

PCI PVK: Fragen vom Tag 1

Janik Schüttler
janiks@ethz.ch

ETH Zurich – June 23, 2020

1 Intensive/ extensive quantities

Zwei mögliche Definitionen von intensiven Grössen:

- Intensive Grössen hängen *nicht* von der Grösse des Systems ab.
- Intensive Grössen sind *nicht* additiv unter Zusammensetzung von Systemen.

Das bedeutet: wenn ihr ein System mit intensiver Grösse I vergrössert (z.B. das Volumen vergrössern, mehr Teilchen hinzufügen), verändert sich die intensive Grösse I nicht. Oder: wenn ihr zwei Systeme 1, 2 mit intensiven Grösse I_1, I_2 zusammensetzt, gilt $I_{1+2} \neq I_1 + I_2$.

Bekannte intensive Grössen sind T, p, μ . Man kann aus zwei extensiven Grössen eine intensive Grösse machen, indem man die zwei extensiven Grössen durcheinander teilt. Zum Beispiel ist das molare Volumen $\bar{V} = V/n$ intensiv, besteht aber aus zwei extensiven Grössen.

Extensive Grössen sind genau das Gegenteil:

- Extensive Grössen hängen von der Grösse des Systems ab.
- Extensive Grössen sind additiv unter Zusammensetzung von Systemen.

Bekannte extensive Grössen sind U, n, V, S, H .

Gute Erklärungen von euch:

- "intensiv: unabhängig Systemgrösse extensiv: verändert sich mit Systemgrösse"
- "Intensiv: Nicht additiv Extensiv: Additiv"
- "Intensiv: Unabhängig von Größe des betrachteten Systems. Extensiv: nicht intensiv."
- "Eine intensive Grösse hängt nicht von der Grösse des Systems ab, im Gegensatz zu einer extensive Gr."

Unklare Erklärungen:

- "extensive Grössen lassen sich aufsummieren intensive nicht" Die Idee der Additivität ist erkennbar :) Der Teufel liegt in der Formulierung. Alle Variablen sich aufsummieren, deswegen würde diese Antwort wahrscheinlich keine Punkte bekommen.
- "Extensive Grössen werden addiert, intensive nicht." Same wie drüber.
- "Intensive Grösse= die sich nicht ändert Extensive Grösse = die sich ändert". Mit was ändert? Hier fehlt der Aspekt der Grösse des Systems.
- "intensive größen ändern sich nicht mit Ausweitung(?) des systems, extensive schon. Oder andersrum:D" Richtige Idee, 50/50 Chance verzoockt :p Ich bin mir nicht sicher, ob das Wort 'Ausweitung' Punkte bringt.
- "Extensive Größen sind mengengebunden; extensive Größen sind relativ, werden im Verhältnis gemessen." Bei dieser Antwort bin ich mir nicht sicher, könnte auch eine gute Antwort sein. Meine Bedenken sind das Wort mengengebunden, was zwar mit der Grösse des Systems zusammenhängt, aber nicht in jedermanns Augen equivalent sein muss. Auch weiss ich nicht, ob die Relativität intensiver Grössen hinreichen für eine Definition ist.

Intensive/extensive Grössen sind *nicht*:

- "Intensive Grössen sind Zustandsgrössen, die nicht vom Weg abhängen Extensive Grössen sind wegabhängig"
- "-verbreitet sich -beeinflusst das verbreiten"
- "Intensive Grössen sind Zustandsgrössen, die überall im Raum gleich sind. Extensive sind Ortsabhängig"
- "grössen die von der umwelt abhängen/nicht abhängen"
- "Intensive grössen sind « stoffeigene » grössen, extensive grössen sind grössen der « umgebung »"
- "intensiv: definierte PUnktgroesse extensiv: vom Subsystem anhängig"

2 Equilibrium conditions

The equilibrium condition for two systems 1, 2 at temperatures T_1, T_2 , pressure p_1, p_2 , volume V_1, V_2 , numbers of particle A $n_{A,1}, n_{A,2}$, numbers of particle B $n_{B,1}, n_{B,2}$, chemical potential of particle A $\mu_{A,1}, \mu_{A,2}$, chemical potential of particle B $\mu_{B,1}, \mu_{B,2}$

Contact	equilibrium condition
None	-
Diathermal	$T_1 = T_2$
Movable wall	$p_1 = p_2$
Wall permeable only to A	$\mu_{A,1} = \mu_{A,2}, (T_1 = T_2)$

3 Reversible processes

Ein reversibler Prozess ist

- ein Prozess, der zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht ist.
- ein Prozess, der die Entropy des Universums nicht erhöht, $\Delta S_{\text{universum}} = 0$.
Im Gegensatz zu was ich gestern gesagt habe, ist die infinitesimale Bedingung $dS_{\text{universum}} = 0$ denke ich auch hinreichend.

