Differentialformen für die Thermodynamik

(Bitte den Text über Kettenregel und Koordinatenfunktionen zuerst lesen.) Normaler Weise bevorzugen wir bis einschließlich Dimension 3 die Vektoranalysis vor den Differentialformen, weil die Vektoranalysis die anschaulichere Beschreibung des mehrdimensionalen Integrierens und Differenzierens ist und weil die Differentialformen erst ab Dimension 4 ihre Vorteile zeigen. Daher muß zuerst die Frage beantwortet werden:
Warum tauchen in der dreidimensionalen Thermodynamik die Differentialformen überhaupt auf?

Die Vektoranalysis lebt davon, dass wir den $\mathbb{R}^3$ nicht nur als Vektorraum, sondern als Euklidischen Raum, *mit Skalarprodukt*, zur Verfügung haben. In der Thermodynamik gibt es jedoch kein Skalarprodukt, das eine physikalische Bedeutung hat. Deshalb können Kurvenintegrale **nicht** Integranden haben, die Skalarprodukt aus einem Vektorfeld mit dem Tangentialvektor der Kurve sind (wie bei der einfachsten Formulierung des Stokeschen Satzes). Man muß daher lernen, die Ableitung von Funktionen und deren Anwendung auf Tangentialvektoren von Kurven (in der Kettenregel) ohne ein bequemes Skalarprodukt zu beschreiben. Dazu dienen die Differentialformen. Von deren Maschinerie benötigen wir nur einen sehr kleinen Teil, weil wir in der Thermodynamik nur an Dimension 3 interessiert sind (und zwar nicht, weil wir im $\mathbb{R}^3$ leben, sondern weil ein kanonisches Ensemble durch drei Funktionen, z.B. T, V, N, spezifiziert ist).

Wir setzen unser Beispiel fort, in dem Koordinatenfunktionen x_1, x_2 usw. mit Hilfe von Landkarten gewählt worden sind. Eine Kurve wird dadurch gegeben, dass wir die Koordinaten der Kurvenpunkte als Funktionen eines Kurvenparameters angeben: $x_1 = x_1(t),\ x_2 = x_2(t)$. Das gilt dann auch für alle anderen Koordinatenfunktionen $x_j = x_j(t)$, und da diese auch bekannte Funktionen von einander sind, $x_j = x_j(x_1, x_2)$ usw., so kennen wir die Darstellung der Kurve in allen Systemen, z.B. $x_j(t) = x_j(x_1(t), x_2(t))$. Natürlich geben Sie die Tangentialvektoren so gegebener Kurven mit Hilfe der Ableitungen der darstellenden Funktionen an:

$$(x_1'(t), x_2'(t)) \ \text{ und } \ x_j'(t) = \frac{\partial x_j}{\partial x_1} x_1'(t) + \frac{\partial x_j}{\partial x_2} x_2'(t),\ j \neq 1, 2.$$

Für Kurven haben wir die Koordinaten als Funktionen eines Kurvenparameters spezifiziert. Umgekehrt spezifizieren wir Funktionen, indem wir die

Funktionswerte als Funktionen der Koordinaten berechnen: $f = f(x_1, x_2)$. Insbesondere sind alle Koordinatenfunktionen solche Funktionen.

Dann ist klar, wie Funktionen längs Kurven, also $f(t) = f(x_1(t), x_2(t))$, zu differenzieren sind:

$$f'(t) = \frac{\partial f}{\partial x_1} x_1'(t) + \frac{\partial f}{\partial x_2} x_2'(t) = (\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}) \cdot \begin{pmatrix} x_1'(t) \\ x_2'(t) \end{pmatrix}.$$

Natürlich ist niemand im Zweifel darüber, dass im System mit den Koordinatenfunktionen x_1, x_2 die Ableitung von f durch $(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2})$ beschrieben wird, und der Tangentialvektor der Kurve durch $(x_1'(t), x_2'(t))$. *Darüber hinaus ist es jedoch außerordentlich zweckmäßig, einen Kalkül zu haben, in dem man die Ableitungen von Funktionen und Kurven ausdrücken kann, ohne die gerade bevorzugten Koordinaten erwähnen zu müssen.*

