

Zur Vereinfachung thermodynamischer Rechnungen

Das „Stürzen“ einer partiellen Ableitung

G. JOB

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 25 a, 1502—1508 [1970]; eingegangen am 10. Juni 1970)

Durch die Einführung einer neuen einfachen Operation zur identischen Umformung von Differenzialausdrücken läßt sich der Arbeitsaufwand bei thermodynamischen Rechnungen stark verkürzen und das Ergebnis vieler Aufgaben häufig in einer Zeile unmittelbar aus den Definitionsgleichungen der vorkommenden Größen ohne Rückgriff auf früher abgeleitete Beziehungen und ohne Zwischenrechnung aufstellen. Sämtliche Reziprozitätsbeziehungen der klassischen Wärmelehre und der Thermodynamik irreversibler Prozesse können in einem einzigen Rechenschritt zusammengefaßt werden, so daß sich der Formalismus der thermodynamischen Potentiale weitgehend erübriggt.

Einleitung

In der Wärmelehre werden in der Regel neben den unmittelbar meßbaren Größen zusätzlich verschiedene Veränderliche eingeführt, die zwar zur Beschreibung der thermischen Erscheinungen nicht unbedingt notwendig sind, die aber die mathematischen Umformungen erleichtern sollen. Größen dieser Art sind etwa die Entropie, die Enthalpie und die thermodynamischen Potentiale. Insbesondere besteht die Aufgabe der letzteren im wesentlichen darin, daß mit ihrer Hilfe gewisse Symmetriebeziehungen, etwa die Maxwellschen Relationen, aufgestellt oder aber mittelbar angewandt werden können.

Diese Rolle der Potentiale kann nun auf Grund eines noch zu beweisenden Satzes durch eine bestimmte Rechenoperation übernommen werden, die die fraglichen Symmetriebeziehungen unmittelbar liefert. Dadurch lassen sich die üblichen thermodynamischen Rechnungen auch ohne Hilfe der charakteristischen Funktionen — und ohne Kreisprozesse — auf einfache Weise durchführen.

Funktionensysteme mit symmetrischen Funktionalmatrizen

Wir betrachten einen Satz von Funktionen, die in der Umgebung eines Punktes $P_0 = (x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0})$ stetig differenzierbar sind

$$X_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

und nehmen an, daß zwischen den Ableitungen der einzelnen f_i an der Stelle P_0 die Bedingungen

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right)_{x_0} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{x_0} \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

bestehen. x_k bezeichnet dabei die Gesamtheit aller x ohne x_k .

Nun wird man im allgemeinen das erste Gleichungssystem auch so umschreiben können, daß ein Teil der x , sagen wir x_{s_1}, \dots, x_{s_m} , links als abhängige Veränderliche stehen und statt dessen irgend m der X , etwa X_{r_1}, \dots, X_{r_m} , rechts unter den Funktionszeichen auftreten. Das ist, jedenfalls wenn man verlangt, daß die so gebildeten neuen Funktionen ebenfalls stetig differenzierbar sind, in einer gewissen Umgebung von P_0 genau dann möglich, wenn die aus den Zeilen r_1, \dots, r_m und den Spalten s_1, \dots, s_m gebildete m -reihige Unterdeterminante der Matrix $(\partial X_i / \partial x_j)$ in P_0 nicht verschwindet:

$$\frac{\partial (X_{r_1}, \dots, X_{r_m})}{\partial (x_{s_1}, \dots, x_{s_m})} \Big|_{x_{s_{m+1}}, \dots, x_{s_n}} \neq 0.$$

Aus den vorausgesetzten Symmetriebeziehungen (1) ergeben sich für die neuen Funktionen zwangsläufig ähnliche Bedingungen. Um sie formulieren zu können, wollen wir alle in (1) unabhängigen und alle abhängigen Veränderlichen, die x_i und X_j , jeweils untereinander gleichartig nennen und die sich schräg gegenüberliegenden Größen x_k , X_k als einander zugeordnet bezeichnen.

Nun stellt jeder aus $n+1$ verschiedenen, aus den x_i und X_j ausgewählten Zeichen willkürlich gebildete Differentialquotient eine mögliche Ableitung einer der oben genannten Funktionen dar. In einem solchen Ausdruck kann ein beliebiges Paar zusammengehöriger Größen x_k , X_k entweder vollständig oder teilweise vorkommen oder auch ganz fehlen. Wir bilden dann zu einem derartigen Differentialquotienten einen zweiten durch „Stürzen“ des ersten, das heißt durch folgende Operation:



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

1. Vertauschen von Zähler und Nenner und gleichzeitiger Ersatz dieser Veränderlichen durch die jeweils zugehörige.
2. Umkehren des Vorzeichens, falls im Zähler und Nenner gleichartige Größen stehen.
3. In den Index werden alle im ursprünglichen Ausdruck ungepaart vorkommenden Veränderlichen eingesetzt und zusätzlich alle diejenigen Paare, die darin vollständig fehlen.

