

DK 536.71 : 621.1.013 : 681.14

Neue Zustandsgleichungen für Wasserdampf unter Berücksichtigung ihrer Verwendung in elektronischen Rechenanlagen

Von **F. Mayinger, E. Schmidt** und **H. Tratz**, München*)

Es werden neue Zustandsgleichungen für das spezifische Volumen, die Enthalpie und die Entropie des Wasserdampfes als Funktionen von Druck und Temperatur angegeben. Die Form der untereinander thermodynamisch konsistenten Gleichungen ist mit besonderer Rücksicht auf ihre bequeme Verwendbarkeit in elektronischen Rechenmaschinen gewählt. Ihr Gültigkeitsbereich umfaßt das ganze Gebiet von der Sättigungslinie bis zu Temperaturen von 800 °C und Drücken von 600 at mit Ausnahme der Nachbarschaft des kritischen Punktes unterhalb 500 °C und für Entropiewerte kleiner als 1,3 kcal/kg grad. Die mit den Gleichungen berechneten Werte werden mit amerikanischen, deutschen und sowjetrussischen Dampftafeln sowie mit neueren Versuchsergebnissen verglichen. Die Abweichungen bleiben fast ausnahmslos im Bereich der in den bisherigen Rahmentafeln angegebenen, durch Unsicherheiten der Messungen bedingten Toleranzen.

Rechenanlagen beim Entwurf von Dampfkraftwerken

Die für die Berechnung von Dampfkraftanlagen notwendigen Eigenschaften des Wassers und Wasserdampfes wurden bisher meist den bekannten Tabellenwerken, in Deutschland den VDI-Wasserdampf Tafeln entnommen [1]. Diese Tafeln sind zu einem Teil mit Hilfe von Zustandsgleichungen berechnet, zum andern Teil durch grafische Inter- und Extrapolation aus den Versuchswerten ermittelt.

Die Entwicklung der modernen elektronischen Rechenmaschinen mit ihrer die Fähigkeit des Menschen um mehrere Größenordnungen übersteigenden Rechengeschwindigkeit hat auch in der Dampfturbinen- und Dampferzeuger-Industrie den Wunsch entstehen lassen, die bei Entwurfsarbeiten in vielen Varianten erforderlichen Berechnungen von Dampfkraftprozessen mit diesen neuen Maschinen durchzuführen. Dabei ist es grundsätzlich möglich, sämtliche Zahlenwerte einer Wasserdampf Tafel in der Maschine zu speichern. Aber für die etwa 60 000 mehrstelligen Zahlenwerte der VDI/Wasserdampf Tafeln reicht der Speicher Raum der meisten Maschinen nicht aus. Man hat auch daran gedacht, nur ein grobmaschiges Gerüst von Zustandswerten zu speichern, z. B. jeden zehnten Wert der Dampftafel, und Zwischenwerte von der Maschine mit Hilfe von Interpolationsformeln berechnen zu lassen. Aber auch dann bleibt noch eine große Anzahl zu speichernder Werte übrig, und die Maschine braucht verhältnismäßig viel Zeit, um die Zahlenangaben, zwischen denen sie interpolieren soll, dem Speicher zu entnehmen und sie zu verarbeiten.

Vorteilhafter als das Speichern der Zahlenwerte ist deren unmittelbare Berechnung durch die Maschine mit Hilfe von Zustandsgleichungen. Dabei sind nur empirische Konstanten der Zustandsgleichungen zu speichern, die so gewählt sind, daß die Gleichungen die Versuchsergebnisse

möglichst gut darstellen. Die im Druck befindliche 6. Auflage der VDI-Wasserdampf Tafeln ist bereits in dieser Weise mit elektronischen Rechenmaschinen berechnet, die uns bei den Firmen Siemens-Schuckertwerke, Erlangen, und Brown Boveri & Cie, Baden (Schweiz), unentgeltlich zur Verfügung standen, wofür den Firmen auch an dieser Stelle gedankt sei.

Anforderungen an die Zustandsgleichungen

Druck und Temperatur als unabhängige Veränderliche

Mit Rücksicht auf die Erfordernisse der Industrie sollten die unabhängigen Veränderlichen der Druck p und die Temperatur T sein, da diese Größen meist die vorgegebenen Ausgangsdaten der zu berechnenden Prozesse sind. Die Zustandsgleichungen für das spezifische Volumen v , die Enthalpie i und die Entropie s haben dann die Formen:

$$v = v(p, T) \dots \dots \dots (1)$$

$$i = i(p, T) \dots \dots \dots (2)$$

$$s = s(p, T) \dots \dots \dots (3).$$

Hat man Zustandsgleichungen mit anderen unabhängigen Veränderlichen, z. B. statt der Gl. (1) die Form $p = p(v, T)$, so könnte man diese natürlich durch Auflösen nach v auf die Form der Gl. (1) bringen. Bei den heutigen Anforderungen an die Genauigkeit der Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen werden aber die Gleichungen so kompliziert, daß eine solche Auflösung nicht mehr in geschlossener Form möglich ist, und die Rechenmaschine könnte diese Aufgabe nur durch Iterieren lösen, was viel Rechenzeit kostet.

*) Dr.-Ing. Dr. h. c. *Ernst Schmidt* VDI, em. o. Prof. der T. H. München, Dr.-Ing. *Franz Mayinger* VDI (jetzt bei der MAN, Nürnberg) und Dipl.-Ing. *Herbert Tratz*, Assistenten am Institut für Techn. Thermodynamik der TH München.

