

Musterlösung Thermodynamik II F15

1. Aufgabe (16 Punkte)

A) Es gilt:

$$\Delta H = \Delta H^{\text{id}} + H^{\text{ex}} \quad \text{mit} \quad \Delta H^{\text{id}} \equiv 0$$

$$\Delta S = \Delta S^{\text{id}} + S^{\text{ex}} \quad \text{mit} \quad \Delta S^{\text{id}} \neq 0$$

$$\Delta G = \Delta G^{\text{id}} + G^{\text{ex}} \quad \text{mit} \quad \Delta G^{\text{id}} = \Delta H^{\text{id}} - T \Delta S^{\text{id}}$$

Mit diesen Zusammenhängen folgt unmittelbar:¹

$$G^{\text{ex}} = H^{\text{ex}} - T S^{\text{ex}}$$

B)

a) Der Modellansatz von Porter liefert für die Freie Enthalpie einer binären Mischung:

$$G = (n_1 + n_2) g_m = (n_1 + n_2) \left(\mu_1^* X_1 + \mu_2^* X_2 + \Delta g_m^{\text{id}} + A(T) X_1 X_2 \right)$$

Mit dem Ergebnis aus A) folgt unmittelbar:

$$G^{\text{ex}} = (n_1 + n_2) A(T) X_1 X_2 = A(T) \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

b) Die Fundamentalgleichung für die Freie Enthalpie lautet:

$$G = V dp - S dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Der Vergleich mit dem vollständigen Differential von $G = G(p, T, n_1, \dots, n_k)$ liefert:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i, i=1, \dots, k} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i, i=1, \dots, k} = -S,$$

Für die Exzessgrößen gilt daher:

$$\left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial p} \right)_{T, n_i, i=1, \dots, k} = V^{\text{ex}}, \quad \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_{p, n_i, i=1, \dots, k} = -S^{\text{ex}},$$

Es ergibt sich für die binäre Mischung mit $A = A(T)$:

$$V^{\text{ex}} = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(A(T) \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right) \right)_{T, n_1, n_2} = 0$$

$$S^{\text{ex}} = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(A(T) \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right) \right)_{T, n_1, n_2} = - \frac{dA}{dT} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

Diskussion: Der Ansatz von Porter in dieser Form erlaubt es nicht, Exzessvolumina darzustellen²; eine Exzessentropie kann nur modelliert werden, wenn A temperaturabhängig ist.

¹Das Ergebnis ist unabhängig davon, dass $\Delta H^{\text{id}} \equiv 0$ ist. Für ΔS^{id} gilt:

$$\Delta S^{\text{id}} = \sum_{i=1}^k n_i \mathcal{R} \ln X_i \quad \text{mit} \quad X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

²Um Exzessvolumina darzustellen muss eine Druckabhängigkeit des Parameters A zugelassen werden: $A = A(p, T)$.

c) Es ergibt sich für die binäre Mischung mit $A = A(T)$ (siehe A)):

$$H^{\text{ex}} = G^{\text{ex}} + T S^{\text{ex}} = \left(A(T) - T \frac{dA}{dT} \right) \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

Diskussion:

- Für konstantes A ist die Exzessenthalpie durch $H^{\text{ex}} = A \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$ festgelegt.
- Es sind positive ($A(T) - T \frac{dA}{dT} > 0$) und negative ($A(T) - T \frac{dA}{dT} < 0$) Exzessenthalpien H^{ex} modellierbar.
- Im Spezialfall $\frac{dA}{dT} \equiv \frac{A}{T}$ verschwindet die Exzessenthalpie. Die Freie Exzessenthalpie wird dann nur durch die Exzessentropie bestimmt. Dies entspricht dem Fall, dass A linear von der Temperatur abhängt, $A = C_A T$ mit $C_A = \text{const.}$
- Eine Energiebilanz liefert unter isobaren Bedingungen ohne Zufuhr technischer Arbeit (zugeführter Wärmestrom entspricht $\dot{Q} > 0$):

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}^t + \dot{W}^V \xrightarrow[p=\text{const.}]{\dot{W}^t=0} \Delta H = \Delta Q = H^{\text{ex}}$$

