

1. Aufgabe (8+14+8 Punkte)

Aa) Die Fundamentalgleichung für die Freie Enthalpie lautet:

$$dG = V dp - S dT$$

Mit der Plancksche Funktion gilt  $G = -Y T$ , und es folgt

$$dG = -Y dT - T dY \stackrel{!}{=} V dp - S dT,$$

so dass

$$dY = \frac{S - Y}{T} dT - \frac{V}{T} dp = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp.$$

Vergleich mit dem vollständigen Potential von  $Y = Y(p, T)$  liefert für die partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_p = \frac{H}{T^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T}.$$

Ab) Eine Definition des chemischen Potentials lautet:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j, j \neq i}$$

Ac) Das totale Differential der Planckschen Funktion  $Y = Y(p, T, n_1, \dots, n_k)$  für ein Mehrkomponentengemisch lautet

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

Die partelle Ableitung  $\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j, j \neq i}$  lässt sich unmittelbar ausrechnen:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j, j \neq i} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j, j \neq i} = -\frac{\mu_i}{T}$$

Ad) Damit lautet die Fundamentalgleichung:

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

Ba) Modell der idealen Lösung (in Anlehnung an die Mischung idealer Gase):

$$\mu_i = \mu_i^* + \mathcal{R} T \ln(X_i)$$

Bb)

- Laut Fundamentalgleichung gilt:  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i} = v_{i,m}$

Die partielle Ableitung auf die Modellgleichung angewandt ergibt sich sofort

$$v_{i,m} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p}\right)_T = v_{i,m}^*$$

Durch Mischen ändert sich das Gesamtvolumen also nicht:

$$\Delta V = \sum_{i=1}^k n_i (v_{i,m} - v_{i,m}^*) = 0 \quad \text{oder} \quad \Delta V^{\text{id}} = \Delta V^{\text{ex}} = 0$$

- Mit  $\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2}$  gilt auch:  $h_{i,m} = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g_{i,m}}{T}\right)\right)_p$  mit  $g_{i,m} = \mu_i$ .

Damit ergibt sich sofort

$$h_{i,m} = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^*}{T} + \mathcal{R} \ln X_i\right)\right)_T = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^*}{T}\right)\right)_T = h_{i,m}^*$$

Durch Mischen ändert sich die Enthalpie also nicht:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^k n_i (h_{i,m} - h_{i,m}^*) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta H^{\text{id}} = \Delta H^{\text{ex}} = 0$$

Mit der Definition  $h_{i,m} = u_{i,m} + p v_{i,m}$  folgt dann auch  $u_{i,m} = u_{i,m}^*$ .

Durch Mischen ändert sich die Innere Energie also nicht:

$$\Delta U = \sum_{i=1}^k n_i (u_{i,m} - u_{i,m}^*) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta U^{\text{id}} = \Delta U^{\text{ex}} = 0$$

Die Definition der partiellen molaren Wärmekapazitäten

$$c_{i,v} = \left(\frac{\partial u_{i,m}}{\partial T}\right)_{v, n_i} \quad \text{und} \quad c_{i,p} = \left(\frac{\partial h_{i,m}}{\partial T}\right)_{p, n_i}$$

liefert

$$c_{i,v} = c_{i,v}^* \quad \text{und} \quad c_{i,p} = c_{i,p}^*$$

$$\Delta c_{v,m} = \sum_{i=1}^k X_i (c_{v,i,m} - c_{v,i,m}^*) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta c_{v,m}^{\text{id}} = \Delta c_{v,m}^{\text{ex}} = 0$$

$$\Delta c_{p,m} = \sum_{i=1}^k X_i (c_{p,i,m} - c_{p,i,m}^*) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta c_{p,m}^{\text{id}} = \Delta c_{p,m}^{\text{ex}} = 0$$

- Für die Entropie gilt allerdings:

$$s_{i,m} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -\left(\frac{\partial (\mu_i^* + \mathcal{R} T \ln X_i)}{\partial T}\right)_{p, n_i} = s_{i,m}^* - \mathcal{R} \ln X_i$$

Es ist also

$$\Delta S = \sum_{i=1}^k n_i (s_{i,m} - s_{i,m}^*) = -\sum_{i=1}^k n_i \mathcal{R} \ln X_i > 0 \quad \text{und} \quad \Delta S^{\text{id}} = -\sum_{i=1}^k n_i \mathcal{R} \ln X_i, \quad \Delta S^{\text{ex}} = 0$$

