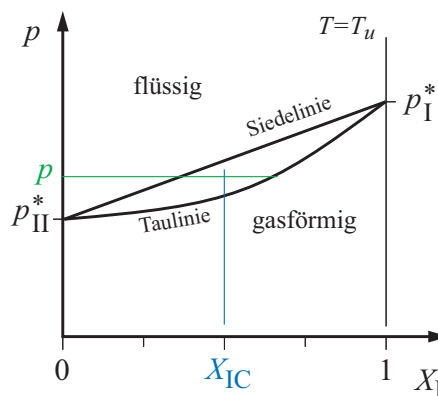
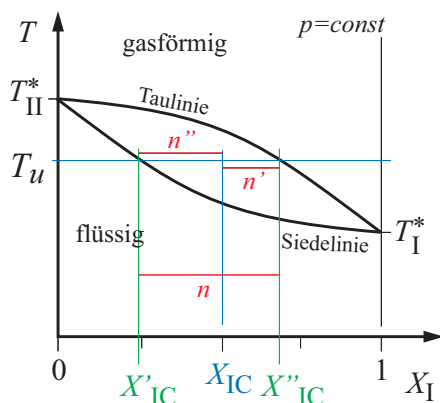
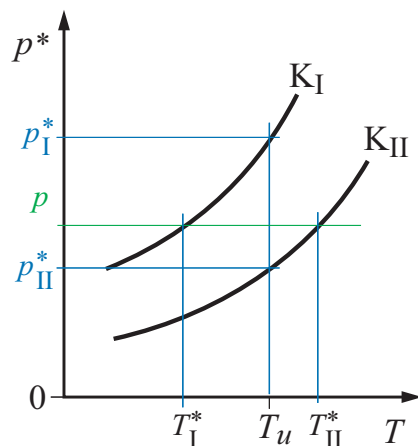


Musterlösung Thermodynamik II F12

Aufgabe 1 (23 Punkte)

A)



Die Siedelinie im Dampfdruckdiagramm ist linear eingezeichnet. Dies erfordert die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes.

B) a) Mit der Definition der partiell molaren Volumina gilt:

$$V_A = n_I v''_{m,I}, \Rightarrow n_I = \frac{V_A}{v''_{m,I}} \quad \left(\approx \frac{p V_A}{\mathcal{R} T_u} \right)$$

$$V_B = n_{II} v^*_{m,I}, \Rightarrow n_{II} = \frac{V_B}{v^*_{m,I}}$$

Da keine chemischen Reaktionen stattfinden gilt für den Molenbruch nach dem Mischen

$$X_{I,C} = \frac{n_I}{n_I + n_{II}}, \quad n_I + n_{II} \stackrel{\text{Abk.}}{=} n_C$$

b) Siehe Diagramme, abgelesen im Siedediagramm: $X'_{I,C}$, $X''_{I,C}$

c) Hebelgesetz siehe Siedediagramm:

$$n'_C = n_C \frac{X''_{I,C} - X_{I,C}}{X''_{I,C} - X'_{I,C}}, \quad n''_C = n_C \frac{X_{I,C} - X'_{I,C}}{X''_{I,C} - X'_{I,C}}$$

d) Stoffmengen in den beiden Phasen:

$$\begin{aligned} n'_{I,C} &= X'_{I,C} n'_C, & n'_{II,C} &= (1 - X'_{I,C}) n'_C \\ n''_{I,C} &= X''_{I,C} n''_C, & n''_{II,C} &= (1 - X''_{I,C}) n''_C \end{aligned}$$

e) Druck p aus Raoult-Daltonischem Gesetz

$$p = \frac{X'_{I,C}}{X''_{I,C}} p_I^*$$

Die Gültigkeit des Raoult-Daltonischem Gesetzes setzt voraus, dass die Gasphase aus idealen Gasen (Dalton) und die Flüssigphase eine ideale Mischung (Raoult) inkompressibler Flüssigkeiten darstellt.

Die partiell molaren Volumina in der Mischung sind identisch mit den molaren Volumina der reinen Komponenten in Gas- und Flüssigphase. Dasselbe gilt für die partiell molaren Enthalpien und die molaren Enthalpien der reinen Komponenten.

