

Musterlösung Thermodynamik II F21

Aufgabe 1 F21 Teile A und B (13 + 14 Punkte)

A) a) Da die Freie Energie A homogen vom Grade 1 ist, gilt nach dem Satz von Euler für homogene Funktionen der Zusammenhang

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega}\right)_{n_i} \Omega + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{\Omega} n_i \quad \text{mit} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega}\right)_{n_i} = 1$$

b) Aus dem Vergleich ergibt sich

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{\Omega} \quad i = 1, \dots, k.$$

c) Es gilt

$$dA = d\Omega + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i) \quad \text{und} \quad dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT \quad \text{sowie} \quad dU - TdS = -pdV$$

Daraus folgt die Fundamentalgleichung: $d\Omega = -pdV - SdT - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i.$

d) Aus der Fundamentalgleichung folgen die natürlichen Variablen $V, T, \mu_i, i = 1, \dots, k.$

Vergleich mit dem vollständigen Potential liefert:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{V,T} = -n_i, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu_i} = -S \quad \text{sowie} \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu_i} = -p$$

e) Es muss Gleichheit der gemischten Ableitungen gelten. Aus d) ergibt sich deshalb sofort die Maxwell-Beziehungen:

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

B) a) Wegen der abhängigen Variablen v, T betrachten wir die totalen Differentiale:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT \quad \text{und} \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

Einsetzen in die Fundamentalgleichung

$$Tds = du + pdv$$

und sortieren liefert:

$$\left(T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T - p\right) dv + \left(T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\right) dT = 0$$

Da dT und dv unabhängig gewählt werden können, müssen die Klammern Null sein.

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p$$

und

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \equiv c_v$$

Mit der Fundamentalgleichung für die Freie Energie

$$da = -s dT - p dv,$$

dem totalen Differential von a in den natürlichen Variablen T und v und der Gleichheit der gemischten Ableitungen folgt die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

b) Das vollständige Differential lautet

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT,$$

wobei

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \stackrel{!}{=} g(T) + \frac{3}{4} \frac{a}{v T^{3/2}}$$

ist. Die andere partielle Ableitung folgt aus

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad \text{mit} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{a}{2v^2 T^{3/2}}$$

Es ist deshalb

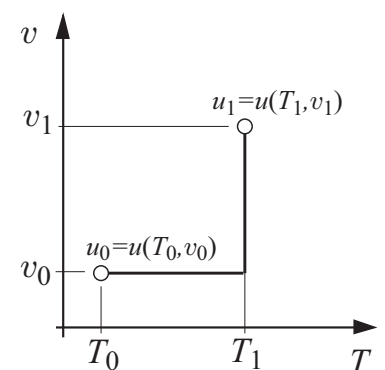
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \\ &= \frac{RT}{v} + \frac{a}{2v^2 T^{1/2}} - \frac{RT}{v} + \frac{a}{v^2 T^{1/2}} \\ &= \frac{3}{2} \frac{a}{v^2 T^{1/2}} \quad (4) \end{aligned}$$

d) Das vollständige Differential der spezifischen Inneren Energie ist also

$$du = c_v dT + \frac{3}{2} \frac{a}{v^2 T^{1/2}} dv = \left(g(T) + \frac{3}{4} \frac{a}{v T^{3/2}}\right) dT + \frac{3}{2} \frac{a}{v^2 T^{1/2}} dv.$$

Man kann nun das vollständige Integral bei passender Wahl des Integrationsweges (siehe Abb.) integrieren. Es ist

$$\begin{aligned} \int_{u_0}^{u_1} du = u_1 - u_0 &= \int_{T_0, v_0}^{T_1, v_0} g(T) dT + \int_{T_0, v_0}^{T_1, v_0} \frac{3}{4} \frac{a}{v T^{3/2}} dT + \int_{T_1, v_0}^{T_1, v_1} \frac{3}{2} \frac{a}{v^2 T^{1/2}} dv \\ &= \int_{T_0}^{T_1} g(T) dT - \frac{3a}{2} \left(\frac{1}{v_1 T_1^{1/2}} - \frac{1}{v_0 T_0^{1/2}} \right) \end{aligned}$$



Da u eine Zustandsfunktion ist diese Formel auch für jeden anderen Integrationsweg und damit allgemein gültig.

