

DIN EN ISO 20765-1

ICS 75.060

Einsprüche bis 2016-12-21

Entwurf

**Erdgas –
Berechnung thermodynamischer Eigenschaften –
Teil 1: Eigenschaften der Gasphase für Zwecke des Transports und der
Verteilung (ISO 20765-1:2005);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 20765-1:2016**

Natural gas –

Calculation of thermodynamic properties –

Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications
(ISO 20765-1:2005);

German and English version prEN ISO 20765-1:2016

Gaz naturel –

Calcul des propriétés thermodynamiques –

Partie 1: Propriétés de la phase gazeuse utilisée pour des applications de transport et de
distribution (ISO 20765-1:2005);

Version allemande et anglaise prEN ISO 20765-1:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-10-21 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-
Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de,
sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im
Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-
Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6,
10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 96 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)
DIN-Normenausschuss Gastechnik (NAGas)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 20765-1:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193/SC 1 „Analysis of natural gas“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) erarbeitet und vom Technischen Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ (Sekretariat: AFNOR, Frankreich) übernommen.

Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 20765-1 entsprechend der diesbezüglich durch ISO erteilten Erlaubnis beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen ISO-Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6976:1995	siehe DIN EN ISO 6976:2005-09
ISO 12213-2	siehe DIN EN ISO 12213-2
ISO 14532	siehe DIN EN ISO 14532

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6976:2005-09, *Erdgas — Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung (ISO 6976:1995 + Corrigendum 1:1997 + Corrigendum 2:1997 + Corrigendum 3:1999); Deutsche Fassung EN ISO 6976:2005*

DIN EN ISO 12213-2, *Erdgas — Berechnung von Realgasfaktoren — Teil 2: Berechnungen basierend auf einer molaren Gasanalyse als Eingangsgröße*

DIN EN ISO 14532, *Erdgas — Begriffe*

**Erdgas — Berechnung thermodynamischer Eigenschaften — Teil 1:
Eigenschaften der Gasphase für Zwecke des Transports und der Verteilung
(ISO 20765-1:2005)**

Gaz naturel — Calcul des propriétés thermodynamiques — Partie 1 : Propriétés de la phase gazeuse utilisée pour des applications de transport et de distribution (ISO 20765-1:2005)

Natural gas — Calculation of thermodynamic properties — Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications (ISO 20765-1:2005)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8f

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Thermodynamische Grundlage des Verfahrens	7
4.1 Prinzip	7
4.2 Die grundlegende Gleichung der helmholtzschen freien Energie	8
4.3 Thermodynamische Eigenschaften, abgeleitet aus der helmholtzschen freien Energie	11
5 Berechnungsverfahren	13
5.1 Eingangsgrößen	13
5.2 Umwandlung von Druck zu reduzierter Dichte	14
5.3 Einführung	14
6 Anwendungsbereiche	15
6.1 Druck und Temperatur	15
6.2 Gas von Pipeline-Qualität	15
7 Unsicherheit	16
7.1 Unsicherheit bei Gas von Pipeline-Qualität	16
7.2 Auswirkung von Eingangsgrößen-Unsicherheiten	19
8 Angabe von Ergebnissen	19
Anhang A (normativ) Symbole und Einheiten	21
Anhang B (normativ) Die helmholtzsche freie Energie des idealen Gases	24
B.1 Berechnung der helmholtzschen freien Energie des idealen Gases	24
B.2 Derivate der helmholtzschen freien Energie des idealen Gases	25
Anhang C (normativ) Die Gleichung für die helmholtzsche freie Energie	27
C.1 Berechnung der helmholtzschen freien Energie	27
C.2 Derivate der helmholtzschen freien Energie	27
Anhang D (normativ) Detaillierte Dokumentation für die Zustandsgleichung	29
D.1 Subsidiäre Gleichungen	29
D.2 Werte der Konstanten für die Zustandsgleichung	30
Anhang E (informativ) Zuordnung von Spurenkomponenten	36
Anhang F (informativ) Einführung des Verfahrens	38
Anhang G (informativ) Beispiele	41
Literaturhinweise	48

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 20765-1:2005 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 20765-1:2016 durch das Technische Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ übernommen, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 20765-1:2005 wurde vom CEN als prEN ISO 20765-1:2016 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Föderation von Nationalen Normungsorganisationen (ISO Mitglieder). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, das Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison, nehmen ebenfalls an der Erarbeitung teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Regeln nach ISO/IEC Direktive, Teil 2 erarbeitet.

Die Hauptaufgabe von Technischen Komitees ist es Internationale Normen zu erarbeiten. Internationale Norm-Entwürfe, die von Technischen Komitees verabschiedet wurden, werden den Mitgliedsorganisationen zur Abstimmung zur Verfügung gestellt. Für die Veröffentlichung als Internationale Norm werden mindestens 75 % Zustimmung der Mitgliedsorganisationen benötigt.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

ISO 20765-1 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“, Unterkomitee SC 1 „Analysis of natural gas“, erarbeitet.

ISO 20765 besteht unter dem allgemeinen Titel *Natural gas — Calculation of thermodynamic properties* aus folgenden Teilen:

— *Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications*

Folgende Teile werden derzeit vorbereitet:

— *Part 2: Single phase properties (gas, liquid and dense-fluid) for extended ranges of application*

— *Part 3: Two-phase properties (vapour-liquid equilibria)*

Einleitung

Dieser Teil der ISO 20765 legt Verfahren zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Erdgasen, Erdgasen mit synthetischen Beimischungen und ähnlichen Gemischen, fest.

Dieser Teil der ISO 20765 hat vier normative und drei informative Anhänge.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 20765 legt ein Verfahren zur Berechnung der volumetrischen und energetischen Eigenschaften von Erdgasen, Erdgasen mit synthetischen Beimischungen und ähnlichen Gemischen, bei Bedingungen, unter denen das Gemisch nur als Gas existieren kann, fest.

Das Verfahren ist anwendbar auf Gase mit Pipeline-Qualität innerhalb der Druckbereiche, p , und der Temperatur, T , bei welchen Übertragung und Vertrieb üblicherweise stattfinden. Für volumetrische Eigenschaften (Realgasfaktor und Dichte) liegt die Unsicherheit der Berechnung bei etwa $\pm 0,1\%$ (95 % Vertrauensbereich). Für energetische Eigenschaften (beispielsweise für Enthalpie, Wärmekapazität, Joule-Thompson-Koeffizient, Schallgeschwindigkeit), ist die Unsicherheit der Berechnung üblicherweise höher.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 31 - 3, *Quantities and units — Part 3: Mechanics*

ISO 31 - 4, *Quantities and units — Part 4: Heat*

ISO 7504, *Gas analysis — Vocabulary*

ISO 12213-2, *Natural gas — Calculation of compression factor — Part 2: Calculation using molar — composition analysis*

ISO 14532, *Natural gas — Vocabulary*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die in ISO 31-4, ISO 7504 und ISO 14532 angegebenen Begriffe sowie die nachfolgenden.

ANMERKUNG Eine Liste der in diesem Teil von ISO 20765 verwendeten Symbole und Einheiten sind in Anhang A nachzuschlagen.

3.1 energetische Eigenschaft

Merkmal eines Gases oder homogenen Gasgemisches, das aus einer grundlegenden Zustandsgleichung berechnet werden kann

ANMERKUNG Die energetischen Eigenschaften, auf die dieser Teil der ISO 20765 angewendet werden kann, sind: innere Energie, Enthalpie, Entropie, isochore Wärmekapazität, isobare Wärmekapazität, Joule-Thompson-Koeffizient, Isentropenexponent und Schallgeschwindigkeit.

3.2 Zustandsgleichung

mathematisches Verhältnis zwischen Zustandsvariablen eines Gases oder eines homogenen Gasgemisches

ANMERKUNG In diesem Teil von ISO 20765 ist es sinnvoll, zwischen zwei Typen von Zustandsgleichungen zu unterscheiden, nämlich (1) der volumetrischen Zustandsgleichung, in der das Verhältnis zwischen den Zustandsvariablen Druck, Temperatur und dem durch eine angegebene Stoffmenge belegten Volumen besteht, und (2) der grundlegenden Zustandsgleichung, in der das Verhältnis zwischen Dichte, Temperatur und helmholtzscher freier Energie besteht.

3.3

Resteigenschaft

Teil einer thermodynamischen Eigenschaft, der sich aus dem nicht-idealen (realem Gas-) Verhalten eines Gases oder eines homogenen Gasgemisches ergibt, d. h. dem Unterschied zwischen einer thermodynamischen Eigenschaft eines realen Gases oder Gasgemisches und derselben thermodynamischen Eigenschaft beim selben Gas oder Gasgemisch, im Idealzustand, unter denselben Zustandsbedingungen von Temperatur und Dichte

3.4

thermodynamische Eigenschaft

volumetrische oder energetische Eigenschaft

3.5

volumetrische Eigenschaft

Merkmal eines Gases oder homogenen Gasgemisches, das aus einer volumetrischen Zustandsgleichung berechnet werden kann

ANMERKUNG Die volumetrischen Eigenschaften, auf welche dieser Teil der ISO 20765 angewendet werden kann, sind Realgasfaktor und Dichte.

