bild 1. Dichte-Temperatur-Diagramm in der Nähe des Tripelpunkts von Wasser, berechnet nach [3] und [5]

maßgebend. Die Linie $\rho = \rho_{\max}$ oder $\alpha_p = 0$ schneidet die Sättigungslinie im Punkt P_{sat} , die Schmelzlinie im Punkt P_{melt} . Diese drei ausgezeichneten Punkte haben nach den Gleichungen von Sato [3] und Wagner et al. [5] folgende Koordinaten:

Tripelpunkt: $t = 0,01 \text{ °C}$ $p = 611,66 \text{ Pa}$; $\rho' = 999,79 \text{ kg/m}^3$
 (nach Def.);
 Punkt P_{sat} : $t = 3,9869 \text{ °C}$; $p = 812,72 \text{ Pa}$; $\rho' = 999,93 \text{ kg/m}^3$
 Punkt P_{melt} : $t = -2,1134 \text{ °C}$; $p = 274,568 \text{ bar}$; $\rho' = 1013,36 \text{ kg/m}^3$

Innerhalb des schraffierten Bereichs in Bild 1 ist der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_p < 0$, außerhalb ist überall $\alpha_p > 0$. Am Tripelpunkt gilt $\alpha'_p = -67,422 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Dichteanomalie ist danach auf den Bereich der Flüssigkeit und die nahe Umgebung des Tripelpunkts beschränkt. Der relative Dichteanstieg zwischen Tripelpunkt (TP) und dem Punkt P_{sat} nach Bild 1 beträgt

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho'}\right)_{\text{sat}} = \frac{\rho'(P_{\text{sat}}) - \rho'(\text{TP})}{\rho'(\text{TP})} = 0,014\%.$$

Demgegenüber beträgt die relative Dichteabnahme beim Schmelzen bei 0 °C , wie unter (a) beschrieben,

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho'}\right)_{\text{melt}} = \frac{\rho' - \rho^+}{\rho'} = 8,26\%.$$

Die drei unter (a), (b) und (c) aufgeführten Anomalien lassen sich getrennt beobachten und durch ganz verschiedene Experimente darstellen.

Zwischen den unter (a) und (b) beschriebenen Phänomenen besteht als thermodynamische Beziehung die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (1)$$

Da $\Delta s = s' - s^+$ stets positiv ist, folgt aus $(\Delta v)_{\text{melt}} < 0$ wie bei Wasser auch $(dp/dT)_{\text{melt}} < 0$. Gl. (1) schreibt sich als Vorzeichenregel

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) \Delta v > 0. \quad (2)$$

Zwischen den beiden Phänomenen unter (b), der Regelation, und unter (c), der Dichteanomalie, kann man im Sinne der thermodynamischen Konsistenz ebenfalls eine Formelbeziehung erwarten, die in der Literatur bisher nicht behandelt worden zu sein scheint. Darüber wird im folgenden berichtet.

2 Ableitungen

Gesucht ist eine Beziehung zwischen den Zustandsgrößen in der homogenen Phase an einer Koexistenzkurve und charakteristischen Daten der zugehörigen Koexistenzkurve, etwa dem Wert $(dp/dT)_{\text{coex}}$. Zu ihrer Ableitung verwenden wir ein bewährtes Verfahren, indem wir extensive Zustandsgrößen längs der Koexistenzkurve differenzieren. Für die spezifische Entropie $s(p, T)$ wird das totale Differential

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp. \quad (3)$$

Betrachtet man p und T als die Koordinaten einer Koexistenzkurve, zum Beispiel der Sättigungslinie (sat), und dividiert Gl. (3) formal durch dT , so erhält man

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\text{sat}} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}}. \quad (4)$$

Unter Benutzung der vierten Maxwellbeziehung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -v\alpha_p \quad (5)$$

entsteht aus Gl. (4) folgende Gleichung

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{c_p - c_{\text{sat}}}{vT\alpha_p} \quad (6)$$

mit den Abkürzungen

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p; \quad c_{\text{sat}} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\text{sat}}; \quad \alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p.$$

Die Größe c_{sat} bezeichnet die spezifische Wärmekapazität einer Phase eines zweiphasigen Systems, dem „bei währenddem Gleichgewicht“ Wärme zugeführt wird. Gl. (6) erfüllt die oben genannten Erwartungen. Sie gilt (mit den Indizes melt und sub) für alle drei Phasen im ganzen Zustandsbereich¹.

¹ Die hier c'_{sat} genannte Größe ist vermutlich erstmals von Rudolf Clausius unter dem Namen *spezifische Wärme des gesättigten Dampfes* verwendet worden (R. Clausius: Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Vieweg: Braunschweig 1864, 1. Abt. S. 36, Fußnote 2) – Unsere Gl. (6) wurde von Schottky u.a. zur Berechnung von c_{coex} angegeben (W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner: Thermodynamik. Springer: Berlin 1929, S. 505, Gl. (7a, b)).

