

Musterlösung Herbst 2012

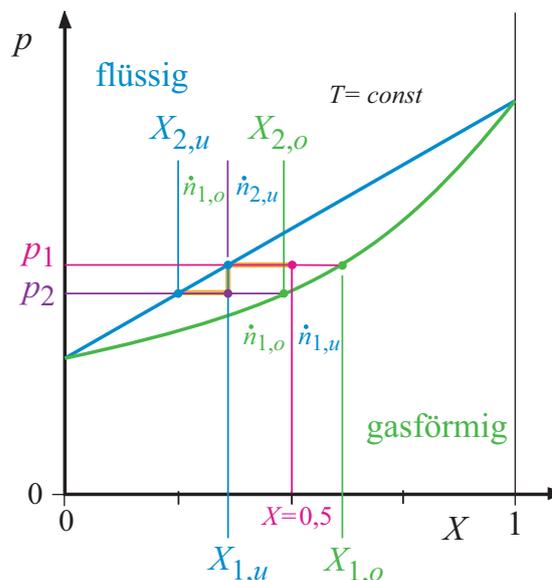
1. Aufgabe (19 Punkte)

a) Siehe Abbildung

Damit die Gleichgewichtskonzentration des Stoffes I in der flüssigen Phase kleiner als in der Gasphase ist, muss der Dampfdruck des Stoffes I größer als der Dampfdruck des Stoffes II sein. Die Siedelinie ist daher eine Gerade mit positiver Steigung.

b) Siede- und Taulinie sind durch das Dalton'sche und das Raoult'sche Gesetz festgelegt.

c) Der Dampfdruck des Stoffes I ist höher als der Dampfdruck des Stoffes II. Damit ist Stoff I leichter flüchtig.



d) siehe Abbildung

e) Es gilt mit dem Gesetz der abgewandten Hebelarme:

$$\dot{n}_{1,o} = \dot{n} \frac{X - X_{1,u}}{X_{1,o} - X_{1,u}} \quad \text{und} \quad \dot{n}_{1,u} = \dot{n} \frac{X_{1,o} - X}{X_{1,o} - X_{1,u}}$$

Darin sind $n_{1,o}$ und $n_{1,u}$ die einzigen Unbekannten.

Analog gilt

$$\dot{n}_{2,o} = \dot{n}_{1,u} \frac{X_{2,o} - X_{1,u}}{X_{2,o} - X_{2,u}}$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \dot{n}_o = \dot{n}_{1,o} + \dot{n}_{2,o} &= \dot{n} \frac{X - X_{1,u}}{X_{1,o} - X_{1,u}} + \dot{n}_{1,u} \frac{X_{2,o} - X_{1,u}}{X_{2,o} - X_{2,u}} \\ &= \dot{n} \left(\frac{X - X_{1,u}}{X_{1,o} - X_{1,u}} + \frac{X_{1,o} - X}{X_{1,o} - X_{1,u}} \frac{X_{2,o} - X_{1,u}}{X_{2,o} - X_{2,u}} \right) \\ &= \dot{n} \frac{X - X_{1,u} + (X_{1,o} - X) \frac{X_{2,o} - X_{1,u}}{X_{2,o} - X_{2,u}}}{X_{1,o} - X_{1,u}} \end{aligned}$$

g) Wärmestrom (isenthalpe Zustandsänderung an der Drossel D₁):

$$\begin{aligned} \dot{Q}_1 &= \dot{n}_{1,o,I} (h_{m,1,o,I} - h_{m,I}(p, T)) + \dot{n}_{1,o,II} (h_{m,1,o,II} - h_{m,II}(p, T)) + \\ &\quad \dot{n}_{1,u,I} (h_{m,1,u,I} - h_{m,I}(p, T)) + \dot{n}_{1,u,II} (h_{m,1,u,II} - h_{m,II}(p, T)) \\ &= \dot{n}_{1,o,I} r_{m,I}(p_1) + \dot{n}_{1,o,II} r_{m,II}(p_1) \\ &= \dot{n}_{1,o} X_{1,o} r_{m,I}(p_1) + \dot{n}_{1,o} (1 - X_{1,o}) r_{m,II}(p_1) \end{aligned}$$

h) Dies ist nicht sinnvoll, da dann der Mengenstrom $\dot{n}_{2,u}$ Null wird bzw. der Mengenstrom $\dot{n}_{1,u}$ wieder dem Mengenstrom $\dot{n}_{1,o}$ zugemischt wird und die Anlage keine Trennleistung erbringt sondern den eintretenden Massenstrom lediglich isotherm verdampft mit $\dot{n}_o = \dot{n}$.