4 Thermodynamische Grundlage des Verfahrens

4.1 Prinzip

Das empfohlene Verfahren basiert auf dem Konzept, dass Erdgas von Pipeline-Qualität, durch Komponentenauswertung, vollständig für die Berechnung seiner thermodynamischen Eigenschaften beschrieben wurde. Eine solche Analyse, zusammen mit den Zustandsvariablen für Temperatur und Dichte, stellt die notwendigen Eingangsdaten für das Verfahren zur Verfügung. In der Praxis sind die als Eingangsdaten zur Verfügung stehenden Zustandsvariablen üblicherweise Temperatur und Druck und, in diesem Fall, es ist notwendig, diese zuerst in Temperatur und Dichte umzuwandeln.

Es werden Gleichungen vorgelegt, welche die helmholtzsche freie Energie des Gases als Funktion der Dichte, Temperatur und Zusammensetzung ausdrücken, aus welcher alle thermodynamischen Eigenschaften hinsichtlich der helmholtzischen freien Energie und ihrer Derivate, bezüglich Temperatur und Dichte, erzielt werden können.

Das Verfahren verwendet eine detaillierte molare Zusammensetzungs-Analyse, in welcher alle Komponenten, die mit einem Stoffmengenanteil von mehr als 0,000 05 [50 (molaren) ppm¹⁾] vorliegen, dargestellt werden sollten. Bei einem typischen Erdgas könnte dies Alkankohlenwasserstoffe bis zu etwa C₇ oder C₈ einschließen, mitsamt Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Helium. Üblicherweise dürfen Isomere für Alkane über C₅ durch das Molekulargewicht zusammengefasst werden und gemeinsam als das Normal-Isomer betrachtet werden.

Bei einigen Erdgasen kann es notwendig sein, zusätzliche Komponenten, wie z. B. C₉ und C₁₀ Kohlenwasserstoffe, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff, zu berücksichtigen. Bei synthetischen Gasen sollten Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid berücksichtigt werden.

Genauer, bei dem Verfahren wird eine 21-Komponentenauswertung durchgeführt, bei der alle Haupt- und Nebenkompenten von Erdgas enthalten sind (siehe 6.2). Jede vorliegende Spurenkomponente, die nicht als eine der 21 spezifizierten Komponenten gekennzeichnet wurde, darf entsprechend einer spezifizierten Komponente neu zugeordnet werden.

1) ppm ist eine entlehnte Einheit.

4.2 Die grundlegende Gleichung der helmholtzschen freien Energie

4.2.1 Hintergrund

Die AGA8-Gleichung [1] wurde 1992 vom Transmission Measurements Committee der American Gas Association, veröffentlicht, die speziell, als Mittel zur höchst präzisen Berechnung des Realgasfaktors, konzipiert wurde. In dieser Hinsicht ist diese bereits Gegenstand der ISO 12213-2. Seit dann wurde es zunehmend offensichtlich, dass die Gleichung exzellentes Potential zur Verwendung bei der Berechnung aller thermodynamischen Eigenschaften von Erdgas besitzt, auch wenn die Präzision der Berechnung weniger gut dokumentiert ist.

Damit die AGA8 -Gleichung nutzbar für die Berechnung aller thermodynamischen Eigenschaften wird, gibt es zwei Hauptanforderungen.

- a) Die Gleichung selbst, ursprünglich ausdrücklich in einer Form für volumetrische Eigenschaften, muss mathematisch in eine eindeutige Form für die verbleibende helmholtzsche freie Energie umgestaltet werden. Tatsächlich, jedoch nicht als solches veröffentlicht, wurde die Gleichung als eine grundlegende Gleichung in der Form von helmholtzscher freier Energie entwickelt. In dieser Fassung [2] ist wesentlich, dass jegliche restlichen thermodynamischen Eigenschaften aus der helmholtzschen freien Energie und deren Derivaten, mit Bezug auf die Zustandsbedingungen von Temperatur und Dichte, berechnet werden können.
- b) Für die Berechnung von energetischen Eigenschaften ist eine Fassung der helmholtzschen freien Energie des idealen Gases als Funktion der Temperatur erforderlich. Die meisten vorherigen Fassungen für das ideale Gas waren ausschließlich für die isobare Wärmekapazität ausgelegt und daher mussten die gewählten Fassungen [3], [4] umgearbeitet werden, um als helmholtzsche freie Energie ausgedrückt zu werden. Wieder werden, hinsichtlich der Zustandsbedingungen, Ableitungen der helmholtzschen freien Energie benötigt.

Ein wichtiger Aspekt der gewählten Fassungen, sowohl für die idealen als auch für die restlichen Teile der helmholtzschen freien Energie, ist, dass die zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften benötigten Derivate in analytischer Form angegeben werden können. Daher gibt es keine Notwendigkeit für numerische Differentiation oder Integration in ein Computer-Programm, welches die Verfahren einführt. Als Ergebnis werden numerische Probleme vermieden und Berechnungszeiten sind kürzer.

Das beschriebene Berechnungsverfahren ist sehr gut geeignet zur Nutzung innerhalb von Prozess-Simulationsprogrammen und insbesondere in Programmen, die zur Verwendung bei Erdgas-Transport- und Verteilungsanwendungen entwickelt wurden.

4.2.2 Die helmholtzsche freie Energie

Die helmholtzsche freie Energie, f , eines homogenen Gasgemischs bei einheitlichem Druck und Temperatur kann ausgedrückt werden als die Summe eines Teils f_o , welche das Verhalten des idealen Gases sowie eines Teils f_r welche das Verhalten des restlichen oder realen-Gases beschreibt, wie angegeben in Gleichung (1):

$$f(\rho, T, X) = f_o(\rho, T, X) + f_r(\rho, T, X) \quad (1)$$

welche, umgeschrieben in Form von dimensionsloser, reduzierter freier Energie $\varphi = f/(R \cdot T)$, zu Gleichung (2) wird:

$$\varphi(\delta, \tau, X) = \varphi_o(\delta, \tau, X) + \varphi_r(\delta, \tau, X) \quad (2)$$

Dabei ist

X ein Vektor, der die Zusammensetzung des Gemischs festlegt;

τ die umgekehrte (dimensionslose) reduzierte Temperatur, bezogen auf die Temperatur, T , wie in Gleichung (3) angegeben:

$$\tau = L/T \quad (3)$$

Dabei ist $L = 1 \text{ K}$.

Es ist zu beachten, dass die Gleichungen (1) und (2) jeweils bezogen auf die molare Dichte, ρ , und die reduzierte Dichte, δ , geschrieben sind und nicht mit Bezug auf die häufiger verfügbare Eingangsgröße des Drucks, p . Das liegt daran, dass die helmholtzsche freie Energie, von der statistischen Thermodynamik aus, als natürliche Konsequenz der Anzahl und der Typen von molekularen Interaktionen in einem Gemisch erscheint und somit zu einer natürlichen Funktion der molaren Dichte und der Stoffmengenanteile der Moleküle wird.

Die reduzierte Dichte, δ , bezieht sich auf die molare Dichte, ρ , wie in Gleichung (4) gezeigt:

$$\delta = K^3 \cdot \rho \quad (4)$$

Dabei ist K ein Gemischgrößen-Parameter.

Der ideale Teil, φ_o , der reduzierten helmholtzschen freien Energie wird aus Gleichungen für die isobare Wärmekapazität im idealen Gaszustand (siehe 4.2.3) erzielt und der restliche Teil, φ_{ris} , wird aus der AGA8-Zustandsgleichung (siehe 4.2.4) erzielt.

4.2.3 Die helmholtzsche freie Energie des idealen Gases

Die helmholtzsche freie Energie eines idealen Gases kann mit Bezug auf die Enthalpie, h_o , und die Entropie, s_o , ausgedrückt werden, wie in Gleichung (5) angegeben:

$$f_o(\rho, T, X) = h_o(T, X) - R \cdot T - T \cdot s_o(\rho, T, X) \quad (5)$$

Enthalpie, h_o , und Entropie, s_o , können wiederum mit Bezug auf die isobare Wärmekapazität, $c_{o,p}$, des idealen Gases ausgedrückt werden, wie in den Gleichungen (6) und (7) angegeben, wo die indirekten Grenzen der Integration T_θ und T sind:

$$h_o(T, X) = \int c_{o,p} dT + h_{o,\theta} \quad (6)$$

$$s_o(\rho, T, X) = \int \frac{c_{o,p}}{T} dT - R \cdot \ln\left(\frac{\rho}{\rho_\theta}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{T}{T_\theta}\right) + s_{o,\theta} - R \cdot \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i \quad (7)$$

Der Bezugszustand von Null-Enthalpie und Null-Entropie wird hier angenommen als $T_\theta = 298,15 \text{ K}$ und $p_\theta = 0,101\,325 \text{ MPa}$ für das ideale, ungemischte Gas. Die Integrationskonstanten, $h_{o,\theta}$ und $s_{o,\theta}$, werden dann bestimmt, um dieser Definition zu entsprechen. Die Referenz-(ideale)Dichte, ρ_θ , ist angegeben durch $\rho_\theta = p_\theta / (R \cdot T_\theta)$.

Die reduzierte helmholtzsche freie Energie $\varphi_o = f_o / (R \cdot T)$ kann dann mit den Gleichungen (6) und (7), als Funktion von δ , τ und X geschrieben werden, wie in Gleichung (8) angegeben:

$$\varphi_o(\delta, \tau, X) = -\tau \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau^2} d\tau + \frac{h_{o,\theta} \cdot \tau}{R \cdot L} - 1 + \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau} d\tau + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_\theta}\right) + \ln\left(\frac{\tau_\theta}{\tau}\right) - \frac{s_{o,\theta}}{R} + \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i \quad (8)$$

Siehe Anhang B für Details zu dieser Fassung.

