Übung 1. *Konzepte in der Thermodynamik*

a) Erkläre was ein Arbeitsprozess ist und welche Rolle er bei der Formulierung des ersten Hauptsatzes spielt.

b) In der Literatur findet man manchmal, dass der erste Hauptsatz wie folgt formuliert wird:

> Die Änderung der inneren Energie eines geschlossenen Systems ist gleich der Summe der Änderung der Wärme und der Änderung der Arbeit.

Was ist dabei problematisch?

c) Definiere Wärme.

d) Hast du eine Idee, warum Thermodynamik keine *vollständige Theorie* ist?

e*) Es gibt Kryptographieverfahren deren Sicherheitsbeweis auf den Prinzipien der Thermodynamik beruht. Kannst du dir vorstellen, warum das problematisch ist?

Lösung.

a) Bei einem Arbeitsprozess wird ein System so von einem Zustand z_1 in einen Zustand z_2 überführt, dass sich die entsprechende Energieänderung aus den bekannten Gesetzen der Mechanik und Elektrodynamik berechnen lässt.
Der erste Haupsatz sagt aus, dass es zu jedem Paar von Zuständen (z_1, z_2) einen Arbeitsprozess gibt der z_1 in z_2 überführt oder umgekehrt. Entscheidend ist, dass sich die entsprechende Energieänderung mit den bereits bekannten Gesetzen berechnen lässt und dazu nicht die (noch unbekannten) Gesetze der Thermodynamik verwendet.

b) Die Formulierung ist problematisch, weil sie vom Konzept der Wärme Gebrauch macht, ohne es zu definieren.

c) Wenn einem System durch einen Arbeitsprozess Energie zugeführt wird, kann es sein, dass diese sich nicht wieder vollständig in Arbeit zurück verwandeln lässt. Diese Differenz definieren wir als Wärme

$$\delta Q = dU - \delta A.$$

Entscheidend ist, dass die Definition nur von bereits bekannten Konzepten Gebrauch macht und die verwendeten Grössen lassen sich mit bekannten Gesetzen berechnen.

d) Die Thermodynamik beschäftigt sich mit Vielteilchensystemen. Sie behandelt keine neue physikalische Prinzipien, welche nicht Teil anderer Theorien sind (Mechanik, Elektrodynamik und später Quantenmechanik). Da es unmöglich ist jedes einzelne Teilchen innerhalb dieser exakten Theorien zu behandeln, beschreibt die Thermodynamik das Vielteilchensystem als makroskopisches Gesamtsystem. Um unser Unwissen über die individuellen Freiheitsgrade (die einzelnen Teilchen) zu berücksichtigen, entsprechen makroskopische Grössen Mittelungen über diese (dies zu beweisen ist Teil der statistischen Mechanik). Im Prinzip würde eine *vollständige* Beschreibung des Systems jedes Teilchen einzeln mit Hilfe der bekannten Gesetze beschreiben.

e) Dies hängt mit der oben besprochenen Vollständigkeit zusammen. Sicherheitsbeweise welche auf den Gesetzen der Thermodynamik beruhen, machen immer die implizite Annahme, dass die mikroskopischen Freiheitsgrade des Systems nicht bekannt sind. Diese Annahme ist jedoch nicht immer gerechtfertigt und schon gar nicht lässt sie sich prinzipiell beweisen.

Übung 2. *Rechenregeln für partielle Ableitungen*

Die Variablen x, y, und z seien verknüpft durch $f(x, y, z) = 0$. Gegeben sei eine Funktion $w(x, y)$ von zwei der drei Variablen. Zeige, dass

a) $$\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z = \left(\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_z\right)^{-1},$$

b) $$-1 = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_x \left.\frac{\partial z}{\partial x}\right|_y,$$

c) $$\left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_z = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial w}\right|_z,$$

d) $$\left.\frac{\partial x}{\partial z}\right|_w = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_w \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_w,$$

e) $$\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_w + \left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_y \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_z.$$

Lösung. Durch die Bedingung $f(x, y, z) = 0$ wird die Anzahl Freiheitsgrade um eins reduziert und das Problem hängt nur noch von zwei unabhängigen Variablen ab. Wir können nun jede Variable als Funktion der anderen beiden Variablen schreiben, da diese durch $f(x, y, z) = 0$ verknüpft sind, also $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$ und $z = z(x, y)$. Für das totale Differential von $x = x(y, z)$ finden wir

$$dx = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z dy + \left.\frac{\partial x}{\partial z}\right|_y dz, \tag{L.1}$$

das totale Differential von $y = y(x, z)$ ergibt sich zu

$$dy = \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_z dx + \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_x dz. \tag{L.2}$$