2. Aufgabe (24 Punkte)

A)

a) Ausgangspunkt: Fundamentalgleichung für die molare Entropie s_m und Definition des chemischen Potentials μ oder Fundamentalgleichung von g_m zusammen mit dem vollständigen Differential von $g_m(T, p)$:

$$T ds_m = dh_m - v_m dp, \quad h_m = \mu + T s_m \quad \Rightarrow \quad d\mu = -s_m dT + v_m dp$$

Vergleich mit dem vollständigen Differential des chemischen Potentials

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T dp$$

liefert:

$$s_m = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p, \quad v_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \quad ^1$$

b) Ausrechnung der partiellen Ableitung $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$: $v_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{\mathcal{R} T}{p} + b$

c) Dies ist die Zustandsgleichung für ein realem Stoff im gasförmigen Aggregatzustand.

Gegenüber dem idealen Gas wird ein endliches Volumen der Moleküle oder Atome angenommen, so dass auch für $p \rightarrow \infty$ ein Restvolumen b (sog. Kovolumen) verbleibt.

d) Ausrechnung der partiellen Ableitung $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$:

$$s_m = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \mathcal{R} c \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \mathcal{R} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{oder} \quad s_m = \mathcal{R} (c - 1) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \mathcal{R} \ln\left(\frac{v - b}{v_0 - b}\right)$$

Die Entropiefunktion $s_m = s_m(T, p)$ unterscheidet sich nicht von derjenigen des idealen Gases. Die Entropiefunktion in der Darstellung $s_m = s_m(T, v_m)$ enthält jedoch eine Modifikation durch das Kovolumen b .²

Aus der Definition $h_m = \mu + T s_m$ erhält man für die kalorische Zustandsgleichung

$$h_m = \mathcal{R} c (T - T_0) + b (p - p_0) = h_m(T, p)$$

Anders als beim idealen Gas ist die molare Enthalpie keine reine Temperaturfunktion sondern auch vom Druck abhängig oder mit der thermischen Zustandsgleichung auch vom Volumen abhängig.

e) Offensichtlich kann die Konstante c wegen $s_m = c_{p,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \mathcal{R} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$ und $h_m = c_{p,m} (T - T_0) + b (p - p_0)$ durch $\frac{c_{p,m}}{\mathcal{R}}$ ersetzt werden, wobei $c_{p,m}$ die molare Wärmekapazität

¹Einen ersten Hinweis auf die Lösung erhält man durch Betrachtung der Dimensionen:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right) = \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right) = \frac{\text{Nm}}{\text{K mol}} = \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

²Mit den Maxwell-Relationen

$$+\left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_m} \quad \text{und} \quad -\left(\frac{\partial s_m}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_p$$

kann die Konsistenz der Ergebnisse $f(p, v_m, T; b) = 0$ und $s = s(T, p)$ bzw. $s = s(T, v)$ überprüft werden.

bei konstantem Druck ist.

f) Aus der Definition $h_m = u_m + p v_m$ folgt für die molare innere Energie

$$u_m = \mathcal{R} (c - 1) T - (\mathcal{R} c T_0 + b p_0)$$

Die innere Energie³ ist wie beim idealen Gas eine reine Temperaturfunktion⁴.

g) Beim Durchströmen einer adiabaten Drossel bleibt die Enthalpie konstant. Es wird also nach dem Joule-Thomson-Koeffizienten

$$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{h_m}$$

gefragt, der die Änderung der Temperatur mit dem Druck bei konstanter Enthalpie beschreibt.

Mit

$$h_m(T, p) = \mathcal{R} c (T - T_0) + b (p - p_0)$$

folgt aus

$$dh_m = \left(\frac{\partial h_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h_m}{\partial p} \right)_T dp$$

mit

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial T} \right)_p = \mathcal{R} c \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial h_m}{\partial p} \right)_T = b$$

für $dh_m = 0$

$$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{h_m} = - \frac{\left(\frac{\partial h_m}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial h_m}{\partial T} \right)_p} = - \frac{b}{\mathcal{R} c} < 0$$

Der Joule-Thomson-Koeffizient ist unabhängig von Druck und Temperatur stets negativ. Daher nimmt die Temperatur beim Durchströmen der Drossel wegen des in Strömungsrichtung abnehmenden Druckes zu⁵.