4.2.4 Der restliche Teil der helmholtzschen freien Energie

Der restliche Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie wird für die Anwendung dieses Teils der ISO 20765 durch Verwendung der AGA8-Gleichung erhalten. Geschrieben für den Realgasfaktor, als Funktion reduzierter Dichte, invers reduzierter Temperatur und Zusammensetzung, hat die AGA8-Gleichung die Form von Gleichung (9):

$$Z = 1 + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} (b_n - c_n \cdot k_n \cdot \delta^{k_n}) \exp(-C_n \cdot \delta^{k_n}) \quad (9)$$

Dabei ist

- B der zweite Virialkoeffizient;
- b_n, c_n, k_n, u_n sind Koeffizienten der Gleichung und Funktionen der Zusammensetzung;
- C_n eine Funktion der Zusammensetzung.

Der Realgasfaktor, Z , ist auf den restlichen Teil reduzierter freier Energie, φ_r , wie in Gleichung (10) angegeben, bezogen:

$$Z = 1 + \delta \cdot \varphi_{r,\delta} \quad (10)$$

Dabei ist $\varphi_{r,\delta}$ das teilweise Derivat von φ_r hinsichtlich reduzierter Dichte bei konstantem τ und X .

Der Wegfall von Z zwischen Gleichungen (9) und (10) sowie die Integration hinsichtlich reduzierter Dichte, führen für den restlichen Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie zur Gleichung (11):

$$\varphi_r(\delta, \tau, X) = \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \quad (11)$$

Siehe Anhänge C und D für Einzelheiten zu dieser Fassung.

4.2.5 Die reduzierte helmholtzsche freie Energie

Die grundlegende Gleichung [Gleichung (2)] für die reduzierte helmholtzsche freie Energie, φ , macht es möglich, durch Verwendung von Gleichung (8) für den idealen Teil, φ_o , und Gleichung (11) für den restlichen Teil, φ_r , alle thermodynamischen Eigenschaften analytisch zu berechnen. Die reduzierte helmholtzsche freie Energie, φ , kann daher wie in Gleichung (12) angegeben geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \varphi(\delta, \tau, X) = & -\tau \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau^2} d\tau + \frac{h_{o,\theta} \cdot \tau}{R} - 1 + \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau} d\tau + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_\theta}\right) + \ln\left(\frac{\tau_\theta}{\tau}\right) - \frac{S_{o,\theta}}{R} + \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i \\ & + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \end{aligned} \quad (12)$$

4.3 Thermodynamische Eigenschaften, abgeleitet aus der helmholtzschen freien Energie

4.3.1 Hintergrund

Alle thermodynamischen Eigenschaften können explizit mit den Begriffen der reduzierten helmholtzschen freien Energie, φ , und verschiedenen Ableitungen hiervon, geschrieben werden. Die erforderlichen Ableitungen, φ_τ , $\varphi_{\tau\tau}$, φ_δ , $\varphi_{\delta\delta}$ und $\varphi_{\tau\delta}$ sind definiert wie in Gleichung (13) angegeben:

$$\varphi_\tau = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_{\delta, X} \quad \varphi_{\tau\tau} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, X} \quad \varphi_\delta = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \delta} \right)_{\tau, X} \quad \varphi_{\delta\delta} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \delta^2} \right)_{\tau, X} \quad \varphi_{\tau\delta} = \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \delta} \right)_{\tau, X} \right]_{\delta, X} \quad (13)$$

Jedes Derivat ist die Summe eines idealen Teils (siehe Anhang B) und eines restlichen Teils (siehe Anhang C). Die in den Gleichungen (14) und (15) angegebenen Substitutionen helfen, den Ausdruck der relevanten Beziehungen zu vereinfachen:

$$\varphi_1 = \left[\frac{\partial(\delta^2 \cdot \varphi_\delta)}{\partial \delta} \right]_{\tau, X} = 2 \cdot \delta \cdot \varphi_\delta + \delta^2 \cdot \varphi_{\delta\delta} \quad (14)$$

$$\varphi_2 = -\tau^2 \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\delta \cdot \varphi_\delta}{\tau} \right) \right]_{\delta, X} = \delta \cdot \varphi_\delta - \tau \cdot \delta \cdot \varphi_{\tau\delta} \quad (15)$$

Detaillierte Ausdrücke für φ_τ , $\varphi_{\tau\tau}$, φ_δ , φ_1 und φ_2 können Anhang C entnommen werden.

Die relevanten allgemeinen Beziehungen für die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften sind in 4.3.2.1 bis 4.3.2.9 [Gleichungen (17) bis (26)] angegeben. In den Gleichungen (19) bis (24) stellen kleingeschriebene Symbole molare Mengen (d.h. Menge pro Mol) dar und die entsprechenden großgeschriebenen Symbole stellen spezifische Mengen (d.h. Menge pro Kilogramm) dar. Umwandlung molarer Größen auf Gewichts-basierte Größen wird erzielt durch Teilung durch das Molgewicht M .

ANMERKUNG In diesen Gleichungen ist R die molare Gaskonstante; demzufolge ist R/M die spezifische Gaskonstante.

Das Molgewicht, M , des Gemischs ist abgeleitet von der Zusammensetzung, X , und Molgewichten, M_i , der Reinsubstanzen, wie angegeben in Gleichung (16):

$$M = \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \quad (16)$$

Werte für Molgewichte, M_i , von Reinsubstanzen sind angegeben in den Literaturhinweisen [1] und [2]; diese Werte sind identisch mit den in ISO 6976:1995 [5] angegebenen Werten.

ANMERKUNG Die in ISO 6976 angegebenen Werte für die Molgewichte sind in den meisten Fällen nicht identisch mit den neuesten, von der internationalen Gemeinschaft der Meteorologen angenommenen, Werten. Sie sind jedoch die Werte, die allgemein während der Entwicklung der AGA8-Gleichung verwendet werden und somit hier enthalten sind; die Unterschiede betragen in allen Fällen weniger als 0,001 kg/kmol.

In den Gleichungen (20), (21) und (23) bis (26), wurden die grundlegenden Ausdrücke für die Eigenschaften h , s , c_p , μ , κ und w auf mehrere Weisen derart umgewandelt, dass bereits abgeleitete Werte von Eigenschaften zur Vereinfachung der nachfolgenden Berechnungen verwendet werden können. Diese Herangehensweise ist nützlich bei Anwendungen, in denen mehrere oder alle der thermodynamischen Eigenschaften zu bestimmen sind. Zur Klarheit sind die grundlegenden thermodynamischen Beziehungen zuerst in jedem Unterabschnitt angegeben und die subsidiären Umwandlungen sind unten angegeben.

4.3.2 Gleichungen für thermodynamische Eigenschaften

4.3.2.1 Realgasfaktor und Dichte

Der Ausdruck für den Realgasfaktor, Z , wird durch Gleichung (17) angegeben:

$$Z = \delta \cdot \varphi_\delta \quad (17)$$

Dabei ist φ_δ die Ableitung hinsichtlich der reduzierten molaren Dichte der helmholtzschen freien Energie [siehe auch Gleichung (10)]. Die molare Dichte, ρ , und spezifische (Gewichts-) Dichte, D , sind auf den Druck bezogen, wie in Gleichung (18) angegeben:

$$\rho = D/M = p/(Z \cdot R \cdot T) \quad (18)$$

Werte des Realgasfaktors, Z , die in Übereinstimmung mit diesem Teil der ISO 20765 berechnet wurden, sollten üblicherweise identisch mit den nach ISO 12213-2 berechneten Werten sein. In jedem Fall, in dem ein Erfordernis für Priorität bestimmt wird, muss ISO 12213-2 Vorrang haben.

4.3.2.2 Innere Energie

Der Ausdruck für die innere Energie, u , wird durch Gleichung (19) angegeben:

$$\frac{u}{R \cdot T} = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} = \tau \cdot \varphi_\tau \quad (19)$$

4.3.2.3 Enthalpie

Der Ausdruck für die Enthalpie, h , wird durch Gleichung (20) angegeben:

$$\frac{h}{R \cdot T} = \frac{H \cdot M}{R \cdot T} = \tau \cdot \varphi_\tau + \delta \cdot \varphi_\delta = \frac{u}{R \cdot T} + Z = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} + Z \quad (20)$$

4.3.2.4 Entropie

Der Ausdruck für die Enthalpie, s , wird durch Gleichung (21) angegeben:

$$\frac{s}{R} = \frac{S \cdot M}{R} = \tau \cdot \varphi_\tau - \varphi = \frac{u}{R \cdot T} - \varphi = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} - \varphi \quad (21)$$

4.3.2.5 Isochore Wärmekapazität

Der Ausdruck für die isochore Wärmekapazität, c_v , wird durch Gleichung (22) angegeben:

$$\frac{c_v}{R} = \frac{C_v \cdot M}{R} = -\tau^2 \cdot \varphi_{\tau\tau} \quad (22)$$

4.3.2.6 Isobare Wärmekapazität

Der Ausdruck für die isobare Wärmekapazität, c_p , wird durch Gleichung (23) angegeben:

$$\frac{c_p}{R} = \frac{C_p \cdot M}{R} = -\tau^2 \cdot \varphi_{\tau\tau} + \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1} = \frac{c_v}{R} + \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1} = \frac{C_v \cdot M}{R} + \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1} \quad (23)$$

