

LÖSUNGSVORSCHLAG ZUM ÜBUNGSBLATT NR.1

Aufgabe 1

Ist $d\omega$ integrierbar, gibt es ein Potential $h(x, y)$ mit

$$dh = \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial h}{\partial y} \right|_x dy = d\omega, \quad (1)$$

und aus der Integrierbarkeitsbedingung folgt darüber hinaus, dass für $h(x, y)$ der Schwarzsche Satz gilt, dass also die beiden partiellen Ableitungen bezüglich x und y vertauschen:

$$\left. \frac{\partial}{\partial y} \left(\left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_y \right) \right|_x = \left. \frac{\partial}{\partial x} \left(\left. \frac{\partial h}{\partial y} \right|_x \right) \right|_y. \quad (2)$$

Die letzten beiden Gleichungen sind sehr wichtig in der phänomenologischen Thermodynamik, folgen aus ihnen nämlich zahlreiche Beziehungen zwischen thermodynamischen Größen (Maxwell-Relationen).

Hinter $d\omega$ steckt im Prinzip nichts anderes als folgender Ausdruck:

$$d\omega = \mathbf{f}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \begin{pmatrix} f(x, y) \\ g(x, y) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Eine Integration über x und y ist nichts anderes als die Wegintegration über ein Vektorfeld $\mathbf{f}(\mathbf{r})$, die wir schon aus Theorie A kennen:

$$\int_C \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_C \mathbf{f}(\mathbf{r}(t)) \cdot \dot{\mathbf{r}}(t) \, dt, \quad (4)$$

wobei t der entsprechende Parameter der Kurve C ist. Die Integrierbarkeitsbedingung aus der Aufgabe ist nichts anderes als die notwendige Bedingung $\nabla \times \mathbf{v} = 0$ (verschwindende Rotation) eines Vektorfeldes \mathbf{v} für die Existenz eines skalaren Potentials. Da wir in zwei Dimensionen rechnen, handelt es sich nur um die dritte Komponente des Kreuzprodukts

$$\nabla \times \mathbf{v} = \begin{pmatrix} \partial_y v_z - \partial_z v_y \\ \partial_z v_x - \partial_x v_z \\ \partial_x v_y - \partial_y v_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Ist $d\omega$ integrierbar und existiert damit ein Potential $h(x, y)$, so bezeichnet man ω auch als Zustandsfunktion. Werte von Zustandsfunktionen hängen nicht vom gewählten Integrationsweg ab, sondern nur von Anfangs- und Endpunkt des Weges. Zustandsfunktionen in der Thermodynamik sind beispielsweise die innere Energie U oder die Entropie S . Keine Zustandsfunktionen sind die Wärmemenge δq oder die geleistete Arbeit δw ; diese hängen nämlich vom Weg ab (siehe Carnotscher Kreisprozess).

a.)

Wir werten zuerst die Integrierbarkeitsbedingung aus:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = -2x - 2y, \quad \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y = -2x - 2y, \quad (6)$$

womit also wegen

$$\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y, \quad (7)$$

$d\omega$ integrierbar ist. Weiterhin gilt nun:

$$\left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_y = f(x, y) = 3x^2 - 2xy - y^2 \Rightarrow h(x, y) = x^3 - x^2y - xy^2 + C(y). \quad (8)$$

Durch Integration bezüglich x ergibt sich eine zusätzliche Integrationskonstante, die jedoch von y abhängen kann. Diese Integrationskonstante ist wesentlich für die Bestimmung von $h(x, y)$. Berechnen wir nun die Ableitung nach y :

$$\left. \frac{\partial h}{\partial y} \right|_x = -x^2 - 2xy + C'(y) \stackrel{!}{=} g(x, y) = -x^2 - 2xy + y^2 \Rightarrow C'(y) = y^2 \Rightarrow C(y) = \frac{1}{3}y^3 + C, \quad (9)$$

also erhalten wir:

