

# Musterlösung Thermodynamik II F13

## 1. Aufgabe Thermodynamik II F13 (13 Punkte)

a) siehe Abbildung

Erläuterung:

Es gilt mit dem Euler-Theorem für homogene Funktionen 1. Grades für zwei Komponenten mit den partiellen molaren Freien Enthalpien  $g_{i,m}(p, T, n_1, n_2)$ ,  $i = 1, 2$ :

$$G(p, T, n_1, n_2) = g_{1,m}(p, T, n_1, n_2) n_1 + g_{2,m}(p, T, n_1, n_2) n_2$$

bzw. auf die Gesamtstoffmenge  $n_1 + n_2$  bezogen

$$g_m(p, T, n_1, n_2) = \frac{G}{n_1 + n_2} = g_{1,m}(p, T, n_1, n_2) X_{1,M} + g_{2,m}(p, T, n_1, n_2) X_{2,M}$$

mit

$$X_{1,M} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad X_{2,M} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 1 - X_{1,M}$$

Die freien Enthalpien setzen sich zusammen aus der rechnerischen Mischung entsprechend der Mengenanteile (schwarze Gerade), der Verringerung der freien Enthalpie durch die Mischungsentropie  $\Delta S^{\text{id}}$  bei idealer Mischung und einem möglichen Exzessanteil  $G_{\text{ex}}$

$$\begin{aligned} G(p, T, n_1, n_2) &= g_{1,m}^*(p, T) n_1 \\ &+ g_{2,m}^*(p, T) n_2 \\ &+ \Delta G^{\text{id}} + G_{\text{ex}} \end{aligned}$$

bzw.

$$g_m(p, T, n_1, n_2) = \frac{G}{n_1 + n_2} = g_{1,m}^*(p, T) X_{1,M} + g_{2,m}^*(p, T) X_{2,M} + \Delta g_m^{\text{id}} + g_{m,\text{ex}}$$

$$\text{mit } \Delta g_m^{\text{id}} = \frac{\Delta G^{\text{id}}}{n_1 + n_2} \text{ und } g_{m,\text{ex}} = \frac{G_{\text{ex}}}{n_1 + n_2}$$

Im Fall A entstände beispielsweise beim zwangsweise Vermischen eine große Exzessenthalpie. Bleibt eine solche Mischung sich selbst überlassen, zerfällt sie im Gleichgewicht wieder in zwei Phasen, die ausschließlich reine Komponenten enthalten:

$${}^A g_{m,\text{ex}} > g_m^{\text{id}} \quad \text{für alle } X_{2,M}$$

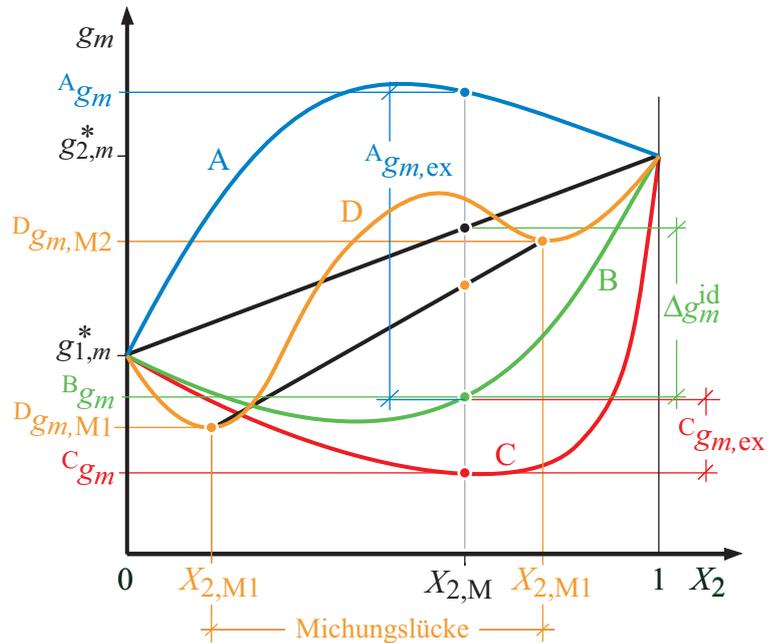
b) Fall B (ideale Mischung): Hier gilt  $g_{m,\text{ex}} = 0$ . Entsprechend der Mischungsentropie verringert sich die freie molare Enthalpie nach der Beziehung für ideale Flüssigkeiten