4.3.2.7 Joule-Thompson-Koeffizient

Der Ausdruck für den Joule-Thompson-Koeffizient, μ , wird durch Gleichung (24) angegeben:

$$\mu \cdot R \cdot \rho = \frac{\mu \cdot R \cdot D}{M} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varphi_2^2 - (r^2 \cdot \varphi_{\tau\tau} \cdot \varphi_1)} = \frac{R}{c_p} \left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1} - 1 \right) = \frac{R}{c_p \cdot M} \left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1} - 1 \right) \quad (24)$$

4.3.2.8 Isentropenexponent

Der Ausdruck für den Isentropenexponent, κ , wird durch Gleichung (25) angegeben:

$$K = \frac{\varphi_1 - \frac{\varphi_2^2}{r^2 \cdot \varphi_{\tau\tau}}}{\delta \cdot \varphi_\delta} = \frac{\varphi_1 + \frac{R}{c_v} \varphi_2^2}{Z} = \frac{\varphi_1 + \frac{R}{c_v \cdot M} \varphi_2^2}{Z} = \frac{\varphi_1}{Z} \cdot \frac{c_p}{c_v} = \frac{\varphi_1}{Z} \cdot \frac{c_p}{c_v} \quad (25)$$

4.3.2.9 Schallgeschwindigkeit

Der Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit, w , wird durch Gleichung (26) angegeben:

$$\frac{w^2 \cdot M}{R \cdot T} = \varphi_1 - \frac{\varphi_2^2}{\tau^2 \cdot \varphi_{\tau\tau}} = Z \cdot k = \varphi_1 \frac{c_p}{c_v} = \varphi_1 \frac{c_p}{c_v} \quad (26)$$

5 Berechnungsverfahren

5.1 Eingangsgrößen

Obwohl in der natürlichen Formulierung des in diesem Teil von ISO 20765 vorgestellten Verfahrens reduzierte Dichte, invers reduzierte Temperatur und molare Zusammensetzung als Eingangsgrößen verwendet werden, sind die am häufigsten verfügbaren Eingangsgrößen: absoluter Druck, absolute Temperatur und die molare Zusammensetzung. Folglich ist es üblicherweise notwendig, zuerst die invers reduzierte Temperatur und die reduzierte Dichte aus den verfügbaren Eingangsgrößen zu bewerten. Die Umwandlung von Temperatur zu invers reduzierter Temperatur ist angegeben durch Gleichung (3). Die Umwandlung von Druck zu reduzierter Dichte kann wie in 5.2 beschrieben durchgeführt werden.

Falls statt des Druckes, p , die (Gewichts-) Dichte, D , als Eingangsgröße zur Verfügung steht, dann erhält man δ direkt, ohne Notwendigkeit für das in 5.2 beschriebene Verfahren, mit $\delta = D \cdot K^3 / M$, wobei M das in Gleichung (16) angegebene Molgewicht ist.

Für die Zusammensetzung sind die Stoffmengenanteile der folgenden 21 Komponenten erforderlich: Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Iso-butan (2-Methylpropanol), n-Pentan, Iso-pentan (2-Methylbutan), n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid, Wasser, Schwefelwasserstoff, Helium und Argon. Für die zulässigen Bereiche der Stoffmengenanteile, für welche das Verfahren gilt, siehe 6.2. Jede vorliegende Spurenkomponente, die nicht als eine der 21 spezifizierten Komponenten gekennzeichnet wurde, darf entsprechend einer dieser 21 Komponenten zugeordnet werden (siehe Anhang E).

Die Summe aller Stoffmengenanteile muss 1 betragen. Falls die Summe aller Stoffmengenanteile nicht 1 beträgt, dann ist die Zusammensetzung entweder fehlerhaft oder unvollständig. Der Nutzer darf nicht fortfahren, bis die Ursache dieses Problems erkannt und beseitigt wurde.

Falls die Stoffmengenanteile von Heptanen, Oktanen, Nonanen und Dekanen unbekannt sind, dann kann die Verwendung eines zusammengesetzten C_{6+} -Bruches akzeptabel sein. Der Nutzer sollte eine Empfindlichkeitsuntersuchung durchführen, um zu prüfen, ob eine bestimmte Näherung dieses Typs das Ergebnis beeinträchtigt.

ANMERKUNG Falls die Zusammensetzung durch Volumenanteile bekannt ist, werden diese mittels des in ISO 6976 [5] angegebenen Verfahrens zu Stoffmengenanteilen umgewandelt werden müssen..

5.2 Umwandlung von Druck zu reduzierter Dichte

Die Kombination der Gleichungen (4), (9) und (18) resultiert in Gleichung (27):

$$\frac{p \cdot \tau \cdot K^3}{\delta \cdot R \cdot L} = Z = 1 + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} (b_n - c_n \cdot k_n \cdot \delta^{k_n}) \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \quad (27)$$

Falls die Eingangsgrößen als Druck, invers reduzierte Temperatur und Zusammensetzung verfügbar sind, kann Gleichung (27) für reduzierte molare Dichte, δ , gelöst werden. Die variablen Mengen $B(\tau, X)$, $C_n(X)$, $K(X)$ und die Koeffizienten b_n , c_n , k_n sowie u_n in Gleichung (27) können aus Gleichungen und Berechnungen erzielt werden, die in Anhang D (jeweils Gleichungen (D.1), (D.6) und (D.11), und Tabelle D.1) für diese Mengen angegeben sind. Numerische Werte für alle reinen Komponenten und binäre Interaktions-Parameter, die ebenfalls für die Bewertung der Gleichungen (D.1), (D.6) und (D.11) erforderlich sind, sind jeweils in den Tabellen D.2 und D.3 angegeben.

Die Lösung darf durch jedes geeignete numerische Verfahren erzielt werden, aber in der Praxis könnte eine Standardform eines Zustandsgleichung-Dichtesuchalgorithmus am geeignetsten und zufriedenstellendsten sein. Solche Algorithmen verwenden üblicherweise eine anfängliche Schätzung der Dichte (häufig die ideale Gas-Näherung), gefolgt von iterativen Berechnungen von p und δ , um den Wert von δ zu finden, der den bekannten Wert von p reproduziert, auf innerhalb eines vorher festgelegten Maßes an Übereinstimmung. Im vorliegenden Fall ist ein geeignetes Kriterium, dass der aus der berechneten reduzierten molaren Dichte, δ , berechnete Druck den Eingangswert von p reproduzieren muss, auf innerhalb 1 Teil von 10^6 .

5.3 Einführung

Der erforderliche Satz an Eingangsgrößen ist nun verfügbar. Mit diesem überarbeiteten Satz an Eingangsgrößen, reduzierte Dichte, δ , invers reduzierte Temperatur, τ , und Zusammensetzung, X , ist es nun möglich, die grundlegende Gleichung zur Berechnung der reduzierten helmholtzschen freien Energie und der anderen thermodynamischen Eigenschaften zu verwenden. Gleichung (12) formuliert die reduzierte helmholtzsche freie Energie als $\varphi = \varphi_0 + \varphi_r$. Gleichung (11) formuliert den restlichen Teil der helmholtzschen freien Energie φ_r als eine Funktion der reduzierten Dichte, δ , invers reduzierter Temperatur, τ , und der molaren Zusammensetzung, X . Der ideale Teil, φ_0 , formuliert in Gleichung (8), darf wie in Gleichung (B.3) von Anhang B angegeben entwickelt werden, zum Ausdruck φ wie in Gleichung (28) angeben:

$$\begin{aligned} \varphi = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \{ & (A_{0,1})_i + (A_{0,2})_i \cdot \tau + B_{0,1} \cdot \ln \tau + C_{0,1} \cdot \ln[\sinh(D_{0,i} \cdot \tau)] - E_{0,i} \\ & \cdot \ln[\cosh(F_{0,i} \cdot \tau)] + G_{0,i} \cdot \ln[\sinh(H_{0,i} \cdot \tau)] - I_{0,i} \cdot \ln[\cosh(J_{0,i} \cdot \tau)] + \ln x_i \} \\ & + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_0}\right) + \ln\left(\frac{\tau_0}{\tau}\right) + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \\ & \cdot \delta^{b_n} \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \end{aligned} \quad (28)$$

Werte für alle Koeffizienten $(A_{0,1})_i$, $(A_{0,2})_i$ und $B_{0,i}$ bis $J_{0,i}$ für das ideale Gas sind in Anhang B für alle der 21 möglichen Komponenten-Gase angegeben.

Ableitungen von φ hinsichtlich der (reduzierten) Dichte und (invers reduzierten) Temperatur, welche für die Einschätzung der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften benötigt werden, können aus den Gleichungen (C.2) bis (C.6), angegeben in Anhang C, erzielt werden. Schließlich können die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften mittels der Gleichungen (17) bis (26) eingeschätzt werden. Werte für die Koeffizienten b_n , c_n , k_n und u_n und die Mengen C_n , welche Funktionen der Zusammensetzung sind, sind in Anhang D angegeben.

Eine detailliertere Beschreibung des Einführungs-Verfahrens ist in Anhang F angegeben.

