

Die Kettenregel für die Thermodynamik

Ziel ist, die in der Thermodynamik benutzten Differentiationsregeln, die auf den ersten Blick nicht denen aus der Mathematik ähneln, doch als dieselben zu beschreiben – oder wer hat

$$\frac{\partial u}{\partial v}\Big|_w \cdot \frac{\partial v}{\partial w}\Big|_u \cdot \frac{\partial w}{\partial u}\Big|_v = -1$$

schon in der Mathematik gesehen?

Die erste Schwierigkeit ist, dass die partiellen Ableitungen nicht nur nach den Basisfunktionen eines Koordinatensystems genommen werden sondern nach einer *größeren* Anzahl von Funktionen. Die zweite Schwierigkeit ist, dass der Unterschied zwischen *Funktionen* und *Variablen* völlig aufgehoben ist, woran man sich erst gewöhnen muß. Hier ist ein Erklärungsversuch.

Stellen Sie sich vor, jeder im Hörsaal habe eine Landkarte von Europa vor sich, aber ohne Meridiane und Breitenkreise. Auch die Ränder seien abgeschnitten, um die Orientierung der Karten zu erschweren. Außerdem seien die Karten mit lauter verschiedenen Projektionen hergestellt. Jeder von Ihnen soll jetzt ein Koordinatensystem auf seine Karte zeichnen. Die Koordinaten des ersten heißen x_1, x_2 , die des zweiten x_3, x_4 , usw. Nun kann offenbar jeder seine Koordinaten für die richtigen Koordinaten halten, die aller anderen sind dann Funktionen von seinen Koordinaten. (Klar: Jedes (x_1, x_2) bestimmt einen Punkt in Europa und auf jeder Karte bekommt dieser Punkt zwei reelle Werte zugeordnet, $(x_3(x_1, x_2), x_4(x_1, x_2))$, usw.) Offenbar ist es der bessere Standpunkt, sich darauf zu einigen: Alle Koordinaten sind Funktionen – man kann sich denken: Funktionen definiert auf den Punkten von Europa, aber das wird nicht wichtig sein.

Tatsächlich ist die Situation in der Thermodynamik so ähnlich: Im ersten Anlauf ist jedes kanonische Ensemble mit Temperatur T , Volumen V und Teilchenzahl N wie ein Punkt von Europa bestimmt durch die Koordinaten (T, V, N) , und die anderen thermodynamischen Größen sind Funktionen von diesen. Es zeigt sich bald, dass man T, V, N keine Vorzugsrolle vor den anderen thermodynamischen Funktionen (Entropie, Druck, Freie Energie, Enthalpie, . . .) einräumen möchte, sondern sie alle, gleichberechtigt, als Funktionen auf der Menge der Ensembles betrachten will. Wie in dem Beispiel mit den Landkarten reden wir also nur noch über thermodynamische Funktionen, nicht mehr über Koordinaten. Das hindert uns aber nicht

daran, für jedes Paar x_1, x_2 reeller Zahlen z.B. $x_3(x_1, x_2)$ als Funktion dieser reellen Zahlen anzusehen, wie schon immer. Die einzige Zutat ist, dass die Zahlen x_1, x_2 auch Werte der ebenso bezeichneten Funktionen sind.

Die partiellen Ableitungen sind dazu da, die Ableitungen höher dimensionaler Funktionen mit eindimensionalen Ableitungen zu beschreiben, also etwa die Ableitung der Funktion $x_3 = x_3(x_1, x_2)$ durch

$$\frac{\partial x_3}{\partial x_1} = \frac{\partial x_3}{\partial x_1} \Big|_{x_2}, \quad \frac{\partial x_3}{\partial x_2} = \frac{\partial x_3}{\partial x_2} \Big|_{x_1}.$$

Dabei bedeutet $\Big|_{x_2}$, dass die Funktion x_3 bei festem Wert x_2 als Funktion von x_1 allein, also als eindimensionale Funktion, behandelt werden soll.

Zu jedem festen x_2 können wir auch die Umkehrfunktion von $x_1 \rightarrow x_3$ betrachten, also

$$x_1(x_3(x_1)) \Big|_{x_2} = x_1.$$

Dies kann nach der Kettenregel differenziert werden (Vor: $\frac{\partial x_3}{\partial x_1}, \frac{\partial x_1}{\partial x_3} \neq 0$):

$$\frac{\partial x_1}{\partial x_3} \Big|_{x_2} \cdot \frac{\partial x_3}{\partial x_1} \Big|_{x_2} = 1 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial x_1}{\partial x_3} \Big|_{x_2} = \frac{1}{\frac{\partial x_3}{\partial x_1} \Big|_{x_2}}.$$

Hier lohnt sich also die gleichberechtigte Behandlung von x_1, x_3 zum ersten Mal: Die Ableitung der Umkehrfunktion $\frac{\partial x_1}{\partial x_3} \Big|_{x_2}$ wird in außerordentlich suggestiver Weise als Kehrwert der Ableitung von $x_1 \rightarrow x_3$ berechnet.

