

Kapitel 3

Axiomatische Zugänge zur Thermodynamik

Thomas Filk; 30.03.2024

Dieser Kurztext beschreibt skizzenhaft die axiomatischen Ansätze von Constantin Carathéodory (1873–1950) [1], Josef-Maria Jauch (1914–1974) [3] sowie Elliott Lieb und Jakob Yngvason [4, 5] zur Thermodynamik und speziell zur Definition der Entropie. Der Inhalt dieses Kurztextes geht weit über das hinaus, was man als Lehrkraft in der Schule zur Thermodynamik wissen sollte, und selbst in einem normalen Physikstudium wird man diesen axiomatischen Zugängen selten begegnen.

Für mathematisch interessierte Physikerinnen und Physiker ist jedoch gerade die Thermodynamik oftmals etwas unbefriedigend. Einerseits wird die Thermodynamik gerne als sehr allgemeine phänomenologische Theorie bezeichnet, die in allen physikalischen Modellen erfüllt sein sollte. Andererseits wird selten deutlich gemacht, worin die entscheidenden mathematischen Annahmen hinter dieser Theorie bestehen. Daher gibt dieser Kurztext einen groben Einblick in axiomatische Zugänge zur Thermodynamik. Auch wenn die wichtigsten Begriffe nochmals kurz erläutert werden, setzt dieser Kurztext einerseits die Kenntnis des 2. Hauptsatzes sowie des Carnot-Prozesses voraus (siehe „Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik“), andererseits sollten auch die Konzepte der Zustandsgrößen und Prozessgrößen sowie der Unterschied zwischen einer exakten 1-Form und einer allgemeinen 1-Form (siehe „Zustands- und Prozessgrößen“) bekannt sein.

3.1 Axiomatische Definitionen der Entropie

Der Carnot-Prozess zeigt, dass es zu der Prozessgröße (1-Form) Wärme δQ einen integrierenden Faktor T gibt, sodass $\delta Q = TdS$. Die meisten axiomatischen Zugänge (z.B. Carathéodory und Jauch [1, 3]) leiten diese Tatsache aus rein mathematischen Überlegungen her, wobei eine genaue Analyse zeigt, dass sie das Konzept des Carnot-Prozesses mathematisieren und dann beweisen, dass die 1-Form „Wärme“ einen integrierenden Faktor besitzt und dass dieser integrierende Faktor nur von einer empirischen Temperatur θ abhängt. Sie definieren dann die absolute Temperatur T als diesen integrierenden Faktor.

3.1.1 Die geometrische Bedeutung eines integrierenden Faktors

In diesem Abschnitt geht es um einige Beziehungen zwischen 1-Formen und 0-Formen. Näheres zu diesen Formen sowie zu der hier verwendeten Notation findet man in dem Kurzttext „Zustands- und Prozessgrößen“. Hier werden nur die wichtigsten Definitionen angegeben.

Die Menge der Gleichgewichtszustände in der Thermodynamik lässt sich als Mannigfaltigkeit M darstellen, d.h., sie lässt sich lokal durch Koordinaten $\mathbf{x} = (x_0, x_1, \dots, x_n)$ beschreiben. Bei diesen Koordinaten handelt es sich um einen Satz von unabhängigen Zustandsgrößen, wobei eine Koordinate (x_0) die innere Energie sein soll und die anderen Koordinaten ein Satz von Größen, durch welche die Arbeit des Systems an der Umgebung kontrolliert werden kann (z.B. das Volumen, die Stoffmengen, Ladungsmengen, etc.), daher bezeichnet man diese Koordinaten auch als Arbeitskoordinaten. Eine Zustandsgröße oder auch 0-Form ist eine Observable, die an einem Gleichgewichtszustand gemessen werden kann, d.h., es handelt sich um eine Funktion $f : M \rightarrow \mathbb{R}$ (bzw. in Koordinaten $f : U \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$; ich verwende hier dasselbe Symbol). Unter einem Prozess bzw. einer Zustandsänderung verstehen wir einen Weg $\gamma : [0,1] \rightarrow M$ (in Koordinaten $t \mapsto \mathbf{x}(t) = (x_0(t), \dots, x_n(t))$) auf der Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtszustände. Damit dieser Weg tatsächlich auf dieser Mannigfaltigkeit verläuft, muss die Zustandsänderung reversibel erfolgen, d.h., sie muss quasistationär sein (zu jedem Zeitpunkt muss sich das System in einem Gleichgewichtszustand befinden, d.h., der Prozess verläuft beliebig langsam) und durch minimale Änderungen in der Umgebung muss der Prozess umkehrbar sein. Man überlege sich, dass jeder solche Weg auf der Menge der Gleichgewichtszustände tatsächlich durch einen reversiblen Prozess physikalisch realisiert werden kann.