Beispiel für $n=4$:

$$\left(\frac{\partial X_2}{\partial X_1} \right)_{x_2 x_3 X_3} \cancel{\times} \frac{\partial x_1}{\partial x_2} \rightarrow - \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right) \rightarrow - \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{X_1 x_4 X_4} .$$

Wir wollen sagen, daß sich eine Ableitung stürzen läßt, falls sich ihr Wert durch diese Operation nicht ändert, und behaupten jetzt:

Wenn für ein System stetig differenzierbarer Funktionen

$$X_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

die in der Umgebung eines Punktes $P_0(x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0})$ erklärt sind, die n -reihige Funktionalmatrix $(\partial f_i / \partial x_j)$ in P_0 symmetrisch ist, dann ist dort

1. jeder beliebige aus $n+1$ der insgesamt $2n$ Zeichen x_i, X_j formal gebildete Differentialquotient und
2. jede n -reihige, formal gebildete Funktionaldeterminante $\partial a / \partial b$, in der a und b eine beliebige Auswahl von jeweils n verschiedenen der $2n$ Zeichen x_i, X_j darstellen, stürzbar, sofern nur der ursprüngliche Ausdruck sinnvoll ist.

Dabei nennen wir eine Determinante $\partial a / \partial b$ „stürzbar“, falls sich ihr Wert nicht ändert, wenn man in a oder b die dort möglicherweise vorkommenden Paare x_k, X_k zusammengehöriger Größen durch die ebensovielen gar nicht darin vertretenen Paare x_l, X_l ersetzt, und zwar so, daß an Stelle eines x_k jetzt ein X_l und an Stelle des zugehörigen X_k das entsprechende x_l tritt. Beispiel für $n=4$:

$$\frac{\partial (X_1 x_4 X_4 x_2)}{\partial (X_2 x_2 x_3 X_3)} = \frac{\partial (X_1 X_3 x_3 x_2)}{\partial (X_2 x_2 x_3 X_3)} \text{ oder } = \frac{\partial (X_1 x_4 X_4 x_2)}{\partial (x_1 X_1 X_4 x_4)} .$$

Unter „sinnvoll“ verstehen wir, daß die dem fraglichen Differentialausdruck zugrunde liegenden Funktionen tatsächlich vorkommen und stetig differenzierbar sind, oder genauer gesagt: Das gegebene Gleichungssystem soll in einer Umgebung von P_0 so auflösbar sein, daß die im Ausdruck auftretenden unabhängigen Veränderlichen auch als solche erscheinen und die entstehenden Funktionen stetige Ableitungen besitzen.

Es sei erwähnt, daß die genannten Sätze sich auch als Aussagen über lineare Gleichungssysteme auffassen lassen, so daß ein Vergleich mit den in der Theorie dieser Systeme auftretenden Sätzen und Berechnungsverfahren lohnend sein könnte. Wenn man nämlich die Differentiale von n der Veränderlichen x_i, X_j durch die der übrigen Veränderlichen ausdrückt, treten die partiellen Ableitungen gerade als Koeffizienten der diese Differentiale verknüpfenden linearen Gleichungen auf. Durch Auflösen der Systeme nach verschiedenen Variablenätszen kann man auf einfache Weise Umrechnungsbeziehungen zwischen den Ableitungen erhalten, wovon u. a. MEIXNER Gebrauch macht¹.

Beweis der 2. Behauptung

Wegen der Symmetrie der Matrix $(\partial X_i / \partial x_j)$ gilt zunächst

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial (X_{r_1}, \dots, X_{r_m})}{\partial (x_{s_1}, \dots, x_{s_m})} \right)_{x_{s_{m+1}}, \dots, x_{s_n}} \\ & = \left(\frac{\partial (X_{s_1}, \dots, X_{s_m})}{\partial (x_{r_1}, \dots, x_{r_m})} \right)_{x_{r_{m+1}}, \dots, x_{r_n}}, \end{aligned} \quad (2)$$

denn das (k, l) -te Element links $(\partial X_{r_k} / \partial x_{s_l})$ stimmt mit dem (l, k) -ten rechts $(\partial X_{s_l} / \partial x_{r_k})$ überein. Weiterhin mag im folgenden x die Gesamtheit aller x_i bezeichnen, ferner t, u, v, w die durch die vier Relationen

$$\begin{array}{ll} x_i \in a \text{ und } X_i \notin a, & x_i \in a \text{ und } X_i \in a, \\ x_i \notin a \text{ und } X_i \notin a, & x_i \notin a \text{ und } X_i \in a \end{array}$$

bestimmten Teilmengen von x und die entsprechenden Großbuchstaben T, U, V, W jeweils die Menge der zu den $x_i \in t, u, v$ bzw. w gehörigen X_i . Die Elemente dieser Mengen denken wir uns nach steigenden Indexnummern geordnet.