$$\boxed{h(x, y) = x^3 - x^2y - xy^2 + \frac{1}{3}y^3 + C.} \quad (10)$$

Es gibt auch noch eine Alternative zur Bestimmung des Potentials h . Da die Integrabilitätsbedingung erfüllt ist, wissen wir, dass ω eine Zustandsfunktion ist. Das Potential erhält man dann über Integration entlang eines beliebigen Weges, wobei man den Weg geschickterweise einfach wählt. Wir entscheiden uns für die Wahl

$$\mathbf{r}(t) = \begin{pmatrix} x't \\ y't \end{pmatrix}, \quad \dot{\mathbf{r}}(t) = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}, \quad t \in [0, 1]. \quad (11)$$

Berechnet wird dann, wobei die Rechnung als Übung nachvollzogen werden kann :-)

$$h(x', y') = \int_0^1 \begin{pmatrix} f(x't, y't) \\ g(x't, y't) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} dt = \int_0^1 [f(x't, y't)x' + g(x't, y't)y'] dt = x^3 - xx^2y - xy^2 + \frac{1}{3}y^3 + C. \quad (12)$$

Man kommt somit auf dasselbe Ergebnis. Die Wegunabhängigkeit bei der Integration erkennt man an folgendem Beispiel. Wir integrieren entlang der Seitenlinien eines Quadrats von $(0, 0)$ bis $(1, 1)$. Dazu wählen wir:

- Weg 1: Von $(0,0)$ nach $(1,0)$ entlang der x -Achse, von $(1,0)$ nach $(1,1)$ entlang der y -Achse
- Weg 2: Von $(0,0)$ nach $(0,1)$ entlang der y -Achse, von $(0,1)$ nach $(1,1)$ entlang der x -Achse

Die Berechnungen können erneut als Übung durchgeführt werden :-). Zuerst zum Weg 1:

$$I_1 = \int_0^1 f(x, 0) dx + \int_0^1 g(1, y) dy = -\frac{2}{3}. \quad (13)$$

Und nun zum Weg 2:

$$I_2 = \int_0^1 g(0, y) dy + \int_0^1 f(x, 1) dx = -\frac{2}{3}. \quad (14)$$

Man erhält also dasselbe Ergebnis. Viel einfacher gestaltet sich die Rechnung, sofern man das Potential $h(x, y)$ ausnutzt:

$$I = h(1, 1) - h(0, 0) = -\frac{2}{3}, \quad (15)$$

völlig ohne Integration. Man erkennt also den Vorteil von Zustandsfunktionen!

b.)

Auch hier überprüfen wir zuerst die Integrabilitätsbedingung:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = 1, \quad \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y = -1, \quad (16)$$

also ist wegen

$$\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \neq \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y, \quad (17)$$

die Integrierbarkeit nicht gewährleistet. Es existiert jedoch ein integrierender Faktor $\alpha(x, y)$, so dass $\alpha(x, y) d\omega$ integrierbar ist. Wir machen für $\alpha(x, y)$ den Ansatz $\alpha(x, y) = Ax + By$ mit zu bestimmenden Konstanten A und B . Damit muss nun gelten:

$$\left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_y = \alpha(x, y) f(x, y) = (Ax + By)(3x + y) = 3Ax^2 + (A + 3B)xy + By^2, \quad (18)$$

also

$$h(x, y) = Ax^3 + \frac{1}{2}(A + 3B)x^2y + Bxy^2 + C(y). \quad (19)$$

Weiterhin gilt dann:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial h}{\partial y} \right|_x &= \frac{1}{2}(A + 3B)x^2 + 2Bxy + C'(y) \stackrel{!}{=} \alpha(x, y)g(x, y) = (Ax + By)(-x - 3y) = \\ &= -Ax^2 - (3A + B)xy - 3By^2. \end{aligned} \quad (20)$$

