H.-J. Kretzschmar, I. Stöcker
Hochschule Zittau/Görlitz (FH), Fachgebiet Technische Thermodynamik

W. Wagner
Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Thermodynamik

S. Fischer
Dresden

Berechnung der thermodynamischen Differentialquotienten mit der Industrie-Formulation IAPWS-IF97 von Wasser und Wasserdampf in instationären Prozessmodellierungen

Inhalt:

1 Forderungen an thermodynamische Differentialquotienten

2 Lösungswege für die Ermittlung von Differentialquotienten

3 Analytische Ermittlung von Differentialquotienten mit Zustandsgleichungen

4 Anwendung auf die Industrie-Formulation IAPWS-IF97 von Wasser und Wasserdampf

VDI Thermodynamik-Kolloquium, Rostock 2007

1 Forderungen an thermodynamische Differentialquotienten

Thermodynamische Differentialquotienten, wie

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v, \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_v, \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v, \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_p, \ldots$$

werden benötigt in:

- Berechnung instationärer Prozesse,
  insbesondere bei der Modellierung von Volumenelementen (v = const)

- Lösung von Gleichungssystemen bei stationären Wärmeschaltbildberechnungen

$$\Downarrow$$

Forderung: Ermittlung der Differentialquotienten mit:

- Stoffwerttabellen (Dampftafeln)
- Stoffwert-Programmbibliotheken
- Zustandsgleichungen

Probleme bei Ermittlung von Differentialquotienten

► Nur wenige Differentialquotienten sind tabelliert bzw. in Stoffwert-Bibliotheken enthalten

Beispiele: $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \;, \quad \kappa = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \;, \quad \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$

Aber: $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$?

► Einfache Ermittlung mit Zustandsgleichungen nur möglich, wenn Variablen übereinstimmen

Beispiel: Fundamentalgleichung $f\,(T,v)$

Gesuchter Differentialquotient $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$

} Ermittelbar, da $u = f - T \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v$

Aber: Gesuchter Differentialquotient $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$

⇨ Ermittlung solcher Differentialquotienten nur mit thermodynamischem Detailwissen möglich

- Thermodynamische Differentialgleichungen
- Vollständige Differentiale + Koeffizientenvergleich
  + Satz von Schwarz ...

2 Lösungswege für die Ermittlung von Differentialquotienten

2.1 Berechnung als Differenzenquotienten

Beispiel: Ermittlung von $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v (p,T)$ mit Fundamentalgleichung $f(T,v)$

Lösung:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \cong \left(\frac{\Delta u}{\Delta p}\right)_v$$

$$\underline{\underline{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \cong \left.\frac{u_2 - u_1}{p_2 - p_1}\right|_v}}$$

$p_1 = p - \frac{\Delta p}{2}$ $\quad$ $p_2 = p + \frac{\Delta p}{2}$ $\quad$ mit Δp als Differenzenbreite

$u_1 = u(T_1, v)$

$v(p,T)$ iteriert aus $p = -\left(\frac{\partial f(T,v)}{\partial v}\right)_T$

$T_1(p_1, v)$ iteriert aus $p_1 = -\left(\frac{\partial f(T_1,v)}{\partial v}\right)_{T_1}$

$$u = f(T,v) - T \cdot \left(\frac{\partial f(T,v)}{\partial T}\right)_v$$

$u_2 = u(T_2, v)$ analog

Probleme:

- Iterationen und deren Genauigkeit in Verbindung mit Differenzenbreite
- Bildung nahe Phasengrenzkurven
- Rechenzeit für Iterationen

2.2 Berechnung aus analytischen Ableitungen der Zustandsgleichungen

Beispiel: Ermittlung $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v (p,T)$ mit Fundamentalgleichung $f(T,v)$

Ergebnis: $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \frac{T\left(\frac{\partial^2 f(T,v)}{\partial T^2}\right)}{\left(\frac{\partial^2 f(T,v)}{\partial T \partial v}\right)}$ darin: $v(p,T)$ iteriert aus $p = -\left(\frac{\partial f(T,v)}{\partial v}\right)_T$

Wie Bildungsvorschrift ermitteln ?