Statt der spezifischen Entropie kann man auch das spezifische Volumen $v(p, T)$ einer entsprechenden Behandlung unterziehen und erhält nach kurzer Zwischenrechnung

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{\alpha_p - \alpha_{\text{sat}}}{\chi_T} \quad (7)$$

mit den Abkürzungen

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \alpha_{\text{sat}} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\text{sat}}; \chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T.$$

Für die Kompressibilität gilt aus Gründen der mechanischen Stabilität im ganzen Zustandsbereich

$$\chi_T \geq 0.$$

Ganz entsprechend läßt sich auch die spezifische Enthalpie $h(p, T)$ behandeln mit dem Ergebnis

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{\text{sat}}^* - c_p}{\delta_T} \quad (8)$$

und den Abkürzungen

$$h_{\text{sat}}^* = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{\text{sat}} \quad (\text{beachte } h_{\text{sat}}^* \neq c_{\text{sat}}); \quad \delta_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T.$$

Der isotherme Joule-Thomson-Koeffizient δ_T ist im hier betrachteten Bereich positiv. Der Sonderfall $\delta_T = 0$ wird später berücksichtigt werden.

Weitere extensive Zustandsgrößen lassen sich nach dem gleichen Schema behandeln, jedoch scheint das zu keiner weiteren Klärung unserer Fragestellung beizutragen und soll daher hier unterbleiben.

Aus den Gln. (6), (7) und (8) lassen sich gewisse Vorzeichenregeln ableiten, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Wie man sieht, sind die Zusammenhänge zwischen den Vorzeichen von dp/dT und α_p wesentlich komplizierter als jene zwischen den Vorzeichen von $(dp/dT)_{\text{melt}}$ und Δv_{melt} nach Gl. (1) und Gl. (2).

Die Gl. (6) läßt sich numerisch veranschaulichen mit Hilfe einer Dampf tafel, die alle erforderlichen Größen enthält. Das trifft auf unsere Studententafel [6] zu, in der auch die Werte c'_{sat} und c''_{sat} sowie $(dp/dT)_{\text{sat}}$ aufgeführt sind. Diese Veranschaulichung mißlingt aber auf der Flüssigkeitsseite der Sättigungslinie, weil dort, wie sich aus Gl. (6) abschätzen läßt, $c_p - c_{\text{sat}} \approx 10^{-6}$ kJ/kg K wird und daher aus einer vier- oder fünfstelligen Tafel nicht mehr abgelesen werden kann. Der Grund liegt darin, daß die Sättigungslinie nahezu parallel zu den Isobaren verläuft, also $c_p \approx c_{\text{sat}}$ wird. Es ist vielmehr notwendig, eine geeignete Zustandsgleichung mit einer höheren Stellenzahl numerisch auszuwerten, wie es im folgenden mit den Gleichungen von Sato [3] und Wagner et al. [5] durchgeführt werden soll.

3

Numerische Auswertung

Die Zustandsgleichung von Sato [3] besitzt die einfache Form

$$\left(\frac{p}{p^0} + B\right)^A \cdot \frac{p^0}{p} = C \quad (9)$$

mit den Temperaturfunktionen $A=A(T)$, $B=B(T)$ und $C=C(T)$ und weiteren 35 Koeffizienten und Konstanten. Ferner umfaßt der Gleichungssatz die Dampfdruck-Gleichung der IAPWS $p_{\text{sat}}=p(T)$ [4] und eine Beziehung für die Wärmekapazität des idealen Gases $c_p(p=0)=c_p(p=0, \theta)$. θ ist die reduzierte Temperatur $\theta=(T/T^0)-1$. Zur Berechnung der spezifischen Entropie s muß unter anderem das Integral $\int [c_p(p=0)/T] dT$ ausgewertet werden, was wegen der Struktur der $c_p(p=0)$ -Gleichung analytisch nicht möglich ist. Zur Berechnung von s wurde daher eine Chebyshev-Approximation [9] von $c_p(p=0)$ verwendet, die numerisch mit einer beliebigen Stellenzahl ausgewertet werden kann. Der Schmelzdruck $p_{\text{melt}}=p(T)$ und der Sublimationsdruck $p_{\text{sub}}=p(T)$ wurden mit den Gleichungen von Wagner et al. [5] ermittelt. Die übrigen Zustandsgrößen folgen leicht aus bekannten thermodynamischen Beziehungen [6, 8, 10].

In Bild 2 sind die wichtigsten Ableitungen, die in den Gln. (6), (7) und (8) enthalten sind, über der Schmelztemperatur und der Sättigungstemperatur aufgetragen, nämlich

der Volumen-Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p,$$

die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

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

die isotherme Kompressibilität

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T,$$

der isotherme Joule-Thomson-Koeffizient

$$\delta_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T.$$

Alle Koeffizienten haben einen Knick bei der Temperatur des Tripelpunkts, verlaufen aber im Schmelz- wie im Sättigungsbe- reich monoton. Die beiden Nullstellen von α_p in den Punkten P_{melt} und P_{sat} sind deutlich erkennbar.

In Bild 3 sind zusätzlich zu α_p die in Gl. (6) enthaltenen Diffe- renzen $c_p - c_{\text{melt}}$ und $c_p - c_{\text{sat}}$ aufgetragen. Wie man sieht, schnei- den die beiden Kurven die α_p -Werte in deren Nullpunkt und erzeugen dort die unbestimmten Werte $(dp/dT)_{\text{melt}}=0/0$ und $(dp/dT)_{\text{sat}}=0/0$. Von Bedeutung sind auch die verschiedenen Maßstäbe von $c_p - c_{\text{melt}}$ und von $c_p - c_{\text{sat}}$ gemäß unserer Voraus- sage. Auch die übrigen Kurven in Bild 3, nämlich $\alpha_p - \alpha_{\text{melt}}$, $\alpha_p - \alpha_{\text{sat}}$, $h_{\text{melt}}^* - c_p$ und $h_{\text{sat}}^* - c_p$ entsprechen den Gln. (7) und (8) und den Vorzeichenregeln nach Tabelle 1.