Wir lösen die letzte Gleichung nach $C'(y)$ auf:

$$C'(y) = -\frac{3}{2}(A + B)x^2 - 3(A + B)xy - 3By^2. \quad (21)$$

$C'(y)$ darf natürlich nur von y , aber nicht von x abhängen. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Bedingung $A = -B$. Eine weitere Bedingung gibt es nicht und damit kann eine der beiden Konstanten frei gewählt werden. Wir setzen der Einfachheit halber $A = 1$ und somit ist der integrierende Faktor gegeben durch $\alpha(x, y) = x - y$. Damit gilt weiter $C(y) = -By^3 + C = y^3 + C$ und somit:

$$\boxed{h(x, y) = x^3 - x^2y - xy^2 + y^3 + C.} \quad (22)$$

Aufgabe 2

a.)

Wir gehen aus von der Funktion $U(S)$, wobei S entlang der x -Achse und U entlang der y -Achse aufgetragen wird. Die Tangente an einem Punkt $(S, U(S))$ soll betrachtet werden. Deren Steigung ist gegeben durch $T = \partial U / \partial S$, wodurch also eine Funktion $T(S)$ definiert wird. Dies bedeutet nichts anderes als dass die Steigung von S abhängt. Diese Funktion $T(S)$ lässt sich umkehren und es folgt hieraus die Funktion $S(T)$. Damit hängt der Punkt, in dem wir die Tangente betrachten, selbst von T ab und lautet $(S(T), U(S(T)))$. Die Punkt-Steigungsform liefert die zugehörige Geradengleichung:

$$U(S) = \frac{dU}{dS}(S - S(T)) + U(S(T)) = T(S - S(T)) + U(S(T)). \quad (23)$$

Der U -Achsenabschnitt F folgt mit $S = 0$ und gibt uns die freie Energie:

$$\boxed{F(T) = U(S(T)) - TS(T).} \quad (24)$$

Bilden wir das totale Differential von $F(T)$ bezüglich T :

$$dF = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} dT - S dT - T \frac{\partial S}{\partial T} dT = T \frac{\partial S}{\partial T} dT - S dT - T \frac{\partial S}{\partial T} dT = -S dT, \quad (25)$$

also

$$\boxed{dF(T) = -S(T) dT.} \quad (26)$$

b.)

Wir betrachten zunächst das totale Differential von $U = U(S, V)$:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV = T(S, V) dS - P(S, V) dV, \quad (27)$$

mit den angegebenen Definitionen

$$\boxed{\left. \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right|_V \equiv T, \quad \left. \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right|_S = -P.} \quad (28)$$

Phänomenologisch sind beide Terme wie folgt zu begründen. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik setzt sich die Änderung der inneren Energie U aus der Änderung der Wärmemenge δq und der geleisteten Arbeit δw zusammen:

$$dU = \delta q + \delta w. \quad (29)$$

(q und w sind nicht integrierbar (siehe Aufgabe 1), daher keine Zustandsfunktionen und hängen vom jeweiligen Weg ab. Deshalb besitzen sie kein totales Differential und man bezeichnet kleine Änderungen mit dem Buchstaben δ . Die Entropie als Maß der Unordnung ist definiert über:

$$dS = \frac{\delta q}{T}. \quad (30)$$

Diese Definition ist phänomenologisch sinnvoll, weil die Änderung der Unordnung eines thermodynamischen Systems – also der Entropieänderung dS (beispielsweise eines Gases) mit der zu- oder abgeführten Wärmemenge δq zu- oder abnimmt und dies umso stärker, je niedriger die Temperatur ist. Deshalb besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Entropieänderung dS und der Temperatur T . Somit lässt sich der erste Anteil von dU schreiben als $\delta q = T dS$. Mit steigendem S nimmt auch die innere Energie U zu und umgekehrt, deshalb das positive Vorzeichen vor dem Term. Der zweite Anteil δw entspricht der geleisteten Arbeit, beispielsweise wenn sich das Volumen eines Gas bei einem bestimmten Druck P infinitesimal ändert. Diese Änderung ist $\delta w = -P dV$ (Volumenarbeit). Im Gegensatz zum ersten Term nimmt die innere Energie ab, wenn das Gas Arbeit leistet und sein Volumen vergrößert. Dies ist phänomenologisch der Grund, weshalb man den zweiten Term mit einem Minuszeichen schreibt.