Stetigkeit der Funktionen und ihrer Ableitungen und Integrierbarkeit

Da das Wassermolekül mit seinen drei Atomen ein gleichseitiges Dreieck mit einem verwickelten Kraftfeld bildet, ist es auch in nicht angeregtem Zustand der Atome unmöglich, die makroskopischen Zustandsgrößen aus den Eigenschaften des Moleküls abzuleiten. Nur im idealen Gaszustand, d. h. beim Druck $p = 0$, ist das gelungen. Bei endlichen Drücken ist man auf Versuche angewiesen, und die Zustandsgleichungen müssen deren Ergebnisse so genau wie möglich als Scharen glatter Kurven wiedergeben. Auch die Ableitungen der Zustandsgleichungen sollten noch glatte Kurven sein. Wenn man, wie es Holes [2] getan hat, die Versuchswerte etwa nach der Methode von *Tschebyscheu* durch Polynome mit vielen Gliedern möglichst gut wiederzugeben versucht, so erhält man eine schwache, der Wirklichkeit nicht entsprechende Welligkeit der Kurven, die sich beim Differenzieren verstärkt und dadurch z. B. für die spezifischen Wärmen stark streuende Werte liefert.

Im Hinblick auf die Wahrung der im folgenden Abschnitt behandelten thermodynamischen Konsistenz durch Ableiten der Enthalpie und der Entropie aus der thermischen Zustandsgleichung mit Hilfe der allgemeinen thermodynamischen Beziehungen — was zunächst eine Differentiation und dann eine Integration erfordert — sollte die thermische Zustandsgleichung eine solche Form haben, daß diese Integration in geschlossener Form möglich ist.

Thermodynamische Konsistenz

Definition der Konsistenz

Durch unmittelbares Messen kann man die thermische Zustandsgleichung $v = v(p, T)$ bestimmen. Durch kalorimetrische Messungen erhält man die Enthalpie i unmittelbar aus der meist durch elektrische Heizung bei konstantem Druck zugeführten Wärmemenge q . Damit ergibt sich die innere Energie u aus der Gleichung

$$i = u + pv \dots \dots \dots (4)$$

Als partielle Differentiale von i und u erhält man die spezifischen Wärmen

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \text{ und } c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \dots \dots \dots (5)$$

und die Entropie s ergibt sich aus der Differentialbeziehung

$$T ds = di - v dp \text{ oder } T ds = du + p dv \dots \dots (6)$$

Wenn die thermische Zustandsgleichung festliegt, können aber die kalorischen Zustandsgrößen i und s nicht mehr beliebige Werte annehmen, sondern sind durch den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik der einschränkenden Bedingung unterworfen, daß das Integral der Entropie

$$s = \int_1^2 \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{di - v dp}{T} \dots \dots \dots (7)$$

längs eines die Punkte 1 und 2 in einem Diagramm, z. B. mit den Koordinaten p und v , verbindenden Weges unabhängig von der Form des Weges sein muß [3]. Diese Bedingung, die man als thermodynamische Konsistenz bezeichnet, ist im allgemeinen nicht ganz erfüllt, wenn man thermische und kalorische Zustandsgleichungen unabhängig voneinander aus den Versuchen herleitet.

$$i = r_t + \int_{T_t}^T c_{p_0} dT - (T^2 - T_t^2) \int_0^{p_t} \left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right)_p dp - T^2 \int_{p_t}^p \left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right)_p dp \dots \dots \dots (12)$$

Konsistenz der Enthalpiewerte mit der thermischen Zustandsgleichung

Aus der Bedingung der thermodynamischen Konsistenz, Gl. (7), ergibt sich für die Enthalpie die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right)_p \dots \dots (8)$$

Durch Integration über den Druck längs einer beim Druck $p = 0$ beginnenden Isotherme T erhält man daraus

$$i_0 + \int_0^p \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp = i_0 - T^2 \int_0^p \left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right)_p dp \dots \dots (9)$$

Dabei ist i_0 die Integrationskonstante, die bei der Integration über p für jede Isotherme einen anderen Wert haben kann und deshalb eine Funktion von T ist. Diese Funktion stellt den Wert der Enthalpie beim Druck $p = 0$, d. h. im idealen Gaszustand des Dampfes, dar. Mit der nach den Methoden der statistischen Thermodynamik und der Quantentheorie aus den optisch gemessenen Schwingungsfrequenzen des Wassermoleküls im idealen Gaszustand, d. h. im Grenzfall des Druckes $p = 0$, mit großer Genauigkeit berechenbaren Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_{p_0} [4] erhält man

$$i_0 = \int_{T_t}^T c_{p_0} dT + \text{konst} \dots \dots \dots (10)$$

Die Integration beginnt mit der Temperatur T_t des Tripelpunkts, denn auf der fünften Internationalen Dampftafelkonferenz 1956 in London wurde vereinbart, daß am Tripelpunkt des Wassers bei $T_t = 273,16$ °K und $p_t = 0,006\,228$ at die Enthalpie i_t' des flüssigen Wassers den Wert Null haben soll [5]. Dann ist die Enthalpie des Dampfes i_t'' am Tripelpunkt gleich der für diesen Punkt kalorimetrisch gemessenen Verdampfungswärme $r_t = 597,3$ kcal/kg¹) und somit

$$i_t'' = r_t = 597,3 \text{ kcal/kg} \dots \dots \dots (11)$$

Die innere Energie u_t' des flüssigen Wassers hat am Tripelpunkt nach Gl. (4) den sehr kleinen negativen Wert

$$u_t' = -pv = -0,06228 \text{ kpm/kg} = -1,46 \cdot 10^{-4} \text{ kcal/kg.}$$

Für alle praktischen Zwecke genau genug kann deshalb auch für die innere Energie am Tripelpunkt der Wert Null angenommen werden.

