

Theoretische Physik II: Analytische Mechanik und Grundlagen der Thermodynamik

Matthias Bartelmann
Institut für Theoretische Astrophysik
Universität Heidelberg



UNIVERSITÄT
HEIDELBERG
ZUKUNFT
SEIT 1386

Herzlichen Dank an viele Studentinnen und Studenten, die das Skript kommentiert und korrigiert haben und damit sehr dazu beigetragen haben, es zu verbessern und verständlicher zu machen!

Inhaltsverzeichnis

1	Systeme mit Nebenbedingungen	1
1.1	Vorbereitung	1
1.2	Das d'Alembertsche Prinzip	5
2	Lagrange-Formalismus	15
2.1	Lagrangegleichungen zweiter Art	15
2.2	Kreiselbewegung	20
3	Extremalprinzipien	27
3.1	Hamiltons Prinzip der stationären Wirkung	27
3.2	Hamiltonfunktion	30
4	Mechanik kontinuierlicher Medien	37
4.1	Lineare Kette	37
4.2	Schwingende Saite	43
4.3	Schwingende Membran	46
5	Symmetrien und Erhaltungssätze	49
5.1	Galilei-Invarianz	49
5.2	Noether-Theoreme	52
5.3	Lorentz-Invarianz	54
6	Analytische Mechanik	59
6.1	Kanonische Transformationen	59
6.2	Hamilton-Jacobi-Theorie	62

6.3	Liouvillescher Satz, Poisson-Klammern	67
7	Stabilität und Chaos	71
7.1	Stabilität	71
7.2	Chaos in der Himmelsmechanik	78
8	Grundlagen der statistischen Physik	81
8.1	Das Grundpostulat der statistischen Physik	81
8.2	Wechselwirkungen zwischen Systemen	88
9	Temperatur und Entropie	95
9.1	Übergänge zwischen Gleichgewichtszuständen	95
9.2	Thermisches Gleichgewicht	97
9.3	Entropie	102
9.4	Beispiele	106
10	Wahrscheinlichkeit	109
10.1	Definitionen	109
10.2	Zufallsbewegung	113
10.3	Die Maxwell- und die Boltzmann-Verteilung	117
11	Einfache Anwendungen	121
11.1	Einfache thermodynamische Beziehungen	121
11.2	Das ideale Gas	124
12	Thermodynamische Funktionen	133
12.1	Thermodynamische Funktionen	133
12.2	Einige Anwendungen	139
13	Kreisprozesse	145
13.1	Der Joule-Thomson-Effekt	145
13.2	Kreisprozesse und Wärmekraftmaschinen	149
14	Phasengleichgewicht	157

14.1 Gleichgewicht und Stabilität	157
14.2 Das chemische Potential	161
14.3 Phasenübergang im van-der-Waals-Gas	165
15 Ideale Hydrodynamik	169
15.1 Grundgleichungen	169
15.2 Einfache Anwendungen	175

Kapitel 1

Systeme mit Nebenbedingungen

1.1 Vorbereitung

1.1.1 Zwangsbedingungen und verallgemeinerte Koordinaten

Bereits in der Punktmechanik im ersten Teil der Vorlesung wurde erwähnt, dass physikalische Systeme oft durch besondere Bedingungen in ihrer Bewegung eingeschränkt werden. Ein einfaches Beispiel war das mathematische Pendel, dessen Pendelkörper durch seine Pendelachse auf eine Ebene und durch die konstante Pendellänge auf die Bewegung längs einer Kreislinie eingeschränkt wird. Wir können diesen Sachverhalt dadurch ausdrücken, dass die ursprünglichen drei *Freiheitsgrade* des Massenpunkts im mathematischen Pendel durch zwei Bedingungen auf einen reduziert werden.

Weitere naheliegende und alltägliche Beispiele für Nebenbedingungen sind Kinder, die auf einer Rutschbahn rutschen; zwei Massenpunkte, die durch eine Stange zu einer Hantel verbunden sind; Kugelbahnen, in denen eine herabrollende Kugel durch eine Schiene geführt wird; ein Planet, dessen Bewegung durch die Drehimpulserhaltung auf eine Bahnebene eingeschränkt wird, usw.

Bisher hatten wir die Freiheitsgrade von Körpern meistens durch kartesische Koordinaten beschrieben. Allgemein können Freiheitsgrade aber durch weitgehend beliebige, unabhängige Lageparameter beschrieben werden, die zur vollständigen Charakterisierung der Lage des Systems notwendig (und hinreichend) sind. So hat ein System von N Massenpunkten ohne einschränkende Nebenbedingungen $f = 3N$ Freiheitsgrade, die durch die N Ortsvektoren \vec{x}_i mit ihren jeweils drei Komponenten dargestellt werden können. Zwei Massenpunkte an einer Stange haben $f = 3 \times 2 - 1 = 5$ Freiheitsgrade, weil die Stange eine Nebenbedingung darstellt. Ein starrer Körper hat $f = 6$ Freiheitsgrade, nämlich die Lage

seines Schwerpunkts und die drei Eulerwinkel, die seine Orientierung im Raum angeben.

Nebenbedingungen, die die Anzahl der Freiheitsgrade einschränken, werden auch *Zwangsbedingungen* genannt. Sie können auf verschiedene Weisen formuliert werden. Oft ist es möglich, sie durch Gleichungen der Art

$$f_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) = 0, \quad 1 \leq i \leq r \quad (1.1)$$

auszudrücken, die r Bedingungen an die N Ortsvektoren der Massenpunkte stellen. Wir nehmen im Folgenden an, dass die r Funktionen f_i genügend oft differenzierbar sind und dass die Matrix

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_{11}} & \frac{\partial f_1}{\partial x_{12}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_{3N}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_r}{\partial x_{11}} & \frac{\partial f_r}{\partial x_{12}} & \dots & \frac{\partial f_r}{\partial x_{3N}} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

dort den *Rang* r hat, wo $f_i(\vec{x}_j, t) = 0$ erfüllt ist¹ Beispiele für Nebenbedingungen dieser Art sind:

Beispiel: Holonome Zwangsbedingungen

- Eine Bewegung auf einer Ebene erfüllt die Bedingung $\vec{x} \cdot \vec{n} = 0$, wenn \vec{n} der Normalenvektor der Ebene ist.
- Eine Bewegung auf einer Kugel stellt die Bedingung $|\vec{x}| = R = \text{konst}$, also $|\vec{x}| - R = 0$.

Zwangsbedingungen des Typs (1.1) heißen *holonom*, anderen Typs *nichtholonom*. Ein Beispiel für eine nichtholonome Zwangsbedingung ist die für die Bewegung *innerhalb* einer Kugel, also mit $|\vec{x}| \leq R$. Bedingungen, die die Zeit explizit enthalten, heißen *rheonom*, anderenfalls *skleronom* (griechisch rheos = fließend; skleros = starr). Bei r Zwangsbedingungen für N Massenpunkte reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade auf $f = 3N - r$.

Zwangsbedingungen

Holonome Zwangsbedingungen können in der Form

$$f(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t) = 0 \quad (1.3)$$

dargestellt werden. Zeitabhängige Zwangsbedingungen heißen *rheonom*, zeitunabhängige *skleronom*.

¹Der Rang einer linearen Abbildung $A : V \rightarrow W$ aus einem Vektorraum V in einen Vektorraum W ist die Dimension ihres Bildraums, d.h. die Dimension des Raums, der von den Bildvektoren aller Vektoren aus dem Vektorraum V aufgespannt wird.

?

Überlegen Sie sich Beispiele für holonome und nichtholonome, skleronome und rheonome Zwangsbedingungen.

Der *Konfigurationsraum* eines Systems ist der Teil des $3N$ -dimensionalen Raums, der von den Koordinaten oder Lageparametern der N Massenpunkte aufgespannt wird. Die r Bedingungsgleichungen f_i definieren eine $(3N - r)$ -dimensionale sogenannte *Untermannigfaltigkeit* im Konfigurationsraum². Zum Beispiel ist der Konfigurationsraum eines freien Massenpunktes der dreidimensionale reelle Raum \mathbb{R}^3 . Die Zwangsbedingung $|\vec{x}| = R$ definiert eine zweidimensionale Untermannigfaltigkeit, nämlich eine Kugeloberfläche.

Auf dieser $(3N - r)$ -dimensionalen Untermannigfaltigkeit kann die Lage des Systems durch $f = 3N - r$ unabhängige Lageparameter q_i ($1 \leq i \leq f$) angegeben werden, die als neue Koordinaten verwendet werden können. Damit erscheinen die r Zwangsbedingungen als Bedingungen an die Koordinatendarstellung

$$\vec{x}_i = \vec{x}_i(q_1, \dots, q_f; t), \quad 1 \leq i \leq N \quad (1.4)$$

der Lage eines Massenpunktes in seinem Konfigurationsraum.

Beispiel: Bewegung auf der Kugeloberfläche

Die Zwangsbedingung für die Bewegung eines Massenpunktes auf der Oberfläche einer Kugel mit Radius R , $|\vec{x}| - R = 0$, kann durch

$$\vec{x} = R \cdot \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

mit $0 \leq \vartheta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ angegeben werden, d.h. die Lageparameter (q_1, q_2) können durch die Winkel (ϑ, φ) dargestellt werden. ◀

Die den Freiheitsgraden angepassten Lageparameter q_i heißen *verallgemeinerte Koordinaten*. Sie müssen keineswegs die Dimension einer Länge haben, wie das Beispiel der Winkel auf der Kugel zeigt! Sie müssen lediglich in ihrer Gesamtheit die Lage eines Objekts auf seiner Untermannigfaltigkeit im Konfigurationsraum eindeutig anzugeben erlauben.

Verallgemeinerte Koordinaten

Verallgemeinerte Koordinaten sind Lageparameter für ein physikalisches System, die auf denjenigen Unterraum des Konfigurationsraums eingeschränkt sind, der dem System unter Berücksichtigung der Zwangsbedingungen zugänglich ist, denen es unterliegt.

Achtung Beachten Sie, dass die verallgemeinerten Koordinaten nicht die Dimension einer Länge haben müssen. ◀

² n -dimensionale Mannigfaltigkeiten sind stetige, genügend glatte Räume, deren Geometrie allgemeiner als die des \mathbb{R}^n sein kann. Eine genauere Definition ist hier nicht notwendig.

1.1.2 Lagrange-Multiplikatoren

Wir werden gleich vor dem Problem stehen, die Extrema von Funktionen unter *Nebenbedingungen* finden zu müssen. Sei etwa eine (differenzierbare) Funktion $f(\vec{x})$ gegeben, dann liegen ihre Extrema dort, wo ihr Gradient verschwindet,

$$\vec{\nabla} f(\vec{x}) = 0 . \quad (1.6)$$

Wenn nun eine holonome Nebenbedingung auftritt, beispielsweise in Gestalt der Gleichung

$$g(\vec{x}) = 0 , \quad (1.7)$$

dann könnte man im Prinzip daraus eine der Variablen x_i eliminieren und damit die Bedingung (1.6) in den zwei verbleibenden Koordinaten formulieren. Meistens ist eine andere Methode einfacher und effizienter.

Offenbar bedeutet (1.7), dass sich $g(\vec{x})$ längs *erlaubter* Bewegungen längs des kleinen Vektors $\delta\vec{x}$ nicht ändern darf,

$$\delta g = \vec{\nabla} g \cdot \delta\vec{x} = 0 . \quad (1.8)$$

Ebenso muss am Extremum der Funktion f auch $\delta f = 0$ gelten, aber daraus folgt nun nicht mehr (1.6), weil f wegen der Nebenbedingung nur noch eine Funktion zweier freier Variablen ist. Mit einem vorerst unbestimmten Faktor $\lambda \in \mathbb{R}$ können wir aber die beiden Bedingungen $\delta f = 0$ und $\delta g = 0$ kombinieren,

$$\delta f + \lambda \delta g = \vec{\nabla}(f + \lambda g) \cdot \delta\vec{x} = 0 . \quad (1.9)$$

λ heißt *Lagrange-Multiplikator*.

Lagrange-Multiplikatoren

Durch Lagrange-Multiplikatoren können Bedingungen miteinander verknüpft werden, beispielsweise wenn die Extrema einer Funktion unter Nebenbedingungen gesucht werden sollen.

Die Bedingung (1.9) muss für beliebige kleine Verschiebungen $\delta\vec{x}$ gelten, also unabhängig für jede ihrer Komponenten δx_i . Wir können eine dieser Komponenten willkürlich herausgreifen, z.B. δx_3 , um daraus den Parameter λ passend zu bestimmen,

$$\frac{\partial f}{\partial x_3} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_3} = 0 , \quad (1.10)$$

wenn $\partial g / \partial x_3 \neq 0$ ist. Ebenso müssen die beiden anderen Ableitungen separat verschwinden,

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_1} = 0 , \quad \frac{\partial f}{\partial x_2} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_2} = 0 . \quad (1.11)$$

Wenn statt einer Bedingung $r > 1$ Bedingungen $g_k = 0$ ($1 \leq k \leq r$) zu erfüllen sind, wird jede mit einem eigenen Lagrange-Multiplikator λ_k

berücksichtigt, sodass dann die Bedingungen für Extrema unter Nebenbedingungen

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial g_k}{\partial x_i} = 0 \quad (1 \leq i \leq N) \quad (1.12)$$

lauten.

Beispiel: Oberfläche einer Dose bei festem Volumen

Als Beispiel betrachten wir das Problem, dass die Oberfläche eines Zylinders mit dem Radius R und der Höhe H bei konstantem Volumen V minimiert werden soll, indem R und H geeignet gewählt werden. Die Nebenbedingung lautet also

$$V = R^2\pi H = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad R^2\pi H - V = 0, \quad (1.13)$$

und die Bedingungsgleichungen für ein Extremum der gesamten Oberfläche $A = 2R\pi H + 2R^2\pi$ lauten

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R} [2R\pi H + 2R^2\pi + \lambda(R^2\pi H - V)] &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial H} [2R\pi H + 2R^2\pi + \lambda(R^2\pi H - V)] &= 0. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Aus der zweiten Bedingung erhalten wir den Lagrange-Multiplikator

$$2R\pi + \lambda R^2\pi = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda = -\frac{2}{R}. \quad (1.15)$$

Die erste Bedingung lautet

$$2\pi H + 4R\pi + 2\pi\lambda RH = 0, \quad (1.16)$$

woraus mit dem Lagrange-Multiplikator aus (1.15)

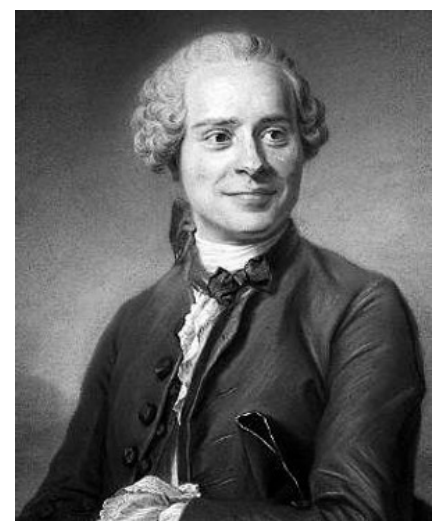
$$0 = 2\pi H + 4R\pi - 4\pi H = 4R\pi - 2\pi H \quad \Rightarrow \quad H = 2R \quad (1.17)$$

folgt. Die Oberfläche eines Zylinders mit festem Volumen wird also gerade dann extremal, wenn sein Durchmesser gleich seiner Höhe ist. Beachten Sie, dass wir nirgendwo verwendet haben, wie groß das Volumen eigentlich ist: Die Bedingung (1.17) gilt demnach für Zylinder beliebiger Größe. ◀

1.2 Das d'Alembertsche Prinzip

1.2.1 Zwangskräfte

Diejenigen Kräfte, die die Zwangsbedingungen erzwingen, heißen *Zwangskräfte*. Als Beispiel betrachten wir eine Kugel, die unter dem



Jean Baptiste le Rond d'Alembert

Einfluss der Schwerkraft \vec{F} reibungsfrei in einer Röhre in der y - z -Ebene gleite, die durch $z = z(y)$ bzw. $f(y, z) = 0$ beschrieben wird. Nur die Tangentialkomponente von \vec{F} relativ zur Röhre kann eine Bewegung verursachen, da die Bewegung ja längs der Röhre erfolgen muss. Die Normalkomponente dagegen muss durch eine Zwangskraft \vec{Z} kompensiert werden,

$$\vec{Z} = -\vec{F}_n = -(\vec{F} \cdot \vec{n}) \vec{n}. \quad (1.18)$$

Die Gleichgewichtslage zeichnet sich dadurch aus, dass dort die gesamte wirkende Kraft verschwindet, in unserem Fall also die Summe aus äußeren Kräften und Zwangskräften,

$$\vec{F} + \vec{Z} = 0. \quad (1.19)$$

Da \vec{Z} normal zur Röhre wirkt, s. (1.18), ist dies nur möglich, wenn auch \vec{F} in der Gleichgewichtslage normal zur Röhre gerichtet ist; das kann nur in einem Minimum oder Maximum der Röhre eintreten.

Wie kann die Gleichgewichtsbedingung in allgemeinen Fällen gefunden werden? Wir denken uns dazu eine *virtuelle* (nicht wirkliche, nur gedachte) *Verrückung*³ $\delta\vec{x}$ des Massenpunkts längs der Röhre,

$$\delta\vec{x} = \begin{pmatrix} \delta y \\ \delta z \end{pmatrix}, \quad (1.20)$$

für die

$$\delta f = \vec{\nabla} f \cdot \delta\vec{x} = \frac{\partial f(y, z)}{\partial y} \delta y + \frac{\partial f(y, z)}{\partial z} \delta z = 0 \quad (1.21)$$

gelten muss, weil der Massenpunkt in der Röhre bleiben muss. Diese virtuelle Verrückung erfordert die *virtuelle Arbeit*

$$\delta A = (\vec{F} + \vec{Z}) \cdot \delta\vec{x}. \quad (1.22)$$

Da in der Gleichgewichtslage $\vec{F} + \vec{Z} = 0$ gilt, ist dort auch $\delta A = 0$. Die Gleichgewichtslage ist also dadurch charakterisiert, dass virtuelle Verrückungen aus ihr heraus keine virtuelle Arbeit verrichten.

Da $\delta\vec{x}$ tangential, \vec{Z} aber normal zur Röhre ist, gilt $\vec{Z} \cdot \delta\vec{x} = 0$, d.h. die Zwangskraft leistet in keiner Lage einen Beitrag zur virtuellen Arbeit. In der Gleichgewichtslage können also auch die äußeren Kräfte für sich genommen keine virtuelle Arbeit leisten. Im Gleichgewicht gilt also

$$\vec{F} \cdot \delta\vec{x} = 0, \quad \vec{\nabla} f \cdot \delta\vec{x} = 0. \quad (1.23)$$

Das ist das *Prinzip der virtuellen Arbeit* oder das *d'Alembert'sche Prinzip*. Umgekehrt legen die Zwangsbedingungen das Gleichgewicht erst fest.

³Bekanntlich regelt § 919 (1) BGB, was zu geschehen hat, „wenn ein Grenzstein verrückt oder unkenntlich geworden“ ist.

Prinzip der virtuellen Arbeit

Das Prinzip der virtuellen Arbeit oder d'Alembert'sche Prinzip besagt, dass weder äußere noch Zwangskräfte bei virtuellen Verrückungen aus der Gleichgewichtslage eines mechanischen Systems Arbeit verrichten.

Mithilfe eines Lagrange-Multiplikators λ lassen sich nun beide Bedingungen aus (1.23) erfüllen. Dafür setzen wir

$$(\vec{F} + \lambda \vec{\nabla} f) \cdot \delta \vec{x} = 0 \quad (1.24)$$

an und folgern

$$\left(F_y + \lambda \frac{\partial f}{\partial y}\right) \delta y + \left(F_z + \lambda \frac{\partial f}{\partial z}\right) \delta z = 0. \quad (1.25)$$

Die Bedingung $\vec{\nabla} f \cdot \delta \vec{x} = 0$ stellt einen Zusammenhang zwischen δy und δz her, wenn $\vec{\nabla} f \neq 0$ ist (sollte $\vec{\nabla} f = 0$ sein, ist die Zwangsbedingung uninteressant, weil dann jedes $\delta \vec{x}$ sie erfüllt). Sei etwa $\partial f / \partial z \neq 0$, dann lässt sich δz als Funktion von δy angeben,

$$\delta z = -\frac{\partial f / \partial y}{\partial f / \partial z} \delta y. \quad (1.26)$$

λ muss dann so gewählt werden, dass die Bedingungsgleichung (1.24) erfüllt ist. Wären die Komponenten δy und δz der virtuellen Verrückung unabhängig, müssten ihre Beiträge zu (1.24) separat verschwinden,

$$\left(F_y + \lambda \frac{\partial f}{\partial y}\right) \delta y = 0, \quad \left(F_z + \lambda \frac{\partial f}{\partial z}\right) \delta z = 0. \quad (1.27)$$

Zusätzlich gilt aber die Zwangsbedingung $f(y, z) = 0$, die δy und δz miteinander verknüpft. Wir haben also drei Gleichungen für die drei Unbekannten λ , y und z .

Im Gleichgewicht muss \vec{F} ebenso normal zur Kurve sein wie auch $\vec{\nabla} f$. Da (1.24) für beliebige virtuelle Verrückungen $\delta \vec{x}$ gelten muss, folgt

$$\vec{F} = -\lambda \vec{\nabla} f, \quad (1.28)$$

und die Gleichgewichtsbedingung (1.19) verlangt dann

$$\vec{Z} = \lambda \vec{\nabla} f. \quad (1.29)$$

Zwangskräfte

Die Zwangskraft aufgrund einer holonomen Zwangsbedingung ergibt sich als Gradient der Funktion, durch die die Zwangsbedingung dargestellt wird, multipliziert mit dem Lagrange-Multiplikator, der sich im Gleichgewicht einstellt.

Beispiel: Für einen Massenpunkt, der längs einer Parabel in der y - z -Ebene gleitet, ist $z = y^2$, also $f(y, z) = z - y^2 = 0$. Die Schwerkraft ist $\vec{F} = -mg\vec{e}_z$. Das Prinzip der virtuellen Arbeit liefert zunächst für die Gleichgewichtslage

$$(\vec{F} + \lambda \vec{\nabla} f) \cdot \delta \vec{x} = \left[\begin{pmatrix} 0 \\ -mg \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} -2y \\ 1 \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \delta y \\ \delta z \end{pmatrix} = 0, \quad (1.30)$$

woraus die beiden Gleichungen

$$-2\lambda y \delta y = 0, \quad -mg \delta z + \lambda \delta z = 0 \quad (1.31)$$

folgen. Da die Verrückungen δy und δz beliebig sein dürfen, erhalten wir

$$\lambda = mg \quad \text{und} \quad y = 0. \quad (1.32)$$

Bei $y = 0$ muss wegen der Zwangsbedingung aber auch $z = 0$ sein. Also wird das Gleichgewicht bei $(y, z) = (0, 0)$ erreicht, wo die Zwangskraft

$$\vec{Z} = \lambda \vec{\nabla} f \Big|_{y=0, z=0} = mg \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = mg \vec{e}_z \quad (1.33)$$

beträgt.

1.2.2 Allgemeine Formulierung des d'Alembert'schen Prinzips

Wir formulieren nun das d'Alembert'sche Prinzip um, sodass wir es von statischen auf dynamische Systeme erweitern können. Gegeben seien N Massenpunkte mit den Ortsvektoren \vec{x}_i , $1 \leq i \leq N$, die sich unter dem Einfluss der äußeren Kräfte \vec{F}_i bewegen. Weiterhin sollen Zwangsbedingungen gelten, die durch Zwangskräfte \vec{Z} dargestellt werden. Wiederum heißt eine Verrückung $\delta \vec{x}_i$ virtuell, die infinitesimal klein, mit den Zwangsbedingungen verträglich und sonst willkürlich ist. Wenn die Zwangskräfte keine virtuelle Arbeit verrichten, also die Bedingung

$$\sum_{i=1}^N \vec{Z}_i \cdot \delta \vec{x}_i = 0 \quad (1.34)$$

erfüllen, dann folgt im Gleichgewicht sofort

$$\sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \delta \vec{x}_i = 0. \quad (1.35)$$

Im Gleichgewicht verschwindet demnach die virtuelle Arbeit der äußeren Kräfte.

Beispiel: Hebelgesetz

Ein Hebel mit den Armlängen a und b hat einen Freiheitsgrad, der durch den Drehwinkel φ ausgedrückt werden kann. Die virtuelle Arbeit bei einer virtuellen Verrückung $\delta\varphi$ ist

$$\delta A = F_a(a\delta\varphi) - F_b(b\delta\varphi) = 0, \quad (1.36)$$

woraus unmittelbar das Hebelgesetz $aF_a = bF_b$ folgt. ◀

1.2.3 Erweiterung auf dynamische Systeme

Abseits vom Gleichgewicht, also im dynamischen Fall, lautet die Bewegungsgleichung

$$\vec{F}_i + \vec{Z}_i = \dot{\vec{p}}_i. \quad (1.37)$$

Wenn die Zwangskräfte wieder von der Art sind, dass (1.34) erfüllt ist, dann gilt offenbar das d'Alembert'sche Prinzip in der Form

$$\sum_{i=1}^N (\vec{F}_i - \dot{\vec{p}}_i) \cdot \delta \vec{x}_i = 0. \quad (1.38)$$

Man betrachtet dann die $-\dot{\vec{p}}_i$ als Kräfte, die so genannten *Trägheitskräfte*. Die Bewegung verläuft also so, dass die virtuelle Arbeit der *Summe* von äußeren und Trägheitskräften verschwindet. Beachten Sie, dass der Lagrange-Multiplikator in (1.38) nicht mehr auftaucht. Wir bräuchten ihn nur, wenn wir den Betrag der Zwangskraft berechnen wollten, aber wir geben von nun an das (physikalisch meist unerhebliche) Interesse an der Zwangskraft auf.

D'Alembert'sches Prinzip für dynamische Systeme

Das d'Alembert'sche Prinzip kann auf dynamische Systeme erweitert werden, indem $-\dot{\vec{p}}$ als Trägheitskraft mit einbezogen wird.

Zur Illustration wenden wir das d'Alembert'sche Prinzip auf das mathematische Pendel an. Die Zwangskraft \vec{Z} muss senkrecht zur Bewegung von m zeigen. Die äußere Kraft ist die Schwerkraft $\vec{F} = -mg\vec{e}_z$. Die Zwangsbedingung legt den Massenpunkt auf einen Kreisbogen fest, so dass sie in der Form $y = l \sin \varphi$, $z = -l \cos \varphi$ geschrieben werden kann. Eine virtuelle Verrückung $\delta \vec{x}$, die mit der Zwangsbedingung verträglich ist, muss demnach

$$\delta y = l \cos \varphi \delta \varphi \quad \text{und} \quad \delta z = l \sin \varphi \delta \varphi \quad (1.42)$$

erfüllen, also

$$\delta \vec{x} = l \delta \varphi \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix}. \quad (1.43)$$

Achtung Beachten Sie, dass in diesem Beispiel die Koordinaten des Massenpunkts bereits so gewählt wurden, dass die Zwangsbedingungen erfüllt sind. Sie müssen daher nicht mehr durch einen Lagrange-Multiplikator eingestellt werden. ◀

Beispiel: Massenpunkt an einer Stange

Ein Massenpunkt der Masse m bewege sich an einem Ende einer masselosen Stange der Länge l , die in ihrem anderen Ende drehbar aufgehängt ist. Sein Ortsvektor, seine Geschwindigkeit und seine Beschleunigung sind

$$\begin{aligned}\vec{x} &= \begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} = l \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ -\cos \varphi \end{pmatrix}, \quad \dot{\vec{x}} = l\dot{\varphi} \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix}, \\ \ddot{\vec{x}} &= l\ddot{\varphi} \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix} + l\dot{\varphi}^2 \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (1.39)$$

Eine Drehung mit konstanter Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ erzeugt die Trägheitskraft

$$\dot{\vec{p}} = -m\ddot{\vec{x}} = ml\dot{\varphi}^2 \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ -\cos \varphi \end{pmatrix}.\quad (1.40)$$

Wegen $v = |\dot{\vec{x}}| = l\dot{\varphi}$ ist

$$|\dot{\vec{p}}| = \frac{mv^2}{l}, \quad -\dot{\vec{p}} = \frac{mv^2}{l} \frac{\vec{x}}{l};\quad (1.41)$$

das ist die Zentrifugalkraft in diesem speziellen Fall. ◀

Aus dem d'Alembert'schen Prinzip (1.38) mit der Trägheitskraft (1.39) erhalten wir

$$\left[-mg \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - ml\ddot{\varphi} \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix} - ml\dot{\varphi}^2 \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix} \right] \cdot \delta \vec{x} = 0 \quad (1.44)$$

oder

$$(-mgl \sin \varphi - ml^2 \ddot{\varphi}) \delta \varphi = 0.\quad (1.45)$$

Da $\delta \varphi$ beliebig war, folgt daraus

$$\ddot{\varphi} = -\frac{g}{l} \sin \varphi \approx -\frac{g}{l} \varphi.\quad (1.46)$$

Für kleine Auslenkungen $\varphi \ll 1$ ist dies offensichtlich die Gleichung eines harmonischen Oszillators mit der Kreisfrequenz $\omega = \sqrt{g/l}$, wie es für das mathematische Pendel sein muss.

1.2.4 Lagrange-Gleichungen erster Art

Gegeben sei wieder ein mechanisches System aus N Massenpunkten. Zur Vereinfachung der Notation betrachten wir die $3N$ Koordinaten x_i , $1 \leq i \leq 3N$, der Massenpunkte statt ihrer N Ortsvektoren. Das System erfahre die äußeren Kräfte F_i , $1 \leq i \leq 3N$, und unterliege r holonomen Zwangsbedingungen $f_j(x_1, \dots, x_{3N}) = 0$, $1 \leq j \leq r$.

Das d'Alembert'sche Prinzip besagt

$$\sum_{i=1}^{3N} (F_i - m_i \ddot{x}_i) \delta x_i = 0, \quad (1.47)$$

wobei die δx_i wegen der Zwangsbedingungen die Gleichungen

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (1.48)$$

für alle $1 \leq j \leq r$ erfüllen müssen.

Die beiden Gleichungen (1.47) und (1.48) lassen sich durch r Lagrange-Multiplikatoren λ_j kombinieren,

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(F_i - m_i \ddot{x}_i + \sum_{j=1}^r \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \right) \delta x_i = 0. \quad (1.49)$$

Wegen der r Zwangsbedingungen sind nur $3N - r$ der Verrückungen δx_i beliebig, während die r anderen davon abhängig sind.

Die λ_j können nun so gewählt werden, dass die Vorfaktoren der r *abhängigen* Verrückungen in (1.49) verschwinden. Nehmen wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit an, das seien die ersten r Verrückungen, dann folgt

$$F_i - m_i \ddot{x}_i + \sum_{j=1}^r \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i} = 0, \quad 1 \leq i \leq r, \quad (1.50)$$

oder, in Matrix-Schreibweise,

$$\mathcal{F} \vec{\lambda} = \vec{Q}, \quad (1.51)$$

wobei die Abkürzungen

$$\mathcal{F} = (\mathcal{F}_{ij}) := \left(\frac{\partial f_j}{\partial x_i} \right), \quad \vec{Q} = (Q_i) := m_i \ddot{x}_i - F_i \quad (1.52)$$

eingeführt wurden, in denen $1 \leq i, j \leq r$ sind.

Offensichtlich ist (1.51) ein lineares Gleichungssystem für die r Multiplikatoren λ_j , das eindeutig lösbar ist, wenn $\det \mathcal{F} \neq 0$ gilt, was wir schon zu Beginn des Kapitels in (1.2) vorausgesetzt hatten. Dann können wir die r Lagrange-Multiplikatoren durch

$$\vec{\lambda} = \mathcal{F}^{-1} \vec{Q} \quad (1.53)$$

bestimmen. Daraus ergeben sich die Komponenten der Zwangskräfte

$$Z_i = \sum_{j=1}^r \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i}. \quad (1.54)$$

Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren

Im allgemeinen Fall enthalten die $3N$ Lagrange-Gleichungen erster Art r Lagrange-Multiplikatoren. Diese können aus r der $3N$ Gleichungen bestimmt werden. Damit liegen die Zwangskräfte fest.

Die derart bestimmten λ_j , $1 \leq j \leq r$, werden dann in die verbleibenden $3N - r$ Gleichungen eingesetzt,

$$\sum_{i=r+1}^{3N} \left(F_i - m_i \ddot{x}_i + \sum_{j=1}^r \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \right) \delta x_i = 0 . \quad (1.55)$$

Die restlichen δx_i , $r + 1 \leq i \leq 3N$, sind nun aber beliebig, also muss

$$F_i - m_i \ddot{x}_i + \sum_{j=1}^r \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i} = 0 , \quad r + 1 \leq i \leq 3N \quad (1.56)$$

gelten. Dies sind die *Lagrange-Gleichungen erster Art*.

Lagrange-Gleichungen erster Art

Nach der Bestimmung der r Lagrange-Multiplikatoren bleiben $3N - r = f$ Gleichungen übrig, in denen die Lagrange-Multiplikatoren bekannt sind. Diese Gleichungen sind die Bewegungsgleichungen der Freiheitsgrade des Systems. Sie werden als *Lagrange-Gleichungen erster Art* bezeichnet.

Beispiel: Perle auf masselosem Draht

Eine Perle gleite reibungslos auf einem masselosen Draht, der sich um eines seiner Enden dreht und dabei die x - y -Ebene überstreicht. Die eine Zwangsbedingung ist, dass die Perle den Draht nicht verlassen kann, sodass

$$\frac{y}{x} = \tan \varphi \quad \Rightarrow \quad f(x, y) = y \cos \varphi - x \sin \varphi = 0 \quad (1.57)$$

gilt. Da keine äußeren Kräfte wirken, folgt aus dem d'Alembert'schen Prinzip mit dem einen Lagrange-Multiplikator λ

$$-m \begin{pmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{y} \end{pmatrix} + \lambda \vec{\nabla} f = -m \begin{pmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{y} \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix} = 0. \quad (1.58)$$

Der (wegen der Rotation naheliegende) Ansatz $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$ führt auf

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \end{pmatrix} &= \dot{r} \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix} + r \dot{\varphi} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{y} \end{pmatrix} &= (\ddot{r} - r \dot{\varphi}^2) \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix} + (2\dot{r}\dot{\varphi} + r\ddot{\varphi}) \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.59)$$

und, wenn wir das in (1.58) einsetzen, auf

$$(\ddot{r} - r \dot{\varphi}^2) \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix} + (2\dot{r}\dot{\varphi} + r\ddot{\varphi}) \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix} = \frac{\lambda}{m} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix}. \quad (1.60)$$

Multiplizieren wir diese Gleichung einmal mit $(\cos \varphi, \sin \varphi)$ und einmal mit $(-\sin \varphi, \cos \varphi)$, folgen die beiden Gleichungen

$$\ddot{r} - r \dot{\varphi}^2 = 0 \quad \text{und} \quad \lambda = m(2\dot{r}\dot{\varphi} + r\ddot{\varphi}). \quad (1.61)$$

Aus der ersten Gleichung sieht man, dass die Zentrifugalkraft $mr\dot{\varphi}^2$ als Trägheitskraft auftritt, die die Perle radial nach außen treibt. ◀

Kapitel 2

Lagrange-Formulierung der klassischen Mechanik

2.1 Lagrangegleichungen zweiter Art

2.1.1 Herleitung

Wir gehen nun von den kartesischen zu den $f = 3N - r$ verallgemeinerten Koordinaten q_i , $1 \leq i \leq f$, über. Die kartesischen Koordinaten lassen sich dann in der Form

$$x_i = x_i(q_1, \dots, q_f; t) \quad (2.1)$$

als Funktionen der verallgemeinerten Koordinaten schreiben.

Ausgedrückt durch die q_i kann das d'Alembert'sche Prinzip umformuliert werden. Zunächst ist die virtuelle Arbeit der äußeren Kräfte durch

$$\delta A_e = \sum_{i=1}^{3N} F_i \delta x_i = \sum_{j=1}^f \left(\sum_{i=1}^{3N} F_i \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \delta q_j =: \sum_{j=1}^f Q_j \delta q_j, \quad (2.2)$$

gegeben, wobei wir die *verallgemeinerten Kraftkomponenten*

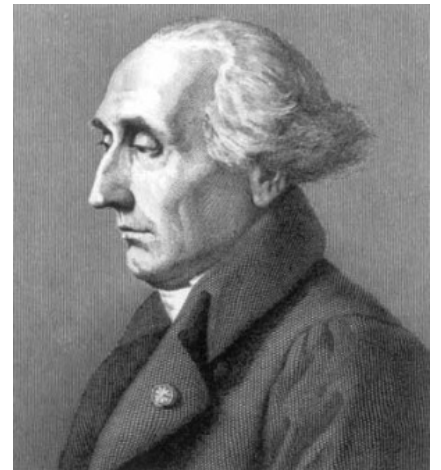
$$Q_j := \sum_{i=1}^{3N} F_i \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \quad (2.3)$$

eingeführt haben. Die virtuelle Arbeit der Trägheitskräfte ist

$$\delta A_t = - \sum_{i=1}^{3N} m_i \ddot{x}_i \delta x_i. \quad (2.4)$$

Weiter benötigen wir den Zusammenhang

$$\dot{x}_i = \sum_{j=1}^f \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial x_i}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \quad (2.5)$$



Joseph Louis Lagrange

zwischen den kartesischen und den verallgemeinerten Koordinaten bzw. Geschwindigkeiten.

Damit können wir zunächst die virtuelle Arbeit der Trägheitskräfte wie folgt umformen:

$$\begin{aligned}\delta A_t &= - \sum_{j=1}^f \sum_{i=1}^{3N} m_i \ddot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \delta q_j \\ &= - \sum_{j=1}^f \left\{ \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) - \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right\} \delta q_j .\end{aligned}\quad (2.6)$$

Die Zeitableitung im zweiten Term können wir vereinfachen, indem wir (2.5) verwenden:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} &= \sum_{k=1}^f \frac{\partial^2 x_i}{\partial q_j \partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial^2 x_i}{\partial t \partial q_j} \\ &= \frac{\partial}{\partial q_j} \left[\sum_{k=1}^f \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial x_i}{\partial t} \right] = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_j} .\end{aligned}\quad (2.7)$$

Bringen wir dies zurück nach (2.6), setzen es dort ein und verwenden (2.5) im ersten Term, folgt

$$\begin{aligned}\delta A_t &= - \sum_{j=1}^f \left\{ \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_j} \right) - \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_j} \right\} \delta q_j \\ &= - \sum_{j=1}^f \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} \right) \delta q_j ,\end{aligned}\quad (2.8)$$

wobei wir die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i^2 \quad (2.9)$$

identifiziert haben.

Nun muss nach dem d'Alembert'schen Prinzip die gesamte virtuelle Arbeit der äußeren und der Trägheitskräfte verschwinden, also

$$\delta A_e + \delta A_t = 0 = \sum_{j=1}^f \left(Q_j - \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial T}{\partial q_j} \right) \delta q_j . \quad (2.10)$$

Da die δq_j alle beliebig waren, folgen die *Lagrangegleichungen zweiter Art*,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} = Q_j , \quad 1 \leq j \leq f . \quad (2.11)$$

Für Potentialkräfte gilt außerdem

$$F_i = -\frac{\partial V(x_k, t)}{\partial x_i}, \quad (2.12)$$

sodass dann die verallgemeinerten Kräfte in die Form

$$Q_j = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \frac{\partial V(x_k, t)}{\partial x_i} = -\frac{\partial V(x_k(q_l, t), t)}{\partial q_j} \quad (2.13)$$

gebracht werden können.

Definieren wir die *Lagrangefunktion* durch

$$L = T - V = T(q, \dot{q}, t) - V(q, t), \quad (2.14)$$

dann lauten die Lagrangegleichungen zweiter Art einfach

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0. \quad (2.15)$$

In dieser Form werden sie gewöhnlich kurz als *Lagrangegleichungen* bezeichnet. Sie stellen einen ganz wesentlichen Schritt in der Entwicklung der Mechanik dar. Mit ihrer Hilfe löst sich die Mechanik von den kartesischen Koordinaten und beschreibt nur noch die Freiheitsgrade physikalischer Systeme durch verallgemeinerte Koordinaten. Die Lagrangegleichungen zeigen dann, wie sich aus Ableitungen der Lagrangefunktion die Bewegungsgleichungen in den verallgemeinerten Koordinaten ergeben.

Lagrange-Gleichungen zweiter Art

Ausgedrückt durch die kinetische Energie T und durch die verallgemeinerten Kräfte Q_j aus (2.13) lauten die Bewegungsgleichungen für die verallgemeinerten Koordinaten q_j

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} = Q_j, \quad 1 \leq j \leq f. \quad (2.16)$$

Dies sind die Lagrange-Gleichungen zweiter Art. Sind die Kräfte durch ein Potential gegeben, können diese Gleichungen in die Form

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (2.17)$$

gebracht werden, wobei L die Lagrange-Funktion aus (2.14) ist.

Diese Gleichungen sollten Sie in Ihrem Physikerleben nie wieder vergessen.

2.1.2 Einfache Beispiele

Zur ersten Erläuterung diskutieren wir zwei einfache Beispiele.

Beispiel: Massenpunkt in vorgegebenem Potential

Betrachten wir einen Massenpunkt der Masse m im Feld einer vorgegebenen Potentialkraft, dann lauten die kinetische Energie und die Lagrangefunktion

$$T = \frac{m}{2} \dot{\vec{x}}^2, \quad L = T - V = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^3 \dot{x}_i^2 - V(x_i). \quad (2.18)$$

Aus den Lagrangegleichungen folgen die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt} m \dot{x}_i + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0, \quad (2.19)$$

wie erwartet. ◀

Beispiel: Massenpunkt im Feld einer Zentralkraft

Zur Beschreibung eines Massenpunkts der Masse m im Feld einer vorgegebenen Zentralkraft wählen wir ebene Polarkoordinaten (r, φ) als verallgemeinerte Koordinaten. Das Potential ist $V = V(r)$, und wegen $\dot{\vec{x}}^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2$ ist die kinetische Energie $T = m(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2)/2$. Damit lautet die Lagrangefunktion

$$L = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - V(r), \quad (2.20)$$

und für die beiden verallgemeinerten Koordinaten r und φ erhalten wir sofort die beiden Lagrangegleichungen

$$\frac{d(mr^2 \dot{\varphi})}{dt} = 0, \quad m \ddot{r} - mr \dot{\varphi}^2 + \frac{\partial V}{\partial r} = 0. \quad (2.21)$$

Die erste Gleichung formuliert die Drehimpuls-Erhaltung, die zweite ist die radiale Bewegungsgleichung. ◀

2.1.3 Kräfte in beschleunigten Bezugssystemen

Kehren wir zurück zur Behandlung der Scheinkräfte, die in beschleunigten Bezugssystemen deswegen auftreten, weil sie keine Inertialsysteme sind. Sei also ein (ungestrichenes) Bezugssystem gegeben, das sich relativ zu einem (gestrichenen) Inertialsystem dreht und bewegt, sodass zwischen gestrichenen und ungestrichenen Ortsvektoren die Beziehung

$$\vec{x}' = R(\vec{a} + \vec{x}) \quad (2.22)$$

besteht, wobei \vec{a} der zeitlich konstante Ortsvektor des Ursprungs des Inertialsystems aus der Sicht des beschleunigten Systems ist. Zwischen den Geschwindigkeiten in beiden Systemen besteht dann die Beziehung

$$\dot{\vec{x}}' = R \left[\dot{\vec{x}} + \vec{\omega} \times (\vec{a} + \vec{x}) \right], \quad (2.23)$$

wie im ersten Teil der Vorlesung gezeigt wurde [I, Gl. (9.29)].

Um die Lagrangefunktion im gestrichenen System aufzustellen, brauchen wir zunächst die kinetische Energie, die sich wegen (2.23) durch

$$T = \frac{m}{2} \left[\dot{\vec{x}} + \vec{\omega} \times (\vec{a} + \vec{x}) \right]^2 \quad (2.24)$$

darstellen lässt. Die Lagrangefunktion lautet demnach

$$L = \frac{m}{2} \left\{ \dot{\vec{x}}^2 + 2\dot{\vec{x}} \cdot [\vec{\omega} \times (\vec{a} + \vec{x})] + [\vec{\omega} \times (\vec{a} + \vec{x})]^2 \right\} - V(\vec{x}). \quad (2.25)$$

Die Ableitung nach den Koordinaten \vec{x} ergibt

$$\vec{\nabla} L = m\dot{\vec{x}} \times \vec{\omega} + m[\vec{\omega} \times (\vec{a} + \vec{x})] \times \vec{\omega} - \vec{\nabla} V, \quad (2.26)$$

und die Ableitung nach den Geschwindigkeiten $\dot{\vec{x}}$ liefert

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}} = m\dot{\vec{x}} + m\vec{\omega} \times (\vec{a} + \vec{x}). \quad (2.27)$$

Bewegungsgleichungen in nicht-inertialen Systemen

In einem nicht-inertialen Bezugssystem lauten die Bewegungsgleichungen

$$m \frac{d}{dt} \left[\dot{\vec{x}} + \vec{\omega} \times (\vec{a} + \vec{x}) \right] - m\dot{\vec{x}} \times \vec{\omega} - m[\vec{\omega} \times (\vec{a} + \vec{x})] \times \vec{\omega} + \vec{\nabla} V = 0 \quad (2.28)$$

oder

$$\begin{aligned} m\ddot{\vec{x}} &+ m \left[\dot{\vec{\omega}} \times (\vec{a} + \vec{x}) \right] + 2m\vec{\omega} \times \dot{\vec{x}} \\ &+ m \left[\vec{\omega} \times (\vec{\omega} \times \vec{x}) \right] + m \left[\vec{\omega} \times (\vec{\omega} \times \vec{a}) \right] \\ &+ \vec{\nabla} V = 0, \end{aligned} \quad (2.29)$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus dem ersten Teil der Vorlesung [I, Gl. (9.34)].

?

Vergewissern Sie sich, wie es zu dem Ausdruck (2.23) kommt.

?

Vollziehen Sie die Rechnungen (2.26) und (2.27) im Detail nach.

?

Identifizieren Sie die einzelnen Ausdrücke, die in (2.29) auftreten, mit den bekannten Trägheitskräften.

2.2 Kreiselbewegung

2.2.1 Bewegung des kräftefreien, symmetrischen Kreisels

Wir hatten im ersten Teil der Vorlesung [I, Gl. (10.51)] gesehen, dass die kinetische Energie der Rotation eines starren Körpers

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \vec{\omega}^T \Theta \vec{\omega} \quad (2.30)$$

ist, wobei Θ der Trägheitstensor des starren Körpers ist. Außerdem hatten wir dort die drei Euler-Winkel $(\varphi, \vartheta, \psi)$ dazu benutzt, um zu zeigen, dass sich die Komponenten der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$ eines starren Körpers allgemein durch

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \dot{\varphi} \sin \vartheta \sin \psi + \dot{\vartheta} \cos \psi, \\ \omega_2 &= \dot{\varphi} \sin \vartheta \cos \psi - \dot{\vartheta} \sin \psi, \\ \omega_3 &= \dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi} \end{aligned} \quad (2.31)$$

?

Wiederholen Sie die Definition der drei Euler-Winkel. Beachten Sie, dass es mehrere verschiedene, aber äquivalente Definitionen gibt.

darstellen lässt [I, Gl. (10.13)]. Die drei Euler-Winkel sind die nächstliegenden verallgemeinerten Koordinaten, durch die die drei Rotationsfreiheitsgrade des starren Körpers ausgedrückt werden können.

Die Lagrangefunktion des kräftefreien Kreisels enthält zwei Beiträge, nämlich die kinetischen Energien der Rotation und der Translation. Wir wählen zunächst ein Bezugssystem, in dem der Schwerpunkt des Kreisels ruht, sodass die Rotationsenergie der einzige verbliebene Beitrag zur Lagrangefunktion ist. Außerdem können wir natürlich die Rotationsenergie in einem beliebigen Bezugssystem auswerten, weil sie als skalare Größe unabhängig vom Bezugssystem ist. Dafür bietet sich das Hauptachsensystem des starren Körpers an, in dem sein Trägheitstensor die einfachstmögliche Form

$$\Theta = \text{diag}(\Theta_1, \Theta_2, \Theta_2) \quad (2.32)$$

annimmt.