Das totale Differential df (oder auch der Gradient ∇f) ist eine 1-Form und damit eine sogenannte Prozessgröße. Das bedeutet, es handelt sich um ein Feld, das an jedem Punkt \mathbf{x} auf einen Tangentenvektor (die „Geschwindigkeit“ $\dot{\mathbf{x}}$ eines Wegs $\gamma : [0,1] \rightarrow M; t \mapsto \mathbf{x}(t)$) an diesem Punkt angewandt werden muss. Die so erhaltene Funktion lässt sich entlang des Weges integrieren:

$$f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) = \int_{\gamma} df = \int_0^1 df_{(\mathbf{x}(t))}(\dot{\mathbf{x}}) dt. \quad (3.1)$$

Das Differential $df_{(\mathbf{x})}$ definiert an jedem Punkt $\mathbf{x} \in M$ eine Hyperfläche (einen Vektorraum, der eine Dimension weniger als M hat, also die Kodimension 1): Alle Tangentialvektoren $\dot{\mathbf{x}}$ in $T_{\mathbf{x}}M$ (dem Tangentialraum an M im Punkte \mathbf{x} , der durch die möglichen Geschwindigkeiten von Wegen durch diesen Punkt gegeben ist), für die $df_{(\mathbf{x}(t))}(\dot{\mathbf{x}}) = 0$ gilt, liegen in dieser Hyperebene, d.h. es handelt sich bei dieser Hyperebene um den Tangentialraum an eine Äquipotentialfläche von f .¹ Ausgedrückt in Koordinaten hat df die Form:

$$df_{(\mathbf{x})} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i} dx_i, \quad (3.2)$$

wobei dx_i die Differentiale der Koordinatenfunktion $x_i : M \rightarrow \mathbb{R}$ sind. Diese sollten nicht als „kleine Inkremente“ interpretiert werden, sondern als die Abbildung, die einem Tangentialvektor (an einem Punkt \mathbf{x}) seine i -te Komponente zuordnet. Es ist also

$$dx_i(\dot{\mathbf{x}}) = \dot{x}_i. \quad (3.3)$$

Eine allgemeine 1-Form auf M hat (ausgedrückt in lokalen Koordinaten) die Form

$$\omega_{(\mathbf{x})} = \sum_{i=1}^n \omega_i dx_i. \quad (3.4)$$

¹Oft stellt man sich $df_{(\mathbf{x})}$ als ein Vektorfeld vor, das an jedem Punkt dem Gradienten von f entspricht. Hierbei sollte man jedoch beachten, dass es sich dabei um eine lineare Abbildung (also ein Element des Dualraums) auf dem Tangentialraum an M – also dem Raum aller „Geschwindigkeiten von Wegen“ in einem Punkt $\mathbf{x} \in M$ – handelt.

Auch eine solche 1-Form – anschaulich ein Vektorfeld mit Komponenten ω_i – definiert an jedem Punkt \mathbf{x} von M eine Hyperebene durch die Bedingung $\omega_{(\mathbf{x})}(\dot{\mathbf{x}}) = 0$. Dies führt auf die Frage: Unter welchen Bedingungen lassen sich diese Hyperebenen in einer Umgebung eines Punktes \mathbf{x} als Tangentialräume an die Äquipotentialflächen einer Funktion f deuten? Ist ω das totale Differential zu einer Funktion f , wenn also $\omega = df$ gilt – in diesem Fall bezeichnet man ω als *exakt* –, ist das der Fall. Eine solche Funktion f gibt es, wenn ω rotationsfrei ist, d.h. wenn gilt:

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i}. \quad (3.5)$$

(In einem Differentialformenkalkül kann man dafür auch $d\omega = 0$ schreiben.)