3 Analytische Ermittlung von Differentialquotienten mit Zustandsgleichungen

3.1 Prinzipieller Lösungsweg für Ermittlung eines Differentialquotienten $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ als Funktion von *T* und *v*

Ausgangspunkt: Totale Differentiale

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T dv \qquad \text{(a)}$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T dv \qquad \text{(b)}$$

$$0 = dy = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T dv \qquad \text{(c)}$$

Schreiben des gesuchten Differentialquotienten mit Gleichungen (a) und (b), wobei y = const

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{dz_y}{dx_y} = \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v dT_y + \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T dv_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v dT_y + \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T dv_y} \qquad \text{(d)}$$

Aus Gleichung (c) folgt, da y = const

$$dv_y = -\frac{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T} dT_y \qquad \text{(e)}$$

Einsetzen von (e) in (d) führt zur Bildungsvorschrift von $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ als Funktion von T und v

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T}}$$

3.2 Analoge Vorgehensweise für Ermittlung von $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ als Funktion von *p* und *T*

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T}}$$

3.3 Praktische Ermittlung von $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ mit Fundamentalgleichung $f(T,v)$

Allgemeine Bildungsvorschrift:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T}$$

x, y, z stehen für beliebige thermodynamische Größen

Ableitungen für 8 ausgewählte Größen:

x, y, z	$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T$	$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v$
p	$-p\,\beta_p$	$p\,\alpha_p$
T	0	1
v	1	0
u	$p\left(T\alpha_p - 1\right)$	c_v
h	$p\left(T\,\alpha_p - v\,\beta_p\right)$	$c_v + p\,v\,\alpha_p$
s	$p\,\alpha_p$	$\frac{c_v}{T}$
g	$-p\,v\,\beta_p$	$p\,v\,\alpha_p - s$
f	$-p$	$-s$

Benötigte Größen:

Druck p

Entropie s

Isochore Wärmekapazität c_v

Relativer Druckkoeffizient

$$\alpha_p = \frac{1}{p}\left(\partial p/\partial T\right)_v$$

Isothermer Spannungskoeffizient

$$\beta_p = -\frac{1}{p}\left(\partial p/\partial v\right)_T$$

Ursache: $p, s, c_v, \beta_p, \alpha_p$ enthalten die 5 Ableitungen von *f(T,v)* nach *T* und *v*

$f\,(T,v)$	$\dfrac{f}{R\,T} = \phi^{\mathrm{o}}(\tau,\delta) + \phi^{\mathrm{r}}(\tau,\delta)$	mit	$\delta = \dfrac{\rho}{\rho_{\mathrm{c}}}, \quad \tau = \dfrac{T_{\mathrm{c}}}{T}$

$$p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \rho\,R\,T\left(1 + \delta\,\phi^{\mathrm{r}}_{\delta}\right)$$

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = R\left[\tau\left(\phi^{\mathrm{o}}_{\tau} + \phi^{\mathrm{r}}_{\tau}\right) - \phi^{\mathrm{o}} - \phi^{\mathrm{r}}\right]$$

$$c_v = -T\cdot\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_T = -R\,\tau^2\left(\phi^{\mathrm{o}}_{\tau\tau} + \phi^{\mathrm{r}}_{\tau\tau}\right)$$

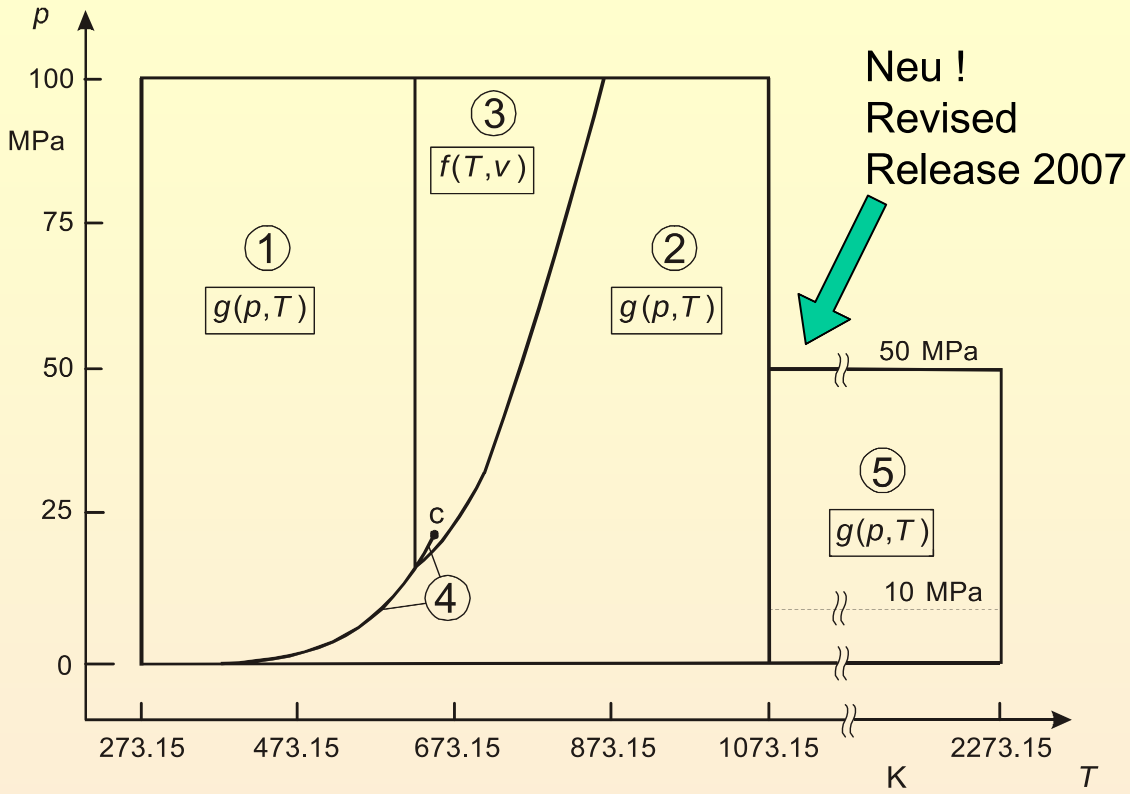
$$\beta_p = -\frac{\left(\dfrac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial f}{\partial v}\right)_T} = \rho\left(1 + \frac{\delta\,\phi^{\mathrm{r}}_{\delta} + \delta^2\,\phi^{\mathrm{r}}_{\delta\delta}}{1 + \delta\,\phi^{\mathrm{r}}_{\delta}}\right)$$