Die Moleküle der Komponenten I und II müssen dazu eine sehr ähnliche Struktur haben.

f) Volumenbilanz:

$$\left. \begin{aligned} V_C &= V'_C + V''_C = & V_A + V_B + \Delta V \\ V'_C + V''_C &= n'_{I,C} v'_{m,I} + n'_{II,C} v'_{m,II} + n''_{I,C} v''_{m,I} + n''_{II,C} v''_{m,II} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} v_A, v_B \text{ aus a) } \\ \Rightarrow \\ \Delta V \end{array}$$

$$\left[\begin{aligned} \Delta V &= n'_{I,C} v'_{m,I} + n'_{II,C} v'_{m,II} + n''_{I,C} v''_{m,I} + n''_{II,C} v''_{m,II} - \overbrace{(n'_{I,C} + n'_{II,C})}^{n_I} v'_{m,I} - \overbrace{(n'_{II,C} + n''_{II,C})}^{n_{II}} v'_{m,II} \\ &= (n'_{I,C} - n''_{I,C}) (v'_{m,I} - v''_{m,I}) + (n'_{II,C} - n''_{II,C}) (v'_{m,II} - v''_{m,II}) \end{aligned} \right]$$

g) Die Freien Enthalpien lassen sich aus den Chemischen Potentialen der Komponenten errechnen:

$$\text{Behälter A, Komponente I rein: } G_A(p, T_u) = n_I \mu''_{m,I}(p, T_u), \quad \mu''_{m,I} = h''_{m,I}(p, T_u) - T_u s''_{m,I}(p, T_u),$$

$$\text{Behälter B, Komponente II rein: } G_B(p, T_u) = n_{II} \mu''_{m,II}(p, T_u), \quad \mu''_{m,II} = h''_{m,II}(p, T_u) - T_u s''_{m,II}(p, T_u)$$

In der Mischung C gilt:

$$\begin{aligned} G_C &= G'_C + G''_C \\ &= n'_{I,C} \mu'_{I,C} + n'_{II,C} \mu'_{II,C} + n''_{I,C} \mu''_{I,C} + n''_{II,C} \mu''_{II,C} \end{aligned}$$

Die Chemischen Potentiale der Komponenten in den Mischungen:

$$\begin{aligned} \text{Gasphase (ideale Gase): } \mu'_{I,C} &= \mu''_{I,C}(p, T_u) + \mathcal{R} T \ln X'_{I,C}, \\ \mu'_{II,C} &= \mu''_{II,C}(p, T_u) + \mathcal{R} T \ln X'_{II,C}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Flüssigphase (ideale Fl.): } \mu'_{I,C} &= \mu''_{I,C}(p_A, T_u) + \mathcal{R} T \ln X'_{I,C} \quad \text{mit } p_A = X''_A p, \\ \mu'_{II,C} &= \mu''_{II,C}(p_B, T_u) + \mathcal{R} T \ln X'_{II,C} \quad \text{mit } p_B = X''_B p \\ &\Rightarrow \Delta G < 0 \end{aligned}$$

ΔG ist stets negativ, da die Mischung eine Erhöhung der Entropie bedingt (Abnahme der Chemischen Potentiale, Terme $\mathcal{R} T \ln X < 0$).

Aufgabe 2 F12

A) *Strahlungsdruck* (12 Punkte)

a) Die Freie Innere Energie ist definiert zu $A_S = U_S - TS_S$. Dies liefert:

$$A_S = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c_0} T^4 V$$

b) Mit der Definition der Freien Inneren Energie und der Fundamentalgleichung für die Entropie $TdS_S = dU_S + p_S dV$ erhält man für die Fundamentalgleichung der Freien Inneren Energie

$$dA_S = -S_S dT - p_S dV.$$

c) Den Strahlungsdruck p_S bestimmt man durch Vergleich der Fundamentalgleichung der Freien Inneren Energie mit dem totalen Differential von $A_S(T, V)$. Es ist offensichtlich

$$\left(\frac{\partial A_S}{\partial V}\right)_T = -p_S = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c_0} T^4 \quad \Rightarrow \quad p_S = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c_0} T^4$$