Demnach wird ein adiabates System ohne Zufuhr von technischer Arbeit beim Mischen eine Temperaturabnahme erfahren, falls beim isothermen System $\Delta Q > 0$. Das System kühlt sich beim Mischen ab, falls

$$A - T \frac{dA}{dT} > 0 \quad \text{oder} \quad A > T \frac{dA}{dT} > 0$$

Bei temperaturunabhängigem Parameter A ist zu fordern $A > 0$.³ Bei temperaturabhängigem Parameter A muss gelten:

$$\frac{dA}{dT} < \frac{A}{T}$$

d) [siehe auch Diskussion unter c)] Energiebilanz:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}^t + \dot{W}^V \xrightarrow[p,T=\text{const.}]{\dot{W}^t=0} \Delta H = \Delta Q = H^{\text{ex}}$$

e) [siehe auch Diskussion unter c)] Ein adiabates System ohne Zufuhr von technischer Arbeit beim Mischen eine Temperaturabnahme erfahren, falls beim isothermen System $\Delta Q > 0$. Das System kühlt sich beim Mischen ab, falls $A > 0$.

f) Die Ableitung $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i, i=1, \dots, k} = -S$ liefert

$$\Delta S = -\mathcal{R} (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) - \frac{dA}{dT} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

g) Eine Entropiebilanz liefert (zugeführter Wärmestrom entspricht $\dot{Q} > 0$):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{irr}} \xrightarrow{\text{Int.}} \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} + S_{\text{irr}} = \frac{H^{\text{ex}}}{T} + S_{\text{irr}},$$

³Solche Systeme können Mischungslücken aufweisen.

wobei

$$\Delta S = \Delta S^{\text{id}} - \frac{dA}{dT} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} = -\mathcal{R} (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) - \frac{dA}{dT} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

Mit der Forderung $S_{\text{irr}} > 0$ ergibt sich:

$$\Delta S^{\text{id}} - \frac{dA}{dT} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} > 0$$

oder

$$\frac{dA}{dT} < -\frac{\mathcal{R}}{X_1 X_2} (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Nach Integration folgt

$$A < -\frac{\mathcal{R} T}{X_1 X_2} (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) .$$

Der Zweite Hauptsatz liefert also eine Obergrenze für einen physikalisch sinnvollen Parameter A . Da $-X_1 \ln X_1 - X_2 \ln X_2$ für $X_1 = X_2 = \frac{1}{2}$ maximal wird, ergibt sich als

$$\frac{A_{\text{max}}}{\mathcal{R} T} = 4 \ln 2 .$$

2. Aufgabe (16 Punkte)

a) Ableitung von $X_A'' = \text{fkt}_1(p_A^*, p_B^*, X_A')$

Es gilt das Raoult'sche Gesetz für die Partialdrücke in der Dampfphase:

$$p_A = X_A' p_A^*, \quad p_B = (1 - X_A') p_B^* \quad \Rightarrow \quad \frac{p_A}{p_B} = \frac{X_A' p_A^*}{(1 - X_A') p_B^*}$$

Nach Dalton'schem Gesetz werden die Partialdrücke durch die Konzentration in der Dampfphase bestimmt:

$$p_A = X_A'' p, \quad p_B = (1 - X_A'') p \quad \Rightarrow \quad \frac{p_A}{p_B} = \frac{X_A''}{(1 - X_A'')}$$

Gleichsetzen liefert:

$$\frac{X_A''}{(1 - X_A'')} = \frac{X_A' p_A^*}{(1 - X_A') p_B^*} \quad \Rightarrow \quad X_A'' = \frac{X_A' p_A^*}{X_A' p_A^* + (1 - X_A') p_B^*}$$

Unabhängig vom Verhältnis der Partialdrücke liefert das für $X_A' = 0$ stets $X_A'' = 0$ und für $X_A' = 1$ stets $X_A'' = 1$.