Setzt man Gl. (10) und (11) in Gl. (9) und berücksichtigt man, daß beim Übergang vom Druck p_t zum Druck $p = 0$ bei der konstanten Temperatur $T = T_t$ die Enthalpie sich um

$$\int_{p_t}^0 \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp = -T_t^2 \int_{p_t}^0 \frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T} dp = T_t^2 \int_0^{p_t} \frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T} dp$$

ändert, so erhält man für die Enthalpie bei der Temperatur T und dem Druck p

¹) Unter kcal wird die Internationale Tafelkalorie verstanden, definiert durch 1 kcal = 4,1868 kJ.

Darin kann man

$$\int_{T_t}^T c_{p_0} dT - (T^2 - T_t^2) \int_0^{p_t} \left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right)_p dp =$$

$$= \int_{T_t}^T (c_p)_p dT \dots \dots \dots (13)$$

setzen, d. h. der Ausdruck

$$(T^2 - T_t^2) \int_0^{p_t} \left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right)_p dp \dots \dots \dots (14)$$

trägt der Änderung der spezifischen Wärme c_p Rechnung, wenn man diese nicht beim Druck $p = 0$ sondern bei dem etwas höheren Druck p_t des Tripelpunkts über die Temperatur integriert.

Beim Druck des Tripelpunkts weicht der Dampf sehr wenig vom idealen Gaszustand ab. Eine Überschlagrechnung, z. B. mit der unten angegebenen Zustandsgleichung, zeigt, daß das spezifische Volumen des Dampfes am Tripelpunkt etwa um $1/3800$ kleiner ist, als sich aus der Zustandsgleichung des idealen Gases ergibt. Das ist weniger als die Hälfte der Toleranz des spezifischen Volumens von Dampf, die ihren kleinsten Wert von $1/1700$ nach den Rahnontafeln [6; 7] bei 100°C und 1 at hat. Man kann also ohne in Betracht kommenden Fehler bis zum Druck des Tripelpunkts die Zustandsgleichung $p v = R T$ als gültig ansehen. Damit wird $v/T = R/p$ bei konstantem Druck p ein Konstante, deren Ableitung nach T den Wert Null hat. Dann verschwindet der Ausdruck (14), und mit hoher Genauigkeit ist die spezifische Wärme c_{p_0} beim Druck $p = 0$ gleich der spezifischen Wärme c_{p_t} beim Druck p_t des Tripelpunkts. In Anbetracht der Unabhängigkeit der spezifischen Wärme c_p des idealen Gases vom Druck können wir Gl. (12) mit praktisch völlig ausreichender Genauigkeit

$$i = r_t + \int_{T_t}^T c_{p_0} dT - T^2 \int_{p_t}^p \left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right)_p dp \dots \dots (15)$$

schreiben.

Durch Gl. (12) und die einfachere Gl. (15) ist die Enthalpie des Dampfes bei beliebiger Temperatur T und beliebigem Druck p auf die thermische Zustandsgleichung $v = v(p, T)$, die Verdampfungswärme r_t des Tripelpunkts und die allein von der Temperatur abhängige spezifische Wärme c_{p_0} beim Druck Null zurückgeführt.

Konsistenz der Entropiewerte mit der thermischen Zustandsgleichung

Für die Beziehung der Entropie s zu der thermischen Zustandsgleichung erhält man aus Gl. (7) die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \dots \dots \dots (16)$$

In Anbetracht der bei der Ableitung der Enthalpie aus der thermischen Zustandsgleichung gemachten Ausführungen sei hier der Wasserdampf am Tripelpunkt gleich von Anfang an als ideales Gas angesehen. Dann ergibt sich für die Entropie

$$s = \frac{r_t}{T_t} + \int_{T_t}^T c_{p_0} \frac{dT}{T} - \int_{p_t}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \dots \dots (17)$$

wobei das zweite Integral längs der Isotherme T zu bilden ist. Durch diese Gleichung ist auch die Entropie auf die thermische Zustandsgleichung und ferner auf die theoretisch berechenbare Entropie

$$s_0 = \int_{T_t}^T c_{p_0} \frac{dT}{T} \dots \dots \dots (18)$$

im idealen Gaszustand und auf die Verdampfungsentropie r_t/T_t am Tripelpunkt zurückgeführt.

Wasser

Die vorstehenden für die Zustandsgleichungen des Dampfes abgeleiteten Beziehungen gelten auch für flüssiges Wasser, wenn man die Ausdrücke mit der Verdampfungswärme wegläßt und anstelle von c_{p_0} die längs einer Isobaren so hohen Druckes, daß bei ihm in dem behandelten Temperaturbereich noch keine Verdampfung eintritt, kalorimetrisch bestimmten spezifischen Wärmen des flüssigen Wassers einsetzt. In das zweite Integral der Gl. (13) und (15) ist dann dieser hohe Druck als untere Grenze einzuführen.