e) Das vollständige Differential der spezifischen Entropie ist mit (2) und (3) also

$$\begin{aligned} ds &= \left(\frac{g(T)}{T} + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{5/2}} \right) dT + \left(\frac{1}{2} \frac{a}{v^2 T^{3/2}} + \frac{R}{v} - \frac{a}{v^2 T^{3/2}} \right) dv \\ &= \left(\frac{g(T)}{T} + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{5/2}} \right) dT + \left(\frac{R}{v} - \frac{1}{2} \frac{a}{v^2 T^{3/2}} \right) dv. \end{aligned}$$

f) Man erhält aus (4) durch Integration

$$\int \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dT = u = \int \frac{3}{2} \frac{a}{v^2 T^{1/2}} dv + f(T) = -\frac{3}{2} \frac{a}{v T^{1/2}} + f(T), \quad (4i)$$

wobei $f(T)$ eine frei wählbare Funktion der Temperatur darstellt. Partielle Ableitung von (4i) nach T erlaubt den Vergleich mit (5). Es ist

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v = \frac{3}{4} \frac{a}{v T^{3/2}} + \frac{df}{dT}$$

Es ist also

$$g(T) = \frac{df}{dT}.$$

Aufgabe 2 F21 Teile A und B (8 + 13 Punkte)

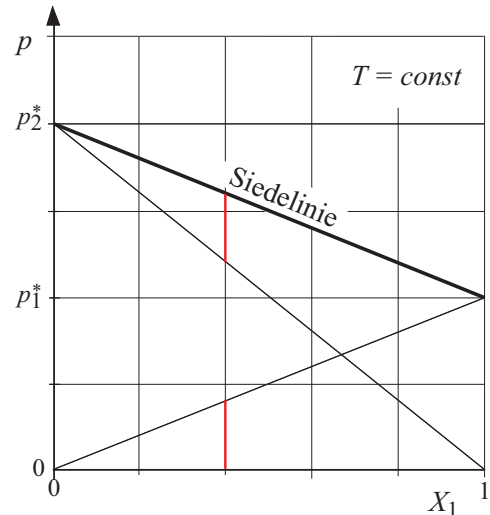
A)

a) Siehe Diagramm.

b) Siehe Diagramm.

Die Verläufe der Dampfdrücke folgen dem Raoult'schen Gesetz: $p_i = X'_i p_i^*$ $i = 1, 2$.

c) $p = X'_1 p_1^* + X_2 p_2^*$ mit $X'_2 = 1 - X'_1$.



B)

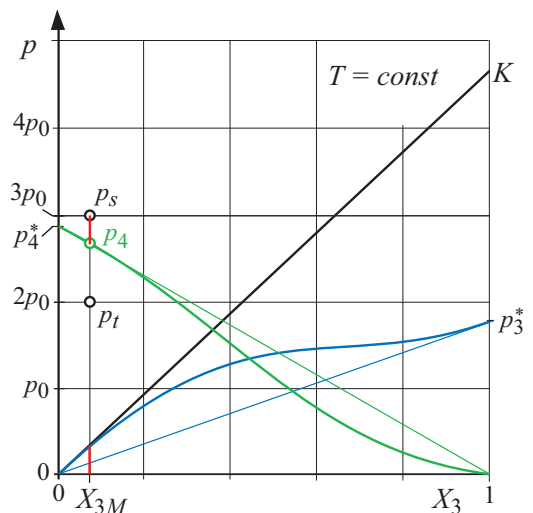
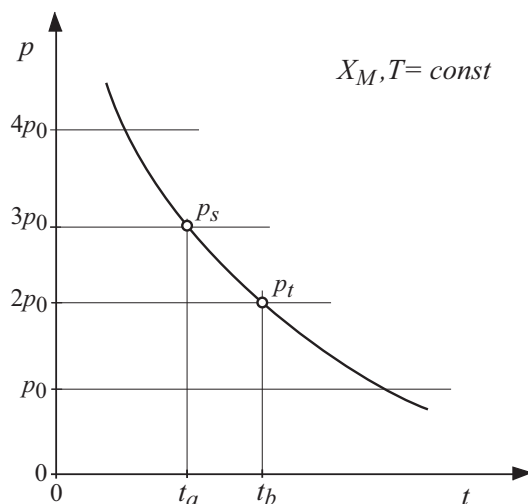
a) Siehe Diagramm.

b) Das Henry'sche Gesetz bezieht sich auf die verdünnte Komponente 3 ($X_{3M} \rightarrow 0$).

c) Es gelten folgende Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} (1) \quad p_3 = X'_{3M} K \\ (2) \quad p_4 = X'_{4M} p_4^* = (1 - X_{3M}) p_4^* \\ (3) \quad p_s = p_3 + p_4 \end{array} \right\} \Rightarrow K = \frac{p_s - (1 - X_{3M}) p_4^*}{X_{3M}}$$

d), e), f) siehe Diagramm.



