Blatt 01: Thermodynamische Potentiale – Rechen-Basics

Ausgabe: Freitag, 27.10.17; Abgabe: Montag, 06.11.17, 13:00

Aufgabe 1 Totale Differentiale und integrierende Faktoren

In dieser Aufgabe diskutieren wir die mathematischen Grundlagen für die Berechnung von Wegintegralen über Differentiale thermodynamischer Größen, wie etwa

$$dU = T\ dS - P\ dV + \mu\ dN \qquad \text{oder} \qquad \delta W = -p\ dV, \tag{1}$$

für die Beispiele der inneren Energie $U(S, V, N)$ oder der Arbeit W. Wir betrachten nun ein allgemeines Wegintegral über $\mathbf{g} : \mathbb{R}^N \to \mathbb{R}^N$

$$\int_{\mathcal{C}} \mathbf{g}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \int_{t_0}^{t_1} dt\ \mathbf{g}(\mathbf{x}(t)) \cdot \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt}, \tag{2}$$

wobei $x(t_0)$ und $x(t_1)$ die Anfangs- und Endpunkte des Weges $\mathcal{C}$ sind, und t diesen Weg parametrisiert ($\mathbf{x}(t)$ läuft entlang von $\mathcal{C}$).

Folgende Aussagen sind äquivalent: (i) $\int_{\mathcal{C}} \mathbf{g}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$ ist wegunabhängig, (ii) $\mathbf{g}$ hat eine total differenzierbare Stammfunktion $f : \mathbb{R}^N \to \mathbb{R}$ mit $\mathbf{g} = \nabla f$, (iii) die *Integrabilitätsbedingung* ist für $\mathbf{g}$ erfüllt:

$$\frac{\partial g_i}{\partial x_j} = \frac{\partial g_j}{\partial x_i} \qquad \forall i, j \in \{1, \ldots, N\}. \tag{3}$$

Wenn eine der Bedingungen gezeigt werden kann ist $\int_{\mathcal{C}} \mathbf{g}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = f(x(t_1)) - f(x(t_0))$ lediglich abhängig vom Anfangs- und Endpunkt des Wegs $\mathcal{C}$ und das Differential $df = \mathbf{g}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{N} g_i dx_i$ heißt exakt oder total. Andernfalls heißt es nicht exakt.

(1.a) (**2 Punkte**) Vergewissern Sie sich, dass (ii) die Bedingung (iii) impliziert und dass (iii) in drei Dimensionen ($N = 3$) äquivalent zu rot $\mathbf{g} = 0$ ist. Aus welchem physikalischen Problem sind Ihnen diese Zusammenhänge bereits bekannt?

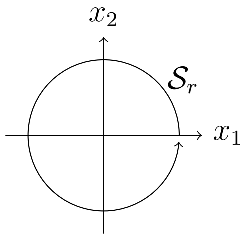
(1.b) (**1 Punkt**) Handelt es sich bei $df = -cx_2\ dx_1 - cx_1\ dx_2 + c\frac{x_1 x_2}{x_3}\ dx_3$ (mit einer positiven Konstante c) um ein exaktes Differential?

(1.c) (**1 Punkt**) Wir betrachten ein ideales Gas dessen Zustand sich durch die intensiven Variablen Temperatur T, Druck p und die extensive Variable N (Teilchenzahl) beschreiben lässt. Diskutieren Sie ob die Änderung der verrichteten Arbeit an diesem Gas ein exaktes Differential darstellt. Tipp: Die Zustandsgleichung des idealen Gases lautet $pV = Nk_BT$ (k_B ist die Boltzmann-Konstante) und die Änderung der verrichteten Arbeit ist definiert als $-pdV$.

(1.d) (**2 Punkte**) Bestimmen Sie ($n = 1, 2$)

$$\int_{\mathcal{S}_r} df_n, \tag{4}$$

für $df_1 = x_2 \; dx_1 + x_1 \; dx_2$ und $df_2 = \left(x_1^2 + x_2^2\right)^{-1} (-x_2 \; dx_1 + x_1 \; dx_2)$. Das Wegintegral verläuft über einen Kreis $\mathcal{S}_r$ mit Radius r um den Ursprung der x_1-x_2-Ebene. Der Weg startet und endet im Punkt $(x_1 = r, x_2 = 0)$ und der Kreis wird entgegen dem Uhrzeigersinn durchlaufen.