B)

a) Für einen reinen Stoff lautet die Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie G

$$dG = -S dT + V dp.$$

Darin sind

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V.$$

Die Gleichheit der gemischten Ableitungen fordert:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

³Die Konstante $\mathcal{R} (c - 1) = c_{v,m}$ stellt die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen dar.

⁴Interpretation: Da trotz der Einführung des Kovolumens wie beim idealen Gas intermolekulare Kräfte zwischen den Teilchen unberücksichtigt bleiben, hängt die innere Energie nicht davon ab, wie nah die Teilchen einander kommen.

⁵Bei einem solchen Gasverhalten kann an einer adiabaten Drossel keine Gasabkühlung erreicht werden. Da der Linde-Prozess eine solche Temperaturabnahme an der Drossel voraussetzt, kann ein Gas, das dieser Zustandsgleichung genügt, mit dem Linde-Prozess nicht verflüssigt werden.

bzw. für die molaren Größen

$$\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_p \equiv -\left(\frac{\partial s_m}{\partial p}\right)_T.$$

b) Für ein Stoffgemisch mit k Komponenten lautet die Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie G

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j,j \neq i}$$

Der Vergleich mit dem vollständigen Differential der Freien Enthalpie liefert

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

Bei den partiellen Ableitungen tritt nun die Forderung hinzu, dass die Zusammensetzung des Gemisches für die Gültigkeit der Maxwell-Relationen konstant sein muss:

$$n_i = \text{const}, \quad i = 1, \dots, k$$

Der Vergleich der gemischten Ableitungen liefert wieder die Maxwell-Relationen

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

wenn die Gemischzusammensetzung konstant gehalten wird.

Unter dieser Bedingung gilt auch

$$\sum_{i=1}^k n_i = n = \text{const},$$

so dass auch wieder

$$-\left(\frac{\partial s_m}{\partial p}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_p$$

gilt, wenn mittlere molare Größen nach

$$v_m = \frac{V}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad \text{und} \quad s_m = \frac{S}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

gemeint sind.

bzw. für die molaren Größen

$$\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_p \equiv -\left(\frac{\partial s_m}{\partial p}\right)_T.$$

b) Für ein Stoffgemisch mit k Komponenten lautet die Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie G

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j,j \neq i}$$

Der Vergleich mit dem vollständigen Differential der Freien Enthalpie liefert

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

Bei den partiellen Ableitungen tritt nun die Forderung hinzu, dass die Zusammensetzung des Gemisches für die Gültigkeit der Maxwell-Relationen konstant sein muss:

$$n_i = \text{const}, \quad i = 1, \dots, k$$

Der Vergleich der gemischten Ableitungen liefert wieder die Maxwell-Relationen

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

wenn die Gemischzusammensetzung konstant gehalten wird.

Unter dieser Bedingung gilt auch

$$\sum_{i=1}^k n_i = n = \text{const},$$

so dass auch wieder

$$-\left(\frac{\partial s_m}{\partial p}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_p$$

gilt, wenn mittlere molare Größen nach

$$v_m = \frac{V}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad \text{und} \quad s_m = \frac{S}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

gemeint sind.

3. Aufgabe (18 Punkte)

a)

Massenerhaltung: $d(\rho A c) = 0$

Impuls: $\rho c dc + dp + dr = 0$

Energie: $dh + c dc = 0$

b) Strömungsgeschwindigkeit c_1 : $\dot{m} = \rho_1 c_1 A \Rightarrow c_1 = \frac{\dot{m}}{\rho_1 A}$

c) Temperatur T_1 : $h_0 = h_1 + \frac{c_1^2}{2} \Rightarrow T_1 = \frac{h_0 - \frac{c_1^2}{2}}{c_p}$

d) Steigung der Isobaren im T, s -Diagramm:

Aus $T ds = dh - v dp$ folgt mit $dp = 0$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$$