Aufgabe 3 F21 Teile A und B (10 + 31 Punkte)

A)

a) Achsenabschnittsmethode, siehe Abb.

b) Es gilt lt. Achsenabschnittsmethode:

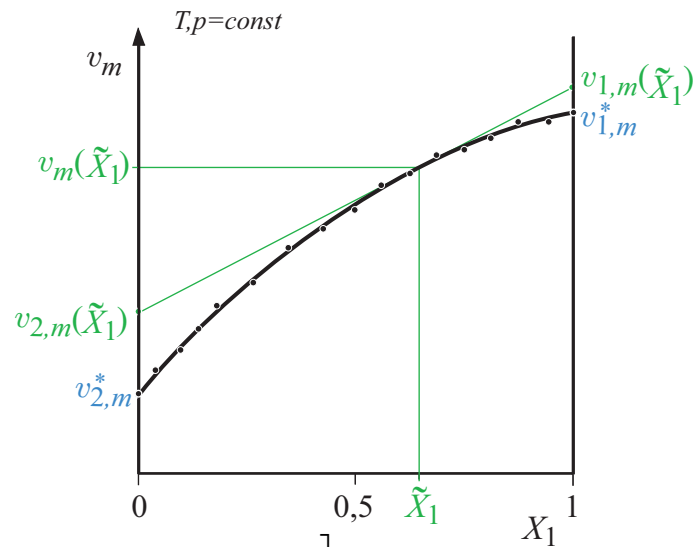
$$v_{1,m}(\tilde{X}_1) = v_m(\tilde{X}_1) + (1 - \tilde{X}_1) \left(\frac{\partial v_m}{\partial X_1} \right)_{p,T} \Big|_{\tilde{X}_1}$$

und

$$v_{2,m}(\tilde{X}_1) = v_m(\tilde{X}_1) - \tilde{X}_1 \left(\frac{\partial v_m}{\partial X_1} \right)_{p,T} \Big|_{\tilde{X}_1}$$

Es ist hier

$$v_m(\tilde{X}_1) = a \tilde{X}_1^2 + c \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial v_m}{\partial X_1} \right)_{p,T} \Big|_{\tilde{X}_1} = 2a \tilde{X}_1.$$



Daher gilt:

$$v_{1,m}(\tilde{X}_1) = a \tilde{X}_1^2 + c + (1 - \tilde{X}_1) 2a \tilde{X}_1 = -a \tilde{X}_1^2 + 2a \tilde{X}_1 + c$$

und

$$v_{2,m}(\tilde{X}_1) = a \tilde{X}_1^2 + c - 2a \tilde{X}_1^2 = -a \tilde{X}_1^2 + c$$

Es gilt

$$v_m(\tilde{X}_1) = v_m^{\text{id}}(\tilde{X}_1) + v_m^{\text{ex}}(\tilde{X}_1) \quad \text{mit} \quad v_m^{\text{id}} = \tilde{X}_1 v_{1,m}^* + (1 - \tilde{X}_1) v_{2,m}^*,$$

wobei

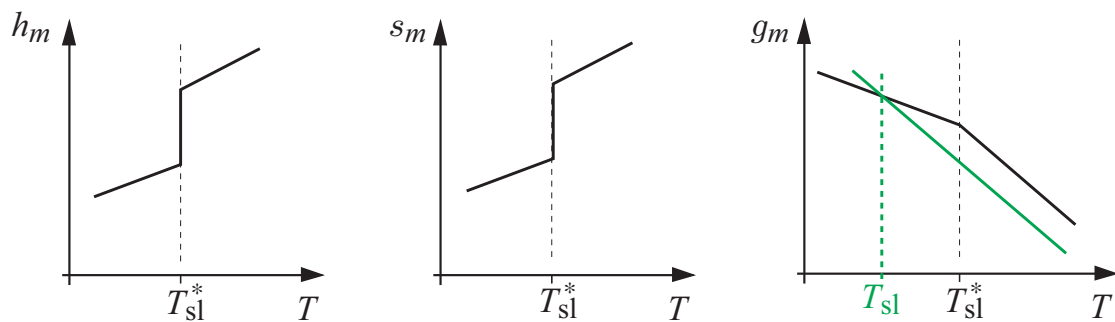
$$v_{1,m}^* = v_m(1) = a + c \quad \text{und} \quad v_{2,m}^* = v_m(0) = c.$$

