Mathematische Methoden der Physik

Musterlösung der Aufgaben 64, 65

WS 14/15

64. Isentropen

Bislang haben wir physikalische Phänomene behandelt, die sich im Anschauungsraum abspielen, der durch den dreidimensionalen euklidischen Raum $\mathbb{E}^3$ modelliert wird. Die Basis des Differenzvektorraums $\mathbb{R}^3$ hat es uns stets ermöglicht, für Kurven, Flächen und Volumina Parametrisierungen wie z.B.

$$\gamma : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{E}^3; t \mapsto \gamma(t) = p_0 + \gamma_x(t)e_x + \gamma_y(t)e_y + \gamma_z(t)e_z$$

mit Funktionen $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ anzugeben. Zwischen diesen reellwertigen Funktionen, $\gamma(t)$ und den Koordinatenfunktionen $x, y, z : \mathbb{E}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ besteht der Zusammenhang

$$x(\gamma(t)) = \gamma_x(t) \quad y(\gamma(t)) = \gamma_y(t) \quad z(\gamma(t)) = \gamma_z(t).$$

Die konzeptionelle Schwierigkeit in der Thermodynamik besteht darin, dass die Zustandsfläche M in keinen euklidischen Raum eingebettet ist und dies auch nicht kanonisch möglich ist – es ist das erste Beispiel für ein Objekt, das Sie in ihrer Mathematikvorlesung (hoffentlich) als nicht-eingebettete Mannigfaltigkeit kennenlernen werden. Die Parametrisierung von Kurven in obiger Form ist daher nicht mehr möglich, allerdings existieren auch für M Koordinatenfunktionen $M \rightarrow \mathbb{R}$. Die Gleichgewichtszustände eines idealen Gases mit konstanter Teilchenzahl lassen sich durch zwei der drei Parameter Temperatur, Druck und Volumen eindeutig charakterisieren, was für M bedeutet, dass zwei der drei Koordinatenfunktionen

$$T : M \rightarrow \mathbb{R} \quad V : M \rightarrow \mathbb{R} \quad P : M \rightarrow \mathbb{R}$$

eine sog. Karte von M bilden. Ein Gleichgewichtszustand mit Druck P_1 , Volumen V_1 und Temperatur T_1 entspricht einem Punkt $p \in M$, der

$$T(p) = T_1 \quad V(p) = V_1 \quad P(p) = P_1$$

erfüllt. Eine differenzierbare Kurve $\gamma : \mathbb{R} \rightarrow M$ kann eindeutig durch zwei der drei Angaben $T(\gamma(t)), V(\gamma(t)), P(\gamma(t))$ charakterisiert werden, ganz so wie man im $\mathbb{E}^3$ dazu die Koordinatenfunktionen x, y, z auf $\gamma(t)$ anwenden muss. Es ist auch in diesem allgemeineren Fall weiterhin möglich, über die Differentiale der Koordinatenfunktionen dV, dT, dP zu sprechen und entsprechende Tangentialvektorfelder $\partial_V, \partial_T, \partial_P$ zu verwenden. Ein Tangentialvektor an γ hat dann für die Koordinatenwahl T, V die Form

$$\gamma'(t) = T' \partial_T + V' \partial_V,$$

wobei $T' := \frac{d}{dt}T(\gamma(t))$ und $V' := \frac{d}{dt}V(\gamma(t))$ sind.

Wir suchen im Folgenden diejenigen Kurven auf M , entlang derer die Wärmeform Q verschwindet, d.h. für die $Q_\gamma(t)(\gamma'(t)) = 0$ für alle $t \in \mathbb{R}$ gilt. Diese Forderung ist äquivalent dazu, dass für jeden beliebigen Kurvenabschnitt $\tilde{\gamma}$ beim entsprechenden thermodynamischen Prozess, den das System durchläuft, keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, d.h. $\int_{\tilde{\gamma}} Q = 0$ gilt. Dies ist gemeint, wenn man etwas nachlässig „ $\delta Q = 0$ “ schreibt. Die Wärmeform eines idealen Gases ist durch

$$Q = C_V dT + PdV$$

gegeben, wobei Druck, Volumen und Temperatur der idealen Gasgleichung $PV = nRT$ genügen. Letztere bedeutet in unserem Zusammenhang

$$P(p)V(p) = nRT(p) \quad \forall p \in M.$$

Wir können daher

$$Q = C_V dT + nR \frac{T}{V} dV \tag{1}$$

schreiben. Entlang der gesuchten Kurve gilt also

$$0 = C_V \frac{d}{dt} T(\gamma(t)) + nR \frac{T(\gamma(t))}{V(\gamma(t))} \frac{d}{dt} V(\gamma(t))$$

was zu

$$-nR \int \frac{\frac{d}{dt} V(\gamma(t))}{V(\gamma(t))} dt = C_V \int \frac{\frac{d}{dt} T(\gamma(t))}{T(\gamma(t))} dt$$

umgeformt werden kann. Wir können nun auf beiden Seiten die Substitutionsregel anwenden und erhalten mit $\tilde{V} := V(\gamma(t))$ und $\tilde{T} := T(\gamma(t))$

$$-nR \int \frac{d\tilde{V}}{\tilde{V}} = C_V \int \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}}.$$