Die gegebene Determinante $\partial a / \partial b$ können wir dann folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial b} &= \frac{\partial a}{\partial x} / \frac{\partial b}{\partial x} = c \frac{\partial (t, u, U, W)}{\partial (t, u, v, w)} / \frac{\partial b}{\partial x} \\ &= c \left(\frac{\partial (U, W)}{\partial (v, w)} \right)_{t, u} / \frac{\partial b}{\partial x} = c \left(\frac{\partial (V, W)}{\partial (u, w)} \right)_{t, v} / \frac{\partial b}{\partial x} \\ &= c \frac{\partial (t, V, v, W)}{\partial (t, u, v, w)} / \frac{\partial b}{\partial x} = \frac{\partial a^*}{\partial x} / \frac{\partial b}{\partial x} = \frac{\partial a^*}{\partial b}. \end{aligned}$$

Der erste Schritt ist möglich, sofern $\partial b / \partial x \neq 0$ ist, was vorerst vorausgesetzt sei. Beim zweiten Schritt ordnen wir in der Determinante $\partial a / \partial x$ die Zeilen und Spalten so um, daß sie die angegebene Form

¹ J. MEIXNER, Int. J. Eng. Sci. 1, 329 [1963].

erhält. Dabei kann sich unter Umständen das Vorzeichen ändern, was durch den Faktor c berücksichtigt wird. Dann beseitigen wir alle Zeilen und Spalten, die nur Einheitsvektoren enthalten (3. Schritt) und wenden darauf die anfangs genannte Beziehung (2) an (4. Schritt). Die weiteren Vorgänge sind die Umkehrung der ersten drei Maßnahmen. Der Faktor c wird dabei dadurch zum Verschwinden gebracht, daß man die Umordnung, bei der c auftrat, wieder genau rückgängig macht (6. Schritt). Die schließlich entstehende Determinante $\partial a^*/\partial b$ hat dann denselben Wert wie die ursprüngliche und unterscheidet sich von dieser genau dadurch, daß im „Zähler“ die darin vorkommenden Paare x_k, X_k durch die darin nicht vertretenen Paare in vertauschter Anordnung X_l, x_l ersetzt sind.

Nach dem gleichen Verfahren kann gezeigt werden, daß $\partial a/\partial b$ konstant bleibt, wenn man in b die fraglichen Paare austauscht. $\partial a/\partial b$ ist also stürzbar.

Für sinnvolle Ausdrücke $\partial a/\partial b$, auf die sich allein die Behauptung erstreckt, ist nun immer $\partial b/\partial x \neq 0$. Denn bezeichnen wir mit X_{r_1}, \dots, X_{r_m} alle in b vorkommenden X_j , mit x_{s_1}, \dots, x_{s_m} die ebensovielen in b nicht vertretenen und mit $x_{s_{m+1}}, \dots, x_{s_n}$ die übrigen x_i , dann gilt mit $c = +1$ oder $c = -1$

$$\begin{aligned} \frac{\partial b}{\partial x} &= c \frac{\partial(X_{r_1}, \dots, X_{r_m}, x_{s_{m+1}}, \dots, x_{s_n})}{\partial(x_{s_1}, \dots, x_{s_m}, x_{s_{m+1}}, \dots, x_{s_n})} \\ &= c \left(\frac{\partial(X_{r_1}, \dots, X_{r_m})}{\partial(x_{s_1}, \dots, x_{s_m})} \right)_{x_{s_{m+1}}, \dots, x_{s_n}} \neq 0, \end{aligned}$$

da ja, damit die X_{r_1}, \dots, X_{r_m} als unabhängige Veränderliche auftreten können, die letzte Determinante nicht verschwinden darf.