Der Strahlungsdruck steigt mit der 4. Potenz der Temperatur und ist vom Volumen unabhängig. Die Tatsache, dass der Druck nicht vom Volumen abhängt ähnelt den Verhältnissen, die wir vom Dampfdrucks über einer Flüssigkeit im Zweiphasengebiet kennen¹.

d) Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen folgt aus der Definition:

$$C_{v,S} = \left(\frac{\partial U_S}{\partial T}\right)_V = 16 \frac{\sigma}{c_0} T^3 V$$

Die entsprechende Definition

$$C_{p,S} = \left(\frac{\partial H_S}{\partial T}\right)_p$$

ergibt einen Wert von Unendlich. Denn da bei konstantem Druck wegen $p_S \propto T^4$ auch die Temperatur konstant ist, führt die Zufuhr von Wärme zu einer Änderung des Volumens und mit $H_S(p_S, V) = U_S + p_S V = 4p_S V = T S_S$ zu einer endlichen Änderung der Enthalpie. Der Differentialquotient und damit die Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$\left(\frac{\partial H_S}{\partial T}\right)_p = C_{p,S} = \infty$$

wird folglich unendlich². Damit wird aber auch die Differenz

$$C_{p,S} - C_{v,S} = \infty$$

und das Verhältnis der Wärmekapazitäten $\kappa = C_{p,S}/C_{v,S}$ für das Photonengas unendlich³.

¹Dies kann wie folgt verstanden werden: Wird das Volumen eines (evakuierten) Hohlraums bestimmter Temperatur T isotherm verringert (vergrößert), werden eine bestimmte Anzahl von Photonen der Schwarzkörperstrahlung von den Wänden absorbiert (emittiert), so dass $p = U/V$ sich nicht ändert.

²Bei einem Phasenübergang zum Beispiel dem Verdampfen einer Flüssigkeit bei konstantem Druck ändert sich ebenfalls die Temperatur nicht. Auch hier wird also die Wärmekapazität bei konstantem Druck unendlich. Die in der ersten Fussnote beschriebene Emission von Photonen in den Hohlraum bei Volumenvergrößerung kann also als Analogie zum Phasenübergang betrachtet werden.

³Trotzdem bleibt der Isentropenexponent k eines Photonengases endlich. Dieser ist nur bei idealen Gasen identisch mit dem Verhältnis der Wärmekapazitäten. Seine allgemeine Definition ist

$$k = -\frac{c_p}{c_v} \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T,$$

woraus sich für das ideale Gas $k_{iG} = \frac{c_p}{c_v}$ ergibt. Im Falle des Photonengases ist aber

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{PG}} \equiv 0,$$

weshalb das Produkt

$$-\frac{c_p}{c_v} \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

noch unbestimmt ist. Eine Untersuchung liefert

$$k^{\text{PG}} = \frac{4}{3}.$$

e) Die Freie Enthalpie G_S des Photonengases ergibt sich zu

$$G_S = U_S + p_S V - T S_S = 4 \frac{\sigma}{c_0} T^4 V + \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c_0} T^4 V - \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c_0} T^3 V \equiv 0$$

Entsprechend folgt für das Chemische Potential $\mu_S = \frac{G_S}{N} = 0$. Dies ist konsistent mit $H_S(p_S, V) = U_S + p_S V = 4 p_S V = T S_S$.

B) *Gibbs-Duhem-Gleichung* (7 Punkte)

a)

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i} dn_i$$

b) Es gilt $Z = \sum_{i=1}^k z_{i,m} n_i$ und daher:

$$dZ = \sum_{i=1}^k (dz_{i,m} n_i + z_{i,m} dn_i)$$

c) Gleichsetzen liefert:

$$\sum_{i=1}^k dz_{i,m} n_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp$$

Die partiell molaren Größen sind also nicht unabhängig voneinander, sondern müssen diese Gleichung erfüllen, die als allgemeine Form der Gibbs-Duhem-Beziehung bezeichnet wird⁴.