Nehmen wir der Einfachheit halber weiter an, dass der starre Körper symmetrisch gegenüber Drehungen um die x_3 -Achse ist, gilt weiter $\Theta_1 = \Theta_2$. Die Lagrangefunktion lautet dann

$$\begin{aligned} L(\varphi, \vartheta, \psi) &= \frac{\Theta_1}{2} (\omega_1^2 + \omega_2^2) + \frac{\Theta_3}{2} \omega_3^2 \\ &= \frac{\Theta_1}{2} (\dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta + \dot{\vartheta}^2) + \frac{\Theta_3}{2} (\dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi})^2. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Offenbar hängt die Lagrangefunktion nicht von φ und ψ ab, was sofort auf die Erhaltung der zugehörigen *konjugierten Impulse* schließen lässt,

$$p_\psi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} = \Theta_3 (\dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi}) , \quad (2.34)$$

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = \Theta_1 \dot{\varphi} \sin^2 \vartheta + \Theta_3 (\dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi}) \cos \vartheta$$

Außerdem wissen wir, dass die Energie erhalten bleiben muss, also ist $E = T_{\text{rot}} = L$ ebenfalls eine Konstante der Bewegung.

Zunächst können wir mithilfe von p_ψ den Winkel ψ aus p_φ eliminieren,

$$p_\varphi = \Theta_1 \dot{\varphi} \sin^2 \vartheta + p_\psi \cos \vartheta , \quad (2.35)$$

woraus

$$\dot{\varphi} = \frac{p_\varphi - p_\psi \cos \vartheta}{\Theta_1 \sin^2 \vartheta} \quad (2.36)$$

folgt. Damit können wir die erhaltene Energie durch

$$E = \frac{\Theta_1}{2} \left(\frac{p_\varphi - p_\psi \cos \vartheta}{\Theta_1 \sin^2 \vartheta} \right)^2 \sin^2 \vartheta + \frac{\Theta_1}{2} \dot{\vartheta}^2 + \frac{p_\psi^2}{2\Theta_3} \quad (2.37)$$

ausdrücken. Diese Gleichung enthält weder φ noch ψ und ist eine gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung für ϑ .

Um sie zu lösen, führen wir einige Abkürzungen ein, nämlich

$$\alpha := \frac{2}{\Theta_1} \left(E - \frac{p_\psi^2}{2\Theta_3} \right) , \quad a := \frac{p_\varphi}{\Theta_1} , \quad b := \frac{p_\psi}{\Theta_1} . \quad (2.38)$$

Außerdem transformieren wir auf die unabhängige Variable $y := \cos \vartheta$. Dann ist $\dot{y} = -\sin \vartheta \dot{\vartheta}$, und (2.37) lautet

$$\dot{y}^2 = \alpha(1 - y^2) - (b - ay)^2 . \quad (2.39)$$

Ihre implizite Lösung lautet

$$t - t_0 = \int_{y_0}^{y(t)} \frac{dy}{\sqrt{\alpha(1 - y^2) - (b - ay)^2}} . \quad (2.40)$$

In dieser Form ist die Bewegung des freien, symmetrischen Kreisels schwer zu durchschauen. Die Betrachtung wird einfacher, wenn man das inertielle Bezugssystem so orientiert, dass eine seiner Achsen, etwa die x'_3 -Achse, in Richtung des konstanten Drehimpulses \vec{L}' zeigt. Zunächst stellen wir fest, dass die Komponente L_3 des Drehimpulses im Hauptachsensystem des Kreisels

$$L_3 = \Theta_3 \omega_3 = \Theta_3 (\dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi}) = p_\psi \quad (2.41)$$

ist. Wir wissen also bereits, dass L_3 eine Konstante der Bewegung sein muss. Da der Euler-Winkel ϑ angibt, um welchen Winkel die Symmetrieachse des Kreisels aus der x'_3 -Richtung verkippt ist, muss

$$L_3 = |\vec{L}'| \cos \vartheta \quad (2.42)$$

gelten. Da sowohl $|\vec{L}'|$ als auch L_3 Konstanten der Bewegung sein müssen, muss dann auch ϑ konstant sein, also $\dot{\vartheta} = 0$.

Damit folgt aus (2.36) einfach

$$\varphi = \frac{p_\varphi - p_\psi \cos \vartheta}{\Theta_1 \sin^2 \vartheta} t + \varphi_0, \quad (2.43)$$

d.h. der Kreisel dreht sich um die x'_3 -Achse des Inertialsystems mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit

$$\omega_\varphi = \frac{p_\varphi - p_\psi \cos \vartheta}{\Theta_1 \sin^2 \vartheta}. \quad (2.44)$$

Aus der Konstanz von p_ψ folgt schließlich mithilfe von (2.34) die konstante Winkelgeschwindigkeit des Kreisels einer Drehung um seine eigene Achse,

$$\omega_\psi = \frac{p_\psi}{\Theta_3} - \omega_\varphi \cos \vartheta. \quad (2.45)$$

2.2.2 Euler'sche Gleichungen

Die Kreiselbewegung kann natürlich auch direkt mithilfe der Drehimpulserhaltung untersucht werden. Wenn auf den i -ten Massenpunkt im Inertialsystem die äußere Kraft \vec{F}'_i wirkt, übt sie auf den Kreisel das Drehmoment

$$\frac{d\vec{L}'}{dt} = \vec{M}' = \sum_{i=1}^N (\vec{x}'_i \times \vec{F}'_i) \quad (2.46)$$

aus. Zu den Größen \vec{L} und \vec{M} im körperfesten System bestehen die Zusammenhänge

$$\vec{L}' = R\vec{L}, \quad \vec{M}' = R\vec{M}, \quad \vec{L} = \Theta\vec{\omega}, \quad (2.47)$$

und daher ist, wegen [I, Gl. (9.16)],

$$\frac{d}{dt}\vec{L}' = R\left(\dot{\vec{L}} + \vec{\omega} \times \vec{L}\right) = R\vec{M}. \quad (2.48)$$

Euler'sche Gleichungen für den symmetrischen, kräftefreien Kreisel

Nach Multiplikation von (2.48) mit R^T von links folgen die *Euler'schen Gleichungen*

$$\dot{\vec{L}} + \vec{\omega} \times \vec{L} = \Theta \dot{\vec{\omega}} + \vec{\omega} \times \Theta \vec{\omega} = \vec{M}, \quad (2.49)$$

die im Hauptachsensystem die Form

$$\begin{aligned} M_1 &= \Theta_1 \dot{\omega}_1 + \omega_2 \omega_3 (\Theta_3 - \Theta_2) \\ M_2 &= \Theta_2 \dot{\omega}_2 + \omega_1 \omega_3 (\Theta_1 - \Theta_3) \\ M_3 &= \Theta_3 \dot{\omega}_3 + \omega_1 \omega_2 (\Theta_2 - \Theta_1) \end{aligned} \quad (2.50)$$

annehmen.

2.2.3 Anwendung der Euler'schen Gleichungen

Wieder setzen wir für den symmetrischen Kreisel $\Theta_1 = \Theta_2 \neq \Theta_3$ und nehmen an, dass er sich kräftefrei bewege, das äußere Drehmoment also verschwinde, $\vec{M}' = 0$. Mit der Definition $\Delta\Theta := \Theta_3 - \Theta_1$ folgt aus den Euler'schen Gleichungen

$$\begin{aligned} \Theta_1 \dot{\omega}_1 + \omega_2 \omega_3 \Delta\Theta &= 0, \\ \Theta_1 \dot{\omega}_2 - \omega_1 \omega_3 \Delta\Theta &= 0, \\ \Theta_1 \dot{\omega}_3 &= 0. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Also ist ω_3 konstant, was der Aussage aus (2.34) und (2.45) entspricht, dass $\dot{\psi} = p_\psi$ eine Konstante der Bewegung ist.

Die verbleibenden Gleichungen

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_1 + \omega_2 \frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} &= 0, \\ \dot{\omega}_2 - \omega_1 \frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} &= 0 \end{aligned} \quad (2.52)$$

können zu der einen Gleichung

$$\frac{d}{dt}(\omega_1 + i\omega_2) - i(\omega_1 + i\omega_2) \frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} = 0 \quad (2.53)$$

für die komplexe Winkelgeschwindigkeit $\omega_1 + i\omega_2$ zusammengefasst werden. Trennung der Variablen ergibt sofort die Lösung

$$\omega_1 + i\omega_2 = A \exp \left[i \frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} t \right] \quad (2.54)$$

oder

$$\omega_1 = A \cos \left(\frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} t \right), \quad \omega_2 = A \sin \left(\frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} t \right), \quad (2.55)$$

?

Vollziehen Sie die Herleitung der Gleichung (2.53) im Detail nach und argumentieren Sie, warum man die beiden Komponenten ω_1 und ω_2 der Winkelgeschwindigkeit als Real- und Imaginärteil einer komplexen Zahl auffassen darf.

die bedeutet, dass die Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$ im körperfesten System mit der Frequenz $\omega_3 \Delta\Theta / \Theta_1$ um die Figurenachse umläuft.

Wegen $\vec{L} = \Theta \vec{\omega}$ folgt ebenso für den Drehimpuls im körperfesten System

$$\begin{aligned} L_1 &= A \Theta_1 \cos\left(\frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} t\right), & L_2 &= A \Theta_1 \sin\left(\frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} t\right), \\ L_3 &= \Theta_3 \omega_3 = \text{konst.} \end{aligned} \quad (2.56)$$

Wenn wir das raumfeste System wieder so wählen, dass $\vec{e}'_3 \parallel \vec{L}'$ ist, dann ist der Winkel zwischen der Figurenachse und \vec{e}'_3 konstant, $\vartheta = \text{konst.}$ und $\dot{\vartheta} = 0$, und

$$\tan \vartheta = \frac{\sqrt{L_1^2 + L_2^2}}{L_3} = \frac{|A| \Theta_1}{\Theta_3 \omega_3}. \quad (2.57)$$

Wegen $\dot{\vartheta} = 0$ vereinfachen sich die Komponenten der Winkelgeschwindigkeit (2.31) zu

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \dot{\varphi} \sin \vartheta \sin \psi, \\ \omega_2 &= \dot{\varphi} \sin \vartheta \cos \psi, \\ \omega_3 &= \dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Daraus erhalten wir

$$\begin{aligned} \omega_1 + i\omega_2 &= \dot{\varphi} \sin \vartheta (\sin \psi + i \cos \psi) = i \dot{\varphi} \sin \vartheta e^{-i\psi}, \\ \omega_3 &= \dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi} = \text{konst.} \end{aligned} \quad (2.59)$$

Vergleichen wir dieses Ergebnis mit (2.54) und schreiben die komplexe Amplitude A in der Form

$$A = |A| e^{i\delta}, \quad (2.60)$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} \dot{\varphi} \sin \vartheta &= -i|A| \exp\left[i\left(\frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} t + \delta + \psi\right)\right] \\ &= |A| \exp\left[i\left(\frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} t + \delta + \psi - \frac{\pi}{2}\right)\right]. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Da hier eine reelle mit einer komplexen Größe verglichen wird, kann dieses Ergebnis nur erreicht werden, wenn das Argument der Exponentialfunktion verschwindet, also

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \frac{\omega_3 \Delta\Theta}{\Theta_1} t - \delta \quad (2.62)$$

gilt. Damit ist dann auch $\dot{\varphi} \sin \vartheta = |A|$, demnach folgt mit (2.57)

$$\varphi = \frac{|A|}{\sin \vartheta} t + \varphi_0 = \frac{\Theta_3 \omega_3}{\Theta_1 \cos \vartheta} t + \varphi_0, \quad (2.63)$$

und daher läuft die Figurenachse mit der Kreisfrequenz $\Theta_3 \omega_3 / \Theta_1 \cos \vartheta$ um den Drehimpulsvektor.

2.2.4 Kreisel im Schwerfeld

Schließlich untersuchen wir noch kurz einen symmetrischen Kreisel der Masse m mit $\Theta_1 = \Theta_2 \neq \Theta_3$ im Schwerfeld der Erde, der außerhalb seines Schwerpunkts, aber auf der Figurenachse unterstützt wird. Der Vektor vom Unterstützungspunkt zum Schwerpunkt sei \vec{s} . Die Schwerkraft übt dann das Drehmoment

$$\vec{M} = m\vec{s} \times \vec{g} \quad (2.64)$$

auf den Kreisel aus.

Die Lagrangefunktion des kräftefreien Kreisels (2.33) ändert sich durch die potentielle Energie $V = -m\vec{g} \cdot \vec{s} = mgs \cos \vartheta$,

$$L = \frac{\Theta_1}{2} (\dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta + \dot{\vartheta}^2) + \frac{\Theta_3}{2} (\dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi})^2 - mgs \cos \vartheta. \quad (2.65)$$

Wiederum kommen φ und ψ nicht explizit in der Lagrangefunktion vor, sodass p_φ und p_ψ wie in (2.34) Konstanten der Bewegung bleiben. Damit bleibt auch $\dot{\varphi}$ aus (2.36) gültig, aber die Energie lautet nun

$$\begin{aligned} E &= T + V = L + 2V \\ &= \frac{\Theta_1}{2} (\dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta + \dot{\vartheta}^2) + \frac{\Theta_3}{2} (\dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\psi})^2 + mgs \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Der Term $V = mgs \cos \vartheta$ kommt also auch auf der rechten Seite von (2.37) dazu. Definieren wir zusätzlich zu den Abkürzungen (2.38) noch

$$\beta := \frac{2mgs}{\Theta_1}, \quad (2.67)$$

verändert sich die vorige Differentialgleichung (2.39) zu

$$\dot{y}^2 = (\alpha - \beta y)(1 - y^2) - (b - ay)^2, \quad (2.68)$$

deren implizite Lösung

$$t - t_0 = \int_{y_0}^{y(t)} \frac{dy}{\sqrt{(\alpha - \beta y)(1 - y^2) - (b - ay)^2}} \quad (2.69)$$

im allgemeinen auf elliptische Integrale führt.

Wenn der Kreisel schnell um eine Drehachse nahe der Figurenachse rotiert, liegt auch der Drehimpulsvektor nahe der Figurenachse. Wegen des Drehimpulssatzes

$$\frac{d\vec{L}'}{dt} = \vec{M}' = m(\vec{s}' \times \vec{g}') \quad (2.70)$$

weicht der Drehimpulsvektor senkrecht zur Schwerkraft aus. Die Figurenachse folgt im wesentlichen dem Drehimpulsvektor. Die Zeitskala, auf der sich der Drehimpuls ändert, ist

$$\tau_1 \sim \frac{L'}{\dot{L}'} \sim \frac{L'}{V}, \quad (2.71)$$

während die typische Zeitskala für die Rotation durch

$$\tau_2 \sim \frac{1}{\omega} \sim \frac{L'}{T} \quad (2.72)$$

gegeben ist. Unter der Annahme schneller Rotation ist $T \gg V$ und daher $\tau_2 \ll \tau_1$, d.h. die Figurenachse präzediert im Vergleich zur Rotation langsam um die Vertikale.

Unter unseren Annahmen ist \vec{s}' etwa parallel zu \vec{L}' , also

$$\vec{s}' \approx \frac{s'}{L'} \vec{L}', \quad (2.73)$$

und damit folgt aus dem Drehimpulssatz

$$\frac{d\vec{L}'}{dt} \approx -m \frac{s'}{L'} (\vec{g}' \times \vec{L}'), \quad (2.74)$$

also

$$\vec{L}'(t + dt) \approx \vec{L}'(t) + \left(-\frac{ms'}{L'} \vec{g}' \times \vec{L}' \right) dt. \quad (2.75)$$

Das hat die Form einer infinitesimalen Drehung mit dem Vektor der Winkelgeschwindigkeit

$$\vec{\Omega}' \approx -\frac{ms'}{L'} \vec{g}'. \quad (2.76)$$

Je rascher der Kreisel rotiert, desto langsamer präzediert er, weil dann seine potentielle gegenüber seiner kinetischen Energie immer unwichtiger wird.

Kapitel 3

Extremalprinzipien

3.1 Hamiltons Prinzip der stationären Wirkung

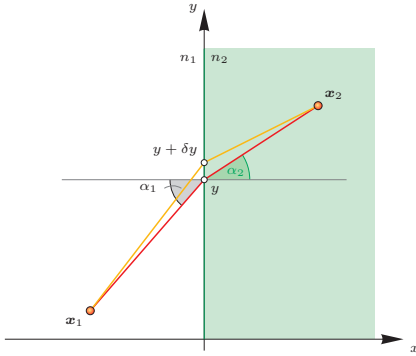
3.1.1 Beispiel: Das Fermat'sche Prinzip

Bisher haben wir mechanische Systeme differentiell beschrieben, d.h. aus dem Zustand eines Systems zur Zeit t wurde seine Änderung innerhalb der Zeit dt vorhergesagt. Jetzt bereiten wir den Übergang zu einer Beschreibung vor, die die gesamte Bahn eines Systems zur Grundlage nimmt.

Zunächst muss geklärt werden, was wir unter der Bahn eines Systems verstehen. Gegeben sei ein System mit f Freiheitsgraden und verallgemeinerten Koordinaten (q_1, \dots, q_f) . Diese mögen in einem Bereich $B \subset \mathbb{R}^f$ variieren, dem so genannten *Konfigurationsraum*. Durch die Bewegung des Systems zwischen den Zeitpunkten t_0 und $t_1 > t_0$ wird eine Kurve im Konfigurationsraum durchlaufen, die als *Bahn* des Systems bezeichnet wird. Sie liegt also in dem Raum, den die verallgemeinerten Koordinaten aufspannen und nicht mehr im kartesischen Raum.

Wir nehmen an, dass die Bewegungsgleichungen des Systems aus einer Lagrangefunktion $L(q, \dot{q}, t)$ ableitbar seien. Wodurch unterscheidet sich dann die wirkliche Bahn $q(t)$, $t_0 \leq t \leq t_1$, zwischen den zwei festen Punkten P_0 und P_1 von allen denkbaren anderen Bahnen $q'(t)$ mit $q'(t_0) = q(t_0)$ und $q'(t_1) = q(t_1)$?

Ein Beispiel für diese Betrachtungsweise liefert das *Fermat'sche Prinzip* der geometrischen Optik, das besagt, dass längs eines tatsächlich realisierten Lichtstrahls die Lichtlaufzeit extremal wird. Betrachten wir als einfaches Beispiel den Übergang eines Lichtstrahls aus dem linken Halbraum mit dem Brechungsindex n_1 in den rechten Halbraum mit dem



Verlauf eines Lichtstrahls nach dem Fermat'schen Prinzip

Brechungsindex n_2 . Der Lichtstrahl soll zwischen zwei festen Punkten \vec{x}_1 und \vec{x}_2 verlaufen, und seine Bahnebene sei die x - y -Ebene.

Der Lichtstrahl wird in beiden Halbräumen durch Halbgeraden angegeben. Der Übergang vom linken in den rechten Halbraum finde im Punkt $(0, y)$ statt. Die gesamte Lichtlaufzeit ist dann

$$\tau = \frac{n_1}{c} \sqrt{x_1^2 + (y - y_1)^2} + \frac{n_2}{c} \sqrt{x_2^2 + (y_2 - y)^2}, \quad (3.1)$$

weil die Lichtgeschwindigkeit durch die Brechungsindizes auf $c/n_{1,2}$ reduziert ist. Fermats Prinzip besagt

$$\delta\tau = 0, \quad (3.2)$$

weil die Lichtlaufzeit extremal werden soll.

Eine kleine Störung $\delta\tau$ bedeutet, dass y leicht verschoben wird,

$$\delta\tau = \frac{d\tau}{dy} \delta y, \quad (3.3)$$

denn die Endpunkte des Lichtstrahls bleiben unverändert. Das ergibt

$$\frac{n_1}{c} \frac{y - y_1}{\sqrt{x_1^2 + (y - y_1)^2}} = \frac{n_2}{c} \frac{y_2 - y}{\sqrt{x_2^2 + (y_2 - y)^2}} \quad (3.4)$$

oder, mit den Winkeln $\alpha_{1,2}$ der Lichtstrahlen bezüglich der Normalen zur Trennfläche zwischen den beiden Halbräumen,

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2. \quad (3.5)$$

Das ist das *Snellius'sche Brechungsgesetz*.

3.1.2 Hamiltons Prinzip

Diese Vorgehensweise wird nun auf die Mechanik übertragen, indem wir folgendes postulieren: Entlang der wirklichen Bahn wird die *Wirkung*

$$S[q(t)] := \int_{t_0}^{t_1} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (3.6)$$

extremal. Die Wirkung hat offensichtlich die Dimension Energie \times Zeit. Sie ist ein *Funktional* der Kurve $q(t)$, d.h. eine Funktion einer Funktion.

Dieses *Hamilton'sche Prinzip* oder *Prinzip der stationären Wirkung* lautet demnach

$$\delta S[q(t)] = \delta \left[\int_{t_0}^{t_1} L(q, \dot{q}, t) dt \right] = 0. \quad (3.7)$$



William Rowan Hamilton

Wie man das Extremum eines Funktional findet, ist Gegenstand der *Variationsrechnung*, die in ihren Anfängen bereits von Leonhard Euler entwickelt wurde.

Sei also $q(t)$ die wahre Bahn und $q'(t) = q(t) + \delta q(t)$ eine von der wahren Bahn leicht abweichende, gestörte Bahn. Dann muss δS in erster Ordnung in der Störung δq verschwinden, um stationär zu sein, also

$$\delta S = \int_{t_0}^{t_1} L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) dt - \int_{t_0}^{t_1} L(q, \dot{q}, t) dt = 0 \quad (3.8)$$

erfüllen. Wir entwickeln zunächst die Lagrangefunktion längs der gestörten Bahn bis zur ersten Ordnung in δq , indem wir sowohl bezüglich der verallgemeinerten Koordinaten q_i als auch bezüglich der verallgemeinerten Geschwindigkeiten \dot{q}_i Taylor-entwickeln,

$$L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) = L(q, \dot{q}, t) + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right). \quad (3.9)$$

Daraus folgt

$$\delta S = \int_{t_0}^{t_1} \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) dt = 0. \quad (3.10)$$

Partielle Integration des zweiten Terms nach der Zeit führt auf das Zwischenergebnis

$$\int_{t_0}^{t_1} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) dt = \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right|_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt. \quad (3.11)$$

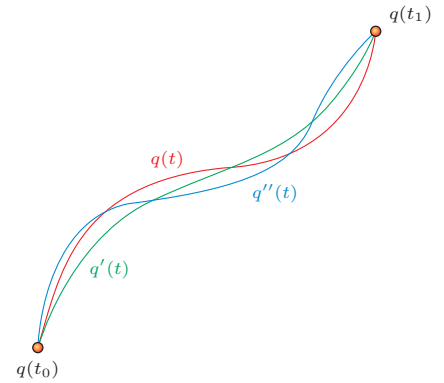
Der erste Term auf der rechten Seite verschwindet, weil die Endpunkte der Bahn festgehalten werden. Setzen wir (3.11) in (3.10) ein, erhalten wir

$$\delta S = \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_{i=1}^f \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} \right) \delta q_i = 0. \quad (3.12)$$

Da die δq_i beliebig sind, bekommen wir daraus unsere bereits bekannten Lagrangeleichungen (zweiter Art) zurück,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0. \quad (3.13)$$

Da jeder der vorangegangenen Rechenschritte reversibel war, ist das Hamilton'sche Prinzip bzw. das Prinzip der stationären Wirkung *äquivalent* zu den Lagrangeleichungen. Das Prinzip der stationären Wirkung ist ebenso wie das Fermat'sche Prinzip ein Beispiel für *Extremalprinzipien*, die sich als außerordentlich fruchtbar für die moderne Physik erwiesen haben.



Wahre Bahn und davon abweichende Bahnen zwischen zwei festen Punkten

Das Wirkungsprinzip zeigt, dass die Lagrangefunktion nicht eindeutig ist: Wenn man die Lagrangefunktion L durch einen Term ergänzt, der die totale Zeitableitung einer beliebigen Funktion $f(q, t)$ der Koordinaten und der Zeit ist,

$$L \rightarrow L + \frac{df(q, t)}{dt} \quad (3.14)$$

dann ändert sich dadurch die Wirkung lediglich um eine Konstante,

$$S \rightarrow S + f(q_1, t_1) - f(q_0, t_0) , \quad (3.15)$$

die bei der Variation verschwindet. Die Bewegungsgleichungen bleiben dadurch unverändert. Das ist ein sehr einfaches Beispiel für eine so genannte *Eichinvarianz*, die in der Feldtheorie eine entscheidend wichtige Rolle spielt.

3.2 Hamiltonfunktion und kanonische Gleichungen

3.2.1 Die kanonischen Gleichungen

Die Lagrangeleichungen sind f Differentialgleichungen zweiter Ordnung, deren Lösungen durch die $2f$ Anfangsbedingungen $(q_i, \dot{q}_i) = (q_i^{(0)}, \dot{q}_i^{(0)})$ charakterisiert sind. Die im Folgenden beschriebene Transformation auf *kanonische* Form liefert nichts physikalisch Neues, ist aber sehr nützlich in der statistischen Physik und der Quantenmechanik.

Die Lagrangefunktion des freien Teilchens ist $L_{\text{frei}} = m/2(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2 + \dot{x}_3^2)$, also ist

$$\frac{\partial L_{\text{frei}}}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i = p_i \quad (3.16)$$

der zu x_i gehörige Impuls. Analog wird anhand der verallgemeinerten Koordinaten ein *verallgemeinerter Impuls* definiert,

$$p_i := \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} . \quad (3.17)$$

Er heißt der zu q_i *kanonisch konjugierte Impuls*. Er hat im allgemeinen nicht die Dimension eines Impulses, aber $\dot{q}_i p_i$ behält die Dimension Energie.

Wenn die Transformation von \dot{q}_i auf p_i umkehrbar ist, können die \dot{q}_i durch p_i ersetzt werden,

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i(q_i, p_i, t) . \quad (3.18)$$

Dann können die $2f$ Werte $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ als Zustandsparameter verwendet werden.

Die verallgemeinerten Koordinaten und ihre kanonisch konjugierten Impulse spannen einen $2f$ -dimensionalen Raum auf, den so genannten *Phasenraum*. Indem sich das gesamte System zeitlich verändert, werden diese $2f$ Werte einen Bereich $P \subset \mathbb{R}^{2f}$ des gesamten Phasenraums überstreichen. Einer Kurve im Phasenraum entspricht eine Bahn im Konfigurationsraum $B \subset \mathbb{R}^f$.

Beispiel: Die Lagrangefunktion des harmonischen Oszillators in einer Dimension lautet

$$L(x, \dot{x}, t) = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - \frac{k}{2} x^2 = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 - \omega_0^2 x^2) . \quad (3.19)$$

Der kanonisch zu x konjugierte Impuls ist

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} . \quad (3.20)$$

Der Oszillator beschreibt die Kurve

$$\begin{pmatrix} x \\ p \end{pmatrix} = A_0 \begin{pmatrix} \cos(\omega_0 t - \delta_0) \\ -m\omega_0 \sin(\omega_0 t - \delta_0) \end{pmatrix} , \quad (3.21)$$

also eine *Ellipse* im Phasenraum.

Wie lauten nun die Bewegungsgleichungen, wenn man sie durch (q, p) anstelle von (q, \dot{q}) ausdrückt? Um das zu sehen, definieren wir zuerst die *Hamiltonfunktion*

$$H(q, p, t) := \sum_{i=1}^f \dot{q}_i p_i - L(q, \dot{q}, t) , \quad \dot{q} = \dot{q}(q, p, t) . \quad (3.22)$$

Ihre vollständiges Differential lautet

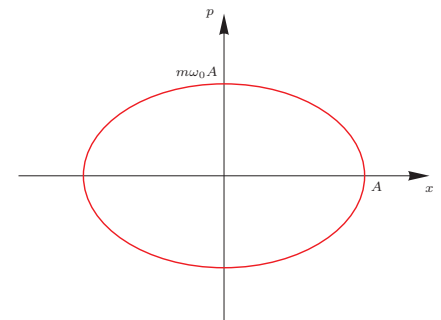
$$\begin{aligned} dH &= \sum_{i=1}^f \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial t} dt \\ &= \sum_{i=1}^f \left(p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \right) - \frac{\partial L}{\partial t} dt , \end{aligned} \quad (3.23)$$

aber wegen (3.17) heben sich die ersten und letzten Terme in Klammern in der zweiten Zeile heraus. Also folgt

$$dH = \sum_{i=1}^f \left(\dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i \right) - \frac{\partial L}{\partial t} dt . \quad (3.24)$$

Daraus können wir die Ableitungen der Hamiltonfunktion

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i , \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial L}{\partial q_i} , \quad \frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t} \quad (3.25)$$



Bahn des harmonischen Oszillators im Phasenraum

ablesen. Aus (3.13) und (3.17) entnehmen wir außerdem

$$\dot{p}_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i}, \quad (3.26)$$

und damit ergeben sich aus (3.25) die hochsymmetrischen *Hamilton'schen* oder *kanonischen Gleichungen*

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i. \quad (3.27)$$

Daran sehen wir auch, dass der zu q_i konjugierte Impuls p_i erhalten ist, wenn L nicht explizit von q_i abhängt, denn dann ist

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dp_i}{dt} = 0. \quad (3.28)$$

Koordinaten, von denen L nicht explizit abhängt, heißen *zyklisch*: Wenn q_i nicht explizit in L vorkommt, kann ihr Nullpunkt beliebig verschoben werden, $q_i \rightarrow q_i + c$, ohne dass sich die Bewegungsgleichungen ändern. Das weist auf eine Invarianzeigenschaft hin, die wir später genauer untersuchen werden.

Beispiel: Für den harmonischen Oszillator erhalten wir die Hamiltonfunktion

$$H(x, p) = \dot{x}p - L(x, \dot{x}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega_0^2 x^2, \quad (3.29)$$

und die Hamilton'schen Gleichungen lauten

$$\dot{x} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -m\omega_0^2 x. \quad (3.30)$$

Die erste Gleichung ist identisch mit der Definition des Impulses, und die zweite ist die Bewegungsgleichung für diesen Impuls.

3.2.2 Hamiltonfunktion und Energie

Aus (3.24) folgt, dass die totale zeitliche Änderung der Hamiltonfunktion

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (3.31)$$

ist, denn der Ausdruck in Klammern verschwindet wegen der Hamilton'schen Gleichungen. Wenn also H nicht explizit von der Zeit abhängt, ist H eine Erhaltungsgröße.

Beispiel: Für einen Massenpunkt der Masse m , der im Feld einer Potentialkraft die potentielle Energie $V(x_1, x_2, x_3)$ hat, lautet die Lagrangefunktion

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2 + \dot{x}_3^2) - V(x_1, x_2, x_3), \quad p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i. \quad (3.32)$$

Daraus ergibt sich die Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^3 p_i \dot{x}_i - L = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m} + V = E, \quad (3.33)$$

d.h. der Wert der Hamiltonfunktion erweist sich als die Gesamtenergie.

Sei nun ein konservatives System von N Massenpunkten gegeben, d.h. die auftretenden Kräfte sind Gradienten einer Potentialfunktion $V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$. Es unterliege außerdem r holonom-skleronomen Zwangsbedingungen $f_j(\vec{x}_i) = 0$, $1 \leq i \leq r$. Diese werden durch Einführung von $f = 3N - r$ verallgemeinerten Koordinaten q_i , $1 \leq i \leq f$ erfüllt, d.h. $\vec{x}_i = \vec{x}_i(q_1, \dots, q_f)$. Wegen der skleronomen Zwangsbedingungen kommt die Zeit nicht explizit vor. Für die Geschwindigkeiten gilt

$$\dot{\vec{x}}_i = \sum_{j=1}^f \frac{\partial \vec{x}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j, \quad 1 \leq i \leq N. \quad (3.34)$$

Die kinetische Energie

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{\vec{x}}_i^2 = \sum_{j,k=1}^f \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \dot{q}_j \dot{q}_k \quad (3.35)$$

ist eine homogene Funktion zweiten Grades in \dot{q}_i , und V hängt nicht explizit von \dot{q}_i ab.

Aus der Lagrangefunktion $L = T - V = T(q, \dot{q}) - V(q)$ erhalten wir die kanonischen Impulse

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.36)$$

und damit die Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - L = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} - T + V \quad (3.37)$$

Nun können wir ein allgemeines Resultat für homogene Funktionen verwenden, demzufolge

$$\vec{x} \cdot \vec{\nabla} f(\vec{x}) = k f(\vec{x}) \quad (3.38)$$

ist, wenn $f(\vec{x})$ homogen vom Grad k in \vec{x} ist [siehe I, Gl. (7.56)]. Da T homogen vom Grad $k = 2$ in \dot{q} ist, muss

$$\sum_{i=1}^f \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = 2T \quad (3.39)$$

gelten. Also ist $H = T + V = E$, was bestätigt, dass der Wert der Hamiltonfunktion die Gesamtenergie ist. Da H nicht explizit von der Zeit abhängt, folgt die Erhaltung der Gesamtenergie,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} = 0. \quad (3.40)$$

Es gibt zahlreiche weitere Extremalprinzipien. Als Beispiel verallgemeinern wir nun das Hamilton'sche Prinzip auf nichtkonservative Systeme. Seien N Massenpunkte gegeben, die $r < 3N$ holonomen Zwangsbedingungen unterliegen. Für solche Systeme verschwindet die Variation

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} T(q, \dot{q}, t) dt + \int_{t_0}^{t_1} \delta A_e dt = 0, \quad (3.41)$$

wobei wie vorher angenommen wird, dass die Bahnen im Konfigurationsraum dieselben Anfangs- und Endpunkte durchlaufen,

$$\delta q(t_0) = 0 = \delta q(t_1). \quad (3.42)$$

Unter Verwendung von (2.2) lautet die Variation (3.41)

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \sum_{j=1}^f \left[\frac{\partial T}{\partial q_j} \delta q_j + \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \delta \dot{q}_j + Q_j \delta q_j \right] = 0, \quad (3.43)$$

woraus nach partieller Integration

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \sum_{j=1}^f \left[\frac{\partial T}{\partial q_j} + Q_j - \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right] \delta q_j + \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \delta q_j \Big|_{t_0}^{t_1} = 0 \quad (3.44)$$

folgt. Die Randterme in (3.44) verschwinden wegen (3.42), und da die δq_j beliebig sind, folgt

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} - Q_j = 0. \quad (3.45)$$

Das sind die Lagrangegleichungen (zweiter Art) für den Fall nichtkonservativer Kräfte. Die Umkehrung erfolgt völlig analog, wodurch gezeigt ist, dass das Extremalprinzip (3.41) zu den Lagrangegleichungen zweiter Art (3.45) äquivalent ist.

3.2.3 Kanonische Gleichungen aus dem Wirkungsprinzip

Entsprechend der Definition der Hamiltonfunktion lässt sich die Wirkung auch in die Form

$$S = \int_{t_0}^{t_1} L(q_i, \dot{q}_i, t) dt = \int_{t_0}^{t_1} \left[\sum_{i=1}^f \dot{q}_i p_i - H(q_i, p_i, t) \right] dt \quad (3.46)$$

bringen. Die Variation der Wirkung führt dann auf

$$\delta S = \sum_{i=1}^f \int_{t_0}^{t_1} \left[p_i \delta \dot{q}_i + \dot{q}_i \delta p_i - \frac{\partial H}{\partial q_i} \delta q_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta p_i \right] dt. \quad (3.47)$$

Der erste Term in eckigen Klammern kann partiell integriert werden,

$$\sum_{i=1}^f \int_{t_0}^{t_1} p_i \delta \dot{q}_i dt = \sum_{i=1}^f p_i \delta q_i \Big|_{t_0}^{t_1} - \sum_{i=1}^f \int_{t_0}^{t_1} \dot{p}_i \delta q_i dt, \quad (3.48)$$

wobei die Randterme verschwinden. Damit erhält man

$$\delta S = \sum_{i=1}^f \int_{t_0}^{t_1} \left[\left(\dot{q}_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \delta p_i - \left(\dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \delta q_i \right] dt. \quad (3.49)$$

Aus $\delta S = 0$ folgen die Hamilton'schen Gleichungen, weil die δq_i und δp_i beliebig waren.

Kapitel 4

Mechanik kontinuierlicher Medien

4.1 Lineare Kette

4.1.1 Grenzübergang zum Kontinuierlichen

Wir werden nun die Mechanik von Systemen untersuchen, die aus so vielen Teilchen bestehen, dass eine Darstellung durch Massenpunkte unangemessen wird, weil die Zahl N der Massenpunkte zu groß wird und die Kräfte zwischen ihnen wegen der Unschärferelation der Quantenmechanik nicht mehr klassisch beschrieben werden können. Wir waren auch beim starren Körper schon so vorgegangen, als wir etwa bei der Berechnung des Trägheitstensors von der Summation über Massenpunkte zum Volumenintegral über die Massendichte übergegangen sind. Im Gegensatz zum starren Körper werden wir hier aber nicht annehmen, dass die Verbindungen zwischen den Massenpunkten starr seien, sondern sie als in Grenzen veränderlich ansehen.

Als Beispiel für den Übergang zu den unendlich vielen Freiheitsgraden eines solchen *Kontinuums* behandeln wir eine *lineare Kette* aus N Massenpunkten der Masse m mit den Ruhelagen $x_{i,0} = ia$, wobei a der Ruheabstand zweier benachbarter Massenpunkte ist. Die Auslenkungen aus der Ruhelage seien q_i . Auf den N -ten Massenpunkt wirke die Kraft F , und die Bewegung der Massenpunkte soll auf die x -Achse beschränkt sein. Wir gehen also ähnlich vor wie bei der Behandlung des linearen, dreiatomigen Moleküls im ersten Teil der Vorlesung.

Die kinetische und die potentielle Energie sind

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m \dot{q}_i^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N k(q_i - q_{i-1})^2 - F q_N, \quad (4.1)$$

wenn wir die Wechselwirkung zwischen benachbarten Teilchen als harmonisch annähern. Das bedeutet, dass wir die Wechselwirkungskräfte linearisieren und sie durch Kraftkonstanten k beschreiben. Der Anfangspunkt bleibe fest, $x_0 = 0 = q_0$.

Damit lautet die Lagrangefunktion

$$L = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left[m \dot{q}_j^2 - k(q_j - q_{j-1})^2 \right] + F q_N, \quad (4.2)$$

und die Bewegungsgleichungen sind

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = m \ddot{q}_i + k(q_i - q_{i-1}) - k(q_{i+1} - q_i) = 0 \quad (4.3)$$

für die Massenpunkte $1 \leq i \leq N-1$, und

$$m \ddot{q}_N + k(q_N - q_{N-1}) - F = 0 \quad (4.4)$$

für den Massenpunkt $i = N$.

Im Gleichgewicht muss für jeden Massenpunkt $m \ddot{q}_i = 0$ gelten, womit aus (4.3) und (4.4)

$$\begin{aligned} k(q_i - q_{i-1}) &= k(q_{i+1} - q_i), \quad k(q_N - q_{N-1}) = F \\ \Rightarrow \quad q_i - q_{i-1} &= \frac{F}{k} \quad (1 \leq i \leq N). \end{aligned} \quad (4.5)$$

folgen. Durch die Kraft F werden demnach alle Federn um denselben Betrag verlängert oder verkürzt. Sei $l := Na$ die Gesamtlänge der linearen Kette in Ruhe, dann ist ihre relative Änderung

$$\frac{\Delta l}{l} = N \times \frac{F}{k} \times \frac{1}{Na} = \frac{F}{ka} =: \frac{F}{Y}. \quad (4.6)$$

Wir müssen nun den Übergang $a \rightarrow 0$ durchführen, dabei aber die Gesamtlänge $l = Na$ und die Gesamtmasse $M = Nm$ konstant lassen. Zu diesem Zweck führen wir die lineare Massendichte $\mu := M/l = m/a$ und den *Young'schen Elastizitätsmodul* $Y := ka$ ein. Die Auslenkungen werden dann zu einer kontinuierlichen *Feldfunktion* des Ortes und der Zeit, $q_i \rightarrow q(x, t)$, und die benachbarten Auslenkungen können durch Taylorentwicklung dargestellt werden,

$$q_{i\pm 1}(t) \rightarrow q(x \pm a, t) = q(x, t) \pm a \left. \frac{\partial q}{\partial x} \right|_{(x,t)} + \frac{a^2}{2} \left. \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \right|_{(x,t)} + \dots \quad (4.7)$$

Die Lagrangefunktion schreiben wir zunächst mithilfe von μ und Y um,

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N k(q_i - q_{i-1})^2 + F(t) q_N \\ &= \frac{a}{2} \sum_{i=1}^N \left[\mu \dot{q}_i^2 - Y \left(\frac{q_i - q_{i-1}}{a} \right)^2 \right] + F(t) q_N, \end{aligned} \quad (4.8)$$

und führen dann den Grenzübergang $a \rightarrow 0$ durch,

$$L \rightarrow L(q, \dot{q}) = \frac{1}{2} \int_0^l dx \left[\mu \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)^2 - Y \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 \right] + q(l, t) F(t) . \quad (4.9)$$

Sie ist nun ein *Funktional* der Feldfunktion q und ihrer Zeitableitung \dot{q} . Die Kraft F ist von außen vorgegeben.

Ebenso können wir den Grenzübergang für die Bewegungsgleichungen (4.3) durchführen. Zunächst erhalten wir

$$\mu \ddot{q} - Y \frac{q_{i+1} + q_{i-1} - 2q_i}{a^2} = 0 , \quad (4.10)$$

indem wir μ und Y einsetzen. Anhand der Taylorreihe (4.7) stellt sich heraus, dass der zweite Term als zweite Ableitung geschrieben werden kann,

$$\begin{aligned} q_{i+1} + q_{i-1} - 2q_i &\rightarrow [q(x+a) - q(x)] + [q(x-a) - q(x)] \\ &= a^2 \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} . \end{aligned} \quad (4.11)$$

Also lautet die Bewegungsgleichung für die kontinuierliche lineare Kette

$$\mu \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} - Y \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = 0 . \quad (4.12)$$

Das ist eine *partielle Differentialgleichung* zweiter Ordnung für $q(x, t)$, definiert auf dem Intervall $0 \leq x \leq l$.

Die Randbedingungen ergeben sich wie folgt: Das Ende bei $x = 0$ bleibt für alle Zeiten t fest, $q(x = 0, t) = 0$. Bei $x = l$ folgt aus (4.4), wieder unter Verwendung der Taylorreihe (4.7) in niedrigster nichttrivialer Ordnung

$$\mu \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + \frac{Y}{a^2} \left[a \frac{\partial q}{\partial x}(l, t) \right] = \frac{F}{a} \quad (4.13)$$

oder

$$\mu \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + \frac{Y}{a} \left(\frac{\partial q}{\partial x} \Big|_{(l,t)} - \frac{F}{Y} \right) = 0 . \quad (4.14)$$

Für $a \rightarrow 0$ würde der zweite Term in (4.14) divergieren, wenn nicht

$$\frac{F}{Y} = \frac{\partial q}{\partial x} \Big|_{(l,t)} \quad (4.15)$$

wäre, d.h. die Randbedingung bei $x = l$ muss für alle Zeiten t

$$\frac{\partial q}{\partial x} \Big|_{(l,t)} = \frac{F}{Y} \quad (4.16)$$

lauten.

4.1.2 Ableitung der Bewegungsgleichungen aus dem Lagrangefunktional

Mit dem Lagrangefunktional (4.9) lautet die Wirkung

$$S = \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int_0^l dx \left[\mu \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)^2 - Y \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 \right] + \int_{t_0}^{t_1} dt F(t) q(l, t) . \quad (4.17)$$

Gemäß dem Hamilton'schen Prinzip muss die Wirkung für die tatsächlich realisierte *Auslenkungsfunktion* $q(x, t)$ ein Extremum einnehmen. Sei $q'(x, t) = q(x, t) + \delta q(x, t)$ eine leicht gestörte „Bahn“, wobei hier mit einer „Bahn“ eine konkrete Realisierung der Auslenkungsfunktion zwischen zwei festen Zeiten t_0 und t_1 gemeint ist. Da die Endpunkte der Bahn bei der Variation festgehalten werden, muss für alle $0 \leq x \leq l$ auch $\delta q(x, t_0) = 0 = \delta q(x, t_1)$ sein. Außerdem ist $\delta q(x = 0, t) = 0$ für alle t , denn das lineare Band bleibt bei $x = 0$ festgehalten.

Die Variation der Wirkung ist durch

$$\delta S = S[q', t] - S[q, t] \quad (4.18)$$

definiert. Setzen wir $q' = q + \delta q$ in (4.17) ein, folgt wegen

$$\left(\frac{\partial(q + \delta q)}{\partial t} \right)^2 = \left(\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial \delta q}{\partial t} \right)^2 \approx \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)^2 + 2 \frac{\partial q}{\partial t} \frac{\partial \delta q}{\partial t} \quad (4.19)$$

zunächst

$$\delta S = \int_{t_0}^{t_1} dt \int_0^l dx \left(\mu \frac{\partial q}{\partial t} \frac{\partial \delta q}{\partial t} - Y \frac{\partial q}{\partial x} \frac{\partial \delta q}{\partial x} \right) + \int_{t_0}^{t_1} dt \delta q F(t) . \quad (4.20)$$

Durch partielle Integration in allen drei Termen erhalten wir daraus

$$\begin{aligned} \delta S &= \int_0^l dx \int_{t_0}^{t_1} dt \left(-\mu \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + Y \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \right) \delta q + \int_0^l dx \mu \frac{\partial q}{\partial t} \delta q \Big|_{t_0}^{t_1} \\ &\quad - \int_{t_0}^{t_1} dt Y \frac{\partial q}{\partial x} \delta q \Big|_0^l + \int_{t_0}^{t_1} dt F(t) \delta q(l, t) \\ &= \int_{t_0}^{t_1} dt \int_0^l dx \left(-\mu \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + Y \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \right) \delta q(x, t) \\ &\quad - \int_{t_0}^{t_1} dt \left(Y \frac{\partial q}{\partial x} \Big|_0^l - F \right) \delta q(l, t) , \end{aligned} \quad (4.21)$$

wobei wir verwendet haben, dass die Störung δq bei t_0 und t_1 verschwinden muss, sodass der erste Randterm verschwindet.

Da die δq beliebig sind und nach dem Hamilton'schen Prinzip $\delta S = 0$ sein muss, folgt

$$\mu \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} - Y \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = 0 , \quad Y \frac{\partial q}{\partial x} \Big|_0^l - F = 0 , \quad (4.22)$$

identisch mit (4.12) und (4.16).

Beispiel: Sei F konstant, dann ist die Lösung $q(x, t) = q(x)$ statisch und die Bewegungsgleichungen reduzieren sich auf

$$Y \frac{d^2 q}{dx^2} = 0, \quad \left. \frac{dq}{dx} \right|_{x=l} = \frac{F}{Y}. \quad (4.23)$$

Die erste Gleichung bedeutet, dass q linear in x sein muss,

$$q(x) = C_1 x + C_2. \quad (4.24)$$

Aufgrund der Bedingung $q(x = 0) = 0$ folgt $C_2 = 0$, die zweite Gleichung verlangt $C_1 = F/Y$, und daraus erhalten wir

$$q(x) = \frac{F}{Y} x, \quad \frac{\delta l}{l} = \frac{q(x=l)}{l} = \frac{F}{Y}. \quad (4.25)$$

Das ist das *Hooke'sche Gesetz* für das lineare, elastische Band.

4.1.3 Die d'Alembert'sche Gleichung

Die Gleichung

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} - v^2 \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = 0, \quad (4.26)$$

die wir oben mit $v := \sqrt{Y/\mu}$ als Bewegungsgleichung für das lineare, elastische Band erhalten hatten, ist in der Physik sehr weit verbreitet und lohnt deswegen eine genauere Betrachtung. Wir führen zuerst die neuen Variablen

$$\xi := x + vt, \quad \eta := x - vt \quad (4.27)$$

ein, anhand derer x und t durch

$$x = \frac{1}{2}(\xi + \eta), \quad t = \frac{1}{2v}(\xi - \eta) \quad (4.28)$$

dargestellt werden können. Dann ist offenbar die Ableitung nach x durch

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) f \quad (4.29)$$

mit den Ableitungen nach (ξ, η) verknüpft, und eine analoge Beziehung gilt für die Ableitung nach t . Aus unserer Definition (4.27) folgt

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta}, \quad \frac{\partial}{\partial t} = v \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \quad (4.30)$$

In diesen neuen Koordinaten lautet der Differentialoperator in (4.26)

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} - v^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} = -4v^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi \partial \eta}, \quad (4.31)$$

sodass die Gleichung (4.26) auf die *d'Alembert'sche Gleichung*

$$-4v^2 \frac{\partial^2 q}{\partial \xi \partial \eta} = 0 \quad (4.32)$$

transformiert wird.