Beweis der 1. Behauptung

Mit Hilfe des eben bewiesenen Satzes² kann die Stürzbarkeit eines Differentialquotienten in einem einzelnen Fall sofort nachgewiesen werden, wie an dem oben schon einmal erwähnten Beispiel gezeigt sei:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X_2}{\partial X_1} \right)_{x_2 x_3 X_3} &= \frac{\partial(X_2 x_2 x_3 X_3)}{\partial(X_1 x_2 x_3 X_3)} = \frac{\partial(x_1 X_1 X_4 x_4)}{\partial(X_1 x_2 X_4 x_4)} \\ &= - \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{X_1 X_4 x_4}. \end{aligned}$$

Für den allgemeinen Beweis teilt man die vorkommenden Ableitungen am einfachsten in verschiedene Arten ein, die man getrennt durchrechnet. Wenn wir das im Nenner vertretene Größenpaar

² Wegen eines Beweises mit elementaren Hilfsmitteln siehe G. JOB, Dissertation, Hamburg 1968.

x_i, X_i mit p, P bezeichnen und das den Zähler stellende mit q, Q , sofern es von dem ersten verschiedenen ist, dann können wir etwa folgende Fälle unterscheiden (1. Zeile p , 2. Zeile P im Nenner):

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial P}{\partial p} \right) \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right) \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right) \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_q \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_P \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_Q \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_P \\ &\left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_{PQ} \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_{PQ} \\ &\left(\frac{\partial p}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_q \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_p \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_Q \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_p \\ &\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_{pq} \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_{pq} \end{aligned}$$

Dabei wurde der Index I jeweils nur so weit angegeschrieben, als er die Veränderlichen p, P, q, Q enthält.

Die Menge aller $x_i \neq p, q$ bzw. $X_i \neq P, Q$ wird nun durch die vier Relationen

$$\begin{aligned} x_i \in I \text{ und } X_i \notin I, & \quad x_i \in I \text{ und } X_i \in I, \\ x_i \notin I \text{ und } X_i \notin I, & \quad x_i \notin I \text{ und } X_i \in I \end{aligned}$$

in je vier Teilmengen t, u, v, w von x bzw. T, U, V, W von X zerlegt, deren Elemente wieder nach steigenden Indexnummern geordnet zu denken sind. Damit können wir die oben nur teilweise angeschriebenen Indizes jetzt durch den äußerlich überall gleichen Abschnitt

$$t, u, U, W$$

vervollständigen. Im 2., 3., 11. und 12. Differentialquotienten enthält (u, U) ein Größenpaar x_i, X_i mehr, im 8., 9., 17. und 18. ein Paar weniger als (v, V) , während sonst die Zahl der Paare gleich ist, wie man sich am besten an Hand von Beispielen klar macht. Um diese Ungleichheit zu beseitigen, wollen wir das überschüssige Paar, nennen wir es r, R , aus (u, U) bzw. (v, V) ausgliedern und jeweils getrennt aufführen. Der 2. Differentialquotient lautet dann z. B. vollständig $(\partial Q/\partial p)_{r,R,t,u,U,W}$.

Alles übrige ist reine Rechenarbeit, von der drei Beispiele (1., 2. und 6. Quotient) vorgerechnet seien:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial p} \right)_{tuUW} &= \frac{\partial(P t u U W)}{\partial(p t u U W)} = \frac{\partial(P t V v W)}{\partial(p t V v W)} \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial p} \right)_{tvVW}, \\ \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_{rRtuUW} &= \frac{\partial(Q r R t u U W)}{\partial(p r R t u U W)} = \frac{\partial(Q P p t V v W)}{\partial(p Q q t V v W)} \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial p} \right)_{pQtVW}, \\ \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_{QtuUW} &= \frac{\partial(q, Q \dots)}{\partial(p, Q \dots)} = \frac{\partial(P, p \dots)}{\partial(p, Q \dots)} \\ &= - \left(\frac{\partial P}{\partial Q} \right)_{ptvVW}. \end{aligned}$$

Anwendung in der klassischen Thermodynamik

Aus der Existenz einer Gleichung von der Gestalt

$$dY = \sum_{i=1}^n X_i dx_i$$

mit $X_i = f_i(x_1, \dots, x_n)$, zum Beispiel

$$\begin{aligned} dU &= T dS + (-p) dV + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{Mischphase}), \\ dU &= T dS + D d\delta \quad (\text{gedrillter Stab}), \\ dU &= T dS + \varphi de \quad (\text{galvanische Zelle}) \end{aligned}$$

(U = innere Energie, T = Temperatur, S = Entropie, p = Druck, V = Volumen, μ = chemisches Potential, n = Stoffmenge, D = Drehmoment, δ = Drehwinkel, φ = Spannung, e = Ladung), folgen zunächst die Beziehungen