Für ein Dampfdruckverhältnis von $p_A^*/p_B^* = 2$ ergibt sich $X_A'' = 2/3$ für $X_A' = 1/2$ und $X_A'' = 1/2$ für $X_A' = 0$.

b) Ableitung von $p/p_A^* = \text{fkt}_2(p_A^*, p_B^*, X_A'')$

Mit Raoult und Dalton gilt:

$$p_A = X_A'' p = X_A' p_A^* \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{p_A^*} = \frac{X_A'}{X_A''}$$

Darin ist mit der Beziehung aus a) X_A' durch X_A'' zu ersetzen

$$X_A' = \frac{X_A'' p_B^*}{p_A^* + X_A'' (p_B^* - p_A^*)}$$

ergibt sich das gesuchte Ergebnis:

$$\frac{p}{p_A^*} = \frac{1}{p_A^*/p_B^* + (1 - p_A^*/p_B^*) X_A''}$$

Für $p_A^*/p_B^* = 1$ liefert diese Beziehung unabhängig von der Konzentration X_A'' stets den Wert $p/p_A^* = 1$. Für das Dampfdruckverhältnis von $p_A^*/p_B^* = 2$ ergibt sich $p/p_A^* = 2/3$ für $X_A'' = 1/2$ und $p/p_A^* = 1/2$ für $X_A'' = 0$.

c) Kurven siehe Diagramme

d) Gleichung der Siedelinie

Ein ideales Gemisch siedet, wenn der Druck im System mit dem Siededruck des Gemisches übereinstimmt.

$$p^* = p_A + p_B = X_A' p_A^* + (1 - X_A') p_B^*$$

Dies ist eine lineare Funktion im p, X_A -Diagramm, deren Verlauf durch Dampfdrücke der reinen Komponenten festgelegt ist.

e) Konstruktion der Taulinie (siehe Diagramme)

Im zweiten Diagramm ergibt sich mit $p/p_A^* = p_z/p_A^* = 1/2(1 + p_B^*/p_A^*) = 3/4$ ein Wert für X_A'' und damit aus dem ersten Diagramm ein Wert für X_A' für den stets $X_A' < X_A''$. Damit liegt die Taulinie für alle Gemischzusammensetzungen unterhalb der Siedelinie.

f) Aus den Bilanzen für die Stoffmengen

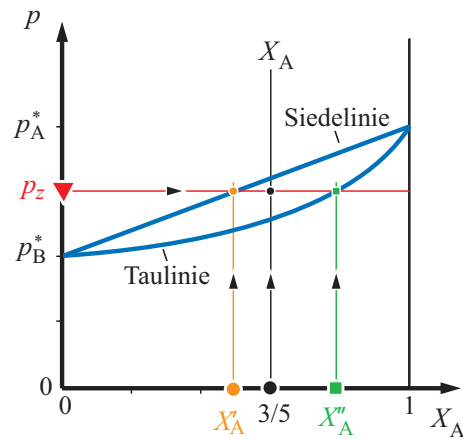
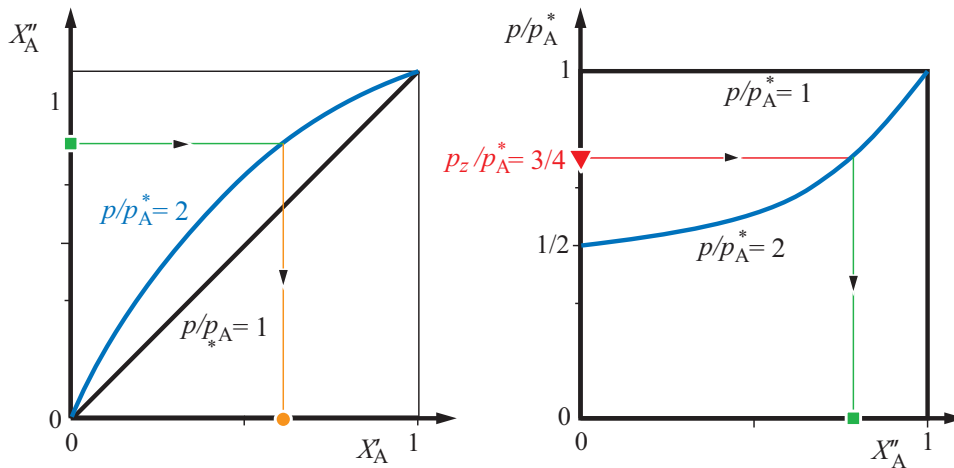
$$n = n_A + n_B \quad \text{und} \quad n_A = n'_A + n''_A$$

nach Division der Gleichungen folgt mit den Definitionen der Molenbrüche

$$X_A = \frac{n_A}{n}, \quad X'_A = \frac{n'_A}{n'}, \quad X''_A = \frac{n''_A}{n''}$$

der gesuchte Zusammenhang:

$$\frac{n'}{n''} = \frac{X''_A - X_A}{X_A - X'_A}.$$



3. Aufgabe (24 Punkte)

a) Stoffwerte der chemischen Komponenten:

	$\Delta_b h_m^\circ$	s_m°	$\Delta_r g_m^\circ$
A ₂	0	$1 s_m^\circ$	$-1 T s_m^\circ$ oder $-1 h_m^\circ$
B ₂	0	$2 s_m^\circ$	$-2 T s_m^\circ$ oder $-2 h_m^\circ$
AB ₃	$-1 h_m^\circ$	$3 s_m^\circ$	$-4 T s_m^\circ$ oder $-4 h_m^\circ$

b) Bruttoreaktion $\nu'_{A_2} A_2 + \nu'_{B_2} B_2 \rightleftharpoons \nu''_{AB_3} AB_3$

Elementenbilanz:

$$A : 2\nu'_{A_2} = \frac{1}{2}\nu''_{AB_3}$$

$$B : 2\nu'_{B_2} = \frac{3}{2}\nu''_{AB_3} = 3\nu'_{A_2}$$

Wähle $\nu'_{A_2} = 1 \Rightarrow \nu'_{B_2} = 3, \nu''_{AB_3} = 2 \Rightarrow A_2 + 3B_2 \rightleftharpoons 2AB_3$

c) Enthalpie (mit $\nu_i = \nu''_i - \nu'_i$):

$$\begin{aligned} \Delta_r h_m^\circ &= \sum_{i=1}^{n=3} \nu_i \Delta_b h_{m,i}^\circ = \nu_{AB_3} \Delta_b h_{m,AB_3}^\circ + \nu_{A_2} \Delta_b h_{m,A_2}^\circ + \nu_{B_2} \Delta_b h_{m,B_2}^\circ \\ &= \nu''_{AB_3} \Delta_b h_{m,AB_3}^\circ - \nu'_{A_2} \Delta_b h_{m,A_2}^\circ - \nu'_{B_2} \Delta_b h_{m,B_2}^\circ \end{aligned}$$

Zahlenwerte: $\Delta_r h_m^\circ = 2 \cdot (-1 h_m^\circ) - 1 \cdot (0 h_m^\circ) - 3 \cdot (0 h_m^\circ) = -2 \cdot h_m^\circ < 0 \Rightarrow$ exotherm

d) Entropie (mit $\nu_i = \nu''_i - \nu'_i$):

$$\Rightarrow \Delta_r s_m^\circ = \sum_{i=1}^{n=3} \nu_i s_{m,i}^\circ = \nu_{AB_3} s_{m,AB_3}^\circ + \nu_{A_2} s_{m,A_2}^\circ + \nu_{B_2} s_{m,B_2}^\circ = \nu''_{AB_3} s_{m,AB_3}^\circ - \nu'_{A_2} s_{m,A_2}^\circ - \nu'_{B_2} s_{m,B_2}^\circ$$

Zahlenwerte: $\Delta_r s_m^\circ = 2 \cdot (3 s_m^\circ) - 1 \cdot (1 s_m^\circ) - 3 \cdot (2 s_m^\circ) = -1 \cdot s_m^\circ > 0 \Rightarrow$ exotrop

e) Freie Enthalpie $g_m = h_m - T s_m$

$$\Delta_r g_m^\circ = \sum_{i=1}^{n=3} \nu_i g_{m,i}^\circ = \Delta_r h_m^\circ - T \Delta_r s_m^\circ$$