Indem wir das Differential dy in Gleichung (L.1) durch dy aus Gleichung (L.2) ersetzen, erhalten wir die Gleichung

$$dx = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_z dx + \left(\left.\frac{\partial x}{\partial z}\right|_y + \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_x\right) dz. \tag{L.3}$$

Für konstantes z ($dz = 0$) erhalten wir die Relation a),

$$1 = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_z \quad \text{bzw.} \quad \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z = \left(\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_z\right)^{-1}. \tag{L.4}$$

Unter der Annahme $x = \text{const.}$ ($dx = 0$) folgt sogleich b),

$$\left.\frac{\partial x}{\partial z}\right|_y + \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_x = 0 \quad \text{bzw.} \quad -1 = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_x \left.\frac{\partial z}{\partial x}\right|_y, \tag{L.5}$$

wobei wir im letzten Schritt Gleichung (L.4) benutzt haben.
Mit der zusätzlichen Funktion $w = w(x, y)$ kann sowohl x als auch y als Funktion von w und z aufgefasst werden, d.h. $x = x(w, z)$. Das Differential dx bezüglich dieser beiden Variablen ist

$$dx = \left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_z dw + \left.\frac{\partial x}{\partial z}\right|_w dz. \tag{L.6}$$

Ebenso lässt sich das Differential von $y = y(w, z)$ bestimmen als

$$dy = \left.\frac{\partial y}{\partial w}\right|_z dw + \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_w dz. \tag{L.7}$$

Einsetzen von dy in Gleichung (L.1) liefert

$$dx = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial w}\right|_z dw + \left(\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_w + \left.\frac{\partial x}{\partial z}\right|_y\right) dz. \tag{L.8}$$

Durch Vergleich von Gleichung (L.6) und (L.8), welche beide das Differential dx als Funktion der Differentiale dw und dz bestimmen, findet man die Relation c),

$$\left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_z = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_z \left.\frac{\partial y}{\partial w}\right|_z, \tag{L.9}$$

da die Differentiale dw und dz unabhängig voneinander sind.
Wenn wir das Differential der Funktion $x = x(y, w)$ bilden,

$$dx = \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_w dy + \left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_y dw, \tag{L.10}$$

und dy aus Gleichung (L.7) einsetzen, finden wir

$$dx = \Big(\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_w \frac{\partial y}{\partial w}\Big|_z + \frac{\partial x}{\partial w}\Big|_y \Big) dw + \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_w \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_w dz. \tag{L.11}$$

Durch Vergleich mit Gleichung (L.6) folgt Relation d),

$$\frac{\partial x}{\partial z}\Big|_w = \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_w \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_w. \tag{L.12}$$

Schliesslich kann man das Differential der Funktion $w = w(y, z)$,

$$dw = \frac{\partial w}{\partial y}\Big|_z dy + \frac{\partial w}{\partial z}\Big|_y dz, \tag{L.13}$$

in Gleichung (L.10) einsetzen und findet

$$dx = \Big(\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_w + \frac{\partial x}{\partial w}\Big|_y \frac{\partial w}{\partial y}\Big|_z \Big) dy + \frac{\partial x}{\partial w}\Big|_y \frac{\partial w}{\partial z}\Big|_y dz. \tag{L.14}$$

Relation e),

$$\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z = \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_w + \frac{\partial x}{\partial w}\Big|_y \frac{\partial w}{\partial y}\Big|_z, \tag{L.15}$$

erhält man nun durch den Vergleich von (L.1) und (L.14).

Bemerkung: Mathematisch korrekt würde eine Funktion $x(y, z)$ durch Substitution von $y = y(w, z)$ zu einer *neuen* Funktion $\tilde{x}(w, z) = x(y(w, z), z)$. Üblicherweise wird diese neue Funktion wieder als $x(w, z)$ geschrieben, wobei es sich dabei nicht um die Funktion $x(y = w, z)$ handelt. Ein physikalisches Beispiel hierfür sind $U(T, V)$ bzw. $U(T, p)$.

Übung 3. *Zustandsgrössen*

Es sei bekannt, dass die "Energie" E unter kleinen Änderungen dx, dy der externen Parameter x, y sich wie

$$\delta E = F_x dx + F_y dy$$

ändert, mit dem Vektor $\mathbf{F}(x, y) = [F_x(x, y), F_y(x, y)]$ ("Kraft"). Man nennt E eine Zustandsgrösse, falls δE sich als ein exaktes Differential

$$dE = \partial_x E(x, y) dx + \partial_y E(x, y) dy$$

darstellen lässt.

a) Gegeben δE (bzw. $\mathbf{F}$), zeige die Äquivalenz von folgenden zwei Aussagen:

   i) Es existiert eine Zustandsgrösse E, d.h. $\exists E(x, y) : \mathbf{F} = \nabla E$ und

   ii) $\nabla \wedge \mathbf{F} = 0$.