Berücksichtigung kalorischer Messungen

Dieses Zurückführen der kalorischen Zustandsgrößen auf die thermische Zustandsgleichung stützt sich zunächst nur auf Messungen des spezifischen Volumens und der Verdampfungswärme sowie auf die theoretisch ermittelten kalorischen Daten des idealen Gaszustands. Man kann aber auch die kalorischen Messungen der Enthalpie berücksichtigen, indem man deren Druck- und Temperaturwerte in die Gl. (23) einsetzt und daraus die Enthalpie errechnet. Überschreitet das Ergebnis dieser Berechnung den Fehlerbereich der kalorischen Messung der Enthalpie, so hat man die Konstanten der thermischen Zustandsgleichung so zu ändern — ohne den Fehlerbereich der Volumenmessung zu überschreiten —, daß die berechnete Enthalpie der gemessenen näherkommt. In dieser Weise wurde bei der Bearbeitung der 6. Auflage der VDI-Wasserdampf Tafeln verfahren.

Dimensionslose Koordinaten und Konstanten

Manche der bisher benutzten Zustandsgleichungen sind Zahlenwertgleichungen oder nicht dimensionsrichtig, was die Umrechnung von einem Maßsystem auf ein anderes sehr erschwert. Der konsequenteste Weg zur Beseitigung dieser Schwierigkeit ist die Verwendung von Zustandsgrößen und Konstanten, die dimensionslos sind. In dieser Weise wurden der Druck und die Temperatur durch die kritischen Werte p_k und T_k dividiert und

$$\sigma = \frac{p}{p_k} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{T}{T_k} \dots \dots \dots (19)$$

als dimensionslose unabhängige Veränderliche eingeführt, wie das auch in der *van der Waals'schen* Zustandsgleichung zur Ableitung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände geschieht. Bei den abhängigen Veränderlichen v , i und s könnte man in gleicher Weise verfahren und sie durch die kritischen Größen v_k , i_k und s_k dividieren. Es erschien uns aber zweckmäßiger, hier nur durch die Einheiten zu dividieren, was die dimensionslosen Größen

$$\frac{v}{\text{m}^3/\text{kg}} \quad \frac{i}{\text{kcal}/\text{kg}} \quad \text{und} \quad \frac{s}{\text{kcal}/\text{kg} \cdot \text{grad}} \dots \dots (20)$$

ergibt. Dieser Weg hat den Vorteil, daß man auf der rechten Seite der Gleichungen unmittelbar die Zahlenwerte der Zustandsgrößen erhält.

Die meisten thermischen Zustandsgleichungen beginnen, wie das zweckmäßig ist, mit ihrem Grenzfall, dem idealen Gasgesetz in der Form $v = R T/p$, in dem die Gaskonstante für Wasserdampf mit dem Molekulargewicht

$M = 18,016$ den Wert

$$R = \frac{R}{M \text{ kg/kmol}}$$

hat, wenn $R = 1,986 \text{ kcal/kmol} \cdot \text{grad} = 8,3147 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{grad}$ die universelle Gaskonstante ist²⁾. Durch Einführen unserer dimensionslosen Koordinaten enthält die Gaskonstante des Wasserdampfes den dimensionslosen Wert

$$\bar{R} = R \frac{T_k \text{ kg}}{\rho_k \text{ m}^3} = 1,3499 \cdot 10^{-2} \dots \dots (21),$$

wenn $\rho_k = 2,2565 \cdot 10^6 \text{ kp/m}^3$ und $T_k = 647,3 \text{ }^\circ\text{K}$ ist.

Neue Zustandsgleichungen für Wasserdampf

Experimentelle Grundlagen

Bei der Aufstellung einer neuen Zustandsgleichung wurde von der für die 5. Auflage der VDI-Wasserdampf-tafeln benutzten Zustandsgleichung von Koch ausgegangen, diese in dimensionslose Form gebracht und durch zusätzliche Glieder erweitert, um sie den neueren Messungen des spezifischen Volumens von Holser und Kennedy [8] und von Kirillin, Rumjanzeff u. Subarew [9] sowie den Messungen der spezifischen Wärmen von Sirota und Mitarbeitern [10] und von Russkasoff u. Scheindlin [11] anzupassen und ihren Gültigkeitsbereich auf höhere Drücke auszudehnen. Auch die Tafeln von Wukalowitsch und Mitarbeitern [12] wurden berücksichtigt.

Den Werten von Kirillin, Rumjanzeff u. Subarew ist erhebliches Gewicht beizumessen, nur im Bereich unter 100 at scheinen sie bei Temperaturen von 500 bis 600 °C zu groß zu sein. Bei Temperaturen bis 600 °C stimmen die Ergebnisse von Holster u. Kennedy [8] mit denen von Kirillins gut überein. Extrapoliert man aber die Werte Kirillins u. Mitarb. [9] über 650 °C hinaus, so liegen hier die Werte von Kennedy höher, weshalb die Konstanten der neuen Gleichung so gewählt sind, daß die Kennedy-Werte nicht ganz erreicht werden.