Zahlenwerte: $\Delta_r g_m^\circ = -2 h_m^\circ + T s_m^\circ = -h_m^\circ < 0 \Rightarrow$ exerгонisch

f) Stöchiometrische Mischung:

$$\begin{aligned} G_{A_2}^\circ &= n_{A_2,0} g_{m,A_2}^\circ = -n_{A_2,0} T s_m^\circ = -n_{A_2,0} h_m^\circ \\ G_{B_2}^\circ &= 3n_{A_2,0} g_{m,B_2}^\circ = -6 n_{A_2,0} T s_m^\circ = -6 n_{A_2,0} h_m^\circ \\ G_{AB_3}^\circ &= 2n_{A_2,0} g_{m,AB_3}^\circ = -8 n_{A_2,0} T s_m^\circ = -8 n_{A_2,0} h_m^\circ \end{aligned}$$

sowie wegen der Mischungsentropie

$$\begin{aligned} G_{A_2,B_2}^\circ &= G_{A_2}^\circ + G_{B_2}^\circ + \mathcal{R} T \left(n_{A_2,0} \ln X_{A_2,0} + 3n_{A_2,0} \ln(3 X_{A_2,0}) \right) \quad \text{mit} \quad X_{A_2,0} = \frac{1}{4} \\ &= -7 n_{A_2,0} h_m^\circ + \mathcal{R} T \left(n_{A_2,0} \ln X_{A_2,0} + 3n_{A_2,0} \ln(3 X_{A_2,0}) \right) \end{aligned}$$

g) siehe Abb.

h) Bei stöchiometrischem Umsatz ergibt sich:

$$\Delta_r G^\circ = n_{a_2,0} \Delta_r g_m^\circ = -n_{a_2,0} h_m^\circ$$

i) Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \exp \left(- \sum_{i=1}^{n=3} \frac{\nu_i g_{m,i}^{\circ*}}{\mathcal{R} T} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta_r g_m^\circ}{\mathcal{R} T} \right)$$

mit $\Delta_r g_m^\circ = -h_m^\circ = -T s_m^\circ$ folgt $K_p = \exp \left(\frac{s_m^\circ}{\mathcal{R}} \right)$

j) Mit der Gleichgewichtskonstanten gilt ferner:

$$K_p = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \prod_{i=1}^k X_i^{\nu_i} \quad \text{hier} \quad \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{-2} \frac{X_{AB_3}^2}{X_{A_2} X_{B_2}^3}$$

Gleichgewichtszusammensetzung:

$$\text{Wir setzen} \quad \frac{dn_{A_2}}{\nu_{A_2}} = \frac{dn_{B_2}}{\nu_{B_2}} = \frac{dn_{AB_3}}{\nu_{AB_3}} \stackrel{!}{=} d\xi$$

und integrieren:

$$dn_{A_2} = \nu_{A_2} d\xi \quad \xrightarrow{\text{Int.}} \quad n_{A_2} = n_{A_2,0} - \xi$$

$$dn_{B_2} = \nu_{B_2} d\xi \quad \xrightarrow{\text{Int.}} \quad n_{B_2} = 3 (n_{A_2,0} - \xi)$$

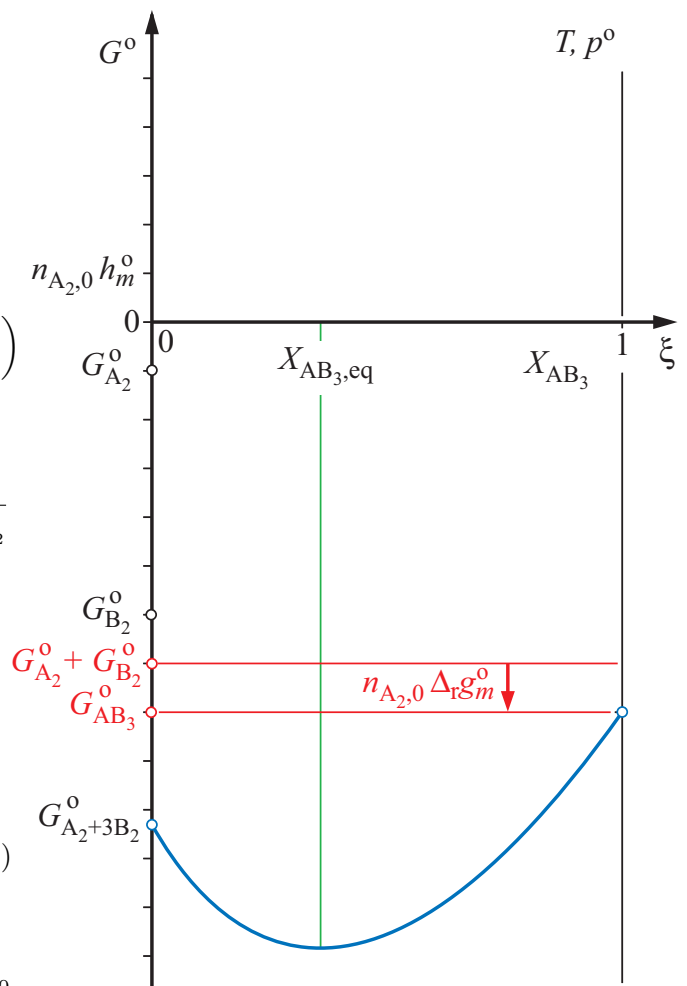
$$dn_{AB_3} = \nu_{AB_3} d\xi \quad \xrightarrow{\text{Int.}} \quad n_{AB_3} = 2 \xi$$