Dafür haben sich folgende **Konventionen** durchgesetzt:
Ein Funktionssymbol f darf so verwendet werden, dass man $f(x_1, x_2)$ und ebenso $f(x_3, x_4)$ usw. schreiben darf. Als *Rechenvorschrift* bedeutet dabei f jedesmal etwas anderes, nämlich, wenn (x_1, x_2) und (x_3, x_4) Zahlenpaare sind, die *denselben* Punkt (in verschiedenen Koordinaten) beschreiben, dann sollen die beiden Rechenvorschriften

$$(x_1, x_2) \to f(x_1, x_2) \quad \text{und} \quad (x_3, x_4) \to f(x_3, x_4)$$

denselben Wert ergeben.
Das Symbol c für eine Kurve, $c(t)$ für einen Kurvenpunkt, bezeichnet in jedem Koordinatensystem die dort zu verwendenden Darstellungen,

$$(x_1(t), x_2(t)), \ (x_3(t), x_4(t)) \text{ usw.}$$

Mit diesen Verabredungen liefert $f(c(t))$ zu jedem Kurvenparameter t den Wert f der Funktion an dem betreffenden Kurvenpunkt, d.h., $f(c(t))$ darf als Symbol benutzt werden *ohne* das Koordinatensystem anzugeben.

Diese Verabredungen müssen nun auf die Ableitungen von Kurven und Funktionen ausgedehnt werden. Bei den Kurven kann man das selber raten: $c'(t)$ bezeichnet den Tangentialvektor im Kurvenpunkt $c(t)$. Dabei bedeutet $c'(t)$ in jedem Koordinatensystem die Ableitung der Koordinatenfunktionen, die die Kurve spezifizieren, also

$$c'(t) \ \text{ bedeutet } (x_1'(t),\ x_2'(t)), \text{ bzw } \ (x_3'(t),\ x_4'(t)), \ \text{ usw.}$$

$$\text{mit der Umrechnung } \begin{pmatrix} x_3'(t) \\ x_4'(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_3}{\partial x_1} & \frac{\partial x_3}{\partial x_2} \\ \frac{\partial x_4}{\partial x_1} & \frac{\partial x_4}{\partial x_2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1'(t) \\ x_2'(t) \end{pmatrix}.$$

Die hier auftretende Matrix ist die Jacobi-Matrix des Koordinatenwechsels.
Die Ableitung der Funktion f beschreibt man mit dem Symbol df. Es hat viele Namen: *Ableitung von f* oder *Differential von f* oder *totales Differential von f* oder *äußere Ableitung von f*. Es wird so verwendet:

$$(f \circ c)'(t) = df \cdot c'(t) = df|_{c(t)} \cdot c'(t) = df|_{c(t)}(c'(t)) = df(c'(t)).$$

Wieder bedeutet df als Rechenvorschrift in jedem Koordinatensystem etwas anderes, aber so, dass der Wert von $(f \circ c)'(t)$ in allen Systemen derselbe ist. Natürlich gelten diese Verabredungen auch für alle Koordinatenfunktionen, z.B. ist $dx_j \cdot c'(t) = x_j'(t)$. Deshalb liefert die Kettenregel:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot dx_2, \qquad df \cdot c'(t) = \frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot x_1'(t) + \frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot x_2'(t).$$

Beachten Sie, dass man diese Formeln nur hinschreiben kann, weil man die Koordinaten als Funktionen betrachtet. Genau wie in der Mathematik treten auch in der Thermodynamik noch etwas allgemeinere Objekte auf, die sogenannten Differentialformen (vom Grad 1). Der Name kommt daher, dass sie aussehen wie Differentiale von Funktionen, aber das nicht immer sind. Für zwei beliebige Funktionen g_1, g_2 definiere in einem Koordinatensystem (und damit in allen):

$$\omega := g_1 dx_1 + g_2 dx_2.$$

Wäre ω das Differential einer Funktion f, so müßte wegen der Symmetrie der gemischten zweiten partiellen Ableitungen gelten:

$$\frac{\partial g_1}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_2}\frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1}\frac{\partial f}{\partial x_2} = \frac{\partial g_2}{\partial x_1} \qquad \text{(Integrierbarkeitsbedingung für } \omega\text{)}.$$