Falls $T, p = const$ gilt notwendigerweise folgende Verknüpfung:

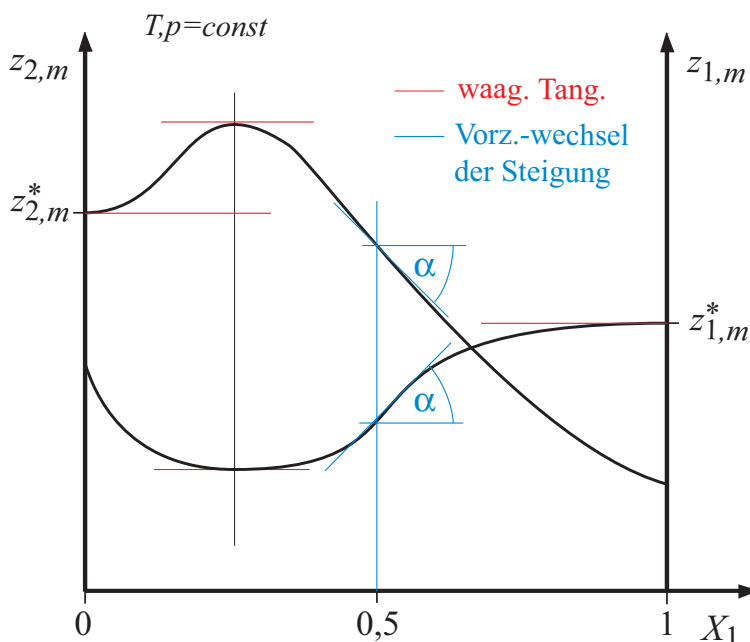
$$\sum_{i=1}^k dz_{i,m} n_i = 0$$

d) Für $k = 2$ und $T, p = const$ gilt:

$$dz_{1,m} n_1 + dz_{2,m} n_2 = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dz_{1,m}}{dX_1} = - \frac{n_2}{n_1} \frac{dz_{2,m}}{dX_1}$$

Dies liefert die im Diagramm dargestellten Zusammenhänge:

- Für $0 < X_1 < 1$: Waagerechte Tangenten an gleicher Position X_1 bei beiden Kurven
- Für $X_1 = 0,5$: Vorzeichenwechsel der Steigungen
- Für $X_1 = 0, (X_2 = 1)$: Waagerechte Tangenten des Verlauf der partiell molaren Größe der Komponente 2
- Für $X_1 = 1, (X_2 = 0)$: Waagerechte Tangenten des Verlauf der partiell molaren Größe der Komponente 1



⁴Diese Form der Gibbs-Duhem-Beziehung heißt allgemein, weil Temperatur- und Druckänderungen noch zugelassen sind.

Aufgabe 3 (18 Punkte)

a) $p(x, z) = p_u + \rho_w g \left(t - (z - z_s(x)) \right)$ für alle z mit $z_s \leq z \leq t + z_s$

b) $h + \frac{1}{2} c^2 + g z_s = \text{const} = h_1 + \frac{1}{2} c_1^2 + g z_{s1}$

Mit $h = u + \frac{p}{\rho_w}$ und $u = \text{const}$ folgt mit $p(x, z)$ die Beziehung

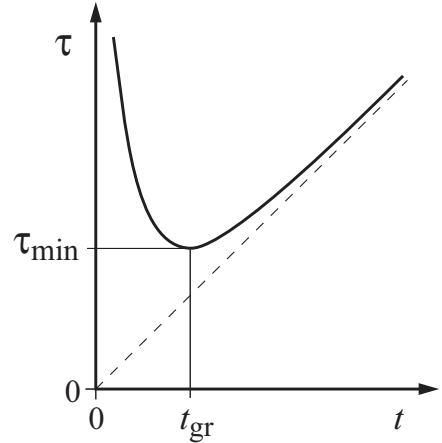
$$t(x) + \frac{c^2(x)}{2g} + z_s = \text{const} \stackrel{!}{=} \tau_0 \quad (*)$$

c) Es gilt aus der Massenbilanz:

$$\mu = \text{const} \Rightarrow \tau_0 = t(x) + \frac{\mu^2}{2g t(x)^2} + z_s = \text{const}$$