Daraus folgt: $v_m^{\text{ex}}(\tilde{X}_1) = a \tilde{X}_1 (\tilde{X}_1 - 1)$

B) a)

Bei isobarer Zustandsänderung	< 0	0	> 0	stoffabh.
$g_m^*(p, T) _{T \rightarrow T_{sl}^*}$ $T < T_{sl}^*$				x
$g_m^*(p, T) _{T \rightarrow T_{sl}^*}$ $T > T_{sl}^*$				x
$g_m^*(p, T) _{T \rightarrow T_{sl}^*} - g_m^*(p, T) _{T \rightarrow T_{sl}^*}$ $T < T_{sl}^* \quad T > T_{sl}^*$		x		
$\left(\frac{\partial g_m^*}{\partial T}\right)_{T \rightarrow T_{sl}^*}$ $T < T_{sl}^*$	x			
$\left(\frac{\partial g_m^*}{\partial T}\right)_{T \rightarrow T_{sl}^*}$ $T > T_{sl}^*$	x			
$\left(\frac{\partial g_m^*}{\partial T}\right)_{T \rightarrow T_{sl}^*} - \left(\frac{\partial g_m^*}{\partial T}\right)_{T \rightarrow T_{sl}^*}$ $T < T_{sl}^* \quad T > T_{sl}^*$			x	

b)

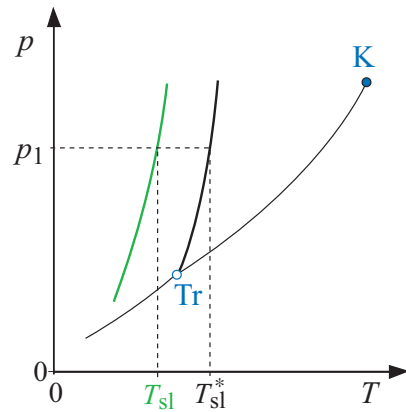


c) Es ist wegen der Mischungsentropie stets $g_m(l) < g_m^*(l)$.

Die grüne Kurve gilt für die flüssige Mischung, woraus sich anschaulich $T_{sl} < T_{sl}^*$ ergibt.

isobar	< 0	0	> 0	stoffabh.
$T_{sl} - T_{sl}^*$	x			

d) und e) siehe Abb.



f.1) Der Produktansatz lautet

$$X_A = \text{fkt} \left(R^\alpha T^\beta \Delta h_{m,sl_A}^{*\gamma} \right)$$

Daraus folgt:

$$\left. \begin{array}{l} [\mathcal{R}] = \frac{\text{Nm}}{\text{K mol}} \\ [T] = \text{K} \\ [h_m] = \frac{\text{Nm}}{\text{mol}} \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} [\text{Nm}] + \alpha + \beta = 0 \\ [\text{K}] - \alpha + \beta = 0 \\ [\text{mol}] - \alpha - \beta = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \beta = +\alpha \\ \gamma = -\alpha \end{array} \Rightarrow X_A = \text{fkt} \left(\left(\frac{\mathcal{R}T}{\Delta h_{m,sl_A}^{*\gamma}} \right)^\alpha \right)$$

f.2) Die Gleichgewichtsbedingungen lauten:

Reine Komponente A: $\mu_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}^*) = \mu_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}^*)$

Gemisch: $\mu_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) = \mu_{m,A}(l)(p_1, T_{sl}) = \mu_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}) + \mathcal{R}T_{sl} \ln X_A$

f.3) Für das Gemisch gilt

$$\text{(GGB)} \quad \mu_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - \mu_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}) = \mathcal{R}T \ln X_A .$$

Bzw. mit $\mu_m^* = h_m^* - T s_m^*$ gilt

$$\frac{h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}T} + \frac{s_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - s_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}} = \ln X_A .$$

Mit der Näherung gilt in dieser Beziehung¹

$$h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}) = h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}^*) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}^*) = \Delta h_{sl}^* \approx \text{const}$$

$$\frac{s_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - s_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}} = \frac{s_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}^*) - s_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}^*)}{\mathcal{R}} = \frac{\Delta s_{sl}^*}{\mathcal{R}} \approx \text{const}$$