Seien nun $g(\xi)$ und $h(\eta)$ beliebige Funktionen von ξ und η . Dann ist deren Summe $q(\xi, \eta) = g(\xi) + h(\eta)$ offensichtlich wieder eine Lösung der d'Alembert'schen Gleichung. Sie ist zugleich die allgemeinste Form der Lösung. Ausgedrückt durch x und t lautet sie

$$q(x, t) = g(x + vt) + h(x - vt) , \quad (4.33)$$

d.h. sie stellt eine *Überlagerung zweier Wellen* dar, von denen g rück- und h vorläufig ist, weil g bei $x + vt$ und h bei $x - vt$ konstant bleibt. Eine einmal vorgegebene Form von g und h verschiebt sich daher mit der Geschwindigkeit v nach links oder rechts.

Als Beispiel betrachten wir ein unendlich ausgedehntes Band, das für $x \rightarrow \pm\infty$ zu allen Zeiten in Ruhe ist,

$$\left. \begin{array}{l} q(x, t) \rightarrow 0 \\ \frac{\partial q}{\partial t}(x, t) \rightarrow 0 \end{array} \right\} \quad \text{für } x \rightarrow \pm\infty . \quad (4.34)$$

Die Anfangsbedingungen sind

$$q(x, 0) = q_0(x) , \quad \frac{\partial q}{\partial t}(x, 0) = \dot{q}_0(x) . \quad (4.35)$$

Für die Funktionen g und h folgt daraus

$$g(x) + h(x) = q_0(x) , \quad v [g'(x) - h'(x)] = \dot{q}_0(x) , \quad (4.36)$$

wobei die Striche Ableitungen der Funktionen nach ihren (einzigen) Argumenten bedeuten. Aus der zweiten Gleichung erhalten wir

$$(g - h)(x) = \frac{1}{v} \left[\int_{x_0}^x \dot{q}_0(x') dx' + C \right] \quad (4.37)$$

und, indem wir dieses Ergebnis zur ersten Gleichung addieren bzw. von ihr subtrahieren,

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{1}{2} q_0(x) + \frac{1}{2v} \left[\int_{x_0}^x \dot{q}_0(x') dx' + C \right] \\ h(x) &= \frac{1}{2} q_0(x) - \frac{1}{2v} \left[\int_{x_0}^x \dot{q}_0(x') dx' + C \right] . \end{aligned} \quad (4.38)$$

Die Lösung $q(x, t)$ der d'Alembert'schen Gleichung ist die Summe aus g und h ,

$$\begin{aligned}
 q(x, t) &= g(x + vt) + h(x - vt) \\
 &= \frac{1}{2} [q_0(x + vt) + q_0(x - vt)] \\
 &\quad + \frac{1}{2v} \left\{ \left[\int_{x_0}^{x+vt} \dot{q}_0(x') dx' + C \right] - \left[\int_{x_0}^{x-vt} \dot{q}_0(x') dx' + C \right] \right\} \\
 &= \frac{1}{2} [q_0(x + vt) + q_0(x - vt)] + \frac{1}{2v} \int_{x-vt}^{x+vt} \dot{q}_0(x') dx' .
 \end{aligned} \tag{4.39}$$

Eine Störung des Bandes breitet sich also mit der Geschwindigkeit v nach beiden Seiten aus.

4.2 Schwingende Saite

Wieder seien N Massenpunkte der Masse m gegeben, die sich aber jetzt in drei Dimensionen bewegen können. Ihre Ruhelagen seien

$$\vec{x}_i = \begin{pmatrix} ai \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = ai\vec{e}_x , \tag{4.40}$$

die Auslenkungen aus den Ruhelagen seien $\vec{q}_i(t)$, und die Enden werden festgehalten, $\vec{q}_0(t) = 0 = \vec{q}_N(t)$ für alle t .

Die potentielle Energie setzen wir in der Form

$$V = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^N \left[|(\vec{x}_i + \vec{q}_i) - (\vec{x}_{i-1} + \vec{q}_{i-1})| - a_0 \right]^2 \tag{4.41}$$

an, wobei die Konstante $a_0 < a$ eine *Vorspannung* der Saite beschreibt (das Minimum von V wird erreicht, wenn die Abstände zwischen den Massenpunkten kleiner als a sind).

Wenn die Vorspannung schwach ist, können wir $|\vec{q}_i - \vec{q}_{i-1}| \ll a$ nähern. Dann ist

$$\begin{aligned}
 |\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1} + \vec{q}_i - \vec{q}_{i-1}| &= |a\vec{e}_x + \vec{q}_i - \vec{q}_{i-1}| \\
 &= \left[a^2 + 2a(\vec{q}_i - \vec{q}_{i-1})\vec{e}_x + (\vec{q}_i - \vec{q}_{i-1})^2 \right]^{1/2} \\
 &\approx a + (q_{x,i} - q_{x,i-1}) + \frac{1}{2a}(\vec{q}_{\perp,i} - \vec{q}_{\perp,i-1})^2 ,
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

worin die senkrechte Auslenkung

$$\vec{q}_{\perp} = \begin{pmatrix} 0 \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} \tag{4.43}$$

eingeführt wurde. Also können wir

$$\begin{aligned} & (|\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1} + \vec{q}_i - \vec{q}_{i-1}| - a_0)^2 \\ & \approx (a - a_0)^2 + 2(a - a_0)(q_{x,i} - q_{x,i-1}) \\ & + (q_{x,i} - q_{x,i-1})^2 + \frac{a - a_0}{a}(\vec{q}_{\perp,i} - \vec{q}_{\perp,i-1})^2 \end{aligned} \quad (4.44)$$

nähern, und die potentielle Energie lässt sich in der Form

$$\begin{aligned} V = & \frac{k}{2} \sum_{i=1}^N \left[(a - a_0)^2 + 2(a - a_0)(q_{x,i} - q_{x,i-1}) \right. \\ & \left. + (q_{x,i} - q_{x,i-1})^2 + \frac{a - a_0}{a}(\vec{q}_{\perp,i} - \vec{q}_{\perp,i-1})^2 \right] \end{aligned} \quad (4.45)$$

schreiben, wobei Terme höherer als zweiter Ordnung in den Differenzen der q_i vernachlässigt wurden.

In der potentiellen Energie ist $(a - a_0)$ eine unerhebliche Konstante, und außerdem ist

$$\sum_{i=1}^N (q_{x,i} - q_{x,i-1}) = 0, \quad (4.46)$$

weil $q_{x,0} = 0 = q_{x,N}$ vorausgesetzt wurde. Ferner setzen wir wieder

$$k = \frac{Y}{a}, \quad \frac{\Delta l}{l} = \frac{a - a_0}{a_0} = \frac{F}{ka_0} \approx \frac{F}{ka} \quad (4.47)$$

ein, wobei F die vorspannende Kraft ist. Die Lagrangefunktion lautet dann

$$\begin{aligned} L = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} m (\dot{q}_{x,i}^2 + \dot{\vec{q}}_{\perp,i}^2) \\ & - \frac{a}{2} \sum_{i=1}^N \left[Y \frac{(q_{x,i} - q_{x,i-1})^2}{a^2} + F \frac{(\vec{q}_{\perp,i} - \vec{q}_{\perp,i-1})^2}{a^2} \right]. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Offenbar wird der Potentialterm in L für $q_{x,i} = q_{x,i-1}$ und $\vec{q}_{\perp,i} = \vec{q}_{\perp,i-1}$ minimiert, d.h. aus den Randbedingungen $\vec{q}_0 = 0 = \vec{q}_N$ folgt, dass in der Ruhelage $\vec{q}_i = 0$ ($1 \leq i \leq N$) gilt.

Beim Übergang zum Kontinuum halten wir wieder $l = Na$, $\mu = m/a$ und $Y = ka$ fest, während a gegen Null geht. Analog zur Behandlung des elastischen Bandes ergibt sich

$$L = \int_0^l dx \left[\mu \left(\frac{\partial q_x}{\partial t} \right)^2 + \mu \left(\frac{\partial q_{\perp}}{\partial t} \right)^2 - Y \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} \right)^2 - F \left(\frac{\partial q_{\perp}}{\partial x} \right)^2 \right]. \quad (4.49)$$

Wie vorhin erhalten wir aus dem Hamilton'schen Prinzip die Bewegungsgleichungen für q_x und q_{\perp} ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} q_x(x, t) - v_1^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} q_x(x, t) &= 0, \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{q}_{\perp}(x, t) - v_t^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{q}_{\perp}(x, t) &= 0, \end{aligned} \quad (4.50)$$

wobei

$$v_l := \sqrt{\frac{Y}{\mu}} \quad \text{und} \quad v_t := \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad (4.51)$$

die *longitudinale* und die *transversale Ausbreitungsgeschwindigkeit* der Wellen sind. Die Enden der Saite werden festgehalten, d.h. die Randbedingungen sind

$$q_x(0, t) = q_x(l, t) = 0 \quad \text{und} \quad \vec{q}_\perp(0, t) = \vec{q}_\perp(l, t) = 0. \quad (4.52)$$

Zur Lösung greifen wir willkürlich die Auslenkung in y -Richtung heraus, die die Gleichung

$$\frac{\partial^2 q_y}{\partial t^2} - v_t^2 \frac{\partial^2 q_y}{\partial x^2} = 0 \quad (4.53)$$

mit den Randbedingungen $q_y(0, t) = 0 = q_y(l, t)$ erfüllen muss. Der *Separationsansatz* $q_y(x, t) = f(x)g(t)$ führt zu

$$f \frac{d^2 g}{dt^2} - v_t^2 g \frac{d^2 f}{dx^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dt^2} = \frac{v_t^2}{f} \frac{d^2 f}{dx^2}. \quad (4.54)$$

Da die linke Seite nur von t , die rechte nur von x abhängt, muss jede für sich konstant sein,

$$\frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dt^2} = \text{konst.} = \frac{v_t^2}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} =: -c, \quad (4.55)$$

d.h. f und g müssen die beiden harmonischen Oszillorgleichungen

$$\frac{d^2 g}{dt^2} + cg = 0, \quad \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{c}{v_t^2} f = 0 \quad (4.56)$$

erfüllen.

Für $c < 0$ ergeben sich unphysikalische, exponentiell anwachsende Lösungen, also müssen wir $c \geq 0$ annehmen. Sei $\omega := \sqrt{c}$, dann lauten die Lösungen der Gleichungen (4.56)

$$g(t) = C_1 \cos(\omega t - \delta), \quad f(x) = C_2 \sin\left(\frac{\omega}{v_t} x - \eta\right) \quad (4.57)$$

mit konstanten Amplituden $C_{1,2}$ und Phasen δ, η .

Wegen der Randbedingungen $q_y(0, t) = 0 = q_y(l, t)$ ist entweder $C_2 = 0$, oder $\eta = 0$ und $\omega l = n\pi v_t$ mit $n \in \mathbb{N}$. $C_2 = 0$ ergibt eine (langweilige) ruhende Saite. Lösungen für f haben also die diskreten Kreisfrequenzen ω_n und Wellenlängen λ_n ,

$$\omega_n = n\pi \frac{v_t}{l}, \quad \lambda_n = \frac{2\pi}{\omega_n} v_t = \frac{2l}{n}. \quad (4.58)$$

Die Lösungsfunktionen f können also in der Form

$$f_n(x) = N_n \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right) \quad (4.59)$$

mit $\mathcal{N}_n \neq 0$ geschrieben werden. Die *Eigenfrequenzen* der schwingenden Saite sind

$$\nu_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = \frac{n}{2} \frac{v_t}{l}, \quad (4.60)$$

wobei $n = 1$ den *Grundton* und $n \geq 2$ die *Obertöne* ergeben.

Die Saite trägt *stehende Wellen* der Länge λ_n . Wegen der Randbedingungen müssen $x = 0$ und $x = l$ *Knoten* dieser stehenden Wellen sein. Die gesamte Lösung für die Auslenkung der schwingenden Saite in y -Richtung ist

$$q_{y,n}(x, t) = \mathcal{N}_n \cos(\omega_n t - \delta_n) \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right). \quad (4.61)$$

Die $f_n(x)$ heißen *Eigenfunktionen* der Differentialgleichung (4.53) zu vorgegebenen Randbedingungen. Es ist nützlich, die Amplituden \mathcal{N}_n so zu wählen, dass

$$\int_0^l f_n^*(x) f_n(x) dx = 1 \quad (4.62)$$

wird, was für $\mathcal{N}_n = \sqrt{2/l}$ der Fall ist. Wegen der Orthonormalität des Sinus ergibt diese Normierung

$$\int_0^l f_n^*(x) f_m(x) dx = \delta_{nm}. \quad (4.63)$$

Wegen der Linearität der Differentialgleichung (4.53) ist jede lineare Überlagerung (Superposition) von Lösungen (4.61) wieder eine Lösung,

$$q_y(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{l}} \cos(\omega_n t - \delta_n) \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right); \quad (4.64)$$

Das ist eine *Fourierreihe* bezüglich x .

Die Existenz von Eigenfunktionen einer Differentialgleichung zu diskreten Eigenwerten legt einen Zusammenhang zwischen Differentialgleichungen und unendlich-dimensionalen Matrizen nahe, der hier nur erwähnt, aber nicht näher ausgeführt werden soll.

4.3 Schwingende Membran

Sei nun μ_2 die als konstant angenommene zwei-dimensionale Massendichte einer *Membran* M und $T_0 := \text{Kraft/Länge}$ die *Spannung* auf dem Rand ∂M der Membran. Mit völlig analogen Methoden wie für die Saite kann man die Bewegungsgleichung

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - v^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right] q(x, y, t) = 0 \quad (4.65)$$

herleiten, worin

$$v := \sqrt{\frac{T_0}{\mu_2}} \quad (4.66)$$

ist. Das ist die d'Alembert'sche Gleichung in 1 + 2 Dimensionen.

Die Membran sei am Rand eingespannt, d.h. die Randbedingung ist $q(x, y, t) = 0$ für $(x, y) \in \partial M$ und für alle Zeiten t . Der Separationsansatz $q(x, y, t) = f(x, y)g(t)$ führt auf

$$g(t) = C_1 \cos(\omega t - \delta) \quad (4.67)$$

und auf die *Helmholtz'sche Differentialgleichung* für $f(x, y)$,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \left(\frac{\omega}{v} \right)^2 \right] f(x, y) = 0. \quad (4.68)$$

Dazu gilt die *Dirichlet-Randbedingung* $f(x, y)|_{\partial M} = 0$.

Lösungen existieren nur für diskrete Eigenwerte ω^2/v^2 , aus denen sich die Eigenfrequenzen ergeben. Für eine rechteckige Membran lösen die Eigenfunktionen

$$f_{mn}(x, y) = N_n N_m \sin\left(m\pi \frac{x}{l_x}\right) \sin\left(n\pi \frac{y}{l_y}\right) \quad (4.69)$$

$(m, n \in \mathbb{N})$ die Helmholtz'sche Differentialgleichung mit der Dirichlet-Randbedingung und für die Eigenfrequenzen

$$\left(\frac{\omega_{mn}}{v} \right)^2 = m^2 \frac{\pi^2}{l_x^2} + n^2 \frac{\pi^2}{l_y^2}. \quad (4.70)$$

Kapitel 5

Symmetrien und Erhaltungssätze

5.1 Galilei-Invarianz

Inertialsysteme waren im ersten Teil der Vorlesung als Idealisierungen eingeführt worden, die in der Realität in mehr oder weniger guter Näherung identifiziert werden können. Ein Bezugssystem, das anhand der Positionen der Fixsterne definiert wird, kann zum Beispiel als Inertialsystem betrachtet werden.

Wir stellen uns nun einen Beobachter in einem abgeschlossenen Kasten vor, der sich im Fixsternsystem kräftefrei bewegt. Kann der Beobachter feststellen, ob der Kasten ein Inertialsystem ist, und wenn ja, wie? Als versierter Physiker wird er offenbar überprüfen, welche Form die Bewegungsgleichungen in seinem Kasten annehmen.

Er führe also ein Experiment durch, in dem N Massenpunkte der Massen m_i an den Orten \vec{x}_i auftreten, zwischen denen Potentialkräfte wirken, d.h. die potentielle Energie des Massenpunkts i relativ zum Massenpunkt j sei $V_{ji}(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)$, und damit ist die Kraft des j -ten auf den i -ten Massenpunkt durch $\vec{F}_{ji}(\vec{x}_i) = -\vec{\nabla}_i V_{ji}(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)$ gegeben.

Das System der N Massenpunkte lässt sich unter diesen Voraussetzungen durch die Lagrangefunktion $L = T - V$ beschreiben, aus der die Bewegungsgleichungen nach

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t)}{\partial \dot{\vec{x}}_i} - \frac{\partial L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t)}{\partial \vec{x}_i} = 0 \quad (1 \leq i \leq N) \quad (5.1)$$

folgen.

Wie wir schon in (3.14) gesehen hatten, ist die Lagrangefunktion aber nicht eindeutig, weil man zu ihr die totale zeitliche Ableitung einer beliebigen Funktion $f(x, t)$ addieren kann, ohne die Bewegungsgleichungen

zu ändern, weil dadurch die Variation der Wirkung unberührt bleibt. Dies ist die einzige Willkür, die die Lagrangefunktion erlaubt.

Das Bezugssystem im Kasten sei ungestrichen, (t, \vec{x}) , das inertielle Fixsternsystem gestrichen, (t', \vec{x}') . Allgemein gilt dann

$$t' = t + \tau, \quad \vec{x}' = \vec{a}(t) + R(t) \cdot \vec{x}(t). \quad (5.2)$$

Die erste Gleichung beschreibt eine Nullpunktsverschiebung der Zeit, die zweite eine Translation und Rotation des Koordinatensystems.

Wie kann sich der Kasten bewegen, ohne dass es der Beobachter feststellen kann? Zunächst muss $R(t)$ konstant sein, denn sonst träten Scheinkräfte auf, die er (z.B. mit einem Foucault'schen Pendelversuch) nachweisen könnte. Damit lautet die Lagrangefunktion im inertialen Fixsternsystem

$$\begin{aligned} L(\vec{x}', \dot{\vec{x}}', t') &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[m_i \dot{\vec{x}}_i'^2 - \sum_{j \neq i} V_{ji}(|\vec{x}_i' - \vec{x}_j'|) \right] \\ &+ \dot{\vec{a}}^\top(t) \sum_{i=1}^N m_i R \dot{\vec{x}}_i + \frac{\dot{\vec{a}}^2}{2} \sum_{i=1}^N m_i. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Die Bewegungsgleichungen im Kasten sind mit denen im Fixsternsystem identisch, falls (3.14) gilt, d.h. falls es eine Funktion $f(x, t)$ gibt, deren totale zeitliche Ableitung gerade die zusätzlichen Terme in (5.3) darstellen kann. Das bedeutet

$$\begin{aligned} \frac{df(\vec{x}, t)}{dt} &= \frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \dot{\vec{x}}_i^\top \frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}_i} \\ &= \sum_{i=1}^N (\dot{\vec{x}}_i^\top R^\top \dot{\vec{a}}) m_i + \frac{\dot{\vec{a}}^2}{2} \sum_{i=1}^N m_i \end{aligned} \quad (5.4)$$

und ist offenbar genau dann der Fall, wenn die Bedingungen

$$\frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = \frac{\dot{\vec{a}}^2}{2} \sum_{i=1}^N m_i, \quad \frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}_i} = m_i R^\top \dot{\vec{a}} \quad (5.5)$$

gelten. Offenbar muss dann auch

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}_i} = \frac{\partial}{\partial \vec{x}_i} \frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = 0 \quad (5.6)$$

sein, und aus der zweiten Gleichung (5.5) folgt zunächst wegen $\dot{R} = 0$

$$\ddot{\vec{a}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{a} = \vec{a}_0 + \vec{v}t, \quad \vec{a}_0, \vec{v} = \text{konst.} \quad (5.7)$$

Zu solchen Translationen gehört die Funktion

$$f(\vec{x}, t) = \vec{v}^\top \sum_{i=1}^N m_i R \vec{x}_i + \frac{\vec{v}^2 t}{2} \sum_{i=1}^N m_i, \quad (5.8)$$

deren totale Zeitableitung gerade

$$\frac{df}{dt} = \vec{v}^\top \sum_{i=1}^N m_i R \dot{\vec{x}}_i + \frac{\vec{v}^2}{2} \sum_{i=1}^N m_i \quad (5.9)$$

ist.

Damit haben wir die allgemeine Gestalt derjenigen Transformationen bestimmt, die im Kasten nicht nachweisbar sind, weil sie die Bewegungsgleichungen invariant lassen:

$$t' = t + \tau, \quad \vec{x}' = \vec{a}_0 + \vec{v}t + R \cdot \vec{x}, \quad \vec{a}_0, \vec{v}, R = \text{konst.} \quad (5.10)$$

Dies beweist die Behauptung aus dem ersten Teil der Vorlesung, dass die Newton'sche Mechanik unter solchen Transformationen invariant bleibt, die der zehnparametrischen *Galilei-Gruppe* angehören. Ein Parameter ist τ , und drei gehören zu \vec{a}_0 , \vec{v} und R .

Die *Galilei-Invarianz* hat folgenden physikalischen Gehalt:

1. Die Transformation $t' = t + \tau$ und $\vec{x}' = \vec{x}$ entspricht einer willkürlichen Nullpunktverschiebung der Zeit. Die Invarianz demgegenüber bedeutet die *Homogenität der Zeit*.
2. Transformationen mit $t' = t$ und $\vec{x}' = \vec{a}_0 + \vec{x}$ entsprechen einer willkürlichen Wahl des Koordinatenursprungs. Diese Invarianz bedeutet die *Homogenität des Raums*.
3. Die Invarianz gegenüber Transformationen mit $t' = t$ und $\vec{x}' = \vec{x} + \vec{v}t$ bedeutet, dass die Bewegungsgleichungen gegenüber geradliniggleichförmiger Bewegung invariant sind. Eine demgegenüber beschleunigte Bewegung wäre feststellbar.
4. Transformationen mit $t' = t$ und $\vec{x}' = R \cdot \vec{x}$ bedeuten eine willkürliche Drehung der Koordinatenachsen, sodass diese Invarianz die *Isotropie des Raums* bedeutet. Dann ist keine Richtung ausgezeichnet.

Was wir hier durchgeführt haben, ist charakteristisch für die moderne Physik. Wir haben allein aus der *Eichinvarianz* der klassischen Mechanik, ausgedrückt durch (3.14), ihre Symmetrie gegenüber der zehnparametrischen Galilei-Gruppe gefolgert. Als Lie-Gruppe hat die Galilei-Gruppe zehn Generatoren, die wiederum einen tiefen physikalischen Sinn haben, wie wir gleich sehen werden.

5.2 Noether-Theoreme

Wir betrachten nun *infinitesimale* Koordinaten-Transformationen, die die Lagrangefunktion nur um eine totale zeitliche Ableitung ändern,

$$t \rightarrow t' = t + \delta t, \quad \vec{x}_i(t) \rightarrow \vec{x}'_i(t') = \vec{x}_i(t) + \delta \vec{x}_i(t), \quad (5.11)$$

sodass die Transformation der Lagrangefunktion in der Form

$$L(x, \dot{x}, t) \rightarrow L(x', \dot{x}', t') = L(x, \dot{x}, t) + \frac{df(x, t)}{dt} \quad (5.12)$$

geschrieben werden kann. Die Zeitverschiebung sei konstant, $\delta t = \text{konst.}$ Durch diese Transformation ändert sich das Wirkungsintegral zu

$$S' = \int_{t'_0}^{t'_1} dt' L(\vec{x}', \dot{\vec{x}}', t') = S + f(\vec{x}, t) \Big|_{t_0}^{t_1}. \quad (5.13)$$

Ausgedrückt durch die ungestrichenen Koordinaten ist die gestrichene Wirkung

$$\begin{aligned} S' &= S + \int_{t_0}^{t_1} dt \left[\frac{\partial L}{\partial \vec{x}_i} (\vec{x}'_i - \vec{x}_i) + \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i} (\dot{\vec{x}}'_i - \dot{\vec{x}}_i) \right] \\ &\quad + \delta t \left\{ L[\vec{x}(t_1), \dot{\vec{x}}(t_1), t_1] - L[\vec{x}(t_0), \dot{\vec{x}}(t_0), t_0] \right\}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

wobei der Ausdruck in der letzten Zeile durch die infinitesimale Veränderung der Integrationsgrenzen zustande kommt. Partielle Integration und Verwendung der Euler-Lagrange-Gleichungen führen nun zunächst auf

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^{t_1} dt \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i} (\dot{\vec{x}}'_i - \dot{\vec{x}}_i) &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i} (\vec{x}'_i - \vec{x}_i) \Big|_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} dt \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i} (\vec{x}'_i - \vec{x}_i) dt \\ &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i} (\vec{x}'_i - \vec{x}_i) \Big|_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial L}{\partial \vec{x}_i} (\vec{x}'_i - \vec{x}_i) dt. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (5.14) ein, schrumpft die Gleichung auf

$$S' = S + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i} (\vec{x}'_i - \vec{x}_i) + L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t) \delta t \right] \Big|_{t_0}^{t_1}. \quad (5.16)$$

Schließlich gilt wegen

$$\vec{x}'_i(t') = \vec{x}'_i(t + \delta t) = \vec{x}_i(t) + \delta \vec{x}_i \quad (5.17)$$

auch

$$\vec{x}'_i(t) = \vec{x}_i(t - \delta t) + \delta \vec{x}_i = \vec{x}_i(t) - \dot{\vec{x}}_i(t) \delta t + \delta \vec{x}_i, \quad (5.18)$$

womit sich der Term in eckigen Klammern in (5.16) zu

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i}(\dot{\vec{x}}'_i - \dot{\vec{x}}_i) + L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t)\delta t = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i}\delta \dot{\vec{x}}_i - \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i}\dot{\vec{x}}_i - L \right)\delta t \quad (5.19)$$

umformen lässt. Wenn wir hier die Definitionen der konjugierten Impulse und der Hamilton-Funktion verwenden,

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}_i} = p_i, \quad p_i \dot{\vec{x}}_i - L = H, \quad (5.20)$$

folgt zunächst aus (5.19) und (5.16)

$$S' = S + p_i \delta \vec{x}_i - H \delta t \Big|_{t_0}^{t_1}. \quad (5.21)$$

Daraus und aus der Bedingung, dass die gestrichene Wirkung von der Form (5.13) sein muss, erhalten wir, dass

$$[p_i \delta \vec{x}_i - H \delta t - f(\delta \vec{x}, \delta t)] \Big|_{t_0}^{t_1} = 0 \quad (5.22)$$

sein muss. Also muss der Ausdruck

$$p_i \delta \vec{x}_i - H \delta t - f(\delta \vec{x}, \delta t) \quad (5.23)$$

eine Erhaltungsgröße darstellen, weil t_0 und t_1 beliebige Zeitpunkte waren. Zugleich ist wegen (5.8)

$$f(\delta \vec{x}, \delta t) = \vec{v}^\top \sum_{i=1}^N m_i R \delta \vec{x}_i + \frac{\vec{v}^2}{2} \delta t \sum_{i=1}^N m_i. \quad (5.24)$$

Zu welchen Erhaltungsgrößen führt die Symmetrie unter Transformationen aus der Galilei-Gruppe?

1. Reine *Zeittranslationen* $t' = t + \delta t$, $\vec{x}' = \vec{x}$ führen wegen $\delta \vec{x}_i = 0$ und $\vec{v} = 0$ zunächst wegen (5.24) auf $f = 0$ und dann wegen (5.23) auf $H \delta t = \text{konst.}$ Da δt konstant ist, muss auch H konstant sein. Die *Homogenität der Zeit* führt also zur *Energieerhaltung*.
2. Reine *Ortstranslationen* bedeuten $t' = t$ und $\vec{x}' = \vec{x} + \delta \vec{a}$. Aus (5.24) folgt dann wegen $\delta t = 0$ und $\vec{v} = 0$ zunächst wieder $f = 0$, was mit (5.23) auf

$$\vec{p}_i \cdot \delta \vec{a} = \text{konst.} \quad \text{oder} \quad \vec{p}_i \cdot \vec{e}_a = \text{konst.} \quad (5.25)$$

führt, weil auch $\delta \vec{a} = |\delta \vec{a}| \vec{e}_a$ konstant ist. Die *Homogenität des Raums* führt also zur *Impulserhaltung*.



Emmy Noether (1882-1935)

3. Seien nun $t = t'$ und $\vec{x}' = \delta\vec{v}t + \vec{x}$. Dann ist wegen (5.24)

$$f = \delta\vec{v}^\top \sum_{i=1}^N m_i \vec{x}_i + O(\delta\vec{v}^2), \quad (5.26)$$

und daher wegen (5.23)

$$\delta\vec{v}^\top \left(t \sum_{i=1}^N \vec{p}_i - \sum_{i=1}^N m_i \vec{x}_i \right) = \text{konst.} \quad (5.27)$$

Da die Translationsgeschwindigkeit $\delta\vec{v}$ konstant ist, folgt daraus die *geradlinig-gleichförmige Bewegung des Schwerpunkts*,

$$\vec{X} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{x}_i = \vec{X}_0 + \frac{t}{M} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i. \quad (5.28)$$

4. Schließlich betrachten wir noch infinitesimale Rotationen. Sei also $t' = t$ und $\delta\vec{x} = \delta\vec{\varphi} \times \vec{x}$ mit dem infinitesimalen Drehwinkel $\delta\vec{\varphi}$; vgl. (I-9.27). Dann ist wegen $\vec{v} = 0$ auch $f = 0$, wie (5.24) zeigt, und aus (5.23) folgt wegen $\delta t = 0$, dass

$$\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot (\delta\vec{\varphi} \times \vec{x}_i) = \delta\vec{\varphi} \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{x}_i \times \vec{p}_i) = \text{konst.} \quad (5.29)$$

sein muss. Da der Drehwinkel $\delta\vec{\varphi}$ konstant ist, folgt daraus $\vec{L} = \text{konst.}$ Die *Isotropie des Raums führt daher zur Drehimpulserhaltung*.

Die zehn Parameter der Galilei-Gruppe, und damit ihre zehn Generatoren, gehören also zu zehn Erhaltungsgrößen: Eine ist die Energie, drei garantieren die Trägheitsbewegung des Schwerpunkts, und jeweils drei die Erhaltung des Impulses und des Drehimpulses.

5.3 Lorentz-Invarianz

5.3.1 Die spezielle Lorentztransformation

Die Galilei-Invarianz führt zu Widersprüchen mit der Erfahrung. Beispiele dafür liefert etwa der Zerfall von Myonen. Myonen sind Leptonen wie etwa das Elektron, die nach

$$\mu \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu \quad (5.30)$$

in Elektronen und (Anti-)Neutrinos zerfallen, wobei die Lebensdauer $\tau_\mu = 2 \times 10^{-6}$ s beträgt. Experimentell zeigt sich aber, dass die Lebensdauer zunimmt, wenn das Myon sich im Laborsystem mit Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit bewegt. Das beim Zerfall emittierte

Elektron hat beinahe Lichtgeschwindigkeit, aber selbst dann nie eine höhere Geschwindigkeit, wenn sich bereits das Myon fast mit Lichtgeschwindigkeit bewegte.

Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum beträgt $c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$. Dass sie endlich ist, wurde bereits von dem dänischen Astronomen Ole Rømer (1644-1710) vermutet, der sie mithilfe der Jupitermonde zu $c = 2.14 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ bestimmte.

Ausgehend von dem Postulat, dass die Lichtgeschwindigkeit c eine universelle Konstante sei, die nicht vom Bewegungszustand des Inertialsystems abhängt, in dem sie gemessen wird, konstruieren wir nun eine Transformation zwischen Inertialsystemen, die bei sehr hohen Geschwindigkeiten nahe c die Galilei-Transformation ersetzen soll. Dazu geben wir uns zwei Inertialsysteme K und K' vor, die zum Zeitpunkt $t = 0 = t'$ zusammenfallen. K bewege sich von K' aus gesehen mit der konstanten Geschwindigkeit $v \lesssim c$ längs ihrer gemeinsamen \vec{e}_3 -Achse.

Für ein Lichtsignal, das bei $t = 0$ im gemeinsamen Ursprung von K und K' längs \vec{e}_3 ausgesandt wird, muss aufgrund der Voraussetzung

$$(x_3)^2 - (ct)^2 = (x'_3)^2 - (ct')^2 \quad (5.31)$$

gelten. Lineare Transformationen zwischen K und K' müssen demnach durch

$$(x'_3 + ct') = f(x_3 + ct), \quad (x'_3 - ct') = \frac{1}{f}(x_3 - ct) \quad (5.32)$$

bestimmt sein. Summe und Differenz dieser beiden Gleichungen ergeben

$$(x'_3, ct') = \frac{1}{2} \left[f(x_3 + ct) \pm \frac{1}{f}(x_3 - ct) \right], \quad (5.33)$$

wobei das positive Vorzeichen für x'_3 , das negative für ct' gilt.

Da sich der Ursprung von K' mit der Geschwindigkeit $-v$ in K bewegt, muss außerdem für $x'_3 = 0$

$$x_3 = -vt = -\frac{v}{c}(ct) =: -\beta(ct) \quad (5.34)$$

sein, wobei die dimensionslose Geschwindigkeit $\beta := v/c$ eingeführt wurde. Setzen wir dieses x_3 in (5.33) ein und verlangen $x'_3 = 0$, folgt sofort

$$f(1 - \beta) - \frac{1}{f}(1 + \beta) = 0 \quad \Rightarrow \quad f = \sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}}. \quad (5.35)$$

Setzen wir dieses Ergebnis in (5.33) ein, erhalten wir

$$x'_3 = \gamma(x_3 + \beta ct), \quad ct' = \gamma(ct + \beta x_3), \quad (5.36)$$

worin der *Lorentz-Faktor*

$$\gamma := (1 - \beta^2)^{-1/2} \quad (5.37)$$

eingeführt wurde. Im Grenzfall kleiner Geschwindigkeiten, $\beta \ll 1$, ist $\gamma \approx 1 + \beta^2/2 \approx 1$.

5.3.2 Der Minkowski-Raum

Wir führen $ct =: x^0$ als weitere Koordinate ein und fassen die Koordinatenquadrupel zu *Vierervektoren* $x = (x^\mu) = (x^0, x^1, x^2, x^3)$ zusammen. Sie spannen den *Minkowski-Raum* \mathcal{M} auf. Zwischen zwei verschiedenen Inertialsystemen im Minkowski-Raum vermittelt die *Lorentz-Transformation*. Die *spezielle Lorentz-Transformation* (5.36) lässt sich durch

$$\begin{pmatrix} x'_0 \\ x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & \gamma\beta \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \gamma\beta & 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

darstellen. Da sie aufgrund ihrer Konstruktion den Ausdruck $-(x^0)^2 + \vec{x}^2$ invariant lässt, definieren wir als *Skalarprodukt* zweier Vierervektoren

$$\langle x^\mu, x^\mu \rangle = -(x^0)^2 + \vec{x}^2 = g_{\mu\nu} x^\mu x^\nu, \quad (5.39)$$

worin die Komponenten $(g_{\mu\nu}) = \text{diag}(-1, 1, 1, 1)$ der *Metrik* g anstelle des Kronecker-Symbols auftreten.

Die Metrik g ist ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe, weil sie zwei Vektoren aus einem Vektorraum V auf bilineare Weise in den Zahlenkörper abbildet,

$$g : V \times V \rightarrow \mathbb{R}, \quad (v, w) \mapsto g(v, w). \quad (5.40)$$

Mit ihrer Hilfe lässt sich eine lineare Abbildung

$$v^* : V \rightarrow \mathbb{R}, \quad w \mapsto v^*(w) = g(v, w) = \langle v, w \rangle \quad (5.41)$$

eingeführen, die Vektoren nach \mathbb{R} abbildet. Die Menge der linearen Abbildungen (5.41) wird als *Dualraum* des Vektorraums V bezeichnet.

Vierervektoren werden mit oberen Indizes gekennzeichnet, Dualvektoren mit unteren. Demnach hat wegen

$$\langle x, y \rangle = g_{\mu\nu} x^\mu y^\nu = (g_{\mu\nu} x^\mu) y^\nu \quad (5.42)$$

der Dualvektor x^* eines Vierervektors x die Komponenten

$$x_\nu = g_{\mu\nu} x^\mu = (-x^0, x^1, x^2, x^3). \quad (5.43)$$

Im Euklidischen Raum ist der Unterschied zwischen Vektoren und Dualvektoren unerheblich, weil die Metrik dort durch die Einheitsmatrix dargestellt werden kann. In der Relativitätstheorie wird er entscheidend wichtig. Die Einstein'sche Summenkonvention wird in der Relativitätstheorie dadurch modifiziert, dass über gleiche Indizes summiert wird, wenn sie auf verschiedenen Niveaus stehen.

Daher lässt sich die spezielle Lorentz-Transformation (5.39) in der Form

$$(x^\mu)' = \Lambda^\mu_\nu x^\nu \quad (5.44)$$

schreiben, wobei die Λ^μ_ν die Komponenten der Matrix aus (5.39) sind. Wie man leicht nachrechnet, gilt

$$\Lambda^\mu_\nu \Lambda^{\mu'}_{\nu'} g_{\mu\mu'} = g_{\nu\nu'} , \quad (5.45)$$

was die Orthogonalitätsrelation für Koordinatentransformationen im Euklidischen Raum ersetzt.

Allgemein ist das Quadrat eines Vierervektors invariant unter Transformationen der *Lorentzgruppe*, die sich aus speziellen Lorentztransformationen, orthogonalen dreidimensionalen Transformationen und Zeitumkehrtransformationen zusammensetzen.

Als Beispiel für die Lorentz-Transformation betrachten wir die Addition von Geschwindigkeiten. Sei $w < c$ die Geschwindigkeit eines Teilchens im ungestrichenen System in x_3 -Richtung, $(x^\mu) = (ct, 0, 0, wt)$. Dann ist

$$(x^\mu)' = \gamma \begin{pmatrix} ct + \beta wt \\ 0 \\ 0 \\ \beta ct + wt \end{pmatrix}. \quad (5.46)$$

Seine Geschwindigkeit im gestrichenen System ist

$$w' = \frac{(x^3)'}{t'} = \frac{\beta ct + wt}{ct + \beta wt} c = \frac{w + v}{1 + vw/c^2} ; \quad (5.47)$$

das ist das Geschwindigkeits-Additionstheorem.

Kapitel 6

Analytische Mechanik

6.1 Kanonische Transformationen

6.1.1 Bahnen im erweiterten Phasenraum

Wir betrachten wieder ein mechanisches System mit f Freiheitsgraden und den verallgemeinerten Koordinaten q_i , $1 \leq i \leq f$. Die Lagrangefunktion sei $L(q, \dot{q}, t)$, und die Bewegungsgleichungen seien dementsprechend

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0, \quad 1 \leq i \leq f. \quad (6.1)$$

Die zu den q_i kanonisch konjugierten Impulse sind

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}(q, \dot{q}, t), \quad 1 \leq i \leq f. \quad (6.2)$$

Wenn sich diese Gleichungen nach \dot{q}_i auflösen lassen, können die \dot{q}_i durch die p_i dargestellt werden.

Konfigurationsraum, Phasenraum und erweiterter Phasenraum

Die verallgemeinerten Koordinaten allein spannen den *Konfigurationsraum* (q) auf, während der *Phasenraum* durch die verallgemeinerten Koordinaten und Impulse (q, p) aufgespannt wird. Der *erweiterte Phasenraum* (q, p, t) schließt die Zeit mit ein.

Die Hamiltonfunktion ist

$$H(q, p, t) = p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t) \quad (6.3)$$

mit $\dot{q}_i = \dot{q}_i(q, p, t)$. Die Bewegungsgleichungen sind die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (6.4)$$

Wir betrachten nun das vollständige Differential

$$dS := p_i dq_i - H dt \quad (6.5)$$

auf dem erweiterten Phasenraum. Das System werde zu zwei Zeiten t_1 , $t_2 > t_1$ bei den Lagekoordinaten $q_{1,2}$ mit den Impulsen $p_{1,2}$ untersucht, d.h. an zwei Punkten $P_{1,2}$ im erweiterten Phasenraum. Wir behaupten, dass die wirkliche Bewegung des Systems so verläuft, dass

$$\delta \int_{P_1}^{P_2} dS = 0 \quad (6.6)$$

Achtung Beachten Sie, dass das Integral (6.6) die Wirkung dahingehend erweitert, dass sie als Funktion der Koordinaten im erweiterten Phasenraum aufgefasst wird. ◀

gilt. Damit wäre das Hamiltonsche Prinzip auf Bahnen im erweiterten Phasenraum übertragen.

Zum Beweis geben wir die wirkliche Bahn des Systems im erweiterten Phasenraum vor, $q_i = q_i(t)$, $p_i = p_i(t)$ für $1 \leq i \leq f$, mit den Anfangs- und Endpunkten $q(t_j) = q^{(j)}$, $p(t_j) = p^{(j)}$, $j = 1, 2$. Dazu führen wir leicht gestörte Vergleichsbahnen ein, $q'_i = q_i(t) + \delta q_i(t)$, $p'_i = p_i(t) + \delta p_i(t)$, $1 \leq i \leq f$, ohne die Anfangs- und Endpunkte zu verändern, $\delta q_i(t_1) = 0 = \delta q_i(t_2)$. Änderungen der Anfangs- und Endimpulse, $\delta p_i(t_1)$ und $\delta p_i(t_2)$, bleiben hier noch zugelassen.

Die Variation (6.6) des Differentials (6.5) ist damit

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} [p_i \dot{q}_i - H(q, p, t)] dt = 0. \quad (6.7)$$

Durch Einsetzen der wahren Bahn und der leicht gestörten Vergleichsbahnen folgt daraus

$$\begin{aligned} & \int_{t_1}^{t_2} [(p_i + \delta p_i)(\dot{q}_i + \delta \dot{q}_i) - H(q + \delta q, p + \delta p, t)] dt \\ & - \int_{t_1}^{t_2} [p_i \dot{q}_i - H(q, p, t)] dt = 0, \end{aligned} \quad (6.8)$$

und daraus ergibt sich bis zur ersten Ordnung in den Störgrößen

$$\int_{t_1}^{t_2} \left[\left(p_i \frac{d\delta q_i}{dt} + \dot{q}_i \delta p_i \right) - \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta p_i \right) \right] dt = 0. \quad (6.9)$$

Nach partieller Integration im ersten Term folgt schließlich

$$\int_{t_1}^{t_2} \left[\left(-\dot{p}_i - \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \delta q_i + \left(\dot{q}_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \delta p_i \right] dt = 0. \quad (6.10)$$

Da die Störungen δq_i und δp_i beliebig waren, folgen aus der Variation (6.6) also die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen. Die Umkehrung ist in jedem Schritt möglich, und damit ist die Behauptung bewiesen, dass (6.6) die wahre Bahn des Systems im erweiterten Phasenraum beschreibt.

6.1.2 Kanonische Transformationen

Welche Transformationen lassen nun die Hamiltonschen Gleichungen invariant? Da der Lagrange- und Hamiltonformalismus völlig unabhängig von der speziellen Wahl der verallgemeinerten Koordinaten im Konfigurationsraum gelten, können wir beliebige neue verallgemeinerte Koordinaten $q'_i = q'_i(q_1, \dots, q_f, t)$ einführen. Wenn die Funktionaldeterminante

$$\left| \frac{\partial(q'_1, \dots, q'_f)}{\partial(q_1, \dots, q_f)} \right| \quad (6.11)$$

nicht verschwindet, können wir eindeutig auf die $q_j = q_j(q'_1, \dots, q'_f, t)$ zurücktransformieren. Die Lagrange-Gleichungen bleiben ebenso unverändert wie die Hamiltonschen Gleichungen. Wegen

$$p'_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}'_j} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial \dot{q}'_j} = a_{jk} p_k \quad (6.12)$$

induziert der Übergang zu neuen verallgemeinerten Koordinaten q'_i lediglich eine lineare Transformation der dazu konjugierten Impulse.

Die Hamilton'schen Gleichungen erlauben aber eine erheblich größere Klasse von Transformationen. Um das einzusehen, geben wir unabhängige Transformationen

$$q'_i = q'_i(q, p, t), \quad p'_i = p'_i(p, q, t) \quad (6.13)$$

auf dem erweiterten Phasenraum vor und verlangen, dass es auf dem erweiterten Phasenraum eine Funktion Φ geben möge so, dass sich die Differentiale dS aus (6.5) vor und nach der Transformation (6.13) nur um das vollständige Differential von Φ unterscheiden,

$$dS = p_i dq_i - H dt = p'_i dq'_i - H' dt + d\Phi = dS' + d\Phi. \quad (6.14)$$

Wenn das so ist, bleiben die Hamiltonschen Gleichungen erhalten, d.h. es gilt

$$\dot{q}'_i = \frac{\partial H'}{\partial p'_i}, \quad \dot{p}'_i = -\frac{\partial H'}{\partial q'_i}. \quad (6.15)$$

Dies ist leicht einzusehen, denn

$$\int dS = \int dS' + \int d\Phi = \int dS' + (\Phi_2 - \Phi_1). \quad (6.16)$$

Wenn nun die Endpunkte der Bahn im erweiterten Phasenraum nicht variiert werden, wenn also auch die Anfangs- und Endimpulse unverändert bleiben, $\delta p_i(t_1) = 0 = \delta p_i(t_2)$, folgt

$$\delta \int dS = \delta \int dS', \quad (6.17)$$

d.h. die Variationen der beiden Wirkungen sind äquivalent. Solche Transformationen des erweiterten Phasenraums heißen *kanonisch*.

Kanonische Transformationen

Kanonische Transformationen des Phasenraums ändern das Differential dS der Wirkung aus (6.5) um das vollständige Differential $d\Phi$ einer beliebigen Funktion Φ und lassen damit das Wirkungsprinzip und die Hamilton'schen Gleichungen unverändert.

Beispiel: Vertauschung von Ort und Impuls

Ein Beispiel für eine kanonische Transformation ist die Vertauschung

$$q'_i = -p_i, \quad p'_i = q_i, \quad (6.18)$$

denn

$$\begin{aligned} dS &= p_i dq_i - H dt = -q'_i dp'_i - H dt \\ &= p'_i dq'_i - H dt - d[p'_i q'_i], \end{aligned} \quad (6.19)$$

d.h. die Differentiale dS und dS' unterscheiden sich tatsächlich nur durch das vollständige Differential von

$$\Phi = p'_i q'_i. \quad (6.20)$$

Das verdeutlicht, dass q und p nach kanonischen Transformationen keineswegs die physikalische Bedeutung von Orten und Impulsen haben müssen! ◀



Carl Gustav Jakob Jacobi

6.2 Hamilton-Jacobi-Theorie

6.2.1 Erzeugende Funktionen und die Hamilton-Jacobi-Gleichung

Kanonische Transformationen können verwendet werden, um die Bewegungsgleichungen möglichst einfach werden zu lassen, z.B. $H' \equiv 0$, sodass $\dot{q}'_i = 0 = \dot{p}'_i$ werden. Man nennt dies eine „Transformation auf Ruhe“.

Dazu nehmen wir zunächst eine beliebige Funktion Φ , die außer von den f verallgemeinerten Koordinaten q_i auch von weiteren f Parametern q'_i und von der Zeit t abhängen soll. Wir verlangen nur, dass

$$\det \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_i \partial q'_j} \right) \neq 0 \quad (6.21)$$

sei, d.h. die Determinante der Krümmungsmatrix von Φ möge nicht verschwinden.

Wir behaupten nun, dass die durch Φ erzeugte Transformation

$$p_j = \frac{\partial \Phi}{\partial q_j}, \quad p'_j = -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_j} \quad (6.22)$$

kanonisch sei. Das ist leicht einzusehen, denn das Differential von Φ ist

$$\begin{aligned} d\Phi &= \frac{\partial \Phi}{\partial t} dt + \frac{\partial \Phi}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} dq'_i = \frac{\partial \Phi}{\partial t} dt + p_i dq_i - p'_i dq'_i \\ &= \frac{\partial \Phi}{\partial t} dt + dS + H dt - p'_i dq'_i, \end{aligned} \quad (6.23)$$

woraus

$$dS = p'_i dq'_i - \left(H + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) dt + d\Phi \quad (6.24)$$

folgt. Die Transformation (6.22) ist also aufgrund der Definition (6.15) in der Tat kanonisch. Die Funktion Φ heißt *erzeugende Funktion* der Transformation. Nach der Transformation lautet die Hamiltonfunktion

$$H' = H + \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \quad (6.25)$$

Erzeugende Funktionen einer kanonischen Transformation

Jede beliebige Funktion Φ , die von den f verallgemeinerten Koordinaten q_i und ebenso vielen weiteren Parametern q'_i und der Zeit abhängt, erzeugt durch die Zuordnung (6.22) eine kanonische Transformation. Diese transformiert die Hamilton-Funktion H auf

$$H' = H + \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \quad (6.26)$$

Hamilton-Jacobi-Gleichung

Wenn Φ die *Hamilton-Jacobi-Gleichung*

$$H\left(q, \frac{\partial \Phi}{\partial q}, t\right) + \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \quad (6.27)$$

erfüllt, verschwindet die Hamilton-Funktion nach derjenigen kanonischen Transformation, die durch Φ erzeugt wird.