4

Berechnung der Grenzwerte nach de l'Hospital

Im folgenden sollen die beiden unbestimmten Werte für $(dp/dT)_{\text{melt}}$ und $(dp/dT)_{\text{sat}}$ in den Punkten P_{melt} bzw. P_{sat} nach einer von de l'Hospital (1696) angegebenen Regel mit Hilfe der Gleichungen von Sato [3] und Wagner et al. [5] überprüft werden. Nach dieser Regel erhält man den Grenzwert in einem unbe-

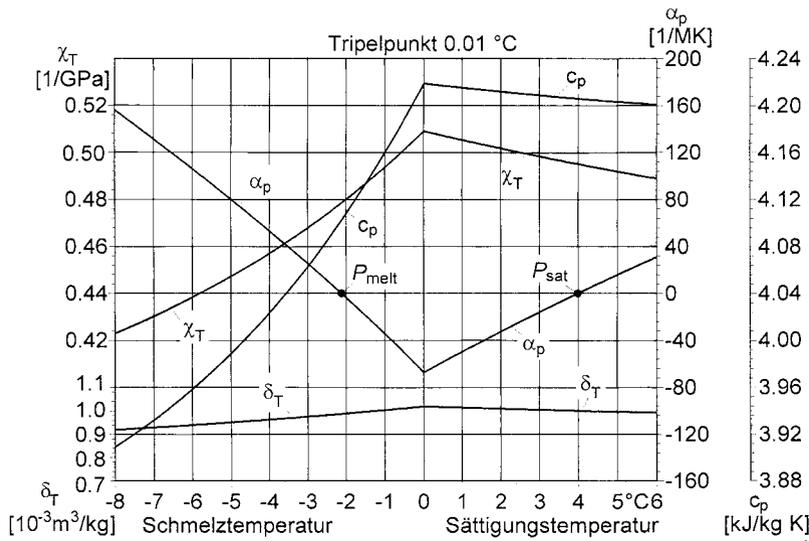


Bild 2. α_p , c_p , χ_T und δ_T als Funktion der Schmelz- und der Sättigungstemperatur von Wasser, berechnet nach [3] und [5]

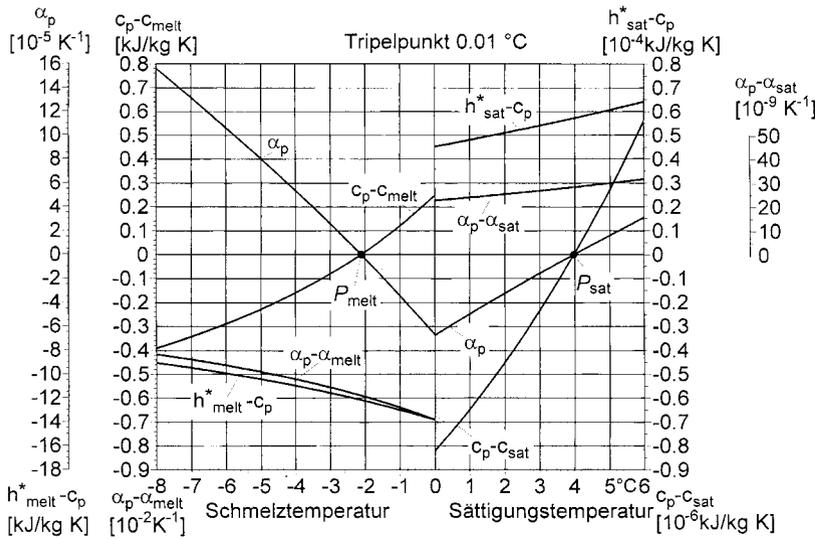


Bild 3. Veranschaulichung der Voraussagen der Gln. (6), (7) und (8) bei Wasser, berechnet nach [3] und [5]

Tabelle 1. Vorzeichenregeln in der Umgebung des Tripelpunkts von Wasser

Schmelzlinie (dp/dT) _{melt} < 0	Sättigungslinie (dp/dT) _{sat} > 0	
für $\alpha'_p < 0$ ist $(c'_p - c_{melt}) > 0$	für $\alpha'_p < 0$ ist $(c'_p - c_{sat}) < 0$	} Gl. (6)
für $\alpha'_p > 0$ ist $(c'_p - c_{melt}) < 0$	für $\alpha'_p > 0$ ist $(c'_p - c_{sat}) > 0$	
für $\alpha'_p \geq 0$ ist $(\alpha'_p - \alpha_{melt}) < 0$ mit $\chi'_T > 0$	für $\alpha'_p \geq 0$ ist $(\alpha'_p - \alpha_{sat}) > 0$ mit $\chi'_T > 0$	} Gl. (7)
für $\alpha'_p \geq 0$ ist $(h^*_{melt} - c'_p) < 0$ mit $\delta'_T > 0$	für $\alpha'_p \geq 0$ ist $(h^*_{sat} - c'_p) > 0$ mit $\delta'_T > 0$	

stimmten Ausdruck dadurch, daß man Zähler und Nenner einzeln differenziert nach dem Schema

$$\lim_{T \rightarrow T^0} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} = \frac{(\partial/\partial T)_{sat} (\text{Zähler})}{(\partial/\partial T)_{sat} (\text{Nenner})} \quad (10)$$

Die Differentiation $(\partial/\partial T)_{sat}$ ist gemäß Gl. (4) durchzuführen. Schreibt man Gl. (6) in der Form