Der zweite Summand besitzt daher keine Temperaturabhängigkeit. Es gilt deshalb

$$\ln X_A(T) = \text{const} + \frac{\Delta h_{sl}^*}{\mathcal{R}T}$$

Die Konstante kann eliminiert werden, wenn man berücksichtigt, dass für $T = T_{\text{sl}}^*$ der Molenbruch X_A gleich Null ist. Es ist dann

$$0 = \text{const} + \frac{\Delta h_{\text{sl}}^*}{\mathcal{R} T^*}$$

und

$$\ln X_A(T) = \frac{\Delta h_{\text{sl}}^*}{\mathcal{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right).$$

f.4) Die vorstehend hergeleitete Formel zeigt, dass der Molenbruch nur durch die Temperatur und die Schmelzwärme des Stoffes A bestimmt wird. Bei gleicher Temperatur bleibt X_A demnach unverändert. Durch die chemische Reaktion ändert sich aber die Gesamtzahl der Mole in der Lösung, da ein neuer Stoff C entsteht, so dass der Nenner in X_A wächst. Damit muss auch die Molzahl n_A an gelösten Stoffes A n_A in der flüssigen Lösung anwachsen. Es geht mehr Stoff A in Lösung als ohne chemische Reaktion.

¹Eine alternative Lösung mit schwächeren Annahmen kann mit der Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_m}{T} \right) \right)_{p, n_A, n_B} = - \frac{h_m}{T^2}$$

erreicht werden. Die Beziehung (GGB) liefert

$$\frac{g_{m,A}^*(s)(p_1, T_{\text{sl}}) - g_{m,A}^*(l)(p_1, T_{\text{sl}})}{\mathcal{R}T} = \ln X_A.$$

Differentiation nach der Temperatur liefert

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{g_{m,A}^*(s)(p_1, T_{\text{sl}}) - g_{m,A}^*(l)(p_1, T_{\text{sl}})}{\mathcal{R}T} \right) = - \frac{h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{\text{sl}}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{\text{sl}})}{\mathcal{R}T^2} = \frac{1}{X_A} \frac{dX_A}{dT}.$$

Dies kann nun wieder integriert werden

$$\int - \frac{h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{\text{sl}}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{\text{sl}})}{\mathcal{R}T^2} = \ln X_A + \text{const}.$$

Die Konstante folgt wieder aus der Bedingung, dass $X_A = 1$ für $T = T_{\text{sl}}^*$ ist. Das Integral links liefert für $h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{\text{sl}}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{\text{sl}}) \approx \text{const}$ wieder die hyperbolische Temperaturabhängigkeit.

Aufgabe 4 F21 (8 Punkte)

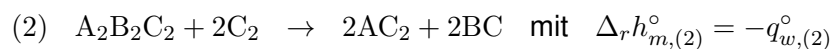
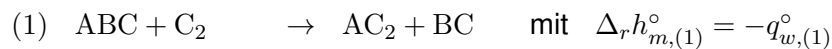
A)

a) Die molaren Standard-Reaktionsenthalpien sind:

$$\Delta_r h_{m,(i)}^\circ = -q_{w,(i)} \quad \text{mit } i = 1, 2$$

Reaktionen sind beide exotherm, da Wärme an das Wasserbad abgegeben wird: $\Delta_r h_{m,(i)}^\circ < 0$.

b) Folgende Bruttoreaktionen werden betrachtet:



Wir erhalten (0), falls wir von Reaktion (1) Reaktion (2) zweimal abziehen. Daher gilt:

$$\Delta_r h_{m,(0)}^\circ = \Delta_r h_{m,(2)}^\circ - 2 \Delta_r h_{m,(1)}^\circ = -q_{w,(2)}^\circ + 2 q_{w,(1)}^\circ$$

c) Es gilt außerdem mit $h_{m,C_2}^\circ = 0$ Folgendes:

$$\Delta_r h_{m,(1)}^\circ = h_{m,AC_2}^\circ + h_{m,BC}^\circ - h_{m,ABC}^\circ (-h_{m,C_2}^\circ) = -q_{w,(1)}^\circ \quad \Rightarrow \quad h_{m,ABC}^\circ$$

$$\Delta_r h_{m,(2)}^\circ = 2h_{m,AC_2}^\circ + 2h_{m,BC}^\circ - h_{m,A_2B_2C_2}^\circ (-2h_{m,C_2}^\circ) = -q_{w,(2)}^\circ \quad \Rightarrow \quad h_{m,A_2B_2C_2}^\circ$$

Aufgabe 4 F21 (Teil B 21 Punkte)

a) Es ist:

$$\Delta_r h_m^\circ = h_{m, M_{n+1}}^*(p^\circ, T) - (h_{m, M_n}^*(p^\circ, T) + h_{m, M}^*(p^\circ, T))$$

$$\Delta_r s_m^\circ = s_{m, M_{n+1}}^*(p^\circ, T) - (s_{m, M_n}^*(p^\circ, T) + s_{m, M}^*(p^\circ, T))$$