Eine kanonische Transformation, deren Erzeugende diese Gleichung erfüllt, transformiert also das System tatsächlich „auf Ruhe“: Die transformierten Koordinaten (q', p') bleiben dann konstant.

6.2.2 Kanonische Transformation des Harmonischen Oszillators

Als ein weiteres Beispiel für eine kanonische Transformation betrachten wir den harmonischen Oszillator. Seine Lagrange-Funktion lautet

$$L = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - \frac{k}{2} q^2, \quad (6.28)$$

wenn k die Konstante der linearen Rückstellkraft ist. Die Kreisfrequenz des harmonischen Oszillators ist durch

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6.29)$$

bestimmt und der kanonisch konjugierte Impuls ist $p = m\dot{q}$. Damit lautet die Hamilton-Funktion

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 q^2. \quad (6.30)$$

Wir betrachten nun diejenige kanonische Transformation, die durch die Funktion

$$\Phi(q, q') = \frac{m}{2}\omega q^2 \cot q' \quad (6.31)$$

erzeugt wird. Die Impulse ergeben sich aus (6.22) zu

$$p = \frac{\partial \Phi}{\partial q} = m\omega q \cot q', \quad p' = -\frac{\partial \Phi}{\partial q'} = \frac{m}{2}\omega q^2 \frac{1}{\sin^2 q'}, \quad (6.32)$$

wobei $(\cot x)' = -\sin^{-2} x$ verwendet wurde. Daraus erhält man, indem man nach q und p auflöst, die Rücktransformation

$$q = \sqrt{\frac{2p'}{m\omega}} \sin q', \quad p = \sqrt{2m\omega p'} \cos q'. \quad (6.33)$$

Überzeugen Sie sich selbst davon, dass die Rücktransformation von (q', p') durch (6.33) gegeben ist.

Da Φ nicht explizit von der Zeit abhängt, ist $H' = H$. Wenn man q und p durch (6.33) ersetzt, folgt außerdem $H' = \omega p'$. Da H' nicht von q' abhängt, ist q' offenbar zyklisch, und es gilt

$$\dot{p}' = -\frac{\partial H'}{\partial q'} = 0 \quad \Rightarrow \quad p' = \text{konst.} =: p'_0. \quad (6.34)$$

Außerdem folgt für q'

$$\dot{q}' = \frac{\partial H'}{\partial p'} = \omega \quad \Rightarrow \quad q' = \omega t + q'_0. \quad (6.35)$$

Setzt man dies wieder in q aus (6.33) ein, folgt

$$q = \sqrt{\frac{2p'}{m\omega}} \sin(\omega t + q'_0) \quad (6.36)$$

mit den beiden Integrationskonstanten q'_0 und p'_0 , durch die die Amplitude und die Phase der Schwingung festgelegt werden.

6.2.3 Bewegung des freien Massenpunkts

Als instruktives, für die Entwicklung der Physik bedeutendes Beispiel betrachten wir nun noch die kräftefreie Bewegung eines Massenpunkts m mit kartesischen Koordinaten $q_i = x_i$. Die Lagrange- und die Hamilton-Funktion sind

$$L = \frac{m}{2} \dot{\vec{x}}^2, \quad H = \frac{1}{2m} \vec{p}^2. \quad (6.37)$$

In diesem Fall lautet die Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$\frac{1}{2m} (\vec{\nabla} \Phi)^2 + \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0. \quad (6.38)$$

Zu ihrer Lösung verwenden wir den naheliegenden, linearen Ansatz

$$\Phi(\vec{x}, \vec{x}', t) = \vec{x} \cdot \vec{x}' - Et \quad (6.39)$$

mit Parametern \vec{x}' und E . Offenbar ist damit die Voraussetzung (6.21) erfüllt, denn die Krümmungsmatrix von Φ ist die Einheitsmatrix,

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x'_j} = \frac{\partial x'_i}{\partial x'_j} = \delta_{ij}. \quad (6.40)$$

Die Hamilton-Jacobi-Gleichung verlangt dann

$$\frac{1}{2m} (\vec{x}')^2 - E = 0 \quad \Rightarrow \quad E = \frac{(\vec{x}')^2}{2m}, \quad (6.41)$$

und das legt die Funktion Φ auf

$$\Phi = \vec{x}' \cdot \vec{x} - \frac{(\vec{x}')^2}{2m} t \quad (6.42)$$

fest. Für die kanonisch-konjugierten Impulse erhalten wir mittels (6.22)

$$p_i = \frac{\partial \Phi}{\partial q_i} = q'_i, \quad p'_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} = -x_i + \frac{p_i}{m} t. \quad (6.43)$$

Aus den Bedingungen $(x'_i, p'_i) = \text{konst.}$ folgt damit $p_i = \text{konst.}$ und $x_i = p_i t / m + \text{konst.}$, und E ist offenbar die Energie.

Zu gegebener, fester Zeit t beschreibt

$$\Phi = \vec{x}' \cdot \vec{x} - Et = \vec{x}' \cdot \vec{x} - \frac{(\vec{x}')^2}{2m} t = \text{konst.} \quad (6.44)$$

eine Ebenenschar mit dem Normalenvektor \vec{x}' . Wegen $\vec{p} = \vec{\nabla} \Phi$ stehen die Impulse senkrecht auf dieser Ebenenschar. Ebenen mit festem Φ wandern mit der Geschwindigkeit $v = E/|\vec{x}'|$ in Richtung \vec{x}' weiter, also nicht mit der Geschwindigkeit eines Teilchens mit dem Impuls \vec{x}' !

Diese Wanderung der Ebenen stellt eine Wellenbewegung dar, die eine Analogie zwischen geometrischer Optik und theoretischer Mechanik herstellt. In der geometrischen Optik heißt Φ *Eikonalfunktion* und stellt die Phase der Lichtwelle dar. Angeregt durch de Broglie und Einstein fasste Schrödinger die Punktmechanik als Grenzfall der Wellenmechanik auf und setzte für die Wellenfunktion eines freien Teilchens den Ausdruck

$$\psi(\vec{x}, t) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \Phi(\vec{x}, t, \vec{x}') \right] \quad (6.45)$$

an. Φ/\hbar ist die dimensionslose Phase mit $\hbar := h/(2\pi)$. Für diese Wellenfunktion verlangt die Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi, \quad (6.46)$$

was bereits die *Schrödinger-Gleichung* für ein freies Teilchen ist.

Klassische Mechanik, geometrische Optik und Schrödinger-Gleichung

Die Hamilton-Jacobi-Gleichung stellt einen Zusammenhang der klassischen Mechanik mit der geometrischen Optik her, in der die erzeugende Funktion Φ die Rolle der Eikonalfunktion übernimmt. Fasst man die Eikonalfunktion als Phase einer Wellenfunktion auf, kann die Schrödinger-Gleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik durch die Hamilton-Jacobi-Gleichung motiviert werden.

6.2.4 Lösung der Hamilton-Jacobi-Gleichung

Im Raum (q, t) seien q_0 die Koordinaten des Systems zu einem festen Zeitpunkt t_0 . Weiterhin sei Φ_0 eine beliebige Funktion der f Koordinaten q_{i0} , die noch von f weiteren Parametern q'_i abhängen und für die die Unabhängigkeitsrelation

$$\det \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_{i0} \partial q'_j} \right) \neq 0 \quad (6.47)$$

gelte. Orte und Impulse zur Zeit t_0 sind

$$q_i(t_0) = q_{i0}, \quad p_i(t_0) = \frac{\partial \Phi}{\partial q_i} \bigg|_{q_i=q_{i0}}. \quad (6.48)$$

Wir suchen diejenige Bewegung des mechanischen Systems, die zur Zeit t_0 an den Orten q_0 mit den Impulsen p_0 beginnt. Sie ist durch Integration der Hamiltonschen kanonischen Gleichungen (6.4) gegeben. Eine Lösung existiert nach dem Cauchyschen Existenz- und Eindeutigkeitssatz für gewöhnliche Differentialgleichungen. Damit wird jedem Punkt q_0 eine Bahn des Systems zugeordnet. Zu einem anderen Zeitpunkt t wird

?

Bestätigen Sie ausgehend von der Hamilton-Jacobi-Gleichung und dem Ansatz (6.45) das Ergebnis (6.46).

durch jeden Punkt q genau eine der so konstruierten Bahnen gehen, wenn t nahe bei t_0 liegt und H sich genügend gut verhält.

Wir setzen nun

$$\Phi(q, q', t) = \Phi_0(q_0, q') + \int_{t_0}^t L[q(t'), \dot{q}(t'), t'] dt' , \quad (6.49)$$

d.h. Φ sei gleich einer beliebigen Funktion Φ_0 am Ort q_0 , vermehrt um das Wirkungsintegral längs der Bahn von q_0 nach q . Diese Funktion löst die Hamilton-Jacobi-Gleichung. Zum Beweis variieren wir Φ ,

$$\begin{aligned} \delta\Phi &= \frac{\partial\Phi_0}{\partial q_{i0}} \delta q_{i0} + p_i \delta q_i - H(q, p, t) \delta t - p_{i0} \delta q_{i0} \\ &= p_i \delta q_i - H \delta t = \frac{\partial\Phi}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial\Phi}{\partial t} \delta t , \end{aligned} \quad (6.50)$$

wobei im zweiten Schritt $\partial\Phi/\partial q_{i0} = p_{i0}$ verwendet wurde. Daraus folgt

$$p_i = \frac{\partial\Phi}{\partial q_i} , \quad \frac{\partial\Phi}{\partial t} + H = 0 , \quad (6.51)$$

d.h. Φ genügt tatsächlich der Hamilton-Jacobi-Gleichung.

Damit haben wir eine allgemeine Lösung für die Hamilton-Jacobi-Gleichung konstruiert und gezeigt, dass sich *jedes* mechanische System „auf Ruhe“ transformieren lässt. Dieses Verfahren hat sich als grundlegend für die Pfadintegral-Methode in der Quantenmechanik erwiesen.

6.3 Liouvillescher Satz, Poisson-Klammern

6.3.1 Der Liouvillesche Satz

Zu einer gewissen Anfangszeit t_0 sei im Phasenraum Γ eine Domäne $D \subset \Gamma$ gegeben. Jeder einzelne Punkt $y \in D$ legt Anfangsbedingungen für die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen fest, durch die die Bahnkurve oder *Trajektorie* $x(y, t)$ dieses Punktes im erweiterten Phasenraum eindeutig festgelegt wird. Die Gesamtheit dieser Trajektorien, die aus D hervorgehen, ist der *Hamilton'sche Fluss* der Domäne D .

Mithilfe der *symplektischen Matrix*

$$\mathcal{J} := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.52)$$

lassen sich die Hamilton'schen Gleichungen in die Form

$$\partial_t x = \mathcal{J} \partial_x H \quad (6.53)$$

bringen. Darin fasst $x = (q, p)$ die Koordinaten eines Phasenraumpunktes zusammen. Die Hamilton'schen Gleichungen sind hier formal nur für einen Freiheitsgrad geschrieben, aber Schreibweise (6.53) lässt sich leicht auf f Freiheitsgrade erweitern, wenn man jede 1 in der symplektischen Matrix \mathcal{J} durch die f -dimensionale Einheitsmatrix und x durch den Vektor $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ ersetzt. Da diese Ersetzung für die folgende Rechnung unerheblich ist, unterscheiden wir der Einfachheit halber nicht zwischen Systemen mit einem bzw. vielen Freiheitsgraden.

Für die weitere Rechnung sind folgende Eigenschaften der symplektischen Matrix wichtig,

$$\mathcal{J}^2 = -1, \quad \mathcal{J}^\top \mathcal{J} = 1, \quad \mathcal{J}^\top = -\mathcal{J}, \quad (6.54)$$

die sich leicht nachrechnen lassen.

Wir multiplizieren nun die Hamilton'schen Gleichungen (6.53) von links mit \mathcal{J} und erhalten

$$\partial_t (\mathcal{J}x) = -\partial_x H. \quad (6.55)$$

Dieses Ergebnis leiten wir nach den Anfangskoordinaten y ab, von denen die Trajektorien $x(y, t)$ bei $t = t_0$ ausgingen. Der Kürze halber führen wir dafür die Schreibweisen

$$Dx := \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \quad \text{und} \quad D^2 H := \frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial x_j} \quad (6.56)$$

für die Matrizen ein, die sich durch die dabei auftretenden Ableitungen ergeben. Damit lautet das Ergebnis dieser Ableitungen, angewandt auf (6.55),

$$\partial_t [\mathcal{J} (Dx)] = -D^2 H (Dx). \quad (6.57)$$

Wir transponieren diese Gleichung, verwenden dabei, dass $\mathcal{J}^\top = -\mathcal{J}$ und $(D^2 H)^\top = D^2 H$ ist und erhalten

$$\partial_t [(Dx)^\top \mathcal{J}] = (Dx)^\top D^2 H. \quad (6.58)$$

Nun multiplizieren wir (6.57) von links mit $(Dx)^\top$, (6.58) von rechts mit (Dx) und erhalten

$$\begin{aligned} (Dx)^\top \partial_t [\mathcal{J} (Dx)] &= -(Dx)^\top D^2 H (Dx), \\ \partial_t [(Dx)^\top \mathcal{J}] (Dx) &= (Dx)^\top D^2 H (Dx). \end{aligned} \quad (6.59)$$

Die Summe dieser beiden Gleichungen lautet

$$\partial_t [(Dx)^\top \mathcal{J} (Dx)] = 0 \quad (6.60)$$

oder

$$(Dx)^\top \mathcal{J} (Dx) = \text{const}. \quad (6.61)$$

Daher können wir die linke Seite dieser Gleichung zu einer beliebigen Zeit t auswerten, insbesondere auch zur Anfangszeit $t = t_0$. Dann ist aber $Dx = 1$, woraus sofort

$$(Dx)^\top \mathcal{J} (Dx) = \mathcal{J} \quad (6.62)$$

?

Überzeugen Sie sich von den Beziehungen (6.54).

folgt. Bilden wir die Determinante auf beiden Seiten, folgt

$$\det(Dx) = 1 . \quad (6.63)$$

Das ist der *Liouville'sche Satz*, der besagt, dass der Hamilton'sche Fluss das Volumen der Domäne $D \subset \Gamma$ nicht ändert.

Liouville'scher Satz

Der Hamilton'sche Fluss im erweiterten Phasenraum ändert das Phasenraumvolumen nicht.

6.3.2 Poisson-Klammern

Sei nun $\rho(q, p, t)$ die Dichteverteilung eines mechanischen Systems im Phasenraum, d.h. $\rho(q, p, t)dqdp$ sei die Anzahl der Punktteilchen oder Freiheitsgrade zur Zeit t im Phasenraumelement zwischen $[q, q + dq]$ und $[p, p + dp]$. Die Freiheitsgrade können im erweiterten Phasenraum nicht verloren gehen,

$$\rho(q, p, t)dqdp = \rho(q_0, p_0, t_0)dq_0dp_0 , \quad (6.64)$$

woraus mithilfe des Liouville'schen Satzes

$$\rho(q, p, t) = \rho(q_0, p_0, t_0) \quad (6.65)$$

folgt. Die totale Ableitung der Dichte ρ ist

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) . \quad (6.66)$$

Der Ausdruck unter der Summe wird als *Poisson-Klammer* zusammengefasst. Sie ist allgemein durch

$$\{f, g\} := \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) \quad (6.67)$$

definiert und erfüllt folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \{f, g\} &= -\{g, f\} \\ \{f, g_1 + g_2\} &= \{f, g_1\} + \{f, g_2\} \\ \{f, g_1 g_2\} &= g_1 \{f, g_2\} + \{f, g_1\} g_2 \\ 0 &= \{\{f, g_1\}, g_2\} + \{\{g_1, g_2\}, f\} + \{\{g_2, f\}, g_1\} . \end{aligned} \quad (6.68)$$

Die letzte Gleichung heißt *Jacobi-Identität*.

Mithilfe der Poisson-Klammern lautet (6.57)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 , \quad (6.69)$$

Achtung Beachten Sie, dass auch die Definition

$$\{f, g\} := \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} \right)$$

der Poisson-Klammern verwendet wird, die sich von (6.67) durch ein Vorzeichen unterscheidet. ◀

und die Hamilton'schen Gleichungen lauten

$$\dot{q}_i = \{q_i, H\} , \quad \dot{p}_i = \{p_i, H\} . \quad (6.70)$$

In dieser Form werden sie grundlegend für die Heisenberg'sche Formulierung der Quantenmechanik, wo die Poisson-Klammer durch den Kommutator der entsprechenden quantenmechanischen Operatoren ersetzt wird.

Kapitel 7

Stabilität und Chaos

7.1 Stabilität

7.1.1 Bewegung in der Nähe des Gleichgewichts

Nicht-konservative Systeme heißen *dissipativ*. Sie verlieren Energie und können daher als Systeme betrachtet werden, die auf irgend eine Weise an ihre Umgebung oder an andere Systeme ankoppeln. Wichtig für das Verhalten dissipativer Systeme ist die Stärke dieser Kopplung an andere Systeme. Diese Kopplungsstärke wird durch Parameter bestimmt, etwa durch die Reibungskonstante λ beim gedämpften harmonischen Oszillator.

Für die Kenntnis eines dissipativen Systems ist es wichtig zu wissen, bei welchen kritischen Werten dieser Kopplungsparameter wesentliche Änderungen im Verhalten des Systems auftreten. Die Gesamtheit des Systems wird durch den *Phasenfluss* dargestellt, d.h. durch die Gesamtheit der Trajektorien des Systems, die durch alle möglichen Anfangsbedingungen und die Wahl der Kopplungsparameter erlaubt werden.

Damit tritt die Frage auf, ob es kritische Werte der Kopplungsparameter gibt, bei denen sich die Eigenschaften des Phasenflusses wesentlich ändern. Statt einzelner Trajektorien wird dann die gesamte Lösungsmanigfaltigkeit des Systems betrachtet.

Studiert wird dann das Langzeitverhalten des Systems unter allen möglichen Anfangsbedingungen. Damit wird die qualitative Dynamik vorgegebener Bewegungsgleichungen zum Gegenstand der Untersuchung. Ein Beispiel wäre die Untersuchung der Frage, wie sich der Phasenfluss für periodische, schwach gestörte Bewegungen langfristig entwickelt.

Bei dieser Vorgehensweise gehen wir von Bewegungsgleichungen der Form

$$\dot{\vec{z}} = \vec{F}(\vec{z}, t) \quad (7.1)$$

aus. Auf eine solche Form lassen sich die dynamischen Gleichungen immer bringen, indem man etwa $(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{3N}; \dot{\vec{x}}_1, \dots, \dot{\vec{x}}_{3N})$ zu einem Vektor \vec{z} zusammenfasst.

Beispiel: Für den gedämpften harmonischen Oszillator ist $\ddot{x} + 2\lambda\dot{x} + \omega^2 x = 0$. Wir führen $\vec{z} := (x, \dot{x})$ ein, erhalten $\dot{z}_2 = -2\lambda z_2 - \omega^2 z_1$ und $\dot{z}_1 = z_2$, womit

$$\begin{pmatrix} \dot{z}_1 \\ \dot{z}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_2 \\ -2\lambda z_2 - \omega^2 z_1 \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

folgt. Die „Kraft“ \vec{F} kann Störterme oder nicht genau bekannte Anteile enthalten. In beiden Fällen würde die Größe der Störungen oder der zusätzlichen Anteile durch Parameter angegeben werden.

Die Gleichgewichtslage \vec{z}_0 ist dadurch bestimmt, dass $\vec{F}(\vec{z}_0) = 0$ ist. *Autonom* ist das System, wenn \vec{F} nicht explizit von der Zeit abhängt, $\vec{F}(\vec{z}, t) = \vec{F}[\vec{z}(t)]$. Punkte \vec{z}_0 , für die $\vec{F}(\vec{z}_0) = 0$ gilt, heißen *singuläre* oder *kritische* Punkte von \vec{F} .

Wir denken uns das System in einen solchen kritischen Punkt versetzt und linearisieren in dessen Umgebung. Sei $\vec{y} := \vec{z} - \vec{z}_0$, dann ist

$$\dot{\vec{y}}(t) = \left. \frac{\partial \vec{F}}{\partial \vec{z}} \right|_{\vec{z}=\vec{z}_0} \cdot \vec{y}(t) . \quad (7.3)$$

Im allgemeineren, dynamischen Fall seien $\vec{\zeta}(t)$ eine Lösungskurve von $\dot{\vec{z}} = \vec{F}(\vec{z}, t)$ und $\vec{y}(t) := \vec{z}(t) - \vec{\zeta}(t)$, dann ist offenbar

$$\dot{\vec{y}} = \vec{F}(\vec{y} + \vec{\zeta}, t) - \dot{\vec{\zeta}} = \vec{F}(\vec{y} + \vec{\zeta}, t) - \vec{F}(\vec{\zeta}, t) , \quad (7.4)$$

und daher

$$\dot{\vec{y}} = \left. \frac{\partial \vec{F}}{\partial \vec{z}} \right|_{\vec{z}=\vec{\zeta}} \cdot \vec{y} . \quad (7.5)$$

In der Umgebung einer Lösungskurve $\vec{\zeta}$ lassen sich die dynamischen Gleichungen also in die Form

$$\dot{\vec{y}} = A \cdot \vec{y} , \quad A_{ij} = \left. \frac{\partial F_i}{\partial z_j} \right|_{\vec{z}=\vec{\zeta}} \quad (7.6)$$

bringen. Die Lösung dieser Gleichung ist

$$\vec{y}(t) = \exp[A(t - t_0)] \cdot \vec{y}_0 . \quad (7.7)$$

Die Exponentialfunktion der Matrix $A(t - t_0)$ hat die schon im Teil I der Vorlesung (I-15.11) eingeführte, naheliegende Bedeutung

$$\exp[A(t - t_0)] := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(t - t_0)^n}{n!} A^n . \quad (7.8)$$

Wenn A in Diagonalform gebracht wird und die Eigenwerte α_i , $1 \leq i \leq 2f$ hat, dann ist auch $\exp[A(t - t_0)]$ in Diagonalform und hat die Eigenwerte $\exp[\alpha_i(t - t_0)]$. Die Eigenwerte α_i heißen *kritische Exponenten* des Vektorfeldes \vec{F} in \vec{z}_0 bzw. entlang der Lösungskurve $\vec{\xi}$.

Beispiele

Gegeben sei zum Beispiel ein ebenes Pendel der Länge l und der Masse m . Seine Lagrange-Funktion ist

$$L = \frac{m}{2} l^2 \dot{\varphi}^2 + mgl \cos \varphi, \quad (7.9)$$

woraus bei linearer Näherung die Bewegungsgleichung

$$\ddot{\varphi} + \omega^2 \varphi = 0, \quad \omega := \sqrt{\frac{g}{l}} \quad (7.10)$$

folgt.

Wir nennen $y_1 := \varphi$ und $y_2 = \dot{\varphi}$. Damit ist $\dot{y}_1 = y_2$ und $\dot{y}_2 = -\omega^2 y_1$, und

$$\dot{\vec{y}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\omega^2 & 0 \end{pmatrix} \cdot \vec{y}. \quad (7.11)$$

Aus dem charakteristischen Polynom $\alpha^2 + \omega^2 = 0$ erhalten wir die Eigenwerte $\alpha_{1,2} = \pm i\omega$, und damit lautet die Matrix A in Diagonalform

$$A = \begin{pmatrix} i\omega & 0 \\ 0 & -i\omega \end{pmatrix}. \quad (7.12)$$

Beide kritische Exponenten sind imaginär und beschreiben daher Schwingungen des Pendels und nicht ein exponentielles Weglaufen aus dem Gleichgewicht.

Betrachten wir statt dessen ein ebenes Pendel mit Reibung, dann lautet die Bewegungsgleichung

$$\ddot{\varphi} + 2\lambda\dot{\varphi} + \omega^2\varphi = 0. \quad (7.13)$$

Mit derselben Definition von $y_{1,2}$ wie oben folgt

$$\begin{pmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\omega^2 & -2\lambda \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}. \quad (7.14)$$

Das charakteristische Polynom $\alpha(\alpha + 2\lambda) + \omega^2 = 0$ ergibt die Eigenwerte

$$\alpha_{1,2} = -\lambda \pm i\sqrt{\omega^2 - \lambda^2}. \quad (7.15)$$

Die Gleichgewichtslage $y = 0$ wird für $\lambda = 0$ nur im zeitlichen Mittel erreicht. Für $\lambda < 0$ läuft das System exponentiell vom Gleichgewicht weg, während die Bewegung für $\lambda > 0$ und $t \rightarrow \infty$ nach $y = 0$ läuft.

7.1.2 Definitionen und Sätze zur Stabilität

Diese Überlegungen motivieren die folgenden Definitionen:

1. Ein Punkt \vec{z}_0 auf der Lösungskurve eines Systems heißt *Liapunov-stabil*, wenn zu jeder Umgebung U von \vec{z}_0 eine Umgebung V von \vec{z}_0 existiert so, dass die Lösungskurve, die zur Zeit $t = 0$ durch $\vec{z} \in V$ geht, für alle $t \geq 0$ in U liegt. Mathematisch formuliert: $\vec{z} \in V : \zeta_{\vec{z}}(t) \in U \ (t \geq 0)$.
2. Der Punkt \vec{z}_0 heißt *asymptotisch stabil*, wenn es zu \vec{z}_0 eine Umgebung U gibt so, dass die Lösungskurve durch ein beliebiges $\vec{z} \in U$ für $t \rightarrow \infty$ definiert ist und im Limes $t \rightarrow \infty$ nach \vec{z}_0 läuft. Ein asymptotisch stabiler Punkt ist auch Liapunov-stabil.

Folgende Sätze beschreiben die Stabilität:

1. Sei \vec{z}_0 ein Gleichgewichtspunkt von \vec{F} , ferner sei $\operatorname{Re}(\alpha_i) < -c < 0$ für alle α_i , dann existieren eine Umgebung U von \vec{z}_0 so, dass der Fluss von \vec{F} auf U für alle positiven Zeiten definiert ist, und ein $d \in \mathbb{R}$ so, dass für alle $\vec{z} \in U$ und alle $t \geq 0$ gilt

$$\left| \zeta_{\vec{z}} \right| \leq d e^{-ct} \left| \vec{z} - \vec{z}_0 \right| \quad (7.16)$$

(exponentielle, gleichmäßige Konvergenz nach \vec{z}_0).

2. Wenn \vec{z}_0 stabil ist, hat keiner der Eigenwerte von A einen positiven Realteil.

Beispiel für einen Freiheitsgrad

Für ein System mit einem Freiheitsgrad gilt in der Nähe des Gleichgewichts $\vec{y} = 0$

$$\begin{pmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}. \quad (7.17)$$

Die Eigenwerte erfüllen die Gleichung

$$\alpha^2 - \operatorname{tr} A \alpha + \det A = 0 \quad (7.18)$$

mit $\operatorname{tr} A = \alpha_1 + \alpha_2$ und $\det A = \alpha_1 \alpha_2$. Der Ausdruck

$$D := (\operatorname{tr} A)^2 - 4 \det A \quad (7.19)$$

ist die *Diskriminante*.

Wenn $D \geq 0$ ist, sind $\alpha_{1,2} \in \mathbb{R}$. Dann werden drei Fälle unterschieden:

1. $\alpha_1 < \alpha_2 < 0$: ($\det A > 0$); dann gilt

$$y_1 = e^{\alpha_1 t} y_{1,0}, \quad y_2 = e^{\alpha_2 t} y_{2,0}. \quad (7.20)$$

Die $y(t)$ bilden dann einen *Knoten*.

2. $\alpha_1 = \alpha_2 < 0$: Der Knoten ist dann axialsymmetrisch.
3. $\alpha_2 < 0 < \alpha_1$: ($\det A < 0$); der Nullpunkt ist instabil, und die $y(t)$ bilden einen Sattelpunkt.

Wenn $D < 0$ ist, sind $\alpha_{1,2}$ konjugiert-komplexe Zahlen. Die dynamische Gleichung beschreibt dann einen (gedämpften oder angetriebenen) harmonischen Oszillator, der anhand des Vorzeichens von $\text{Re}(\alpha)$ unterschieden wird.

7.1.3 Hamiltonsche Systeme

Mit der Matrix

$$J := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.21)$$

und der Identifikation $q = z_1$, $p = z_2$ lauten die Hamiltonschen Gleichungen

$$\dot{\vec{z}} = J \cdot \vec{\nabla} H. \quad (7.22)$$

Offenbar ist $\det J = 1$. Die Inverse erfüllt

$$J^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = J^T = -J, \quad (7.23)$$

und außerdem ist $J^2 = -I$ (d.h. die negative Einheitsmatrix). J induziert damit eine so genannte *symplektische Struktur* auf dem Phasenraum.

Wenn \vec{z}_0 ein Gleichgewichtspunkt ist, gilt dort $J \cdot \vec{\nabla} H = 0$, also auch $\vec{\nabla} H|_{\vec{z}=\vec{z}_0} = 0$. Eine Linearisierung um \vec{z}_0 mit $\vec{z} := \vec{z} - \vec{z}_0$ ergibt

$$\dot{\vec{z}} = J \cdot \left(\frac{\partial^2 H}{\partial z_i \partial z_j} \right) \bigg|_{\vec{z}=\vec{z}_0} \cdot \vec{y}. \quad (7.24)$$

Die dabei auftretende Matrix

$$B := \left(\frac{\partial^2 H}{\partial z_i \partial z_j} \right) \bigg|_{\vec{z}=\vec{z}_0} \quad (7.25)$$

ist offenbar symmetrisch.

Per Definition ist $JB = A$. Für diese Matrix A gilt

$$\begin{aligned} A^T J + JA &= (JB)^T J + JA = B^T (J^T J) + JA = B + JA \\ &= B + J^2 B = B - B = 0. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Sie stellt sich damit als *infinitesimal symplektisch* heraus. Für eine solche Matrix gilt der folgende Satz: Wenn α Eigenwert von A ist, dann ist auch $-\alpha$ Eigenwert von A .

Um das einzusehen, zeigen wir, dass die beiden charakteristischen Polynome mit positiven und negativen α übereinstimmen, dass also $\det(A - \alpha I) = \det(A + \alpha I)$ gilt:

$$\begin{aligned} \det(A - \alpha I) &= \det(JB + \alpha J^2) = \det J \det(B + \alpha J) \\ &= \det[(B + \alpha J)^T] = \det(B^T + \alpha J^T) \\ &= \det(B - \alpha J) = \det[J(B - \alpha J)] \\ &= \det(JB - \alpha J^2) = \det(A + \alpha I). \end{aligned} \quad (7.27)$$

Das bedeutet, dass für Hamiltonsche Systeme die Voraussetzungen des Satzes 1 *nicht erfüllbar* sind, denn zu jedem Eigenwert α_i von $A = JB$ mit negativem Realteil muss es einen Eigenwert α_j mit $\operatorname{Re}(\alpha_j) = -\operatorname{Re}(\alpha_i) > 0$ geben! Der Punkt \vec{z}_0 kann höchstens dann stabil sein, wenn *alle Eigenwerte rein imaginär* sind.

Stabilität des asymmetrischen Kreisel

Als Beispiel betrachten wir einen kräftefreien, asymmetrischen Kreisel mit den Hauptträgheitsmomenten $0 < \Theta_1 < \Theta_2 < \Theta_3$. Mit der Definition $z_i := \omega_i$ können die Eulerschen Gleichungen (2.50) mit $\vec{M} = 0$ in die Form

$$\begin{aligned} \dot{z}_1 &= -\frac{\Theta_3 - \Theta_2}{\Theta_1} z_2 z_3 \\ \dot{z}_2 &= +\frac{\Theta_3 - \Theta_1}{\Theta_2} z_1 z_3 \\ \dot{z}_3 &= -\frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\Theta_3} z_1 z_2 \end{aligned} \quad (7.28)$$

gebracht werden. Also ist

$$\vec{F} = \left(-\frac{\Theta_3 - \Theta_2}{\Theta_1} z_2 z_3, \frac{\Theta_3 - \Theta_1}{\Theta_2} z_1 z_3, \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\Theta_3} z_1 z_2 \right), \quad (7.29)$$

und die Matrix A ist

$$(A_{ij}) = \left(\frac{\partial F_i}{\partial z_j} \right) = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\Theta_3 - \Theta_2}{\Theta_1} z_3 & -\frac{\Theta_3 - \Theta_2}{\Theta_1} z_2 \\ \frac{\Theta_3 - \Theta_1}{\Theta_2} z_3 & 0 & \frac{\Theta_3 - \Theta_1}{\Theta_2} z_1 \\ \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\Theta_3} z_2 & \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\Theta_3} z_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.30)$$

Die drei Gleichgewichtslagen des Systems sind durch

$$\vec{z}_{0,1} = \begin{pmatrix} \omega \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{z}_{0,2} = \begin{pmatrix} 0 \\ \omega \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{z}_{0,3} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \omega \end{pmatrix} \quad (7.31)$$

gegeben, worin ω eine beliebige Konstante ist, denn damit verschwinden jeweils \dot{z}_1 , \dot{z}_2 und \dot{z}_3 .

Zur Untersuchung der Stabilität dieser Gleichgewichtslagen setzen wir $\vec{y}_i := \vec{z}_i - \vec{z}_{0,i}$ und linearisieren in \vec{y} . So ergibt sich in der Umgebung von $\vec{z}_{0,1}$ das lineare Gleichungssystem

$$\dot{\vec{y}} = \begin{pmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \\ \dot{y}_3 \end{pmatrix} = A \cdot \vec{y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega \frac{\Theta_3 - \Theta_1}{\Theta_2} \\ 0 & -\omega \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\Theta_3} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix}. \quad (7.32)$$

Die charakteristischen Exponenten zur Gleichgewichtslage $\vec{x}_{0,1}$ ergeben sich aus $\det(A - \alpha_{1,i}I) = 0$, also

$$\alpha_{1,1} \left(\alpha_{1,2}\alpha_{1,3} + \omega^2 \frac{\Theta_3 - \Theta_1}{\Theta_2} \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\Theta_3} \right) = 0 \quad (7.33)$$

zu

$$\alpha_{1,1} = 0, \quad \alpha_{1,2} = -\alpha_{1,3} = i\omega \left[\frac{(\Theta_2 - \Theta_1)(\Theta_3 - \Theta_1)}{\Theta_2\Theta_3} \right]^{1/2}. \quad (7.34)$$

Auf völlig analoge Weise findet man

$$\begin{aligned} \alpha_{2,1} &= 0, \quad \alpha_{2,2} = -\alpha_{2,3} = \omega \left[\frac{(\Theta_3 - \Theta_2)(\Theta_2 - \Theta_1)}{\Theta_1\Theta_3} \right]^{1/2} \\ \alpha_{3,1} &= 0, \quad \alpha_{3,2} = -\alpha_{3,3} = i\omega \left[\frac{(\Theta_3 - \Theta_2)(\Theta_3 - \Theta_1)}{\Theta_1\Theta_2} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (7.35)$$

für die Eigenwerte der Entwicklung um die anderen beiden Gleichgewichtslagen.

Der Eigenwert $\alpha_{2,2}$ hat also einen positiven Realteil, d.h. die Gleichgewichtslage $\vec{x}_{0,2}$ erfüllt *nicht* die Voraussetzung für Stabilität. Tatsächlich sind Drehungen des kräftefreien, asymmetrischen Kreisels um die Achse mit dem *mittleren* Hauptträgheitsmoment instabil.

7.1.4 Attraktoren; die van-der-Polsche Gleichung

Attraktoren sind Bereiche des Phasenraums, zu denen die Lösungskurven laufen. Als Beispiel dafür besprechen wir die van-der-Polsche Gleichung. Der harmonische Oszillator mit geschwindigkeitsabhängiger Dämpfung wird dabei dadurch verändert, dass die Dämpfungskonstante von der Amplitude abhängig gemacht wird,

$$\ddot{x}(t) + 2\gamma(x)\dot{x}(t) + \omega^2 x(t) = 0. \quad (7.36)$$

Die van-der-Polsche Gleichung erhält man für

$$\gamma(x) = -\gamma_0 \left(1 - \frac{x^2}{x_0^2} \right), \quad \gamma_0 > 0. \quad (7.37)$$

Für $x \ll x_0$ wird der Oszillator angetrieben, wodurch Energie in das System gepumpt wird. Für $x \gg x_0$ dagegen wird der Oszillator gedämpft. Dies kann als Korrektur des Modells des harmonischen Oszillators mit Reibung aufgefasst werden, indem das System abhängig vom Ausschlag an äußere Systeme angekoppelt wird.

Als dimensionslose Variable führen wir $\tau := \omega t$ und

$$q(\tau) := \sqrt{\frac{2\gamma_0}{\omega}} \frac{x}{x_0} =: \sqrt{\epsilon} \frac{x}{x_0} \quad (7.38)$$

ein. Damit kann die van-der-Polsche Gleichung in die Form

$$\dot{p} + q - (\epsilon - q^2)p = 0 \quad (7.39)$$

gebracht werden, wobei

$$p := \dot{q}(\tau) = \frac{dq}{d\tau} \quad (7.40)$$

definiert wurde.

Das Phasenportrait der van-der-Polschen Gleichung zeigt ihr Attraktorverhalten: Abhängig von den Anfangsbedingungen (p, q) entwickeln sich die Lösungskurven zum Attraktor hin.

7.2 Chaos in der Himmelsmechanik

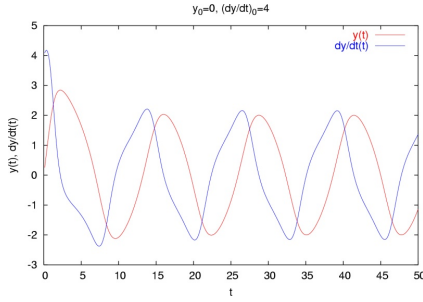
7.2.1 Beispiel: Saturnmond Hyperion

Wir betrachten die Bewegung des asymmetrischen Mondes Hyperion um den Planeten Saturn auf einer Ellipse mit der Exzentrizität ε . Die Asymmetrie des Mondes werde dadurch modelliert, dass er aus zwei verschieden langen Hanteln zusammen gesetzt gedacht wird, an deren Enden jeweils Massenpunkte m sitzen.

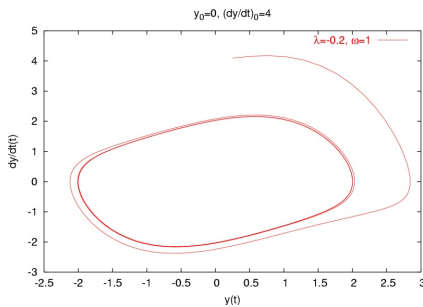
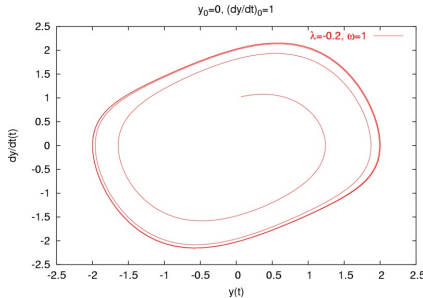
Die Längen der Hanteln seien d und $e < d$. Die Hauptträgheitsmomente ergeben sich zu

$$\Theta_1 = \frac{m}{2}e^2, \quad \Theta_2 = \frac{m}{2}d^2, \quad \Theta_3 = \frac{m}{2}(d^2 + e^2). \quad (7.41)$$

Die 1-Achse ist entlang der kürzeren, die 2-Achse entlang der längeren Hantel gerichtet, die 3-Achse steht auf beiden senkrecht.



Auslenkung und Geschwindigkeit eines Oszillators, der durch die van-der-Polsche Gleichung beschrieben wird



Bewegung des van-der-Polschen Oszillators im Phasenraum aus verschiedenen Anfangszuständen hin zum Attraktor

Aufgrund der Asymmetrie Hyperions übt der Saturn auf die 2-Achse das Drehmoment

$$\vec{M}_{12} = \frac{\vec{d}}{2} \times (\vec{F}_1 - \vec{F}_2) \quad (7.42)$$

aus, wobei die \vec{F}_i durch

$$\vec{F}_i = -\frac{GMm\vec{r}_i}{r_i^3}, \quad \vec{r}_{1,2} = \vec{r} \pm \frac{\vec{d}}{2} \quad (7.43)$$

gegeben sind.

Offenbar gilt dann wegen $d \ll |\vec{r}|$

$$r_{1,2}^3 = \left[\left(\vec{r} \pm \frac{\vec{d}}{2} \right)^2 \right]^{3/2} \approx r^3 \left[1 \pm \frac{3d}{2r} \cos \alpha \right], \quad (7.44)$$

wobei α der Winkel zwischen \vec{r} und \vec{d} ist.

Die Kräfte $\vec{F}_{1,2}$ lauten also

$$\vec{F}_{1,2} = -\frac{GMm}{r^3} \left(1 \mp \frac{3d}{2r} \cos \alpha \right) \left(\vec{r} \pm \frac{\vec{d}}{2} \right), \quad (7.45)$$

und die Beträge der Kreuzprodukte sind

$$\left| \frac{\vec{d}}{2} \times \vec{F}_{1,2} \right| = -\frac{GMm}{2r^3} \left(1 \mp \frac{3d}{2r} \cos \alpha \right) dr \sin \alpha. \quad (7.46)$$

Daraus ergibt sich das Drehmoment

$$\vec{M}_{12} = \frac{3GM}{2r^3} \Theta_2 \sin 2\alpha \vec{e}_3. \quad (7.47)$$

Entsprechend erhält man für die darauf senkrecht stehende Hantel

$$\vec{M}_{34} = -\frac{3GM}{2r^3} \Theta_1 \sin 2\alpha \vec{e}_3. \quad (7.48)$$

Die Drehimpulsänderung ist gleich dem gesamten Drehmoment, also folgt

$$\Theta_3 \ddot{\phi} = \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi}{\tau} \right)^2 (\Theta_2 - \Theta_1) \left(\frac{a}{r} \right)^3 \sin [2(\varphi - \phi)], \quad (7.49)$$

wobei das 3. Keplersche Gesetz (4.41) benutzt wurde. ϕ ist der Drehwinkel der längeren Hantel bezüglich der Polarachse, sodass $\alpha = \varphi - \phi$ gilt. Sowohl r , ϕ als auch φ sind Funktionen der Zeit t .

Wir kürzen noch ab, indem wir den relevanten Parameter

$$\beta := \sqrt{\frac{3(\Theta_2 - \Theta_1)}{\Theta_3}} \quad (7.50)$$

einführen. Damit lautet (7.49)

$$\ddot{\phi} = \frac{\beta^2}{2} \left(\frac{2\pi}{\tau} \right)^2 \left(\frac{a}{r} \right)^3 \sin [2(\varphi - \phi)]. \quad (7.51)$$

Kreisbahn als Spezialfall

Für den Spezialfall der Kreisbahn ist $r = \text{konst.}$ und außerdem

$$\frac{2\pi}{\tau} = \omega, \quad \varphi = \omega t. \quad (7.52)$$

Damit vereinfacht sich (7.51) zu

$$\ddot{\phi} = -\frac{\beta^2}{2}\omega^2 \sin[2(\phi - \omega t)], \quad (7.53)$$

woraus mit der Definition $\phi' := \phi - \omega t$

$$\ddot{\phi}' = -\frac{\beta^2}{2}\omega^2 \sin 2\phi' \quad (7.54)$$

folgt.

Nach Multiplikation mit $\dot{\phi}'$ lässt sich (7.54) ein Mal integrieren,

$$(\dot{\phi}')^2 = \frac{\beta^2}{2}\omega^2 \cos 2\phi' + C, \quad (7.55)$$

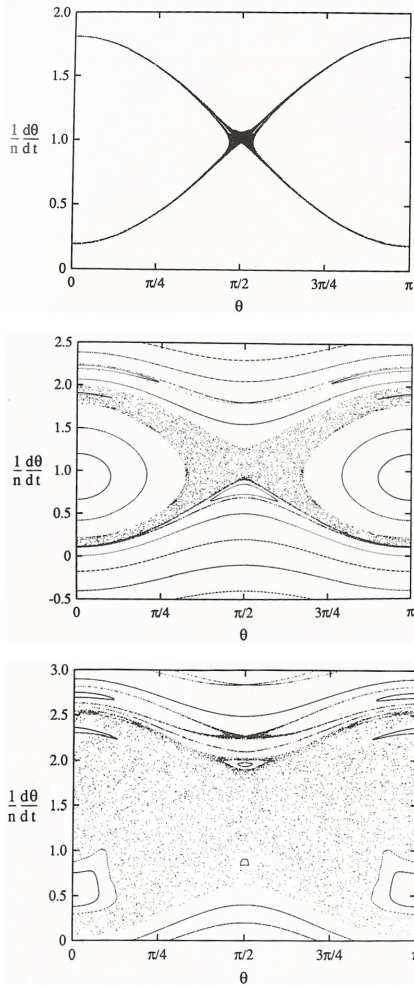
wobei die Integrationskonstante C auftritt.

7.2.2 Chaotisches Taumeln auf der Ellipsenbahn

Der asymmetrische Mond auf der elliptischen Bahn zeigt chaotisches Verhalten. Um dieses sichtbar zu machen, benutzt man die so genannte Poincaré-Abbildung: In festen Zeitabständen wird die Lage des Systems im Phasenraum dargestellt.

Im Fall des Mondes auf seiner Umlaufbahn wählt man als festen Zeitabstand die Umlaufperiode um den Saturn und gibt etwa bei jedem Durchgang des Mondes durch sein Perisaturnion seine Orientierung θ sowie dessen Änderung $\dot{\theta}$ an.

Führt man dies für einige zufällig gewählte Anfangswerte θ_0 und $\dot{\theta}_0$ durch und betrachtet die Poincaré-Abbildung nach sehr vielen Umläufen, zeigt sich ein charakteristisches Bild: Bereichen, in denen geordnetes Verhalten auftritt, stehen Bereiche gegenüber, in denen sich die Position des Systems im Phasenraum von Umlauf zu Umlauf unkontrollierbar ändert: Der asymmetrische Mond taumelt. Die Abbildungen zeigen die Poincaré-Abbildungen für die Marsmonde Phobos und Deimos und für den Saturnmond Hyperion.



Poincaré-Abbildungen für die Marsmonde Deimos (oben, $\varepsilon = 0.0005$, $\beta = 0.81$), Phobos (Mitte, $\varepsilon = 0.015$, $\beta = 0.83$) und den Saturnmond Hyperion (unten, $\varepsilon = 0.1$, $\beta = 0.89$)

Kapitel 8

Grundlagen der statistischen Physik

8.1 Das Grundpostulat der statistischen Physik

8.1.1 Mikro- und Makrozustände

Die Beschreibung physikalischer Systeme mithilfe der Methoden der klassischen Mechanik stößt an ihre Grenzen bei Systemen, die aus sehr vielen Teilen zusammengesetzt sind und damit sehr viele Freiheitsgrade f haben. Die Lösung der mechanischen Gleichungen, z.B. in Gestalt der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen, wird dann schnell sehr kompliziert. Wenn man sie gelöst hätte, wären alle verallgemeinerten Koordinaten q_i und die dazu kanonisch konjugierten Impulse p_i , $1 \leq i \leq f$, zu jedem Zeitpunkt bekannt, wenn sie je zu einem Zeitpunkt bekannt waren.

Die verallgemeinerten Koordinaten und Impulse eines Systems mit f Freiheitsgraden spannen den $2f$ -dimensionalen *Vielteilchen-Phasenraum* Γ auf, dessen Punkte durch Angabe der $2f$ Zahlen $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ bzw. der f geordneten Paare $x_i := (q_i, p_i)$ mit $1 \leq i \leq f$ gekennzeichnet sind;

$$\Gamma := \{(x_1, \dots, x_f) | x_i = (q_i, p_i)\} . \quad (8.1)$$

Eine vollständige Kenntnis des Systems bedeutet, dass diese Zahlen zu jedem beliebigen Zeitpunkt t bekannt sind und damit auch die Trajektorien aller Freiheitsgrade des Systems im Phasenraum.