Der Wertebereich von ξ ist damit: $0 \leq \xi \leq n_{A_2,0}$

$$X_{A_2} = \frac{n_{A_2,0} - \xi}{4 (n_{A_2,0} - \xi) + 2 \xi}, \quad X_{B_2} = 3 X_{A_2}, \quad X_{AB_3} = \frac{2 \xi}{4 (n_{A_2,0} - \xi) + 2 \xi}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{(2 \xi_{\text{eq}})^2 \left(4 (n_{A_2,0} - \xi_{\text{eq}}) + 2 \xi_{\text{eq}} \right)^2}{(n_{A_2,0} - \xi_{\text{eq}})^1 \left(3 (n_{A_2,0} - \xi_{\text{eq}}) \right)^3}$$

k) Der Wert von K_p ist druckunabhängig. Mit steigendem Druck vergrößert sich der Wert von $K_p \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^2$. Daher führt eine Druckerhöhung zu einer höheren Konzentration an Produkten AB_3 .



4. Aufgabe (22 Punkte)

a) Da es sich nach Aufgabenstellung um eine Düse handelt, gilt $c_2 > c_1$ und $p_2 < p_1$.

	< 0	= 0	> 0
$c_2/c_1 - 1$			X
$p_2/p_1 - 1$	X		
$Ma_1 - 1$	X		
w_{12}^t		X	

b) 1. Hauptsatz

$$\frac{de}{dt} = 0 = h_{t1} - h_{t2} + \cancel{q_{12}} + \cancel{w_{12}^t} = h_1 - h_2 + \frac{1}{2}c_1^2 - \frac{1}{2}c_2^2$$

$$\stackrel{iG}{\Rightarrow} c_p(T_2 - T_1) = -\frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2), \quad c_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1}R$$

$$c_2 = \sqrt{c_1^2 - 2\frac{\kappa}{\kappa - 1}RT_1\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)}$$

Da $c_2 > c_1$ folgt, dass $T_2/T_1 < 1$ sein muss!

c)

	< 0	> 0 und < 1 (zwischen 0 und 1)	> 1
T_2/T_1		X	
s_2/s_1			X

Begründung: Die adiabate, polytrophe Zustandsänderung bedingt Reibungsvorgänge. Dabei muss die Entropie notwendigerweise zunehmen.

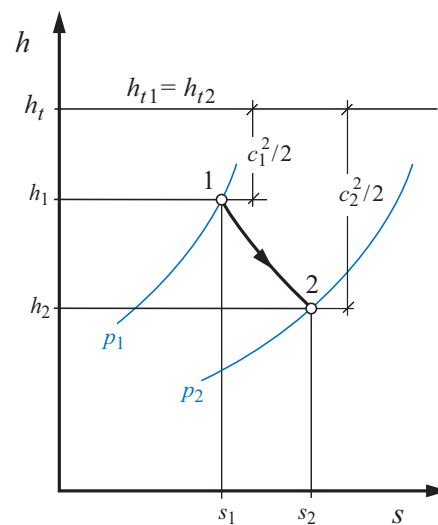
d) siehe Abbildung

$$e) \quad pv^n = const \Rightarrow \left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{n}{n-1}}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{n}{n-1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow n = \left(1 - \frac{\ln(T_2/T_1)}{\ln(p_2/p_1)}\right)^{-1}$$

$$f) \quad s_2 - s_1 = c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(p_2/p_1)$$