Ferner gilt:

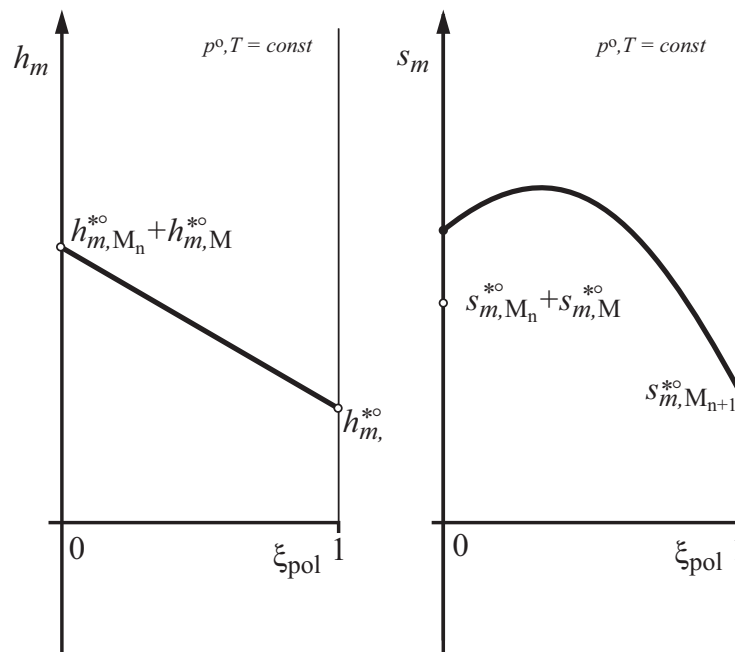
$$\Delta_r g_m^\circ = \Delta_r h_m^\circ - T \Delta_r s_m^\circ$$

b) Aus Aufgabenstellung für Polymerisation:

- exotherm $\Rightarrow \Delta_r h_m^\circ(T) < 0$
- höhere Ordnung $\Rightarrow \Delta_r s_m^\circ(T) < 0$
- Rückreaktion: Umkehrung der Vorzeichen

Polymerisation:			Depolymerisation:		
$\Delta_{r,P} h_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,P} h_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,P} h_m^\circ < 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ < 0$
$\Delta_{r,P} s_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,P} s_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,P} s_m^\circ < 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ < 0$

c) siehe Abb.



d) Zwischen den Konzentrationen und der Gleichgewichtskonstanten besteht unter Berücksichtigung der Bruttoreaktionsgleichung (siehe Aufgabenstellung) der Zusammenhang:

$$K \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{-\sum v_i} = \frac{X_{M_{n+1}}}{X_{M_n} X_M} \quad \text{mit} \quad \sum v_i = -1$$

und

$$X_M = \frac{n_M}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}, X_{M_n} = \frac{n_{M_n}}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}, X_{M_{n(+1)}} = \frac{n_{M_{n+1}}}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}.$$

e) Es gilt ferner

$$\ln K = -\frac{\Delta g_m^{*\circ}}{\mathcal{R}T}$$

und

$$\begin{aligned} dn_{M_{n+1}} &\stackrel{!}{=} d\xi_{\text{pol}} &\Rightarrow n_{M_{n+1}} &= +\xi_{\text{pol}} + n_{M_{n+1},0} = \xi_{\text{pol}} \\ dn_{M_n} &= -d\xi_{\text{pol}} &\Rightarrow n_{M_n} &= -\xi_{\text{pol}} + n_{M_n,0} \\ dn_M &= -d\xi_{\text{pol}} &\Rightarrow n_M &= -\xi_{\text{pol}} + n_{M,0} \end{aligned}$$

f) Im Gleichgewicht ist:

$$dg_m = dh_m - T ds_m \geq 0$$

bzw.

$$\frac{dh_m}{ds_m} = \frac{-dh_m}{-ds_m} = T_C \geq T$$

Im Gleichgewicht ist mit $p = p^\circ$ auch

$$\ln K = \ln \left(\frac{X_{M_{n+1}}}{X_{M_n} X_M} \right) = -\frac{\Delta_r h_m^{*\circ}}{\mathcal{R}T} - \frac{\Delta_r s_m^{*\circ}}{\mathcal{R}}$$

bzw.

$$T_C = \frac{-\Delta_r h_m^\circ}{-\Delta_r s_m^\circ + \mathcal{R} \ln K}$$

Aufgabe 5 F21 (28 Punkte)

a) Massenbilanz:

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = 0 \quad \Rightarrow \quad \dot{m} = b(x)t(x)c(x) = \text{const}$$

b)

$$\dot{H}_t = \int_{z=0}^t \left(h_w(x, z) + \frac{1}{2}c^2(x) + gz \right) \rho_w b(x) c(x) dz$$

mit $h_w = u_w + p/\rho_w$ und $p = p(x, y) = p_u + \rho_w g (t(x) - z)$.