Je größer die Anzahl f der Freiheitsgrade wird, umso weniger ist man in der Regel daran interessiert, die genaue Lage der Freiheitsgrade des Systems im Phasenraum zu kennen. Es erfordert enormen Aufwand, sie zu berechnen, und sie enthält in der Regel sehr viel mehr Information als

Achtung Im $2f$ -dimensionalen Vielteilchen-Phasenraum wird der Zustand des gesamten Systems durch einen einzelnen Punkt gekennzeichnet. ◀

nötig. Betrachten wir zum Beispiel einen Liter eines Gases. Es enthält unter Normalbedingungen

$$N = \frac{1}{22.4} \text{ mol} = \frac{6.022 \cdot 10^{23}}{22.4} = 2.69 \cdot 10^{22} \quad (8.2)$$

Teilchen. (In diese Rechnung gingen das *Molvolumen* von 22.4 l mol^{-1} und die *Avogadrozahl* $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ein.) Wenn wir sie als Punktteilchen auffassen, hat jedes davon drei Freiheitsgrade, also ist $f = 8.07 \cdot 10^{22}$. Zweifellos sind nicht der genaue Ort und der genaue Impuls aller dieser Teilchen zu jedem beliebigen Zeitpunkt irgendwie physikalisch relevant.

Der genaue mechanische *Mikrozustand* des Systems, der durch die Angabe *aller* Phasenraumkoordinaten gekennzeichnet ist, ist deshalb für unser physikalisches Verständnis unwichtig. Allein er wird aber durch die mechanischen Gleichungen beschrieben, z.B. durch die Hamilton'schen Gleichungen. Statt des Mikrozustands sind wir am *Makrozustand* des Systems interessiert, also an den physikalischen Eigenschaften des Gesamtsystems, die durch wenige, makroskopisch messbare Parameter $\{y_j\}$ ausgedrückt werden sollen. Solche makroskopischen Parameter können zum Beispiel die Gesamtenergie, das Volumen, der Druck usw. eines Gases sein.

Mikro- und Makrozustände

Der Mikrozustand eines mechanischen Systems wird durch die Gesamtheit der Phasenraumkoordinaten aller Freiheitsgrade des Systems angegeben. Bei sehr vielen Freiheitsgraden kennzeichnet man stattdessen den Gesamtzustand des Systems durch wenige makroskopische Parameter, die zusammen den Makrozustand des Systems festlegen.

Um den Makrozustand physikalisch zu beschreiben, müssen wir zunächst eine Zustandsbeschreibung suchen, die keine genaue Kenntnis aller Phasenraumkoordinaten voraussetzt. Dazu denken wir uns zunächst den $2f$ -dimensionalen Phasenraum Γ in *Zellen* gleicher Größe gegliedert,

$$\delta q_i \delta p_j = h_0, \quad (8.3)$$

wobei h_0 in der klassischen Mechanik beliebig klein gewählt werden kann. Indem wir h_0 geeignet einstellen, können wir wählen, wie genau wir den präzisen Zustand des Systems in die Betrachtung einbeziehen wollen. Nach dieser Einteilung lassen sich die Zellen abzählen, sodass jeder Zelle eine Zahl n zugeordnet werden kann. Der Zustand des Systems kann nun durch die Angabe derjenigen Zelle n gekennzeichnet werden, in der es sich gerade befindet. Jede *Zelle im Vielteilchen-Phasenraum* kennzeichnet einen *Mikrozustand* des Systems.

8.1.2 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Phasenraum

Ohne weitere Kenntnisse können wir nicht sagen, in *welchem* Mikrozustand sich ein System gerade befindet. Das ist in der Regel auch ganz unwichtig. Stattdessen können wir fragen, mit welcher *Wahrscheinlichkeit* es sich in einer Zelle n des Phasenraums befindet, wenn die makroskopischen Zustandsparameter $\{y_j\}$ auf eine bestimmte Weise eingestellt sind.

Damit ist folgendes gemeint: In der Regel wird sich das System bei vorgegebenen $\{y_j\}$ in einer großen Anzahl verschiedener Phasenraumzellen aufhalten können. Das bedeutet, dass in der Regel viele verschiedene Mikrozustände mit dem durch die Gesamtheit der Parameter $\{y_j\}$ vorgegebenen Makrozustand vereinbar sein werden. Wir nennen sie die dem System unter den gegebenen Bedingungen *zugänglichen* Mikrozustände. Nun stellen wir uns vor, das physikalische System bei gleichbleibenden makroskopisch einstell- und messbaren Parametern $\{y_j\}$ viele verschiedene Male zu realisieren. Dadurch entsteht ein *Ensemble* (gedachter) physikalischer Systeme, die makroskopisch gleichartig sind.

Zugängliche Mikrozustände, Ensembles

Bei einer vorgegebenen Gesamtheit $\{y_j\}$ der makroskopischen Zustandsparameter sind in der Regel sehr viele Mikrozustände vereinbar. Sie werden als diejenigen Mikrozustände bezeichnet, die dem System im vorgegebenen Makrozustand *zugänglich* sind. Unabhängige (gedachte) Realisierungen desselben Makrozustands bilden zusammen ein Ensemble.

Jedes System eines solchen Ensembles wird zu einem bestimmten Zeitpunkt einen der ihm zugänglichen Mikrozustände einnehmen, aber wir wissen nicht, welchen. Ohne weitere Kenntnis des Mikrozustands können wir bestenfalls angeben, mit welcher *Wahrscheinlichkeit* p_n das System den Mikrozustand n einnehmen wird. Das bedeutet, dass wir erwarten, in einem Ensemble aus N makroskopisch gleichartigen Systemen die mittlere Anzahl

$$\bar{N}_n = p_n N \quad (8.4)$$

von Systemen im Zustand n zu finden.

A priori können wir über die Wahrscheinlichkeiten p_n nichts aussagen, weil wir keinerlei detaillierte Kenntnisse über den Mikrozustand des Systems zur Verfügung haben (und dies auch nicht wollen). Wir können aber hoffen, zu allgemein gültigen Aussagen zu gelangen, wenn wir uns auf Systeme beschränken, für die sich die Wahrscheinlichkeiten p_n zeitlich nicht ändern. Von solchen Systemen sagen wir, sie seien im *Gleichgewicht*. Das bedeutet, dass sich das Ensemble aus vielen Systemen zeitlich nicht ändern wird.

Für isolierte Systeme im Gleichgewicht, deren Gesamtenergie E konstant bleibt, führen wir nun das folgende plausible *Grundpostulat der statistischen Physik* ein:

Grundpostulat der statistischen Physik

Isolierte Systeme im Gleichgewicht halten sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem ihnen zugänglichen Mikrozustand auf.

Da die Energie in isolierten Systemen konstant bleibt, kennzeichnen wir isolierte Systeme durch ihre Energie E und bezeichnen die Anzahl der ihnen zugänglichen Mikrozustände mit

$$\Omega(E) := \text{Anzahl zugänglicher Mikrozustände bei Energie } E. \quad (8.5)$$

Da wir den Phasenraum in Zellen endlicher Größe eingeteilt haben, wird die Energie nicht *genau* einen beliebigen Wert E annehmen können. Deswegen ist mit solchen Aussagen immer gemeint, dass die Energie zwischen E und $E + \delta E$ liegen soll, wobei $\delta E \ll E$ ist.

Aus dieser Aussage können wir bereits schließen, welchen *mittleren Wert* ein bestimmter Parameter y_j des Systems einnehmen wird. Seien $\{w_{j,k}\}$ alle möglichen Werte, die dieser Parameter in dem betrachteten System annehmen kann. Mit welcher *Wahrscheinlichkeit* wird ein *bestimmter* Wert $w_{j,k}$ angenommen? Dazu betrachten wir denjenigen Bereich des dem System zugänglichen Phasenraums, in dem der Parameter diesen Wert $w_{j,k}$ annimmt. Die Anzahl der Zustände in diesem Bereich bezeichnen wir mit $\Omega(E; w_{j,k})$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Wert $w_{j,k}$ angenommen wird, gleich dem Verhältnis

$$p(w_{j,k}) = \frac{\Omega(E; w_{j,k})}{\Omega(E)}, \quad (8.6)$$

weil jeder Zustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommen wird. Demnach ist der *Mittelwert* des Parameters durch

$$\bar{w}_j = \sum_k w_{j,k} p(w_{j,k}) = \frac{\sum_k w_{j,k} \Omega(E; w_{j,k})}{\Omega(E)} \quad (8.7)$$

gegeben.

8.1.3 Verträglichkeit mit dem Liouville'schen Satz

Dass dieses Postulat nicht nur einleuchtend, sondern auch physikalisch plausibel und mit der klassischen Mechanik verträglich ist, zeigt der *Liouville'sche Satz*, den wir bereits unter 6.3.1 besprochen hatten. Betrachten wir ein Ensemble aus einer sehr großen Zahl makroskopisch gleichartiger physikalischer Systeme. Ihr präziser mechanischer Zustand wird durch die $2f$ Phasenraumkoordinaten $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ gekennzeichnet.

Einige dieser Systeme werden sich in einem infinitesimalen Volumen des Phasenraums befinden, in dem die verallgemeinerten Koordinaten zwischen q_i und $q_i + dq_i$ und ihre kanonisch konjugierten Impulse zwischen p_j und $p_j + dp_j$ liegen. Die Anzahl dieser Systeme im Ensemble bezeichnen wir mit

$$\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f . \quad (8.8)$$

Der Liouville'sche Satz besagt, dass sich das Volumen im Phasenraum, das diese Systeme einnehmen, zeitlich konstant bleiben wird. Die Anzahl (8.8) der Systeme, die sich im betrachteten Volumen aufhalten, muss also konstant sein,

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 . \quad (8.9)$$

Die totale Zeitableitung

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \dot{p}_j , \quad (8.10)$$

in der nach der Einstein'schen Summenkonvention über alle doppelt auftretenden Indizes zu summieren ist, zeigt, dass sich das einmal vom System eingenommene Volumen im Phasenraum durchaus verschieben und deformieren kann, aber der Liouville'sche Satz garantiert, dass sich sein Inhalt nicht verändert.

Wenn in einem Ensemble von Systemen jeder zugängliche Zustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftritt, ist offenbar die erwartete Anzahl der Systeme im Ensemble in jedem dieser Zustände gleich groß. Also ist ρ im Phasenraum konstant,

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_i} = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \quad (1 \leq i, j \leq f) . \quad (8.11)$$

Daher ist wegen (8.10) und wegen des Liouville'schen Satzes (8.9)

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} . \quad (8.12)$$

Wenn also die Situation eingetreten ist, dass alle Zustände gleich wahrscheinlich sind, dann ändert sie sich allein aufgrund der klassischen Mechanik nicht mehr. Deswegen ist das statistische Grundpostulat, demzufolge ein isoliertes System im Gleichgewicht alle ihm zugänglichen Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit einnimmt, mit den Gesetzen der klassischen Mechanik verträglich.

8.1.4 Übergang ins Gleichgewicht

Betrachten wir nun ein solches isoliertes System, das anfänglich im Gleichgewicht ist. Nach dem bisher Gesagten bedeutet das, dass es

sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit p_n in jedem der ihm zugänglichen Mikrozustände aufhalten kann. In einem Ensemble aus einer großen Zahl N gleichartiger Systeme können wir erwarten, (8.4) Systeme in jedem einzelnen der Zustände zu finden.

Welche Mikrozustände im Phasenraum dem System zugänglich sind, wird durch die makroskopischen Parameter $\{y_j\}$ vorgegeben. Da das System isoliert ist, wird seine Energie E konstant sein. Ändern wir einen der makroskopischen Parameter y_k so, dass sich der zugängliche Bereich im Phasenraum ändert, wird das System aus dem Gleichgewicht gebracht.

Wenn sich der dem System zugängliche Bereich *vergrößert*, gibt es nach der Parameteränderung zugängliche Mikrozustände im Phasenraum, die vorher unzugänglich waren und die daher im Ensemble der Systeme unbesetzt sind. Um wieder ins Gleichgewicht zu kommen, müssen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Systems – z.B. Stöße zwischen Gasteilchen – dafür sorgen, dass auch bislang unbesetzte Zustände erreicht werden. Dieser Prozess wird so lange dauern, bis alle jetzt zugänglichen Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt sind, d.h. bis in einem großen Ensemble gleichartiger Systeme jeder zugängliche Mikrozustand durch eine im Mittel gleiche Anzahl von Systemen besetzt ist. Wie lange dieser Prozess dauern wird, hängt natürlich von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Komponenten des Systems ab.

Wenn sich der dem System zugängliche Bereich im Phasenraum durch die Parameteränderung *verkleinert*, setzt ein analoger Prozess ein. Dadurch, dass bisher zugängliche Mikrozustände nun ausgeschlossen werden, muss die Wahrscheinlichkeit dafür auf Null sinken, dass sich das System dort aufhält. Dementsprechend größer muss die Wahrscheinlichkeit werden, dass sich das System in den weiterhin zugänglichen Mikrozuständen des Phasenraums befindet. Wiederum müssen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Systems für diese Entwicklung sorgen.

Übergänge ins Gleichgewicht

Werden makroskopische Zustandsparameter eines Systems verstellt, ändert sich der dem System zugängliche Teil des Phasenraums. Wechselwirkungen zwischen den Freiheitsgraden sorgen dann dafür, dass die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung der Mikrozustände angepasst wird.

8.1.5 Anzahl zugänglicher Zustände

Wie groß die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände eines makroskopischen Systems aus sehr vielen Teilchen (oder allgemeiner: mit sehr

Beispiel: Ausbreitung eines Gases

Ein offensichtliches Beispiel für solche Vorgänge ist ein isoliertes Volumen, das zunächst durch eine undurchlässige Wand in zwei Hälften geteilt wird. Nur eine Hälfte sei anfänglich mit Gas gefüllt. Wenn jetzt die Wand entfernt wird, verdoppelt sich bei gleichbleibender Gesamtenergie der Gasteilchen das zugängliche Volumen. Umgekehrt kann das einem Gas zugängliche Volumen in einem Zylinder dadurch verringert werden, dass ein Kolben in den Zylinder geschoben wird. ◀

vielen Freiheitsgraden) sein kann, zeigt die folgende Betrachtung am Beispiel eines idealen Gases. Ideal heißt ein Gas, dessen Teilchen nur durch direkte Stöße miteinander wechselwirken und keine innere Struktur haben. Jedes Teilchen hat dann nur die drei Freiheitsgrade der Translation, und die Gesamtenergie der Teilchen ist

$$E = T + V = T = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}. \quad (8.13)$$

Die potentielle Energie verschwindet, weil die Teilchen keine Kräfte aufeinander ausüben, wenn sie nicht direkt aneinander stoßen.

Die Anzahl der Mikrozustände, die dem System bei vorgegebener Energie E zugänglich sind, ist gleich dem zugänglichen Volumen im Phasenraum, geteilt durch die Zellengröße h_0^f ,

$$\Omega(E) = \frac{1}{h_0^f} \int_E^{E+\delta E} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f, \quad (8.14)$$

wobei die Integrationsgrenzen andeuten, dass die Gesamtenergie (8.13) zwischen E und $E + \delta E$ liegen muss.

Das Integral über die verallgemeinerten Koordinaten ist einfach auszuführen. Für jedes einzelne Gasteilchen muss

$$\int dq_1 dq_2 dq_3 = V \quad (8.15)$$

ergeben, wenn seine drei Freiheitsgrade der Einfachheit halber mit 1, 2 und 3 nummeriert werden. Insgesamt ergibt das Integral über alle dq_i also V^N , wenn N die Teilchenzahl ist.

Um das Integral über die Impulse abzuschätzen, betrachten wir zunächst die Anzahl $\Phi(E)$ der Zustände mit einer *Maximalenergie* E . Dann ist

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E. \quad (8.16)$$

Wegen (8.13) ist E die Energie auf einer Kugelschale im f -dimensionalen Impulsraum, deren Radius durch

$$R_p = \sqrt{\sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2} = \sqrt{2mE} \quad (8.17)$$

gegeben ist. Das gesamte Volumen dieser Kugel wird zu R_p^f proportional sein, ebenso wie das Volumen einer Kugel mit Radius R in drei Dimensionen zu R^3 proportional ist. Die Proportionalitätskonstante wird von der Größenordnung eins sein und ist für unsere Betrachtung uninteressant. Also haben wir

$$\Phi(E) \propto V^N R_p^f = V^N (2mE)^{f/2} \quad (8.18)$$

und, wegen (8.16),

$$\Omega(E) \propto V^N \frac{f}{2} 2m (2mE)^{f/2-1} \delta E \propto f E^{f/2-1} \delta E. \quad (8.19)$$

Wir ziehen aus diesem sehr allgemeinen Ergebnis drei wesentliche Schlüsse. Erstens wird $\Omega(E)$ proportional zu δE sein, solange $\delta E \ll E$ ist. Zweitens ist $\Omega(E)$ proportional zur Anzahl der Freiheitsgrade f , was eine riesige Zahl sein wird. Drittens nimmt $\Omega(E)$ wie $E^{f/2-1} \approx E^{f/2}$ zu, hängt also extrem steil von der Energie E ab. Auf diese Eigenschaften von $\Omega(E)$ werden wir später wieder zurückkommen.

Anzahl zugänglicher Mikrozustände

Die Anzahl der Mikrozustände im Phasenraum, die einem System mit f Freiheitsgraden und einer Energie zwischen E und $E + \delta E$ zugänglich sind, ist proportional zu f und nimmt mit der Energie extrem steil zu.

8.2 Wechselwirkungen zwischen Systemen

8.2.1 Mechanische Arbeit und Wärme

Die Energie eines Systems wird durch alle Parameter $\{a_j\}$ beeinflusst, die in seiner Hamiltonfunktion H auftauchen. Der Einfachheit halber fassen wir alle diese Parameter in einem einzigen Symbol a zusammen. Die Energie E_n eines Zustands n wird daher von diesen Parametern abhängen,

$$E_n = H_n(a). \quad (8.20)$$

Die Parameter a verändern den Makrozustand des Systems und heißen äußere Parameter oder *Zustandsparameter*. Beispiele dafür sind das Volumen eines Gases, ein von außen angelegtes elektrisches oder magnetisches Feld, usw. Wir können Wechselwirkungen, in deren Verlauf die Parameter a nicht verändert werden, von solchen unterscheiden, in denen sie sich ändern. Dies wird uns gleich auf die Unterscheidung von *Wärme* und *mechanischer Arbeit* führen.

Um zu klären, wie die Wechselwirkung zwischen Systemen beschrieben werden kann, stellen wir uns zwei Systeme A und B vor, die *gemeinsam* gegenüber ihrer Umwelt isoliert sind, *zwischen* denen aber Energie ausgetauscht werden kann. Die Zustandsparameter bleiben zunächst unverändert. Die Gesamtenergie der beiden Systeme muss dann erhalten

bleiben, aber die Systeme können untereinander Energie austauschen. Also gilt für die *Energieänderungen* der beiden Systeme

$$\Delta E_A = -\Delta E_B, \quad \Delta E_A + \Delta E_B = 0. \quad (8.21)$$

Umgekehrt können wir uns den direkten Energieaustausch zwischen den beiden Systemen unterbunden denken, aber statt seiner zulassen, dass die beiden Systeme *mechanisch* miteinander wechselwirken. Ein Beispiel ist ein Gasvolumen, das durch eine bewegliche Wand in zwei Hälften *A* und *B* unterteilt wird. Indem das Gas in einem Teilvolumen die Wand zum anderen hin verschiebt, verrichtet es *mechanische Arbeit* am anderen System. Unter diesen Umständen ändern sich für beide Teilsysteme zumindest einige der Zustandsparameter, und aufgrund dessen ändert sich deren Energie um die Beträge $\Delta_a E_A$ bzw. $\Delta_a E_B$. Diese rein mechanische Energieänderung wird mit der mechanischen Arbeit $\Delta W'$ identifiziert, die *am* System verrichtet wurde, bzw. mit der mechanischen Arbeit $\Delta W = -\Delta W'$, die *vom* System verrichtet wurde. Also gilt

$$\Delta_a E = -\Delta W, \quad \Delta_a E + \Delta W = 0. \quad (8.22)$$

Im allgemeinen wird sich die Energie jedes der beiden Systeme sowohl durch direkten Energieaustausch mit dem anderen System als auch durch mechanische Arbeit verändern können. Für jedes der beiden Systeme gilt dann

$$\Delta E = \Delta_a E + \Delta Q, \quad (8.23)$$

wenn wir mit ΔQ die Energie bezeichnen, die *ohne* Veränderung der Zustandsparameter *a* vom jeweils anderen System kommt bzw. an das jeweils andere System abgegeben wird. Mit (8.22) gilt also

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W. \quad (8.24)$$

Diese Gleichung definiert die *Wärmemenge* ΔQ als diejenige Energieänderung eines Systems, die *nicht* aufgrund mechanischer Arbeit, sondern *ohne Veränderung der Zustandsparameter* aufgenommen oder abgegeben wird. Entsprechend der Definition (8.22) ist ΔW die *vom* System verrichtete mechanische Arbeit.

Arbeit und Wärme

Die Begriffe *Arbeit* und *Wärme* kennzeichnen zwei Weisen, durch die sich die Energie eines Systems ändern kann. Arbeit geht mit einer Änderung der Zustandsparameter in der Hamiltonfunktion des Systems einher, während Wärme ausgetauscht wird, ohne dass sich die Zustandsparameter ändern.

Wenn wir zu *infinitesimal kleinen* Energieänderungen dE übergehen, müssen wir bedenken, dass zwar die Energie des Systems eine kontinuierliche Größe ist, sodass beliebig kleine Differenzen zwischen der

Energie vor und nach einer Änderung sinnvoll definiert sind. Dies trifft aber auf die Wärmemenge und die mechanische Arbeit nicht zu, weil sie nicht als kleine Differenzen zwischen zwei verschiedenen Energiemengen aufgefasst werden können, die den *Zustand* des Systems kennzeichnen, sondern lediglich als kleine Beträge einer Energiemenge, die während eines *Prozesses* zwischen Systemen ausgetauscht wird. Um dies zu kennzeichnen, schreiben wir

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (8.25)$$

mit dem Symbol δ anstelle von d .

Die Energie E , die den Zustand des Systems kennzeichnet, ist ein Beispiel für eine *Zustandsgröße*, während die Größen Q und W als *Prozessgrößen* bezeichnet werden.

Zustands- und Prozessgrößen

Zustandsgrößen sind allein durch den Zustand eines Systems bestimmt, aber nicht dadurch, wie das System in diesen Zustand gelangt ist. Prozessgrößen dagegen kennzeichnen nicht den Zustand eines Systems, sondern dessen Änderung. Sie hängen in der Regel davon ab, wie diese Änderung geschieht.

8.2.2 Vollständige und unvollständige Differentiale

Betrachten wir infinitesimale Größen wie δQ und δW etwas näher, und zwar zunächst von einem mathematischen Standpunkt aus. Eine Funktion $F(x, y)$, die hier der Einfachheit halber nur von zwei Veränderlichen abhängen soll, hat das vollständige Differential

$$dF = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} dy =: A(x, y)dx + B(x, y)dy, \quad (8.26)$$

wobei wir die beiden Funktionen $A(x, y)$ und $B(x, y)$ zur Abkürzung der partiellen Ableitungen von F nach x bzw. y eingeführt haben.

Nehmen wir umgekehrt zwei beliebige Funktionen $C(x, y)$ und $D(x, y)$, dann ist die Größe

$$\delta G(x, y) := C(x, y)dx + D(x, y)dy \quad (8.27)$$

im Allgemeinen *nicht* das vollständige Differential einer Funktion $G(x, y)$. Das bedeutet, dass es dann keine Funktion $G(x, y)$ gibt, für die

$$C(x, y) = \frac{\partial G(x, y)}{\partial x} \quad \text{und} \quad D(x, y) = \frac{\partial G(x, y)}{\partial y} \quad (8.28)$$

gilt. Die beiden Funktionen C und D können dann nicht als partielle Ableitungen *einer* Funktion nach den beiden Variablen x und y dargestellt werden.

Beispiel: Unvollständiges Differential

Als Beispiel setzen wir

$$C(x, y) = \alpha, \quad D(x, y) = \beta \frac{x}{y} \quad (8.29)$$

mit beliebigen Konstanten α und β . Verlangen wir, dass diese beiden Funktionen die Bedingungen (8.28) erfüllen sollen, erhalten wir aus der ersten Gleichung

$$G(x, y) = \alpha x + g(y) \quad (8.30)$$

mit einer noch unbestimmten Funktion $g(y)$, die nicht von x abhängt, und aus der zweiten

$$G(x, y) = \beta x \ln y + h(x), \quad (8.31)$$

mit einer noch unbestimmten Funktion $h(x)$. Die Gleichungen (8.30) und (8.31) sind aber offenbar widersprüchlich, d.h. die infinitesimale Größe (8.27) ist nicht das vollständige Differential einer Funktion $G(x, y)$. Der Ausdruck δG ist dann zwar eine infinitesimal kleine Größe, kann aber nicht als Differenz zwischen infinitesimal benachbarten Werten einer Funktion G aufgefasst werden. Er wird als *unvollständiges Differential* bezeichnet. ◀

Das Integral

$$\int_1^2 \delta G \quad (8.32)$$

von einem Anfangszustand (x_1, y_1) zu einem Endzustand (x_2, y_2) kann dennoch als Summe über infinitesimale Größen verstanden und berechnet werden, nur wird es in der Regel davon abhängen, wie wir vom Anfangszum Endzustand gelangen. Im Gegensatz dazu wird das Integral über das vollständige Differential dF nicht vom Weg abhängen, denn

$$\begin{aligned} \int_1^2 dF &= \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} A(x, y) dx + \int_{(x_2, y_1)}^{(x_2, y_2)} B(x, y) dy \\ &= F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1) \end{aligned} \quad (8.33)$$

kann nur vom Anfangs- und Endpunkt abhängen, weil in diesem Fall eine Funktion $F(x, y)$ existiert, deren Ableitungen die beiden Funktionen A und B sind. Dadurch wird der Zusammenhang zwischen vollständigen Differentialen und Funktionen hergestellt, die als Gradient eines Potentials dargestellt werden können, wie wir sie im Zusammenhang mit konservativen Kraftfeldern unter (I-5) besprochen hatten.

In diesem Sinn sind δQ und δW als unvollständige Differentiale zu verstehen: Sie sind infinitesimal kleine Größen, aber nicht als Ableitungen zweier Funktionen Q und W darstellbar. Die zwischen zwei Systemen

ausgetauschte Wärme δQ bzw. die von einem System an einem anderen verrichtete mechanische Arbeit δW sind klarerweise nur während des jeweiligen Prozesses definiert, aber nicht etwa als Unterschied zwischen zwei „Wärmemengen“ Q_2 und Q_1 oder zwei „Arbeitsmengen“ W_2 und W_1 , die vor bzw. nach dem jeweiligen Prozess im System enthalten wären.

Die während eines endlichen Prozesses ausgetauschte Wärmemenge oder die gesamte dabei verrichtete mechanische Arbeit

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q \quad \text{oder} \quad W_{12} = \int_1^2 \delta W \quad (8.34)$$

werden daher gewöhnlich davon abhängen, entlang welches Wegs der Prozess vom Zustand 1 zum Zustand 2 geführt wird. Wenn allerdings während des Prozesses die äußeren Zustandsparameter konstant gehalten werden, sodass $\delta W = 0$ und $\delta Q = dE$ gilt, muss Q_{12} von der Prozessführung unabhängig werden, weil dE ein vollständiges Differential ist. Gleiches gilt für W_{12} , wenn das betrachtete Gesamtsystem während der Prozessführung isoliert bleibt, sodass $\delta Q = 0$ und daher $\delta W = -dE$ gelten.

8.2.3 Quasistatische Zustandsänderungen

Wenn sich die äußeren Parameter a der Hamiltonfunktion eines Systems ändern, werden sich im allgemeinen die Energien E_n aller Zustände n ändern. Wie genau das geschieht, wird in der Regel davon abhängen, wie schnell die Zustandsänderung geschieht. Wenn sie so langsam abläuft, dass das System nach jedem infinitesimal kleinen Schritt Gelegenheit hat, sein Gleichgewicht wieder zu finden, dann können wir während der gesamten Zustandsänderung annehmen, dass das System eine *Folge von Gleichgewichtszuständen* durchläuft.

Zunächst bewirkt eine infinitesimale Änderung der äußeren Zustandsparameter eine Änderung der Hamiltonfunktion $H(x)$ am Punkt x im Phasenraum um

$$dH(x) = \frac{\partial H(x)}{\partial a} da. \quad (8.35)$$

Das System reagiert auf diese Energieänderung aufgrund der Änderung äußerer Parameter, indem es die Arbeit

$$\delta W = -dH(x) = -\frac{\partial H(x)}{\partial a} da =: X(x) da \quad (8.36)$$

verrichtet, wobei wir die *verallgemeinerte Kraft*

$$X(x) := -\frac{\partial H(x)}{\partial a} \quad (8.37)$$

am Ort x im Phasenraum eingeführt haben.

Nun betrachten wir wieder ein Ensemble vieler gleichartiger Systeme, deren äußere Zustandsparameter a sich in derselben Weise ändern. Nach dem Postulat gleicher *a-priori*-Wahrscheinlichkeiten kommt in diesem Ensemble jeder Mikrozustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor, der überhaupt mit den Zustandsparametern verträglich ist. Dann erhalten wir die mittlere vom System verrichtete Arbeit, indem wir über alle zugänglichen Zustände mitteln,

$$\delta \bar{W} = \bar{X} da, \quad (8.38)$$

wobei die gemittelte verallgemeinerte Kraft durch die Mittelung über alle Zustände gegeben ist,

$$\bar{X} := - \left\langle \frac{\partial H(x)}{\partial a} \right\rangle = - \sum_n p_n \frac{\partial H(x)}{\partial a}. \quad (8.39)$$

Beispiel: Mechanische Arbeit

Als Beispiel betrachten wir die mechanische Arbeit, die durch den Druck eines Systems verrichtet wird. Ein isolierter, gasgefüllter Zylinder der Querschnittsfläche A werde durch einen reibungsfrei beweglichen Kolben verschlossen. Verschiebt das Gas den Kolben um einen kleinen Weg ds , verrichtet es nach Definition die mechanische Arbeit

$$\delta W = \text{Kraft} \cdot \text{Weg}. \quad (8.40)$$

Die Kraft ist aber das Produkt aus Druck P und Fläche A . Die vom System verrichtete Arbeit ist also

$$\delta W = (PA)ds = P(Ads) = PdV. \quad (8.41)$$

Der veränderliche äußere Parameter ist hier das Volumen. Da wegen der Isolierung keine Wärme aufgenommen oder abgegeben wird, ist $\delta Q = 0$, damit wegen (8.25)

$$dE = -\delta W = -PdV, \quad (8.42)$$

und der Druck stellt sich als die (negative) zum Volumen gehörige verallgemeinerte Kraft heraus,

$$P = - \frac{\partial E}{\partial V}. \quad (8.43)$$

Kapitel 9

Temperatur und Entropie

9.1 Übergänge zwischen Gleichgewichtszuständen

9.1.1 Reversible und irreversible Zustandsänderungen

Wir hatten bereits im vorigen Kapitel besprochen, wie Systeme aus einem Nichtgleichgewichts- in einen Gleichgewichtszustand übergehen können. Für isolierte Systeme hatten wir das Grundpostulat der statistischen Physik verwendet, demzufolge jeder der dem System überhaupt zugänglichen Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, wenn es sich im Gleichgewicht befindet. Umgekehrt ist es nicht im Gleichgewicht, wenn es sich mit verschiedener Wahrscheinlichkeit in verschiedenen Teilen des ihm zugänglichen Bereich des Phasenraums aufhält.

Betrachten wir ein isoliertes System, das bestimmten Zwängen unterliegt. Als Beispiel kann wieder ein isoliertes Volumen dienen, das durch eine isolierende Wand in zwei Teilvolumina unterteilt ist, von denen nur eines gasgefüllt ist. Dieses isolierte System aus Gasteilchen befinde sich zunächst im Gleichgewicht. Nun werde die Wand entfernt. Unmittelbar danach kann das System nicht im Gleichgewicht sein, weil sich der ihm zugängliche Bereich des Phasenraums um einen Teil vergrößert hat, in dem das System gerade noch eine verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit hatte. Erst nach einiger Zeit wird es wieder einen Gleichgewichtszustand erreichen, in dem nun die Anzahl der ihm zugänglichen Zustände größer ist als vorher.

Die Zwangsbedingung kann dadurch formuliert werden, dass einer oder mehrere der äußeren Parameter $\{y_j\}$ auf bestimmte Werte festgelegt sind. Der Wegfall der Zwangsbedingung bedeutet eine Änderung dieses oder dieser äußeren Parameter. Wie im obigen Beispiel vergrößert sich da-

durch in der Regel die Anzahl der zugänglichen Zustände, $\Omega_f > \Omega_i$ („final“ und „initial“), weil das System nach dem Wegfall von Zwangsbedingungen typischerweise weniger eingeschränkt ist als vorher, sicher aber nicht eingeschränkter.

Andere Zustandsänderungen sind denkbar, durch die sich die Anzahl zugänglicher Zustände nicht ändert, obwohl Zwangsbedingungen wegfallen. Betrachten wir wieder das isolierte Gesamtvolumen, das aber nun zuerst vollständig mit Gas gefüllt und ins Gleichgewicht gebracht wird, bevor die isolierende Wand eingeschoben wird. Das System als Ganzes wird nun nicht mehr verändert, wenn wir die Wand wieder entfernen. In diesem Fall wird trotz des Wegfalls der Zwangsbedingung die Anzahl zugänglicher Zustände unverändert bleiben, $\Omega_f = \Omega_i$.

Wir folgern daraus, dass die Anzahl der einem isolierten System zugänglichen Zustände nicht abnehmen kann, wenn es von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen übergeht, indem vorherige Zwangsbedingungen wegfallen,

$$\Omega_f \geq \Omega_i . \quad (9.1)$$

Die beiden diskutierten Fälle unterscheiden sich grundlegend. Im ersten Fall, in dem ein Teil des Volumens überhaupt erst zugänglich wurde, nachdem die Wand entfernt wurde, wird das System nicht in seinen Ausgangszustand zurückkehren können, wenn die Wand wieder eingeführt wird. Im zweiten Fall dagegen hängt der Zustand des Gesamtsystems gar nicht davon ab, ob die Wand eingesetzt ist oder nicht. Wenn sie entfernt und dann wieder eingeschoben wird, kehrt das System in seinen Ausgangszustand zurück. Der erste Vorgang wird demnach als *irreversibel*, der zweite als *reversibel* bezeichnet. Zusammen mit der obigen Feststellung (9.1) können wir diese Definition präzisieren:

Reversible und irreversible Zustandsänderungen

Eine Zustandsänderung eines isolierten Systems ist reversibel, wenn sich die Anzahl der ihm zugänglichen Zustände nicht verändert, und irreversibel, wenn sie zunimmt.

9.1.2 Äußere Parameter im Gleichgewicht

Nehmen wir an, die äußeren Parameter $\{y_j\}$ seien zunächst auf Werte $\{w_j\}$ eingestellt, $y_j = w_j$, und das System befinde sich im Gleichgewicht. Nun werde einem der Parameter, sagen wir y_k , erlaubt, sich innerhalb bestimmter Grenzen frei zu verändern. Dadurch wird das System in einen neuen Gleichgewichtszustand übergehen, in dem in der Regel $\Omega_f > \Omega_i$, sicher aber $\Omega_f \geq \Omega_i$ sein wird. Die Wahrscheinlichkeit, für den Parameter

y_k seinen vorigen Wert w_k zu messen, ist dann proportional zur Anzahl der zugänglichen Zustände, in denen y_k den Wert w_k annehmen kann,

$$p(w_k) \propto \Omega(E, w_k), \quad (9.2)$$

weil im Gleichgewicht alle zugänglichen Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingenommen werden.

In einem großen Ensemble gleichartiger Systeme wird daher mit größter Wahrscheinlichkeit derjenige Wert w_k der Größe y_k gemessen, zu dem die größte Zahl zugänglicher Zustände gehört und der damit am häufigsten realisiert wird. Wir können also aus dem statistischen Grundpostulat folgern, dass sich die äußeren Parameter eines isolierten Systems dahin entwickeln werden, dass die Anzahl der damit verträglichen zugänglichen Zustände maximal wird. Aus dem statistischen Grundpostulat folgt also direkt ein Extremalprinzip.

Extremalprinzip

Aus dem statistischen Grundpostulat folgt, dass sich die äußeren Parameter eines Systems dahin entwickeln werden, dass die Anzahl der damit verträglichen Mikrozustände maximal wird.

9.2 Thermisches Gleichgewicht zwischen makroskopischen Systemen

9.2.1 Die absolute Temperatur

Betrachten wir nun zwei makroskopische Systeme, die gemeinsam isoliert sind und keine mechanische Arbeit aneinander verrichten, aber in thermischen Kontakt gebracht werden. Wenn sie nicht schon im thermischen Gleichgewicht waren, werden sie sich dorthin entwickeln. Die Gesamtenergie E bleibt dabei konstant, aber der Teil E_1 , der auf eines der Systeme entfällt, mag sich ändern, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Entsprechend muss sich die Energie E_2 des zweiten Systems ändern, weil $E_2 = E - E_1$ sein muss.

Wiederholen wir an diesem Beispiel die obige, abstraktere Diskussion. Zunächst seien beide Systeme voneinander isoliert, aber jeweils separat im Gleichgewicht. Indem wir sie in thermischen Kontakt bringen, erlauben wir jedem der beiden Systeme, seine Energie zu ändern, wobei sie aber die Konstanz der Gesamtenergie garantieren müssen. Aus der Sicht eines der beteiligten Systeme ist zunächst der äußere Parameter E_1 konstant. Durch den thermischen Kontakt wird dieser Zwang entfernt und E_1 darf variieren. Nach einer gewissen Zeit wird ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht werden. Er wird dadurch gekennzeichnet sein, dass E_1 einen Wert annimmt, mit dem eine maximal mögliche Anzahl zugänglicher Zustände verträglich ist.

Da wir keine weiteren äußeren Parameter in die Betrachtung einbeziehen, können wir die Anzahl zugänglicher Zustände allein als Funktion der Energie E_1 auffassen, $\Omega = \Omega(E_1)$. Wir müssen allerdings berücksichtigen, dass wir die Anzahl der Zustände abzählen müssen, die *beiden* Systemen zugänglich sind. Für jeden Zustand, den das erste System unter der Vorgabe der Energie E_1 einnehmen kann, kann das zweite System jeden Zustand einnehmen, der mit $E_2 = E - E_1$ verträglich ist. Also muss

$$\Omega(E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \quad (9.3)$$

sein. Wegen (9.2) bedeutet das nichts anderes, als dass die Wahrscheinlichkeit, das Gesamtsystem in einem Zustand zu finden, in dem sich die Gesamtenergie E in die Teile E_1 und $E - E_1$ aufteilt, gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten ist, dass das eine Teilsystem die Energie E_1 und das andere die Energie $E - E_1$ hat.

Die Aufteilung der Energie im thermischen Gleichgewicht geschieht also so, dass das Produkt (9.3) bezüglich E_1 maximiert wird. Wir hatten aber vorher gesehen, dass $\Omega(E)$ extrem steil mit E zunehmen und proportional zur sehr großen Anzahl der Freiheitsgrade sein muss. Demnach wird das Produkt (9.3) eine sehr große Zahl sein. Weiterhin wird, wenn E_1 zunimmt, der erste Faktor sehr schnell zu-, der zweite aber sehr schnell abnehmen. Deswegen müssen die beiden Faktoren ein extrem scharfes Maximum definieren. Wegen der großen auftretenden Zahlen verwenden wir den Logarithmus von Ω ,

$$\ln \Omega(E_1) = \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E - E_1) . \quad (9.4)$$

Da der Logarithmus streng monoton wächst, wird Ω dort maximal sein, wo auch $\ln \Omega$ maximal ist. Wir bestimmen also E_1 so, dass

$$0 = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_1} = \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E_1} - \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E-E_1} \quad (9.5)$$

gilt.

Führen wir die Abkürzung

$$\beta(E) := \left. \frac{\partial \ln \Omega(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E} \quad (9.6)$$

ein, lautet die Gleichgewichtsbedingung (9.5)

$$\beta_1(E_1) = \beta_2(E - E_1) . \quad (9.7)$$

Wegen (8.19) ist

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \approx \frac{f}{2} \frac{\partial \ln E}{\partial E} = \frac{f}{2E} , \quad (9.8)$$

sodass $\beta(E)$ wie $1/E$ abnimmt, wenn E zunimmt.

Phänomenologisch wurde die *Temperatur* T gerade dazu eingeführt, um thermisches Gleichgewicht zwischen zwei Systemen zu kennzeichnen:

Temperatur und thermisches Gleichgewicht

Zwei Systeme sind gerade dann im thermischen Gleichgewicht miteinander, wenn ihre Temperaturen übereinstimmen.

Mathematisch gesprochen, wird mithilfe der Temperatur eine *Äquivalenzrelation*¹ auf der Menge der Makrozustände eines Systems errichtet: Wenn zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht sind, sind ihre Temperaturen gleich. Daraus folgt, dass, wenn System *A* mit System *B* im Gleichgewicht ist und System *B* mit System *C*, dann auch System *A* mit System *C* im Gleichgewicht sein muss.

Diese empirische Relation muss gerade durch die Bedingung (9.7) ausgedrückt werden. Da wegen (9.8) $\beta \propto 1/E$ ist, die Temperatur aber mit zunehmender Energie zunehmen sollte, ist es sinnvoll, $\beta \propto 1/T$ zu identifizieren. Da Ω mit E in der Regel sehr steil zunimmt, ist β normalerweise positiv, und damit ist es auch die Temperatur, $T \geq 0$. Negative Temperaturen können offenbar nur dann auftreten, wenn aufgrund spezieller äußerer Umstände die Anzahl zugänglicher Zustände mit der Energie *abnimmt*. Solche Situationen sind möglich, aber außergewöhnlich.

Da es, zumindest im Prinzip, möglich ist, die Anzahl der Zustände abzu zählen, die einem isolierten System bei vorgegebener Energie zugänglich sind, kann $\Omega(E)$ bestimmt werden, und damit auch β . Daher legt die Definition (9.6) eine *absolute Temperaturskala* fest, die in *Kelvin* (K) gemessen wird.

Offenbar muss β die Dimension einer reziproken Energie haben. Deswegen führt man eine Proportionalitätskonstante k_B mit der Dimension Energie pro Temperatur ein, die so genannte *Boltzmann-Konstante*

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}, \quad (9.9)$$

sodass

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (9.10)$$

wird.

Absolute Temperatur

Durch die Zuordnung

$$\frac{1}{k_B T} := \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \quad (9.11)$$

wird die absolute Temperatur T definiert. In den seltenen Fällen in denen Ω mit E abnimmt, sind auch negative absolute Temperaturen möglich.

¹Eine Äquivalenzrelation (geschrieben \sim) ist eine Relation zwischen den Elementen einer Menge M , die reflexiv, symmetrisch und transitiv ist. Reflexiv bedeutet, dass $a \sim a \forall a \in M$ ist; symmetrisch, dass $a \sim b \Leftrightarrow b \sim a \forall a, b \in M$ gilt; und transitiv, dass $a \sim b \wedge b \sim c \Rightarrow a \sim c \forall a, b, c \in M$ impliziert.

9.2.2 Physikalische Eigenschaften im thermischen Gleichgewicht

Aus (9.6) und (9.8) folgt

$$\beta \approx \frac{f}{2E}, \quad \frac{E}{f} \approx \frac{k_B T}{2}. \quad (9.12)$$

Das begründet die Erwartung, dass die Energie *pro Freiheitsgrad* im Gleichgewicht etwa gleich $k_B T/2$ ist. Diese Aussage gilt unter sehr allgemeinen Voraussetzungen streng und wird durch den *Gleichverteilungssatz* formuliert:

Gleichverteilungssatz

Im thermischen Gleichgewicht ist die Energie pro Freiheitsgrad gleich $k_B T/2$.

Bringen wir zwei Systeme mit leicht verschiedenen Temperaturen in Kontakt, nimmt Ω insgesamt nicht ab. Wenn die beiden Systeme vor dem Kontakt die Energien E_{1i} und $E_{2i} = E - E_{1i}$ hatten und nachher die Energien E_{1f} und $E_{2f} = E - E_{1f}$ annehmen, gilt

$$\begin{aligned} \ln \Omega_f - \ln \Omega_i &= (\ln \Omega_{1f} + \ln \Omega_{2f}) - (\ln \Omega_{1i} + \ln \Omega_{2i}) \\ &= \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E_{1i}} (E_{1f} - E_{1i}) \\ &\quad + \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E-E_{1i}} (E_{1i} - E_{1f}) \\ &= (\beta_1 - \beta_2) \delta Q \geq 0, \end{aligned} \quad (9.13)$$

wenn $\delta Q = E_{1f} - E_{1i}$ die Wärmemenge bezeichnet, die in das System 1 fließt. Demzufolge kann das System 1 Wärme aufnehmen, $\delta Q > 0$, wenn $\beta_1 > \beta_2$ oder $T_1 < T_2$ ist. Wärme fließt demnach vom wärmeren zum kälteren System, wodurch die Konsistenz der absoluten Temperaturdefinition (9.6) bestätigt wird.

Wir hatten oben argumentiert, dass das Maximum im Produkt (9.3) der Zustandszahlen extrem scharf sein müsse. Da die Energie E_1 eines Systems im thermischen Kontakt mit einem anderen nach der Einstellung thermischen Gleichgewichts durch die Lage des Maximums von Ω bestimmt wird, interessiert uns, wie genau sie festgelegt, wie scharf also das Maximum von Ω bestimmt sein wird. Dazu führen wir zunächst folgende Abkürzungen ein: Sei E_{\max} die Lage des Maximums, ferner

$$\varepsilon := E_1 - E_{\max} \quad (9.14)$$

eine Abweichung der Energie E_1 davon, und

$$\lambda := -\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \quad (9.15)$$

die *negative* zweite Ableitung von $\ln \Omega$ nach E . Dann entwickeln wir $\ln \Omega$ um das Maximum in eine Taylorreihe bis zur zweiten Ordnung in ε und verwenden dabei

$$\ln \Omega(E) \approx \ln \Omega(E_{\max}) + \beta \varepsilon - \frac{\lambda}{2} \varepsilon^2 \quad (9.16)$$

für jeden der beiden Faktoren in (9.3). Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \ln [\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)] &\approx \ln [\Omega_1(E_{\max}) \Omega_2(E - E_{\max})] \\ &+ (\beta_1 - \beta_2) \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) . \end{aligned} \quad (9.17)$$

Im thermischen Gleichgewicht ist definitionsgemäß $\beta_1 = \beta_2$. Setzen wir $\lambda := \lambda_1 + \lambda_2$, folgt

$$\ln \Omega(E_1) \approx \ln \Omega(E_{\max}) - \frac{\lambda}{2} \varepsilon^2 , \quad (9.18)$$

oder

$$\Omega(E_1) \approx \Omega(E_{\max}) \exp \left[-\frac{\lambda}{2} (E_1 - E_{\max})^2 \right] . \quad (9.19)$$

Wir sehen daran zweierlei. Erstens nimmt $\Omega(E_1)$ in der Nähe des Maximums bei $E_1 = E_{\max}$ die Form einer *Gaußverteilung* an. Die mittlere Energie \bar{E}_1 wird also genau gleich E_{\max} sein. Zweitens hat diese Gaußverteilung die Breite

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} = \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} \right)^{-1/2} , \quad (9.20)$$

die wir mithilfe von (8.19) bzw. (9.12) abschätzen können,

$$\lambda = -\frac{\partial \beta}{\partial E} \approx \frac{f}{E^2} , \quad \sigma \approx \frac{E}{\sqrt{f}} . \quad (9.21)$$

Die relative Abweichung der mittleren Energie \bar{E}_1 vom Maximum E_{\max} ist demnach

$$\frac{|\bar{E}_1 - E_{\max}|}{E_{\max}} \approx \frac{\sigma}{E_{\max}} \approx \frac{1}{\sqrt{f}} , \quad (9.22)$$

was wegen der großen Anzahl der Freiheitsgrade eine extrem kleine Zahl ist.

Fluktuationen im thermischen Gleichgewicht

Im thermischen Gleichgewicht wird ein makroskopisches System daher mit fantastischer Genauigkeit die Energie einnehmen, die der Lage des Maximums von Ω entspricht.

Wir können eine weitere Schlussfolgerung aus (9.16) ziehen. Diese Gleichung beschreibt nur dann ein Maximum, wenn $\lambda > 0$ ist. Das bedeutet, dass

$$-\frac{\partial \beta}{\partial E} > 0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial E} > 0 . \quad (9.23)$$

Insbesondere folgt daraus:

Stabilität im thermischen Gleichgewicht

Ein stabiles thermisches Gleichgewicht kann dann erreicht werden, wenn die Temperatur eines Systems mit seiner Energie *zunimmt*.