Ca) Es gilt ganz allgemein für eine Mischung von  $k$  Komponenten:

$$V = \sum_{i=1}^k v_{i,m} n_i \quad \text{und} \quad v_{i,m}(p, T, n_{i,i=1,\dots,k}) = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j,j \neq i}} \quad \forall \quad i = 1, \dots, k$$

Bei der beschriebenen Messung ist wegen  $n_L = \frac{m_L}{M_L} = \text{const}$  die Stoffmenge  $n_L$  konstant:

$$V = v_{S,m} n_S + v_{L,m} n_L = m_L \left( v_{S,m} \left( \frac{n_S}{m_L} \right) + v_{L,m} \left( \frac{n_L}{m_L} \right) \right)$$

Darin sind  $v_{S,m}$  und  $v_{L,m}$  unbekannt. Es ist mit der Definition partiell molarer Größen

$$v_{S,m}(p, T, n_S, n_L) = \left( \frac{\partial V}{\partial n_S} \right)_{p,T,n_L} = \frac{2b}{m_L} \left( \frac{n_S}{m_L} - c \right)$$

sowie

$$v_{L,m}(p, T, n_S, n_L) \left[ = \left( \frac{\partial V}{\partial n_L} \right)_{p,T,n_S} \right] = \left( \frac{V}{n_L} - v_{S,m} \frac{n_S}{n_L} \right),$$

wobei sich das Volumen  $V$  aus

$$V = a + b \left( \frac{n_S}{m_L} - c \right)^2$$

berechnen lässt.

Cb) Das Exzessvolumen berechnet sich aus

$$V^{\text{ex}}(n_S, n_L) = V - V^{\text{id}}$$

mit  $V = a + b \left( \frac{n_S}{m_L} - c \right)^2$  und

$$V^{\text{id}} = n_S v_{S,m}^* + n_L v_{L,m}^* \quad \text{mit} \quad n_L = \frac{m_L}{M_L}$$

2. Aufgabe F17 (22 Punkte)

A) Gleichgewichtsbedingungen:

$$p' = p'' = p, \quad T' = T'' = T, \quad \mu'_1 = \mu''_1, \quad \mu'_2 = \mu''_2$$

B) a) Siehe oberes Diagramm Mit  $X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{2}{5}$

b) Kräftegleichgewicht am Kolben:

$$p_{\text{sys}} = p_u + \frac{mg}{A}$$

Eintragung  $p_{\text{sys}}$  siehe Diagramm.

c) Mengenverhältnisse per Hebelgesetz

$$\frac{n'}{n''} = \frac{X_1'' - X_1}{X_1 - X_1'}$$

wobei

$$n = n_1 + n_2, \quad n' = n'_1 + n'_2, \quad n'' = n''_1 + n''_2,$$

und  $X_1, X_1', X_1''$  aus dem oberen Diagramm abgelesen werden.

c) Es gilt:  $V = V' + V''$

$$\begin{aligned} V' &= n'_1 v'_{1,m}(p_{\text{sys}}, T) + n'_2 v'_{2,m}(p_{\text{sys}}, T) \\ &= n' X_1' v'_{1,m}(p_{\text{sys}}, T) + n' (1 - X_1') v'_{2,m}(p_{\text{sys}}, T) \\ &= n \frac{n'}{n} \left( X_1' v'_{1,m}(p_{\text{sys}}, T) + (1 - X_1') v'_{2,m}(p_{\text{sys}}, T) \right) \\ &= n \frac{n'}{n} \left( X_1' v'_{1,m}(p_{\text{sys}}, T) + (1 - X_1') v'_{2,m}(p_{\text{sys}}, T) \right) \end{aligned}$$