$$\Delta g_m^{\text{id}} = \mathcal{R} T (X_{1,M} \ln X_{1,M} + X_{2,M} \ln X_{2,M}) \stackrel{\text{stets}}{<} 0$$

c) Fall C (reale Mischung):

$$\begin{aligned} g_m(p, T, n_1, n_2) &= {}^C g_{1,m}(p, T, n_1, n_2) X_{1,M} + {}^C g_{2,m}(p, T, n_1, n_2) X_{2,M} \\ &= g_{1,m}^*(p, T) X_{1,M} + g_{2,m}^*(p, T) X_{2,M} + \Delta g_m^{\text{id}} + {}^C g_{m,\text{ex}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow {}^C g_{m,\text{ex}} = \left( {}^C g_{1,m}(p, T, n_1, n_2) - g_{1,m}^*(p, T) \right) X_{1,M} + \left( {}^C g_{2,m}(p, T, n_1, n_2) - g_{2,m}^*(p, T) \right) X_{2,M} - \Delta g_m^{\text{id}}$$



## 2. Aufgabe Thermodynamik II F13 (17 Punkte)

A)

a) Da  $T$  und  $V$  als Variablen auftreten, ist es zweckmässig die Freie Innere Energie als thermodynamisches Potential zu betrachten. Unter konstanter Temperatur und konstantem Volumen nimmt die Freie Innere Energie  $A(T, V, n_1, \dots, n_k)$  ein *Minimum* an:

$$dA(T, V, n_1, \dots, n_k) |_{T, V, n_i, i=1, \dots, k} = 0$$

$$\stackrel{dT=0, dV=0}{\Rightarrow} dA = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0 \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j, j \neq i}$$

b) Dies bedeutet, dass sich für ein *homogenes* System fernab vom Gleichgewicht für konstantes Volumen und konstante Temperatur nur dann eine Änderung der Freien Inneren Energie, also eine Veränderung in Richtung Gleichgewicht möglich ist, wenn sich die Konzentrationen der Komponenten ändern. Diese Änderung kann nur durch chemische Reaktionen erfolgen:

$$dn_i \neq 0.$$

c) Systeme mit Phasenübergängen sind *heterogene* Systeme. Der Austausch von Teilchen zwischen den Phasen führt zu einer Änderung des energetischen Zustands hin zum Gleichgewicht. Im Gleichgewicht sind die Teilchenzahlen in den Phasen dann konstant. Daraus folgt, dass die chemischen Potentiale der Komponenten  $k$  in den verschiedenen Phasen  $\alpha, \beta, \dots, \omega$  gleich sein müssen

$${}^\alpha \mu_i = {}^\beta \mu_i = \dots = {}^\omega \mu_i, \quad i = 1, \dots, k.$$

B)

a) Die Fundamentalgleichung für die Freie Enthalpie einer Stoffmenge  $n$  eines reinen Stoffes ohne Berücksichtigung der Oberflächenspannung lautet

$$dG = +V dp - S dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T} dn.$$

Da die Freie Energie mit Oberflächenspannung um die Arbeit, die zur Vergrößerung der Oberfläche nötig ist, vergrößert sein muss, ist folgender Ansatz sinnvoll, bei dem die zusätzliche Energie der Oberfläche positiv im Ansatz für die Freie Enthalpie auftaucht:

$$dG = +V dp - S dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T, A} dn + \sigma dA$$

b) Aus dem Vergleich mit dem vollständigen Differential ergibt sich unmittelbar:

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n}$$

c) Wegen der Definition der Freien Enthalpie  $G = U + pV + TS$  folgt die Fundamentalgleichung

$$dU = -p dV + T dS + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V, S, A} dn + \sigma dA.$$

Vergleich mit dem vollständigen Differential dieser Funktion liefert wegen der natürlichen Variablen  $V$  und  $S$

$$\sigma \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{V, S, n}.$$

und

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,A,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,A,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T,A} dn + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T} dA$$

Aus dem Vergleich der gemischten Ableitungen zum Beispiel

$$\left(\frac{\partial}{\partial A} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,A,n}\right)_{T,p,n} \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n}\right)_{T,A,n}$$

erhält man mit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,A,n} \equiv V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n} \equiv \sigma$$

die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{p,T,n} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,A,n}.$$