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} = \frac{c_p - c_{sat}}{vT\alpha_p} = \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{sat}}{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} \quad (11)$$

und befolgt die obigen Vorschriften, erhält man für den Grenzwert

$$\lim_{T \rightarrow T^0} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2} \right)_p + \frac{d^2 s}{dp \partial T} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2} \right)_{\text{sat}}}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p + \frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}}} \quad (12)$$

Verwandelt man die beiden gemischten zweiten Ableitungen mit Hilfe der vierten Maxwellbeziehung (5) in gewöhnliche zweite Ableitungen, so entsteht der Ausdruck

$$\lim_{T \rightarrow T^0} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2} \right)_{\text{sat}}}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial p^2} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}}} \quad (13)$$

Für den Punkt P_{melt} gilt dieselbe Gleichung mit dem Index melt. Alle Terme der rechten Seite von Gl. (13) lassen sich mit Hilfe der Sato-Gleichung [3] berechnen. Setzt man für T^0 die in der Einleitung mitgeteilten Temperaturen der Punkte P_{sat} und P_{melt} ein, müssen auf beiden Seiten von Gl. (13) die gleichen Zahlenwerte stehen. Das trifft auch zu bis auf die relativen Residua von

$8,5 \cdot 10^{-4}\%$ für den Punkt P_{sat} und

$8,1 \cdot 10^{-6}\%$ für den Punkt P_{melt} .

Diese Restbeträge können gleich Null erachtet werden. Der Unterschied hängt zusammen mit den verschiedenen Größenordnungen von $c_p - c_{\text{melt}}$ und $c_p - c_{\text{sat}}$, wie oben erwähnt. Die Sato-Gleichung [3] liefert auch bei dieser strengen Prüfung korrekte Ergebnisse.

5
Inversion des Joule-Thomson-Koeffizienten δ_T
Der isotherme Joule-Thomson-Koeffizient $\delta_T = (\partial h / \partial p)_T$, der in Gl. (8) auftritt, ist im hier betrachteten Bereich in der Nähe des Tripelpunkts überall positiv. Aber es existiert eine sogenannte Inversionslinie, auf der er sein Vorzeichen wechselt. Diese Inversionslinie trifft die Sättigungslinie von Wasser von der Flüssigkeitsseite her bei der Temperatur $t = 247,745^\circ\text{C}$. Nach Gl. (8) sollte hier auch der Zähler ($h_{\text{sat}}^* - c_p$) gleich Null werden. Wie Bild 4 zeigt, ist dies tatsächlich der Fall. Der Schnittpunkt liegt auf der

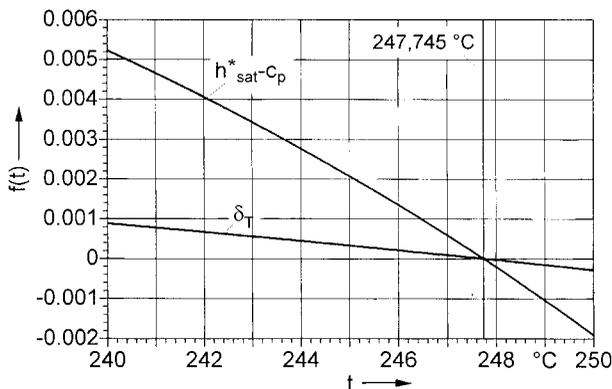


Bild 4. Nullstelle des Joule-Thomson-Koeffizienten δ_T nach Gl. (8). ($h_{\text{sat}}^* - c_p$) in kJ/kg K, δ_T in $10^{-1} \text{m}^3/\text{kg}$; berechnet nach [7]

gemeinsamen Nulllinie. Die Werte wurden nach der IAPS Formulation 1984 [7, 8] berechnet, da die Sato-Gleichung [3] nur bis 150°C gültig ist.

6 Isobaren im T, s -Diagramm von Wasser

Gl. (6) läßt sich auch dazu benutzen, die Neigungen von Koexistenzkurven und von Isobaren in der T, s -Ebene zu berechnen, da nach Definition

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\text{sat}} = \frac{T}{c_{\text{sat}}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p}$$

sind. Entsprechendes gilt für Schmelz- und Sublimationslinien. Da in den Punkten P_{sat} und P_{melt} nach Bild 1 α'_p sein Vorzeichen wechselt, müssen dort nach Gl. (6) auch die Differenzen $c_p - c_{\text{sat}}$ und $c_p - c_{\text{melt}}$ ihre Vorzeichen wechseln; das beeinflusst die gegenseitige Lage zwischen Isobaren und Grenzkurven. Dazu läßt sich folgendes Schema aufstellen:

Sättigungslinie:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{c'_p - c_{\text{sat}}}{v' T \alpha'_p} > 0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c'_p}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\text{sat}} = \frac{T}{c_{\text{sat}}}$$

für $(\alpha'_p)_{\text{sat}} > 0$ ist $c'_p > c_{\text{sat}}$, damit $(\partial T / \partial s)_p < (\partial T / \partial s)_{\text{sat}}$, die Isobaren verlaufen flacher als die Sättigungslinie, sie liegen im stabilen Flüssigkeitsbereich;

für $(\alpha'_p)_{\text{sat}} < 0$ ist $c'_p < c_{\text{sat}}$, damit $(\partial T / \partial s)_p > (\partial T / \partial s)_{\text{sat}}$, die Isobaren verlaufen steiler als die Sättigungslinie, sie liegen im metastabilen Flüssigkeitsbereich;