Die Bedingung $\omega_{(\mathbf{x})}(\dot{\mathbf{x}}) = 0$, durch welche bei gegebenem ω die Hyperebene definiert ist, erlaubt aber eine gewisse Freiheit: Wenn ω an jedem Punkt mit einem beliebigen (von null verschiedenen) Faktor multipliziert wird, ändert sich diese Bedingung für die Hyperebenen nicht. Es wird lediglich die „Länge“ der Normalenvektoren an die Ebene geändert, das ändert aber die Ebene selbst nicht. Also gilt auch: Wenn es eine Funktion $\alpha(\mathbf{x})$ gibt, sodass $\alpha(\mathbf{x})\omega_{(\mathbf{x})}$ rotationsfrei ist, dann gibt es (in einem zusammenhängenden Gebiet) eine Funktion f , sodass $\alpha\omega = df$. Die Funktion $\alpha(\mathbf{x})$ bezeichnet man als „integrierenden Faktor“. Die Gleichung $\omega(\dot{\mathbf{x}}) = 0$ hat dieselben Lösungen wie $\alpha(\mathbf{x})\omega(\dot{\mathbf{x}}) = 0$ bzw. $df(\dot{\mathbf{x}}) = 0$ (sofern es diese Funktion f gibt), und dies sind die Vektoren der Tangentialräume an die Äquipotentialflächen von f .

Gibt es eine Funktion f , sodass $\alpha\omega = df$, ist natürlich auch jede Funktion $F(f)$ eine Lösung des Problems, da die Äquipotentialflächen dieselben sind. Da $dF(f) = F'(f)df$, ändert sich entsprechend der integrierende Faktor um $\alpha \rightarrow \alpha F'(f)$. Die Lösung des Problems ist somit nicht eindeutig.

Die Beziehung zur Thermodynamik ist nun folgende: Die Wärme δQ (in der Mathematik würde man eher ω_Q schreiben) ist eine 1-Form ebenso wie das Differential dU der inneren Energie U . Allerdings ist dU eine exakte 1-Form – es gibt die Zustandsfunktion (0-Form) der inneren Energie U –, wohingegen δQ keine exakte 1-Form ist. Allerdings kann man beweisen – und dies tun der Carnot-Prozess wie auch die axiomatischen Ansätze von Carathéodory und Jauch –, dass es einen integrierenden Faktor zu δQ gibt, nämlich $1/T$, wobei T als absolute Temperatur definiert wird, sodass es eine Zustandsgröße – die Entropie S – gibt, sodass $\delta Q/T = dS$.

3.1.2 Die Arbeit von Constantin Carathéodory

Die Arbeit von Constantin Carathéodory von 1913 [1] wird heute oftmals als der erste axiomatische Zugang zur Thermodynamik angesehen, bei dem der zweite Hauptsatz der Thermodynamik – die Existenz einer Zustandsgröße Entropie sowie einer absoluten Temperatur – bewiesen wird, ohne dass das sehr unscharf definierte Konzept der Wärme explizit verwendet wird. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik – bei Carathéodory ist dies das Axiom I – wird so umgeformt, dass die Wärme δQ durch die besser definierten Größen innere Energie U bzw. das totale Differential dU und die Arbeit δW ausgedrückt wird. Lokal wird dadurch postuliert, dass

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (3.6)$$

Prozesse bzw. Zustandsänderungen sind auch bei Carathéodory reversible Wege $\mathbf{x}(t)$ auf der Mannigfaltigkeit M der Gleichgewichtszustände. Zunächst sehr unanschaulich ist das Axiom II bei Carathéodory:

In jeder beliebigen Umgebung eines willkürlich vorgeschriebenen Anfangszustands gibt es Zustände, die durch adiabatische Zustandsänderungen nicht beliebig approximiert werden können.

Eine adiabatische Zustandsänderung – beschrieben durch einen Tangentialvektor $\dot{\mathbf{x}}$ – erfüllt dabei die Bedingung $\delta Q(\dot{\mathbf{x}}) = 0$. Bei einer solchen Zustandsänderung fließt also keine Wärme bzw. findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Die Forderung, dass es solche Zustandsänderungen überhaupt gibt, setzt als empirische Tatsache die Existenz von adiabatisch abgeschlossenen Wänden voraus, sodass man experimentell eine reversible Zustandsänderung realisieren kann, bei der keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird.