Analog folgt:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{p,T,n} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A,n}$$

e) Für ein homogenes System vom Grade  $\nu$  muss gelten:

$$G(p, T, \lambda A, \lambda n) \stackrel{!}{=} \lambda^\nu G(p, T, A, n)$$

Partielle Differentiation nach  $\lambda$  liefert:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G(T, p, \lambda A, \lambda n)}{\partial(\lambda A)}\right)_{p,T,n} \frac{\partial(\lambda A)}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial G(T, p, \lambda A, \lambda n)}{\partial(\lambda n)}\right)_{p,T,A} \frac{\partial(\lambda n)}{\partial \lambda} &= \\ \left(\frac{\partial G(T, p, \lambda A, \lambda n)}{\partial(\lambda A)}\right)_{p,T,n} A + \left(\frac{\partial G(T, p, \lambda A, \lambda n)}{\partial(\lambda n)}\right)_{p,T,A} n &\stackrel{!}{=} \nu \lambda^{\nu-1} G(p, T, A, n) \end{aligned}$$

Dies muss auch für  $\lambda = 1$  richtig sein. Nach Division durch die Molmenge  $n$  folgt für  $\lambda = 1$  und  $G/n = g_m$

$$\sigma A + g_m n \stackrel{!}{=} \nu g_m \quad \Rightarrow \quad \sigma \frac{A}{n} \stackrel{!}{=} (\nu - 1) g_m.$$

Dies ist offensichtlich für alle  $\nu \in \mathbb{R}$  nicht erfüllbar. Falls jedoch keine Oberflächenspannung berücksichtigt wird,  $\sigma \equiv 0$ , wird die Freie Enthalpie eine homogene Funktion vom Grade  $\nu = 1$ .

Die getroffene Definition

$$dG = +V dp - S dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} dn + \sigma dA$$

führt also für keinen Exponenten  $\nu$  auf eine homogene Funktion. Dies ist einsichtig, da die Oberfläche quadratisch mit der Teilchenzahl, das Volumen aber kubisch ansteigt.

### 3. Aufgabe Thermodynamik II F13 (13 Punkte)

A) In einem abgeschlossenen System wird die Entropie im Gleichgewicht maximal.

Abgeschlossenes System, konstantes Volumen, Gleichgewicht:  $dU = 0$  und  $dV = 0$ ,  $dS = 0$ .

Aus der Fundamentalgleichung

$$T dS = dU + p dV - \sum_{I=1}^K \mu_I dn_I$$

folgt sofort die Gleichgewichtsbedingung  $\sum_{I=1}^K \mu_I dn_I \stackrel{!}{=} 0$ .

Wegen der Bruttoreaktionsgleichung sind die  $dn_I$  nicht unabhängig voneinander. Wegen der stöchiometrischen Koeffizienten gilt

$$-\frac{dn_A}{\nu'_A} = -\frac{dn_B}{\nu'_B} = \dots = +\frac{dn_J}{\nu''_J} = +\frac{dn_K}{\nu''_K} \stackrel{!}{=} dn$$

bzw. mit der Definition  $\nu_I = \nu''_I - \nu'_I$

$$+\frac{dn_A}{\nu_A} = +\frac{dn_B}{\nu_B} = +\dots = +\frac{dn_J}{\nu_J} = +\frac{dn_K}{\nu_K} \stackrel{!}{=} dn.$$

Damit folgt

$$\left( \sum_{I=1}^K \mu_I \nu_I \right) dn \stackrel{!}{=} 0 \quad \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V=0} \Leftrightarrow \sum_{I=1}^K \mu_I \nu_I = 0.$$

b) Für das chemische Potential gilt in dieser Darstellung:

$$\mu_J = \left( \frac{\partial S}{\partial n_J} \right)_{U,V,n_I, I \neq J}$$

c) Wegen der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials gilt für jede Komponente J im Gemisch der idealen Gase

$$\mu_J = \mu_J^{*0}(T, p_0) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_J}{p_0} \right) = \mu_J^{*0}(T, p_0) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p X_J}{p_0} \right), \quad J = A, B, \dots, K$$

Damit gilt für die Gleichgewichtskonstante  $K$

$$K = \prod_{I=1}^K \left( \frac{X_I p}{p^0} \right)^{\nu_I} = \exp \left( \frac{- \sum_{I=1}^K \nu_I \mu_I^{*0}(T, p_0)}{\mathcal{R} T} \right).$$