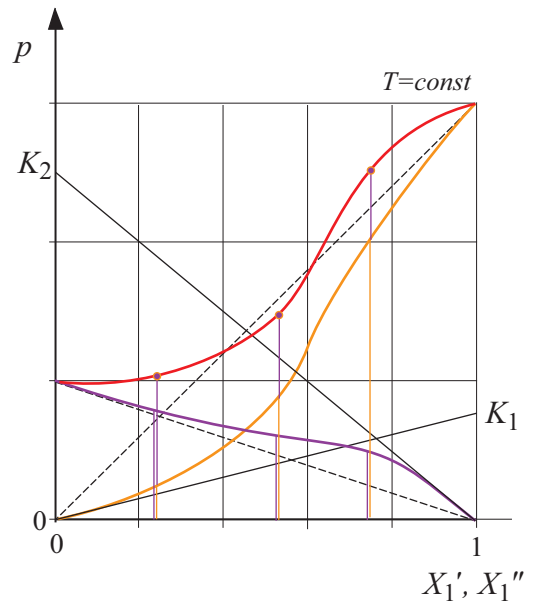
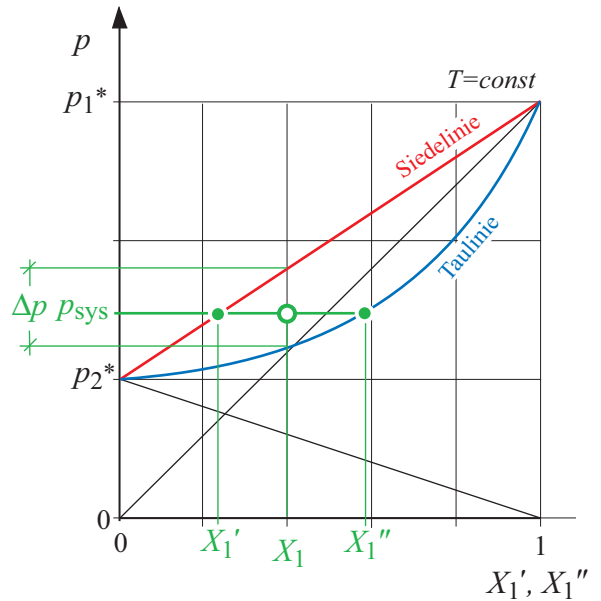
$$\begin{aligned} V'' &= n''_1 v''_{1,m}(p_{\text{sys}}, T) + n''_2 v''_{2,m}(p_{\text{sys}}, T) \\ &= n'' X_1'' v''_{1,m}(p_{\text{sys}}, T) + n'' (1 - X_1'') v''_{2,m}(p_{\text{sys}}, T) \\ &= n \frac{n''}{n} \left( X_1'' v''_{1,m}(p_{\text{sys}}, T) + (1 - X_1'') v''_{2,m}(p_{\text{sys}}, T) \right) = n'' \frac{\mathcal{R}T}{p_{\text{sys}}} \end{aligned}$$

Die molaren Volumina der Reinkomponenten für Flüssig- (und Gasphase) sind über die Tabellen bekannt. Die Stoffmengen aus der Aufgabenstellung bzw. c).

C) a) siehe strichlierte Kurven im unteren Diagramm

b) siehe ausgezogenen Kurven im unteren Diagramm.

Bei der Skizze wird Folgendes berücksichtigt: Falls der Stoff 1 das Lösungsmittel, folgt der Partialdruck der Komponente 1 für starke Verdünnung  $X_1 \rightarrow 1$  dem Raoult'schen Gesetz  $p_1 = X_1' p_1^*$ , für  $X_1 \rightarrow 0$  jedoch dem Henry'schen Gesetz  $p_1 = K_1 X_1'$ . Es ergibt sich die orange Kurve für den Dampfdruck  $p_1$ . Für die Komponente 2 sind die Verhältnisse genau umgekehrt, lila Kurve. Die Konstruktion der Siedelinie (rot) nutzt das Daltonsche Gesetz  $p = p_1 + p_2$ , ergibt sich also aus der Summe der Partialdrücke.



Aufgabe 3 (ca. 28 Punkte)

a) Ausdifferenzieren liefert:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g_m}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial g_m}{\partial T}\right)_p - \frac{g_m}{T^2}$$

Es gilt

$$\left(\frac{\partial g_m}{\partial T}\right)_p = -s_m \quad \text{und} \quad g_m = h_m - T s_m,$$

so dass

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g_m}{T}\right)\right)_p = \frac{-s_m}{T} - \frac{g_m}{T^2} \equiv -\frac{h_m}{T^2}.$$

b) Aus der Definition der Gleichgewichtskonstanten

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

und der empirischen Formel für  $K_p$  ergibt sich

$$\Delta_r g_m^\circ = -\mathcal{R} T \ln K_p(T) = -\mathcal{R} T \ln\left(a + \frac{b}{T}\right). \quad (\star)$$

c) Mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung folgt

$$\Delta_r h_m^\circ(T) = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_r g_m^\circ}{T}\right)\right)_p = -\mathcal{R} \frac{b}{a + b/T}.$$

Mit der Definition der molaren Freien Enthalpie  $g_m = h_m - T s_m$  folgt außerdem

$$\Delta_r s_m^\circ(T) = \frac{\Delta_r h_m^\circ(T) - \Delta_r g_m^\circ(T)}{T}.$$

d) Für eine exotherme Reaktion gilt

$$\Delta_r h_m^\circ(T) < 0 \quad \text{also} \quad -\mathcal{R} T \frac{b/T}{a + b/T} < 0$$

Da wegen Gl. ( $\star$ )  $a + b/T > 0$  sein muss, muss also

$$b > 0$$

gelten.