Carathéodory betrachtet nun adiabatische Wege (Zustandsänderungen) $\mathbf{x}(t)$, ausgehend von einem Anfangszustand \mathbf{x}_0 zu einem beliebigen Zustand \mathbf{x} , für die gilt

$$\delta Q_{(\mathbf{x}(t))}(\dot{\mathbf{x}}(t)) = 0. \quad (3.7)$$

Wenn es zu δQ einen integrierenden Faktor $\alpha(\mathbf{x})$ und eine Funktion $S(\mathbf{x})$ gibt, so dass $\alpha(\mathbf{x})\delta Q = dS$, bedeutet dies, dass ein solcher Weg (eine solche Zustandsänderung) nur innerhalb einer Äquipotentialfläche zu dieser Funktion S verlaufen kann. Dies bedeutet wiederum, dass bestimmte Punkte in einer beliebig kleinen Umgebung eines Gleichgewichtszustands \mathbf{x} – nämlich solche mit einem anderen Funktionswert für S als der Punkt \mathbf{x} – durch adiabatische Wege nicht erreicht werden können. Nach einem Theorem von Élie Cartan gilt aber auch das Umgekehrte: Wenn es in der Umgebung eines Punktes \mathbf{x} andere Punkte gibt, die durch Wege, entlang derer $\omega(\dot{\mathbf{x}}) = 0$ ist, nicht erreicht werden können, dann gibt es eine Funktion $S(\mathbf{x})$, sodass diese Wege auf einer Hyperfläche $S(\mathbf{x}) = \text{const}$ verlaufen. Mit anderen Worten: Wenn ω keinen integrierenden Faktor besitzt, dann kann man mit Wegen, für die $\omega(\dot{\mathbf{x}}) = 0$ gilt, jeden Punkt in einer Umgebung eines Punkte \mathbf{x} beliebig approximieren.

Damit hat Carathéodory gezeigt, dass es zu der 1-Form Wärme einen integrierenden Faktor gibt, so dass diese 1-Form zu einem totalen Differential einer Zustandsgröße S wird, die wir dann Entropie nennen. Es verbleibt zu zeigen, dass dieser integrierende Faktor lediglich eine Funktion der sogenannten *empirischen Temperatur* θ sein kann. Außerdem hatten wir gesagt, dass die Funktion S nicht eindeutig ist, sofern sie existiert. Allerdings kann man zeigen, dass unter den Funktionen $F(S)$, die möglich wären, nur eine (bis auf einen konstanten Faktor) die Eigenschaft hat, additiv zu sein. D.h., wenn man zwei Systeme zu einem Gesamtsystem vereint, soll die Entropie S additiv (in der Thermodynamik spricht man meist von einer mengenartigen Größe oder auch einer extensiven Größe) sein: $S_{\text{ges}} = S_1 + S_2$. Dies legt sowohl die Funktion S als auch den integrierenden Faktor bis auf einen konstanten Faktor fest. Von diesem kann man nun zeigen, dass er nur von der Temperatur abhängt, denn wenn der integrierende Faktor eine intensive Zustandsgröße sein soll, kann er nicht mehr von einer extensiven Größe (der Entropie) abhängen.

3.1.3 Der Zugang von Joseph-Maria Jauch

In seinem Artikel von 1970 [3] geht Joseph-Maria Jauch ganz ähnlich vor, wie Carathéodory. Durch ein erstes Axiom wird die Energieerhaltung postuliert, sodass es eine 1-Form (genannt Wärme) gibt, die sich als

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (3.8)$$

schreiben lässt, wobei vorausgesetzt wird, dass U – die innere Energie – eine an einem Gleichgewichtszustand messbare Größe – also eine Zustandsgröße – darstellt, die bei der Verwendung von Arbeitskoordinaten mit x_0 bezeichnet wird, und dass δW die von dem System an der Umgebung geleistete Arbeit bezeichnet, die durch die Arbeitskoordinaten (x_1, \dots, x_n) kontrolliert werden kann.

Jauch betrachtet nun reversible adiabatische Wege, also wiederum Wege, für die $\delta Q(\dot{\mathbf{x}}(t)) = 0$ ist. Er beweist das folgende Theorem: Ist ein adiabatischer Weg in den Arbeitskoordinaten (x_1, \dots, x_n) geschlossen, dann ist er auch in M geschlossen, d.h. in den Koordinaten (x_0, x_1, \dots, x_n) . Dies ist nicht

trivial: Es könnte adiabatische „Spiralen“ geben, sodass in (x_1, \dots, x_n) ein Weg geschlossen ist, dieser aber in der verbliebenen Koordinate x_0 einen anderen Wert annimmt.