B) a) Die Gleichgewichtsbedingung liefert

$$K = \exp\left(\frac{2\mu_C^{*0}(T, p_0) - 1\mu_A^{*0}(T, p_0) - 3\mu_B^{*0}(T, p_0)}{\mathcal{R}T}\right) \left( = \left(\frac{p}{p^0}\right)^{2-1-3} \frac{X_C^2}{X_A^1 X_B^3} \right).$$

b) Die Bruttoreaktion sagt aus, dass bezüglich der Mengen

$$d\dot{n}_A = -\frac{1}{2} d\dot{n}_C, \quad d\dot{n}_B = -\frac{3}{2} d\dot{n}_C$$

gilt. Mit den Anfangsmengen liefert die Integration

$$\begin{aligned} \dot{n}_A &= \dot{n}_A^* - \frac{1}{2} \dot{n}_C &&= \dot{n}_0 - \frac{1}{2} \dot{n}_C, \\ \dot{n}_B &= \dot{n}_B^* - \frac{3}{2} \dot{n}_C = 3\dot{n}_0 - \frac{3}{2} \dot{n}_C &&= 3\dot{n}_A, \end{aligned}$$

so dass sich die Molenbrüche am Reaktorausstritt aus

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{\dot{n}_A}{\dot{n}_A + \dot{n}_B + \dot{n}_C} \quad \left( = \frac{\dot{n}_0 - \frac{1}{2} \dot{n}_C}{4(\dot{n}_0 - \frac{1}{2} \dot{n}_C) + \dot{n}_C} \right) \\ X_B &= \frac{\dot{n}_B}{\dot{n}_A + \dot{n}_B + \dot{n}_C} = 3X_A \\ X_C &= \frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_A + \dot{n}_B + \dot{n}_C} = 2X_A \end{aligned}$$

berechnen lassen.

c) Für Gleichgewicht muss außerdem

$$K = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-2} \frac{X_C^2}{X_A^1 X_B^3} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-2} \frac{4}{9} \frac{1}{X_A^2} = \left(\left(\frac{p_0}{p}\right) \frac{2}{3\dot{n}_0}\right)^2 \frac{1}{1 - \frac{1}{2} \frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_0}}$$

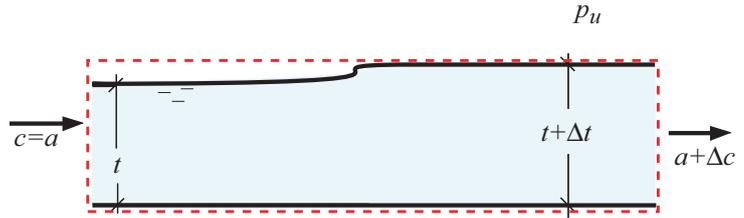
gelten. Dies führt auf eine quadratische Gleichung für  $\dot{n}_C/\dot{n}_0$ .

4. Aufgabe Thermodynamik II F13 (21 Punkte)

A) a) Massenbilanz (stationär):

$$\rho_w b t a - (\rho_w b t a + \Delta(\rho_w b t a)) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta(t a) = t \Delta c + a \Delta t = 0$$



Impulsbilanz (stationär):

$$\dot{m} (a - (a + \Delta c)) + \left(\frac{1}{2}\rho_w g t + p_u\right) b t + p_u b \Delta t - \left(\frac{1}{2}\rho_w g (t + \Delta t) + p_u\right) b (t + \Delta t) = 0 \quad \text{mit} \quad \dot{m} = \rho_w b t a$$

Grenzübergang  $\Delta a, \Delta c, \Delta t \rightarrow da, dc, dt$ :

$$\left. \begin{aligned} t dc &= -a dt \Rightarrow a > 0 \\ -ta dc - gt dt &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow a > 0 \text{ und } a = +\sqrt{gt}$$

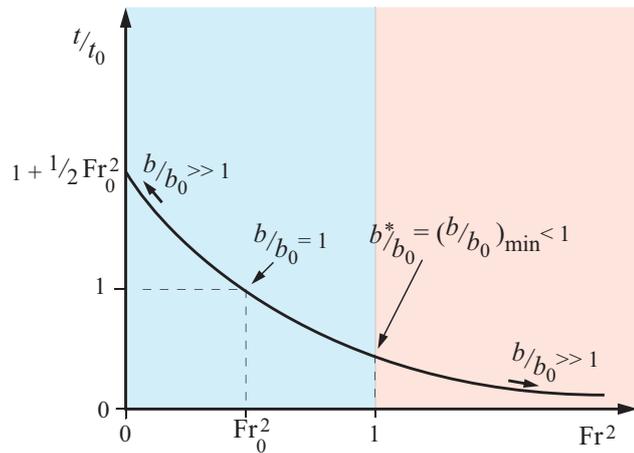
B) a) Bernoulli:

$$\frac{p_u}{\rho_w} + g t + \frac{c^2}{2} = \frac{p_u}{\rho_w} + g t_0 + \frac{c_0^2}{2}$$

$$\text{Fr} = \frac{c}{\sqrt{gt}} \Rightarrow \frac{t}{t_0} = \frac{1 + \frac{1}{2} \text{Fr}_0^2}{1 + \frac{1}{2} \text{Fr}^2}$$