6 Anwendungsbereiche

6.1 Druck und Temperatur

Das in diesem Teil der ISO 20765 beschriebene Verfahren gilt nur für Gase von Pipeline-Qualität (siehe 6.2), für die Druck- und Temperaturbereiche, innerhalb denen Transport- und Verteilungsvorgänge üblicherweise stattfinden. Die relevanten Druck- und Temperaturbereiche sind in Tabelle 1 angegeben. Dieses Verfahren ist genauestens anzuwenden auf Gemische im gasförmigen Zustand und unterliegt der spezifischen Einschränkung, dass es nicht als gültig für Zustände angesehen werden darf, für die der berechnete Realgasfaktor weniger als 0,5 beträgt.

Tabelle 1 — Anwendungsbereiche für Gase von Pipeline-Qualität

Druck (absolut), MPa	$0 < p \leq 30$
Temperatur, K	$250 \leq T \leq 350$

6.2 Gas von Pipeline-Qualität

Gas von Pipeline-Qualität muss als Erdgas (oder Ähnliches) angesehen werden, mit Stoffmengenanteilen der verschiedenen Haupt- und NebenkompONENTEN, die innerhalb der in Tabelle 2 angegebenen Bereiche liegen.

Mögliche Spurenkomponenten von Erdgasen und Details über den Umgang mit diesen, werden in Anhang E erörtert. Der gesamte kombinierte Gehalt aller Spurenkomponenten darf nicht 0,000 5 Stoffmengenanteile überschreiten.

Tabelle 2 — Bereiche für Stoffmengenanteile bei Haupt- und NebenkompONENTEN von Erdgas

Anzahl <i>i</i>	Komponente	Stoffmengenanteil Bereich
1	Stickstoff	$0 \leq x_{N_2} \leq 0,20$
2	Kohlenstoffdioxid	$0 \leq x_{CO_2} \leq 0,20$
3	Methan	$0,7 \leq x_{CH_4} \leq 1,00$
205	Ethan	$0 \leq x_{C_2H_6} \leq 0,10$
5	Propan	$0 \leq x_{C_3H_8} \leq 0,035$
6 + 7	n-Butan + Iso-butan	$0 \leq x_{C_4H_{10}} \leq 0,015$
8 + 9	n-Pentan + Iso-pentan	$0 \leq x_{C_5H_{12}} \leq 0,005$
10	n-Hexan	$0 \leq x_{C_6H_{14}} \leq 0,001$
11	n-Heptan	$0 \leq x_{C_7H_{16}} \leq 0,000\ 5$
12 + 13 + 14	n-Oktan + n-Nonan + n-Dekan	$0 \leq x_{C_{8+}} \leq 0,000\ 5$
15	Wasserstoff	$0 \leq x_{H_2} \leq 0,10$
17	Kohlenstoffmonoxid	$0 \leq x_{CO} \leq 0,03$
18	Wasser	$0 \leq x_{H_2O} \leq 0,000\ 15$
20	Helium	$0 \leq x_{He} \leq 0,005$

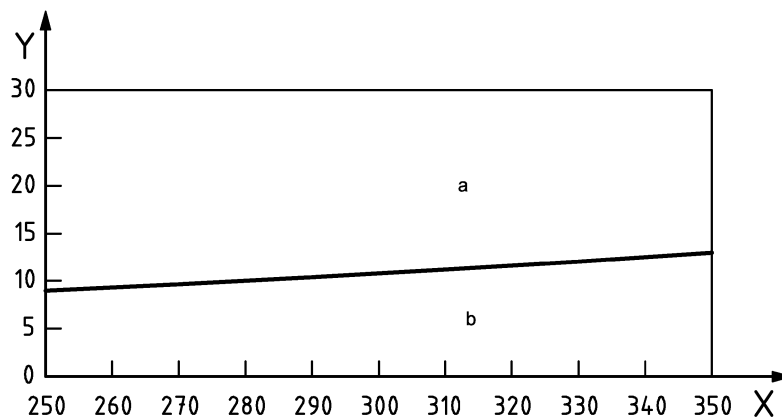
Anzahl i	Komponente	Stoffmengenanteil Bereich
16	Sauerstoff	$0 \leq x_{O_2} \leq 0,000\ 2$
19	Schwefelwasserstoff	$0 \leq x_{H_2S} \leq 0,000\ 2$
21	Argon	$0 \leq x_{Ar} \leq 0,000\ 2$

7 Unsicherheit

7.1 Unsicherheit bei Gas von Pipeline-Qualität

7.1.1 Unsicherheits-Diagramme für Methan

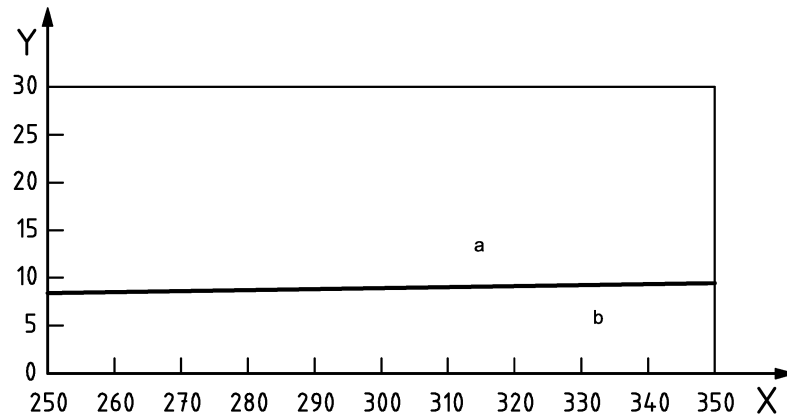
Als Anleitung für die möglicherweise zu erwartende Unsicherheit bei Mischungen, die einen Methan-Stoffmengenanteil enthalten, der nahe bei einem Eintel liegt, zeigen die Bilder 1 bis 3 Unsicherheits-Diagramme für reines Methan, jeweils für den Realgasfaktor, die Schallgeschwindigkeit und die Enthalpie. Die Unsicherheit, ausgedrückt als eine 95 % Vertrauensgrenze, die für jeden Bereich angegeben ist, stellt den größten Wert innerhalb des Bereichs der Summe (a) der Unsicherheit in gut-dokumentierten Referenzdaten, und (b) des Unterschieds zwischen den Referenzdaten und des Wertes der Eigenschaft, der mit dem in diesem Teil von ISO 20765 gezeigten Verfahren berechnet wurde, dar. Die verwendeten Referenzdaten sind aus in Literaturhinweis [6] angegebenen Gleichungen berechnet.



Legende

- X Temperatur, in Kelvin
- Y Druck, in Megapascal
- a Unsicherheitsbereich von $\pm 0,08\ \%$
- b Unsicherheitsbereich von $\pm 0,04\ \%$

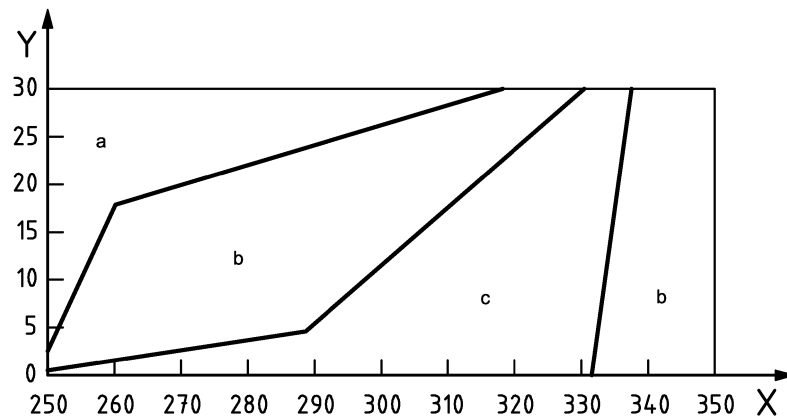
Bild 1 — Unsicherheits-Diagramm für Z , den Realgasfaktor von Methan



Legende

- X Temperatur, in Kelvin
- Y Druck, in Megapascal
- a Unsicherheitsbereich von $\pm 0,20$ %
- b Unsicherheitsbereich von $\pm 0,05$ %

Bild 2 — Unsicherheits-Diagramm für w , die Schallgeschwindigkeit von Methan



Legende

- X Temperatur, in Kelvin
- Y Druck, in Megapascal
- a Unsicherheitsbereich von ± 3 kJ/kg
- b Unsicherheitsbereich von ± 2 kJ/kg
- c Unsicherheitsbereich von ± 1 kJ/kg

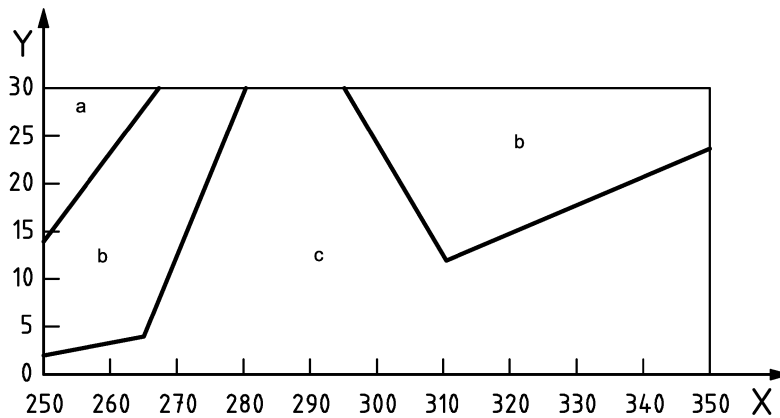
Bild 3 — Unsicherheits-Diagramm für H , die Enthalpie von Methan

7.1.2 Unsicherheits-Diagramme für Erdgas

Als Anleitung für die zu erwartende Unsicherheit bei Erdgasen, zeigen die Bilder 4, 5 und 6 Unsicherheits-Diagramme, jeweils für den Realgasfaktor, die Schallgeschwindigkeit und die Enthalpie. Die Unsicherheit, ausgedrückt als eine 95 % Vertrauensgrenze, die für jeden Bereich angegeben ist, stellt den größten Unterschied für einen breiten Bereich von Erdgasen dar, zwischen der direkt gemessenen Eigenschaft und dem berechneten Wert, der mit dem in diesem Teil von ISO 20765 gezeigten Verfahren berechnet wurde. Beim Realgasfaktor sind die direkt gemessenen Werte aus Literaturhinweis [7] entnommen; bei der Schallgeschwindigkeit sind die Werte aus Literaturhinweis [8] entnommen und bei der Enthalpie sind die Werte aus Literaturhinweis [9] entnommen.