Thermische Zustandsgleichung

Die neue thermische Zustandsgleichung hat die Form

$$\frac{v}{\text{m}^3/\text{kg}} = \frac{\bar{R} \tau}{\sigma} - \frac{A}{\tau^{2,82}} + E (c - \sigma) \tau^{2,82} - \sigma^2 \left[\frac{B}{\tau^{14}} + \frac{C}{\tau^{32}} \right] + \sigma^3 \frac{D (\tau^3 - d \sigma)}{\tau^{14}} + (e \sigma - 1) F \tau \dots \dots (22).$$

Darin entsprechen die Glieder mit den Konstanten \bar{R} , A , B und C der Kochschen Zustandsgleichung bis auf die Änderung des Exponenten der Temperatur τ im Nenner des Gliedes mit der Konstanten C von 31,6 auf den runden Wert 32. Die übrigen Glieder sind Ergänzungen zur Anpassung an die erwähnten neuen Versuchsergebnisse und zur Erweiterung des Gültigkeitsbereichs.

$$= \frac{r_t/T_t + s_0}{\text{kcal/kg} \cdot \text{grad}} - I_s \left(R \ln \frac{\sigma}{\sigma_t} + \sigma \left[\frac{2,82 A}{3,82} + E \left(c - \frac{\sigma}{2} \right) \tau^{1,82} + \left(\frac{e}{2} \sigma - 1 \right) F \right] + \sigma^3 \left[\frac{14}{3} B - \left(\frac{14}{5} d \sigma \frac{11}{4} \tau^3 \right) \frac{D \sigma}{15} + \frac{32 C}{3 \tau^{33}} \right] \right) \dots \dots (25),$$

Für die dimensionslosen Zustandsgrößen $\sigma = p/p_k$ und $\tau = T/T_k$ wurden die bei Gl. (21) angegebenen kritischen Daten für p_k und T_k benutzt. Die Konstanten der Gl. (22) haben die folgenden Zahlenwerte:

- $R = 1,349921 \cdot 10^{-2}$
- $A = 4,7331 \cdot 10^{-3}$
- $B = 2,93945 \cdot 10^{-3}$
- $C = 4,35507 \cdot 10^{-6}$
- $D = 6,70126 \cdot 10^{-4}$
- $E = 3,17362 \cdot 10^{-5}$
- $F = 8,06867 \cdot 10^{-5}$
- $c = 1,551075$
- $d = 1,26591$
- $e = 1,32735$

²⁾ Neuerdings wird für die universelle Gaskonstante der Wert 8,31433 kJ/kmol · grad empfohlen, wobei man nicht mehr vom Sauerstoff mit dem Atomgewicht 16, sondern vom Kohlenstoffisotop mit dem Atomgewicht 12 (genau) ausgeht.

Enthalpie

Für die spezifische Enthalpie erhält man durch Einsetzen von Gl. (22) in Gl. (15) die Gleichung:

$$\frac{i}{\text{kcal/kg}} = \frac{r_t + i_0}{\text{kcal/kg}} - I_1 \sigma \left[\frac{3,82 A}{\tau^{2,82}} + 1,82 B \left(c - \frac{\sigma}{2} \right) \tau^{2,82} \right] + I_1 \sigma^3 \left[\frac{5 B - 3 (d \sigma - \tau^3) D \sigma}{\tau^{14}} + \frac{11 C}{\tau^{32}} \right] \dots \dots (23),$$

wobei wegen des Übergangs von den mechanischen auf die kalorischen Einheiten der Enthalpie die weitere Konstante

$$I_1 = 5,28535 \cdot 10^3$$

eingeht.

Die Enthalpie des Dampfes im idealen Gaszustand mit Einschluß der Verdampfungswärme wird durch die Potenzreihe

$$\frac{r_t + i_0}{\text{kcal/kg}} = \sum_{v=0}^4 a_{1v} \tau^v \dots \dots (24)$$

dargestellt mit den fünf Konstanten³⁾

- $a_{10} = 4,78487 \cdot 10^2$
- $a_{11} = 2,79417 \cdot 10^2$
- $a_{12} = -1,92399$
- $a_{13} = 1,76187 \cdot 10$
- $a_{14} = -3,1137$

Für den Tripelpunkt mit

$$\tau_t = \frac{273,16 \text{ }^\circ\text{K}}{647,3 \text{ }^\circ\text{K}} = 0,4220$$

liefert diese Reihe den Zahlenwert der Verdampfungswärme $r_t = 597,3$.

Entropie

Für die spezifische Entropie ergibt sich durch Einsetzen von v aus Gl. (22) in Gl. (17) die Gleichung

$$\frac{s}{\text{kcal/kg} \cdot \text{grad}} = \dots \dots (25),$$

wobei

$$\sigma_t = \frac{p_t}{p_k} = \frac{62,28 \text{ kp/m}^2}{2,2565 \cdot 10^6 \text{ kp/m}^2}$$

der dimensionslose Druck des Tripelpunkts ist und wegen des Übergangs von den mechanischen Einheiten des Volumens der Gl. (22) auf die kalorische Einheit der Entropie die Konstante

$$I_s = \frac{I_1}{647,3} = 8,16525$$

eingeht.

³⁾ Die Berechnung dieser Konstanten verdanken wir den Herren R. Zens und H. Vesper, Erlangen.

Bild 1 und 2. Unterschiede des spezifischen Volumens und der spezifischen Enthalpie verschiedener in Tafeln enthaltener Werte und einiger neuerer Versuchsergebnisse von den als Bezugswert (Abszissenachse) angenommenen Berechnungen nach Gl. (22) und (23) in Abhängigkeit vom Druck p für Temperaturen von 400; 500; 600; 700 und 800 °C.

