

Dr.-Ing. Christian Tegeler,
Dr.-Ing. Roland Span,
Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Wagner, Bochum

**Eine neue Fundamental-
gleichung für das fluide
Zustandsgebiet von Argon
für Temperaturen von der
Schmelzlinie bis 700 K und
Drücke bis 1 000 MPa**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **480**

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	IX
1 Einleitung	1
2 Aufstellung empirischer Korrelationsgleichungen	4
2.1 Anpassung von Gleichungen an Daten.....	5
2.2 Verfahren zur Optimierung der Gleichungsstruktur.....	10
3 Die Fundamentalgleichung der freien Energie	18
3.1 Die Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen und der reduzierten freien Energie.....	20
3.2 Residuen linearer und nichtlinearer Daten.....	23
3.3 Linearisierung nichtlinearer Daten	27
4 Die thermodynamischen Zustandsgrößen von Argon auf den Phasen- grenzen	29
4.1 Charakteristische Punkte der Phasengrenzen	31
4.1.1 Der Tripelpunkt.....	31
4.1.2 Der kritische Punkt	33
4.1.3 Der Normalsiedepunkt	36
4.2 Die Phasengrenze fest-flüssig und fest-gasförmig	36
4.2.1 Schmelzdruckmeßwerte und die Gleichung für den Schmelz- druck	36
4.2.2 Sublimationsdruckmeßwerte und die Gleichung für den Sub- limationsdruck.....	40
4.3 Die Phasengrenze flüssig-gasförmig.....	42
4.3.1 Dampfdruckmeßwerte und die Gleichung für den Dampfdruck	43
4.3.2 Siededichtemeßwerte und die Gleichung für die Siededichte	45
4.3.3 Taudichtemeßwerte und die Gleichung für die Taudichte.....	48
4.3.4 Die Schallgeschwindigkeit auf Siede- und Taulinie.....	50
4.3.5 Die Wärmekapazitäten auf der Siedelinie.....	53

4.3.6	Die Verdampfungsenthalpie	55
5	Meßwerte thermodynamischer Zustandsgrößen von Argon im homogenen Zustandsgebiet	57
5.1	Die $p\rho T$ -Daten.....	57
5.2	Die thermischen Virialkoeffizienten B und C	65
5.3	Die isentrope Schallgeschwindigkeit w	69
5.3.1	Die Schallgeschwindigkeitsdatensätze aus Messungen mit Resonatoren	69
5.3.2	Weitere Schallgeschwindigkeitsdatensätze.....	74
5.4	Die akustischen Virialkoeffizienten β_a und γ_a	75
5.5	Die isochore Wärmekapazität c_v	77
5.6	Die isobare Wärmekapazität c_p	78
5.7	Die Enthalpie h	79
5.8	Der Joule-Thomson-Koeffizient μ und der isotherme Drosselkoeffizient δ_T	80
6	Ein neues nichtlineares Verfahren zur Optimierung der Struktur thermodynamischer Korrelationsgleichungen	82
6.1	Probleme bei der Berücksichtigung hochgenauer Schallgeschwindigkeitsmeßwerte in linearen Strukturoptimierungsverfahren	82
6.2	Die neue nichtlineare Regressionsanalyse	85
6.2.1	Bestimmung des linearen und nichtlinearen Qualitätskriteriums	86
6.2.2	Der Verfahrensablauf der nichtlinearen Regressionsanalyse.....	89
6.2.3	Die Methode der linearen Vorauswahl.....	97
6.3	Einbindung der nichtlinearen Regressionsanalyse in OPTIM	101
6.4	Beschleunigung der Programmabläufe	105
7	Das Gasgebiet – Analyse der Datensätze und eine Zustandsgleichung für dieses Gebiet	109
7.1	Die Zustandsgleichung für das Gasgebiet	109

7.2	Ergebnisse der Konsistenzuntersuchungen.....	111
7.3	Übertragung der Ergebnisse auf die Fundamentalgleichung	119
8	Die neue Fundamentalgleichung für Argon.....	123
8.1	Die Vorgehensweise bei der Entwicklung der neuen Fundamentalgleichung.....	124
8.2	Die verwendeten Datensätze.....	125
8.3	Der allgemeine Ansatz	127
8.4	Die Gleichung für den residuellen Anteil der reduzierten freien Energie.....	130
9	Diskussion der neuen Fundamentalgleichung	133
9.1	Existierende Zustandsgleichungen für Argon	133
9.2	Die Wiedergabe der Zustandsgrößen auf der Phasengrenze flüssig-gasförmig.....	136
9.2.1	Die Wiedergabe von Dampfdruck, Siede- und Taudichte.....	137
9.2.2	Die Wiedergabe kalorischer Zustandsgrößen	140
9.3	Die Wiedergabe der Zustandsgrößen im homogenen Zustandsgebiet ..	142
9.3.1	Die Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen	142
9.3.2	Die Wiedergabe der Schallgeschwindigkeit	153
9.3.3	Die Wiedergabe der isochoren Wärmekapazität	158
9.3.4	Die Wiedergabe der isobaren Wärmekapazität.....	162
9.3.5	Die Wiedergabe der Enthalpie	164
9.3.6	Die Wiedergabe des Joule-Thomson-Koeffizienten und des isothermen Drosselkoeffizienten	165
9.4	Die Wiedergabe ausgewählter Zustandsgrößen im kritischen Gebiet ..	165
9.4.1	Die Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen	167
9.4.2	Die Wiedergabe kalorischer Zustandsgrößen	169
9.5	Das Extrapolationsverhalten	173
9.5.1	Extrapolation zu hohen Temperaturen und Drücken	173
9.5.2	Die Idealkurven.....	177
9.5.3	Extrapolation in die metastabilen Bereiche des Naßdampfgebietes	181

10 Unsicherheit der aus der neuen Fundamentalgleichung berechneten Zustandsgrößen.....	184	4
11 Zusammenfassung	188	;
12 Literaturverzeichnis.....	190)
Anhang.....	210	:10
A1 Die Vorschriften zur Vorausberechnung der Fehlerquadratsumme anhand der Regressionsmatrix	210	
A2 Die normierte freie Energie ϕ und ihre Ableitungen.....	213	