Mit $\tau(t) = t + \frac{\mu^2}{2g t^2}$ gilt: $\lim_{t \rightarrow 0} \tau(t) = \infty$, $\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\tau(t)}{t} = 1$

$$\frac{d\tau}{dt} = 1 - \frac{\mu^2}{g t^3} \Rightarrow \frac{d\tau}{dt} = 0 \quad \text{für} \quad t_{\text{gr}} = \sqrt[3]{\frac{\mu^2}{g}}, \quad \tau_{\text{min}} = \frac{3}{2} t_{\text{gr}}$$



d) Für die Strömungsgeschwindigkeit c_{gr} ergibt sich

$$c_{\text{gr}} t_{\text{gr}} = \mu \Rightarrow c_{\text{gr}} = \sqrt{g t_{\text{gr}}}$$

e) Unmittelbar aus dem Impulssatz $\rho_w c dc + dp = 0$ (Gl. I) folgt mit $p_u + \rho_w g \left(t - (z - z_s(x)) \right)$

$$c dc + g (dt + dz_s) = 0 \stackrel{\text{Int.}}{\Rightarrow} \frac{c^2}{2} + g (t + z_s) = \text{const} \quad (**)$$

Dies ist identisch mit der Energiebilanz, wenn wie in (*) $u = \text{const}$ vorausgesetzt wird.¹

¹Herleitung von $c dc + g (dt + dz_s) = 0$ (Gl. I) durch Impulsbilanzen an Fluidelementen.

1. Kontrollsystem: differentieller Streifen von Sohle bis Oberfläche (rot)

$$\frac{dI}{dt} = \dot{I}_e - \dot{I}_a + F_{x,p_e} - F_{x,p_a} + F_{x,p_u} - F_{x,p_s} \stackrel{!}{=} 0$$

Für den differentiellen Streifen ergibt sich:

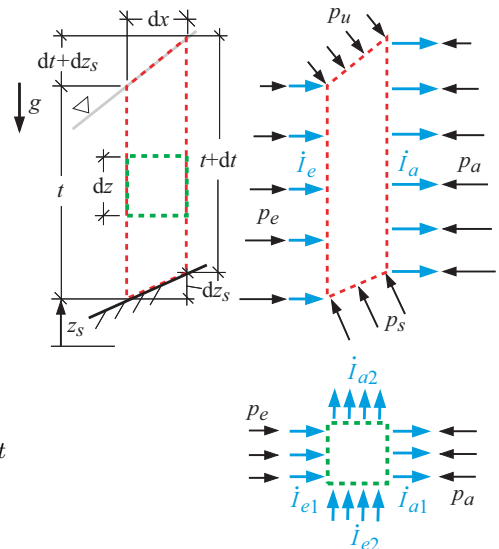
$$\dot{I}_e - \dot{I}_a = \dot{m} (c - (c + dc)) = -\dot{m} dc, \quad \dot{m} = \rho_w c t$$