Wir betrachten also nun einen Weg γ , der bezüglich der Arbeitskoordinaten (x_1, \dots, x_n) geschlossen ist, und für den $\delta Q(\dot{\mathbf{x}}) = 0$. Insbesondere gilt für diesen Weg

$$\int_{\gamma} \delta Q = 0. \quad (3.9)$$

Damit müsste für diesen Weg und die Koordinate x_0 (die der inneren Energie U entspricht) gelten:

$$x_0(1) - x_0(0) = \Delta U = \int_{\gamma} \delta W. \quad (3.10)$$

Da die Arbeitskoordinaten (x_1, \dots, x_n) aber am Ende des Weges wieder dieselben Werte wie zu Beginn annehmen, kann die Energie ΔU dem System nur zugefügt worden sein, indem bei dem Prozess diese Energie aus einem Wärmereservoir entnommen wurde. Doch dies widerspricht dem zweiten Hauptsatz in der Formulierung von Planck: Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine (die Arbeitskoordinaten sind nach einem Zyklus dieselben wie vorher), deren einziger Effekt darin besteht, dass ein Gewicht angehoben wird und sich ein Wärmereservoir abgekühlt hat.

Das bedeutet aber, dass ein adiabatischer Weg, für den somit $\int_{\gamma} \delta Q = 0$, und der in den Arbeitskoordinaten geschlossen ist, automatisch insgesamt geschlossen ist.

3.1.4 Lieb und Yngvason: Entropie als Maß für Irreversibilität

In einigen jüngeren Arbeiten (z.B. [4, 5]) haben Lieb und Yngvason versucht, den Begriff der Entropie direkt als Maß für Irreversibilität herzuleiten. Dazu betrachten sie wieder den Raum aller Gleichgewichtszustände und definieren darauf eine Halbordnung: Wenn ein Prozess für zwei Gleichgewichtszustände A und B spontan abläuft (nicht notwendigerweise reversibel oder über eine Folge von Gleichgewichtszuständen), definieren sie $A \rightarrow B$. Wenn es Prozesse gibt, die in beide Richtungen ablaufen können, gelte $A \leftrightarrow B$. Die Relation $A \rightarrow B$ ist transitiv, d.h., wenn gilt $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow C$, gilt auch $A \rightarrow C$. Auch die Relation $A \leftrightarrow B$ ist transitiv (und symmetrisch). Das bedeutet: Es gibt auf der Menge der Gleichgewichtszustände eine Äquivalenzrelation (\leftrightarrow) und auf der Menge der Äquivalenzklassen eine Halbordnung.

Lieb und Yngvason definieren nun auf der Menge der Menge der Gleichgewichtszustände eine Funktion σ , die innerhalb einer Äquivalenzklasse konstant ist und die die Halbordnung respektiert, d.h., falls $A \rightarrow B$ gilt, soll auch $\sigma(A) \leq \sigma(B)$ gelten, und falls $A \leftrightarrow B$ gilt, soll $\sigma(A) = \sigma(B)$ gelten. Diese Funktion σ könnte man als empirische Entropie interpretieren.

Auch diese Funktion σ ist nicht eindeutig, da jede monotone Funktion von σ ebenfalls die geforderten Eigenschaften hat. Ähnlich wie Carathéodory und Jauch nutzen die Autoren nun bestimmte Forderungen an die Funktion σ , die im Wesentlichen aus der Additivität bzw. der Skalierungseigenschaft (also der Forderung, dass die Entropie eine extensive Zustandsgröße sein soll) folgen, um σ bis auf einen konstanten Faktor festzulegen. Die so erhaltene Funktion S definieren sie als die Entropie eines Systems.

Literaturverzeichnis

- [1] Carathéodory, C.; *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*; Mathematische Annalen, Bd. 67 (1909) 355–386.
- [2] Carnot, S.; *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*; Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure Sér. 2 (1872), 393–457.
Deutsch: *Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen* (1824); übersetzt und herausgegeben von W. Ostwald, in Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 37.
- [3] Jauch, J.-M.; *Analytical Thermodynamics. Part I. Thermostatistics—General Theory*; Found. Phys. 5, No. 1 (1975), 111–132; Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1892.
- [4] Lieb, E. H., Yngvason, J.; *The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics*; Phys. Rep. 310 (1999) 1–96.
- [5] Lieb, E. H., Yngvason, J.; *The Mathematical Structure of the Second Law of Thermodynamics*; Current Developments in Mathematics, 2001; International Press, Cambridge (2002) 89–130.
- [6] Sommerfeld, A.; *Vorlesungen über theoretische Physik; Band 5: Thermodynamik und Statistik*; Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (1992).