Schmelzlinie:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{melt}} = \frac{c'_p - c_{\text{melt}}}{v' T \alpha'_p} < 0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c'_p}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\text{melt}} = \frac{T}{c_{\text{melt}}}$$

für $(\alpha'_p)_{\text{melt}} > 0$ ist $c'_p < c_{\text{melt}}$, damit $(\partial T / \partial s)_p > (\partial T / \partial s)_{\text{melt}}$, die Isobaren verlaufen steiler als die Schmelzlinie, sie liegen im metastabilen Flüssigkeitsbereich;

für $(\alpha'_p)_{\text{melt}} < 0$ ist $c'_p > c_{\text{melt}}$, damit $(\partial T / \partial s)_p < (\partial T / \partial s)_{\text{melt}}$, die Isobaren verlaufen flacher als die Schmelzlinie, sie liegen im stabilen Flüssigkeitsbereich.

Das Gebiet der stabilen Flüssigkeit im T, s -Diagramm liegt links der Sättigungs- und rechts der Schmelzlinie. Die Neigungen der Sättigungs- und der Schmelzlinien werden später berechnet.

Die Voraussagen des obigen Schemas lassen sich durch die Bilder 5, 6 und 7 bestätigen. Dort ist die Sättigungslinie (sat) in dem auf der Abszisse angegebenen Maßstab eingetragen. Diese Sättigungslinie dient als Nulllinie für die Abstände zu den Isobaren bei einer bestimmten Temperatur, also für die horizontalen Strecken $s(p) - s(\text{sat})$, die in einem beträchtlich vergrößerten Maßstab eingezeichnet sind. Anderenfalls würden die Isobaren in der Sättigungslinie praktisch aufgehen.

Wie in Bild 5 zeigt, treten die Isobaren für $p < 812,72$ Pa (das ist der Druck im Punkt P_{sat}) nach rechts ins metastabile Flüssigkeitsgebiet aus. Die Isobaren mit Drücken $p > 812,72$ Pa treten nach links aus, schneiden aber die Sättigungslinie, scheinbar im Punkt P_{sat} . Bild 6 zeigt aber, daß nur die Isobare mit $p = 812,72$ Pa wirklich durch den Punkt P_{sat} geht und dort Tangente an die

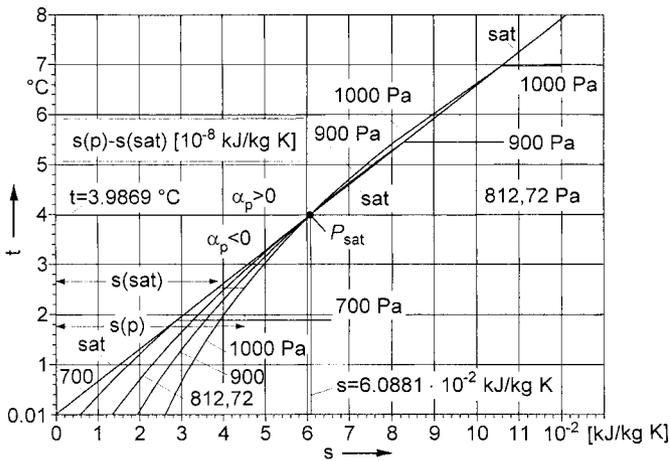


Bild 5. Isobaren von $p=700$ Pa bis 1000 Pa im T, s -Diagramm von Wasser, berechnet nach [3] und [5]

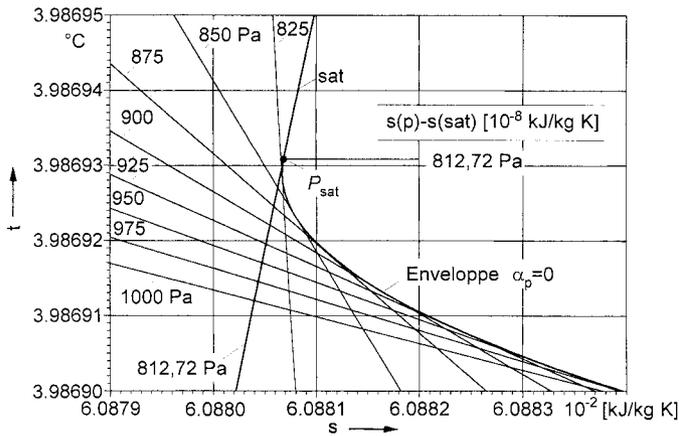


Bild 6. Umgebung des Punktes P_{sat} im T, s -Diagramm von Wasser mit stark vergrößertem Temperaturmaßstab, berechnet nach [3]

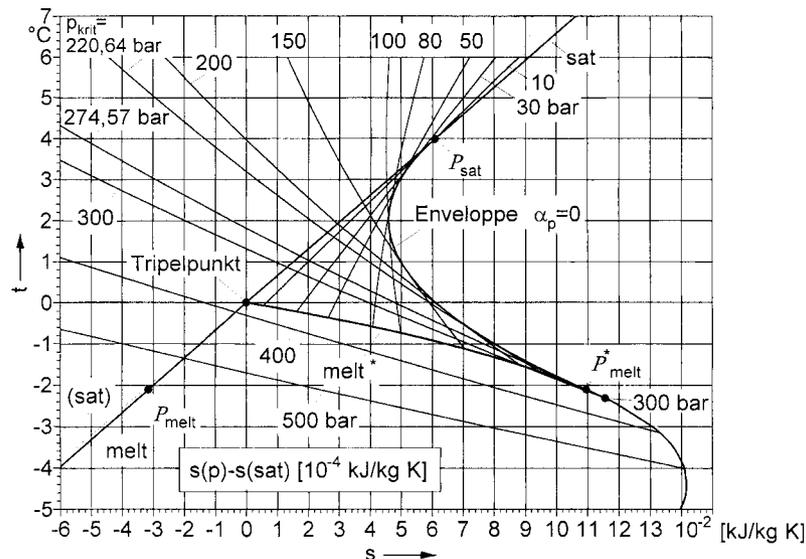


Bild 7. Isobaren von $p=10$ bar bis 500 bar im T, s -Diagramm von Wasser, berechnet nach [3] und [5]