$$F_{x,p_e} = \left(p_u + \rho_w g \frac{t}{2} \right) t$$

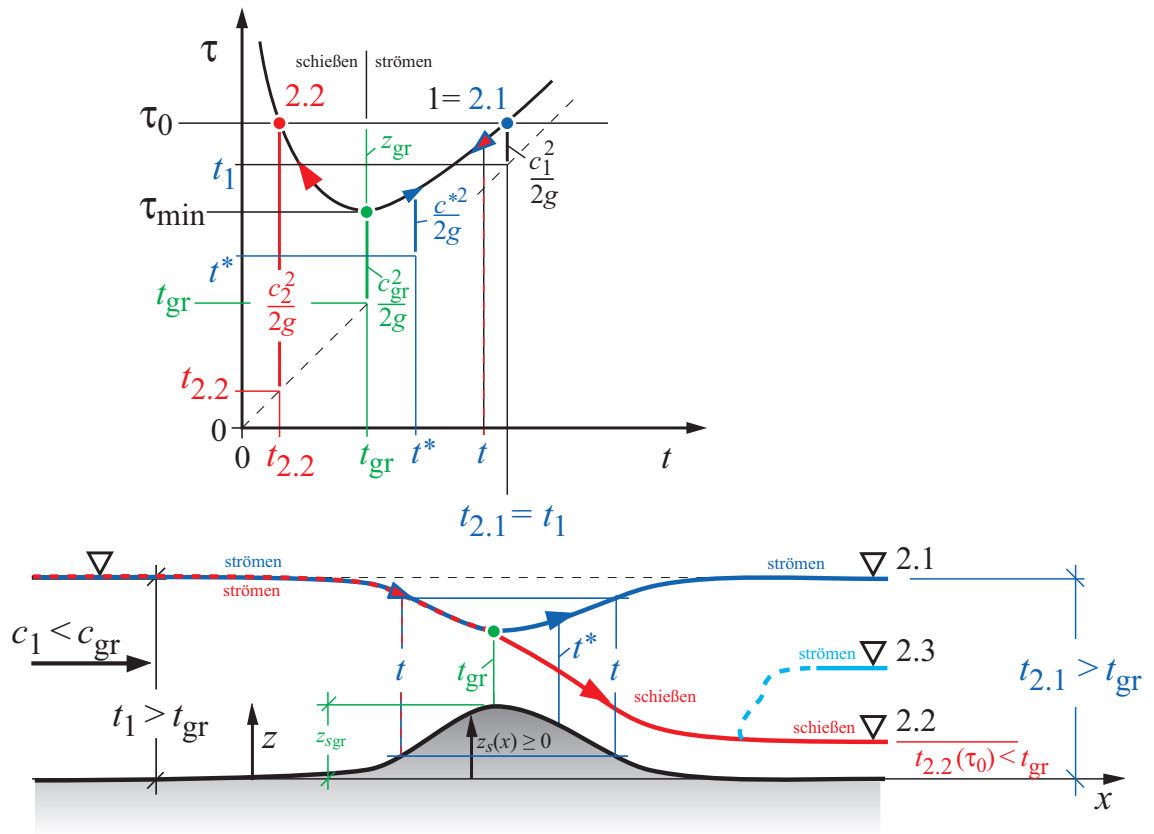
$$F_{x,p_a} = \left(p_u + \rho_w g \frac{t + dt}{2} \right) (t + dt)$$

$$F_{x,p_u} = p_u (dt + dz_s), \quad F_{x,p_s} = (p_u + \rho_w g t) dz_s$$

$$\Rightarrow -c dc - g (dt + dz_s) = 0 \stackrel{\text{Int.}}{\Rightarrow} \frac{c^2}{2} + g (t + z_s) = \text{const}$$



In Übereinstimmung mit dem Ergebnis (**).



Fall 2.1: Die Wassertiefe nimmt mit zunehmendem z_s zunächst ab (blau-roter Pfeil), erreicht bei $z = z_{s,\max} = z_{sgr}$ ein Minimum und nimmt dann wieder zu, so dass die ursprüngliche Wassertiefe $t_1 = t_{2.1}$ wieder erreicht wird. Die Zustände liegen alle auf dem linken Kurvenast. Wenn z_s wieder Null ist, muss auch $t_{2.1} = t_1$ sein. (Für $z_s > z_{sgr}$ stellen sich stromauf neue stationäre Zustände durch einen Rückstau $t > t_1$ ein.)

Fall 2.2: Die Wassertiefe nimmt mit zunehmendem z_s zunächst ab (blau-roter Pfeil) wie im Fall 2.1. Wird stromab eine Wassertiefe $t_{2.2} < t_{gr}$ hinter der maximalen Erhebung vorgeschrieben, so muss dies mit dem Übergang zu schießendem Wasser $c > c_{gr}$ verbunden sein. Die Sohle muss die Grenzhöhe $z_{s,\max} \equiv z_{sgr}$ erreichen, damit Zustände auf dem linken Kurvenast erreicht