9.3 Entropie

9.3.1 Definition

Entropie

Die *Entropie* S wird als ein logarithmisches Maß für die Anzahl der zugänglichen Zustände, $S \propto \ln \Omega$, definiert, wobei ebenfalls die Boltzmann-Konstante als Proportionalitätskonstante verwendet wird,

$$S := k_B \ln \Omega . \quad (9.24)$$

Damit erhalten wir aus (9.6) den Zusammenhang

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} . \quad (9.25)$$

Die Entropie gibt demnach an, wieviele Zustände einem isolierten System unter den gegebenen Bedingungen zugänglich sind. Sie als ein „Maß für die Unordnung“ eines Systems zu bezeichnen, wie es oft geschieht, ist mindestens irreführend. Als ein Maß für die Anzahl möglicher Mikrozustände bei vorgegebenem Makrozustand könnte man sie mit größerem Recht als ein Maß für die „Gestaltenfülle“ eines Systems ansehen, also für die verschiedenen Realisierungen, die einem System unter gleichen äußeren Bedingungen zur Verfügung stehen.

Zunahme der Entropie

Wenn ein isoliertes System durch den Wegfall von Zwangsbedingungen von einem Gleichgewicht in ein neues übergeht, nimmt die Anzahl der verfügbaren Zustände zumindest nicht ab. Ist der Übergang reversibel, bleibt sie gleich, anderenfalls nimmt sie zu. Dasselbe folgt nun für die Entropie,

$$\Delta S \geq 0 . \quad (9.26)$$

Die Entropie eines isolierten Systems wird von seiner Energie und den makroskopischen Parametern y_j abhängen, die das System charakterisieren. Wenn allein Wärme ausgetauscht wird, ist $\delta W = 0$ und $dE = \delta Q$. Wegen (9.25) ist

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE = \frac{dE}{T} , \quad (9.27)$$

und daher

$$dE = \delta Q = T dS , \quad dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (9.28)$$

Die infinitesimale Entropieänderung eines Systems stellt sich damit als die ihm zugeführte Wärmemenge pro Temperatur heraus. Je heißer das System schon war, desto weniger wird seine Entropie erhöht, wenn ihm weitere Wärme zugeführt wird.

Eine ähnliche Beziehung erhalten wir, wenn wir zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht betrachten, von denen das eine sehr viel „größer“ als das andere ist. Bezeichnen wir das größere System mit dem Index 1, ist damit gemeint, dass das System 2 sehr viel weniger Energie enthält als das System 1,

$$\frac{E_2}{E_1} \ll 1, \quad (9.29)$$

wenn beide Systeme miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen. Wenn das so ist, wird sich die Temperatur T_1 des großen Systems kaum merklich ändern, wenn das kleine mit ihm in thermischen Kontakt gebracht wird, sodass

$$\left| \frac{\partial \beta_1(E_1)}{\partial E_1} \delta Q \right| \ll \beta_1(E_1) \quad (9.30)$$

gilt, wenn zwischen den beiden Systemen die Wärmemenge δQ ausgetauscht wird: Weil das System 2 so viel kleiner als das System 1 ist, muss jede Wärmemenge, die es aufnehmen oder abgeben kann, klein gegenüber der Energie sein, die das System 1 enthält. Das große System 1 wird dann als *Wärmereservoir* oder *Wärmebad* bezeichnet.

Die Anzahl der dem Wärmereservoir zugänglichen Zustände verändert sich dann durch die Wärmemenge δQ nur wenig, sodass wir die Taylor-Entwicklung

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1(E_1 + \delta Q) &\approx \ln \Omega(E_1) + \frac{\partial \ln \Omega(E_1)}{\partial E_1} \delta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega(E_1)}{\partial E_1^2} \delta Q^2 \\ &\approx \ln \Omega(E_1) + \beta_1 \delta Q \end{aligned} \quad (9.31)$$

bis zur ersten Ordnung verwenden können. Multiplizieren wir mit k_B , erhalten wir die Entropieänderung

$$dS = \frac{\delta Q}{T_1}. \quad (9.32)$$

Die Entropie des Wärmereservoirs ändert sich im Kontakt mit einem sehr viel kleineren System um die ausgetauschte Wärmemenge, geteilt durch die Temperatur des Reservoirs.

9.3.2 Allgemeine Wechselwirkung

Was geschieht nun bei einer Wechselwirkung zwischen Systemen, bei denen nicht nur Energie ausgetauscht wird, sondern bei der sich auch

äußere Parameter der Hamiltonfunktion ändern können, sodass auch mechanische Arbeit verrichtet wird? Beschränken wir uns zunächst der Einfachheit halber wieder auf einen einzigen äußeren Parameter a . Die Energie E_n jedes Zustands n wird von ihm abhängen, $E_n = H_n(a)$, und sich in der Regel verändern, wenn a sich ändert,

$$dE_n = \frac{\partial H_n(a)}{\partial a} da = -X_n da . \quad (9.33)$$

Dabei haben wir die Definition der verallgemeinerten Kraft aus (8.37) verwendet.

Die Anzahl aller zugänglichen Zustände im Energieintervall zwischen E und $E + \delta E$ war $\Omega(E)$. Entsprechend bezeichnen wir mit $\Omega_X(E)$ die Anzahl aller Zustände zwischen E und $E + \delta E$, deren Energie sich um $-Xda$ verändert, wenn a um da verändert wird. Die gesamte Anzahl $\Omega(E)$ aller zugänglichen Zustände ist dann natürlich eine geeignete Summe (möglicherweise ein Integral) über alle möglichen Werte von X ,

$$\Omega(E) = \sum_X \Omega_X(E) . \quad (9.34)$$

Die Energien der zugänglichen Zustände verändern sich daher im Mittel um $\bar{X}da$, wobei

$$\bar{X} := \frac{1}{\Omega(E)} \sum_X X \Omega_X(E) \quad (9.35)$$

definiert ist.

Durch die Energieänderung der Zustände werden einige Zustände in das Energieband zwischen E und $E + \delta E$ eintreten und einige aus ihm austreten, wenn a sich ändert. Da die Anzahl der Zustände pro Energieeinheit gleich $\Omega(E)/\delta E$ ist, treten durch die Energieverschiebung am unteren Rand des Energiebands

$$d\Omega_+(E) = -\frac{\Omega(E)}{\delta E} \bar{X}(E) da \quad (9.36)$$

Zustände in das Energieband ein, während am oberen Rand

$$d\Omega_-(E) = -\frac{\Omega(E + \delta E)}{\delta E} \bar{X}(E + \delta E) da \quad (9.37)$$

Zustände aus ihm austreten. Diese Redeweise setzt voraus, dass \bar{X} negativ ist. Wenn stattdessen \bar{X} positiv wäre, träten die Zustände am unteren Rand des Energiebandes aus und an seinem oberen Rand ein, aber dadurch würde sich diese Betrachtung nicht ändern.

Die Anzahl zugänglicher Zustände im Energieband ändert sich also insgesamt um

$$\begin{aligned} d\Omega(E) &= d\Omega_+(E) - d\Omega_-(E) = \frac{(\Omega\bar{X})(E + \delta E) - (\Omega\bar{X})(E)}{\delta E} da \\ &= \frac{\partial(\Omega\bar{X})(E)}{\partial E} da , \end{aligned} \quad (9.38)$$

woraus

$$\frac{\partial \Omega}{\partial a} = \frac{\partial(\Omega \bar{X})}{\partial E} = \bar{X} \frac{\partial \Omega}{\partial E} + \Omega \frac{\partial \bar{X}}{\partial E} \quad (9.39)$$

folgt. Während der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung proportional zu f und damit sehr groß ist, ist der zweite Term dagegen vernachlässigbar klein. Also können wir in bester Näherung

$$\frac{\partial \Omega}{\partial a} = \bar{X} \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (9.40)$$

setzen. Teilen wir auf beiden Seiten durch $\Omega(E)$ und verwenden (9.6), folgt schließlich

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} = \beta \bar{X} . \quad (9.41)$$

Bei einer Wechselwirkung zwischen zwei gemeinsam isolierten Systemen, die nicht nur Wärme austauschen, sondern auch mechanische Arbeit aneinander verrichten können, ist das vollständige Differential von $\ln \Omega$ durch

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} da \quad (9.42)$$

gegeben. Wenn die Wechselwirkung quasistatisch erfolgt, sodass die verallgemeinerte Kraft \bar{X} definiert ist, und wenn sie zwei Gleichgewichtszustände miteinander verbindet, folgt daraus mit (9.41)

$$d \ln \Omega = \beta(dE + \bar{X} da) = \frac{1}{k_B T} (dE + \bar{X} da) . \quad (9.43)$$

Nach Multiplikation mit k_B erhalten wir schließlich

$$T dS = dE + \delta W = \delta Q . \quad (9.44)$$

Die Beziehung (9.28) bleibt also auch dann gültig, wenn durch die Wechselwirkung zweier Systeme nicht nur Wärme ausgetauscht, sondern auch auf quasistatische Weise mechanische Arbeit verrichtet wird.

Wird in einem Prozess keine Wärme ausgetauscht, heißt er *adiabatisch*. Ist dies bei einem *quasistatischen* Prozess der Fall, ist wegen (9.44) auch $dS = 0$. Das zeigt, dass sich die Entropie auch dann nicht ändert, wenn an einem isolierten System auf quasistatische Weise eine endliche Menge Arbeit verrichtet wird. Damit sind solche endlichen, adiabatischen und quasistatischen Prozesse auch *reversibel*. Beachten Sie aber, dass die Entropie auch bei adiabatischen Prozessen durchaus zunehmen kann, wenn der Prozess *nicht* quasistatisch geführt wird. Nur unter dieser Einschränkung trifft die häufige Identifizierung zu, dass *adiabatisch* auch *isentrop* bedeute.

9.4 Beispiele

9.4.1 Helium-Diffusion (Osmose)

Als erstes Beispiel betrachten wir einen Glasballon mit dem Volumen V_1 , der anfänglich mit Argon gefüllt sei. Das umgebende Volumen V_2 sei anfänglich mit Helium gefüllt. Beide Volumina $V_1 + V_2 = V$ seien gemeinsam nach außen isoliert, aber miteinander im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T . Anfänglich herrsche Druckgleichgewicht zwischen den beiden, $P_{1i} = P_{2i}$. Das Glas sei so beschaffen, dass es Helium durchlässt, Argon aber nicht. Was passiert?

Da das Helium in den Ballon eindringen kann, erfordert schon allein das statistische Grundpostulat, dass es sich gleichmäßig im gesamten Volumen V ausbreiten wird. Die Verteilung des Argons bleibt dagegen unverändert. Wenn $N_{\text{He,Ar}}$ die Gesamtzahlen der Helium- bzw. Argonatome sind, dringen

$$N_{\text{He},1} = \frac{V_1}{V} N_{\text{He}} \quad (9.45)$$

Heliumatome in V_1 ein.

Da die Temperatur gleich bleibt, brauchen wir nur die Abhängigkeit der Entropie vom Volumen zu betrachten. Wegen (8.19) ist

$$\Omega \propto V^N, \quad S \propto N \ln V. \quad (9.46)$$

Wegen (9.43) und (9.44) ist daher der Druck

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} \propto \frac{N}{V}. \quad (9.47)$$

Vor der Heliumdiffusion ist wegen

$$P_{1i} = P_{2i} \Rightarrow \frac{N_{\text{He}}}{V_2} = \frac{N_{\text{Ar}}}{V_1}. \quad (9.48)$$

Nachher muss der Druck im Volumen V_1 wegen der zusätzlichen Teilchen auf

$$\begin{aligned} P_{1f} &\propto \frac{N_{\text{He},1} + N_{\text{Ar}}}{V_1} = \frac{N_{\text{He}}}{V} + \frac{N_{\text{Ar}}}{V_1} = \frac{N_{\text{He}}}{V_2} \frac{V_2}{V} + \frac{N_{\text{Ar}}}{V_1} \\ &\propto P_{1i} \left(1 + \frac{V_2}{V} \right) \end{aligned} \quad (9.49)$$

ansteigen, während der Druck in V_2 auf

$$P_{2f} \propto \frac{N_{\text{He},2}}{V_2} = \frac{N_{\text{He}} - N_{\text{He},1}}{V_2} \propto P_{1i} \left(1 - \frac{V_1}{V} \right) \quad (9.50)$$

abfällt. Wenn $V_1 \ll V_2$ ist, steigt der Druck in V_1 gerade auf den doppelten Ausgangsdruck an.

9.4.2 Fermi-Druck

Fermionen sind Teilchen, von denen höchstens zwei dieselbe Phasenraumzelle besetzen dürfen. Elektronen gehören dazu. Wenn in einem festen Volumen V eine Anzahl N_e Elektronen untergebracht werden sollen, geht das nur, wenn der Phasenraum zu genügend hohen Impulsen p_F hin erweitert wird. Selbst bei $T = 0$ müssen Elektronen daher einen endlichen Druck haben, wenn sie in einem Volumen V eingesperrt sind. Wie groß ist dieser Druck?

Die Anzahl der Phasenraumzellen, die *einem* Elektron mit Impuls $p \leq p_F$ zur Verfügung stehen, ist

$$\Omega = \frac{V}{h_0^3} 4\pi \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{4\pi}{3h_0^3} V p_F^3 ; \quad (9.51)$$

das ist das Volumen im Ortsraum V , multipliziert mit dem Volumen im Impulsraum, geteilt durch die Größe h_0^3 der Phasenraumzellen. Für Quantensysteme ist $h_0 = h$, das Planck'sche Wirkungsquantum.

Die Anzahl der Phasenraumzellen muss für N_e Elektronen reichen, $N_e = 2\Omega$, wobei der Faktor zwei berücksichtigt, dass jede Phasenraumzelle durch zwei Elektronen besetzt werden darf, die sich durch ihren Spin unterscheiden müssen. Wir ersetzen außerdem den *Fermi-Impuls* p_F durch die (nicht-relativistische) *Fermi-Energie*

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (9.52)$$

und erhalten aus (9.51)

$$N_e = \frac{8\pi}{3h^3} V (2m\varepsilon_F)^{3/2} . \quad (9.53)$$

Die Fermi-Energie ist also durch

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3 N_e}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (9.54)$$

gegeben, und die mittlere Energie eines Fermions beträgt

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(\int_0^{p_F} p^2 dp \right)^{-1} \left(\int_0^{p_F} p^4 dp \right) = \frac{3}{5} \varepsilon_F . \quad (9.55)$$

Die Gesamtenergie der N Fermionen ist demnach

$$E = N_e \varepsilon = \frac{3}{5} N_e \varepsilon_F = \frac{3}{10} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2 N_e^{5/3}}{m_e V^{2/3}} . \quad (9.56)$$

Daraus erhalten wir den *Fermi-Druck*

$$P_F = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} , \quad (9.57)$$

d.h. der Fermi-Druck ist gerade gleich $2/3$ der Energiedichte. Dieser Druck baut sich allein deswegen auf, weil Elektronen den Phasenraum nicht beliebig dicht füllen dürfen. Er ist ein Beispiel für einen temperaturunabhängigen Druck.

Beachten Sie, dass wir in den letzten beiden Beispielen nur die Abzählung von Zuständen im Phasenraum und das Grundpostulat der statistischen Physik verwendet haben und trotzdem zu weitreichenden physikalischen Schlüssen gelangt sind!

9.4.3 Verlauf einer Adiabate

Eine *Adiabate* ist eine Kurve oder Fläche, auf der sich ein System unter *adiabatischen* Zustandsänderungen im Zustandsraum bewegt. Betrachten wir zum Beispiel ein Fermi-Gas, dessen Energie wie oben gezeigt durch

$$E = \frac{3}{2}PV \quad (9.58)$$

gegeben ist. Adiabatische Zustandsänderungen bedeuten $\delta Q = 0$, und daher mit (9.44) und (8.42)

$$-PdV = -\delta W = dE = \frac{3}{2}(PdV + VdP) . \quad (9.59)$$

Division durch PV und Trennung der Variablen P und V führt auf

$$-\frac{5}{2} \frac{dV}{V} = \frac{3}{2} \frac{dP}{P} \quad \Rightarrow \quad -\frac{5}{3} \ln V = \ln P + C' , \quad (9.60)$$

woraus sofort die Beziehung

$$P = CV^{-5/3} , \quad C := e^{C'} \quad (9.61)$$

für die Adiabate im P - V -Diagramm folgt.

Die Bedeutung der Konstante C wird klarer, wenn wir verlangen, dass der Druck gleich P_0 wird wenn das Volumen gleich V_0 ist. Das können wir erreichen, indem wir $C := P_0 V_0^{5/3}$ setzen. Dann lautet die Adiabaten-gleichung für dieses System

$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} . \quad (9.62)$$

Kapitel 10

Wahrscheinlichkeit

10.1 Definitionen

10.1.1 Kolmogorow'sche Axiome

Bevor wir mit der Thermodynamik fortfahren, ist es nützlich, Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung genauer zu besprechen, weil bei der weiteren Diskussion der Thermodynamik viel davon die Rede sein wird, mit welcher *Wahrscheinlichkeit* ein physikalisches System sich auf bestimmte Weise verhalten wird.

Von Wahrscheinlichkeiten bestimmter (physikalischer) Ereignisse zu reden, hat offenbar nur dann einen Sinn, wenn man sich vorstellt, dass eine vorgegebene, feste Ausgangssituation immer wieder hergestellt wird, aus der heraus sich eine Menge von *Ereignissen* $\{A_i | 1 \leq i \leq n\}$ ergeben kann, die nicht exakt vorhergesagt werden können. Wenn die Ausgangssituation, beispielsweise eine bestimmte experimentelle Konfiguration, N mal hergestellt wird und die Ereignisse A_i jeweils n_i mal eintreten, bezeichnet man die Zahlen

$$\frac{n_i}{N} \quad (10.1)$$

als die *relativen Häufigkeiten* der Ereignisse A_i .

Ein naheliegendes Beispiel ist das N -malige Werfen eines Würfels. Die Menge der Ereignisse sind die Zahlen 1 bis 6, die der Würfel zeigen kann. Wird der Wurf oft wiederholt, stellen die relativen Häufigkeiten der Zahlen ein Maß dafür da, wie „gut“ der Würfel ist. Seine „Güte“ wird dadurch bestimmt, dass man die relativen Häufigkeiten damit vergleicht, welche Werte man dafür erwartet. Der *Erwartungswert der relativen Häufigkeit* eines Zufallseignisses A_i heißt seine *Wahrscheinlichkeit* p_i . Im Fall des Würfels ist natürlich $p_i = 1/6$ für alle $1 \leq i \leq 6$. Irgendwelche Abweichungen der relativen Häufigkeiten von diesem Wert werden als Hinweis auf die Qualität des Würfels interpretiert.

Da die Summe aller Häufigkeiten n_i die gesamte Anzahl der Ereignisse N ergeben muss, gilt die *Normierungsbedingung*

$$\sum_{i=1}^N \frac{n_i}{N} = 1, \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1. \quad (10.2)$$

Der Wahrscheinlichkeitsrechnung liegen die *Kolmogorow'schen Axiome* zu Grunde.

Axiome von Kolmogorow

1. Jedem zufälligen Ereignis A_i wird eine reelle Zahl $0 \leq p_i := p(A_i) \leq 1$ zugeordnet, die Wahrscheinlichkeit von A_i .
2. Die Wahrscheinlichkeit des sicheren Ereignisses ist $p = 1$.
3. Sind A_1, A_2, \dots, A_n paarweise unvereinbare Ereignisse, $A_i \cap A_j = \emptyset$ für $i \neq j$, dann gilt

$$p\left(\bigcup_{i=1}^n A_i\right) = \sum_{i=1}^n p_i, \quad (10.3)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass *irgendeines* der Ereignisse A_i eintritt, ist die Summe ihrer Einzelwahrscheinlichkeiten. Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Ereignis A_i *nicht* eintritt,

$$p(\bar{A}_i) = p(A_i) + p(\bar{A}_i) - p(A_i) = 1 - p(A_i), \quad (10.4)$$

wenn \bar{A}_i das Ereignis „nicht A_i “ kennzeichnet.

Wenn bereits bekannt ist, dass das Ereignis A_i eingetreten ist, ändert sich in der Regel die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein anderes Ereignis A_j eintreten kann. Solche Wahrscheinlichkeiten heißen *bedingt* und werden durch $p(A_j|A_i)$ („Wahrscheinlichkeit für A_j gegeben A_i “) notiert.

Bayes'scher Satz

Die bedingte Wahrscheinlichkeit ist durch den unmittelbar einleuchtenden *Bayes'schen Satz*

$$p(A_i \cap A_j) = p(A_j|A_i)p(A_i) \quad (10.5)$$

mit den unbedingten Wahrscheinlichkeiten $p(A_i)$ und $p(A_i \cap A_j)$ verbunden.

Zwei Ereignisse A_i und A_j heißen *unabhängig*, wenn

$$p(A_j|A_i) = p(A_j) \quad (10.6)$$

ist. In diesem Falle folgt aus dem Bayes'schen Satz die Multiplikationsregel

$$p(A_i \cap A_j) = p(A_i)p(A_j) \quad (10.7)$$

für die Wahrscheinlichkeiten unabhängiger Ereignisse.

10.1.2 Beispiele

Beim Russischen Roulette wird eine der sechs Kammern eines Trommelrevolvers geladen, während die anderen leer bleiben. Der Spieler dreht die Trommel zufällig und drückt ab. Die Wahrscheinlichkeit, einen Schuß abzugeben, ist $p = 1/6$. Da jeder neue Versuch vom vorherigen unabhängig ist, ist die Wahrscheinlichkeit, auch nach dem N -ten Versuch noch keinen Schuß abgegeben zu haben, gleich $(1 - p)^N = (5/6)^N$. Die Wahrscheinlichkeit, den Schuß genau beim N -ten Versuch abzugeben, ist $(1 - p)^{N-1}p = (5/6)^{N-1} \cdot (1/6)$; bei $N = 10$ beträgt sie 3.2%.

Varianten des folgenden Problems wurden unter vielen verschiedenen Namen bekannt: Ein Zauberer fordert Sie auf, eines von drei verschlossenen Kästchen A , B und C zu wählen, aber nicht zu öffnen. In einem sei ein Diamant, in den anderen beiden Kohle. Sie wählen A . Daraufhin öffnet der Zauberer B , worin sich Kohle befindet, und fragt Sie, ob Sie Ihre Wahl ändern möchten. Sollten Sie das?

Seien $D_{A,B,C}$ die Ereignisse „Diamant in A , B oder C “ und $Z_{A,B,C}$ die Ereignisse „Zauberer öffnet A , B oder C “. Für Ihre Entscheidung brauchen Sie die bedingte Wahrscheinlichkeit $p(D_C|Z_B)$, den Diamant in C zu finden, nachdem der Zauberer Ihnen B gezeigt hat. Nach dem Bayes'schen Satz (10.5) ist

$$p(D_C|Z_B)p(Z_B) = p(D_C \cap Z_B) = p(Z_B \cap D_C) = p(Z_B|D_C)p(D_C) . \quad (10.8)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass Ihnen der Zauberer B zeigt, ist dadurch bedingt, wo der Diamant tatsächlich ist,

$$p(Z_B) = p(Z_B|D_A)p(D_A) + p(Z_B|D_B)p(D_B) + p(Z_B|D_C)p(D_C) . \quad (10.9)$$

Aus (10.8) und (10.9) folgt

$$p(D_C|Z_B) = \frac{p(Z_B|D_C)p(D_C)}{p(Z_B|D_A)p(D_A) + p(Z_B|D_B)p(D_B) + p(Z_B|D_C)p(D_C)} . \quad (10.10)$$

Alle Wahrscheinlichkeiten auf der rechten Seite dieser Gleichung sind bekannt. Zunächst ist $p(D_A) = p(D_B) = p(D_C) = 1/3$. Da Sie A gewählt haben, muss $p(Z_B|D_C) = 1$ sein, weil der Zauberer Ihnen dann nur B zeigen kann. Dagegen ist $p(Z_B|D_A) = 1/2$, weil der Zauberer Ihnen B oder C zeigen kann, wenn der Diamant in A ist, und $p(Z_B|D_B) = 0$, weil der Zauberer Ihnen dann nicht B zeigen wird. Daher ist

$$p(D_C|Z_B) = \frac{1/3}{1/2 \cdot 1/3 + 0 \cdot 1/3 + 1 \cdot 1/3} = \frac{2}{3} . \quad (10.11)$$

Sie sollten also durchaus zu C wechseln, denn $p(D_A) = 1/3!$

10.1.3 Mittelwert und Streuung

Wenn eine Größe die n diskreten Werte u_i annehmen kann, die mit den Wahrscheinlichkeiten p_i auftreten, dann ist der *Mittelwert* von u durch

$$\langle u \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n u_i p_i}{\sum_{i=1}^n p_i} = \sum_{i=1}^n u_i p_i \quad (10.12)$$

gegeben, wobei im letzten Schritt verwendet wurde, dass die Wahrscheinlichkeiten normiert sind. Dies gilt natürlich ebenso für jede Funktion $f(u)$ von u , sodass

$$\langle f(u) \rangle = \sum_{i=1}^n f(u_i) p_i \quad (10.13)$$

der Mittelwert von $f(u)$ ist. Daraus können wir gleich zwei wichtige Ergebnisse folgern, nämlich

$$\langle f(u) + g(u) \rangle = \sum_{i=1}^n [f(u_i) + g(u_i)] p_i = \langle f(u) \rangle + \langle g(u) \rangle \quad (10.14)$$

und

$$\langle \lambda f(u) \rangle = \sum_{i=1}^n [\lambda f(u_i)] p_i = \lambda \langle f(u) \rangle . \quad (10.15)$$

Der Mittelwert der *Abweichung* vom Mittelwert verschwindet natürlich,

$$\langle u - \langle u \rangle \rangle = \sum_{i=1}^n (u_i - \langle u \rangle) p_i = \langle u \rangle - \langle u \rangle = 0 . \quad (10.16)$$

Eine sehr wichtige Information über Wahrscheinlichkeitsverteilungen ist, wie sehr die Werte u_i um ihren Mittelwert streuen. Dies wird durch die *Varianz* oder *Streuung*

$$\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle = \sum_{i=1}^n (u_i - \langle u \rangle)^2 p_i \geq 0 \quad (10.17)$$

angegeben. Offenbar gilt aufgrund der Definition

$$\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle = \langle u^2 \rangle - 2\langle u \rangle^2 + \langle u \rangle^2 = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 , \quad (10.18)$$

und wegen (10.17) muss

$$\langle u^2 \rangle \geq \langle u \rangle^2 \quad (10.19)$$

sein.

10.2 Zufallsbewegung, Binomial- und Gauß- verteilung

10.2.1 Zufallsbewegung

Betrachten wir die Bewegung eines Teilchens in einer Dimension, das in regelmäßigen Zeitabständen gleich lange Schritte der Länge 1 nach rechts oder links ausführen kann, wobei beide Richtungen gleich wahrscheinlich seien. Wenn viele Teilchen vom selben Punkt aus auf diese Zufallsreise geschickt werden und nach einer festen Zeit untersucht wird, wie sie sich räumlich verteilt haben, welche Verteilung wird man finden?

Zu jedem Zeitpunkt kann das Teilchen zwischen rechts und links wählen. Es gibt also zwei mögliche Ereignisse, „Schritt nach rechts“ oder „Schritt nach links“. Wenn „Schritt nach rechts“ die Wahrscheinlichkeit p bekommt, muss „Schritt nach links“ die Wahrscheinlichkeit $1 - p$ bekommen. Bezeichnet m den Abstand des Teilchens vom Ausgangspunkt, dann ist offenbar

$$m = n_1 - n_2, \quad (10.20)$$

wenn n_1 und n_2 die Anzahlen der Schritte nach rechts und links sind. Insgesamt muss natürlich

$$n_1 + n_2 = N \quad (10.21)$$

sein, wenn insgesamt N Schritte ausgeführt wurden. Kombination der beiden Gleichungen (10.20) und (10.21) ergibt

$$m = 2n_1 - N. \quad (10.22)$$

Die Wahrscheinlichkeit, in einer *bestimmten* Reihenfolge n_1 Schritte nach rechts und n_2 Schritte nach links zu gehen, ist

$$p^{n_1}(1 - p)^{n_2}. \quad (10.23)$$

Da die Schritte aber in *beliebiger* Reihenfolge ausgeführt werden können, gibt es dafür

$$\frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} \quad (10.24)$$

Möglichkeiten, weil zunächst die N Schritte auf $N!$ Weisen permutiert werden können, ebenso aber auch die Schritte nach rechts und links. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen nach N Schritten insgesamt n_1 Schritte nach rechts und $n_2 = N - n_1$ Schritte nach links gegangen ist, muss also

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1}(1 - p)^{N - n_1} =: \binom{N}{n_1} p^{n_1}(1 - p)^{N - n_1} \quad (10.25)$$

sein. Diese Verteilung der Wahrscheinlichkeiten heißt *Binomialverteilung*, weil sie an die allgemeine binomische Formel

$$(p + q)^N = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} p^i q^{N-i} \quad (10.26)$$

erinnert.

Wie wir oben gesehen haben, steht m fest, wenn n_1 gegeben ist. Also folgt aus (10.25) sofort die *Wahrscheinlichkeitsverteilung* dafür, dass das Teilchen sich nach N Schritten im Abstand m vom Ausgangspunkt befindet,

$$P_N(m) = W_N\left(\frac{N+m}{2}\right) = \binom{N}{(N+m)/2} p^{(N+m)/2} (1-p)^{(N-m)/2}. \quad (10.27)$$

Für $p = 1/2$ nimmt sie die symmetrische Form

$$P_N(m) = \binom{N}{(N+m)/2} 2^{-N} \quad (10.28)$$

an.

Für die Binomialverteilung (10.27) erhalten wir Mittelwerte durch einen häufig sehr nützlichen Trick. Der Abstand m vom Ursprung kann alle ganzzahligen Werte zwischen $-N \leq m \leq N$ annehmen. Damit ist der Mittelwert durch

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \sum_{m=-N}^N m P_N(m) \\ &= \sum_{m=-N}^N m \binom{N}{(N+m)/2} p^{(N+m)/2} (1-p)^{(N-m)/2} \end{aligned} \quad (10.29)$$

bestimmt. Um dies zu berechnen, gehen wir zurück zu

$$W_N(n_1) = \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1}, \quad (10.30)$$

worin jetzt p und q als unabhängig angesehen werden. Die binomische Formel (10.26) verlangt

$$\sum_{n_1=0}^N W_N(n_1) = (p + q)^N. \quad (10.31)$$

Dann ist

$$p \frac{\partial}{\partial p} W_N(n_1) = n_1 W_N(n_1) \quad (10.32)$$

und daher

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^N n_1 W_N(n_1) &= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n_1=0}^N W_N(n_1) \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N = N p (p + q)^{N-1}. \end{aligned} \quad (10.33)$$

Setzen wir hier wieder $p = 1 - q$, folgt

$$\langle n_1 \rangle = Np = \frac{N}{2} \quad (10.34)$$

für $p = 1/2$, und damit aus (10.22)

$$\langle m \rangle = 2\langle n_1 \rangle - N = 0. \quad (10.35)$$

Natürlich muss das so sein, weil der mittlere Ort des Teilchens der Ursprung bleiben muss, wenn es sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach rechts oder links bewegen kann.

Die Streuung von m kann mit demselben Trick berechnet werden. Zunächst ist

$$\begin{aligned} \langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle &= \langle m^2 \rangle = \langle (2n_1 - N)^2 \rangle \\ &= 4\langle n_1^2 \rangle - 4\langle n_1 \rangle N + N^2 = 4\langle n_1^2 \rangle - N^2. \end{aligned} \quad (10.36)$$

Dann verwenden wir (10.32) ein zweites Mal,

$$\left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 W_N(n_1) = n_1^2 W_N(n_1), \quad (10.37)$$

summieren über alle n_1 und bekommen

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^N n_1^2 W_N(n_1) &= \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p + q)^N = (Np)^2 + Np - Np^2 \\ &= \langle n_1 \rangle^2 + Np(1 - p). \end{aligned} \quad (10.38)$$

Nach (10.18) ist die Streuung von n_1

$$\langle (n_1 - \langle n_1 \rangle)^2 \rangle = \langle n_1^2 \rangle - \langle n_1 \rangle^2 = Np(1 - p) = \frac{N}{4}, \quad (10.39)$$

wenn $p = 1/2$ ist. Außerdem erhalten wir aus (10.36) mit (10.34) und (10.38)

$$\langle m^2 \rangle = 4\left[\langle n_1 \rangle^2 + Np(1 - p)\right] - N^2 = N. \quad (10.40)$$

10.2.2 Grenzfall großer N

Die Streuung (10.39) von n_1 nimmt linear mit N zu, ebenso wie der Mittelwert $\langle n_1 \rangle = N/2$. Ein Maß für die typische Abweichung von n_1 vom Mittelwert $\langle n_1 \rangle$ ist die *Standardabweichung*, die allgemein als Wurzel aus der Streuung

$$\sigma_u := \langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle^{1/2} \quad (10.41)$$

definiert ist und im Fall von n_1

$$\sigma_{n_1} = \frac{\sqrt{N}}{2} \quad (10.42)$$

beträgt. Relativ zum Mittelwert nimmt die Standardabweichung also wie

$$\frac{\sigma_{n_1}}{\langle n_1 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (10.43)$$

ab. Das Maximum der Verteilung $W_N(n_1)$ wird also umso schärfer, je größer N wird.

Im Grenzfall sehr großer N können wir die Zahlen n_1 als kontinuierlich auffassen. Dann kann $W_N(n_1)$ nach n_1 abgeleitet werden, und wir können $W_N(n_1)$ in eine Taylorreihe um $\langle n_1 \rangle$ entwickeln. Praktischer ist es jedoch, statt dessen $\ln W_N(n_1)$ zu entwickeln, weil dann die Rechnung erheblich einfacher wird. Also betrachten wir

$$\begin{aligned} \ln W_N(n_1) &= \ln W_N(\langle n_1 \rangle) + \left. \frac{\partial \ln W_N(n_1)}{\partial n_1} \right|_{\langle n_1 \rangle} (n_1 - \langle n_1 \rangle) \\ &+ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln W_N(n_1)}{\partial n_1^2} \right|_{\langle n_1 \rangle} (n_1 - \langle n_1 \rangle)^2 + \dots \end{aligned} \quad (10.44)$$

und brechen nach der zweiten Ordnung ab, weil typische Abweichungen vom Mittelwert mit wachsendem N immer kleiner werden. Da wir um das Maximum entwickeln, verschwindet die erste Ableitung, sodass

$$\ln W_N(n_1) \approx \ln W_N(\langle n_1 \rangle) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln W_N(n_1)}{\partial n_1^2} \right|_{\langle n_1 \rangle} (n_1 - \langle n_1 \rangle)^2 \quad (10.45)$$

genähert werden kann.

Mit dem Ausdruck für $W_N(n_1)$ aus (10.25) erhalten wir

$$\begin{aligned} \ln W_N(n_1) &= \ln N! - \ln n_1! - \ln(N - n_1)! \\ &+ n_1 \ln p + (N - n_1) \ln(1 - p). \end{aligned} \quad (10.46)$$

Für große n können wir $\ln n$ als kontinuierlich ansehen und die Ableitung durch

$$\begin{aligned} \frac{d \ln n!}{dn} &\approx \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{1} = \ln \frac{(n+1)!}{n!} = \ln(n+1) \\ &\approx \ln n \end{aligned} \quad (10.47)$$

nähern. Damit wird die Ableitung von $\ln W_N(n_1)$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln W_N(n_1)}{dn_1} &= -\ln n_1 + \ln(N - n_1) + \ln p - \ln(1 - p) \\ &= \ln \left[\frac{N - n_1}{n_1} \frac{p}{1 - p} \right]. \end{aligned} \quad (10.48)$$

Sie verschwindet, wenn

$$(N - n_1)p = n_1(1 - p) \Rightarrow n_1 = Np = \langle n_1 \rangle \quad (10.49)$$

ist, d.h. das Maximum der Verteilung liegt tatsächlich beim Mittelwert $\langle n_1 \rangle$.

Die zweite Ableitung ergibt bei $n_1 = \langle n_1 \rangle = N/2$

$$\left. \frac{d^2 \ln W_N(n_1)}{dn_1^2} \right|_{\langle n_1 \rangle} = -\frac{1}{\langle n_1 \rangle} - \frac{1}{N - \langle n_1 \rangle} = -\frac{4}{N} = -\sigma_{n_1}^{-2}. \quad (10.50)$$

Sie ist offensichtlich negativ und bestätigt dadurch, dass das Extremum bei $n_1 = \langle n_1 \rangle$ wirklich ein Maximum ist.

Zusammenfassend sehen wir, dass die Verteilung $W_N(n_1)$ bei sehr großen N in die *Gaußverteilung*

$$W(n_1) = W_0 \exp \left[-\frac{(n_1 - \langle n_1 \rangle)^2}{2\sigma_{n_1}^2} \right] \quad (10.51)$$

übergeht. Die Amplitude W_0 muss so gewählt werden, dass die Summe aller Wahrscheinlichkeiten eins ergibt. Für kontinuierliche n_1 bedeutet das

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} W(n_1) dn_1 = W_0 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma_{n_1}^2} \right) dx = W_0 \sqrt{2\pi\sigma^2}, \quad (10.52)$$

sodass die normierte Verteilung

$$W(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left(-\frac{(n_1 - \langle n_1 \rangle)^2}{2\sigma_{n_1}^2} \right) \quad (10.53)$$

lautet.

Das ist die *Gauß'sche Normalverteilung*, die allgemein in der Form

$$G(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right) \quad (10.54)$$

geschrieben wird, wenn sie den Mittelwert μ und die Standardabweichung σ hat. Sie besagt, dass die Wahrscheinlichkeit, eine normalverteilte Größe im kleinen Intervall zwischen x und $x + dx$ zu finden, gerade gleich

$$dP(x) = G(x; \mu, \sigma) dx \quad (10.55)$$

ist.

10.3 Die Maxwell- und die Boltzmann-Verteilung

10.3.1 Die Maxwell-Verteilung

Wir fragen nun danach, wie die Geschwindigkeiten der Teilchen eines Gases verteilt sein mögen, d.h. wir suchen eine Verteilungsfunktion $f(v_x, v_y, v_z)$ im Geschwindigkeitsraum so, dass die Größe

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \quad (10.56)$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit zwischen (v_x, v_y, v_z) und $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ zu finden.

Von Maxwell selbst stammt folgende elegante Überlegung: In einem Gas im thermodynamischen Gleichgewicht wird die Geschwindigkeitsverteilung nicht mehr von der Richtung der Bewegung abhängen, weil alle Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten werden. Also kann die Verteilung nur vom Betrag von \vec{v} oder, äquivalent dazu, nur von \vec{v}^2 abhängen. Weiterhin müssen die Wahrscheinlichkeiten dafür voneinander unabhängig sein, in welcher Raumrichtung sich die Teilchen bewegen. Also muss

$$f(\vec{v}^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2) \quad (10.57)$$

gelten. Das *Produkt* der Verteilungsfunktionen der Geschwindigkeitsquadrate in allen Koordinatenrichtungen muss also gleich der Verteilungsfunktion der *Summe* der Geschwindigkeitsquadrate sein.

Die einzige Funktion f , die dieser Forderung genügt, ist die Exponentialfunktion. Wir müssen also

$$f(\vec{v}^2) = C \exp(a\vec{v}^2) \quad (10.58)$$

fordern. Die Größen C und a dürfen nicht von der Geschwindigkeit abhängen, sind aber sonst vorerst beliebig.

Damit die Verteilung (10.58) überhaupt normiert werden kann, muss $a < 0$ sein. Damit nimmt die Verteilung die Form einer Gaußverteilung im Geschwindigkeitsraum mit dem Mittelwert $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$ und der Standardabweichung

$$\sigma_v = \frac{1}{\sqrt{2a}} \quad (10.59)$$

an. Die Normierung ergibt sich dann direkt aus (10.54),

$$C = \frac{1}{(2\pi\sigma_v^2)^{3/2}}, \quad (10.60)$$

wobei der Exponent $3/2$ daher kommt, dass ja in jeder Raumrichtung normiert werden muss.

Nun bleibt nur noch die Bedeutung von a zu bestimmen. Offenbar muss die Streuung jeder Geschwindigkeitskomponente um ihren Mittelwert gleich σ_v sein. Also müssen wir

$$\langle v_i^2 \rangle = \sigma_v^2 . \quad (10.61)$$

fordern. Die mittleren Geschwindigkeitsquadrate hängen natürlich mit der mittleren Energie ε der Gasteilchen zusammen. In der Bewegung in jede Raumrichtung muss im Mittel dieselbe Energie stecken, weil die Raumrichtungen nicht voneinander verschieden sind. Deswegen muss

$$\varepsilon = \frac{m}{2} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{3m}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{3m}{2} \sigma_v^2 \quad (10.62)$$

gelten. Die Streuung der Geschwindigkeit muss demnach proportional zur mittleren Energie eines Gasteilchens sein. In (11.42) werden wir sehen, dass die Energie eines idealen Gases aus N Teilchen

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (10.63)$$

ist, weshalb

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \sigma_v^2 = \frac{k_B T}{m} \quad (10.64)$$

sein muss. Wir erhalten damit die *Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung*

$$f(\vec{v}^2) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T} \right) . \quad (10.65)$$

10.3.2 Die Boltzmann-Verteilung

Betrachten wir ein isoliertes Gesamtsystem der Energie E , das aus einem Wärmereservoir A_1 der Energie E_1 und einem sehr viel kleineren System A_2 mit der Energie $E_2 = E - E_1$ besteht, das mit A_1 im thermischen Gleichgewicht steht. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, das System A_2 im Zustand n bei der Energie E_n zu finden?

Nach dem statistischen Grundpostulat ist diese Wahrscheinlichkeit proportional zur Anzahl der dem Gesamtsystem zugänglichen Mikrozustände. Da das System A_2 gerade in dem einen festen Zustand n sein soll, ist

$$p_n \propto \Omega_1(E - E_n) , \quad (10.66)$$

wobei $\Omega_1(E_1)$ wie üblich die Anzahl der dem Reservoir zugänglichen Mikrozustände ist.

Da $E_n \ll E$ sein muss, weil es sich bei A_1 um ein Wärmereservoir handelt, können wir $\ln \Omega_1(E - E_n)$ wieder um die Gesamtenergie E entwickeln,

$$\ln \Omega_1(E - E_n) = \ln \Omega_1(E) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=E} E_n + O(E_n^2) . \quad (10.67)$$

Verwenden wir hier (9.6), folgt zunächst

$$\Omega_1(E - E_n) = \Omega_1(E) e^{-\beta_1 E_n}, \quad (10.68)$$

und daraus

$$p_n \propto e^{-\beta E_n} = e^{-E_n/k_B T}, \quad (10.69)$$

wobei T die Temperatur des Wärmereservoirs (und damit auch des Systems A_2) ist. Die Proportionalitätskonstante folgt aus der Bedingung, dass die Wahrscheinlichkeiten auf eins normiert sein müssen,

$$p_n = C^{-1} e^{-E_n/k_B T}, \quad C := \sum_n e^{-E_n/k_B T}. \quad (10.70)$$

Dieses sehr allgemein gültige Ergebnis ist die *Boltzmann-Verteilung*. Sie zeigt, dass die Besetzung der Zustände eines Systems, das sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir befindet, exponentiell von dem Verhältnis der Zustandsenergie E_n zur thermischen Energie $k_B T$ abhängt.

Kapitel 11

Einfache Anwendungen auf die Thermodynamik

11.1 Einfache thermodynamische Beziehungen

11.1.1 Eindeutigkeit der Entropie

Die Entropie ist ein logarithmisches Maß für die Anzahl der Mikrozustände, die ein isoliertes System einnehmen kann. In wie viele Mikrozustände der zugängliche Bereich des Phasenraums gegliedert wird, hängt aber von unserer willkürlichen Wahl der Konstante h_0 in (8.3) ab, denn

$$\Omega = \frac{1}{h_0^f} \int \prod_{i=1}^f dq_i \int \prod_{j=1}^f dp_j =: \frac{\Gamma}{h_0^f} \quad (11.1)$$

hängt offensichtlich von h_0 ab. Die Größe Γ ist das gesamte zugängliche Phasenraumvolumen. Die Entropie

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \Gamma - k_B f \ln h_0 \quad (11.2)$$

ist wegen der willkürlichen Wahl von h_0 nur bis auf eine additive Konstante festgelegt.

Dies gilt jedoch nur in der klassischen Mechanik, die einen kontinuierlichen Phasenraum zur Verfügung hat. In der Quantenmechanik stellt sich heraus, dass es eine natürliche Wahl für h_0 gibt, nämlich das *Planck'sche Wirkungsquantum*

$$h = 6.626 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}^{-1} . \quad (11.3)$$

Erst dann verliert die Entropie ihre Uneindeutigkeit.

Nimmt die Energie eines Systems immer weiter ab, wird sich das ihm zugängliche Phasenraumvolumen Γ drastisch verringern. Wenn die Energie

gegen Null geht, $E \rightarrow 0$, werden nur einer oder wenige Zustände übrig bleiben, in denen sich das System aufhalten kann, sodass $\ln \Gamma$ ebenfalls gegen Null schrumpft. Da die Entropie in der klassischen Physik nur bis auf eine Konstante bestimmt ist, wird sie im Allgemeinen nicht gegen Null gehen. Die Konstante kann aber so gewählt werden, dass $S \rightarrow 0$ geht, wenn $E \rightarrow 0$ geht. Gleichzeitig wird auch die Temperatur gegen Null gehen, $T \rightarrow 0$. In diesem Sinn ist die Aussage gerechtfertigt,

$$S \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0. \quad (11.4)$$

Sie wird als *dritter Hauptsatz der Thermodynamik* bezeichnet. Der Nullpunkt der absoluten Temperaturskala liegt bei

$$T_0 = -273.15^\circ \text{ Celsius}. \quad (11.5)$$

Eine aufgenommene oder abgegebene infinitesimale Wärmemenge δQ hatten wir als unvollständiges Differential identifiziert, aber bemerkenswerterweise muss das Differential der Entropie vollständig sein, weil die Entropie als Zustandsgröße des Systems nur den Anfangs- und Endzustand einer quasi-statischen Zustandsänderung kennzeichnet,

$$S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}. \quad (11.6)$$

Die bemerkenswerte Feststellung darin ist, dass der Faktor $1/T$ offenbar ein *integrierender Faktor* für δQ ist.

Größen wie die Masse, die Energie, die Entropie und das Volumen addieren sich, wenn zwei Systeme, die im Gleichgewicht zueinander stehen, kombiniert werden. Solche Größen heißen *extensiv*. *Intensive* Größen sind dagegen solche, die gleich bleiben, wenn die beiden Systeme kombiniert werden. Dazu gehören die Massendichte, die Temperatur und der Druck.

11.1.2 Thermisches und mechanisches Gleichgewicht

Betrachten wir zwei gemeinsam isolierte Systeme, die untereinander Wärme austauschen und dadurch mechanische Arbeit aneinander verrichten können, dass sie ihre Volumina ändern. Der einzige äußere Zustandsparameter ist demnach das Volumen V , und wir können die Entropie in der Form

$$S(E, V) = S_1(E_1, V_1) + S_2(E - E_1, V - V_1) \quad (11.7)$$

schreiben. In (8.41) haben wir gesehen, dass die zum Volumen gehörende verallgemeinerte Kraft der Druck P ist. Gleichgewicht wird dort eintreten, wo $S(E, V)$ maximal wird. Dort verschwindet dS , woraus

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 = 0 \end{aligned} \quad (11.8)$$

folgt, weil die Ableitung der Entropie nach dem Volumen bei konstanter Energie wegen (9.43) durch

$$\delta Q = T dS = \delta W = P dV \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T} \quad (11.9)$$

gegeben ist. Die Energieänderung dE_1 und die Volumenänderung dV_1 müssen infinitesimal klein sein, sind aber sonst beliebig. Daher müssen ihre beiden Vorfaktoren in (11.8) separat verschwinden, weshalb

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \quad (11.10)$$

gelten müssen. Außer den Temperaturen gleichen sich also die Drücke in den beiden Systemen aneinander an.

11.1.3 Wärmekapazität und spezifische Wärme

Die Aufnahmefähigkeit eines Systems für Wärme wird durch die *Wärmekapazität* beschrieben, die durch

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (11.11)$$

beschrieben wird. Dabei ist x ein äußerer Zustandsparameter, der während der Wärmeaufnahme konstant gehalten wird. Die Notation

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_x \quad (11.12)$$

drückt dies allgemein und explizit aus: Die partielle Ableitung von A nach B wird ausgeführt, wobei x konstant bleibt. Zum Beispiel könnte x das Volumen oder der Druck sein, je nachdem, ob das Gas sein Volumen oder seinen Druck beibehalten muss, während es seine Energie um δQ erhöht.