Sättigungslinie nach Gl. (6) ist. Durch den stark vergrößerten Temperaturmaßstab von Bild 6 (die Ordinate umfaßt nur 50 Mikrokkelvin) erkennt man, daß alle Isobaren mit höheren Drücken zwar die Sättigungslinie schneiden, aber nicht mehr im Punkt P_{sat} . Das gilt erst recht für die Isobaren mit Drücken über 10 bar, die in Bild 7 wiedergegeben sind. Hier ist auch die Schmelzlinie (melt) eingezeichnet, die wegen des vergrößerten Maßstabs von $s(p) - s(\text{sat})$ nach rechts gekippt und in die Lage (melt*) gebracht werden muß. Die Isobaren treffen die Schmelzlinie gemäß dem vorstehenden Schema. Im Bereich höherer Drücke zeigt die Schmelzlinie eine Krümmung, hervorgerufen durch die Annäherung an den Tripelpunkt zwischen Wasser, Eis I und Eis III bei 2099 bar und $-21,99^\circ\text{C}$ [1, 5].

7

ρ_{max} -Linie als Einhüllende der Isobaren im T, s -Diagramm

Die Isobaren mit Drücken zwischen jenen der Punkte P_{sat} und P_{melt} ordnen sich zu einer Kurvenschar mit einer Einhüllenden (Envelope), die der Linie $\rho = \rho_{\text{max}}$ oder $\alpha_p = 0$ entspricht. Das läßt sich wie folgt beweisen: Eine Enveloppe muß der Zustandsgleichung der Isobaren genügen, die wir uns in der Form $s(T, p) = 0$ angeschrieben denken. Das ist selbstverständlich der Fall. Sie muß aber auch der Gleichung $s(T, p - dp) = 0$ genügen, um auch die Nachbarisobare zu treffen. Aus den beiden Bedingungen formulieren wir die neue Bedingung

$$\frac{s(T, p) - s(T, p - dp)}{dp} = - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = v \alpha_p, \quad (14)$$

die mit $\alpha_p = 0$ oder $\rho = \rho_{\text{max}}$ erfüllt ist. Ein weiterer Beweis läßt sich wie folgt führen. Wir bilden nach dem Schema von Gl. (4) die Ableitung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\rho_{\text{max}}} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\rho_{\text{max}}}. \quad (15)$$

Mit $(\partial s/\partial p)_T = -v \alpha_p = 0$ für $\rho = \rho_{\max}$ (siehe Gl. (5)) bleibt die Beziehung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\rho_{\max}} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad (16)$$

übrig, die in Worten lautet: zu jedem Punkt der ρ_{\max} -Linie im T, s -Diagramm gehört eine Isobare als Tangente. Das ist das Kennzeichen der Enveloppe.

8 Phasengrenzen im T, s -Diagramm

Mit Hilfe von Gl. (6) und der Beziehung $(dT/ds)_{\text{sat}} = T/c_{\text{sat}}$ kann man die Neigungen der Phasengrenzen in der T, s -Ebene berechnen und zwar nach folgendem Schema:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)'_{\text{sat}} &= \frac{T}{c'_{\text{sat}}} = \frac{T}{c'_p - v'T\alpha'_p(dp/dT)_{\text{sat}}} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)'_{\text{melt}} &= \frac{T}{c'_{\text{melt}}} = \frac{T}{c'_p - v'T\alpha'_p(dp/dT)_{\text{melt}}} \end{aligned} \right\} s'_{\text{TP}} = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)^+_{\text{melt}} &= \frac{T}{c^+_{\text{melt}}} = \frac{T}{c^+_p - v^+T\alpha^+_p(dp/dT)_{\text{melt}}} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)^+_{\text{sub}} &= \frac{T}{c^+_{\text{sub}}} = \frac{T}{c^+_p - v^+T\alpha^+_p(dp/dT)_{\text{sub}}} \end{aligned} \right\} s^+_{\text{TP}} = -1,2215 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)''_{\text{sub}} &= \frac{T}{c''_{\text{sub}}} = \frac{T}{c''_p - v''T\alpha''_p(dp/dT)_{\text{sub}}} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)''_{\text{sat}} &= \frac{T}{c''_{\text{sat}}} = \frac{T}{c''_p - v''T\alpha''_p(dp/dT)_{\text{sat}}} \end{aligned} \right\} s''_{\text{TP}} = 9,1532 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

Diese sechs Gleichungen sind nach den drei Tripelpunkten (TP) des T, s -Diagramms geordnet, die auf der Tripellinie bei der Entropie der Flüssigkeit ($s'_{\text{TP}}=0$ nach Def.), des Eises s^+_{TP} und des Dampfes s''_{TP} liegen. Von jedem Tripelpunkt gehen zwei Phasengrenzen aus. Die Zustandsgrößen des obigen Schemas lassen sich aus Zustandsgleichungen berechnen [3, 5, 7, 8], Werte für das Eis am Tripelpunkt konnte man der Literatur entnehmen, nämlich

$$c^+_p = 2,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} [11]; \quad v^+ = 1,0900 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} [1];$$

$$\alpha^+_p = 170 \frac{1}{\text{MK}} [11].$$

Damit ließen sich die Neigungen der sechs Phasengrenzl原因en an der Tripellinie von Wasser im T, s -Diagramm berechnen, wie in Tabelle 2 aufgeführt und in Bild 8 dargestellt.