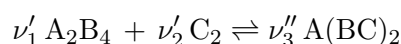
e) Für eine endergone Reaktion muss  $\Delta_r g_m^\circ > 0$  und daher  $\ln\left(a + \frac{b}{T}\right) < 0$  sein. Daraus folgen die Bedingungen

$$0 < a + \frac{b}{T} < 1$$

also

$$0 < a < a_{\max} = 1 - \frac{b}{T} \quad \text{und} \quad a > a_{\min} = -\frac{b}{T} > 0.$$

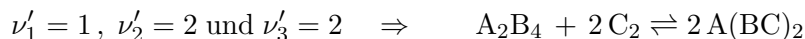
f) Bruttoreaktionsgleichung:



Dann gilt

$$2 \nu'_1 = \nu''_3, \quad 2 \nu'_2 = 2 \nu''_3 \quad \text{und} \quad 4 \nu'_1 = 2 \nu''_3$$

und mit gewähltem  $\nu'_1 = 1$  wird dies widerspruchsfrei durch



erfüllt. Damit gilt für die molaren Reaktionsenthalpien und -entropien

$$\Delta_r \bullet_m^\circ(T) = 2 \bullet_{m,\text{A}(\text{BC})_2}^\circ(T) - \bullet_{m,\text{A}_2\text{B}_4}^\circ(T) - 2 \bullet_{m,\text{C}_2}^\circ(T) \quad \text{mit} \quad \bullet = \{h, s\}.$$

Nach der jeweils unbekanntem Größe aufgelöst liefert dies:

$$h_{m,\text{A}(\text{BC})_2}^\circ(T) = \frac{1}{2} \left( \Delta_r h_m^\circ(T) + h_{m,\text{A}_2\text{B}_4}^\circ(T) + 2 h_{m,\text{C}_2}^\circ(T) \right)$$

$$s_{m,\text{A}(\text{BC})_2}^\circ(T) = \frac{1}{2} \left( \Delta_r s_m^\circ(T) + s_{m,\text{A}_2\text{B}_4}^\circ(T) + 2 s_{m,\text{C}_2}^\circ(T) \right)$$

g) Zwischen den Molenbrüchen und der Gleichgewichtskonstanten besteht bei  $k$ -Komponenten folgender Zusammenhang:

$$K_p = \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu_s} \prod_{i=1}^k X_i^{\nu_i} \quad \text{mit} \quad \nu_i = \nu_i'' - \nu_i' \quad \text{und} \quad \nu_s = \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (1)$$

Die Mengenbilanzen liefern laut Bruttoreaktionsgleichung

$$\begin{aligned} dn_{\text{A}_2\text{B}_4} &\stackrel{!}{=} -d\xi \Rightarrow n_{\text{A}_2\text{B}_4} = n_{\text{A}_2\text{B}_4,0} - \xi \\ dn_{\text{C}_2} &= -2 d\xi \Rightarrow n_{\text{C}_2} = n_{\text{C}_2,0} - 2\xi \\ dn_{\text{A}(\text{BC})_2} &= +2 d\xi \Rightarrow n_{\text{A}(\text{BC})_2} = n_{\text{A}(\text{BC})_2,0} + 2\xi \end{aligned}$$

und somit für die Molenbrüche

$$\begin{aligned} X_{\text{A}_2\text{B}_4} &= \frac{n_{\text{A}_2\text{B}_4}}{n_{\text{A}_2\text{B}_4} + n_{\text{C}_2} + n_{\text{A}(\text{BC})_2}} = \frac{n_{\text{A}_2\text{B}_4,0} - \xi}{n_{\text{A}_2\text{B}_4,0} + n_{\text{C}_2,0} + n_{\text{A}(\text{BC})_2,0} - \xi} \\ X_{\text{C}_2} &= \frac{n_{\text{C}_2}}{n_{\text{A}_2\text{B}_4} + n_{\text{C}_2} + n_{\text{A}(\text{BC})_2}} = \frac{n_{\text{C}_2,0} - 2\xi}{n_{\text{A}_2\text{B}_4,0} + n_{\text{C}_2,0} + n_{\text{A}(\text{BC})_2,0} - \xi} \\ X_{\text{A}(\text{BC})_2} &= \frac{n_{\text{A}(\text{BC})_2}}{n_{\text{A}_2\text{B}_4} + n_{\text{C}_2} + n_{\text{A}(\text{BC})_2}} = \frac{n_{\text{A}(\text{BC})_2,0} + \xi}{n_{\text{A}_2\text{B}_4,0} + n_{\text{C}_2,0} + n_{\text{A}(\text{BC})_2,0} - \xi} \end{aligned} \quad (2)$$