Dies liefert:

$$\begin{aligned} \dot{H}_t &= \rho_w b(x) c(x) \left(\left(u_w(x) + \frac{p_u}{\rho_w} \right) t(x) + g \frac{t^2(x)}{2} + \frac{c^2(x)}{2} + g \frac{t^2(x)}{2} \right) \\ &= \dot{m} \left(u_w(x) + \frac{p_u}{\rho_w} + g t(x) + \frac{c^2(x)}{2} \right) \end{aligned}$$

c) Energiebilanz:

$$\frac{\partial E}{\partial \tau} = 0 \quad \Rightarrow \quad \dot{H}_t = \dot{m} \left(u_w(x) + \frac{p_u}{\rho_w} + g t(x) + \frac{c^2(x)}{2} \right) = \text{const}$$

Entropiebilanz:

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = 0 \quad \Rightarrow \quad \dot{S}_{irr} = \dot{m} (s(x + \Delta x) - s(x))$$

Aus der Entropiebilanz folgt für verlustlose Strömung mit $\dot{S}_{irr} = 0$ und mit der Zustandsgleichung für inkompressible Fluide

$$s = c_w \ln \left(\frac{T(x)}{T_{ref}} \right) = \text{const},$$

sodass auch die Temperatur und damit die Innere Energie konstant ist:

$$u_w = \text{const}$$

Damit gilt auch

$$g t(x) + \frac{1}{2}c^2(x) = \text{const} = g t_0 + \frac{1}{2}c_0^2$$

d) Es ist $a = \sqrt{gt}$ und $\text{Fr} = \frac{c}{a}$.

e) Es folgt:

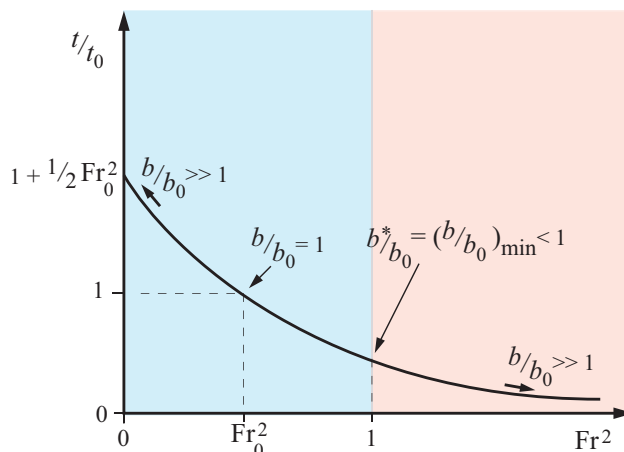
$$\text{Fr} = \frac{c}{\sqrt{gt}} \quad \Rightarrow \quad \frac{t}{t_0} = \frac{1 + \frac{1}{2} \text{Fr}_0^2}{1 + \frac{1}{2} \text{Fr}^2}$$

Grenzwerte:

Für $Fr^2 = Fr_0^2$ folgt $t/t_0 = 1$,

Für $Fr^2 \rightarrow 0$ folgt $t/t_0 \rightarrow 1 + \frac{1}{2}Fr_0^2 > 1$

Für $Fr^2 \rightarrow \infty$ folgt $t/t_0 \rightarrow 0 < 1$



f) Die kritische Wassertiefe wird bei $Fr = 1$ angenommen:

$$\frac{t^*}{t_0} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{1}{2} Fr_0^2 \right)$$

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

Mit der Massenbilanz $\frac{t}{t_0} = \frac{b_0}{b} \frac{c_0}{c} = \frac{b_0}{b} \frac{Fr_0}{Fr} \sqrt{\frac{t_0}{t}}$ und Bernoulli ergibt sich

$$\frac{b}{b_0} = \left(\frac{t_0}{t} \right)^{3/2} \frac{Fr_0}{Fr} = \left(\frac{1 + \frac{1}{2} Fr^2}{1 + \frac{1}{2} Fr_0^2} \right)^{3/2} \frac{Fr_0}{Fr}$$

Für die dimensionslose kritische Breite folgt:

$$\frac{b^*}{b_0} = \left(\frac{\frac{3}{2}}{1 + \frac{1}{2} Fr_0^2} \right)^{3/2} Fr_0$$

Es ist $\lim_{Fr \rightarrow 0} \frac{\left(1 + \frac{1}{2} Fr^2 \right)^{3/2} Fr_0}{\left(1 + \frac{1}{2} Fr_0^2 \right)^{3/2} Fr} = \infty$.