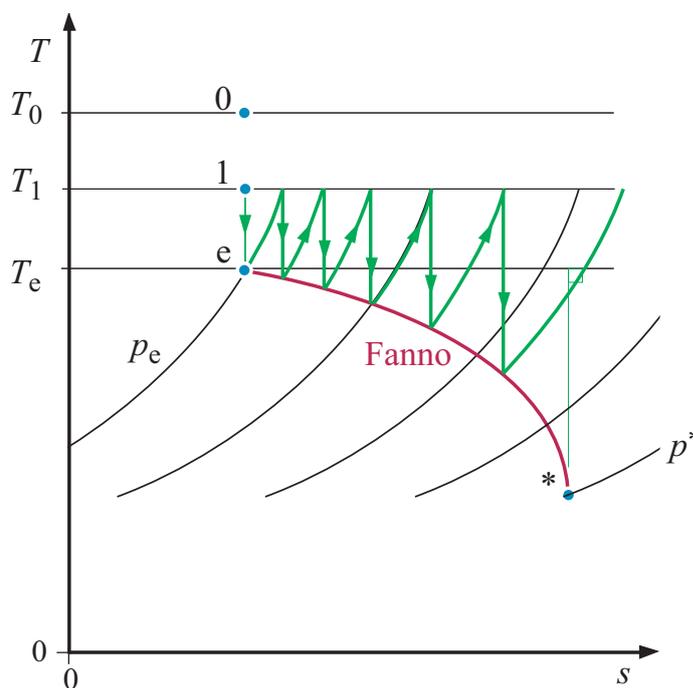
Mit $dh = c_p dT$ folgt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$$

e) Die Zustände müssen die Massenerhaltung $\rho c A = \text{const}$ und die Energieerhaltung $h_0 = \text{const}$ erfüllen.

Es gilt:

$$\begin{aligned} \dot{m} &= \rho_1 c_1 A = \rho_e c_e A_e \\ \Rightarrow \rho_e c_e &= \mu_e = \frac{\dot{m}}{A_e} \end{aligned}$$



Die beschreibende Zustandskurve heißt Fanno-Kurve. Ihre mathematische Beschreibung lautet:

$$h_0 = h_e + \frac{c_e^2}{2} \Rightarrow \begin{cases} T_0 = T + \frac{\mu_e^2}{2 c_p} \frac{1}{\rho^2} \\ \text{mit } s = f(T, \rho) = \frac{c_p}{\kappa} \left(\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - (\kappa - 1) \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \right). \end{cases}$$

f), g), siehe Abbildung

h) In den Kammern wird - eindimensionale Gasströmung und ideales Gas vorausgesetzt - immer wieder die Temperatur T_1 erreicht. Nach Vorgabe soll die Zustandsänderung dabei auf einer Isobaren verlaufen und zum nächsten engsten Querschnitt wieder isentrop beschleunigt.

Mit dieser Konstruktion liest man ab, dass für die skizzierte Fanno-Kurve 6 Stufen (Engstellen) möglich sind, bevor der kritische Zustand im Engquerschnitt erreicht wird.

Mit dem konstruktiv vor gegebenen engsten Querschnitt A_e wird man bei Einbau jeder weiteren Stufe den Massenstrom an Leckgas durch den Choking-Effekt begrenzen.

i) Steigung der Fanno-Kurve im T, s -Diagramm:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{\text{Fanno}} = \frac{T \, dT}{du + p \, dv}$$

$$\text{Fanno: } c_p dT + \mu^2 v \, dv = 0 \quad \Rightarrow \quad dv = -\frac{1}{\mu^2 v} \frac{dT}{c_p}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{\text{Fanno}} = \frac{T \, dT}{du - \frac{p}{\mu^2 v} c_p dT} = \frac{T \, \kappa}{1 - \frac{\kappa p}{\mu^2 v^2}}$$

Mit Massenströmdichte $\mu^2 v^2 = c^2$ und Schallgeschwindigkeit $a^2 = \kappa p v$ folgt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{\text{Fanno}} = \frac{\kappa}{c_p} \frac{\text{Ma}^2 T}{\text{Ma}^2 - 1}$$

Für einen kleinen Leckstrom wird im Zustand 1 keine Überschallströmung auftreten. Daher gilt $\text{Ma} < 1$ und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{\text{Fanno}} < 0.$$