Wird dies in Gl. (1) eingesetzt, erhält man eine Gleichung für die Fortschrittsvariable im Gleichgewicht  $\xi_{\text{eq}}$ , die mit Gl. (2) die Gemischzusammensetzung im Gleichgewicht liefert.

h) In die Gleichgewichtszusammensetzung geht der Zahlenwert von

$$\tilde{K}_p = K_p \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{-\nu_s}$$

ein. Hier ist

$$-\nu_s = -\sum_{i=1}^k \nu_i = +1$$

Durch eine Vergrößerung des Druckes  $p$  wird also der Wert  $\tilde{K}_p$  vergrößert. Damit verschiebt sich das Gleichgewicht hin zu den Produkten. Dies steht in Einklang mit dem Prinzip von Le Châtelier, wonach das System durch Verringerung der Teilchenzahl durch Bildung des Produktes der aufgezwungenen Druckerhöhung ausweicht.

Aufgabe 4 (13 Punkte)

A a) Nach dem Satz von Hess ergibt sich:

$$\Delta_r^{(1)} g_m^\circ = \Delta_r^{(IV)} g_m^\circ - \Delta_r^{(I)} g_m^\circ$$

$$\Delta_r^{(2)} g_m^\circ = \Delta_r^{(II)} g_m^\circ - \Delta_r^{(I)} g_m^\circ$$

$$\Delta_r^{(3)} g_m^\circ = \Delta_r^{(III)} g_m^\circ - \Delta_r^{(I)} g_m^\circ$$

b) Im Gleichgewicht nimmt die Freie Enthalpie ein Minimum an. Die freien Reaktionsenthalpien sollten deshalb negativ sein (exergone Reaktion):

$$\Delta_r^{(k)} g_m^\circ < 0, \quad k = 1, 2, 3$$

c) Die Forderung aus b) wird durch die Reaktionen (I) erfüllt deren freie Reaktionsenthalpien im Diagramm oberhalb der Reaktion (II), (III) und (IV) liegen, zum Beispiel für Reaktion (1)

$$\Delta_r^{(1)} g_m^\circ = \Delta_r^{(IV)} g_m^\circ - \Delta_r^{(I)} g_m^\circ < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta_r^{(I)} g_m^\circ > \Delta_r^{(IV)} g_m^\circ.$$

Dies trifft insbesondere für  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  zu. Hinsichtlich der Temperatur sollte bei Reaktion (3) für  $\text{CuO}$  die Temperatur hoch gewählt werden.<sup>1)</sup> Unterhalb der Temperatur  $\vartheta_{\text{CuO}} \approx 50^\circ\text{C}$  läuft diese Reaktion nicht ab.

Bei Reaktion (3) für  $\text{Ag}_2\text{O}$  ist eine hohe Temperatur günstig aber nicht zwingend. Für  $\text{FeO}$  läuft erst bei hohen Temperaturen  $\vartheta_{\text{FeO}} \approx 750^\circ\text{C}$  die Reduktionsreaktion (2) spontan ab. Bei Temperaturen unterhalb von  $\vartheta < \vartheta_{\text{FeO}}$  läuft die Reduktionsreaktion (1) spontan ab.

d) Die Metalloxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  weisen im gesamten angegebenen Temperaturbereich eine positive freie Reaktionsenthalpie auf. Sie lassen sich deshalb mit keiner der Kohlenstoffreaktionen reduzieren.

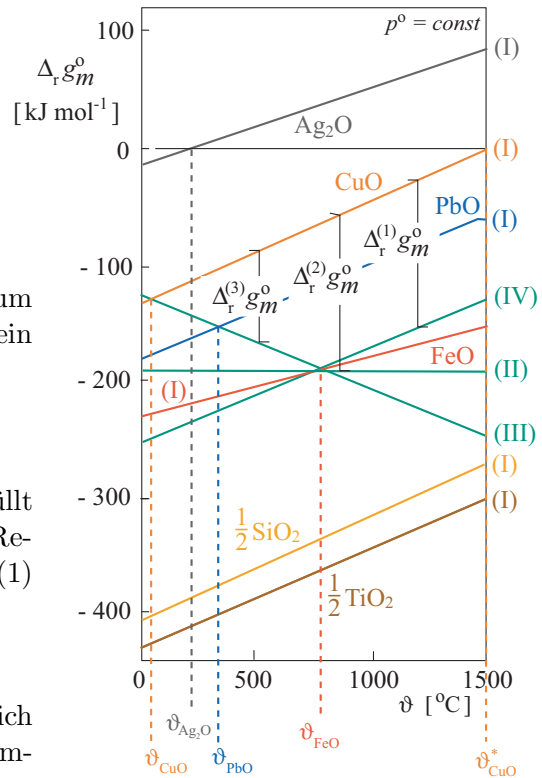
e) Das Metalloxid  $\text{Ag}_2\text{O}$  zerfällt oberhalb von  $\vartheta_{\text{Ag}_2\text{O}} \approx 200^\circ\text{C}$  spontan in seine Elemente.