Unterhalb der Temperatur des Tripelpunktes liegen im T, s -Diagramm von Wasser zwei verschiedene Phasen übereinander.

Tabelle 2. Neigungen der Phasengrenzl原因en an der Tripellinie von Wasser

$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)'_{\text{sat}} = 64,75 \frac{\text{kgK}^2}{\text{kJ}}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)'_{\text{melt}} = 68,82 \frac{\text{kgK}^2}{\text{kJ}}$
$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)^+_{\text{melt}} = 98,03 \frac{\text{kgK}^2}{\text{kJ}}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)^+_{\text{sub}} = 130,08 \frac{\text{kgK}^2}{\text{kJ}}$
$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)''_{\text{sub}} = -32,36 \frac{\text{kgK}^2}{\text{kJ}}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)''_{\text{sat}} = -37,80 \frac{\text{kgK}^2}{\text{kJ}}$

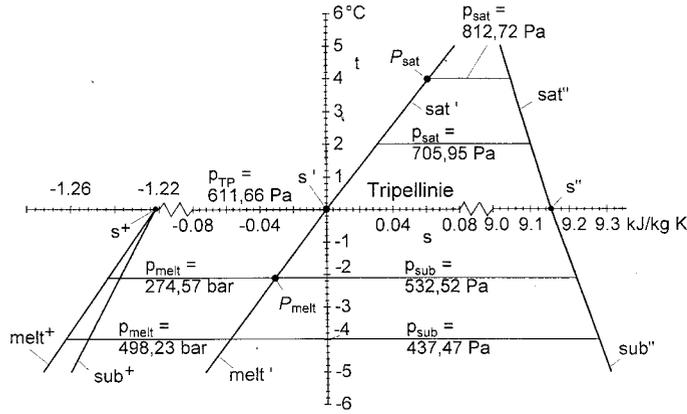


Bild 8. Phasengrenzen an der Tripellinie im T, s -Diagramm von Wasser

Zwischen den Linien melt^+ und melt' befindet sich ein Eis-Wasser-Gemisch, zwischen den Linien sub^+ und sub'' ein Eis-Dampf-Gemisch. Die in Bild 8 eingetragenen Schmelz- und Sublimationsdrücke verdeutlichen, daß es sich um zwei verschiedene Phasen handelt. Der Bereich des stabilen Wassers liegt links der Linie sat' und rechts der Linie melt' .

9 Werte an der Schmelzlinie

Zustandsgrößen von Wasser an der Schmelzlinie sind bisher selten veröffentlicht worden. In Tabelle 3 sind Werte von flüssigem Wasser an der Schmelzlinie zwischen dem Tripelpunkt und dem Druck von 1000 bar aufgetragen. Es sind die wichtigsten Größen und Ableitungen mitgeteilt, nämlich $dp/dT, \rho, h, s, c_p, c_{\text{melt}}, \alpha_p, \chi_T$ und δ_T , die auch in den vorstehenden Gleichungen auftreten. Insbesondere kann man mit dieser Tafel die Beziehungen nachvollziehen, die durch Gl. (6) (mit Index melt) gegeben sind, speziell in der Umgebung des Punktes P_{melt} . Die Werte sind mit 6 Ziffern angegeben. Sie wurden nach der Sato-Gleichung [3] berechnet, die Schmelzlinie selbst nach der Gleichung von Wagner et al. [5]. Nach der Nomenklatur dieser Arbeit sollte es z. B. $(dp/dT)_{\text{melt}}$ oder ρ'_{melt} heißen; da sich die Bedeutung der Symbole von selbst versteht, wurde diese Indizierung im Kopf der Tabelle 3 weggelassen. Diese Schmelztafel beschränkt sich auf flüssiges Wasser. Eine Zustandsgleichung für Eis ist bisher nicht bekannt geworden.

Tabelle 3. Zustandsgrößen von flüssigem Wasser an der Schmelzlinie vom Tripelpunkt bis 1000 bar (nach Sato [3])