ANMERKUNG 1 Bei allen Gasen entspricht das Unsicherheits-Diagramm für Dichte dem für den Realgasfaktor.

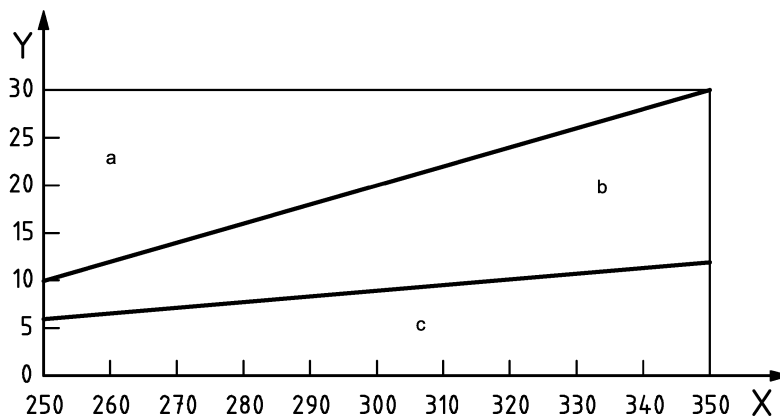
ANMERKUNG 2 Bei allen Gasen ist die Unsicherheit im Isentropenexponent etwa doppelt so hoch wie bei der Schallgeschwindigkeit.



Legende

- X Temperatur, in Kelvin
- Y Druck, in Megapascal
- a Unsicherheitsbereich von $\pm 0,4$ %
- b Unsicherheitsbereich von $\pm 0,2$ %
- c Unsicherheitsbereich von $\pm 0,1$ %

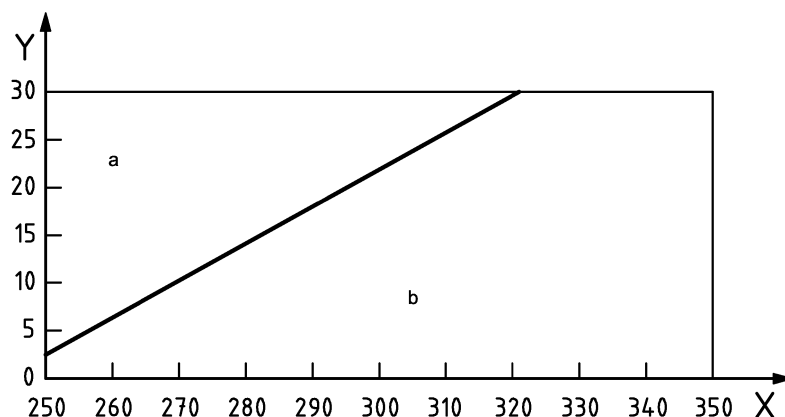
Bild 4 — Unsicherheits-Diagramm für Z, den Realgasfaktor von Erdgas



Legende

- X Temperatur, in Kelvin
- Y Druck, in Megapascal
- a Unsicherheitsbereich von $\pm 2,0$ %
- b Unsicherheitsbereich von $\pm 0,8$ %
- c Unsicherheitsbereich von $\pm 0,2$ %

Bild 5 — Unsicherheits-Diagramm für w, die Schallgeschwindigkeit von Erdgas



Legende

- X Temperatur, in Kelvin
- Y Druck, in Megapascal
- a Unsicherheitsbereich von ± 3 kJ/kg
- b Unsicherheitsbereich von ± 2 kJ/kg

Bild 6 — Unsicherheits-Diagramm für H , die Enthalpie von Erdgas

Bei anderen Eigenschaften als Realgasfaktor, Dichte (für die das Unsicherheits-Diagramm dem des Realgasfaktors gleich ist), Schallgeschwindigkeit und Enthalpie, macht es der Mangel an Versuchsdaten guter (Referenz-) Qualität unmöglich, definitive numerische Einschätzungen der Unsicherheit zu anzugeben. Dennoch ist es möglich, einige Leitlinien anzubieten.

Für Gase mit niederen Drücken (unter etwa 1 MPa), mit ungefähr idealem Verhalten (Realgasfaktor größer als etwa 0,95), kann vernünftigerweise erwartet werden, dass alle energetischen Eigenschaften mit niedriger Unsicherheit vorausgesagt werden. Das folgt aus der Tatsache, dass, in diesem eingeschränkten Fall, der größere Teil jeder Eigenschaft vom idealen Teil der helmholtzschen freien Energie abgeleitet ist, die, direkt abgeleitet aus hoch-präzisen Daten für die ideale isobare Wärmekapazität (siehe Anhang B), selbst mit hoher Präzision bekannt ist. In diesem Fall werden Dichte, Realgasfaktor Schallgeschwindigkeit, isochore und isobare Wärmekapazität, Isentropenexponent und Joule-Thompson-Koeffizient wahrscheinlich alle innerhalb 0,1 % vorausgesagt.

7.2 Auswirkung von Eingangsgrößen-Unsicherheiten

Der Nutzer sollte erkennen, dass Unsicherheiten bei den Eingangsgrößen, üblicherweise Druck, Temperatur und Zusammensetzung aus Stoffmengenanteilen, zusätzliche Auswirkungen auf die Unsicherheit jedes berechneten Ergebnisses haben werden. Bei jeder Einzelanwendung, bei der die zusätzliche Unsicherheit wichtig sein könnte, sollte der Nutzer Empfindlichkeitsprüfungen durchführen, um deren Ausmaß zu bestimmen.

8 Angabe von Ergebnissen

Bei Angabe in Übereinstimmung mit den in Anhang A angegebenen Einheiten, müssen die Ergebnisse für die thermodynamischen Eigenschaften mit der Anzahl an Nachkommastellen, wie in Tabelle 3 aufgeführt, angegeben werden. Im Bericht müssen Temperatur, Druck (oder Dichte) sowie die detaillierte Zusammensetzung, auf die sich die Ergebnisse beziehen, erfasst werden. Das verwendete Berechnungsverfahren muss mit Bezug auf dieses Dokument, z. B. ISO 20765-1, erfasst werden.

Zum Nachweis von Berechnungsverfahren, kann es sinnvoll sein, zusätzliche Nachkommastellen aufzuführen (siehe Beispielergebnisse in Anhang G).

Tabelle 3 — Ergebnisangabe

Symbol	Eigenschaft	Einheiten	Dezimalstellen
Z	Realgasfaktor	—	4
ρ	molare Dichte	kmol/m ³	3
D	Dichte	kg/m ³	2
u	innere molare Energie	kJ/kmol	0
U	spezifische innere Energie	kJ/kg	1
h	molare Enthalpie	kJ/kmol	0
H	spezifische Enthalpie	kJ/kg	1
s	molare Entropie	kJ/(kmol · K)	2
S	spezifische Entropie	kJ/(kg · K)	3
c_v	molare isochore Wärmekapazität	kJ/(kmol · K)	2
C_v	spezifische isochore Wärmekapazität	kJ/(kg · K)	3
c_p	molare isobare Wärmekapazität	kJ/(kmol · K)	2
C_p	spezifische isobare Wärmekapazität	kJ/(kg · K)	3
μ	Joule-Thompson-Koeffizient	K/MPa	2
κ	Isentropenexponent	—	2
w	Schallgeschwindigkeit	m/s	1

Anhang A (normativ)