Die senkrechten Balken mit offenem Kreis in der Mitte zeigen die Werte und Toleranzen der Rahmentafel [6]

Tafeln:

- Wukalowitzsch [13]
- - - - - Allrussisches Wärmeinstitut (1958) [14]
- VDI-Wasserdampf Tafeln 1960 [1]
- Keenan u. Keyes [15]

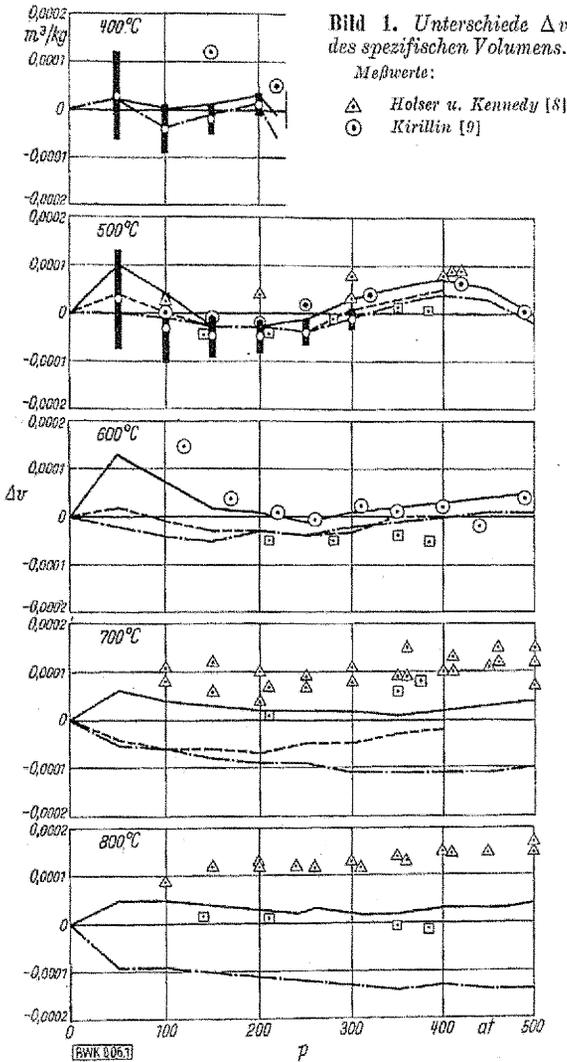
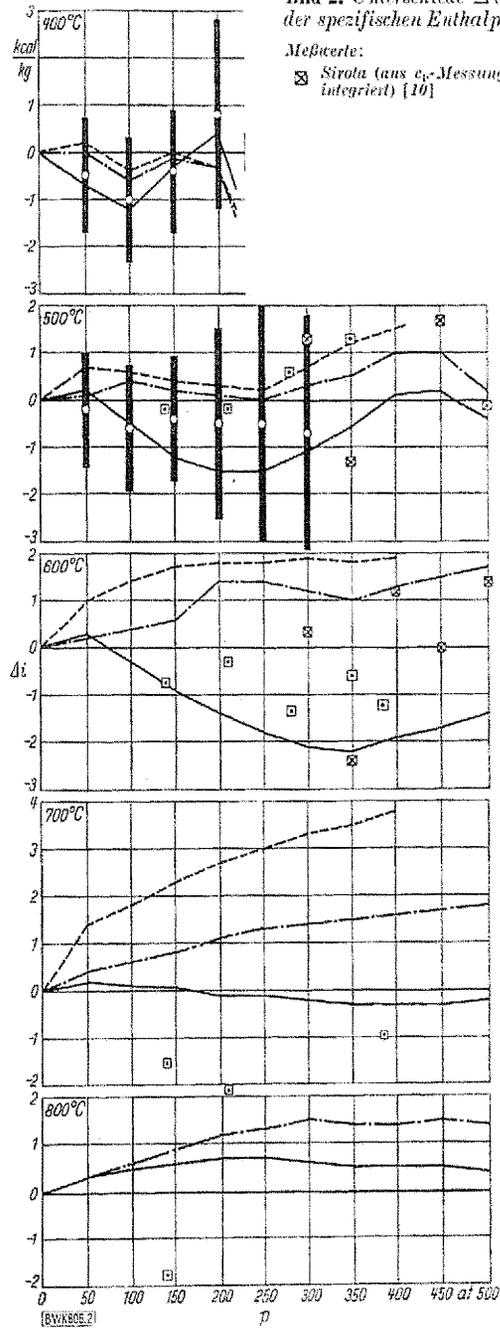


Bild 1. Unterschiede Δv des spezifischen Volumens.
Messwerte:
△ Holser u. Kennedy [8]
○ Kirillin [9]

Bild 2. Unterschiede Δi der spezifischen Enthalpie.

Messwerte:
⊠ Sirota (aus c_p -Messungen integriert) [10]



Das vom Druck unabhängige erste Glied der Gl. (25) läßt sich darstellen durch die Reihe:

$$\frac{r_1/T_t + s_0}{\text{kcal/kg} \cdot \text{grd}} = a_s \ln \tau + \sum_{r=0}^3 a_{sr} \cdot \tau^r \dots (26)$$

mit den Konstanten

- $a_s = 4,3167 \cdot 10^{-1}$
- $a_{s0} = 2,554752$
- $a_{s1} = -5,94467 \cdot 10^{-3}$
- $a_{s2} = 4,082804 \cdot 10^{-2}$
- $a_{s3} = -6,40892 \cdot 10^{-3}$

die aber keine selbständigen empirischen Größen sind, sondern sich auf die Konstanten der Gl. (22) und auf die Temperaturen des Tripelpunktes und des kritischen Punktes zurückführen lassen. Dabei gelten die Beziehungen

$$a_s = \frac{a_1 \text{grd}}{T_k} = \frac{a_1}{647,3}; \quad a_{s1} = \frac{2 a_2}{647,3}$$

$$a_{s2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{a_3}{647,3}; \quad a_{s3} = \frac{4}{3} \cdot \frac{a_4}{647,3};$$

$$a_{s0} = \frac{r_0}{\tau_t \cdot 647,3} \text{ kcal/kg} - a_1 \ln \tau_t + 2 a_2 \tau_t + \frac{3}{2} a_3 \tau_t^2 + \frac{4}{3} a_4 \tau_t^3$$