Diese Integrierbarkeitsbedingungen sind daher immer erfüllt, wenn man weiß, dass eine Differentialform tatsächlich sogar (totales) Differential einer Funktion ist. In der Thermodynamik heißen diese Integrierbarkeitsbedingungen *Maxwell Relationen.*

Kurvenintegrale von Differentialformen

Die Differentialformen sind nun das Werkzeug, das erlaubt, ohne die Hilfe

von Skalarprodukten, Kurvenintegrale zu definieren und Integralsätze zu formulieren und zu beweisen. Mit den Darstellungen in einem Koordinatensystem werden die neuen Begriffe auf schon bekannten Definitionen aufgebaut. Ihre Leistungsfähigkeit können sie jedoch nur entfalten, weil sie tatsächlich Begiffe definieren, die unabhängig vom Koordinatensystem sind.
Definition des Integrals einer Differentialform ω längs einer Kurve c (zweite Zeile mit Koordinatenfunktionen x_1, x_2):

$$\begin{aligned}\int_c \omega &:= \int_{t_1}^{t_2} \omega|_{c(t)} \cdot c'(t)\, dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \big(g_1(c(t)) \cdot x_1'(t) + g_2(c(t)) \cdot x_2'(t)\big) dt.\end{aligned}$$

Diese Integrale sind nicht nur unabhängig vom Koordinatensystem, sie ändern ihre Werte auch nicht, wenn die Kurven anders parametrisiert werden. Daher kann man sich in der Thermodynamik aussuchen, ob man eine Differentialform $\omega = T\,dS$ in den geläufigen V, P-Koordinaten oder lieber in S, T-Koordinaten integrieren will! Und, falls die Integrierbarkeitsbedingungen erfüllt sind, dann sind diese Kurvenintegrale auch noch unempfindlich gegenüber Variationen der Kurve c mit festen Endpunkten. Daher kann man mit diesen Kurvenintegralen Stammfunktionen f einer Differentialform ω definieren, wenn diese die Integrierbarkeitsbedingungen erfüllt. (Stammfunktion f bedeutet: $df = \omega$.)

Integranden für zweidimensionale Integrationen

Als nächstes ist es wichtig, Integranden für zweidimensionale Integrationen zu erfinden, die ebenso gute Eigenschaften für Flächenintegrale ergeben, wie wir es eben mit den Differentialformen als Integranden von Kurvenintegralen gesehen haben.
Wir beginnen mit dem Kurvenintegral einer Differentialform ω und variieren die Kurve so, dass eine Fläche überstrichen wird. Mit dem eindimensionalen Hauptsatz der Differential - und Integralrechnung können wir die Differenz von zweien dieser Kurvenintegrale als zweidimensionales Integral schreiben. Schließt man noch eine eindimensionale partielle Integration an, so hat das zweidimensionale Integral bemerkenswerte Eigenschaften:
1. Der Integrand hängt nur von *ersten Ableitungen* von ω ab. Daher ist das erhaltene Integral ein Vorbild für Integralsätze.

2. Das zweidimensionale Integral ist von der Parametrisierung der von den Kurven überstrichenen Fläche unabhängig, daher zeigt es, welche Form Flächenintegrale haben müssen. (Kein physikalisch interessantes Flächenintegral hängt von der Flächenparametrisierung ab!)
3. Der aus Ableitungen von ω gebildete Integrand eines Flächenintegrals zeigt, wie man Differentialformen vom Grad 1 *unabhängig vom Koordinatensystem* differenzieren kann. Das liefert die Definition der äußeren Ableitung $d\omega$ von ω (und zwar immer weiter ohne die Hilfe von Skalarprodukten).