Grenzwerte:

- Für  $\text{Fr}^2 = \text{Fr}_0^2$  folgt  $t/t_0 = 1$ ,
- Für  $\text{Fr}^2 \rightarrow 0$  folgt  $t/t_0 \rightarrow 1 + \frac{1}{2} \text{Fr}_0^2 > 1$
- Für  $\text{Fr}^2 \rightarrow \infty$  folgt  $t/t_0 \rightarrow 0 < 1$



b) Die kritische Wassertiefe wird bei  $\text{Fr} = 1$  angenommen:

$$\frac{t^*}{t_0} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Fr}_0^2\right)$$

c) Bekannt ist bereits:  $t(b_0) = t_0$ .

Mit der Massenbilanz  $\frac{t}{t_0} = \frac{b_0}{b} \frac{c_0}{c} = \frac{b_0}{b} \frac{\text{Fr}_0}{\text{Fr}} \sqrt{\frac{t_0}{t}}$  und Bernoulli ergibt sich

$$\frac{b}{b_0} = \left(\frac{t_0}{t}\right)^{3/2} \frac{\text{Fr}_0}{\text{Fr}} = \left(\frac{1 + \frac{1}{2} \text{Fr}^2}{1 + \frac{1}{2} \text{Fr}_0^2}\right)^{3/2} \frac{\text{Fr}_0}{\text{Fr}}$$

Für die dimensionslose kritische Breite folgt:

$$\frac{b^*}{b_0} = \left(\frac{\frac{3}{2}}{1 + \frac{1}{2} \text{Fr}_0^2}\right)^{3/2} \text{Fr}_0$$

Mit L'Hôpital ist  $\lim_{\text{Fr} \rightarrow \infty} \frac{\left(1 + \frac{1}{2} \text{Fr}^2\right)^{3/2} \text{Fr}_0}{\left(1 + \frac{1}{2} \text{Fr}_0^2\right)^{3/2} \text{Fr}} = \lim_{\text{Fr} \rightarrow \infty} \frac{\text{Fr}_0}{\left(1 + \frac{1}{2} \text{Fr}_0^2\right)^{3/2}} \frac{3}{2} \sqrt{1 + \frac{1}{2} \text{Fr}^2} \text{Fr} = \infty$

Daraus ergibt sich, dass das kritische Breitenverhältnis auch das minimale ist:  $\left(\frac{b^*}{b_0}\right) = \left(\frac{b^*}{b_0}\right)_{\min}$

Bei Unterschreiten dieses minimalen Verhältnisses würde sich ein Rückstau mit größerer Wassertiefe stromauf bilden.<sup>1</sup> Rechts von  $b/b_0 = 1$  oder für  $Fr > Fr_0$  ist das Verhältnis  $b/b_0$  bis zum kritischen Querschnitt kleiner 1. Soll der Wasserspiegel rechts vom kritischen Querschnitt weiter abnehmen, so muss die Breite wieder zunehmen (vergl. Querschnittserweiterung in der Laval-Düse für Überschallströmungen). Für  $Fr < 1$  führt eine vergrößerte Breite zu einer Erhöhung des Wasserspiegels, für  $Fr > 1$  umgekehrt.

d) Fall I und II: Bei  $x = 0$  sei ein strömender Zustand angenommen ( $Fr < 1$ ).