Gültigkeitsbereich und Genauigkeit

Der Gültigkeitsbereich der Gl. (22), (23) und (25) für Volumen, Enthalpie und Entropie erstreckt sich für Temperaturen über 500 °C bis zu Drücken von 600 at auf den ganzen Bereich des überhitzten Dampfes mit Entropiewerten $s \geq 1,30$ kcal/kg grd. Für Temperaturen unterhalb 500 °C läuft die Gültigkeitsgrenze im i, s -Diagramm als gerade Linie vom Punkt $t = 500$ °C und $s = 1,30$ kcal/kg grd zum Punkt $s = 1,333$ kcal/kg grd der Sättigungslinie

und folgt dieser dann bis zum Druck $p = 0$. Es ist also nur ein Gebiet nahe dem kritischen Punkt aus dem Gültigkeitsbereich ausgeschlossen.

Vergleich der berechneten mit gemessenen Werten und mit Dampftafeln

Einen Vergleich der nach der neuen Zustandsgleichung berechneten Werte von v und i mit einigen Tafeln und neueren Versuchen zeigen Bild 1 und 2. Darin sind jeweils für Temperaturen von 400; 500; 600; 700 und 800 °C in der Abhängigkeit vom Druck für Druckstufen von 50 at die Abweichungen gegen die als Bezugswert (Abszissenachse) dienenden Ergebnisse nach Gl. (22) und (23) aufgetragen. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die Dampftafel von *Wukalowitz* 1958 [13], die gestrichelten auf die Dampftafel des Allrussischen Thermodynamischen Institutes 1958 [14] und die strichpunktierten auf die VDI-Wasserdampftafeln 1960 [1]. Ferner sind für einige Stellen die Abweichungen der amerikanischen Dampftafel [15], der Versuchswerte von *Holser* und *Kennedy* [8] sowie von *Kirillin* [9] und der integrierten Werte der c_p -Messungen von *Sirota* [10] angegeben. Die dicken senkrechten schwarzen Balken zeigen die nach oben und unten gleich großen Toleranzen nach der noch gültigen Rahmentafel vom Jahre 1934 [6]. Die offenen Kreise in der Mitte der Balken entsprechen den Abweichungen dieser Rahmentafeln von den nach Gl. (22) und (23) berechneten Werten.

Nur bei 500 °C und im Druckbereich 120 at $< p < 280$ at überschreiten unsere neuen Werte des spezifischen Volumens v die Toleranzen, aber diese sind hier offenbar zu eng, denn die Messungen von *Holser* und *Kennedy* lieferten merklich größere Werte des Volumens. Deshalb wurden für die demnächst erscheinende 6. Auflage der VDI Wasserdampftafeln die v -Werte in diesem Bereich von der strichpunktierten Linie auf die Abszissenachse angehoben. Auch der amerikanische Rahmentafelvorschlag von 1958 hat hier vergrößerte v -Werte. Bei 500 °C für Drücke von 50 bis 300 at und vor allem bei 700 und 800 °C im ganzen Druckbereich legten die Messungen von *Holser* und *Kennedy* Erhöhungen der Werte der 5. Auflage der VDI Wasserdampftafeln nahe, wenn wir uns auch nicht entschließen konnten, ganz bis zu den Versuchswerten hinaufzugehen, da diese möglicherweise durch einen geringen Wasserstoffgehalt des Dampfes etwas zu groß ausgefallen sind. Unsere Werte liegen bei 700 °C zwischen den Werten der beiden russischen Tafeln [13; 14] und nahe bei den Werten der amerikanischen Tafel [15].

Bei den Enthalpiewerten (Bild 2) bleiben alle Tafeln und die angeführten Versuchsergebnisse im Bereich der Toleranzen. Die Lage der Abszissenachse entspricht der Gl. (23) und soll zwischen den beiden russischen Tafeln und den Versuchsergebnissen eine mittlere Linie halten, was ein nicht ganz einfaches Unternehmen war, da jede Änderung einer der Größen v oder i wegen der thermodynamischen Beziehungen zwischen ihnen auch die andere beeinflusst.

Der glatte Verlauf der Funktionen und ihre thermodynamische Konsistenz ist natürlich immer gesichert, da Enthalpie und Entropie aus der thermischen Zustandsgleichung abgeleitet sind, deren einfacher und übersichtlicher Aufbau das Auftreten von Überraschungen etwa in Gestalt von schwachen Wellen im Verlauf der Funktionen ausschließt.