$$(\partial X_i / \partial x_j)_{x_j} = (\partial X_j / \partial x_i)_{x_i}$$

und damit die Stürzbarkeit eines willkürlich aus $n+1$ verschiedenen x_i oder X_j gebildeten sinnvollen Differentialquotienten. Dabei werden im Falle des Energiedifferentials dU gerade die konjugierten Größen einander zugeordnet und es gelten – nach PLANCKScher Bezeichnung³ – alle „Kräfte“ bzw. „Arbeitsvariablen“ als gleichartig. Ohne daß irgend eine weitere Überlegung oder Rechnung erforderlich wäre, sind damit sämtliche zu den Größen $T, S, -p, V, \mu_1, n_1, \mu_2, n_2, \dots$ bzw. T, S, D, δ usw. gehörigen Reziprozitätsbeziehungen erfaßt, die sonst nur teilweise durch Legendre-Transformationen mit Hilfe des Schwarzschen Satzes gewonnen werden können. Beispielsweise ergeben sich die Maxwellischen Beziehungen einfach durch Stürzen der rechten Seiten der folgenden Gleichungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= \left(\frac{\partial (-p)}{\partial S} \right)_V, & \left(\frac{\partial T}{\partial (-p)} \right)_S &= - \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{-p}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= - \left(\frac{\partial (-p)}{\partial T} \right)_V, & \left(\frac{\partial S}{\partial (-p)} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{-p}. \end{aligned}$$

Um die Arbeitsweise mit der eingeführten Rechenregel zu zeigen, seien hier einige bekannte und weniger bekannte Beziehungen abgeleitet. Die für jede Umformung erforderlichen Rechenschritte sind in Klammern dem Beispiel nachgestellt. Dabei bedeuten „Umkehren“ und „Erweitern“ eines Differentialquotienten die Vorgänge

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_a &= \left(\frac{\partial v}{\partial u} \right)_a^{-1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_a = \left(\frac{\partial u}{\partial w} \right)_a \left(\frac{\partial w}{\partial v} \right)_a \\ &\text{bzw. } \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{wa} = - \left(\frac{\partial u}{\partial w} \right)_{va} \left(\frac{\partial w}{\partial v} \right)_{ua}. \end{aligned}$$

³ M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik, de Gruyter-Verlag, Berlin 1964.

Da das Differential dU zur Aufstellung aller Reziprozitätsbeziehungen genügt, verwenden wir es wegen seiner prägnanten Größenzuordnung ausschließlich. Natürlich könnten auch die anderen charakteristischen Funktionen herangezogen werden, doch bringt das keine Vorteile.

1. Differenz der Wärmekapazitäten

Es empfiehlt sich, Wärmen, wenigstens reversible, grundsätzlich über Entropien zu berechnen und nicht über Enthalpien, wie es üblich ist. Entsprechend denkt man sich die Wärmekapazitäten zweckmäßigerverweise durch die Gleichung

$$C_a \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_a$$

definiert. Dann erhält man mit $dU = T dS + (-p) dV$

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T p V \beta \gamma \end{aligned}$$

{Einsetzen der Definitionsgleichungen; Berechnung von $(\partial S / \partial T)_p$ mit $S = S[T, V(p, T)]$, wodurch sich das zweite Glied weghebt; Stürzen des mittleren Faktors; Einsetzen des Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten}

$$\gamma = V^{-1} (\partial V / \partial T)_p \quad \text{und} \quad \beta = p^{-1} (\partial p / \partial T)_V .$$

2. Temperatur- und Druckabhängigkeit des chemischen Potentials

[S_m = molare Entropie, V_m = Molvolumen. $dU = T dS + (-p) dV + \mu dn$]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{pn} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{pT} \equiv - S_m, \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{Tn} &= \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{pT} \equiv V_m \quad (\text{Stürzen}). \end{aligned}$$

3. Clausius-Clapeyronsche Gleichung

[ξ = Reaktionslaufzahl, $\Delta \mu$ = Differenz der chemischen Potentiale in beiden Phasen. $dU = T dS + (-p) dV + \Delta \mu d\xi$]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\Delta \mu, \xi} &= - \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \right)_{p\xi} / \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial p} \right)_{T\xi} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} / \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{pT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \end{aligned}$$

(Erweitern mit $\Delta \mu$ und Umkehren eines Faktors; Stürzen; Einsetzen von Umwandlungsentropie und -volumen.)

4. Wärmeaufnahme bei Oberflächenvergrößerung

$[\sigma = \text{Oberflächenspannung}, A = \text{Oberfläche}, dU = T dS + (-p) dV + M dH + \Delta\mu d\xi]$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{pT} = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{pA} \text{(Stürzen).}$$

5. Magnetokalorischer Effekt

(H = magnetische Feldstärke, M = magnetisches Moment, C_{pH} = Wärmekapazität bei konstantem p und H). Das Differential der inneren Energie für die zu magnetisierende Probe lautet

$$dU = T dS + (-p) dV + H dM.$$

Gesucht ist der Koeffizient $(\partial T / \partial H)_{pS}$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{pS} = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{pH} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{pT} = - \frac{T}{C_{pH}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{pH}$$

(Erweitern mit S ; Einsetzen der Wärmekapazität und Stürzen des zweiten Faktors.)

