Institut für Theoretische Physik
TU Dresden

Prof. Dr. M. Vojta
PD Dr. M. Garst

Thermodynamik und Statistische Physik — Übung 1

Wintersemester 2018/19

Link: https://tu-dresden.de/mn/physik/itp/tfp/studium/lehre/ws18/tds

1. Integrabilitätsbedingung

Eine Form

$$\omega = f(x,y)dx + g(x,y)dy$$

heißt integrabel, wenn eine Funktion $h(x,y)$ existiert, deren vollständiges Differential dh identisch mit ω ist. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial f}{\partial y}\Big|_x = \frac{\partial g}{\partial x}\Big|_y$$

erfüllt ist. Im Falle von nur zwei unabhängigen Variablen kann man immer einen integrierenden Faktor $\alpha(x,y) \neq 0$ finden, so daß die Form $\alpha\omega$ integrabel ist.
Testen Sie, ob für die folgenden Fälle

a) $f(x,y) = x^2 - 4xy - y^2$ und $g(x,y) = -2x^2 - 2xy + 3y^2$,

b) $f(x,y) = 3x + y$ und $g(x,y) = -x - 3y$,

ω integrabel ist und bestimmen Sie $h(x,y)$. Finden Sie dazu im Falle einer nichtintegrablen Form einen geeigneten integrierenden Faktor $\alpha(x,y)$. *Hinweis:* $\alpha(x,y) = Ax + By$ mit $A, B \in \mathbb{R}$.

2. Legendre-Transformation

a) Gegeben sei eine Funktion $U(S)$ in einem Bereich, in welchem sich das Vorzeichen ihrer Krümmung nicht ändert. Es existiert eine eindeutige Darstellung der Funktion, wenn man anstelle der Koordinaten S und U die Steigung $T = dU/dS$ sowie den U-Achsenabschnitt F der Tangente an jedem Punkt des Funktionbildes als unabhängige Variable verwendet. Die Funktion $F(T)$ heißt Legendre-Transformierte zu $U(S)$. Auflösen der Beziehung $T = T(S)$ nach S definiert eine Funktion $S = S(T)$. Zeigen Sie, daß die Legendre-Transformierte und deren vollständiges Differential gegeben sind durch $F(T) = U(S(T)) - S(T)T$ und $dF(T) = -S(T)dT$.

b) Gegeben sei eine Fläche $U(S,V)$ mit positiver Steigung bezüglich S, $T = \partial U/\partial S|_V$, und negativer Steigung bezüglich V, $P = -\partial U/\partial V|_S$, und unveränderlichem Vorzeichen der Krümmung. Betrachten Sie die Legendre-Transformation für konstant gehaltenes V, d.h. $F(T,V) = U(S,V) - S\,T$ mit $S = S(T,V)$, als auch die Legendre-Transformation für konstant gehaltenes S, d.h. $H(S,P) = U(S,V) + VP$ mit $V = V(S,P)$. Bestimmen Sie die dazugehörigen vollständigen Differentiale. Mit der Entropie S, dem Volumen V, der Temperatur T und dem Druck P entsprechen die Funktionen $U(S,V)$, $F(T,V)$ und $H(S,P)$ der inneren Energie, der freien Energie und der Enthalpie.

3. Funktionaldeterminantenkalkül

Als Funktionaldeterminante bezeichnet man das Gebilde

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \quad = \quad \det \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial x} & \dfrac{\partial u}{\partial y} \\ \dfrac{\partial v}{\partial x} & \dfrac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \; .$$

a) Zeigen Sie die Relationen

$$(i) \quad \frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_y \qquad\qquad (ii) \quad \frac{\partial(x,v)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial v}{\partial y}\right|_x$$

$$(iii) \quad \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)} \qquad\qquad (iv) \quad \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(s,t)}\frac{\partial(s,t)}{\partial(x,y)} = \frac{\dfrac{\partial(u,v)}{\partial(s,t)}}{\dfrac{\partial(x,y)}{\partial(s,t)}} \; .$$

b) Es sei ein funktionaler Zusammenhang zwischen x und y durch $\phi(x,y) = \mathrm{const}$ gegeben, der eine Abhängigkeit $y = y(x)$ herstellt. Zeigen Sie, daß dann gilt:

$$\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_\phi \quad = \quad -\frac{\left.\dfrac{\partial \phi}{\partial x}\right|_y}{\left.\dfrac{\partial \phi}{\partial y}\right|_x} \; .$$

c) Der Funktionaldeterminantenkalkül soll nun zur Herleitung einiger Identitäten benutzt werden. Als Beispiel diene folgende Umformung:

$$\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_S = \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \quad = \quad \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_P \cdot \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial S}\right|_V \; .$$

Zeigen Sie analog unter Verwendung von Funktionaldeterminanten und der Integrabilitätsbedingungen für innere Energie $U(S,V)$ und Enthalpie $H(S,P)$, dass folgende Relationen gelten

$$(i) \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_S \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_P = 1 \tag{1}$$

$$(ii) \quad \kappa_S C_P = \kappa_T C_V \tag{2}$$

$$(iii) \quad \alpha = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_T \tag{3}$$

$$(iv) \quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P \cdot \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T = \frac{\alpha}{\kappa_T} \tag{4}$$

$$(v) \quad \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_U = -\frac{\left.\dfrac{\partial U}{\partial V}\right|_T}{\left.\dfrac{\partial U}{\partial T}\right|_V} = \frac{1}{C_V}\left[P - T\frac{\alpha}{\kappa_T}\right] \tag{5}$$

mit $C_V \equiv T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V$, $C_P \equiv T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_P$, $\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_S$, $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T$ und $\alpha = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P$.