Damit die Entropie zunimmt muss notwendigerweise $-R \ln(p_2/p_1) > c_p \ln(T_2/T_1)$ sein.



g) Exergiebilanz: $0 = e_1 - e_2 + \frac{1}{2}(c_1^2 - c_2^2) - e_V, \quad e_1 - e_2 = h_1 - h_2 - T_u(s_1 - s_2)$

$$\Rightarrow e_V = h_2 - h_1 - T_u(s_2 - s_1) + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2)$$

Alternativ: $e_V = T_u S_{\text{irr}} > 0$ mit $S_{\text{irr}} = \Delta S$

h) Für einen stationären, adiabaten und reibungsfreien Prozess gilt:

$$\int_1^2 v dp = h_2 - h_1 \stackrel{\text{iG}}{=} \frac{\kappa}{\kappa - 1} R (T_2 - T_1)$$

Gleichzeitig gilt die Isentropenbeziehung $pv^\kappa = \text{const.}$

Damit spart man sich die Integration von $\int_1^2 v dp$ für $pv^n = \text{const.}$ Es gilt nämlich dann entsprechend für den polytropen Prozess

$$\int_1^2 v dp = \frac{n}{n-1} R (T_2 - T_1) = \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa} (h_2 - h_1)$$

Hier gilt ferner

$$w_{12}^t = \int_1^2 v dp + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + w_{12}^R = 0,$$

so dass

$$w_{12}^R = - \int_1^2 v dp - \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2)$$

Dann gilt aber auch

$$w_{12}^R = - \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa} (h_2 - h_1) - \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) = \left(- \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa} + 1 \right) (h_2 - h_1) = \int_1^2 T ds$$

Man kann hier schon Folgendes ablesen:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{pv^n} = \frac{T}{1 - \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Alternativ:

$$w_{12,\text{rev}}^t = \int_1^2 v dp + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) \quad (\text{gegeben})$$

$$\int_1^2 v dp = \frac{n}{n-1} R(T_2 - T_1) = \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa} (h_2 - h_1), \quad \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) = -(h_2 - h_1)$$

$$w_{12,\text{rev}}^t = (h_2 - h_1) \left(\frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa} - 1 \right) = R(T_2 - T_1) \left(\frac{n}{n-1} - \frac{\kappa}{\kappa-1} \right)$$

$$w_{12}^t = 0: \quad w_{12,\text{rev}}^t + w_{12}^R = 0 \Rightarrow w_{12}^R = (h_2 - h_1) \left(1 - \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa} \right)$$

$$w_{12}^R > 0 \quad h_2 \leq h_1 \quad 1 - \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa} < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{pv^n} < 0 \quad (\text{s.u.})$$

g) Es gilt allgemein:

$$ds = \frac{\delta q}{T} + \frac{\delta w^R}{T}$$

Für die adiabate, polytrophe Zustandsänderung gilt hier:

$$ds = \frac{\overset{0}{\delta q}}{T} + \frac{\delta w^R}{T} = \frac{\delta w^R}{T} = \frac{dh}{T} \left(1 - \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa} \right)$$

Daraus folgt sofort:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{pv^n} = \frac{T}{1 - \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Alternativ:

$$T = dh - v dp = du + p dv$$

$$pv^n = \text{const} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{p} + n \frac{dv}{v} = 0 \Rightarrow p dv = -\frac{1}{n} v dp$$

$$dh - v dp = du - \frac{1}{n} v dp$$

$$v dp \left(\frac{1}{n} - 1 \right) = du - dh = dh \left(\frac{c_v}{c_p} - 1 \right)$$

$$pv^n \stackrel{=const}{\Rightarrow} T ds = dh \left(1 - \frac{\frac{1}{n} - 1}{\frac{c_v}{c_p} - 1} \right)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{pv^n} = \frac{T}{1 - \frac{n}{n-1} \frac{\kappa-1}{\kappa}}$$