$$\alpha_p = \frac{\left(\dfrac{\partial^2 f}{\partial T\,\partial v}\right)}{\left(\dfrac{\partial f}{\partial v}\right)_T} = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{\tau\,\delta\,\phi^{\mathrm{r}}_{\delta\tau}}{1 + \delta\,\phi^{\mathrm{r}}_{\delta}}\right)$$

$$\phi_{\tau} = \left(\frac{\partial\phi}{\partial\tau}\right)_{\delta},\ \phi_{\delta} = \left(\frac{\partial\phi}{\partial\delta}\right)_{\tau}\ \ldots$$

4 Anwendung auf die Industrie-Formulation IAPWS-IF97 von Wasser und Wasserdampf

- Fundamentalgleichungen der IAPWS-IF97:



Neu !
Revised
Release 2007

Bereiche 1, 2 and 5

Fundamentalgleichungen $\boxed{g(p,T)}$

Bereich 3

Fundamentalgleichung $\boxed{f(T,v)}$

Alle thermodynamischen Eigenschaften und Differentialquotienten können

als Funktionen von *p* und *T*

als Funktionen von *T* und *v*

analytisch ermittelt werden.

Beispiel: Ermittlung des Differentialquotienten $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$ für überhitzten Wasserdampf (IAPWS-IF97 Bereich 2)

Vergleich von $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$ mit $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ $\Rightarrow$

$z = u$
$x = p$
$y = v$

Gegebene Fundamentalgleichung im Bereich 2: $g\,(p,T) \rightarrow p,T$ sind die unabhängigen Variablen

Allgemeine Bildungsvorschrift für $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y (p,T)$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p}$$

Einsetzen der
Größen $z = u$, $x = p$, $y = v$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p} \qquad \text{(a)}$$

Entnahme der Ableitungen aus Tabelle

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p} \qquad \text{(a)}$$

$z = u$

$x = p$

$y = v$

$x,\ y,\ z$	$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T$
p	0	1
T	1	0
v	$v\,\alpha_V$	$-v\,\kappa_T$
u	$c_p - p\,v\,\alpha_V$	$v\,(p\,\kappa_T - T\,\alpha_V)$
h	c_p	$v\,(1 - T\,\alpha_V)$
s	$\frac{c_p}{T}$	$-v\,\alpha_V$
g	$-s$	v
f	$-p\,v\,\alpha_V - s$	$p\,v\,\kappa_T$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T = 1$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v \cdot \alpha_V$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v \cdot \kappa_T$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = v \cdot (p \cdot \kappa_T - T \cdot \alpha_V)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_p - p \cdot v \cdot \alpha_V$$

Einsetzen in Gl. (a)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \frac{v \cdot (p \cdot \kappa_T - T \cdot \alpha_V) \cdot (v \cdot \alpha_V) - (c_p - p \cdot v \cdot \alpha_V) \cdot (-v \cdot \kappa_T)}{1 \cdot (v \cdot \alpha_V) - 0 \cdot (-v \cdot \kappa_T)}$$

Ergebnis:

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = -v \cdot T \cdot \alpha_V + \frac{c_p \cdot \kappa_T}{\alpha_V}}$$

Berechnung der enthaltenen Größen mit der Fundamentalgleichung $g(p,T)$ der IAPWS-IF97 für Region 2

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = -v \cdot T \cdot \alpha_v + \frac{c_p \cdot \kappa_T}{\alpha_v}$$

$$v = \frac{R\,T}{p}\pi\left(\gamma_\pi^{\mathrm{o}} + \gamma_\pi^{\mathrm{r}}\right)$$

$$\alpha_v = \frac{1}{T}\left(\frac{1+\pi\gamma_\pi^{\mathrm{r}} - \tau\pi\gamma_{\pi\tau}^{\mathrm{r}}}{1+\pi\gamma_\pi^{\mathrm{r}}}\right)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{p}\left(\frac{1-\pi^2\gamma_{\pi\pi}^{\mathrm{r}}}{1+\pi\gamma_\pi^{\mathrm{r}}}\right)$$

$$c_p = -R\,\tau^2\left(\gamma_{\tau\tau}^{\mathrm{o}} + \gamma_{\tau\tau}^{\mathrm{r}}\right)$$

$$s = R\left[\tau\left(\gamma_\tau^{\mathrm{o}} + \gamma_\tau^{\mathrm{r}}\right) - \left(\gamma^{\mathrm{o}} + \gamma^{\mathrm{r}}\right)\right]$$

Darin: Dimensionslose Fundamentalgleichung

$$\frac{g(p,T)}{R\,T} = \gamma^o(\pi,\tau) + \gamma^r(\pi,\tau) \qquad \text{mit} \quad \pi = p/p^* \quad \tau = T^*/T$$

Formale Vorgehensweise ohne Notwendigkeit eines fundierten thermodynamischen Detailwissens

Zusammenfassung

► Formale Bildungsvorschrift für beliebige Differentialquotienten $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$

► Anwendung: x, y, z können stehen für p, T, v, u, h, s, g, f

► Berechnung mit ersten, zweiten und gemischten Ableitungen der Zustandsgleichungen nach deren jeweiligen Variablen

► Vorgehensweise bei IAPWS-IF97 und IAPWS-95 für Wasser und Wasserdampf durch IAPWS 2007 verabschiedet als Advisory Note No. 3

$\longrightarrow$ www.iapws.de , darin "IAPWS International Homepage"

► Neue "International Steam Tables" (Springer-Verlag) enthält Tabellenwerte und Software mit Funktionen der Größen v, s, c_p, κ_T und α_v

$\longrightarrow$ www.international-steam-tables.com

Alle Differentialquotienten sind formal ermittelbar !

Vortrag in www.thermodynamik-zittau.de

4.1 Differentialquotienten der Regionen 1, 2, und 5

Gegeben: Fundamentalgleichungen $g(p,T)$

Allgemeine Bildungsvorschrift für einen Differentialquotienten $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ als Funktion von p und T:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p}$$

Ableitungen für die Größen p, T, v, u, h, s, g, f

$x,\ y,\ z$	$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T$
p	0	1
T	1	0
v	$v\,\alpha_v$	$-v\,\kappa_T$
u	$c_p - p\,v\,\alpha_v$	$v\left(p\,\kappa_T - T\,\alpha_v\right)$
h	c_p	$v\left(1 - T\,\alpha_v\right)$
s	$\frac{c_p}{T}$	$-v\,\alpha_v$
g	$-s$	v
f	$-p\,v\,\alpha_v - s$	$p\,v\,\kappa_T$

Benötigte Größen:

Spezifisches Volumen v

Entropie s

Isobare Wärmekapazität c_p

Isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\partial v/\partial p\right)_T$$

Isobarer Volumenausdehnungs-koeffizient

$$\alpha_v = \frac{1}{v}\left(\partial v/\partial T\right)_p$$

Ermittlung der benötigten Größen mit den Fundamentalgleichungen

Region 1

Gegeben: Dimensionslose Form der Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie

$$\frac{g(p,T)}{R\,T} = \gamma(\pi,\tau) \quad , \qquad \text{mit} \qquad \pi = p/p^* \qquad \tau = T^*/T$$

Berechnung der Größen

$$v = \frac{R\,T}{p}\,\pi\,\gamma_\pi \qquad s = R\,(\tau\,\gamma_\tau - \gamma)$$

$$c_p = -R\,\tau^2\,\gamma_{\tau\tau} \qquad \alpha_V = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{\tau\gamma_{\pi\tau}}{\gamma_\pi}\right) \qquad \kappa_T = -\frac{1}{p}\,\frac{\pi\gamma_{\pi\pi}}{\gamma_\pi}$$

