

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	-VIII-
1 Einleitung	1
2 Aufstellung empirischer Korrelationsgleichungen	4
2.1 Anpassung einer Gleichung an Daten.....	5
2.2 Minimierung der Fehlerquadratsumme.....	7
2.3 Optimierung des Gleichungsansatzes.....	12
2.3.1 Die schrittweise Regressionsanalyse.....	13
2.3.2 Die Evolutionäre Optimierungsmethode.....	14
2.3.3 Das Optimierungsverfahren von <i>Setzmann und Wagner</i>	16
3 Die Fundamentalgleichung in Form der freien Energie f	18
3.1 Die Gleichgewichtsbedingungen an der Phasengrenze flüssig – gasförmig.....	22
3.2 Residuen linearer und nichtlinearer Zustandsgrößen.....	23
3.3 Linearisierung nichtlinearer Zustandsgrößen.....	26
3.4 Methodik der Entwicklung einer Fundamentalgleichung.....	29
4 Die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser unter Sätti- gungsbedingungen	33
4.1 Der Tripelpunkt des Wassers.....	33
4.2 Der kritische Punkt.....	34
4.3 Die Phasengrenze flüssig – gasförmig.....	34
4.3.1 Gleichungen für den Dampfdruck, die Siede- und Taudichte	34
4.3.2 Enthalpie, innere Energie und Entropie im Sättigungs- zustand.....	38
4.4 Die Phasengrenze fest – flüssig und fest – gasförmig.....	41
4.4.1 Die Schmelzdruckgleichungen.....	42
4.4.2 Die Sublimationsdruckgleichung.....	44

5	Der ausgewählte Datensatz.....	45
5.1	Die $p\rho T$ – Daten.....	47
5.2	Die isochore Wärmekapazität c_v	51
5.3	Die isobare Wärmekapazität c_p	51
5.4	Die isentrope Schallgeschwindigkeit w	54
5.5	Die Enthalpiedifferenzen Δh	55
5.6	Der Joule–Thomson Koeffizient μ	59
5.7	Der isotherme Drosselkoeffizient δ_T	59
5.8	Daten auf der Phasengrenze flüssig – gasförmig.....	61
5.9	Daten des Gasgebietes.....	64
5.10	Daten für spezielle Anwendungen.....	66
6	Funktionsformen und allgemeiner funktionaler Ansatz.....	70
6.1	Polynomterme.....	70
6.2	Polynomterme in der Kopplung mit Exponentialfunktionen.....	71
6.3	Modifizierte Gauß'sche Glockenkurven.....	72
6.4	Nichtanalytische Termform.....	74
6.5	Der allgemeine funktionale Ansatz.....	76
7	Die neue Fundamentalgleichung für Wasser.....	79
8	Diskussion der neuen Fundamentalgleichung.....	84
8.1	Existierende Zustandsgleichungen für Wasser.....	84
8.1.1	Die <i>IAPS–84</i> Formulation.....	84
8.1.2	Die Gleichung von <i>Saul und Wagner (1989)</i>	85
8.1.3	Die Gleichung von <i>Hill (1990)</i>	85
8.2	Die Wiedergabe der Zustandsgrößen auf der Phasengrenze flüssig – gasförmig.....	86
8.2.1	Die thermischen Zustandsgrößen.....	86
8.2.2	Die Schallgeschwindigkeiten auf der Siede– und Taulinie.....	89
8.2.3	Die isobaren Wärmekapazitäten auf der Siede– und Taulinie...90	
8.2.4	Die kalorische Größe α und die Enthalpien auf der Phasengrenze.....	92

8.3	Die Wiedergabe der Zustandsgrößen im homogenen Zustandsgebiet.....	94
8.3.1	Die Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen.....	94
8.3.2	Der zweite und dritte Virialkoeffizient.....	102
8.3.3	Die Wiedergabe der isochoren Wärmekapazität.....	104
8.3.4	Die Wiedergabe der isobaren Wärmekapazität.....	106
8.3.5	Die Wiedergabe der Schallgeschwindigkeit.....	110
8.3.6	Die Wiedergabe der Enthalpiedifferenzen.....	116
8.3.7	Die Wiedergabe der Drosselkoeffizienten.....	116
8.3.8	Die Wiedergabe des isentropen Temperatur-Druckkoeffizienten.....	120
8.4	Die Wiedergabe thermischer und ausgewählter kalorischer Zustandsgrößen im kritischen Gebiet.....	120
8.4.1	Die Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen im kritischen Gebiet.....	121
8.4.2	Die Wiedergabe ausgewählter kalorischer Zustandsgrößen im kritischen Gebiet.....	123
8.5	Ausgewählte Eigenschaften der neuen Fundamentalgleichung.....	131
8.5.1	Das Verhalten der zweiten Ableitungen der thermischen Zustandsgrößen in der flüssigen Phase.....	131
8.5.2	Die Wiedergabe von thermodynamischen Zustandsgrößen in metastabilen Bereichen.....	137
8.5.3	Das Extrapolationsverhalten.....	144
9	Die Unsicherheit der aus der neuen Fundamentalgleichung berechneten Zustandseigenschaften.....	156
10	Zusammenfassung.....	159
Anhang	161
A1	Die Gleichung für das Gasgebiet von Wasser.....	161
A2	Herleitung der isochoren Wärmekapazität im Zweiphasengebiet.....	162
A3	Die normierte freie Energie ϕ und deren Ableitungen.....	164
Literaturverzeichnis	169