6. Temperaturabhängigkeit der Urspannung einer galvanischen Zelle

Für die innere Energie der Zelle können wir ansetzen $dU = T dS + \varphi de$.

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_e = - \left(\frac{\partial S}{\partial e} \right)_T \text{(Stürzen).}$$

Von den im Inneren ablaufenden chemischen Umsetzungen braucht nichts bekannt zu sein. $(\partial S / \partial e)_T$ oder $T(\partial S / \partial e)_T$ sind unmittelbar kalorimetrisch bestimmbar.

7. Temperaturänderung beim Spannen eines Drahtes

(F = dehnende Kraft, l = Länge des Drahtes. Energiedifferential $dU = T dS + F dl$)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial F} \right)_S = - \left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_F = - \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_F \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_F = -l T a / C_F$$

(Stürzen; Erweitern mit T ; Einsetzen der Wärmekapazität C_F und des Längenausdehnungskoeffizienten a .)

8. Druckabhängigkeit der kritischen Feldstärke bei Supraleitern

Die Umwandlung in den normalleitenden Zustand wird hier als einfacher Phasenübergang betrachtet.

⁴ J. MEIXNER u. H. G. REIK, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Flügges Handbuch der Physik, Band III/2.

$$[dU = T dS + (-p) dV + M dH + \Delta\mu d\xi]$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T \Delta\mu \xi} &= - \left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial p} \right)_{TH\xi} / \left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial H} \right)_{Tp\xi} \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{TpH} / \left(\frac{\partial M}{\partial \xi} \right)_{TpH} = \frac{\Delta V}{\Delta M}. \end{aligned}$$

(Erweitern mit $\Delta\mu$ und Umkehren eines Faktors; Stürzen; Einsetzen der Umwandlungsgrößen). Da die Suszeptibilität χ eines Supraleiters -1 beträgt und die des Stoffes im normalleitenden Zustand darunter verschwindet, ist

$$\Delta M = (\chi_n - \chi_s) \mu_0 H V_m \approx \mu_0 H V_m,$$

wobei μ_0 hier die Induktionskonstante bedeutet.

9. Wasserverlust eines Haars bei Streckung

Die Längenänderung von Haaren in Abhängigkeit vom Wassergehalt oder dem Teildruck p^* des Wassers in der Luft wird bekanntlich zur Feuchtemessung ausgenutzt. [μ = chemisches Potential des Wassers in der Luft, wobei $\mu = \mu_0 + RT \ln(p^*/p_0)$ ist und μ_0 , p_0 irgendwelche festen Bezugswerte bedeuten, n = Menge der im Haar enthaltenen Feuchtigkeit, F = dehnende Kraft, l = Länge des Haars. Das Energiedifferential für das Haar lautet $dU = F dl + \mu dn$.]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n}{\partial F} \right)_{p^*} &= \left(\frac{\partial n}{\partial F} \right)_\mu = \left(\frac{\partial l}{\partial \mu} \right)_F = \left(\frac{\partial l}{\partial p^*} \right)_F / \left(\frac{\partial \mu}{\partial p^*} \right)_F \\ &= \frac{p^*}{RT} \left(\frac{\partial l}{\partial p^*} \right)_F \end{aligned}$$

(Ersetzen von p^* durch μ ; Stürzen; Erweitern mit p^* und Umkehren eines Faktors; Einsetzen der Ableitung $\partial \mu / \partial p^*$.)

Anwendung in der Thermodynamik irreversibler Prozesse

Die gesamte Verlustleistung mehrerer miteinander gekoppelter dissipativer Vorgänge lässt sich häufig als eine Summe von Produkten darstellen⁴⁻⁶

$$\Phi = X_1 I_1 + X_2 I_2 + \dots$$

Da Φ bei Zeitumkehr sein Vorzeichen ändert, muß in jedem Summanden genau ein Faktor ebenfalls sein Vorzeichen wechseln. Diejenigen Größen, die sich bei diesem Vorgehen nicht ändern, wollen wir

⁵ R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Stein-kopf, Darmstadt 1963.