Regionen 2, 2meta und 5

Gegeben: Dimensionslose Form der Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie

$$\frac{g(p,T)}{R\,T} = \gamma^{\mathrm{o}}(\pi,\tau) + \gamma^{\mathrm{r}}(\pi,\tau) \quad , \qquad \text{mit} \qquad \pi = p/p^* \qquad \tau = T^*/T$$

Berechnung der Größen

$$v = \frac{R\,T}{p}\,\pi\left(\gamma_\pi^{\mathrm{o}} + \gamma_\pi^{\mathrm{r}}\right) \qquad s = R\left[\tau\left(\gamma_\tau^{\mathrm{o}} + \gamma_\tau^{\mathrm{r}}\right) - \left(\gamma^{\mathrm{o}} + \gamma^{\mathrm{r}}\right)\right]$$

$$c_p = -R\,\tau^2\left(\gamma_{\tau\tau}^{\mathrm{o}} + \gamma_{\tau\tau}^{\mathrm{r}}\right) \qquad \alpha_V = \frac{1}{T}\left(\frac{1 + \pi\gamma_\pi^{\mathrm{r}} - \tau\pi\gamma_{\pi\tau}^{\mathrm{r}}}{1 + \pi\gamma_\pi^{\mathrm{r}}}\right) \qquad \kappa_T = \frac{1}{p}\left(\frac{1 - \pi^2\gamma_{\pi\pi}^{\mathrm{r}}}{1 + \pi\gamma_\pi^{\mathrm{r}}}\right)$$

4.2 Differentialquotienten der Region 3

Gegeben: Fundamentalgleichung $f(T,v)$

Allgemeine Bildungsvorschrift für einen Differentialquotienten $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ als Funktion von T und v:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T}$$

Ableitungen für die Größen p, T, v, u, h, s, g, f

x, y, z	$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T$	$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v$
p	$-p\,\beta_p$	$p\,\alpha_p$
T	0	1
v	1	0
u	$p\left(T\alpha_p - 1\right)$	c_v
h	$p\left(T\,\alpha_p - v\,\beta_p\right)$	$c_v + p\,v\,\alpha_p$
s	$p\,\alpha_p$	$\frac{c_v}{T}$
g	$-p\,v\,\beta_p$	$p\,v\,\alpha_p - s$
f	$-p$	$-s$

Benötigte Größen:

Druck p

Entropie s

Isobare Wärmekapazität c_v

Isothermer Spannungskoeffizient

$$\beta_p = -\frac{1}{p}\left(\partial p/\partial v\right)_T$$

Relativer Druckkoeffizient

$$\alpha_p = \frac{1}{p}\left(\partial p/\partial T\right)_v$$

Ermittlung der benötigten Größen mit der Fundamentalgleichung

Region 3

Gegeben: Dimensionslose Form der Fundamentalgleichung

$$\frac{f(\rho,T)}{RT} = \phi(\delta,\tau) \quad , \qquad \text{mit} \qquad \delta = \rho/\rho_c \qquad \tau = T_c/T$$

Berechnung der Größen

$$p = \rho R T\, \delta \phi_\delta \qquad\qquad s = R\left(\tau \phi_\tau - \phi\right)$$

$$c_v = -R\tau^2 \phi_{\tau\tau} \qquad\qquad \alpha_p = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{\tau \phi_{\delta\tau}}{\phi_\delta}\right)$$

$$\beta_p = \rho\left(2 + \frac{\delta \phi_{\delta\delta}}{\phi_\delta}\right)$$

Allgemeine Bildungsvorschrift:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T}$$

x, *y*, *z* stehen für beliebige thermodynamische Größen

Ableitungen für 8 ausgewählte Größen:

x, y, z	$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T$	$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v$
p	$-p\,\beta_p$	$p\,\alpha_p$
T	0	1
v	1	0
u	$p(T\alpha_p - 1)$	c_v
h	$p(T\,\alpha_p - v\,\beta_p)$	$c_v + p\,v\,\alpha_p$
s	$p\,\alpha_p$	$\frac{c_v}{T}$
g	$-p\,v\,\beta_p$	$p\,v\,\alpha_p - s$
f	$-p$	$-s$

Benötigte Größen:

Druck p

Entropie s

Isochore Wärmekapazität c_v

Relativer Druckkoeffizient

$$\alpha_p = \frac{1}{p}(\partial p/\partial T)_v$$

Isothermer Spannungskoeffizient

$$\beta_p = -\frac{1}{p}(\partial p/\partial v)_T$$