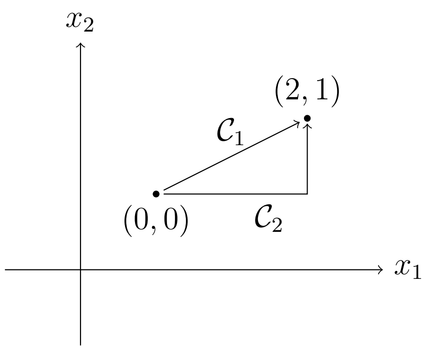


(1.e) (**1 Punkt**) Überprüfen Sie die *Integrabilitätsbedingung* für die folgenden zwei Differentiale: $de = x_2 \; dx_1 + x_1 \; dx_2$ und $du = x_1 x_2 \; dx_1 + x_1^2 \; dx_2$. Versuchen Sie e und u durch naive Integration zu erhalten.

(1.f) (**3 Punkte**) Es sei weiterhin $de = x_2 \; dx_1 + x_1 \; dx_2$ und $du = x_1 x_2 \; dx_1 + x_1^2 \; dx_2$. Berechnen Sie die vier Wegintegrale ($i = 1, 2$)

$$\int_{\mathcal{C}_i} de \quad \text{und} \quad \int_{\mathcal{C}_i} du, \tag{5}$$

für die abgebildeten Wege $\mathcal{C}_1$ und $\mathcal{C}_2$, die beide von $(x_1, x_2) = (0, 0)$ nach $(x_1, x_2) = (2, 1)$ führen.



(1.g) (**2 Punkte**) Ein nicht exaktes Differential $\mathbf{g}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$ lässt sich manchmal durch einen integrierenden Faktor $u(\mathbf{x})$ in ein exaktes Differential $u(\mathbf{x})\mathbf{g}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$ überführen, indem man das Gleichungssystem

$$\frac{\partial(u(\mathbf{x})g_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial(u(\mathbf{x})g_j)}{\partial x_i} \qquad \forall i, j \in \{1, \ldots, N\} \tag{6}$$

löst. Führen Sie die Rechnung für das Beispiel $du = x_1 x_2 \; dx_1 + x_1^2 \; dx_2$ durch.

Aufgabe 2 Implizites Ableiten und Maxwell-Relationen

In der Thermodynamik gibt es verschiedene Zustandsgrößen, durch die ein System beschrieben werden kann, wie die Temperatur T, die Entropie S, die Teilchenzahl N, den Druck p, sowie das Volumen V. Davon reichen bei einfachen Fluiden drei zur Bestimmung der Entropie bzw. eines energieartigen thermodynamischen Potentials aus: $U(S,V,N)$, $F(T,V,N)$, $H(S,P,N)$, $G(T,P,N)$, $S(U,V,N)$. Diese sind im Gleichgewicht extremal, sofern die zugehörigen unabhängigen Variablen kontrolliert werden: $dS = 0$, $dU = 0$, usw. Dieses Verschwinden der ersten Variation ist eine Zusatzinformation, die Beziehungen zwischen den im Allgemeinen voneinander unabhängigen partiellen Ableitungen dieser Funktionen herstellt. Um diese soll es im Folgenden gehen.

Betrachten wir eine allgemeine Funktion $f(x,y,z)$. Ihr Differential lautet:

$$df = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{y,z} dx + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{x,z} dy + \left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_{x,y} dz. \tag{7}$$

Wir verlangen nun, dass die erste Variation von f verschwindet: $df = 0$. Leiten Sie daraus die folgenden vier nützlichen Beziehungen ab. (Die geläufige Schreibweise $\left.\frac{\partial \bullet}{\partial \bullet}\right|_c$ bedeutet, dass bei der Berechnung der partiellen Ableitung c als konstant zu betrachten ist.)

(2.a) (**2 Punkte**) Für $z = \text{const}$ gilt

$$0 = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{y,z} + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{x,z} \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{f,z} \qquad \text{bzw.} \qquad \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{f,z} = -\frac{\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{y,z}}{\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{x,z}}. \tag{8}$$

(2.b) (**2 Punkte**) Für $z = \text{const}$ gilt

$$\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_{z,f} = \frac{1}{\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{z,f}}. \tag{9}$$

(2.c) (**2 Punkte**) Es gilt

$$\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_{z,f} \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_{x,f} \left.\frac{\partial z}{\partial x}\right|_{y,f} = -1. \tag{10}$$

(2.d) (**2 Punkte**) Manchmal lassen sich die unabhängigen Variablen x, y und z als Funktionen eines Parameters u ausdrücken: $x = x(u)$, $y = y(u)$ und $z = z(u)$. Für $z = \text{const}$ gilt dann

$$\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{z,f} = \frac{\left.\frac{\partial y}{\partial u}\right|_{z,f}}{\left.\frac{\partial x}{\partial u}\right|_{z,f}}. \tag{11}$$