Die Wärmekapazität selbst ist noch keine Materialgröße, weil sie noch davon abhängt, wie viele Teilchen bzw. welche Masse das System enthält. Deswegen führt man die *spezifische Wärme* c_x ein, indem man C_x entweder durch die *Stoffmenge* ν oder die Masse m teilt. Das Ergebnis ist

$$c_x = \frac{C_x}{\nu} \quad \text{oder} \quad c_x = \frac{C_x}{m}, \quad (11.13)$$

mit den Einheiten $\text{erg K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ im ersten und $\text{erg K}^{-1} \text{g}^{-1}$ im zweiten Fall. Zur Erinnerung: Die Stoffmenge ist die Anzahl der Teilchen N in Einheiten der Avogadrozahl,

$$\nu := \frac{N}{N_A} = \frac{N}{6.022 \cdot 10^{23}}. \quad (11.14)$$

Damit können wir sofort angeben, welche Temperatur sich einstellen wird, wenn zwei gemeinsam isolierte Systeme in thermischen Kontakt gebracht werden. Wenn keinerlei mechanische Arbeit ausgeübt wird, gilt

$$Q_1 + Q_2 = 0 = m_1 \int_{T_1}^T c_{V1}(T')dT' + m_2 \int_{T_2}^T c_{V2}(T')dT' , \quad (11.15)$$

wenn c_V die spezifische Wärme pro Masse bei konstantem Volumen ist. Wenn zudem noch c_V von der Temperatur zumindest in genügender Näherung unabhängig ist, erhalten wir daraus

$$m_1 c_{V1}(T - T_1) + m_2 c_{V2}(T - T_2) = 0 , \quad (11.16)$$

woraus die *Mischungstemperatur*

$$T = \frac{m_1 c_{V1} T_1 + m_2 c_{V2} T_2}{m_1 c_{V1} + m_2 c_{V2}} \quad (11.17)$$

folgt.

Ebenso können wir die Entropie berechnen. Bei quasistatischer Prozessführung von einer Temperatur T_i zu einer anderen T_f gilt, wenn der äußere Parameter x konstant gehalten wird,

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f C_x \frac{dT}{T} = C_x \ln \frac{T_f}{T_i} , \quad (11.18)$$

wenn die Wärmekapazität C_x wieder nicht oder kaum von T abhängt.

11.2 Das ideale Gas

11.2.1 Vorbemerkungen

Wir werden nun die bisher gewonnenen Aussagen über thermodynamische Systeme im Gleichgewicht auf konkrete Beispiele anwenden. Allen diesen Betrachtungen wird der *erste Hauptsatz der Thermodynamik*

$$\delta Q = T dS = dE + \delta W \quad (11.19)$$

zu Grunde liegen. Die mechanische Arbeit δW wird in der Regel durch Änderung des Volumens verrichtet werden, sodass $\delta W = PdV$ gilt. Wenn keine weiteren äußeren Parameter auftreten, ist $S = S(E, V)$.

Wie unter (11.12) erwähnt, werden die auftretenden partiellen Ableitungen nach bestimmten äußeren Parametern in der Thermodynamik dadurch gekennzeichnet, dass man die jeweils konstant gehaltenen Parameter als Subskript angibt. Diese Notation mag zunächst künstlich erscheinen, weil die partielle Ableitung einer Funktion $f(x_1, \dots, x_n)$ nach

x_i gerade so definiert ist, dass dabei alle x_j mit $j \neq i$ konstant gehalten werden. Die explizite Angabe der konstant zu haltenden Größe ist in der Thermodynamik aber deswegen wichtig, weil oft ganz andere Größen als die expliziten oder „natürlichen“ unabhängigen Variablen der thermodynamischen Funktionen konstant gehalten werden müssen.

So betrachten wir z.B. die Entropie als Funktion der Energie E und des Volumens V , müssen aber bei der Betrachtung der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck eine andere Größe als E oder V konstant halten. Dabei treten die Ableitungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_P \quad (11.20)$$

auf.

Dies wird durch folgendes Bild illustriert. Eine vollständige Menge äußerer, makroskopischer Zustandsparameter spannt einen Raum auf, den *Zustandsraum*. Dafür können in einfachen Fällen E und V gewählt werden, aber ebenso gut kämen auch E und P in Frage. Die Entropie $S(E, V)$ definiert nun eine Funktion auf diesem zweidimensionalen Zustandsraum. Im Gleichgewicht wird sie sich über jedem Punkt (E, V) auf einen bestimmten Wert einstellen, sofern der makroskopische Zustand (E, V) überhaupt mit dem System verträglich ist. Dadurch entsteht die *Zustandsfläche* $S(E, V)$, auf der das System sich bei einer Änderung der Zustandsparameter E und V bewegen wird, sofern es im Gleichgewicht bleibt. Ein konstanter Druck P definiert eine Kurve in der E - V -Ebene, deren Projektion auf die Zustandsfläche angibt, wohin sich das System im Gleichgewicht bewegen wird, wenn E und V so verändert werden, dass P konstant bleibt.

Wir beginnen damit, Aussagen über ideale Gase herzuleiten. Wie schon erwähnt, heißen Gase ideal, wenn ihre Teilchen nur durch direkte Stöße miteinander wechselwirken und als Punktteilchen behandelt werden können. Dann ist die Anzahl der zugänglichen Zustände im Phasenraum

$$\Omega = \frac{V^N \omega(E)}{h_0^{3N}}, \quad (11.21)$$

wobei $\omega(E)$ eine Funktion der Energie allein ist. Damit ist die Entropie

$$S = k_B N \ln V + k_B \ln \omega(E) - 3Nk_B \ln h_0, \quad (11.22)$$

woraus wir bereits nach (9.41) die *Zustandsgleichung*

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{k_B N}{V} \quad \Rightarrow \quad PV = Nk_B T \quad (11.23)$$

erhalten. Die Temperatur, nach (9.25) durch

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{\omega(E)} \frac{\partial \omega(E)}{\partial E} \quad (11.24)$$

bestimmt, hängt allein von der Energie, aber nicht vom Volumen ab. Demnach ist die Energie eines idealen Gases eine Funktion der Temperatur allein, $E = E(T)$.

Umgekehrt können wir die Zustandsgleichung (11.23) als experimentell gegeben ansehen und unsere bisher erarbeitete Kenntnis thermodynamischer Zusammenhänge bereits dazu benutzen, Schlüsse über Gase zu ziehen, die dieser Zustandsgleichung genügen. Zunächst verwenden wir die rein mathematische Aussage über die Entropie $S = S(T, V)$,

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV. \quad (11.25)$$

Ausgehend vom ersten Hauptsatz der Thermodynamik können wir außerdem feststellen, dass

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (11.26)$$

ist. Die Energie schreiben wir ebenfalls als Funktion der Temperatur und des Volumens, $E = E(T, V)$, und bekommen

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial V} dV. \quad (11.27)$$

Eingesetzt in (11.26), ergibt das

$$dS = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} dT + \left(\frac{P}{T} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V} \right) dV \quad (11.28)$$

und damit

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}, \\ \frac{\partial S}{\partial V} &= \frac{P}{T} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V} = \frac{Nk}{V} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V}, \end{aligned} \quad (11.29)$$

wobei wir im letzten Schritt die Zustandsgleichung (11.23) verwendet haben.

Die gemischten Ableitungen müssen aber übereinstimmen,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}, \quad (11.30)$$

woraus wir sofort

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial E}{\partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \quad (11.31)$$

und daraus

$$\frac{\partial E}{\partial V} = 0 \quad (11.32)$$

erhalten. Die Energie eines thermodynamischen Systems mit der gemessenen Zustandsgleichung (11.23) kann daher nicht vom Volumen abhängen. Zusammen mit den thermodynamischen Gesetzen können wir also aus dem experimentellen Befund schließen, dass die Teilchen des Systems nur durch direkte Stöße miteinander wechselwirken können.

11.2.2 Spezifische Wärmen

Für die spezifische Wärme pro Mol bei konstantem Volumen, c_V , erhalten wir aus ihrer Definition und dem ersten Hauptsatz

$$c_V = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{dE + PdV}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{\partial E}{\partial T} . \quad (11.33)$$

Die Energie hängt aber nur von der Temperatur ab, sodass außerdem

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T} dT = \nu c_V dT \quad (11.34)$$

ist.

Dies gilt weiterhin, wenn wir statt des Volumens den Druck konstant halten. Stattdessen müssen wir dann aber erlauben, dass sich das Volumen ändern kann, $dV \neq 0$. Die spezifische Wärme pro Mol bei konstantem Druck ist

$$c_P = \frac{1}{\nu} \frac{dE + PdV}{dT} = c_V + \frac{PdV}{\nu dT} . \quad (11.35)$$

Aus der Zustandsgleichung (11.23) können wir außerdem schließen, dass

$$PdV = Nk_B dT \quad (11.36)$$

ist, sodass die spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$c_P = c_V + \frac{Nk_B}{\nu} = c_V + \frac{\nu N_A k_B}{\nu} =: c_V + R \quad (11.37)$$

wird, wobei wir die *Gaskonstante*

$$R := N_A k_B = 8.31 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol K}} \quad (11.38)$$

eingeführt haben.

Die spezifische Wärme bei konstantem Druck ist größer als die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, weil das Gas bei konstantem Druck mechanische Arbeit verrichten kann, indem es sein Volumen vergrößert. Diese Arbeit muss der zugeführten Wärme entnommen werden, sodass für eine vorgegebene Temperaturerhöhung eine größere Wärmemenge aufgenommen werden muss.

Um weiter voranzukommen, müssen wir eine der beiden Wärmekapazitäten ausrechnen, indem wir auf die mikroskopische Ebene gehen. Die Anzahl zugänglicher Zustände ist, wie wir schon mehrfach festgestellt haben,

$$\Omega = B V^N E^{f/2-1} \approx B V^N E^{f/2} , \quad (11.39)$$

worin die unbekannte Konstante B auftaucht, weil wir den genauen numerischen Vorfaktor des Energiebeitrags nicht berechnen wollten. Die Entropie ist

$$S = k_B \ln B + kN \ln V + \frac{fk_B}{2} \ln E , \quad (11.40)$$

woraus der Zusammenhang

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{fk_B}{2E} = \frac{3Nk_B}{2E} \quad (11.41)$$

oder

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (11.42)$$

Nun ist nach (11.33) und nach dem ersten Hauptsatz bei $dV = 0$

$$c_V = \frac{1}{\nu} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{\nu} = \frac{3}{2} R, \quad (11.43)$$

und damit haben wir aus (11.37) auch die Wärmekapazität bei konstantem Druck,

$$c_P = \frac{5}{2} R. \quad (11.44)$$

Um ein Mol eines idealen Gases um ein Grad zu erwärmen, sind demnach bei konstantem Volumen $1.24 \cdot 10^8$ erg erforderlich, und $2.1 \cdot 10^8$ erg bei konstantem Druck.

11.2.3 Adiabatische Expansion

Wenn ein Gas im Kontakt mit einem Wärmereservoir expandieren kann, bleibt seine Temperatur konstant. Aufgrund der Zustandsgleichung wissen wir dann, dass das Gas sich so ausdehnen muss, dass

$$PV = \text{konst.} \quad (11.45)$$

bleibt: Wenn der Druck auf die Hälfte sinkt, steigt das Volumen auf das Doppelte.

Anders verläuft die Expansion, wenn das ideale Gas thermisch isoliert ist, sodass keine Wärme aufgenommen oder abgegeben werden kann. Diese adiabatische Expansion muss dann $\delta Q = 0$ erfüllen, sodass

$$0 = dE + PdV = \nu c_V dT + PdV \quad (11.46)$$

gilt. Die Zustandsgleichung sagt uns

$$d(PV) = VdP + PdV = Nk dT = \nu R dT. \quad (11.47)$$

Eliminieren wir dT zwischen den beiden Gleichungen (11.46) und (11.47), folgt

$$\frac{c_V}{R} (VdP + PdV) + PdV = 0, \quad (11.48)$$

und mit (11.37)

$$\frac{c_V}{R} VdP = -\frac{c_V + R}{R} PdV = -\frac{c_P}{R} PdV. \quad (11.49)$$

Trennung der Variablen und Integration führt schließlich zu

$$P \propto V^{-\gamma} \quad \text{oder} \quad PV^\gamma = \text{konst.}, \quad (11.50)$$

wobei wir den *Adiabatindex*

$$\gamma := \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3} \quad (11.51)$$

eingeführt haben. Wenn nun der Druck auf die Hälfte sinkt, steigt das Volumen nur auf das ≈ 1.5 -fache.

Nachdem außerdem die Zustandsgleichung gelten muss, $PV = \nu RT$, führt (11.50) sofort auf einen Zusammenhang zwischen dem Volumen und der Temperatur,

$$PV^\gamma = (PV)V^{\gamma-1} = \nu RTV^{\gamma-1} = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = \text{konst.} \quad (11.52)$$

Eine Verdoppelung der Temperatur erfordert demnach eine adiabatische Kompression um einen Faktor $2^{1-\gamma} = 2^{-2/3} \approx 0.63$.

11.2.4 Erweiterungen

Oft können die Teilchen des Gases nicht als punktförmig angenommen werden. Dann muss berücksichtigt werden, dass sie eine innere Struktur haben können, deren Anregungen zu weiteren Freiheitsgraden Anlass geben.

Betrachten wir ein Gas, das aus zweiatomigen Molekülen besteht. Zu den drei Freiheitsgraden der Translation kommen dann noch zwei Freiheitsgrade der Rotation dazu; nicht drei, weil die Drehung um die Verbindungsachse der Atome keine Energie aufnimmt, solange die Atome punktförmig bleiben. Da jedes Teilchen dann fünf Freiheitsgrade hat, ist $f = 5N$. Weiterhin sind Schwingungen der beiden Atome gegeneinander möglich, durch die ein weiterer Freiheitsgrad dazu kommt, sodass $f = 6N$ wird.

Unsere vorangegangenen Betrachtungen ändern sich dadurch auf minimale Weise. Zunächst lauten (11.41) und (11.42) jetzt

$$\frac{1}{T} = \frac{fk_B}{2E} = \frac{6Nk_B}{2E} = \frac{3Nk_B}{E}, \quad E = 3Nk_B T. \quad (11.53)$$

Damit erhöhen sich die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen bzw. konstantem Druck auf

$$c_V = 3R, \quad c_P = c_V + R = 4R, \quad (11.54)$$

und der Adiabatindex verringert sich auf

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{4}{3}. \quad (11.55)$$

Die Anzahl der effektiven Freiheitsgrade wird außerdem davon abhängen, ob die Rotations- und die Vibrationsfreiheitsgrade überhaupt angeregt werden können. Bei niedriger Temperatur mag das nicht der Fall sein, sodass c_V von $3R/2$ über $5R/2$ zu $3R$ zunimmt, wenn zunächst die Rotations- und dann die Vibrationsfreiheitsgrade zu den Translationsfreiheitsgraden dazukommen.

Wenn sich die Gasteilchen mit relativistischen Geschwindigkeiten bewegen, also mit Geschwindigkeiten, die einen nennenswerten Bruchteil der Lichtgeschwindigkeit c ausmachen, ändert sich der Zusammenhang zwischen Impuls und kinetischer Energie. Statt

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (11.56)$$

gilt dann für extrem relativistische Teilchen wie z.B. Photonen

$$E = cp . \quad (11.57)$$

Damit ändert sich der Zusammenhang (11.39), den wir bei der mikroskopischen Berechnung der Anzahl zugänglicher Zustände verwendet hatten. Weil die Energie jetzt linear vom Impuls abhängt und nicht mehr quadratisch, gilt

$$\Omega \approx BV^N E^f \quad \text{statt} \quad \Omega \approx BV^N E^{f/2} . \quad (11.58)$$

Die Entropie wird dadurch zu

$$S = k_B \ln B + k_B N \ln V + k_B f \ln E , \quad (11.59)$$

woraus

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B f}{E} = \frac{3Nk_B}{E} \quad \text{und} \quad E = 3Nk_B T \quad (11.60)$$

folgen. Daraus erhalten wir die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck und den Adiabatenindex

$$c_V = 3R , \quad c_P = 4R , \quad \gamma = \frac{4}{3} . \quad (11.61)$$

Dehnt sich ein Gemisch aus einem einatomigen, nichtrelativistischen idealen Gas und Photonen adiabatisch aus, fällt nach (11.52) die Temperatur T_g des nichtrelativistischen Gases schneller als die Temperatur T_γ der Photonen ab, denn

$$T_g \propto V^{-2/3} , \quad T_\gamma \propto V^{-1/3} . \quad (11.62)$$

Wenn keine Wechselwirkung zwischen den Photonen und den Gasteilchen für thermisches Gleichgewicht zwischen beiden sorgt, wird es daher sinnlos, von einer einzigen Temperatur des Gemischs zu sprechen.

11.2.5 Entropie

Auf ähnliche Weise erhalten wir einen Ausdruck für die Entropie eines idealen Gases. Natürlich werden wir sie nur bis auf eine Konstante bestimmen können, weil eine absolute Bestimmung in der klassischen Mechanik gar nicht möglich ist. Aufgrund des ersten Hauptsatzes und wegen des Zusammenhangs (11.34) haben wir

$$TdS = dE + PdV = \nu c_V dT + PdV \quad (11.63)$$

oder, mithilfe der Zustandsgleichung,

$$dS = \nu c_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} . \quad (11.64)$$

Wir beziehen uns auf $\nu_0 = 1$ Mol eines idealen Gases mit einer Temperatur T_0 und einem Volumen V_0 . Ein Gas mit derselben Temperatur T_0 und ν Mol hat das Volumen $(\nu/\nu_0)V_0$, weil das Volumen eine extensive Größe ist. Nun gehen wir zunächst bei konstanter Temperatur zum Volumen V und anschließend bei konstantem Volumen zur Temperatur T . Beide Prozesse müssen wir quasi-statisch führen, damit (11.63) seine Gültigkeit behält. Da die Entropieänderung vom Weg unabhängig ist, erhalten wir damit nicht nur *einen*, sondern *den* Ausdruck für die Entropieänderung beim Übergang vom Zustand $(T_0, (\nu/\nu_0)V_0)$ zum Zustand (T, V) . Wir bekommen

$$\begin{aligned} \Delta S &= \nu c_V \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} + \nu R \int_{(\nu/\nu_0)V_0}^V \frac{dV'}{V'} \\ &= \nu c_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{(\nu/\nu_0)V_0} \\ &= \nu c_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} - \nu R \ln \frac{\nu}{\nu_0} . \end{aligned} \quad (11.65)$$

Indem wir die Stoffmengen ν durch Teilchenzahlen $N = \nu N_A$ ersetzen und die Gaskonstante $R = k_B N_A$ verwenden, erhalten wir den alternativen Ausdruck

$$\Delta S = \frac{3Nk_B}{2} \ln \frac{T}{T_0} + Nk_B \ln \frac{V}{V_0} - Nk_B \ln N . \quad (11.66)$$

So einfach das Ergebnis (11.66) hergeleitet wurde, so problematisch ist es wegen des Terms, der $\propto N \ln N$ ist. Denken wir uns ein Gasvolumen mit N Teilchen gefüllt und betrachten die Beiträge zur Entropie getrennt, die von jeweils einer Hälfte der Teilchen beigesteuert werden. Natürlich erwarten wir, dass die gesamte Entropie gleich der Summe der Entropien der beiden Hälften, also das Doppelte der Entropie einer Hälfte ist. Gleichung (11.66) besagt aber für eine Hälfte

$$\Delta S_{1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{3Nk_B}{2} \ln \frac{T}{T_0} + Nk_B \ln \frac{V}{V_0} \right) - \frac{N}{2} k_B \ln \frac{N}{2} . \quad (11.67)$$

Das Doppelte davon ist offenbar

$$2\Delta S_{1/2} = \Delta S + Nk_B \ln N - Nk_B \ln \frac{N}{2} = \Delta S + Nk_B \ln 2 \quad (11.68)$$

und *nicht* ΔS ! Sollte die Entropie von N Teilchen davon abhängen, wie sie bei der Berechnung willkürlich aufgeteilt werden? Dieses ganz und gar unerwünschte Ergebnis ist das *Gibbs'sche Paradoxon*, das uns später noch beschäftigen wird.

Kapitel 12

Thermodynamische Funktionen und Maxwell-Relationen

12.1 Thermodynamische Funktionen

12.1.1 Vorbemerkung

Wir haben bei der Behandlung des idealen Gases mehrmals davon Gebrauch gemacht, dass seine Energie nur eine Funktion der Temperatur und nicht des Volumens ist, sodass (11.32) gilt. Wenn wir das aufgeben und allgemeinere Systeme betrachten, müssen wir neue Beziehungen zwischen thermodynamischen Größen finden und benutzen.

Betrachten wir erneut ein System im Gleichgewicht, dessen alleiniger äußerer Parameter wiederum das Volumen sei. Die einzige verallgemeinerte Kraft ist demnach der Druck. Für quasistatische Prozesse gilt dann der erste Hauptsatz in der Form

$$\delta Q = T dS = dE + P dV \quad \Rightarrow \quad dE = T dS - P dV . \quad (12.1)$$

Die letzte Gleichung legt es nahe, die Energie E als Funktion der Entropie S und des Volumens V aufzufassen, sodass ihr vollständiges Differential

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \quad (12.2)$$

lautet. Identifizieren wir die beiden Darstellungen (12.1) und (12.2) von dE , erhalten wir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -P . \quad (12.3)$$

Diese Beziehungen gelten, weil dE ein vollständiges Differential ist, sodass die verschiedenen partiellen Ableitungen von E nicht unabhängig

sein können. Aus demselben Grund können wir einen Schritt weiter gehen und gemischte zweite Ableitungen von E miteinander identifizieren, so zum Beispiel

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} . \quad (12.4)$$

Das bedeutet zunächst, dass

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (12.5)$$

gelten muss, wobei wieder die bei den partiellen Ableitungen jeweils konstant zu haltenden Größen explizit angegeben wurden. Mit den Identifikationen (12.3) erhalten wir daraus

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V . \quad (12.6)$$

Natürlich ist diese interessante Beziehung zunächst sehr abstrakt: Die Änderung der Temperatur mit dem Volumen bei konstanter Entropie ist gleich der negativen Änderung des Drucks mit der Entropie bei gleichem Volumen. Solche Beziehungen werden uns trotzdem gleich sehr nützlich werden.

12.1.2 Legendre-Transformationen

Oft kann der Druck wesentlich besser experimentell kontrolliert werden als das Volumen. Experimente in offenen Behältern laufen beispielsweise bei konstantem äußeren Druck ab. Um solche Fälle zu beschreiben, lohnt es sich, die Eigenschaften des betrachteten physikalischen Systems nicht als Funktionen der Entropie und des Volumens, sondern der Entropie und des Drucks zu beschreiben, also die Variablentransformation $(S, V) \rightarrow (S, P)$ durchzuführen.

Da der Druck als die zum Volumen gehörende verallgemeinerte Kraft gerade die (negative) Ableitung der Energie nach dem Volumen ist, siehe (12.3), handelt es sich bei der Transformation von V nach P um ein Beispiel einer allgemeinen Klasse von Transformationen, bei der eine Funktion $f(x)$ in eine Funktion $g(u)$ überführt werden soll, wobei die neue Variable u gerade durch die Ableitung

$$u = \pm \frac{df(x)}{dx} \quad (12.7)$$

bestimmt ist. Das Vorzeichen spielt keine wesentliche Rolle, sodass wir der Einfachheit halber das negative ignorieren.

Wenn die vollständigen Differentiale von $f(x)$ und $g(u)$ durch

$$df = \frac{df(x)}{dx} dx = u dx , \quad dg(u) = \frac{dg(u)}{du} du = -x du \quad (12.8)$$

festgelegt werden, gilt

$$dg = -x du = u dx - (x du + u dx) = df - d(ux) , \quad (12.9)$$

woraus durch Integration bis auf eine Konstante

$$g = f - ux \quad \text{bzw.} \quad g(u) = f[x(u)] - ux(u) \quad (12.10)$$

folgt. Die Funktion $g(u)$ heißt *Legendre-Transformierte* der Funktion $f(x)$.

Sie ist gerade so bestimmt, dass an jedem Punkt x

$$u = \frac{f(x) - g(u)}{x} \quad (12.11)$$

gilt. Das bedeutet, dass die Legendre-Transformierte $g(u)$ gerade der Achsenabschnitt f_0 der Tangente an $f(x)$ im Punkt x ist, denn er ist durch

$$u = \frac{df(x)}{dx} = \frac{\Delta f(x)}{\Delta x} = \frac{f(x) - f_0}{x} \quad (12.12)$$

bestimmt. Deswegen ist die Legendre-Transformation ein Beispiel für eine so genannte *Berührungstransformation*.

Sei beispielsweise $f(x) = x^2 + 1$, dann ist $u(x) = 2x$ oder $x(u) = u/2$. Aus (12.10) folgt die Legendre-Transformierte

$$g(u) = f\left(\frac{u}{2}\right) - \frac{u^2}{2} = 1 - \frac{u^2}{4} . \quad (12.13)$$

Wenn $x(u)$ nicht eindeutig bestimmt ist, wird die Legendre-Transformation allgemein durch

$$g(u) = \inf_x \{f[x(u)] - ux(u)\} \quad (12.14)$$

bestimmt. Sei etwa $f(x) = x^3/6 - x^2/2$, dann ist $u(x) = x^2/2 - x$, und $x(u) = 1 \pm \sqrt{1 + 2u}$ wird zweideutig. Die Legendre-Transformierte von $f(x)$ ist dann durch die kleinere der beiden Lösungen $x(u)$ definiert.

Eine Legendre-Transformation war uns schon bei der Hamilton-Formulierung der klassischen Mechanik begegnet. Dort wollten wir die Darstellung eines mechanischen Zustands anhand von Ort und Geschwindigkeit durch eine Darstellung ersetzen, in der Ort und kanonisch-konjugierter Impuls vorkamen, $(q, \dot{q}) \rightarrow (q, p)$, wobei der kanonisch-konjugierte Impuls $p = \partial L / \partial \dot{q}$ gerade die Ableitung der Lagrange-Funktion nach der Geschwindigkeit war, also nach der zu ersetzenden Variablen. Die Hamilton-Funktion war dann

$$H(q, p) = \dot{q}p - L(q, \dot{q}) , \quad (12.15)$$

was bis auf ein unerhebliches Vorzeichen von der Form (12.10) ist.

12.1.3 Die Enthalpie

Genauso gehen wir hier vor, indem wir statt der Energie $E(S, V)$ die neue Funktion $H(S, P)$ einführen, wo $P = -(\partial E / \partial V)_S$ ist. Die entsprechende Legendre-Transformation lautet

$$H(S, P) = E(S, V) + PV, \quad (12.16)$$

wobei das positive Vorzeichen in diesem Fall physikalisch sinnvoll ist. Die Funktion H heißt *Enthalpie* des Systems. Ihr vollständiges Differential ist

$$dH = d(PV) + dE = VdP + PdV + TdS - PdV = TdS + VdP, \quad (12.17)$$

woraus zunächst

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (12.18)$$

folgen. Wie die Ableitung von E nach S ist auch die Ableitung von H nach S gerade die Temperatur. Da wir jetzt aber den Druck anstelle des Volumens kontrollieren wollen, wird das Volumen zur unbekannten Größe, die durch die Ableitung nach dem Druck zu bestimmen ist.

Abermals ist dH ein vollständiges Differential, sodass wiederum Beziehungen zwischen den partiellen Ableitungen der Enthalpie gelten müssen. Wieder identifizieren wir die zweiten Ableitungen nach den beiden unabhängigen Variablen S und P ,

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}, \quad (12.19)$$

erhalten daraus

$$\left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad (12.20)$$

und verwenden die Ergebnisse (12.18), um

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (12.21)$$

zu finden.

12.1.4 Die freie Energie

Natürlich ist auch die Entropie eine Größe, die sich experimentell kaum kontrollieren lässt. Viel einfacher ließe sich meistens die Temperatur einstellen. Deswegen liegt eine Transformation nahe, die $(S, V) \rightarrow (T, V)$

zu ersetzen erlaubt. Das ist selbstverständlich wieder eine Legendre-Transformation, weil wir S durch $T = (\partial E / \partial S)_V$ ersetzt haben wollen. Also führen wir eine neue Funktion $F(T, V)$ ein, indem wir

$$F(T, V) = E(S, V) - TS \quad (12.22)$$

definieren, wobei die Vorzeichen wieder physikalisch sinnvoll gewählt wurden. Diese Funktion heißt *freie Energie*. Ihr vollständiges Differential ist

$$dF(T, V) = dE - d(TS) = TdS - PdV - SdT - TdS = -PdV - SdT, \quad (12.23)$$

woraus wir wie vorher

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (12.24)$$

erhalten. Die Gleichsetzung der gemischten zweiten Ableitungen ergibt in diesem Fall

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \quad (12.25)$$

sodass wir mit (12.24)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (12.26)$$

ableiten können.

12.1.5 Die freie Enthalpie

Schließlich bleibt noch eine Transformation, die dann sinnvoll ist, wenn Temperatur und Druck statt Temperatur und Volumen experimentell kontrolliert werden können. Dementsprechend wünschen wir uns eine Transformation $(T, V) \rightarrow (T, P)$, die wieder eine Legendre-Transformation ist, weil $P = -(\partial F / \partial V)_T$ ist. Also definieren wir eine neue Funktion $G(T, P)$, die *freie Enthalpie*, durch

$$G(T, P) = F(T, V) + PV = E(S, V) - TS + PV, \quad (12.27)$$

deren vollständiges Differential nun offenbar

$$dG = dF + VdP + PdV = -PdV - SdT + VdP + PdV = VdP - SdT \quad (12.28)$$

ist. Die nun schon gewohnte Prozedur, die auf der Gleichsetzung der gemischten zweiten Ableitungen beruht, führt mit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (12.29)$$

auf die weitere Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (12.30)$$

12.1.6 Zusammenfassung; Maxwell-Relationen

Fassen wir zusammen: Wir hatten anfänglich physikalische Systeme zunächst durch ihre Energie E gekennzeichnet und eingeschränkt, dass das Volumen V der alleinige äußere Parameter sein solle. Die Entropie $S(E, V)$ hatten wir als ein logarithmisches Maß dafür eingeführt, wie viele Zustände dem System unter Vorgabe von E und V zugänglich sind. Damit waren wir für quasi-statische Zustandsänderungen auf den ersten Hauptsatz (12.1) gekommen, in dem die unvollständigen Differentiale δQ und δW mithilfe der Temperatur und des Drucks durch die vollständigen Differentiale TdS der Entropie und PdV des Volumens ersetzt werden konnten.

Dann hatten wir umgekehrt die Entropie als Zustandsgröße verwendet und die Energie $E(S, V)$ als Funktion der Entropie und des Volumens aufgefasst. Davon ausgehend, hatten wir durch vier verschiedene Legendre-Transformationen die unabhängigen Größen durch andere ersetzt, die sich experimentell u.U. leichter kontrollieren lassen. Diese Legendre-Transformationen überführen entweder $V \rightarrow P$ oder $S \rightarrow T$, oder beide. Dadurch entstehen anstelle der Energie E neue thermodynamische Funktionen, die natürlich alle die Dimension einer Energie haben. Funktionen, in denen die Temperatur statt der Entropie unabhängig ist, heißen „frei“; Funktionen, in denen der Druck anstelle des Volumens unabhängig ist, heißen „Enthalpie“.

So hatten wir die folgenden *thermodynamischen Funktionen* bzw. *thermodynamischen Potentiale* bekommen:

Energie	$E(S, V)$
freie Energie	$F(T, V) = E(S, V) - TS$
Enthalpie	$H(S, P) = E(S, V) + PV$
freie Enthalpie	$G(T, P) = F(T, V) + PV = E(S, V) - TS + PV$

Ihre vollständigen Differentiale waren:

$$\begin{aligned}
 dE &= TdS - PdV \\
 dF &= -SdT - PdV \\
 dH &= TdS + VdP \\
 dG &= -SdT + VdP
 \end{aligned} \tag{12.31}$$

Aus der Voraussetzung, dass alle diese Differentiale vollständig sein müssen, hatten wir schließlich noch die *Maxwell-Relationen* abgeleitet,

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.
 \end{aligned} \tag{12.32}$$

Diese Relationen folgen letztendlich daraus, dass die Entropie eine Funktion ist, die den Zustand eines Systems kennzeichnet und deren Differen-



James Clerk Maxwell

tial deshalb vollständig sein muss. Sie sind in vielen Rechnungen sehr nützlich, wenn es darum geht, unbekannte oder experimentell kaum bestimmbare Ableitungen durch andere, anschaulichere oder besser messbare zu ersetzen.

12.2 Einige Anwendungen

12.2.1 Spezifische Wärmen

Sehen wir uns zunächst wieder die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck an. Sie waren durch (11.10) definiert,

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (12.33)$$

Wir wählen (T, P) als unabhängige Variable, schreiben die Entropie als Funktion derselben, $S = S(T, P)$, und bekommen daraus

$$TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] = C_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP, \quad (12.34)$$

wobei bereits C_P aus (12.33) eingesetzt wurde. Wenn der Druck konstant gehalten wird, ist $dP = 0$, und (12.34) fällt auf die Definition (12.33) von C_P zurück.

Wenn statt des Drucks das Volumen festgehalten wird, kann der Druck nur von der Temperatur abhängen,

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT, \quad (12.35)$$

sodass aus (12.34)

$$C_V dT = C_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \quad (12.36)$$

folgt. Nun machen wir von einer der Maxwell-Relationen (12.32) Gebrauch, um die Ableitung der Entropie zu ersetzen,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (12.37)$$

Die Größe auf der rechten Seite hat eine anschauliche Bedeutung: Sie beschreibt, wie das Volumen auf Grund einer Temperaturänderung zunimmt, wenn der Druck konstant bleibt, und ist damit die *isobare Wärmeausdehnung* des Systems. Wir definieren den *Wärmeausdehnungskoeffizienten*

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (12.38)$$

und bekommen aus (12.37)

$$C_V = C_P - \alpha VT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V . \quad (12.39)$$

Die verbliebene Ableitung erhalten wir, indem wir das Volumen als Funktion von Druck und Temperatur auffassen. Sein vollständiges Differential

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = 0 \quad (12.40)$$

muss verschwinden, weil wir von konstantem Volumen ausgehen. Deswegen muss

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (12.41)$$

sein, woraus wir mit (12.35)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (12.42)$$

bekommen. Den Zähler kennen wir bereits aus (12.38). Der Nenner beschreibt, wie sich das Volumen bei konstanter Temperatur ändert, wenn der Druck verändert wird, und damit die *isotherme Kompressibilität*

$$\kappa := - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . \quad (12.43)$$

Fassen wir (12.42), (12.42) und (12.38) zusammen, erhalten wir aus (12.39) den allgemeinen Zusammenhang

$$C_P - C_V = VT \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (12.44)$$

zwischen den beiden Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen.

Bekommen wir daraus das bekannte Ergebnis (11.35) für das ideale Gas zurück? Zunächst bestimmen wir den Wärmeausdehnungskoeffizienten des idealen Gases. Wegen der Zustandsgleichung des idealen Gases, $PV = NkT = \nu RT$, ist $VdP + PdV = \nu RdT$. Bei konstantem Druck, $dP = 0$, ist $PdV = \nu RdT$, und daher ist der isobare Wärmeausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\nu R}{PV} = \frac{1}{T} . \quad (12.45)$$

Ähnlich einfach bekommen wir die isotherme Kompressibilität, denn bei $dT = 0$ ist $VdP + PdV = 0$, daher $dV/dP = -V/P$, und

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P} . \quad (12.46)$$

Setzen wir (12.45) und (12.46) in die allgemeine Formel (12.44) ein, bekommen wir

$$C_P - C_V = VT \frac{P}{T^2} = \frac{PV}{T} = \nu R, \quad (12.47)$$

wie es sein muss.

12.2.2 Entropie und Energie

Sehen wir die Entropie als Funktion der Temperatur und des Volumens an, $S = S(T, V)$, ist ihr vollständiges Differential

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV, \quad (12.48)$$

wobei im zweiten Schritt wieder eine der Maxwell-Relationen (12.32) Verwendung fand. Wenn wir die Zustandsgleichung kennen, beispielsweise durch Messung, ist der zweite Term auf der rechten Seite schon bekannt.

Mit der Wärmekapazität können wir wie folgt verfahren: Aufgrund ihrer Definition ist

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}. \quad (12.49)$$

Hier kehren wir die Reihenfolge der partiellen Ableitungen um und finden, wiederum unter Einsatz einer der Maxwell-Relationen (12.32)

$$T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (12.50)$$

Die Kombination von (12.50) mit (12.49) erlaubt es, auch die Wärmekapazität durch die Zustandsgleichung auszudrücken, denn

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (12.51)$$

Das erlaubt zuerst die bemerkenswerte Schlussfolgerung, dass *jedes* System, dessen Druck nur linear von der Temperatur abhängt, eine Wärmekapazität hat, die nicht vom Volumen abhängt, wie wir das beim idealen Gas kennengelernt hatten.

Mit (12.51) können wir die Wärmekapazität, die wir aus der zweiten Ableitung der Zustandsgleichung erhalten hatten, nach der Temperatur integrieren, denn für jede Temperatur T gilt

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T dV'. \quad (12.52)$$

Sobald $C_V(T, V)$ innerhalb des benötigten Temperaturbereichs bekannt ist, kann dann die Entropie aus (12.48) konstruiert werden. Die Kenntnis der Zustandsgleichung und der Wärmekapazität bei konstantem Volumen als Funktion der Temperatur reicht also aus, um die Entropie zu berechnen.

Wenn wir auch die Energie als Funktion von T und V darstellen, schreiben wir das vollständige Differential der Entropie wie in (12.48) und erhalten aus dem ersten Hauptsatz

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV = T \left[\frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] - PdV \\ &= C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV. \end{aligned} \quad (12.53)$$

Die partiellen Ableitungen der Energie lauten demnach

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (12.54)$$

Wenn die Zustandsgleichung und die spezifische Wärme bekannt sind, kann also auch die Energie direkt durch Integration bestimmt werden.

Eine sehr schöne Anwendung der letzten Gleichung auf die Elektrodynamik liefert ein wichtiges und häufig angewandtes Ergebnis. Der Druck, der durch ein elektromagnetisches Feld der Energiedichte ε ausgeübt wird, ist

$$P = \frac{\varepsilon}{3} \quad \Rightarrow \quad E = \varepsilon V = 3PV. \quad (12.55)$$

Davon kann man sich wie folgt überzeugen: Ein elektromagnetisches Feld kann als Photonengas aufgefasst werden, also als ideales Gas masseloser, relativistischer Teilchen. Wegen des dann linearen Zusammenhangs $E = cp$ zwischen Energie und Impuls gilt (11.58). Bei konstanter Entropie ist

$$dS = 0 = d \ln \Omega = N d \ln V + f d \ln E = N \frac{dV}{V} + f \frac{dE}{E}, \quad (12.56)$$

woraus gleich mit (12.3)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -P = -\frac{N}{f} \frac{E}{V} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{\varepsilon}{3} \quad (12.57)$$

folgt, denn $f = 3N$ und die Energiedichte ist $\varepsilon = E/V$.

Eingesetzt in die zweite Gleichung (12.54) ergibt (12.55)

$$3P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \Rightarrow \quad T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 4P. \quad (12.58)$$

Variablentrennung und Integration nach T führt auf

$$P \propto T^4, \quad E \propto T^4, \quad (12.59)$$

d.h. Druck und Energie eines elektromagnetischen Feldes im thermodynamischen Gleichgewicht sind proportional zur vierten Potenz der Temperatur. Das ist das *Stefan-Boltzmann'sche Gesetz*.

12.2.3 Van der Waals-Gas

Die Zustandsgleichung des idealen Gases muss auf zwei Weisen modifiziert werden, wenn die Wechselwirkung zwischen Gasteilchen und deren eigenes, endliches Volumen berücksichtigt werden. Die Van-der-Waals'sche Gasgleichung, die experimentell gefunden wurde und theoretisch gut begründet werden kann, lautet

$$\left(P + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - vb) = \nu RT . \quad (12.60)$$

Darin haben P , V , T und ν die übliche Bedeutung. Die Konstante a beschreibt, um wieviel der Druck aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen erhöht wird, und die Konstante b quantifiziert das Volumen der Gasteilchen. Für $a = 0 = b$ kehrt diese Gleichung in die Form der idealen Gasgleichung zurück. Offenbar haben a und b die Dimensionen

$$[a] = \frac{[\text{Druck}][\text{Volumen}]^2}{[\text{mol}]^2}, \quad [b] = \frac{[\text{Volumen}]}{[\text{mol}]} . \quad (12.61)$$

Sie hängen vom jeweils untersuchten Gas ab.

Wir berechnen zunächst die Energie des Van-der-Waals-Gases. Wegen (12.54) brauchen wir zuerst

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\nu RT}{V - vb} - \frac{av^2}{V^2}\right) = \frac{\nu R}{V - vb} , \quad (12.62)$$

womit wir

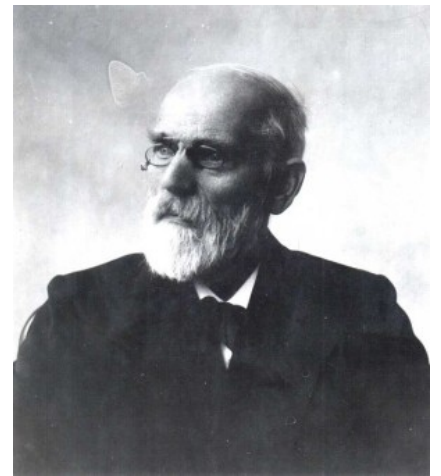
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{\nu RT}{V - vb} - \left(\frac{\nu RT}{V - vb} - \frac{av^2}{V^2}\right) = \frac{av^2}{V^2} \quad (12.63)$$

bekommen. Die Energie hängt jetzt vom Volumen ab, weil in der Wechselwirkung der Gasteilchen eine potentielle Energie steckt, die zunimmt, wenn die Gasteilchen sich voneinander entfernen. Die Energie ist dann

$$E(T, V) = \int_{T_0}^T C_V(T') dT' + av^2 \int_{V_0}^V \frac{dV}{V^2} . \quad (12.64)$$

Wenn C_V nicht von der Temperatur abhängt, was experimentell zu prüfen ist, folgt

$$E(T, V) = C_V(T - T_0) - av^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right) . \quad (12.65)$$



Johannes D. van der Waals

Um die Entropie zu berechnen, bestätigen wir zunächst mit (12.51), dass die Wärmekapazität bei konstantem Volumen nicht vom Volumen abhängt,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (12.66)$$

weil der Druck nur linear von der Temperatur abhängt. Also ist $C_V = C_V(T)$. Gehen wir damit nach (12.48), erhalten wir die Entropie

$$S(T, V) = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T} + \nu R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V - \nu b}. \quad (12.67)$$

Wenn C_V wieder nicht von T abhängt, folgt

$$S(T, V) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V - \nu b}{V_0 - \nu b} \quad (12.68)$$

für das Van-der-Waals-Gas.

Van-der-Waals-Konstanten und Wärmekapazitäten einiger realer Gase:

Gas	a $\left(10^4 \frac{\text{bar cm}^6}{\text{mol}^2}\right)$	b $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$	c_P $\left(10^7 \frac{\text{erg}}{\text{g K}}\right)$	c_V
He	3.34	24.0	5.23	3.21
CO ₂	362	42.5	0.837	0.647
O ₂	137	31.6	0.917	0.656
N ₂	136	38.5	1.038	0.741
H ₂	25	26.7	14.32	10.18
H ₂ O (Dampf)	555	31.0	–	–

Kapitel 13

Joule-Thomson-Effekt und Kreisprozesse

13.1 Der Joule-Thomson-Effekt

13.1.1 Frei expandierendes Gas

Stellen wir uns vor, ein wärmeisolierter Zylinder sei in zwei Teile unterteilt. Der linke Teil mit dem Volumen V_1 enthalte Gas mit einer Temperatur T_1 , der rechte Teil mit dem Volumen V_2 sei vorerst leer. Nun werde in der Trennwand ein Ventil geöffnet, wodurch das Gas in die rechte Hälfte strömen kann. Ändert sich seine Temperatur?

Da der Zylinder wärmeisoliert ist, wird keine Wärme aufgenommen oder abgegeben, sodass $\delta Q = 0$ ist. Es wird auch keine mechanische Arbeit verrichtet, $\delta W = 0$, weil die Wände des Zylinders und die Trennwand unverändert bleiben und aus dem vorerst leeren Teil des Volumens kein Gas verdrängt werden muss. Wenn der Prozess quasi-statisch verläuft, muss nach dem ersten Hauptsatz auch die Energie erhalten bleiben, $dE = 0$. Die Energie zu Beginn des Vorgangs muss also gleich der am Ende des Vorgangs sein,

$$E(T_1, V_1) = E(T_2, V_2) . \quad (13.1)$$

Wenn die Energie wie beim idealen Gas nur von der Temperatur, aber nicht vom Volumen abhängt, $E = E(T)$, kann sich also die Temperatur nicht ändern, $T_1 = T_2$. Anders wird es beim Van-der-Waals-Gas sein, denn dafür hatten wir die Energie (12.53) hergeleitet, die auch vom Volumen abhängt. Entsprechend erhalten wir für ein Van-der-Waals-Gas

$$C_V(T_1 - T_0) - av^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right) = C_V(T_2 - T_0) - av^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_0} \right) , \quad (13.2)$$

woraus die Temperaturänderung

$$T_1 - T_2 = \frac{av^2}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (13.3)$$

folgt. Im Van-der-Waals-Gas sorgen die langreichweitigen Wechselwirkungen der Gasteilchen untereinander für eine Abkühlung, wenn das Gas sich frei ausdehnt.

13.1.2 Joule-Thomson-Koeffizient

Betrachten wir nun ein wärmeisoliertes Rohr, durch das in einem kontinuierlichen Strom ein Gas von links nach rechts strömt. Das Rohr wird senkrecht zu seiner Achse durch eine poröse Platte unterbrochen, durch die das Gas zwar strömen kann, die aber dafür sorgt, dass der Gasdruck von links nach rechts abfällt. Wenn wir die Bereiche links und rechts der Platte mit den Indizes 1 und 2 kennzeichnen, ist $P_1 > P_2$. Wie verändert sich die Temperatur des Gases, wenn es durch diese Vorrichtung strömt?

Wieder ist $\delta Q = 0$, weil keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. Die Rohrwand und die Platte verändern sich auch nicht, aber das Gas muss Arbeit verrichten. Um das Gasvolumen V_1 links der Platte durch die Platte zu schieben, muss der Druck P_1 die Arbeit $W_1 = P_1 V_1$ aufbringen. Rechts der Platte muss das Volumen V_2 gegen den Druck P_2 verschoben werden, sodass $W_2 = P_2 V_2$ ist und insgesamt die Arbeit $\Delta W = W_1 - W_2$ aufgewandt wird. Wegen $\delta Q = 0$ ist dann

$$\Delta E + \Delta W = E(T_1, V_1) - E(T_2, V_2) + P_1 V_1 - P_2 V_2 = 0 \quad (13.4)$$

oder, indem wir uns an die Definition der Enthalpie in (12.16) erinnern,

$$H(T, V) = \text{konstant} . \quad (13.5)$$

Bei diesem *Joule-Thomson-Prozess* bleibt also die *Enthalpie* des Gases erhalten. Demnach muss, mit (12.17),

$$dH = TdS + VdP = 0 \quad (13.6)$$

gelten.

Die Entropie schreiben wir zweckdienlich als Funktion der Temperatur und des Drucks, $S = S(T, P)$, sodass wir

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (13.7)$$

in (13.6) einsetzen können, woraus

$$0 = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \right] dP \quad (13.8)$$

folgt. Im ersten Term identifizieren wir die Wärmekapazität bei konstantem Druck, C_P . Im zweiten Term verwenden wir die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha, \quad (13.9)$$

wodurch der Ausdehnungskoeffizient (12.38) auftritt. Damit wird aus (13.8)

$$C_P dT + (V - TV\alpha)dP = 0 \quad (13.10)$$

oder, indem wir dT und dP zu einer Ableitung zusammenfassen,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H =: \mu = \frac{V}{C_P}(\alpha T - 1). \quad (13.11)$$

Die hier definierte Größe μ ist der *Joule-Thomson-Koeffizient*. Er entscheidet darüber, ob sich das Gas abkühlt oder erwärmt, während es durch die poröse Platte strömt. Ist nämlich $\mu > 0$, nimmt bei konstanter Enthalpie die Temperatur ab, wenn der Druck abfällt, sodass der Joule-Thomson-Prozess dann zu einer Abkühlung führt. Ist umgekehrt $\mu < 0$, erwärmt sich das Gas im Joule-Thomson-Prozess.

13.1.3 Joule-Thomson-Effekt im Van-der-Waals-Gas

Sehen wir uns den Joule-Thomson-Effekt eines realen Gases anhand des Van-der-Waals-Gases näher an. Seine Zustandsgleichung war durch (12.60) gegeben. Der Bequemlichkeit halber bringen wir sie zunächst in eine dimensionslose Form.