t °C	p bar	$-dp/dT$ bar/K	ρ kg/m ³	h kJ/kg	$10^2 \cdot s$	c_p kJ/kg K	c_{melt}	$10^6 \cdot \alpha_p$ K ⁻¹	$10^6 \cdot \chi_T$ bar ⁻¹	$10^3 \cdot \delta_T$ m ³ /kg
0,01	611,657 $\cdot 10^{-5}$	135,634	999,794	611,783 $\cdot 10^{-6}$	0	4,21886	3,96901	-67,4221	50,8961	1,018627
0	1,36214	135,571	999,862	9,65432 $\cdot 10^{-2}$	-1,453165 $\cdot 10^{-2}$	4,21822	3,96978	-67,0811	50,8798	1,018464
-0,1	14,8878	134,943	1000,543	1,05147	-0,160032	4,21195	3,97742	-63,6859	50,7181	1,016837
-0,2	28,3509	134,321	1001,219	1,99848	-0,305862	4,20576	3,98489	-60,3156	50,5584	1,015226
-0,3	41,7521	133,703	1001,891	2,93766	-0,452017	4,19965	3,99221	-56,9699	50,4007	1,013628
-0,4	55,0917	133,090	1002,558	3,86908	-0,598491	4,19363	3,99938	-53,6481	50,2449	1,012044
-0,5	68,3703	132,482	1003,221	4,79282	-0,745279	4,18769	4,00640	-50,3498	50,0911	1,010473
-0,6	81,5883	131,879	1003,879	5,70896	-0,892375	4,18183	4,01328	-47,0745	49,9391	1,008916
-0,7	94,7463	131,281	1004,534	6,61758	-1,039776	4,17605	4,02002	-43,8217	49,7890	1,007372
-0,8	107,845	130,687	1005,184	7,51875	-1,187475	4,17035	4,02662	-40,5909	49,6407	1,005841
-0,9	120,884	130,099	1005,830	8,41255	-1,335469	4,16473	4,03309	-37,3818	49,4942	1,004322
-1,0	133,864	129,514	1006,472	9,29905	-1,483752	4,15918	4,03943	-34,1937	49,3494	1,002816
-2,0	260,546	123,925	1012,676	17,7782	-2,981589	4,10765	4,09643	-3,38214	47,9923	0,988388
-2,10	272,912	123,390	1013,277	18,5890	-3,132788	4,10287	4,10155	-0,399109	47,8650	0,987004
-2,11	274,146	123,337	1013,336	18,6697	-3,147921	4,10239	4,10206	-0,101710	47,8524	0,986866
-2,1134	274,568	123,319	1013,357	18,6973	-3,153099	4,10223	4,10223	0	47,8480	0,986819
-2,12	275,379	123,284	1013,396	18,7504	-3,163057	4,10192	4,10256	0,195525	47,8397	0,986729
-2,20	285,225	122,860	1013,873	19,3934	-3,284230	4,09815	4,10658	2,56758	47,7392	0,985630
-3,0	381,860	118,772	1018,525	25,6023	-4,504143	4,06258	4,14371	25,7536	46,7816	0,974981
-4,0	498,227	114,029	1024,061	32,8323	-6,048443	4,02312	4,18360	53,5457	45,6958	0,962431
-5,0	610,046	109,671	1029,319	39,5223	-7,612250	3,98857	4,21791	80,2734	44,7169	0,950604
-6,0	717,689	105,672	1034,332	45,7212	-9,193911	3,95834	4,24812	106,174	43,8304	0,939385
-7,0	821,503	102,011	1039,128	51,4728	-10,79225	3,93194	4,27539	131,451	43,0238	0,928677
-8,0	921,815	98,6658	1043,734	56,8169	-12,40647	3,90895	4,30066	156,278	42,2866	0,918397
-9,0	1018,93	95,6175	1048,171	61,7892	-14,03608	3,88899	4,32468	180,809	41,6101	0,908477

Literatur

1. **Bridgman, P. W.:** Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen Phasen unter Druck. *Z. anorg. Chemie* 77 (1912) 377–455. Vgl. auch *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 47 (1912) 441–558
2. **Hahne, E.; Grigull, U.:** Some Experiments on the Regulation of Ice. *Physics of Ice*. Eds. N. Riehl, B. Bullemer, H. Engelhardt. Plenum Press: New York 1969, 320–328
3. **Sato, H.:** An Equation of State for the Thermodynamic Properties of Water in the Liquid Phase including the Metastable State. *Properties of Water and Steam*. Proc. 11. ICPWS. Eds. M. Píchal u. O. Šifner. Hemisphere Publ. Corp.: New York 1990, 48–55
4. **Saul, A.; Wagner, W.:** International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16 (1987) 893–901
5. **Wagner, W.; Saul, A.; Pruß, A.:** International Equations for the Pressure along the Melting and along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance. IAPWS Meeting, Milan, Italy, September 1993. Second Revision. 27 Seiten. Vgl. auch *J. Phys. Chem. Ref. Data* (to be published)
6. **Grigull, U.; Straub, J.; Schiebener P. (Hrsg):** Steam Tables in SI-Units (Student's Tables). 3. erw. Aufl. Springer: Berlin 1990
7. **IAPS Formulation 1984 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for Scientific and General Use.** Vgl. auch L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell: NBS/NRC Wasserdampftafeln, hrsg. U. Grigull. Springer: Berlin 1988
8. **Straub, J.; Marek, R.:** IAPS 84 – The 1984 IAPS Formulation for Scientific and General Use. Ein Rechenprogramm in Fortran 77 der international angenommenen Formulierung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf der 10. ICPS. Version 02/92, Lehrstuhl A für Thermodynamik, Technische Universität München 1992
9. **Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.:** Numerical Recipes – The Art of Scientific Computation. Cambridge University Press: Cambridge 1986
10. **Reimann, M.; Meyer-Pitroff, R.; Grigull, U.:** Berechnung von Zustandsgrößen aus thermodynamischen konsistenten Zustandsgleichungen und Vergleich der Ergebnisse verschiedener Gleichungssysteme für Wasser und Wasserdampf. *BWK* 22 (1970) 373–378
11. **Eisenberg, D.; Kauzmann, W.:** The Structure and Properties of Water. Clarendon Press: Oxford 1969