Nun zu den Einzelheiten. Wir beginnen mit einer differenzierbaren Schar von Kurven $t \to c(s,t)$. Hier ist t der Kurvenparameter für die Kurvenintegrale der Differentialform ω und s heißt Deformationsparameter der Kurvenschar. Wir nehmen an, dass die Kurven feste Endpunkte haben, etwa

$$\forall_s \; c(s,t_0) = p, \; c(s,t_1) = q.$$

Wir beschreiben die Differenz von Kurvenintegralen mit einer stetig differenzierbaren Funktion F:

$$F(s) := \int_{c(s,.)} \omega \quad - \int_{c(0,.)} \omega, \qquad F(s) = \int_0^s F'(s)\, ds.$$

Die Ableitung $F'(s)$ kann durch Differentiation unter dem t-Integral berechnet werden:

$$\begin{aligned} F'(s) &= \frac{\partial}{\partial s} \int_{t_0}^{t_1} \left(\omega|_{c(s,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial t} c(s,t) \right) dt \\ &= \int_{t_0}^{t_1} \left((\frac{\partial}{\partial s} \omega|_{c(s,t)}) \cdot \frac{\partial}{\partial t} c(s,t) + \omega|_{c(s,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial s} \frac{\partial}{\partial t} c(s,t) \right) dt. \end{aligned}$$

In diesem Ausdruck für $F'(s)$ stört uns der zweite Summand im Integranden, erstens, weil wir lieber nur Ableitungen von ω hätten und zweitens, weil von der von den Kurven überstrichenen Fläche $(s,t) \to c(s,t)$ nicht nur Tangentialvektoren sondern auch zweite Ableitungen $\frac{\partial}{\partial s}\frac{\partial}{\partial t} c$ auftreten.

Dieser Mangel kann behoben werden, weil für $t = t_0$ und $t = t_1$ gilt:

$$\int_0^{s_1} \left(\omega|_{c(s,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial s} c(s,t) \right) ds = 0, \qquad \text{also}$$

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{t_0}^{t_1} \left(\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{s_1} \left(\omega|_{c(s,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial s} c(s,t) \right) ds \right) dt \\ &= \int_{t_0}^{t_1} \int_0^{s_1} \left((\frac{\partial}{\partial t} \omega|_{c(s,t)}) \cdot \frac{\partial}{\partial s} c(s,t) + \omega|_{c(s,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial s} c(s,t) \right) ds\, dt. \end{aligned}$$

Dies letzte Integral wird von $\int F'(s) ds$ abgezogen und ergibt

---

$$F(s_1) = \int_0^{s_1} \int_{t_0}^{t_1} \left((\frac{\partial}{\partial s} \omega|_{c(s,t)}) \cdot \frac{\partial}{\partial t} c(s,t) - \; (\frac{\partial}{\partial t} \omega|_{c(s,t)}) \cdot \frac{\partial}{\partial s} c(s,t) \right) \, dt\, ds.$$

Die oben angeführten Mängel haben sich also beseitigen lassen und das Ergebnis ist erstaunlich:
Erstens wird die Differenz von zwei Kurvenintegralen von ω durch ein zweidimensionales Integral ausgedrückt, das nur *Ableitungen* von ω im Integranden hat und daher schon einmal so aussieht wie eine Verallgemeinerung des Hauptsatzes der Differential - und Integralrechnung (Satz von Stokes).
Zweitens hängt dies zweidimensionale Integral offensichtlich *nicht* von der Parametrisierung des überstrichenen Flächenstückes ab, weil sein Wert ja gleich der Differenz von zwei parametrisierungsunabhängigen Kurvenintegralen ist.
Wir müssen nur noch die vorkommenden Ableitungen von ω in einem Koordinatensystem hinschreiben, damit dieses Integral ein bekannteres Aussehen bekommt.