BWK 806

Schrifttum

- [1] VDI-Wasserdampftafeln, 5. Aufl., bearb. v. *Ernst Schmidt*, herausgeg. v. Verein Deutscher Ingenieure 1900. Berlin/Göttingen/Heidelberg u. München.
- [2] *Hotes, H.*: Gleichungen und Rechenverfahren zur Bestimmung der Zustandsgrößen von Wasserdampf und Wasser auf digitalen Rechenautomaten. Allg. Wärmetechn. 9 (1959) S. 233/52, Auszug in BWK 11 (1959) Nr. 12, S. 675.
- [3] Vgl. z. B. *Schmidt, E.*: Einführung in die Technische Thermodynamik. 9. Aufl. Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962, S. 223 ff.
- [4] *Friedmann, A. G.*, u. *L. Haar*. Nat. Bur. Standards, Report 3101, Washington, Febr. 1954.
- [5] *Schmidt, E.*: Fünfte Internationale Dampftafelkonferenz. BWK 9 (1957) Nr. 9, S. 432/35.
- [6] Internationale Rahmentafel von 1934. Vgl. Z. VDI 79 (1935) Nr. 45, S. 1359/62.
- [7] Beitrag der amerikanischen Dampftafelkommission zu der Internationalen Wasserdampf-Konferenz in Moskau 1958, vorläufiger amerikanischer Rahmentafelvorschlag. Als Manuskript.
- [8] *Holser, W. T.*, u. *G. C. Kennedy*: Properties of water, Part V. Amer. J. Sci. 257 (1959) S. 71/77.
- [9] *Kirillin, V. A.*; *L. I. Rumjanzeff* u. *W. N. Subarew*: Experimental research for specific volumes of water and steam of high parameters. Beitrag zur Internat. Dampftafel-Konferenz, London 1956, S. 37. Als Manuskript.
- [10] *Sirota, A. M.*, u. *B. K. Maltzen*: Experimentelle Untersuchungen der spezifischen Wärme von Wasser bei 10 bis 500 °C und Drücken bis 500 kp/cm². Teploenergetika 6 (1959) Nr. 9, S. 7/15. Ref. in BWK 12 (1960) Nr. 2, S. 73/74.
- [11] *Rasskasoff, D. S.*, u. *A. E. Scheindlin*: Spezifische Wärme c_p von Wasser und Wasserdampf im überkritischen Gebiet. Teploenergetika 4 (1957) Nr. 11, S. 81/83. Ref. in BWK 10 (1958) Nr. 7, S. 345.
- [12] *Wukalowitz, M. P.*, *B. W. Dzampoff*, *D. S. Rasskasoff* u. *S. A. Remisoff*: Neue Tafeln für die spezifischen Volume des Wassers bis 1200 ata und 300 °C. Teploenergetika 7 (1960) Nr. 7, S. 4/12. Ref. in BWK 12 (1960) Nr. 11, S. 492/93.
- [13] *Wukalowitz, M. P.*: Thermodynamische Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes. 6. Aufl. Moskau u. Berlin 1958.
- [14] Allrussisches Thermodynamisches Institut: Tabellen der Thermodynamischen Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes. Maschgis-Verlag, Moskau 1958.
- [15] *Keenan, J. H.*; u. *F. G. Keyes*: Thermodynamic properties of steam. 13. Aufl., New York u. London 1936.

DK 620.9 : 338 (436) "1959"

Österreichische Energiebilanz für das Jahr 1959

Die erste Österreichische Energiebilanz¹⁾ wurde für das Jahr 1956 vorgelegt. Derartige für ein bestimmtes Wirtschaftsgebiet und für eine bestimmte Zeitspanne aufgestellte Zustandsbilder werden erst wirklich aufschlußreich und wertvoll, wenn sie für mehrere Zeitschnitte vorliegen. Erst beim Vergleich ist es möglich, strukturelle Entwicklungen zu erkennen und vorzuschätzen und daraus Entscheidungen abzuleiten.

Die vorliegende Energiebilanz wird in der den Stufen des Energieflusses entsprechenden Reihenfolge von Zwischenbilanzen

Zahlentafel 1. Aufteilung des End- und Nutzenergieverbrauchs auf die Verwendungsarten in %.

Verwendungsart	Endenergie	Nutzenergie
Beleuchtung	1,7	0,1
Mechanische Energie	23,0	13,0
ortfeste Motoren	0,5	7,4
ortveränderliche Motoren	16,5	6,5
Chemie	7,4	10,7
Wärme	67,9	75,3
Gesamtverbrauch	100,0	100,0

aufgebaut, und zwar aus den Bilanzen der Rohenergien, der Energieumformung, der Edelenenergien und der Energieanwendung. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung des Energieverkehrs mit dem Ausland wird aus diesen Bilanzen noch im besonderen die Bilanz des Außenhandels herausgezogen und schließlich eine Zusammenfassung der Hauptdaten gegeben.

¹⁾ Österreichische Energiebilanz für das Jahr 1959. Hrsgg. vom Bundesministerium für Handel und Wiederaufbau. Wien 1961, Kommissionsverlag der Österreichischen Staatsdruckerei. 32 S. m. 3 Flußbild. u. 1 mehrfarb. Energiemengenflußdiagr. i/Schlaufe. Brosch. Inlandpreis 95.— öS; Auslandpreis 3.70 \$.

Zahlentafel 2. Aufteilung des End- und Nutzenergieverbrauchs auf die Verbrauchergruppen in %.

Verbrauchergruppen	Endenergie	Nutzenergie
Gewerbliche Wirtschaft	63,2	71,2
Öffentlicher Verkehr	6,0	3,0
Landwirtschaft	6,8	4,4
Haushalt	18,6	16,5
Öffentliche Dienste	5,4	4,9
Gesamtverbrauch	100,0	100,0