f) Laut Fundamentalgleichung gilt:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r g_m^\circ}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r s_m^\circ$$

g) Die Reaktion (III) weist eine negative Steigung auf, die laut f) mit einer Zunahme der Standard-Reaktionsentropie begründet werden kann. Die Reaktion (III) geht ja auch einher mit einer Verdoppelung der Mole der Gasphase. Ihre Reaktionsentropie ist deshalb groß und positiv, was den negativen Gradienten  $\left( \frac{\partial \Delta_r g_m^\circ}{\partial T} \right)_p$  begründet.

Bei Reaktion (IV) sind die Verhältnisse umgekehrt. Hier verringert sich die Anzahl der Mole in der Gasphase, aus 3/2 Molen werden 1 Mol. Die Reaktionsentropie ist deshalb negativ. Dazu passt die positive Steigung  $\left( \frac{\partial \Delta_r g_m^\circ}{\partial T} \right)_p > 0$ .



<sup>1)</sup>Bei  $\text{PbO}$  sind die Verhältnisse vergleichbar mit  $\text{CuO}$ , wobei die Grenztemperatur  $\vartheta_{\text{PbO}}$  deutlich höher liegt als  $\vartheta_{\text{CuO}}$ .

5. Aufgabe (37 Punkte)

a) Entropiebilanz (stationär) verlustlos mit  $\dot{S}_{\text{irr}} = 0$  für adiabates Kontrollsystem  $\dot{S}_q$  liefert:

$$(1) \quad \frac{\partial S}{\partial \tau} = 0 = \dot{S}_1 - \dot{S}_2 = \dot{m} \int_1^2 ds \Rightarrow \int_1^2 ds = 0.$$

Massenbilanz:  $\dot{m} = \text{const}$

Die Zustandsgleichung für die Entropie der inkompressiblen Flüssigkeit lautet:

$$\int_1^2 ds = \int_1^2 c_w \frac{dT}{T}$$

Wegen  $\int_1^2 ds = 0$  folgt unmittelbar  $\int_1^2 dT = 0$ .

Die kalorischen Zustandsgleichung  $\int_1^2 du = \int_1^2 c_w dT$  liefert damit auch

$$\int_1^2 du = 0 \quad \text{und} \quad \int_1^2 dT = 0,$$

so dass offensichtlich

$$(2) \quad u = \text{const} \quad \text{und} \quad T = \text{const}$$

gilt.

b) Mit der Definition der Enthalpie  $h = u + p/\rho$  bleibt wegen  $u = \text{const}$  die  $x$ - und  $z$ -Abhängigkeit des Druckes zu ermitteln. Bei inkompressiblen Fluiden nimmt der Druck linear mit  $z$  ab und ist an der Oberfläche bei  $z = t(x)$  mit dem Umgebungsdruck identisch. Ferner ist die Druckabnahme proportional zur Dichte und zur Erdbeschleunigung. Es gilt also

$$p(x, z) = p_u + \rho_w g (t(x) - z(x)) \Rightarrow h = h(x, z) = c_w T_w + \frac{p(x, z)}{\rho_w}$$

c) Bilanzen (stationär) für Masse:

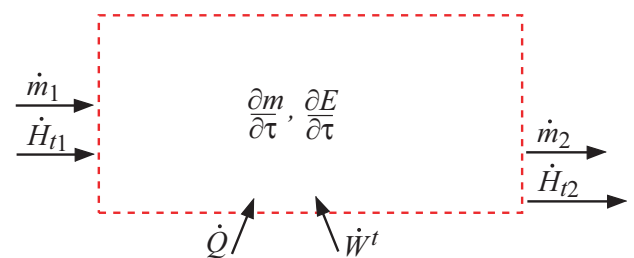
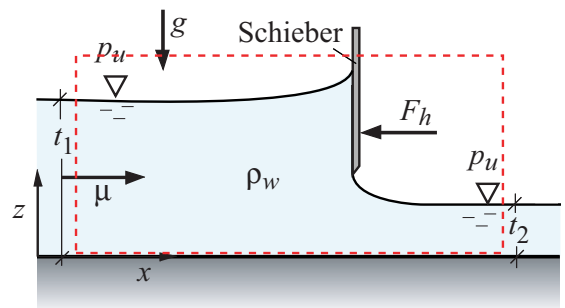
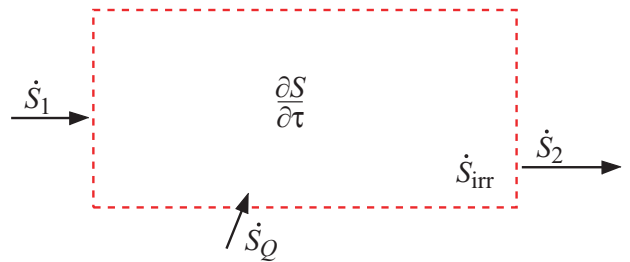
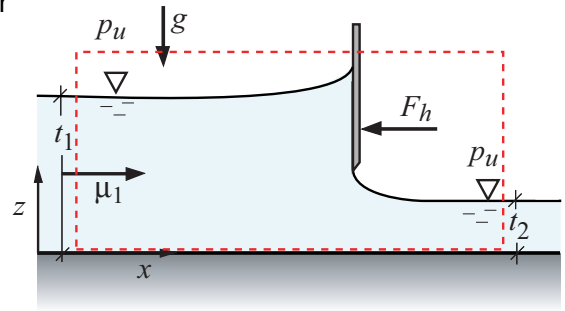
$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = 0 = \rho_w B (c_1 t_1 - c_2 t_2)$$

$$(3) \quad \Rightarrow \mu = \mu_1 = c(x) t(x) = \text{const}$$

Bilanzen (stationär) für Energie mit  $\dot{Q} = \dot{W} = 0$ :

$$\frac{\partial E}{\partial \tau} = 0 = \dot{m} \left( (\bar{h}_1 - \bar{h}_2) + (\bar{e}_{\text{kin}1} - \bar{e}_{\text{kin}2}) + (\bar{e}_{\text{pot}1} - \bar{e}_{\text{pot}2}) \right).$$

Darin bedeuten die Querstriche über den spezifischen Größen Mittelwerte für die Querschnitte wie zum Beispiel  $\bar{p}(x) = \frac{1}{t} \int_0^t p(x, z) dz$ .





Es ist, da die Innere Energie  $u$  keine Funktion von  $z$  ist,

$$\bar{h} = \bar{u}(x) + \frac{\bar{p}(x)}{\rho_w} = \bar{u} + \frac{p_u}{\rho_w} + \frac{1}{2} g t(x)$$

Mit

$$\bar{e}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} c^2(x), \quad \bar{e}_{\text{pot}} = \frac{1}{2} g t(x)$$

erhalten wir insgesamt aus der Energiebilanz, da die Innere Energie  $u$  auch keine Funktion von  $x$  ist,

$$g t(x) + \frac{1}{2} c^2(x) = \text{const} \stackrel{!}{=} t_0$$

Wird dies mit Gl. (3) verknüpft, ergibt sich die zu beweisende Beziehung:

$$(4) \quad t(x) + \frac{\mu^2}{2 g t^2(x)} = \text{const} \stackrel{!}{=} t_0$$

d) Aus Gl. (4) folgt

$$\mu = +\sqrt{(t_0 - t) 2 g t^2} \quad \text{und} \quad \frac{d\mu}{dt} = \frac{-2 g t^2 + (t_0 - t) 4 g t}{2 \sqrt{(t_0 - t) 2 g t^2}} = \frac{-2 g t + (t_0 - t) 4 g}{2 \sqrt{(t_0 - t) 2 g}}$$

Daraus folgt

$$\lim_{t \rightarrow 0} \mu = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{t \rightarrow t_0} \mu = 0$$

und

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{d\mu}{dt} = \sqrt{2 g t_0} \quad \text{und} \quad \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{d\mu}{dt} = -\infty$$

Die Grenzwerte und die Stetigkeit der Funktion  $\mu(t)$  fordern ein relatives Maximum:

$$\left. \frac{d\mu}{dt} \right|_{t=t_{\text{gr}}} \stackrel{!}{=} 0 = \frac{-2 g t_{\text{gr}} + (t_0 - t_{\text{gr}}) 4 g}{2 \sqrt{(t_0 - t_{\text{gr}}) 2 g}}$$

Dies ist erfüllt, falls

$$-6 g t_{\text{gr}} + 4 g t_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad t_{\text{gr}} = \frac{2}{3} t_0$$