Es sei zunächst V konstant. Dann können wir die Legendretransformation einfach aus Aufgabenteil (a) abschreiben, wobei nur eine zusätzliche V -Abhängigkeit bei den Funktionen zu berücksichtigen ist:

$$\boxed{F(T, V) = U(S(T, V), V) - S(T, V)T,} \quad (31)$$

und das totale Differential lautet:

$$\begin{aligned} dF &= \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV = \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V}_{=T} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left\{ \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V}_{T=} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S}_{=-P} \right\} dV \\ &\quad - \left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V T + S \right) dT - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T T dV = \boxed{-S(T, V) dT - P(S(T, V), V) dV.} \end{aligned} \quad (32)$$

Wir betrachten zunächst Aufgabenteil (a) mit der Funktion $U = U(V)$. Die Steigung definieren wir über $-P = \partial U(V)/\partial V$. Damit gilt für den Achsenabschnitt H in diesem Falle:

$$H = H(P) = U(V(P)) + V(P)P. \quad (33)$$

Das unterschiedliche Vorzeichen beim zweiten Term kommt vom zusätzlichen Vorzeichen, das wir in die Definition der Ableitung gebracht haben. Übertragen wir dies nun auf die zweidimensionale Funktion in Aufgabenteil (b), so muss noch eine zusätzliche S -Abhängigkeit berücksichtigt werden:

$$\boxed{H(S, P) = U(S, V(S, P)) + V(S, P)P.} \quad (34)$$

Nun zum vollständigen Differential:

$$\begin{aligned} dH &= \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P dS + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S dP = \left\{ \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V}_{=T} + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S}_{=-P} \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P \right\} dS + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S}_{=-P} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S dP \\ &\quad + \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P P dS + \left\{ \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S P + V \right\} dP = \boxed{T(S, V(S, P)) dS + V(S, P) dP.} \end{aligned} \quad (35)$$

Zur Phänomenologie der definierten Größen:

- 1.) Die innere Energie U eines thermodynamischen Systems setzt sich aus der zugeführten Wärmemenge und der geleisteten Arbeit zusammen. Unter der inneren Energie eines Gases kann man sich anschaulich die Energie der Atome bzw. Moleküle vorstellen, die auf den kinetischen Anteil, Rotationsanteil und Schwingungsanteil verteilt ist. Die Beschreibung eines Systems durch dessen innere Energie ist insbesondere bei konstantem Volumen sinnvoll. Dann entspricht nämlich die Änderung der inneren Energie der zugeführten Wärmemenge. Man kann eine Wärmekapazität bei konstantem Volumen definieren über:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \quad (36)$$

Die Wärmekapazität sagt aus, wie sich die innere Energie bei Temperaturänderung verhält.

- 2.) Die Enthalpie H ist eine Größe, die man sinnvollerweise bei konstantem Druck verwendet. Dann ist die Enthalpieänderung eines Systems ein Maß für die zugeführte Wärmemenge. Man kann damit eine Wärmekapazität bei konstantem Druck definieren:

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P. \quad (37)$$

- 3.) F nennt man auch freie Energie (Helmholtz-Energie). Die freie Energie benötigt man zur Untersuchung von Zustandsänderungen. Eine Zustandsänderung bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen verläuft dann freiwillig, wenn sich die freie Energie dabei verringert. Zustandsänderung, die eine Erhöhung der Entropie S mit sich bringen, laufen bevorzugt ab.
- 4.) Die Entropie S ist ein Maß für die Unordnung in einem thermodynamischen System. Die Entropie eines Gases unter seinem Gefrierpunkt ist beispielsweise geringer als die bei hohen Temperaturen, weil die Atome oder Moleküle dann auf einem geordneten Gitter sitzen. Die Entropie wird sicher nicht verschwinden, da sich beim Abkühlen immer Fehlstellen im Gitter einschleichen. (Die Entropie eines perfekten Gitters, das sich über den ganzen Raum erstreckt, ist gleich Null.)