Gute Erklärungen von euch:

- "unendlich langsam und jederzeit umkehrbar"
- "Rev: unendlich langsam, Gleichgewicht in jedem Zwischenschritt Irev: schnell (Triebkraft), unumkehrbar"
- "Reversibler Prozess: System immer im Gleichgewicht (zB thermisch GGW)"
- "reversibel falls $dS_{\text{universum}} = 0$ "
- "reversibel heisst man kann prozess umkehren"

Unklare Erklärungen:

- "rev: system befinden sich die ganze zeit im Gleichgewicht und $dS=0$ irrev. System nicht im GG $dS > 0$ ", "reversibel $dS=0$ ", "Reversibel, wenn $dS = 0$.", "reversibel falls $dS=0$ " Hier müsst ihr noch anmerken, dass es sich um die Entropie des Universums handelt, also $dS_{\text{universum}} = 0$. Dann bekommt ihr die Punkte :)
- "Reversibel: Man kommt von B wider nach A.", "reversibel wenn der Umkehrprozess gleich geht", "reversibel: es existiert eine Rückreaktion", "A→B ; reversibel B→A" Stimmt eigentlich, aber versucht die Aussage etwas präziser zu formulieren. Man könnte noch hervorheben, dass der Rückprozess das System so zurückführen muss, dass wieder genau der ursprüngliche Zustand eingenommen wird.

Reversible Prozesse sind *nicht*:

- "reversibel: Rückrkt. findet statt."
- "rev., wenn keine Energie in Wärme"
- "Reversibler prozess ist ein idealer prozess in realität gibt es aber nur irreversibel"

4 Fragen

- a) **Wie können zwei Systeme miteinander interagieren, wenn keine Energie dazwischen wandern kann.** Thermodynamisch sollte eine Form von Energie zwischen den Systemen ausgetauscht werden, ansonsten ist der Prozess nicht von Interesse. Wenn keine Wärme ausgetauscht wird, kann durchaus zum

Beispiel über Volumenänderungen Energie in Form von Arbeit ausgetauscht werden.

b) **Was für eine Art Energie ist Arbeit bzw. was kann man damit machen** Arbeit ist gerichtete oder nutzbare Energie.

c) **wie verbinde ich Definition der Arbeit $F \cdot s$ mit $-pdV$ umformen oder muss man das gar nicht bei der Aufgabe** Das s siehst so aus, als würde die Arbeit in eine Richtung ausgeübt. Lasst uns s umdefinieren in Δl , sodass $s = \Delta l$. Die Notation Δl hebt hervor, dass es sich um eine Verschiebung handelt. Druck ist Kraft pro Fläche, also $p = F/A$. Volumen ist Fläche mal Länge, $V = A \cdot l$. Damit können wir $F \cdot s$ in $p\Delta V$ umformen,

$$F \cdot s = F \cdot \Delta l = p \cdot A \cdot \Delta l = p\Delta V.$$

Das Minus in der Arbeit kommt von der Vorzeichenkonvention, dass Energie positiv sein soll, wenn das System Energie erhält.

d) **Könnte man Arbeit so definieren: Arbeit beschreibt die notwendige Energie um den Zustand eines Systems zu ändern?** Nein, leider nicht. Man kann einen Zustand auch zum Beispiel nur durch Wärme verändern. Beispielsweise wird in einer isochoren Erwärmung keine Arbeit ausgetauscht (das Volumen ändert sich ja nicht), aber der Zustand ändert sich (wird erwärmt).

e) **Ich dachte Wärme kann man nicht mehr weiter umwandeln?** Guter Punkt. Man kann Wärme umwandeln, zum Beispiel mit einer Carnot-Maschine oder im Otto-Motor eines Autos. Allerdings sagt der zweite Hauptsatz, dass diese Umwandlung nervig und verlustreich ist. Zudem hängt die maximal mögliche Effizienz einer Umwandlung von der Temperatur der Wärme ab. Deshalb: wenn Wärme bei einem Prozess frei wird, ist diese Wärme im Prinzip umwandelbar in Arbeit, das ist aber mit grossen Verlusten verbunden und lohnt sich mitunter nicht wegen zu geringer Effizienz.

f) **Warum wird eigentlich bei der Darstellung der Arbeit auch die Fläche unter p_2 und nicht nur die Fläche zwischen p_1 und p_2 in Betracht gezogen?** Die Arbeit ist ja das Integral vom Druck über Volumenveränderungen

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV.$$

Stellt euch vor, ihr integriert eine Funktion $f(x) = x^2 + 1$

$$\int_0^1 x^2 + 1 \, dx.$$

Dabei trägt ja auch der Teil unter der Konstanten $y = 1$ zum Integral bei. So ist das auch bei der Arbeit.

g) **Verstehe nicht ganz wie man die maximale Arbeit mathematisch darstellen kann** Die maximale Arbeit wird in reversiblen Prozessen erreicht.

Mathematisch bedeutet das

$$\delta w_{\max} = \delta w_{\text{rev}}.$$

Reversible Arbeit ist $\delta w_{\text{rev}} = -p_{\text{int}} dV$.