Symbole und Einheiten

Symbol	Bedeutung	Datenquellen	Einheiten
a_n	Konstanten in Gleichungen (D.2) und (D.6)	Tabelle D.1	—
$(A_{0,1})_i$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
$(A_{0,2})_i$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
b_n	Konstanten in der realen Gasgleichung [Gleichung (9)]	Tabelle D.1	—
B	zweiter Virialkoeffizient	Gleichung (D.1)	m ³ /kmol
$B_{0,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
B_n^*	Mengen in Gleichung (D.1)	Gleichung (D.2)	—
B_{nij}^*	binäre Interaktions-Parameter in Gleichung (D.2)	Gleichung (D.3)	—
c_n	Konstanten in der realen Gasgleichung [Gleichung (9)]	Tabelle D.1	—
c_p	molare isobare Wärmekapazität	Gleichung (23)	kJ/(kmol · K)
c_v	molare isochore Wärmekapazität	Gleichung (22)	kJ/(kmol · K)
$C_{0,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
C_n	Koeffizienten in der realen Gasgleichung [Gleichung (9)]	Gleichung (D.6)	—
C_p	spezifische isobare Wärmekapazität	Gleichung (23)	kJ/(kg · K)
C_v	spezifische isochore Wärmekapazität	Gleichung (22)	kJ/(kg · K)
D	spezifische (Massen-)Dichte	Gleichung (18)	kg/m ³
$D_{0,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
E_i	Energie-Parameter in Gleichungen (D.4) und (D.7)	Tabelle D.2	—
$E_{0,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
E_{ij}	binäre Interaktions-Energie-Parameter in Gleichung (D.2)	Gleichung (D.4)	—
E_{nij}^*	binäre Interaktions-Energie-Parameter in Gleichung (D.4)	Tabelle D.3	—
f	molare helmholtzsche freie Energie	Gleichung (1)	kJ/kmol
f_n	Konstanten in Gleichungen (D.3) und (D.6)	Tabelle D.1	—
F	Konstante in Gleichung (D.6)	Gleichung (D.10)	—
F_i	Hochtemperatur-Parameter in Gleichungen (D.3) und (D.10)	Tabelle D.2	—
$F_{0,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
g_n	Konstanten in Gleichungen (D.3) und (D.6)	Tabelle D.1	—
G	Konstante in Gleichung (D.6)	Gleichung (D.8)	—

G_i	Orientierungs-Parameter in Gleichungen (D.5) und (D.8)	Tabelle D.2	—
$G_{o,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
G_{ij}	binäre Interaktions-Orientierungs-Parameter in Gleichung (D.3)	Gleichung (D.5)	—
G_{ni}^*	binäre Interaktions-Orientierungs-Parameter in Gleichungen (D.5) und (D.8)	Tabelle D.3	—
h	molare Enthalpie	Gleichung (20)	kJ/kmol
H	spezifische Enthalpie	Gleichung (20)	kJ/kg
$H_{o,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
$I_{o,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
$J_{o,i}$	Koeffizient in der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)]	Tabelle B.1	—
k_n	Konstanten in der AGA8 -Gleichung [Gleichung (9)]	Tabelle D.1	—
K	Gemischgröße-Parameter in Gleichung (9)	Gleichung (D.11)	(m ³ /kmol) ^{1/3}
K_i	Komponentengröße-Parameter in Gleichungen (D.2) und (D.11)	Tabelle D.2	(m ³ /kmol) ^{1/3}
K_{ij}	binäre Interaktions-Größen-Parameter in Gleichung (D.11)	Tabelle D.3	—
L	Referenztemperatur in Gleichung (3)	$L = 1$	K
M	molare Masse eines Gemischs	Gleichung (16)	kg/kmol
M_i	Molare Masse von Komponente i	Tabelle D.2	kg/kmol
N	Anzahl von Komponenten im Gasgemisch	Eingang	—
p	Druck	Eingang	MPa
q_n	Konstanten in Gleichungen (D.3) und (D.6)	Tabelle D.1	—
Q	Konstante in Gleichung (D.6)	Gleichung (D.9)	—
Q_i	Quadrupol-Parameter in Gleichungen (D.3) und (D.9)	Tabelle D.2	—
R	molare Gaskonstante	$R = 8,314\,510$	kJ/(kmol · K)

ANMERKUNG Der hier angegebene Wert für die molare Gaskonstante ist nicht der neueste, von der internationalen Gemeinschaft der Meteorologen angenommene, Wert. Es ist jedoch der Wert, der allgemein während der Entwicklung der AGA8-Gleichung verwendet wurde und somit hier enthalten ist. Der Unterschied zwischen dem hier angegebenen Wert und dem derzeit akzeptierten Wert beträgt weniger als fünf Millionstel.

s	molare Entropie	Gleichung (21)	kJ/(kmol · K)
s_n	Konstante in Gleichung (D.3)	Tabelle D.1	—
S	spezifische Entropie	Gleichung (21)	kJ/(kg · K)
S_i	Dipolparameter in Gleichung (D.3)	Tabelle D.2	—
T	Temperatur	Eingang	K
u	innere molare Energie	Gleichung (19)	kJ/kmol
u_n	Konstanten in der AGA8 -Gleichung [Gleichung (9)]	Tabelle D.1	—
U	spezifische innere Energie	Gleichung (19)	kJ/kg
V	Konstante in Gleichung (D.6)	Gleichung (D.7)	—

V_{ij}	binärer Interaktions-Parameter in Gleichung (D.7)	Tabelle D.3	—
w	Schallgeschwindigkeit	Gleichung (26)	m/s
w_n	Konstanten in Gleichung (D.3)	Tabelle D.1	—
W_i	Assoziations-Parameter in Gleichung (D.3)	Tabelle D.2	—
x	Stoffmengenanteil	Eingang	—
X	Gemisch-Stoffmengenanteilvektor ($x_1, x_2, x_3 \dots, x_i \dots, x_{21}$)	Eingang	—
Z	Realgasfaktor	Gleichung (17)	—
δ	reduzierte Dichte	Gleichung (4)	—
φ	reduzierte helmholtzsche freie Energie	Gleichung (2)	—
κ	Isentropenexponent	Gleichung (25)	—
μ	Joule-Thompson-Koeffizient	Gleichung (24)	K/MPa
ρ	molare Dichte	Gleichung (18)	kmol/m ³
τ	inverse reduzierte Temperatur	Gleichung (3)	—

Indizes

i	für Komponente i ($i = 1$ bis N)
j	für die zweite Komponente j bei einer binären Interaktion ($j = 2$ bis N)
n	Koeffizientenzähler-Zustandsgleichung ($n = 1$ bis 58)
o	für den idealen Gaszustand
r	für den restlichen Teil
δ	Teilweises Derivat hinsichtlich reduzierter molarer Dichte
θ	Für den Referenzzustand ($T_\theta = 298,15$ K, $p_\theta = 0,101\,325$ MPa)
τ	teilweises Derivat hinsichtlich invers reduzierter Temperatur

Anhang B (normativ)

Die helmholtzsche freie Energie des idealen Gases

B.1 Berechnung der helmholtzschen freien Energie des idealen Gases

- a) Die ideale isobare Wärmekapazität einer einzelnen Komponente [3, 4] darf wie in Gleichung (B.1) geschrieben werden

$$\begin{aligned} \frac{(c_{o,p})_i}{R} = & B_{o,1} + C_{o,1} \left[\frac{D_{o,i} \cdot \tau}{\sinh(D_{o,i} \cdot \tau)} \right]^2 + E_{o,i} \left[\frac{F_{o,i} \cdot \tau}{\cosh(F_{o,i} \cdot \tau)} \right]^2 + G_{o,i} \left[\frac{H_{o,i} \cdot \tau}{\sinh(H_{o,i} \cdot \tau)} \right]^2 \\ & + I_{o,i} \left[\frac{J_{o,i} \cdot \tau}{\cosh(J_{o,i} \cdot \tau)} \right]^2 \end{aligned} \quad (B.1)$$

Gleichung (B.1) darf verallgemeinert werden auf den Fall eines N -Komponentengemisches, durch Verwendung der Gleichung (B.2):

$$\frac{c_{o,p}}{R} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{(c_{o,p})_i}{R} \quad (B.2)$$

- b) Diese Formulierung für die ideale isobare Wärmekapazität, c_{op} , darf in Gleichung (8) für die reduzierte helmholtzsche freie Energie, φ_o , eingefügt werden. Die Integrationen in Gleichung (8) dürfen dann durchgeführt werden, was Gleichung (B.3) hervorbringt:

$$\begin{aligned} \varphi_o = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \{ & (A_{o,1})_i + (A_{o,2})_i \cdot \tau + B_{o,1} \cdot \ln \tau + C_{o,1} \cdot \ln[\sinh(D_{o,i} \cdot \tau)] - E_{o,i} \\ & \cdot \ln[\cosh(F_{o,i} \cdot \tau)] + G_{o,i} \cdot \ln[\sinh(H_{o,i} \cdot \tau)] - I_{o,i} \cdot \ln[\cosh(J_{o,i} \cdot \tau)] + \ln x_i \} \\ & + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_\theta}\right) + \ln\left(\frac{\tau_\theta}{\tau}\right) \end{aligned} \quad (B.3)$$

In Gleichung (B.3) sind die Konstanten $(A_{o,1})_i$ und $(A_{o,2})_i$ bezogen auf die Integrationskonstanten $(s_{o,\theta})_i$ und $(h_{o,\theta})_i$ von Gleichung (8) entsprechend Gleichungen (B.4) und (B.5):

$$(A_{o,1})_i = -(s_{o,\theta})_i / R + B_{o,1} - 1 \quad (B.4)$$

$$(A_{o,2})_i = -\frac{(h_{o,\theta})_i}{R} \cdot L \quad (B.5)$$

Es ist wichtig, bei Gleichung (B.3) zu beachten, dass φ_o eine Funktion der reduzierten molaren Dichte, δ , des realen Gases (d. h. nicht die reduzierte Dichte des idealen Gases) ist und daher nicht komplett bewertet werden kann, bis ein Wert für δ verfügbar ist (siehe Anhang D). Gleichung (B.3) muss für die Berechnung der reduzierten helmholtzschen freien Energie des idealen Gases verwendet werden.