Und mit L'Hôpital ist $\lim_{Fr \rightarrow \infty} \frac{\left(1 + \frac{1}{2} Fr^2 \right)^{3/2} Fr_0}{\left(1 + \frac{1}{2} Fr_0^2 \right)^{3/2} Fr} = \lim_{Fr \rightarrow \infty} \frac{Fr_0}{\left(1 + \frac{1}{2} Fr_0^2 \right)^{3/2}} \frac{3}{2} \sqrt{1 + \frac{1}{2} Fr^2} Fr = \infty$.

Die Funktion hat ferner eine horizontale Tangente bei $Fr_{ext}^2 = 1$, da

$$\frac{d}{dFr^2} \left(\frac{b}{b_0} \right) = 0 \quad \text{für} \quad Fr_{ext} = 1.$$

Dies kann mit den berechneten Grenzwerten nur ein Minimum sein: $\left(\frac{b^*}{b_0} \right) = \left(\frac{b^*}{b_0} \right)_{min}$ Die kritische oder minimale Breite des Gerinnes $b_{min} = b^*$ fällt mit der kritischen Wassertiefe t^* zusammen (vergleiche Lavaldüse).² Soll der Wasserspiegel rechts vom kritischen Querschnitt weiter abnehmen, so muss die Breite wieder zunehmen (vergl. Querschnittserweiterung in der Laval-Düse für Überschallströmungen).

²Bei Unterschreiten dieses minimalen Verhältnisses würde sich ein Rückstau mit größerer Wassertiefe stromauf bilden (Choking.). Vergleiche Verkehrsstau auf Autobahnen bei Fahrstreifensperrung.

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

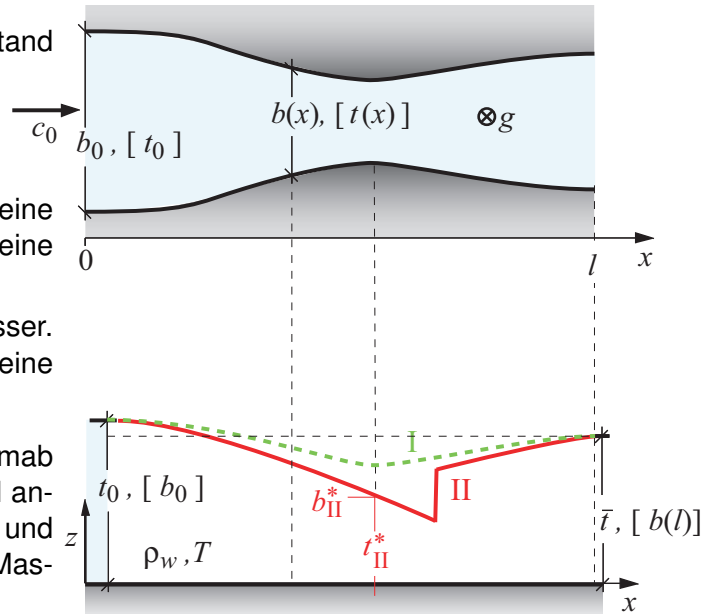
Für beide Fälle gilt:

- 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 vorgeschriebene 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.



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

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

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

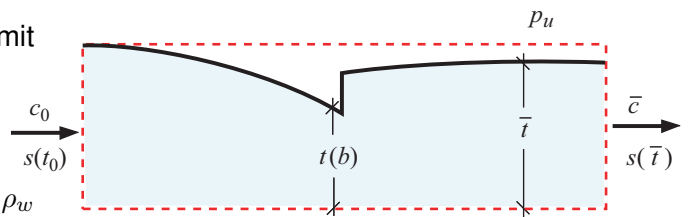
$$s(\bar{t}) - s(t_0) = c_w \ln \left(\frac{T(\bar{t})}{T(t_0)} \right)$$

Die Energiebilanz liefert trotz Verlusten mit

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

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

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



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