In der Thermodynamik konnten irgendwelche der Funktionen T, V, N gegen andere Funktionen ausgetauscht werden. Auch das wollen wir in unserem Beispiel machen und mit Standardsätzen begründen. Die Menge der Punkte, auf denen eine Koordinatenfunktion konstant ist, ist eine Kurve. Wir wollen auf der Kurve, die durch $x_3(x_1, x_2) = c_3$ gegeben ist, x_2 als Funktion von x_1 und, natürlich, der Konstanten c_3 schreiben. Dazu dient der Satz über implizit definierte Funktionen. Also, wir suchen eine Funktion $x_2 = x_2(x_1, c_3)$, so dass gilt

$$x_3(x_1, x_2(x_1, c_3)) = c_3.$$

Wir differenzieren mit der Kettenregel nach x_1 :

$$\frac{\partial x_3}{\partial x_1} \Big|_{x_2} + \frac{\partial x_3}{\partial x_2} \Big|_{x_1} \cdot x_2'(x_1) = 0.$$

Erstens, falls $\frac{\partial x_3}{\partial x_2} \Big|_{x_1} \neq 0$, lesen wir das Ergebnis als gewöhnliche Differentialgleichung für die gesuchte Funktion $x_2 = x_2(x_1, c_3)$ – das ist eine bequeme Methode, sich von der Existenz dieser Funktion zu überzeugen. Da dies für jeden Wert c_3 der Funktion x_3 gilt, haben wir also die ursprüngliche Koordinate x_2 als Funktion $x_2 = x_2(x_1, x_3)$ geschrieben, oder, wir haben die Funktion x_2 gegen die Funktion x_3 ausgetauscht. – Dann aber erinnern wir uns daran, dass die Kurve $(x_1, x_2(x_1, c_3))$ gerade so konstruiert war, *dass die Funktion x_3 längs dieser Kurve konstant ist!* Deshalb können wir die Ableitung $x_2'(x_1)$ informativer so schreiben:

$$x_2'(x_1) = \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \Big|_{x_3}.$$

Damit liest sich das Ergebnis unserer Differentiation mit der Kettenregel schon viel gleichberechtigter:

$$\frac{\partial x_3}{\partial x_1} \Big|_{x_2} + \frac{\partial x_3}{\partial x_2} \Big|_{x_1} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \Big|_{x_3} = 0.$$

Diese Gleichung wird durch $\frac{\partial x_3}{\partial x_1} \Big|_{x_2}$ dividiert. Gleichzeitig erinnern wir uns daran, dass der Kehrwert dieser Ableitung gerade die Ableitung der Umkehrfunktion $x_1(x_3)$ ist. Dann können wir das Ergebnis in der am Anfang formulierten Form schreiben (und uns erinnern, dass es sich um die *Kettenregel für implizit definierte Funktionen* handelt):

$$\frac{\partial x_3}{\partial x_2} \Big|_{x_1} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \Big|_{x_3} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial x_3} \Big|_{x_2} = -1, \quad (\text{Vor: } \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \Big|_{x_k} \neq 0).$$

Wir fassen zusammen: Wenn man alle Koordinaten als Funktionen interpretiert und alle partiellen Ableitungen als eindimensionale Ableitungen (weil alle anderen Argumente konstant sind), dann kann man mit den partiellen Ableitungen so rechnen wie schon Leibniz und man kann alle Kunststücke der Thermodynamik nachvollziehen. – Die mathematischen Voraussetzungen, dass gewisse Ableitungen nicht null sind, sind in der Thermodynamik nur an Ausnahmestellen nicht erfüllt: zum Beispiel gilt für Wasser von 4°C nicht, dass $\frac{\partial V}{\partial T} \neq 0$ ist.

Zusatz: Die Legendre-Transformation ist eine Methode, neue Funktionen erst zu finden und dann gegen ältere auszutauschen.

Beim Bearbeiten von Aufgabe A.14 kommt eine weitere Kettenregel vor, die man so in seinen Mathematikbüchern vergeblich sucht:

$$\frac{\partial \mu}{\partial N}|_{T,P} = \frac{\partial \mu}{\partial N}|_{T,V} + \frac{\partial \mu}{\partial V}|_{T,N} \cdot \frac{\partial V}{\partial N}|_{T,P}, \text{ mit } \mu = \mu(T, N, V).$$

Wir betrachten also eine dreidimensionale Situation mit einer kleinen Anzahl ausgewählter Funktionen $a, b, c, d, e, f, g, \dots$ mit der Eigenschaft, dass je drei als Koordinatenfunktionen gewählt werden können und alle anderen als Funktionen von diesen geschrieben werden können, zum Beispiel:

$$d = d(a, b, c), \quad e = e(a, b, c), \quad f = f(a, b, c), \quad g = g(a, b, c), \dots$$

Diese Voraussetzungen sind in der Thermodynamik höchstens an einzelnen, und zwar besonderen, Punkten nicht erfüllt.