Aufgabe 3

a.)

Siehe Musterlösung :-)

b.)

Die erste Beziehung folgt aus dem Satz der lokalen Umkehrbarkeit von Funktionen. Für die zweite Beziehung betrachten wir das totale Differential für ϕ :

$$d\phi = \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_x dy. \quad (38)$$

Leiten wir nun diesen Ausdruck nach x ab bei konstantem ϕ , so gilt (wegen $d\phi = 0$):

$$0 = \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_y + \left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_x \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_\phi \Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_\phi = - \frac{\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_y}{\left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_x}}. \quad (39)$$

c.)

Wir lösen $F(x, y, z)$ nach y auf und betrachten also x, z als unabhängige Variablen. Wir schreiben das totale Differential von $y = y(x, z)$ auf:

$$dy = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z dx + \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x dz. \quad (40)$$

Das totale Differential für $w = w(x, y)$ lautet:

$$dw = \left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial w}{\partial y} \right|_x dy. \quad (41)$$

Wir setzen in $w(x, y)$ die Funktion $y = y(x, z)$ ein. Dies führt dazu, dass w nun indirekt von z abhängt. Somit gilt für das totale Differential:

$$dw = \left\{ \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right\} dx + \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x dz = \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_z dx + \frac{\partial w}{\partial z} \Big|_x dz. \quad (42)$$

Durch direkten Vergleich von beiden Seiten der letzten Gleichung (42) ergibt sich:

$$\frac{\partial w}{\partial x} \Big|_z = \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z. \quad (43)$$

Wir benötigen eine weitere solche Gleichung. Dazu lösen wir $F(x, y, z) = 0$ nach x auf, betrachten also die Variablen y und z als voneinander unabhängig. Das totale Differential von $x = x(y, z)$ lautet:

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z dy + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y dz. \quad (44)$$

Kommen wir zum totalen Differential von $w = w(x(y, z), y)$:

$$dw = \left\{ \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_x + \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \right\} dy + \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y dz = \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z dy + \frac{\partial w}{\partial z} \Big|_y dz. \quad (45)$$

Durch Vergleich der linken mit der rechten Seite von (45) gilt:

$$\frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z = \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_x + \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z. \quad (46)$$

Lösen wir (46) nach $(\partial w / \partial y)|_x$ auf

$$\frac{\partial w}{\partial y} \Big|_x = \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z - \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z, \quad (47)$$

und setzen dies in (43) ein:

$$\frac{\partial w}{\partial x} \Big|_z = \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z - \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \right) \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z = \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z - \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_y, \quad (48)$$

also erhalten wir die erste der beiden zu zeigenden Gleichungen:

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial x} \Big|_z = \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z}. \quad (49)$$

Wir lösen nun die Funktion $w = w(x, y)$ nach x auf und betrachten $x = x(y, w)$:

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_w dy + \frac{\partial x}{\partial w} \Big|_y dw. \quad (50)$$

Lösen wir $F(x, y, z) = 0$ nach x auf, so können wir w in Abhängigkeit von $x = x(y, z)$ und y betrachten und somit lautet das totale Differential:

$$dw = \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z dy + \frac{\partial w}{\partial z} \Big|_y dz. \quad (51)$$

Setzen wir (51) in (50) ein, so gilt:

$$\begin{aligned} dx &= \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_w dy + \frac{\partial x}{\partial w} \Big|_y dw = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_w dy + \frac{\partial x}{\partial w} \Big|_y \left\{ \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z dy + \frac{\partial w}{\partial z} \Big|_y dz \right\} = \\ &= \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_w dy + \frac{\partial x}{\partial w} \Big|_y \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z dy + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y dz. \end{aligned} \quad (52)$$

$$\boxed{\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_w + \frac{\partial x}{\partial w} \Big|_y \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z}. \quad (53)$$