Dies ist die formale Begründung, warum man in der Thermodynamik mit den Differentialen der Zustandsfunktionen häufig formal so rechnet als handelte es sich um Integrationsmaße – die Dekoration durch eine Tilde unterlässt man dabei und schreibt einfach $\tilde{V} = V$ und $\tilde{T} = T$. Beide Seiten können elementar integriert werden und es folgt

$$-nR \ln \tilde{V} = C_V \ln \tilde{T} + \text{const.},$$

woraus sich als implizite Gleichung für eine Isentrope

$$T(\gamma(t))V(\gamma(t))^{\frac{nR}{C_V}} = \text{const.}$$

ergibt. Verwendet man nun die allgemeine Gasgleichung, um T oder V durch P zu ersetzen, so erhält man

$$\begin{aligned} P(\gamma(t))V(\gamma(t))^{1+\frac{nR}{C_V}} &= \text{const.} \\ T(\gamma(t))^{1+\frac{nR}{C_V}} P(\gamma(t))^{\frac{C_V}{nR}} &= \text{const.} \end{aligned}$$

Es ist lediglich zu beachten, dass die Konstanten auf der rechten Seite der drei Gleichung nicht übereinstimmen, sondern hier lediglich ausgesagt wird, dass die angegebenen Produkte von Potenzen zweier Zustandsvariablen entlang einer Isentrope konstant sind. Die Kurven, die Sie in der Literatur zu Gesicht bekommen, sind die Bilder der Kurven auf M , die man mittels der Koordinatenfunktionen auf $\mathbb{R}^2$ heruntergezogen hat.

Wie Sie gesehen haben, können die formalen Rechnungen der Thermodynamik, insbesondere der arglose Umgang mit Differentialen, mit den Mitteln der Vorlesung hinreichend gut fundiert werden. Sie sollten den Formalismus nicht als übertriebene Schikane verstehen; natürlich ist es so, dass die Rechnungen, die Ihnen „quick and dirty“ anderenorts präsentiert werden, richtige Ergebnisse liefern. Sobald Sie allerdings selbst etwas (womöglich Neues!) berechnen sollen und Sie auf Probleme stoßen, ist es häufig hilfreich, sich den mathematischen Hintergrund in Erinnerung zu rufen und dann gegebenenfalls festzustellen, dass man bei formalen Manipulationen an „unendlich kleinen Größen“ an einer Stelle vielleicht doch zu sehr dem eigenen Wunschenken erlegen ist.

65. Isotherme Zustandsänderung eines van-der-Waals-Gases

Mit der erbrachten Vorarbeit ist diese Aufgabe nun sehr leicht zu bewältigen. Wir betrachten einen Abschnitt einer Isotherme $\gamma : [0, 1] \rightarrow M$ zur Temperatur T_1 , entlang derer das Volumen von V_1 auf V_2 vergrößert wird. Dies bedeutet

$$T(\gamma(t)) = T_1 \forall t \in [0, 1] \Rightarrow \frac{d}{dt}T(\gamma(t)) = 0 \forall t \in [0, 1]$$

sowie

$$V(\gamma(0)) = V_1 \quad V(\gamma(1)) = V_2.$$

Die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme ist $\int_\gamma Q$ und berechnet sich hier gemäß

$$\begin{aligned} \int_\gamma Q &= \int_\gamma C_V dT + \int_\gamma P dV \\ &= \int_0^1 C_V \underbrace{\left(\frac{d}{dt}T(\gamma(t)) \right)}_{=0} dt + \int_0^1 P(\gamma(t)) \left(\frac{d}{dt}V(\gamma(t)) \right) dt \\ &= \int_0^1 \left(\frac{nRT(\gamma(t))}{V(\gamma(t)) - nb} - \frac{n^2a}{V^2(\gamma(t))} \right) \left(\frac{d}{dt}V(\gamma(t)) \right) dt \\ &= \int_0^1 \left(\frac{nRT_1}{V(\gamma(t)) - nb} - \frac{n^2a}{V^2(\gamma(t))} \right) \left(\frac{d}{dt}V(\gamma(t)) \right) dt \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT_1}{\tilde{V} - nb} - \frac{n^2a}{\tilde{V}^2} \right) d\tilde{V} \\ &= nRT_1 \ln(\tilde{V} - nb) + \frac{n^2a}{\tilde{V}} \Big|_{V_1}^{V_2} \\ &= nRT_1 \ln \left(\frac{\tilde{V}_2 - nb}{\tilde{V}_1 - nb} \right) + \frac{n^2a}{\tilde{V}_2} - \frac{n^2a}{\tilde{V}_1}. \end{aligned}$$