⁶ S. R. DE GROOT, Thermodynamik irreversibler Prozesse, B. I. — Hochschultaschenbücher, Band 18/18 a.

als „Kräfte“ X , die übrigen als „Flüsse“ oder „Ströme“ I bezeichnen im Einklang mit der Anschauung, daß sich eine Strömung bei einem Rücklauf der Zeit umkehrt. Dadurch sind die X gegen die I eindeutig abgegrenzt, und es werden unnötige Komplikationen bei der Formulierung des Onsager-schen Satzes vermieden. Die Unterscheidung von „ α “ und „ β -Kräften“ und die Einführung der so genannten Casimirschen Koeffizienten erübrigten sich. Wir wollen hier nur nichtentartete Fälle erörtern, bei denen die Flüsse durch die Kräfte eindeutig bestimmt sind

$$I_i = f_i(X_1, X_2, \dots)$$

und genau dann verschwinden, wenn die Argumente zu Null werden. Für die partiellen Ableitungen der Flüsse nach den Kräften im Ruhezustand (alle $X=0$ oder alle $I=0$) gilt der Onsagersche Satz

$$\left(\frac{\partial I_i}{\partial X_j} \right)_{X_{\hat{j}}} = \left(\frac{\partial I_j}{\partial X_i} \right)_{X_{\hat{i}}}.$$

Durch diese Gleichungen werden im Sinne der Stürzungsregel den I_i die X_i zugeordnet, während alle Ströme oder alle Kräfte unter sich gleichartig heißen. Daraus folgt, daß jeder beliebige aus den X_i und I_j zusammengesetzte, sinnvolle Differentialquotient im Gleichgewicht beim Stürzen seinen Wert nicht ändert. Treten im Zähler und Nenner gleichartige Größen auf, dann erhält man Reziprozitätsbeziehungen in der von Casimir angegebenen Form. Die Produktsummendarstellung der Verlustleistung spielt in diesem Teilgebiet der Wärmelehre eine ähnliche Rolle wie das Energiedifferential in der klassischen Thermodynamik. In einfachen Fällen läßt sie sich unmittelbar anschreiben, ohne daß eine Bilanzierung von Energie, Impuls, Ladung, Entropie usw. erforderlich sind.

Wir betrachten im folgenden die Kopplung paralleler Flüsse in einer „Leitstrecke“, das heißt in einer stoffdurchlässigen Membran, einer porösen Wand, einem leitenden Körper usw. Als „Kräfte“ treten die Unterschiede der auf beiden Seiten herrschenden Temperaturen T , Drücke p , der chemischen oder elektrischen Potentiale μ oder φ und ähnliches auf. Denken wir uns die Werte dieser Größen auf der einen Seite konstant, dann können wir für die Differentiale der Kräfte X schreiben

$$dX = d(T - T_0) = dT$$

$$\text{oder } dX' = d(p - p_0) = dp \quad \text{usw.}$$

Die Verlustleistung einer derartigen „Leitstrecke“ stellt eine Summe von Produkten aus „Potentialdifferenzen“ und zugehörigen „Stromstärken“ dar (J_S = Entropie-, J_V = Volumen-, I = Ladungsstrom und J_i = Fluß des i -ten Stoffes):

$$\begin{aligned}\Phi &= I \Delta \varphi && (\text{elektrischer Widerstand}), \\ \Phi &= J_S \Delta T + \sum J_i \Delta \mu_i && (\text{stoffdurchlässige Membran}), \\ \Phi &= J_S \Delta T + J_V \Delta p && (\text{Fritte}) \quad \text{usw.}\end{aligned}$$

Man erhält die schon geläufige Zuordnung von Temperatur, Druck, chemischem und elektrischem Potential zu Entropie, Volumen, Stoffmenge und Ladung. Die durch die irreversiblen Ausgleichsvorgänge zerstreute Energie denken wir uns auf irgendeine Weise aus der „Leitstrecke“ abgeführt, z. B. unter Verstärkung des austretenden Wärme- bzw. Entropieflusses. J_S ist dann als die je Zeiteinheit zuströmende Entropiemenge zu definieren. Ebenso wie in der klassischen Thermodynamik vereinfachen sich die Beziehungen und Rechnungen beträchtlich, wenn man Wärme oder Wärmeströme grundsätzlich über Entropien berechnet⁷.

Wir wollen zunächst ein Rechenbeispiel etwas ausführlicher erörtern und später kurz einige andere angeben.

1. Strömungspotential

Beim Hindurchpressen einer Flüssigkeit durch eine Fritte oder einen porösen Körper kann sich auf beiden Seiten ein Unterschied des elektrischen Potentials ausbilden. Für die Abhängigkeit dieser „Strömungsspannung“ U vom aufgewandten differentiellen Überdruck dp im stromlosen Zustand $I=0$ ergibt sich (Verlustleistung $\Phi = J_V \Delta p + I U$)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_I = - \left(\frac{\partial U}{\partial I} \right)_p \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_U = - \left(\frac{\partial I}{\partial U} \right)_p^{-1} \left(\frac{\partial J_V}{\partial U} \right)_p = - \frac{L_p}{G_p}$$