2. Differentielles Element:

Die alternative Impulsbilanz in x -Richtung für ein differentielles Element $dz dx$ (grün) erfordert die zusätzliche Betrachtung von Massenströmen in y -Richtung, die einen Netto- x -Impuls konvektiv mitführen:

$$\frac{dI}{dt} = \dot{i}_{e1} - \dot{i}_{a1} + \dot{i}_{e2} - \dot{i}_{a2} + F_{x,p_e} - F_{x,p_a} + F_{x,p_u} - F_{x,p_s} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\dot{i}_e = \rho_w c^2 dz, \quad \dot{i}_{a1} = \rho_w (c + dc)^2 dz$$

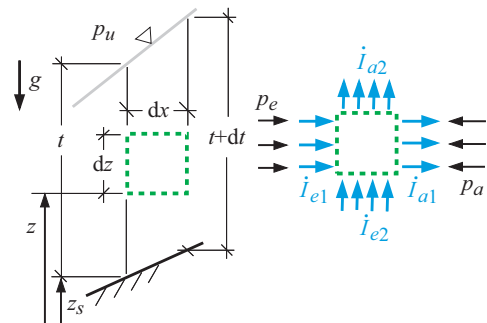
$$\dot{i}_{a2} - \dot{i}_{e2} = d\dot{m} c \quad \text{mit} \quad d\dot{m} = -\rho_w dc dz$$

$$F_{p_e} = p(x, z) dz$$

$$F_{p_a} = (p(x, z) + dp) dz$$

also wieder

$$\Rightarrow -c dc - g(dt + dz_s) = 0 \quad \stackrel{\text{Int.}}{\Rightarrow} \quad \frac{c^2}{2} + g(t + z_s) = \text{const.}$$



werden können. Treten keine Verluste auf, so bleibt τ_0 konstant. Der damit kompatible Wert $t_{2,2}$ liegt daher eindeutig fest, dazu gehört die Geschwindigkeit $c_2 = c_1 t_1/t_{2,2} > c_{gr}$. Ein Wert $t_{2,3}$ mit $t_{2,2} < t_{2,3} < t_{2,1}$ kann nicht verlustlos erreicht werden. Es muss ein Wassersprung auftreten. Die Massenerhaltung schreibt eine Energiehöhe der kinetischen Energie von $c_{2,3}^2/(2g) = c_1^2 (t_1/t_{2,3})^2/(2g)$ vor. Damit ergibt sich eine Gesamtenergiehöhe $\tau_0(t_{2,3}) = t_{2,3} + \frac{\dot{m}^2}{2g t_{2,3}^2} < \tau_0(t_1)$.

Analogie:

Die Verhältnisse sind analog zur eindimensionalen, reibungsfreien Strömung eines kompressiblen Mediums in einem Kanal mit veränderlichem Querschnitt. Man vergleiche die Höhe des Wasserspiegels mit dem Druckverlauf in einer Lavaldüse. Maximale Sohlenhöhen korrespondiert mit dem engsten Querschnitt. Vor der maximalen Erhöhung entsprechend vor dem engsten Querschnitt herrscht eine Strömungsgeschwindigkeit kleiner als die Wellengeschwindigkeit resp. Schallgeschwindigkeit. Hier liegt strömendes Wasser bzw. Unterschallströmung vor (unterkritisch). Der Fall 2.1 entspricht der Abnahme der Geschwindigkeit nach dem Düsenhals im unterkritischen Fall bei ausreichend hohem Druck in der Lavaldüse stromab. Hinter dem Düsenhals geht die Geschwindigkeit bei ausreichend niedriger Sohlenhöhe bzw. niedrigem Druck stromab in den überkritischen Strömungszustand über, analog Fall 2.2. Der überkritische Zustand ist charakterisiert durch eine Strömungsgeschwindigkeit, die größer als die Ausbreitungsgeschwindigkeit kleiner Störungen (schießendes Wasser bzw. Überschall). Der Strömungszustand, wenn wieder derselbe Querschnitt vorgegeben ist, ist eindeutig festgelegt, wenn die Strömung verlustlos ist. Dem Wassersprung entspricht der Verdichtungsstoß, wenn die vorgenannte Bedingung nicht eingehalten wird, Fall 2.3.