   (Die Rotation von $\mathbf{F}$ in zwei Dimensionen sei durch die triviale Erweiterung von $\mathbf{F}$ auf die z-Komponente definiert.)

b) Warum nennt man E eine Zustandsgrösse?

c) Wenn ein Differential δE nicht exakt ist, kann man einen integrierenden Faktor $\mu(x, y)$ finden, so dass $dS = \mu(x, y)\delta E$ exakt wird. Bestimme den integrierenden Faktor $\mu(x, y)$ für

$$\delta E = (xy^2 + xye^x)dx + (2x^2y + xe^x)dy$$

   unter der Annahme, dass μ nur von x abhängt. Bestimme zudem $S(x, y)$.

d) Gib je ein Beispiel aus der Thermodynamik für exakte Differentiale, nichtexakte Differentiale und deren integrierende Faktoren an.

Lösung.

a) Bemerkung: Die Aussage entspricht dem Poincaré-Lemma.
Zu zeigen: $\exists E(x,y) : \mathbf{F} = \nabla E \quad \Longleftrightarrow \quad \nabla \wedge \mathbf{F} = 0$

$\Longrightarrow$: $(\nabla \wedge \mathbf{F})_i = \epsilon_{ijk}\partial_j F_k = \epsilon_{ijk}\partial_j\partial_k E = 0$
Dabei wurde benutzt, dass die partiellen Ableitungen symmetrisch sind unter Vertauschung der Indizes und der total-antisymmetrische Tensor gegeben ist durch

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & ijk \text{ zyklisch,} \\ -1, & ijk \text{ antizyklisch,} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{L.16}$$

$\Longleftarrow$: Gegeben sei $\mathbf{F}$. Definiere die Funktion $E(x,y)$ wie folgt,

$$E = \int_\gamma \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}, \tag{L.17}$$

wobei γ ein glatter Weg vom Referenzpunkt (x_0, y_0) zum Punkt (x,y) darstellt. Dann gilt: $\mathbf{F} = \nabla E$. Wir zeigen noch, dass die so definierte Funktion $E(x,y)$ unabhängig vom Weg γ ist; betrachte zwei Wege γ_1 und γ_2 von (x_0, y_0) nach (x,y). Mit $E_i = \int_{\gamma_i} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}$ und dem Satz von Stokes folgt

$$E_1 - E_2 = \int_{\gamma_1 - \gamma_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \int_S (\nabla \wedge \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{S} = 0, \tag{L.18}$$

wobei S die vom Weg $\gamma = \gamma_1 - \gamma_2$ eingeschlossene Fläche bezeichnet.

b) E hängt nur vom Zustand (x,y) ab und nicht vom Weg γ, auf dem dieser erreicht wurde ("unabhängig von der Vergangenheit").

c) Aus a) wissen wir: $\mu\delta E$ exakt $(\mu\delta E = dS) \iff \partial_y(\mu F_x) = \partial_x(\mu F_y)$.
Mit $\mathbf{F} = (xy^2 + xye^x, 2x^2y + xe^x)$ und $\mu = \mu(x)$ folgt also

$$\begin{aligned} \mu(x)(2xy + xe^x) &= (\partial_x\mu(x))(2x^2y + xe^x) + \mu(x)(4xy + e^x + xe^x) \quad \text{bzw.} \\ x(\partial_x\mu(x)) &= -\mu(x). \end{aligned} \tag{L.19}$$

Somit finden wir für den integrierenden Faktor

$$\mu(x) = \frac{1}{x}, \tag{L.20}$$

wobei wir die Integrationskonstante gleich 1 gesetzt haben. Die Zustandsgrösse S findet man via Integration entlang dem Weg $(0,0) \to (x,0) \to (x,y)$:

$$S(x,y) = \int_0^y dy'\, S_y(x,y') + \int_0^x dx'\, S_x(x', y=0) = xy^2 + ye^x. \tag{L.21}$$

d) exaktes Differential: dU, dS, $dF, \ldots$
nicht-exaktes Differential: δQ, $\delta W, \ldots$
integrierender Faktor: $1/T$ zu $dS = \delta Q/T$,
$1/p$ zu $dV = \delta W/p$.