(Erweitern mit I ; Umkehren des ersten Faktors und Stürzen des zweiten; Einführen des „elektroosmotischen Leitwertes“ L_p und des elektrischen G_p der Fritte im drucklosen Zustand.) Die hergeleitete Beziehung ist nur richtig für die Argumente

$$J_V, I, U, \Delta p = 0,$$

⁷ Das läßt vermuten, daß die herkömmliche Thermodynamik ungeschickt aufgebaut ist. Tatsächlich kann die phänomenologische Wärmetheorie, wenn man von den historisch gewachsenen Begriffen und Darstellungen abrückt, formal und begrifflich stark vereinfacht werden. Vergleiche hierzu G. Job, Sudhoffs Archiv 53, 378 [1970].

weil sonst die Stürzbarkeit der Ableitungen nicht gewährleistet ist. Soweit die Zusammenhänge mehr oder weniger linear sind, etwa für kleine Druckunterschiede, können wir der obigen Gleichung auch die übliche Gestalt geben

$$U = - \frac{L_p}{G_p} \Delta p \quad (I=0).$$

2. Elektroosmose

Wenn man umgekehrt durch die in die Flüssigkeit tauchende Fritte einen elektrischen Strom schickt, kann dies parallel hierzu eine Flüssigkeitsströmung verursachen. Diese Erscheinung ist der Umkehrereffekt zur Ausbildung einer Strömungsspannung bei einem Druckunterschied an der Fritte. Der Zusammenhang der für beide Erscheinungen kennzeichnenden Koeffizienten $(\partial J_V / \partial I)_p$ und $(\partial U / \partial p)_I$, die sogen. Saxénsche Beziehung⁸, ergibt sich unmittelbar durch Stürzen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_I = - \left(\frac{\partial J_V}{\partial I} \right)_p.$$

3. Thermoosmose

Ebenso einfach ergibt sich die Abhängigkeit des thermoosmotischen Druckes, das heißt des sich einstellenden Druckunterschiedes an einer auf beiden Seiten verschiedenen temperierten porösen Wand oder Kapillare von der Temperaturdifferenz dT ($S_V^+ =$ Überführungsentrropie der Volumenströmung. $\Phi = J_S \Delta T + J_V \Delta p$)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{J_V} = - \left(\frac{\partial J_S}{\partial J_V} \right)_T \equiv - S_V^+ \quad (\text{Stürzen}).$$

4. Thermostrom durch einen Widerstand im spannungslosen Zustand

$$\begin{aligned} (dI)_U &= \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_U dT = - \left(\frac{\partial I}{\partial U} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_I dT \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial I} \right)_T^{-1} \left(\frac{\partial J_S}{\partial I} \right) dT = \frac{S_e^+}{R_T} dT. \end{aligned}$$

(Entwickeln des Differentials; Erweitern mit U ; Umkehren des ersten Faktors und Stürzen des zweiten; Einführung der elektrischen Überführungsentrropie S_e^+ und des isothermen Widerstandes R_T . Dabei ist $\Phi = J_S \Delta T + I U$.)

5. Membranpotential bei Temperaturngleichheit

Wenn F die Faraday-Konstante bedeutet, dann bezeichnet

$$\ddot{u}_i = F (\partial J_i / \partial I)_{\mu \bar{i} T}$$

die Überführungszahl des i -ten Stoffes, wobei $\mu_{\bar{i}}$ im Gegensatz zu μ_i für die Gesamtheit aller μ steht einschließlich des i -ten ($\Phi = J_S \Delta T + I U + J_1 \Delta \mu_1 + \dots$)

$$\begin{aligned} (dU)_{IT} &= \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial \mu_i} \right)_{\mu \bar{i} IT} d\mu_i = - \sum_i \left(\frac{\partial J_i}{\partial I} \right)_{\mu \bar{i} IT} d\mu_i \\ &= - \sum_i \frac{\ddot{u}_i}{F} d\mu_i. \end{aligned}$$

(Entwickeln des Differentials; Stürzen; Einsetzen der Überführungszahlen.)

Anders, als es die abstrakte Definition erscheinen läßt, ist die Anwendung der Stürzregel sehr einfach. Dabei ist es zweckmäßig, sich auf eine bestimmte Größenzuordnung festzulegen. In der klassischen Wärmelehre ergibt das Energiedifferential dU eine bevorzugte, natürlich scheinende, stets gleichbleibende Ordnung, die auch auf irreversible Vorgänge übertragen werden kann – statt der „Arbeitsvariablen“ treten lediglich die entsprechenden „Ströme“, statt der „Kräfte“ die entsprechenden „Kraftdifferenzen“ auf –, so daß im Grunde auf eine explizite Formulierung irgendeiner Fundamentalgleichung oder der Dissipationsfunktion verzichtet werden kann, obwohl wir es hier der Deutlichkeit halber immer noch getan haben.

⁸ U. SAXÉN, Wied. Ann. Phys. Chem. (2) **47**, 46 [1892].