Aufgabe 1: Exakte Differentiale und integrierende Faktoren

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

$$dU = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \qquad \text{oder} \qquad \delta W = -P\mathrm{d}V \tag{1}$$

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

$$I(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{x}_1) = \int_{\mathcal{C}} \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x} = \int_{t_0}^{t_1} \mathrm{d}t\, \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}(t)) \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}, \tag{2}$$

wobei $\boldsymbol{x}_0$ und $\boldsymbol{x}_1$ die Anfangs- und Endpunkte des Wegs $\mathcal{C}$ sind, und t diesen Weg parametrisiert. Folgende Aussagen sind äquivalent: (i) $I(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{x}_1)$ ist wegunabhängig, (ii) $\boldsymbol{g}$ hat eine total differenzierbare Stammfunktion $f : \mathbb{R}^N \to \mathbb{R}$ mit $\boldsymbol{g} = \nabla f$, (iii) die *Integrabilitätsbedingung* ist für $\boldsymbol{g}$ erfüllt:

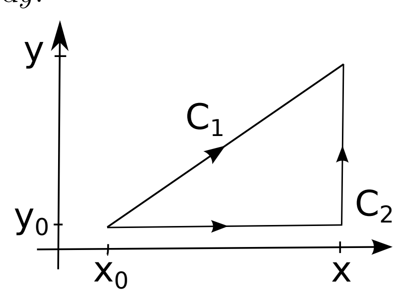
$$\frac{\partial g_i}{\partial x_j} = \frac{\partial g_j}{\partial x_i} \qquad \forall i, j \in \{1, \dots, N\}. \tag{3}$$

Wenn eine der Bedingungen gezeigt werden kann ist $I(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{x}_1) = f(\boldsymbol{x}_1) - f(\boldsymbol{x}_0)$ und das Differential $\mathrm{d}f = \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x} = \sum_i g_i\, \mathrm{d}x_i$ heißt *exakt* oder *total*. Andernfalls heißt es *nicht exakt*.

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

(b) Überprüfen Sie für die folgenden zwei Beispiele Gl. (3) und versuchen Sie f durch naive Integration zu erhalten: (b1) $\mathrm{d}f = y\,\mathrm{d}x + x\,\mathrm{d}y$ und (b2) $\mathrm{d}f = yx\,\mathrm{d}x + x^2\,\mathrm{d}y$.

(c) Berechnen Sie für die Differentiale (b1) und (b2) das Wegintegral $\int_{\mathcal{C}} \mathrm{d}f$ von $(x_0, y_0) = (0,0)$ bis $(x,y) = (3,2)$ über die rechts abgebildeten Wege.



(d) Ein nicht exaktes Differential $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}$ läßt sich durch einen *integrierenden Faktor* $u(\boldsymbol{x})$ in das exakte Differential $u(\boldsymbol{x})\, \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}$ überführen, indem man das Gleichungssystem

$$\frac{\partial(ug_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial(ug_j)}{\partial x_i} \qquad \forall i, j \in \{1, \dots, N\}. \tag{4}$$

löst. Führen Sie die Rechnung für das Beispiel $\mathrm{d}f = yx\,\mathrm{d}x + x^2\,\mathrm{d}y$ durch.

Aufgabe 2: Implizites Ableiten

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: $\mathrm{d}S = 0, \mathrm{d}U = 0$, 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:

$$\mathrm{d}f = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{yz} \mathrm{d}x + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{xz} \mathrm{d}y + \left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_{xy} \mathrm{d}z.$$

Jetzt verlangen wir, dass die erste Variation verschwindet:

$$\mathrm{d}f = 0.$$

Unsere Ausgangsgleichung lautet damit:

$$0 = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{yz} \mathrm{d}x + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{xz} \mathrm{d}y + \left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_{xy} \mathrm{d}z.$$

Leiten Sie daraus die folgenden vier nützlichen Beziehungen ab:

1. Es soll jetzt noch $z = \text{const}$ sein. Dann gilt:

   $$0 = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{yz} + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{xz} \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{zf}$$

   oder

   $$\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{zf} = -\frac{\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{yz}}{\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{xz}}$$

   und zyklische Permutationen dieser Formel.

2. Es soll wiederum $z = \text{const}$ sein. Dann gilt auch die (einleuchtende) Formel

   $$\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_{zf} = \frac{1}{\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{zf}}.$$

3. Es gilt:

   $$\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_{zf} \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right|_{xf} \cdot \left.\frac{\partial z}{\partial x}\right|_{yf} = -1.$$

4. Manchmal lassen sich die unabhängigen Variablen x, y und z als Funktionen eines Parameters u ausdrücken: $x = x(u)$, $y = y(u)$ und $z = z(u)$. Dann gilt, falls $z = \text{const}$:

   $$\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{zf} = \frac{\left.\frac{\partial y}{\partial u}\right|_{zf}}{\left.\frac{\partial x}{\partial u}\right|_{zf}}.$$