Die Kurvenschar $c(s,t)$ wird in einem Koordinatensystem repräsentiert als $(x_1(s,t), x_2(s,t))$ und die Differentialform $\omega|$ längs des Flächenstückes durch

$$\omega|_{c(s,t)} = g_1(x_1(s,t), x_2(s,t)) dx_1 + g_2(x_1(s,t), x_2(s,t)) dx_2.$$

Nun kann man unseren Integranden durch Ausführen der partiellen Differentiation in diesem Koordinatensystem berechnen. Die Terme in denen nur partielle Ableitungen von x_1 vorkommen, oder nur solche von x_2, fallen wegen des Minuszeichens heraus, übrig bleibt:

$$
\begin{aligned}
F(s_1) = \int_0^{s_1} \int_{t_0}^{t_1} & \Big(\frac{\partial g_1}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial s}\frac{\partial x_1}{\partial t} - \frac{\partial g_1}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial t}\frac{\partial x_1}{\partial s}\Big) \\
& + \Big(\frac{\partial g_2}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial s}\frac{\partial x_2}{\partial t} - \frac{\partial g_2}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial t}\frac{\partial x_2}{\partial s}\Big) ds\, dt \\
= \int_0^{s_1} \int_{t_0}^{t_1} & \Big(\frac{\partial g_1}{\partial x_2} - \frac{\partial g_2}{\partial x_1}\Big) \cdot \Big(dx_2(\frac{\partial c}{\partial s})dx_1(\frac{\partial c}{\partial t}) - dx_2(\frac{\partial c}{\partial t})dx_1(\frac{\partial c}{\partial s})\Big) ds\, dt.
\end{aligned}
$$

In dem letzten Integral sind die Beiträge, die von ω kommen und die, die von c kommen, übersichtlich getrennt. Z.B. sieht man sofort, dass das Integral null ist, wenn ω die Integrierbarkeitsbedingungen erfüllt. Ferner sieht man, dass die Ableitungen von ω nur in der schiefsymmetrischen Form $(\frac{\partial g_1}{\partial x_2} - \frac{\partial g_2}{\partial x_1})$ vorkommen. Das hat die Koordinatenunabhängigkeit dieser Differenz zur Folge, weil die störenden zweiten Ableitungen des Koordinatenwechsels sich herausheben. Schließlich sieht man, dass die Tangentialvektoren $\frac{\partial c}{\partial s}, \frac{\partial c}{\partial t}$ ebenfalls schiefsymmetrisch vorkommen (Vorzeichenwechsel beim Vertauschen). Das ist für die Unabhängigkeit des zweidimensionalen Integrals von der Parametrisierung der Fläche verantwortlich, weil dadurch beim Koordinatenwechsel die Funktionaldeterminante der Reparametrisierung ins Spiel kommt, die man im Integral für die Anwendung der Substitutionsregel braucht. Es ist nicht Ziel dieses Überblicks, alle diese Eigenschaften zu beweisen. Es ging darum, zu zeigen, wie die Erfordernisse der zweidimensionalen Integralrechnung (beim Fehlen von hilfreichen Skalarprodukten) zu den schiefsymmetrischen Bildungen führen, die charakteristisch für die Differentialformen und ihre (koordinatenunabhängige) äußere Ableitung sind. Ich will nur noch die dieses Kapitel abschließenden Definitionen angeben.

Für zwei 1-Formen ω, μ definieren wir ihr schiefsymmetrisches Produkt (oder: Dachprodukt, oder: äußeres Produkt) durch

$$\omega \wedge \mu(\vec{v}, \vec{w}) := \omega(\vec{v}) \cdot \mu(\vec{w}) - \omega(\vec{w}) \cdot \mu(\vec{v}).$$

Hieraus folgt $df \wedge df = 0$. Damit schreibt sich unser letztes Integral so:

$$F(s_1) = \int_0^{s_1} \int_{t_0}^{t_1} (dg_1 \wedge dx_1 + dg_2 \wedge dx_2)(\frac{\partial c}{\partial s}, \frac{\partial c}{\partial t})\, ds\, dt.$$

Und der von ω abhängige Teil ist die *für die Integralrechnung relevante Ableitung* $d\omega$ von ω, ausgedrückt im Koordinatensystem x_1, x_2 also:

$$\omega = g_1 dx_1 + g_2 dx_2 \quad \Rightarrow \quad d\omega := dg_1 \wedge dx_1 + dg_2 \wedge dx_2.$$
$$= \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_1} - \frac{\partial g_1}{\partial x_2}\right)(dx_1 \wedge dx_2).$$