- c) Die besten verfügbaren Werte in der wissenschaftlichen Literatur für die ideale isobare Wärmekapazität, $c_{o,p}$ wurden kürzlich als Quelldaten verwendet und neu in Bezug gesetzt [4], um numerische Werte der Konstanten A_o bis J_o für die 21 Reinkomponenten-Gase, die in diesem Teil der ISO 20765 betrachtet werden bereitzustellen.

Werte der Konstanten $(A_{o,1})_i$ und $(A_{o,2})_i$ und Konstanten $B_{o,i}$ bis $J_{o,i}$ zur Verwendung in Gleichung (B.3) sind in Tabelle B.1 angegeben.

B.2 Derivate der helmholtzschen freien Energie des idealen Gases

Für einige der thermodynamischen Eigenschaften erfordert die Berechnung erste und zweite Ableitungen der reduzierten helmholtzschen freien Energie, φ_o , der idealen Gasgleichung [Gleichung (B.3)], hinsichtlich invers reduzierter Temperatur τ . Die relevanten mathematischen Ausdrücke sind in den Gleichungen (B.6) und (B.7) angegeben:

$$\begin{aligned}\varphi_{o,\tau} &= \left(\frac{\partial \varphi_o}{\partial \tau} \right)_{\partial x_i} \\ &= \sum_{i=1}^N x_i \cdot (A_{o,2})_i + \frac{(B_{o,i} - 1)}{\tau} + C_{o,i} \cdot D_{o,i} \frac{\cosh(D_{o,i} \cdot \tau)}{\sinh(D_{o,i} \cdot \tau)} - E_{o,i} \\ &\quad \cdot F_{o,i} \frac{\sinh(F_{o,i} \cdot \tau)}{\cosh(F_{o,i} \cdot \tau)} + G_{o,i} \cdot H_{o,i} \frac{\cosh(H_{o,i} \cdot \tau)}{\sinh(H_{o,i} \cdot \tau)} - I_{o,i} \cdot J_{o,i} \frac{\sinh(J_{o,i} \cdot \tau)}{\cosh(J_{o,i} \cdot \tau)}\end{aligned}\quad (B.6)$$

und

$$\begin{aligned}\varphi_{o,\tau\tau} &= \left(\frac{\partial^2 \varphi_o}{\partial \tau^2} \right)_{\partial x_i} = -\tau^{-2} \left(\frac{c_{o,p}}{R} - 1 \right) \\ &= \sum_{i=1}^N x_i \\ &\quad \cdot \left\{ -\frac{(B_{o,i} - 1)}{\tau^2} - C_{o,i} \left[\frac{D_{o,i}}{\sinh(D_{o,i} \cdot \tau)} \right]^2 - E_{o,i} \left[\frac{F_{o,i}}{\cosh(F_{o,i} \cdot \tau)} \right]^2 \right. \\ &\quad \left. - G_{o,i} \left[\frac{H_{o,i}}{\sinh(H_{o,i} \cdot \tau)} \right]^2 - I_{o,i} \left[\frac{J_{o,i}}{\cosh(J_{o,i} \cdot \tau)} \right]^2 \right\}\end{aligned}\quad (B.7)$$

Tabelle B.1 — Werte für Parameter in Gleichung (B.3), für die helmholtzsche freie Energie des idealen Gases

i	Komponente	$(A_{0,1})_i$	$(A_{0,2})_i$	$B_{0,i}$	$C_{0,i}$	$D_{0,i}$	$E_{0,i}$	$F_{0,i}$	$G_{0,i}$	$H_{0,i}$	$I_{0,i}$	$J_{0,i}$
1	Stickstoff	23,265 30	−2 801,729 07	3,500 31	0,137 32	662,738	−0,146 60	680,562	0,900 66	1 740,06	0	0
2	Kohlenstoffdioxid	26,356 04	−4 902,171 52	3,500 02	2,044 52	919,306	−1,060 44	865,070	2,033 66	483,553	0,013 93	341,109
3	Methan	35,536 03	−15 999,691 51	4,000 88	0,763 15	820,659	0,004 60	178,410	8,744 32	1 062,82	−4,469 21	1 090,53
4	Ethan	42,427 66	−23 639,653 01	4,002 63	4,339 39	559,314	1,237 22	223,284	13,197 4	1 031,38	−6,019 89	1 071,29
5	Propan	50,406 69	−31 236,635 51	4,029 39	6,605 69	479,856	3,197 00	200,893	19,192 1	955,312	−8,372 67	1 027,29
6	n-Butan	42,229 97	−38 957,809 33	4,339 44	9,448 93	468,270	6,894 06	183,636	24,461 8	1 914,10	14,782 4	903,185
7	Isobutan	39,999 40	−38 525,502 76	4,067 14	8,975 75	438,270	5,251 56	198,018	25,142 3	1 905,02	16,138 8	893,765
8	n-Pentan	48,375 97	−45 215,830 00	4	8,950 43	178,670	21,836 0	840,538	33,403 2	1 774,25	0	0
9	Isopentan	48,869 78	−51 198,309 46	4	11,761 8	292,503	20,110 1	910,237	33,168 8	1 919,37	0	0
10	n-Hexan	52,694 77	−52 746,833 18	4	11,697 7	182,326	26,814 2	859,207	38,616 4	1 826,59	0	0
11	n-Heptan	57,773 91	−57 104,810 56	4	13,726 6	169,789	30,470 7	836,195	43,556 1	1 760,46	0	0
12	n-Oktan	62,955 91	−60 546,763 85	4	15,686 5	158,922	33,802 9	815,064	48,173 1	1 693,07	0	0
13	n-Nonan	67,794 07	−66 600,128 37	4	18,024 1	156,854	38,123 5	814,882	53,341 5	1 693,79	0	0
14	n-Dekan	71,636 69	−74 131,454 83	4	21,006 9	164,947	43,493 1	836,264	58,365 7	1 750,24	0	0
15	Wasserstoff	18,772 80	−5 836,943 70	2,479 06	0,958 06	228,734	0,454 44	326,843	1,560 39	1 651,71	−1,375 6	1 671,69
16	Sauerstoff	22,499 31	−2 318,322 69	3,501 46	1,075 58	2 235,71	1,013 34	1 116,69	0	0	0	0
17	Kohlenstoffmonoxid	23,155 47	−2 635,244 12	3,500 55	1,028 65	1 550,45	0,004 93	704,525	0	0	0	0
18	Wasser	27,276 42	−7 766,733 08	4,003 92	0,010 59	268,795	0,987 63	1 141,41	3,069 04	2 507,37	0	0
19	Schwefelwasserstoff	27,280 69	−6 069,035 87	4	3,119 42	1 833,63	1,002 43	847,181	0	0	0	0
20	Helium	15,743 99	−745,375 00	2,5	0	0	0	0	0	0	0	0
21	Argon	15,743 99	−745,375 00	2,5	0	0	0	0	0	0	0	0

Anhang C (normativ)

Die Gleichung für die helmholtzsche freie Energie

C.1 Berechnung der helmholtzschen freien Energie

Die reduzierte helmholtzsche freie Energie für das spezifische Gasgemisch muss aus Gleichung (C.1) berechnet werden:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \quad (C.1)$$

wobei φ_0 entsprechend des in Anhang B beschriebenen Verfahrens berechnet werden muss. Dieser Teil von Gleichung (C.1), mit dem der restliche Teil der helmholtzschen freien Energie ausgewiesen wird (alles von der rechten Seite, außer φ_0), stammt aus Gleichung (11). Gleichungen zur Berechnung der Größennengen $B(\tau, X)$, $C_n(X)$ und $K(X)$ in Gleichung (C.1), sind in D.1 angegeben. Werte der verschiedenen Konstanten in Gleichung (C.1) sind in D.2 angegeben.

C.2 Derivate der helmholtzschen freien Energie

Die Berechnung der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften erfordert erste und/oder zweite partielle Ableitungen hinsichtlich invers reduzierter Temperatur und/oder reduzierter Dichte der helmholtzschen freien Energie. Die relevanten mathematischen Ausdrücke sind als Gleichungen (C.2) bis (C.6) angegeben:

$$\begin{aligned} \tau \cdot \varphi_\tau &= \tau \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_{\delta, X} \\ &= \tau \cdot \varphi_{0, \tau} + \frac{\delta}{K^3} \cdot \sum_{n=1}^{18} u_n \cdot B_n^* \cdot \tau^{u_n} - \delta \sum_{n=13}^{18} u_n \cdot C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} u_n \cdot C_n \cdot \tau^{u_n} \\ &\quad \cdot \delta^{b_n} \cdot \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \end{aligned} \quad (C.2)$$

$$\begin{aligned} \tau^2 \cdot \varphi_{\tau\tau} &= \tau^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, X} \\ &= \tau^2 \cdot \varphi_{0, \tau\tau} + \frac{\delta}{K^3} \cdot \sum_{n=1}^{18} (u_n^2 - u_n) \cdot B_n^* \cdot \tau^{u_n} - \delta \sum_{n=13}^{18} (u_n^2 - u_n) \cdot C_n \cdot \tau^{u_n} \\ &\quad + \sum_{n=13}^{58} (u_n^2 - u_n) \cdot C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} \cdot \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \end{aligned} \quad (C.3)$$

$$\begin{aligned} \delta \cdot \varphi_\delta &= \delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \delta} \right)_{\tau, X} \\ &= 1 + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} (b_n - c_n \cdot k_n \cdot \delta^{k_n}) \\ &\quad \cdot \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \end{aligned} \quad (C.4)$$