Die Menge der Punkte, an denen eine dieser Funktionen konstant ist, ist eine Fläche, die Punktmenge, auf der zwei Funktionen konstant sind, ist eine Kurve. Wir wollen zeigen, es gilt die Differentiationsregel

$$\frac{\partial g}{\partial f}|_{d,e} = \frac{\partial g}{\partial a}|_{b,c} \cdot \frac{\partial a}{\partial f}|_{d,e} + \frac{\partial g}{\partial b}|_{a,c} \cdot \frac{\partial b}{\partial f}|_{d,e} + \frac{\partial g}{\partial c}|_{a,b} \cdot \frac{\partial c}{\partial f}|_{d,e}. \quad (*)$$

Was bedeutet die linke Seite? Erstens soll längs der Kurve $\{d = \text{const}, e = \text{const}\}$ differenziert werden; zweitens soll diese Kurve mit den Werten der Funktion f parametrisiert werden; drittens soll die Funktion g längs dieser Kurve nach dem Kurvenparameter f differenziert werden. Was darf dabei als bekannt vorausgesetzt werden (siehe rechte Seite)? Erstens sei die Funktion g gegeben als $g = g(a, b, c)$; zweitens sei die Kurve $\{d = \text{const}, e = \text{const}\}$ gegeben als $a = a(f), b = b(f), c = c(f)$; drittens, weil diese Kurve ja durch die Konstanz der Funktionen d, e definiert ist, gilt

$$\frac{\partial a(f)}{\partial f} = \frac{\partial a}{\partial f}|_{d,e}, \quad \frac{\partial b(f)}{\partial f} = \frac{\partial b}{\partial f}|_{d,e}, \quad \frac{\partial c(f)}{\partial f} = \frac{\partial c}{\partial f}|_{d,e}.$$

Nach diesen Erklärungen ist die Formel (*) die gewöhnliche Kettenregel für dreidimensionale Funktionen $g = g(a, b, c)$.

Wir können in dieser Formel weniger Funktionen verwenden, etwa

$$g = \mu, \quad a = T, \quad b = N, \quad c = V, \quad d = P; \quad a = e, \quad b = f.$$

Dann ist $\frac{\partial a}{\partial f}|_{d,a} = 0$ und $\frac{\partial b}{\partial f}|_{d,e} = 1$ und (*) spezialisiert sich zu

$$\frac{\partial g}{\partial b}|_{d,a} = 0 + \frac{\partial g}{\partial b}|_{a,c} \cdot 1 + \frac{\partial g}{\partial c}|_{a,b} \cdot \frac{\partial c}{\partial b}|_{d,a}. \quad (Th)$$

Das ist gerade die in A.14 verwendete, oben zitierte Regel.

Ein anderes Beispiel dazu ist der Unterschied zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen und konstantem Druck:

$$c_V := T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N}, \quad c_P := T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,N}.$$

Wir wollen auf der Fläche $\{N = \text{const}\}$ die Koordinaten T, P verwenden. Die partiellen Ableitungen nach T zeigen an, dass wir auf der Kurve $\{N = \text{const}_1, V = \text{const}_2\}$ den Parameter T verwenden sollen. In den Koordinaten T, P wird diese Kurve gegeben durch $(T, P(T))$. Mit dieser Interpretation haben wir die übliche Differentiation nach der Kettenregel:

$$\frac{1}{T} c_V = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,N} + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} \cdot \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,N}$$

Diese Rechnung ist zielstrebig und kürzer als die gebräuchliche Herleitung (Schwabl S.89) mit der Produktregel für Jacobi-Determinanten.

Der Vollständigkeit halber führen wir den Beweis (mit Hilfe der anderen Kettenregeln) zuende. Wir benötigen noch zwei Definitionen und die erste Maxwell-Relation zu $dG = -S dT + V dP + \mu dN$:

$$\alpha := +\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P, \quad \kappa_T := -\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = -\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P,$$

außerdem immerzu die Regel für Umkehrfunktionen $\frac{\partial f}{\partial g} = \left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)^{-1}$ und die Kettenregel für die implizit definierte Funktion $P(T, V(T)) = \text{const}_{P,N}$, also:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,N} = -\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N}.$$

Einsetzen liefert

$$\frac{1}{T} (c_V - c_P) = -\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \cdot \frac{-\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P}{\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T} = -\frac{\alpha^2 V}{\kappa_T}.$$