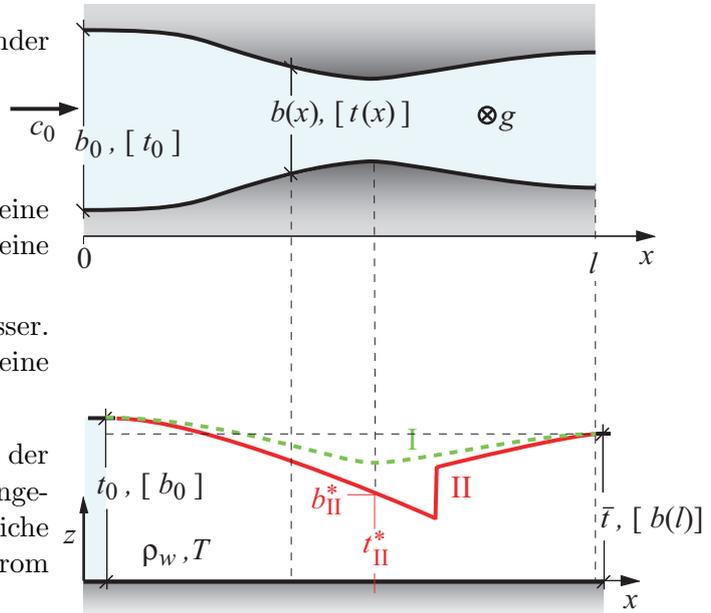
Für beide Fälle gilt:

- Die Querschnittsverengung erzeugt eine Erhöhung der Froude-Zahl und damit eine Abnahme des Wasserspiegelhöhe.

Im Fall I gilt überall  $Fr < 1$ , also strömendes Wasser. Mit den getroffenen Annahmen wird dabei keine Entropieänderung eintreten.

Bei gleicher Gerinnebreite stromauf und stromab der engsten Stelle wird die gleiche Froude-Zahl angenommen, wobei auch gleiche Wassertiefe und gleiche Strömungsgeschwindigkeit gelten. Der Massenstrom im Kanal stellt sich passend ein.

Im Fall II soll die kritische Froude-Zahl ( $Fr = 1$ ) bei  $b_{II}^*$  und Wassertiefe  $t_{II}^*$  in der Engstelle erreicht werden. Im gleichen Kanal muss dann eine höherer Massenstrom durchgesetzt werden. Die Strömung geht für eine Erweiterung des Kanals nach der Engstelle in den überkritischen, schießenden Strömungszustand mit  $Fr > 1$  über. Die Wasserspiegelhöhe nimmt dabei zunächst ohne Rücksicht auf die vorgeschriebenen Spiegelhöhe bei  $x = l$  weiter ab. Um sich trotzdem dem vorgeschriebenen Wasserspiegel  $\bar{t}$  anzupassen, wird sich in einem bestimmten passenden Querschnitt ein Wassersprung einstellen, bei dem das schießende Wasser wieder in den strömenden Zustand übergeht. Dies kann nur durch Zunahme der Entropie geschehen.



e) Eine Entropiebilanz liefert in Abhängigkeit von den Tiefen  $\bar{t}$  und  $t_0$

$$0 = \dot{m} (s(t_0) - s(\bar{t})) + \dot{S}_{\text{irr}} \Rightarrow \dot{S}_{\text{irr}} = \dot{m} (s(\bar{t}) - s(t_0))$$

Mit der Zustandsgleichung für die Entropie des inkompressiblen Fluids  $ds = c_w \frac{dT}{T}$  folgt:

$$s(\bar{t}) - s(t_0) = c_w \ln \left( \frac{T(\bar{t})}{T(t_0)} \right)$$

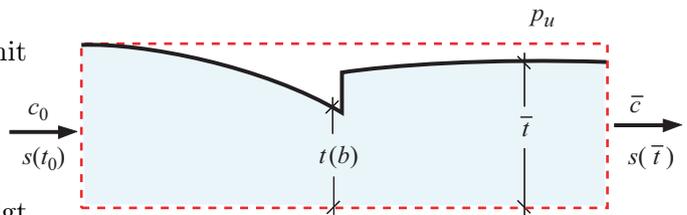
Die Energiebilanz liefert trotz Verlusten mit

$$h = \frac{1}{t} \int_0^t h(x, z) dt$$

$$h_t = h + \frac{1}{2}c^2 + \frac{1}{2}gt = \text{const.}$$

Mit der Zustandsgleichung  $dh = c_w dT + dp/\rho_w$  folgt eine Aussage für die Temperaturänderung des Fluids

$$c_w (\bar{T} - T_0) = \frac{1}{2} (c_0^2 - \bar{c}^2) + g (t_0 - \bar{t}) \quad \text{mit} \quad \bar{c} = c_0 \frac{b_0}{b} \frac{t_0}{\bar{t}}.$$



<sup>1</sup>Vergleiche Laval-Düse oder Verkehrsstau auf Autobahnen bei Fahrstreifensperrung.