Der zugehörige Volumenstrom ist

$$\mu_{\text{max}} = \mu(t_{\text{gr}}) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{3} g t_0^3} = \sqrt{g \left( \frac{2}{3} t_0 \right)^3} = \sqrt{g t_{\text{gr}}^3}.$$

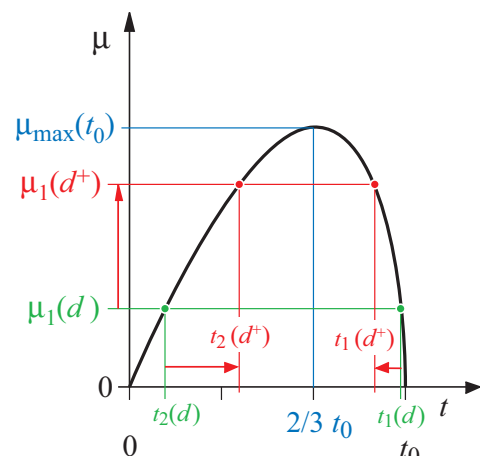
e) Grafische Darstellung siehe Abb.

Diskussion:

Für gegebene Schieberstellung  $d$  stellt sich ein bestimmter Volumenstrom ein, sofern der Schieber den Volumenstrom überhaupt noch begrenzt:  $d < d_{\text{max}} = \frac{2}{3} t_0$ .

Die zugehörigen Wassertiefen im Oberlauf und Unterlauf sind im Diagramm grün eingezeichnet.

Wird die Schieberstellung auf  $d < d^+ < d_{\text{max}}$  verändert beispielsweise vergrößert, zeigt das Diagramm, dass sich der bezogene Volumenstrom vergrößert und dass die Wassertiefe im Oberlauf verringert,  $t_1(d^+) < t_1 < t_0$ , und im Unterlauf vergrößert wird:  $t_2 < t_2(d^+) < t_0$ .

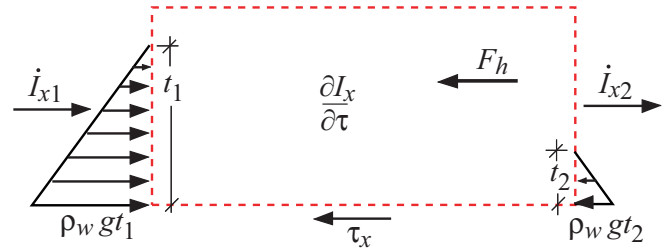
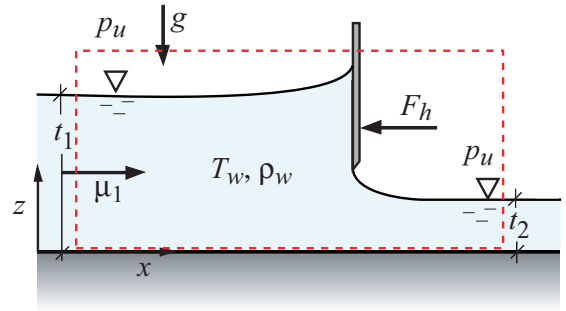


f) Impulsbilanz (stationär) in horizontale Richtung für reibungsfreies Gerinde mit  $\tau_x = 0$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_x}{\partial \tau} &= 0 \\ &= \dot{I}_{x1} - \dot{I}_{x2} + \frac{1}{2} \rho_w g t_1^2 B - \frac{1}{2} \rho_w g t_2^2 B - F_h. \end{aligned}$$

Mit dem Impulsstrom  $\dot{I}_x = \dot{m} c = \rho_w t B c$  und der Massenbilanz  $ct = c_1 t_1 = \mu_1 = \text{const}$  folgt

$$\frac{F_h}{B} = \rho_w \frac{\mu_1^2}{t_1} \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right) + \frac{1}{2} \rho_w g t_1^2 \left(1 - \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2\right)$$



g) Produktansatz:

$$\mu \propto \delta t_1^\alpha g^\beta \rho_w^\gamma$$

Für die Dimensionen bedeutet dies:

	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}} = \text{m}^\alpha \left(\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)^\beta \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)^\gamma \text{m}$
m :	$2 = \alpha + \beta - 3\gamma + 1$
s :	$-1 = -2\beta$
kg :	$\gamma = 0$

Daraus folgt:

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma = 0, \quad \Rightarrow \quad \text{fkt}(t_1, g, \rho_w) = \sqrt{g t_1} \quad \text{und} \quad \mu = c \delta \sqrt{g t_1}$$

h) Die Konstante kann aus geeigneten Experimenten oder aus einer detaillierten mehrdimensionalen Theorie für die Strömung im Nahbereich des Schiebers bestimmt werden.