Da wir in (12.61) festgestellt hatten, dass die Dimension von b [Volumen] pro [mol] sein muss, ist $V_0 = \nu b$ das Gesamtvolumen aller Teilchen des Gases. Mit v drücken nun das Volumen V durch V_0 aus, d.h. wir definieren das dimensionslose Volumen

$$v := \frac{V}{V_0} = \frac{V}{\nu b}. \quad (13.12)$$

Ebenso legen wir einen Bezugsdruck $P_0 := a/b^2$ fest und damit den dimensionslosen Druck

$$p := \frac{P}{P_0} = \frac{b^2 P}{a}. \quad (13.13)$$

Damit können wir die linke Seite der van-der-Waals'schen Zustandsgleichung (12.60) in die Form

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = P_0 V_0 \left(p + \frac{1}{v^2}\right)(v - 1) \quad (13.14)$$

bringen. Führen wir schließlich noch die dimensionslose Temperatur

$$t := \frac{T}{T_0} = \frac{\nu RT}{P_0 V_0}, \quad T_0 := \frac{P_0 V_0}{\nu R} = \frac{a}{bR} \quad (13.15)$$

ein, lautet die van-der-Waals'sche Zustandsgleichung in dimensionsloser Form

$$\left(p + \frac{1}{v^2}\right)(v - 1) = t. \quad (13.16)$$

Differenzieren wir sie bei konstantem Druck nach t , erhalten wir

$$-\frac{2(v-1)}{v^3} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p + \left(p + \frac{1}{v^2}\right) \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = 1 \quad (13.17)$$

und daraus sofort

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T_0 v} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \frac{1}{T_0} \frac{v^2}{pv^3 - v + 2}. \quad (13.18)$$

Der Joule-Thomson-Koeffizient verschwindet dann, wenn $T\alpha = 1$ wird, was für das Van-der-Waals-Gas eintritt, wenn

$$T\alpha = T_0 t \alpha = \frac{tv^2}{pv^3 - v + 2} = \frac{(pv^2 + 1)(v - 1)}{pv^3 - v + 2} = 1 \quad (13.19)$$

ist, wobei im letzten Schritt die Zustandsgleichung (13.16) eingesetzt wurde. Aufgelöst nach p folgt

$$p_{\text{inv}} = \frac{2}{v} - \frac{3}{v^2}. \quad (13.20)$$

Dieser Zusammenhang kennzeichnet diejenige Kurve im p - v -Diagramm, die den Bereich mit $\mu > 0$ von dem mit $\mu < 0$ trennt. Sie heißt *Inversionskurve* des Gases. Unter ihr ist $\mu > 0$, d.h. das Gas kühlt sich ab, wenn $p < p_{\text{inv}}$ ist.

Um diese Bedingung besser zu verstehen, leiten wir die van-der-Waals-Gleichung (13.16) zunächst bei konstanter Temperatur nach dem Volumen V ab und erhalten

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t - \frac{2}{v^3}\right](v - 1) + \left(p + \frac{1}{v^2}\right) = 0. \quad (13.21)$$

Der zweite Summand kann wieder mittels der Zustandsgleichung ersetzt werden, sodass

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -\frac{t}{(v-1)^2} + \frac{2}{v^3} \quad (13.22)$$

folgt. Diese Gleichung definiert die *Isothermen* des Van-der-Waals-Gases im p - v -Diagramm: Für jede Temperatur beschreibt sie eine Kurve $p(v)$, längs derer die Temperatur konstant ist. Setzen wir diese Ableitung gleich Null, erhalten wir diejenigen Punkte längs dieser Isothermen, bei

denen der Druck als Funktion des Volumens extremal wird. Sie liegen bei

$$\frac{2}{v^3} = \frac{t}{(v-1)^2} \quad \text{oder} \quad \frac{(1-v)^2}{v^3} = \frac{t}{2}. \quad (13.23)$$

Die Funktion $(1-v)^2/v^3$ selbst hat ein Maximum bei $v = 3$, wo sie die Höhe $4/27$ erreicht. Die höchste Temperatur, bei der die Gleichung (13.23) erfüllt sein kann, ist also durch

$$t_{\text{krit}} = \frac{8}{27} \quad \text{bzw.} \quad T_{\text{krit}} = \frac{8}{27} T_0 = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (13.24)$$

gegeben. Sie heißt *kritische Temperatur*. Die durch sie definierte *kritische Isotherme* hat im p - v -Diagramm bei $v_{\text{krit}} = 3$ ein Maximum. Aus der Zustandsgleichung (13.16) in der Form

$$p = \frac{t}{v-1} - \frac{1}{v^2} \quad (13.25)$$

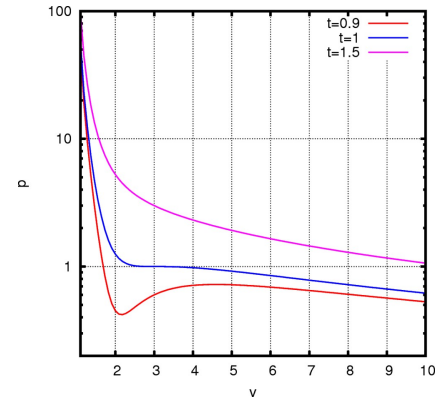
ergibt sich mit $t_{\text{krit}} = 8/27$ und $v_{\text{krit}} = 3$ der kritische Druck $p_{\text{krit}} = 1/27$.

Nun kehren wir zu der Bedingung (13.20) zurück, die den Inversionsdruck definiert. Wenn das Gasvolumen ausreichend größer als das Volumen der Gasteilchen ist, $v \gg 3/2$, wird der zweite Term in Klammern vernachlässigbar klein. Dann ist $p_{\text{inv}} \approx 2/v$, und die Zustandsgleichung (13.25) liefert in derselben Näherung die *Inversionstemperatur*

$$t_{\text{inv}} \approx p_{\text{inv}} v = 2 = \frac{27}{4} t_{\text{krit}} = 6.75 t_{\text{krit}}. \quad (13.26)$$

Unterhalb der 6.75-fachen kritischen Temperatur wird daher der Joule-Thomson-Koeffizient positiv, sodass der Joule-Thomson-Effekt zu einer *Abkühlung* des Van-der-Waals-Gases führt, während er bei höheren Temperaturen eine *Erwärmung* bewirkt.

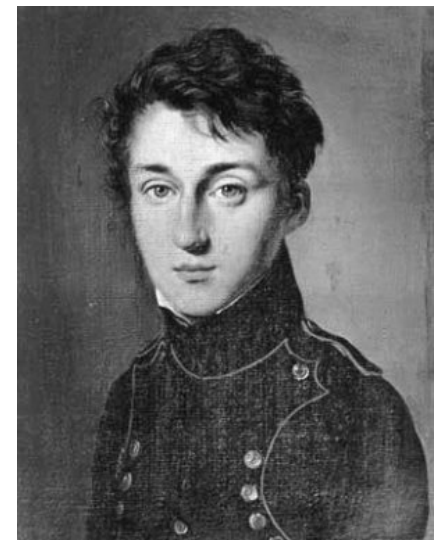
Beispielsweise liegt die kritische Temperatur für Heliumgas bei $T_{\text{krit}} = 5.19$ K. Heliumgas, das bereits kühler als $T_{\text{inv}} = 35$ K ist, kann durch den Joule-Thomson-Effekt weiter gekühlt werden. Er ist einer der wesentlichen Kühlmechanismen bei der Gasverflüssigung. Für Luft liegt die Inversionstemperatur sehr hoch, nämlich bei $T_{\text{inv}} = 723$ K, für Wasserstoff bei $T_{\text{inv}} = 193$ K.



13.2 Kreisprozesse und Wärmekraftmaschinen

13.2.1 Der Carnotsche Wirkungsgrad

Mechanische Arbeit in Wärme umzusetzen, ist einfach: Reibung in ihren vielfältigen Formen ist dafür das alltäglichste Beispiel. Aber ist es auch möglich, Wärme zurück in mechanische Arbeit zu verwandeln?



Nicolas Léonard Sadi Carnot

Stellen wir uns ein Wärmereservoir mit der Temperatur T_1 vor, aus dem wir im Rahmen eines Gedankenexperiments unbegrenzt Wärme beziehen können. Aus diesem Reservoir möchten wir eine Wärmemenge $|Q|$ beziehen, um sie auf irgendeine Weise in mechanische Arbeit W zu verwandeln. Die gesamte Vorrichtung, also das Wärmereservoir und das Gerät, das wir zur Umwandlung von Wärme in Arbeit brauchen, sei abgeschlossen. Dadurch, dass das Wärmereservoir die Wärmemenge $Q_1 = -|Q|$ verliert, sinkt seine Entropie um den Betrag

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{|Q|}{T_1}, \quad (13.27)$$

wie wir in (9.32) hergeleitet hatten. Da wir die Wärmemenge $|Q|$ in Arbeit W umsetzen möchten, müssten wir dafür die Entropie des Wärmereservoirs verringern. Das ist unmöglich, weil die Entropie eines abgeschlossenen Systems nicht abnehmen kann. Der zweite Hauptsatz sagt uns also sofort, dass die *vollständige* Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit ausgeschlossen ist.

Um dennoch Wärme in Arbeit umzuwandeln, muss die Entropie, die wir dem Wärmereservoir bei der Temperatur T_1 entziehen, durch eine Entropieerhöhung an anderer Stelle kompensiert werden. Das können wir durch ein zweites Wärmereservoir erreichen, das auf niedrigerer Temperatur $T_2 < T_1$ gehalten wird. Dann kann nämlich dieselbe Wärmemenge eine größere Entropieänderung bewirken, sodass die gesamte Entropieänderung

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} = |Q| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (13.28)$$

positiv sein kann, wie es der zweite Hauptsatz verlangt.

Unter dieser Voraussetzung bleibt Spielraum für uns, mechanische Arbeit abzuzweigen und trotzdem den zweiten Hauptsatz zu erfüllen. Dazu stellen wir uns eine zyklisch arbeitende Maschine vor, die Wärme aus dem wärmeren Reservoir entnimmt, sie zur Verrichtung mechanischer Arbeit benutzt und dem kälteren Reservoir Wärme zuführt, und daraufhin wieder in den Ausgangspunkt zurückkehrt. Nach einem vollständigen Zyklus soll die Maschine unverändert sein, damit sie nicht während des Prozesses Schaden nimmt. Sie soll also insbesondere selbst keine Energie aufnehmen oder abgeben, damit sie im Lauf des Betriebs weder überhitzt noch erstarrt. Wir müssen also verlangen, dass die Wärmemengen und die mechanische Arbeit zusammengekommen die Energieerhaltung erfüllen,

$$|Q_1| = -Q_1 = Q_2 + W. \quad (13.29)$$

Wie viel mechanische Arbeit wir dabei maximal gewinnen können, schreibt uns der zweite Hauptsatz vor. Insgesamt darf ja die Entropie nicht abnehmen, sodass

$$\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_1| - W}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} \geq 0 \quad (13.30)$$

sein muss. Daraus erhalten wir sofort

$$W \leq |Q_1| \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (13.31)$$

Das bedeutet, dass der maximale Wirkungsgrad einer *Wärmekraftmaschine*, die zwischen zwei Wärmereservoirien mit den Temperaturen T_1 und $T_2 < T_1$ arbeitet, durch

$$\eta := \frac{W}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (13.32)$$

bestimmt ist. Das ist der *Carnot'sche Wirkungsgrad*. Gemäß seiner Herleitung gilt er für quasi-statische Prozesse, denn nur für diese gilt der Zusammenhang (9.32) zwischen Entropie und Wärmemenge. Beachten Sie, dass wir ausschließlich den ersten und den zweiten Hauptsatz verwendet haben, um den Carnot'schen Wirkungsgrad zu bekommen. Er setzt damit die obere Grenze für den Wirkungsgrad *aller möglichen* quasi-statischen Kreisprozesse.

13.2.2 Der Carnot-Prozess

Wie können nun quasi-statische Kreisprozesse konkret realisiert werden? Wir besprechen hier zwei Beispiele, zunächst den *Carnot'schen Kreisprozess*. Dabei werden zwei isotherme mit zwei adiabatischen Zustandsänderungen verknüpft. Es ist nützlich, den Kreisprozess im P - V -Diagramm zu verfolgen. Arbeitet der Kreisprozess mit einem idealen Gas, werden Isothermen und Adiabaten durch

$$(PV)_{\text{iso}} = \text{konst.} \quad \text{und} \quad (PV^\gamma)_{\text{ad}} = \text{konst.} \quad (13.33)$$

gekennzeichnet, vgl. (11.48). Im P - V -Diagramm stellen sie daher Kurven der Form

$$P = \frac{C_{\text{iso}}}{V} \quad \text{und} \quad P = \frac{C_{\text{ad}}}{V^\gamma} = \frac{C_{\text{ad}}}{V^{5/3}} \quad (13.34)$$

dar, wenn das ideale Gas einatomig und daher $\gamma = 5/3$ ist. Die Adiabaten verlaufen also steiler als die Isothermen.

Kommen wir zum konkreten Prozess. Zunächst wird, ausgehend vom Punkt (P_1, V_1) , isotherm die Wärmemenge $|Q_1|$ aus dem wärmeren Reservoir aufgenommen. Das führt zu einer isothermen Expansion bei $T = T_1$ bis zu einem Volumen $V_2 > V_1$ und einem geringeren Druck $P_2 = P_1 V_1 / V_2$. Danach wird die Maschine isoliert und adiabatisch auf die geringere Temperatur T_2 des kühleren Wärmereservoirs gebracht. Dazu muss sie weiter auf das Volumen $V_3 > V_2$ expandieren, wobei der Druck weiter auf $P_3 = P_2 (V_2 / V_3)^\gamma$ abnimmt. Bei diesem Vorgang kann sie Arbeit verrichten, etwa indem sie einen Kolben aus einem Zylinder schiebt. Nun wird sie in Kontakt mit dem kühleren Wärmereservoir bei $T = T_2$ gebracht, wobei sie isotherm die Wärmemenge Q_2 an das

Reservoir abgibt. Dadurch verringern sich ihr Volumen auf $V_4 < V_3$ und ihr Druck auf $P_4 = P_3 V_3 / V_4$. Schließlich wird sie vom kühleren Wärmereservoir isoliert und adiabatisch auf die Temperatur des wärmeren Reservoirs gebracht, wobei das Volumen wieder auf V_1 abnimmt und der Druck wieder auf P_1 steigt. Das kann geschehen, indem der Kolben wieder in den Zylinder geschoben wird.

Betrachten wir die jeweils verrichtete Arbeit im Detail. Wegen $\delta W = PdV$ ist sie jeweils als Integral über $P(V)dV$ gegeben. Daraus erhalten wir für die beiden isothermen Schritte des Kreisprozesses

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1}{V} dV = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \\ W_{3 \rightarrow 4} &= \nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \end{aligned} \quad (13.35)$$

Da die Energie eines idealen Gases nur von seiner Temperatur abhängt, kann sie sich im ersten und im dritten Schritt nicht ändern, weil beide Schritte isotherm sind. Im zweiten und im vierten Schritt wird keine Wärme aufgenommen, sodass dort die Energie jeweils um die verrichtete Arbeit verringert bzw. erhöht werden muss. Also müssen die jeweiligen Energieänderungen

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 0 = \Delta E_{3 \rightarrow 4}, \quad \Delta E_{2 \rightarrow 3} = -W_{2 \rightarrow 3}, \quad \Delta E_{4 \rightarrow 1} = -W_{4 \rightarrow 1} \quad (13.36)$$

sein. Da aber die Energie nur von T abhängt, muss außerdem $\Delta E_{2 \rightarrow 3} = -\Delta E_{4 \rightarrow 1}$ sein, sodass sich die beiden längs der Adiabaten verrichteten Arbeiten $W_{2 \rightarrow 3}$ und $W_{4 \rightarrow 1}$ auch gerade aufheben müssen. Also ist die gesamte verrichtete Arbeit

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4} = \nu R \left(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right). \quad (13.37)$$

Die dazu aufgenommene Wärmemenge ist $|Q_1| = W_{1 \rightarrow 2}$, woraus der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{|Q_1|} = \frac{W}{W_{1 \rightarrow 2}} = 1 + \frac{T_2 \ln(V_4/V_3)}{T_1 \ln(V_2/V_1)} \quad (13.38)$$

folgt. Schließlich wissen wir aus (11.50), dass sich die Volumina bei einer adiabatischen Expansion so ändern, dass $TV^{\gamma-1}$ konstant bleibt. Demnach muss für die am Carnot'schen Kreisprozess beteiligten Volumina

$$\frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/(\gamma-1)} = \frac{V_3}{V_2} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{V_4}{V_3} \quad (13.39)$$

gelten, sodass der Wirkungsgrad (13.38) gerade gleich dem Carnot-Wirkungsgrad wird.

13.2.3 Der Otto-Prozess

Ein weiterer Kreisprozess von erheblicher Bedeutung ist der *Otto-Prozess*, der in Ottomotoren (näherungsweise) verwirklicht ist. Hier wechseln adiabatische Prozesse mit isochoren ab, bei denen das Volumen konstant bleibt. Ausgehend vom Punkt (P_1, V_1) im P - V -Diagramm und von der Temperatur T_1 wird zunächst adiabatisch expandiert, sodass der Druck auf $P_2 = P_1(V_1/V_2)^\gamma$ und die Temperatur auf $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1}$ sinken. Dann wird isochor abgekühlt, wodurch eine Wärmemenge Q_2 abgegeben wird. Dadurch sinkt der Druck weiter auf $P_3 = P_2(T_3/T_2)$. Nun wird adiabatisch komprimiert, wodurch der Druck $P_4 = P_3(V_3/V_4)^\gamma = P_3(V_2/V_1)^\gamma$ und die Temperatur $T_4 = T_3(V_3/V_4)^{\gamma-1} = T_3(V_2/V_1)^{\gamma-1}$ erreicht werden. Abschließend wird isochor erwärmt, wobei die Wärmemenge $|Q_1|$ aufgenommen wird. Dadurch erreichen Druck und Temperatur wieder ihre Ausgangswerte $P_1 = P_4(T_1/T_4)$.

Bei den beiden isochoren Schritten wird natürlich keine Arbeit verrichtet, sodass die aufgenommene bzw. abgegebene Wärme gerade gleich der jeweiligen Änderung der Energie ist. Dadurch ändern sich die Temperaturen um

$$T_3 - T_2 = \frac{-|Q_2|}{C_V}, \quad T_1 - T_4 = \frac{|Q_1|}{C_V}. \quad (13.40)$$

Bei den beiden adiabatischen Schritten wird keine Wärme ausgetauscht, sodass dort

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\Delta E_{1 \rightarrow 2} = C_V(T_1 - T_2), \quad W_{3 \rightarrow 4} = C_V(T_3 - T_4) \quad (13.41)$$

gelten. Dabei haben wir verwendet, dass die Energie eines idealen Gases nicht vom Volumen abhängt, sodass (11.34) gilt. Der Wirkungsgrad ist demnach

$$\eta = \frac{W}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2 + T_3 - T_4}{T_1 - T_4} = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4}. \quad (13.42)$$

Wie oben besprochen, sind die Temperaturverhältnisse an den Enden der Adiabaten durch

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_3}{T_4} \quad (13.43)$$

gegeben. Daraus erhalten wir

$$T_2 - T_3 = T_2 \left(1 - \frac{T_4}{T_1}\right), \quad (13.44)$$

was es erlaubt, den Wirkungsgrad in der Form

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} =: 1 - v^{1-\gamma} \quad (13.45)$$

zu schreiben. Daher ist der maximale Wirkungsgrad im Otto-Prozess durch die Kompression $v := V_2/V_1$ bestimmt. Wenn $\gamma = 5/3$ und $v = 5$ sind, ist $\eta = 66\%$. Er steigt, wenn v und γ zunehmen.

13.2.4 Die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung

Dass die Methode der Kreisprozesse nicht nur auf die Behandlung von Wärmekraftmaschinen anwendbar ist, zeigt das folgende instruktive Beispiel. Unser Ziel ist zu bestimmen, wie sich der *Dampfdruck einer Flüssigkeit* mit der Temperatur ändert.



Rudolf Clausius

Dazu betrachten wir einen Behälter, der durch einen reibungsfrei gleitenden, schweren Deckel nach oben abgeschlossen ist. Im Behälter befinde sich eine Flüssigkeit, von der an ihrer Oberfläche gerade so viel verdampft, dass der Dampfdruck gleich dem Druck ist, den der Deckel ausübt. Nun stellen wir uns diesen Behälter im Kontakt mit einem Wärmereservoir der Temperatur T vor, wobei zunächst der Deckel mit der Oberfläche der Flüssigkeit abschließt. Das Volumen der Flüssigkeit sei V_1 . Nun lassen wir den Deckel langsam steigen, indem wir sein Gewicht minimal verringern. Dabei expandiert das Volumen isobar und nimmt aus dem Wärmereservoir eine Wärmemenge $|Q|$ auf. Diesen Vorgang beenden wir, sobald die gesamte Flüssigkeit verdampft und das Volumen auf V_2 angestiegen ist. Insgesamt wurde dann dem Wärmereservoir die Verdampfungswärme der gesamten Flüssigkeitsmenge entzogen.

Anschließend isolieren wir den Behälter thermisch und expandieren adiabatisch weiter, sodass die Temperatur um den kleinen Betrag dT sinkt. Daraufhin wird er in ein Wärmebad der Temperatur $T - dT$ verbracht, wodurch der Druck um einen kleinen Betrag dP sinkt. Die Temperaturänderung um dT bewirkt eine Volumenänderung dV , die zusammen mit der Druckänderung dP zur mechanischen Arbeit $dPdV$ führt. Da dT beliebig klein eingestellt werden kann, ist diese Arbeit vernachlässigbar. Nun kondensieren wir bei der Temperatur $T - dT$, indem wir das Volumen isobar absenken, bis aller Dampf kondensiert ist. Am Ende entfernen wir den Behälter wieder aus dem Wärmebad, um den Kreisprozess zu schließen. Dabei muss wieder mechanische Arbeit aufgewendet werden, die aber vernachlässigt werden kann.

Insgesamt wird also nur während der beiden isobaren Vorgänge Arbeit verrichtet, und zwar

$$W = P(V_2 - V_1) + (P - dP)(V_1 - V_2) = (V_2 - V_1)dP. \quad (13.46)$$

Diese mechanische Arbeit muss mit der aufgenommenen Wärmemenge $|Q|$ durch den Carnot'schen Wirkungsgrad zusammenhängen, woraus wir

$$\eta = \frac{W}{|Q|} = 1 - \frac{T - dT}{T} \Rightarrow (V_2 - V_1)dP = |Q|\frac{dT}{T} \quad (13.47)$$

schließen können. Daraus folgt, dass der Dampfdruck mit der Temperatur wie

$$\frac{dP}{dT} = \frac{|Q|}{(V_2 - V_1)T} \quad (13.48)$$

variiert. Dies ist die *Clausius-Clapeyron'sche Gleichung*. Da in der Regel das Dampfvolumen sehr viel größer als das Flüssigkeitsvolumen ist, $V_1 \ll V_2 =: V$, können wir

$$\frac{dP}{dT} = \frac{|Q|}{VT} \quad (13.49)$$

nähern. Wenn der Dampf zudem noch als ideales Gas genähert werden kann, bekommen wir

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{|Q|}{PVT} = \frac{|Q|}{\nu RT^2} . \quad (13.50)$$

Bei einer kleinen Temperaturänderung wird die Verdampfungswärme etwa konstant sein. Dann erhalten wir aus (13.50)

$$\delta \ln P \approx \frac{\delta P}{P} = \frac{|Q|}{\nu R} \frac{\delta T}{T^2} . \quad (13.51)$$

Eine kleine Druckerhöhung δP sorgt daher für eine *Siedepunktserhöhung* um

$$\delta T = \frac{\nu RT^2}{|Q|} \frac{\delta P}{P} = \frac{T}{q} \delta P , \quad (13.52)$$

wobei $q := |Q|/V$ die Verdampfungswärme pro Dampfvolumen ist.

Um ein Gramm Wasser bei Normaldruck ($P = 1013 \text{ mbar} = 10.13 \text{ N cm}^{-2}$) und 100°C zu verdampfen, sind $|Q| = 2088 \text{ J}$ erforderlich. Bei einem Molekulargewicht von 18 atomaren Masseneinheiten sind in 1 g Wasser $N = 3.74 \times 10^{22}$ Teilchen oder $\nu = 0.06 \text{ mol}$ enthalten. Der Dampf nimmt deswegen ein Volumen von $V = (22.4 \times 0.06) \text{ l} = 1390 \text{ cm}^3$ ein, sodass $q = 1.5 \text{ J cm}^{-3}$ ist. Der Siedepunkt von $T = 373 \text{ K}$ verschiebt sich mit dem Druck daher um

$$\delta T = \frac{373 \text{ K cm}^3}{1.5 \text{ J}} \frac{0.01 \text{ N}}{\text{cm}^2} \frac{\delta P}{\text{mbar}} = 0.025 \text{ K} \frac{\delta P}{\text{mbar}} . \quad (13.53)$$

Eine Druckänderung um 40 mbar bewirkt daher eine Siedepunktänderung um etwa ein Grad.

Kapitel 14

Phasengleichgewicht und Phasenübergänge

14.1 Gleichgewicht und Stabilität

14.1.1 Extremaleigenschaften im Gleichgewicht

In Kapitel 10 hatten wir bereits besprochen, dass der einem isolierten System zugängliche Bereich des Phasenraums nicht abnehmen kann, wenn äußere Einschränkungen wegfallen. Wenn eine Zwangsbedingung vorher darin bestand, dass ein äußerer Parameter a auf Werte zwischen A und $A + dA$ eingeschränkt war, kann a nach dem Wegfall der Zwangsbedingung in einem weiteren Bereich variieren. Die Wahrscheinlichkeit, in einem Ensemble gleichartiger Systeme den Wert A zu messen, wird proportional zur Anzahl der Zustände im Phasenraum sein, die mit dem Wert A des Parameters a verträglich sind,

$$p(A) \propto \Omega(A) . \quad (14.1)$$

Im Gleichgewicht wird mit größter Wahrscheinlichkeit der Wert von a gemessen werden, der $\Omega(A)$ maximiert. Da die Entropie in (9.24) als logarithmisches Maß für die Anzahl der zugänglichen Zustände im Phasenraum eingeführt worden war, ist

$$p(A) \propto \exp\left(\frac{S(A)}{k_B}\right) . \quad (14.2)$$

Im Gleichgewicht bei vorgegebenen äußeren Parametern a wird sich ein isoliertes System so einstellen, dass die Wahrscheinlichkeit und damit wegen (14.2) auch die Entropie maximal wird. Dann muss

$$dS = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial a^2} < 0 \quad (14.3)$$

für alle äußeren Parameter a sein.

Beachten Sie, dass diese Aussage im Lichte der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Entropie beinahe eine Trivialität darstellt: Das System wird seine äußeren Parameter im Gleichgewicht so einstellen, dass sie ihm einen möglichst großen Bereich im Phasenraum erlauben, weil dann die Wahrscheinlichkeit möglichst groß wird, das System dort zu finden. Das könnte man in der Formulierung „wahrscheinlich geschieht immer das Wahrscheinlichste“ zusammenfassen.

Dennoch beruht diese fundamentale Aussage auf einem Postulat und einer bemerkenswerten Tatsache, nämlich dem Postulat gleicher *a-priori*-Wahrscheinlichkeiten und der Tatsache, dass die Entropie als logarithmisches Maß des Phasenraumvolumens eine Zustandsfunktion physikalischer Systeme darstellt. Die Maximierung der Entropie im Gleichgewicht isolierter Systeme ist deswegen sowohl eine Aussage über Wahrscheinlichkeiten als auch über die äußeren physikalischen Parameter dieser Systeme.

Die Energie *isolierter Systeme* ist konstant. Darüber hinaus wird keine Arbeit am oder vom System verrichtet. Dann sind (E, V) vorgegeben, und der Gleichgewichtszustand ist durch (14.3) gekennzeichnet, $dS = 0$.

Bringen wir das System stattdessen in thermischen Kontakt mit einem Wärmereservoir der Temperatur T und warten, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat, müssen wir das Reservoir in die Entropieüberlegung einbeziehen. Sei S die Entropie des gesamten Systems, S_1 die des Reservoirs und S_2 die des Systems, gilt

$$0 = dS = \frac{\delta Q_1}{T} + dS_2 = -\frac{dE_2}{T} + T \frac{dS_2}{T}, \quad (14.4)$$

weil die Wärmeänderung δQ_1 des Reservoirs allein die Energie des Systems verändert, so lange das Volumen unverändert bleibt. Da die Temperatur im thermischen Gleichgewicht mit dem Wärmereservoir eine Konstante ist, kann das Ergebnis (14.4) in der Form

$$\frac{d(-E_2 + TS_2)}{T} = \frac{-dF_2}{T} = 0 \quad (14.5)$$

geschrieben werden.

Im Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir wird also nicht die Entropie des Systems, sondern die *freie Energie* (12.22) extremal. Die Herleitung zeigt, dass dies eine Konsequenz der maximalen Entropie des Gesamtsystems aus Reservoir und betrachtetem System ist. Die Extremaleigenschaft der Entropie bei konstantem (E, V) vererbt sich daher auf eine Extremaleigenschaft der freien Energie bei konstantem (T, V) . Allerdings hat das Minuszeichen in (14.5) zur Folge, dass *maximale* Entropie *minimale* freie Energie bedeutet.

Wir kommen so zu dem Schluss, dass sich ein System bei vorgegebener Temperatur und festem Volumen so einstellt, dass die freie Energie $F(T, V)$ minimal wird.

Ebensogut können wir statt des Volumens V den Druck P vorgeben. Dann würden wir die Kombination aus Wärmereservoir und daran angekoppeltem System gemeinsam wärmeisolieren, aber dem System erlauben, sein Volumen zu ändern. Dann muss das System aus dem Reservoir so viel Wärme entnehmen, dass es nicht nur seine Energie, sondern auch sein Volumen geeignet einstellen kann. Das Wärmereservoir muss dann auch für die Arbeit aufkommen, die das System gegebenenfalls verrichten muss.

Nach dem ersten Hauptsatz muss dann

$$-\delta Q_1 = dE_2 + P_2 dV_2 \quad (14.6)$$

sein, woraus sich die Änderung der gesamten Entropie zu

$$0 = dS = \frac{-dE_2 - P_2 dV_2}{T} + \frac{T dS_2}{T} = -\frac{dG}{T} \quad (14.7)$$

bestimmen lässt, worin wir die *freie Enthalpie* G aus (12.27) identifiziert haben. Wiederum wird die freie Enthalpie minimal, wenn die Entropie maximal wird.

Bei festem Druck und vorgegebener Temperatur stellt sich das Gleichgewicht eines Systems demnach so ein, dass die freie Enthalpie $G(T, P)$ minimal wird.

Natürlich ist auch das „nur“ eine vererbte Konsequenz der Extremaleigenschaft der Entropie.

14.1.2 Stabilitätsbedingungen

Die Feststellung, dass G im Gleichgewicht ein Minimum einnehmen muss, stellt neben der Bedingung $dG = 0$ natürlich auch Forderungen an ihre zweiten Ableitungen. Betrachten wir ein System mit Volumen V und Temperatur T . Ein Extremum von G ist dann ein Minimum, wenn

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_V > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}\right)_T > 0 \quad (14.8)$$

gelten. Dann ist es offenbar gegenüber kleinen Schwankungen der Temperatur und des Volumens stabil.

Daraus ergeben sich interessante Stabilitätsbedingungen. Aus der allgemeinen Definition der freien Enthalpie, $G = E - TS + PV$, folgt zuerst

$$G = E - T_0 S + P_0 V \quad (14.9)$$

für diejenigen Werte der freien Enthalpie, die mit den vorgegebenen Größen (T_0, P_0) verträglich sind. Deren Ableitung nach T bei konstantem Volumen ist

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (14.10)$$

Ebenfalls bei konstantem Volumen verlangt der erste Hauptsatz

$$T dS = dE \quad \Rightarrow \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (14.11)$$

womit aus (14.10)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = (T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (14.12)$$

folgt. Daraus folgt wegen $dG = 0$ natürlich sofort $T = T_0$ im Gleichgewicht, aber wir haben es auf die zweite Ableitung abgesehen,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + (T - T_0) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V. \quad (14.13)$$

Der zweite Term verschwindet im Gleichgewicht, so dass die Bedingung für ein Minimum der freien Enthalpie in der Form

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} > 0 \quad (14.14)$$

geschrieben werden kann.

Das Gleichgewicht ist also dann und nur dann gegenüber Temperaturänderungen stabil, wenn die Wärmekapazität bei konstantem Volumen *positiv* ist. Dann nimmt die Energie des Systems bei steigender Temperatur zu.

Eine ähnliche Bedingung folgt für die Stabilität gegenüber kleinen Volumenänderungen. Wieder gehen wir von (14.9) aus, halten jetzt aber die Temperatur konstant und leiten nach V ab,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + P_0. \quad (14.15)$$

Hier verlangt der erste Hauptsatz

$$T dS = dE + P dV \quad \Rightarrow \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P, \quad (14.16)$$

so dass aus (14.15) zunächst

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T = (T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + P_0 - P \quad (14.17)$$

folgt. Eine weitere Ableitung nach V ergibt

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + (T - T_0) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_T. \quad (14.18)$$

wieder verschwindet der zweite Term im Gleichgewicht, und die Stabilitätsbedingung verlangt

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (14.19)$$

Diese Bedingung ist äquivalent dazu, dass die isotherme Kompressibilität κ aus (12.43) positiv ist,

$$\kappa := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0. \quad (14.20)$$

Dann verkleinert sich das Volumen bei wachsendem Druck.

14.2 Das chemische Potential

14.2.1 Definition, Phasengleichgewicht

Erlauben wir außer Veränderungen des Volumens bzw. des Drucks oder der Temperatur bzw. der Energie auch Änderungen der Teilchenzahl N , kommt diese als weiterer äußerer Parameter dazu. Dann ist beispielsweise die Energie eine Funktion der Entropie, des Volumens und der Teilchenzahl, $E = E(S, V, N)$, und es tritt eine weitere verallgemeinerte Kraft im Sinn der Definition (8.37) auf,

$$\mu := \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (14.21)$$

Sie heißt *chemisches Potential* und gibt offenbar an, wie sich die Energie ändert, wenn Teilchen zum System hinzugefügt oder davon weggenommen werden. Dann lautet das vollständige Differential der Energie

$$\begin{aligned} dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN \\ &= T dS - P dV + \mu dN, \end{aligned} \quad (14.22)$$

und dementsprechend das Differential der Entropie

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P dV}{T} - \frac{\mu dN}{T}. \quad (14.23)$$

Betrachten wir nun ein isoliertes System, das aus zwei *Phasen* besteht. Als Phase wird ein chemisch und physikalisch homogener Bereich bezeichnet, also beispielsweise ein Eiswürfel im Wasserglas: Wasser und Eis sind zwar chemisch homogen, physikalisch homogen sind aber nur der Eiswürfel und das flüssige Wasser für sich genommen.

Beide Phasen seien durch ihre Energien, Volumina und Teilchenzahlen (E_1, V_1, N_1) und (E_2, V_2, N_2) gekennzeichnet. Da die Gesamtgrößen (E, V, N) konstant gehalten werden, sind die Energien, Volumina und Teilchenzahlen der beiden Phasen nicht unabhängig voneinander,

$$E_2 = E - E_1, \quad V_2 = V - V_1, \quad N_2 = N - N_1. \quad (14.24)$$

Das Gleichgewicht stellt sich zwischen beiden Phasen dann ein, wenn die Entropie ein Extremum erreicht,

$$\begin{aligned} 0 &= dS = dS_1 + dS_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_1} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_1} \right) dN_1 . \end{aligned} \quad (14.25)$$

Da die Änderungen der dE_1 , dV_1 und dN_1 willkürlich sind, bedeutet dies, dass die Gleichgewichtsbedingungen

$$T_1 = T_2 , \quad P_1 = P_2 , \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (14.26)$$

lauten müssen. Die ersten beiden sind uns natürlich schon als Bedingungen für thermisches und mechanisches Gleichgewicht bekannt, die dritte ist neu und beschreibt das so genannte *Phasengleichgewicht*. Phasengleichgewicht herrscht also dann, wenn die chemischen Potentiale der beteiligten Phasen gleich sind.

14.2.2 Die Gibbs'sche Phasenregel

In einem System, das aus mehreren *Komponenten* und Phasen besteht, setzt sich die Energie aus den Energien aller Bestandteile zusammen. *Komponenten* sind die verschiedenen *chemischen Stoffe*, aus denen eine Phase zusammengesetzt ist. Ein Beispiel für ein System aus zwei Komponenten und zwei Phasen ist ein flüssiges Alkohol-Wasser-Gemisch in einem offenen Glas. An ihrer Oberfläche verdampft die Flüssigkeit, daher gibt es zwei Phasen, und beide Phasen enthalten zwei Komponenten.

Wir bezeichnen Größen, die für die Komponente i in der Phase j charakteristisch sind, mit einem Index j und einem hochgestellten i . Beispielsweise sei $\mu_j^{(i)}$ das chemische Potential der Komponente i in der Phase j .

Für die Energie gilt dann

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i,j} \mu_j^{(i)} dN_j^{(i)} . \quad (14.27)$$

Die Bedingung für das Phasengleichgewicht muss dann separat für alle Komponenten in allen Phasen gelten, d.h. für die chemischen Potentiale muss

$$\mu_j^{(i)} = \mu_k^{(i)} \quad (14.28)$$

gelten. Befinden sich mehr als zwei Phasen gleichzeitig im Gleichgewicht, müssen alle separat miteinander im Gleichgewicht sein, so dass (14.28) sich zu

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots = \mu_{n_p}^{(i)} \quad (14.29)$$

erweitert, wenn n_p die Anzahl der gleichzeitig existierenden Phasen ist.

Da dies für jede Komponente i gelten muss, entsteht ein System aus $(n_P - 1)n_K$ Gleichungen,

$$\begin{aligned}\mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_{n_P}^{(1)}, \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_{n_P}^{(2)}, \\ &\vdots \\ \mu_1^{(n_K)} &= \mu_2^{(n_K)} = \dots = \mu_{n_P}^{(n_K)},\end{aligned}\quad (14.30)$$

wobei n_K die Anzahl der Komponenten des Systems ist.

Die beteiligten Variablen sind Druck und Temperatur sowie die Teilchenzahlen N_1, \dots, N_{n_K} aller beteiligten Komponenten. Von diesen n_K Teilchenzahlen sind aber nur $(n_K - 1)$ unabhängig, wenn die Gesamtzahl der Teilchen aller Komponenten festgehalten wird.

Für diese insgesamt $2 + n_P(n_K - 1)$ Variablen stehen uns die $(n_P - 1)n_K$ Gleichungen zur Verfügung, so dass

$$n_F = 2 + n_P(n_K - 1) - (n_P - 1)n_K = 2 - n_P + n_K \quad (14.31)$$

Freiheitsgrade unbestimmt bleiben. Das ist die *Gibbs'sche Phasenregel*.

Was sie bedeutet, sehen wir uns am Beispiel eines Systems an, das nur aus Wasser besteht. Dann ist $n_K = 1$, aber Wasser kann in drei Phasen vorliegen; fest, flüssig oder gasförmig. Wenn gleichzeitig zwei Phasen auftreten sollen, $n_P = 2$, bleibt ein Freiheitsgrad übrig, $n_F = 1$. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen legt also Druck und Temperatur nicht eindeutig fest, sondern nur z.B. den Druck als Funktion der Temperatur, bei denen beide Phasen im Gleichgewicht koexistieren können.

Die Dampfdruckkurve des Wassers ist dafür ein Beispiel. Sollen die drei Phasen gleichzeitig im Gleichgewicht stehen, ist die Freiheit aufgebraucht, $n_F = 0$. Dann sind Druck und Temperatur eindeutig bestimmt, so dass Koexistenz der drei Phasen nur an einem Punkt im Zustandsraum, dem *Tripelpunkt*, möglich ist.

14.2.3 Gibbs-Duhem-Beziehung, Reaktionsgleichgewichte

Im ersten Teil der Vorlesung (vgl. I-7.3.3) hatten wir homogene Funktionen vom Grad k besprochen, die sich durch die Bedingung

$$f(\lambda \vec{x}) = \lambda^k f(x) \quad (14.32)$$

auszeichnen. Die thermodynamischen Funktionen müssen aufgrund ihrer Bedeutung als extensive Größen homogen vom Grad eins sein, denn

wenn ein System beispielsweise halbiert wird, müssen sich auch seine Entropie, seine Energie usw. halbieren,

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) = \lambda E(S, V, N_i) . \quad (14.33)$$

Damit gilt aber auch der Eulersche Satz über homogene Funktionen (I-7.52),

$$\vec{x} \cdot \vec{\nabla} f(\vec{x}) = k f(\vec{x}) , \quad (14.34)$$

der im Falle der Energie

$$S \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} + N_i \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S,V} = E(S, V, N_i) \quad (14.35)$$

besagt. Ersetzen wir die Ableitungen durch die thermodynamischen Größen, die sie darstellen, folgt die eigenartige *Gibbs-Duhem-Beziehung*,

$$TS - PV + \mu_i N_i = E \quad \text{oder} \quad G = \mu_i N_i , \quad (14.36)$$

wenn wir die freie Enthalpie $G = E + PV - TS$ einführen. Besteht das System aus nur einer Komponente, ist

$$G = \mu N \quad \text{oder} \quad \mu = \frac{G}{N} . \quad (14.37)$$

Gleichgewicht zwischen zwei Phasen 1 und 2 in einem System mit nur einer Komponente setzt

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{bzw.} \quad d\mu_1 = d\mu_2 \quad (14.38)$$

voraus. Aus der Gibbs-Duhem-Beziehung wissen wir, dass

$$d\mu_i = \frac{dG_i}{N_i} = \frac{-S_i dT + V_i dP}{N_i} = -s_i dT + v_i dP \quad (14.39)$$

ist, worin s und v Entropie und Volumen *pro Teilchen* sind. Daraus folgt

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP . \quad (14.40)$$

Lösen wir diese Gleichung nach dT/dP auf, bekommen wir

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} . \quad (14.41)$$

Das ist wieder die *Clausius-Clapeyron'sche Gleichung* (13.48), weil sich der Entropieunterschied zwischen den beiden Phasen gerade durch die Verdampfungswärme pro Teilchen ausdrücken lässt, $s_1 - s_2 = |Q|/(NT)$.

Chemische Reaktionsgleichungen wie z.B. die der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser,



lassen sich in die Gestalt

$$\nu_j A_j = 0 \quad (14.43)$$

bringen, wenn ν_j die beteiligten Stoffmengen sind und Reaktionsprodukte mit negativen ν_j gekennzeichnet werden. Im Beispiel der Wasserstoffverbrennung wären demnach $\nu_{\text{H}_2} = 2$, $\nu_{\text{O}_2} = 1$ und $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$. Die Änderungen in den Teilchenzahlen der Reaktionspartner müssen proportional zu den Stoffmengen ν_j sein,

$$dN_j = \lambda \nu_j, \quad (14.44)$$

damit das chemische Gleichgewicht gemäß der Reaktionsgleichung (14.43) erhalten bleibt. Deswegen können wir die Bedingung $dG = 0$ für das Reaktionsgleichgewicht durch

$$dG = \frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i = \mu_i dN_i = 0 \quad (14.45)$$

oder, mit (14.44), durch

$$\mu_i \nu_i = 0 \quad (14.46)$$

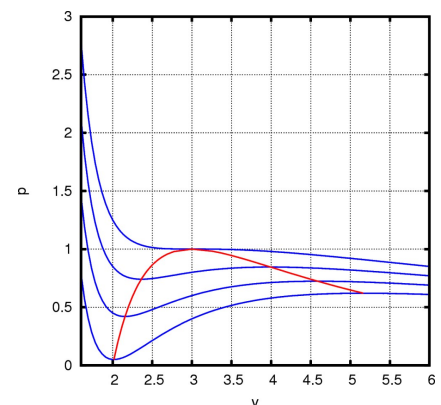
darstellen.

14.3 Phasenübergang im van-der-Waals-Gas

14.3.1 Die freie Enthalpie

Wir hatten schon gesehen, dass die Isothermen eines van-der-Waals-Gases im P - V -Diagramm ein Maximum und ein Minimum entwickeln, wenn die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur liegt, $T < T_{\text{krit}}$ bzw. $t < 8/27$. Wir verwenden die dimensionslosen Größen $p := P/P_0$ und $v := V/V_0$ sowie die Zustandsgleichung in der Form (13.25). Der Kürze halber bezeichnen wir das Maximum als Punkt 1 mit den Koordinaten (v_1, p_1) und das Minimum als Punkt 2 mit den Koordinaten (v_2, p_2) . Wenn der Druck zwischen p_1 und p_2 eingestellt wird, $p_1 < p < p_2$, gibt es offenbar drei Volumina, bei denen dieser Druck erreicht wird. Was genau geschieht hier?

Bewegen wir uns entlang der Isothermen von großem Volumen kommend auf Punkt 1 zu. Das Volumen nimmt ab, der Druck nimmt langsam zu, bis das Maximum erreicht ist. Danach nimmt der Druck mit abnehmendem Volumen *ab*, wodurch die Stabilitätsbedingung (14.19) verletzt wird. Der Zweig der Isothermen zwischen (v_2, p_2) und (v_1, p_1) stellt also offenbar *keine physikalisch stabile Situation* dar. Erst wenn das Volumen unter v_2 gesunken ist, steigt der Druck mit abnehmendem Volumen weiter an. Nur die beiden abfallenden Zweige der Isothermen beschreiben also physikalisch stabile Verhältnisse. Sie gehören zu zwei *Phasen* des van-der-Waals-Gases.



Einige Isothermen eines van-der-Waals-Gases unterhalb der kritischen Temperatur. Rot markiert ist die Kurve, die die Maxima und die Minima der Isothermen verbindet.

Bei hohem Druck, $p > p_1$, existiert nur die Phase mit geringem Volumen. Hier fällt der Druck mit dem Volumen schnell ab, d.h. die Kompressibilität (14.20) ist gering. Das ist charakteristisch für die *flüssige Phase*. Bei niedrigem Druck, $p < p_2$, existiert nur die Phase mit großem Volumen. Dort fällt die Isotherme flach ab, was eine hohe Kompressibilität kennzeichnet. Das ist die *Gasphase*. Bei Drücken $p_2 < p < p_1$ existieren beide Phasen nebeneinander. Welche wird jeweils im Gleichgewicht mit dem Druck p angenommen?

Das Gleichgewicht wird dadurch bestimmt, dass die freie Enthalpie minimal werden muss. Also untersuchen wir

$$G(T, P) = \int dG = \int (-S dT + V dP), \quad (14.47)$$

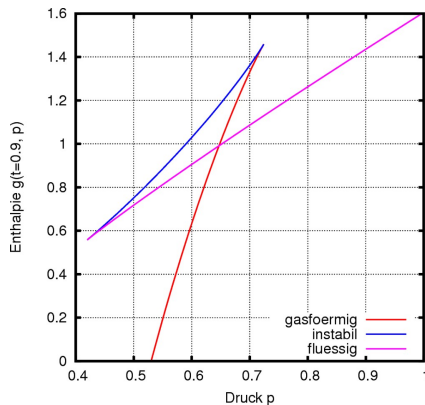
berücksichtigen $dT = 0$ längs der Isothermen und integrieren von einem beliebigen, bei großem Volumen liegenden Punkt (V_0, P_0) entlang der Isothermen zu kleinerem Volumen (V, P) hin. Dann ist, ausgedrückt durch die dimensionslosen Größen,

$$\begin{aligned} g(t, p) &= \int_{p_0}^p v(p') dp' = \int_{v_0}^v v' \left(\frac{dp}{dv} \right) (v') dv' \\ &= p(v') v' \Big|_{v_0}^v - \int_{v_0}^v p(v') dv', \end{aligned} \quad (14.48)$$

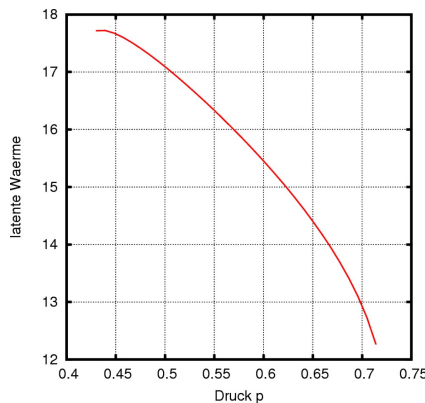
wobei partiell integriert wurde, um die bekannte Zustandsgleichung $p(v)$ statt ihrer Umkehrfunktion $v(p)$ verwenden zu können.

Mit der Zustandsgleichung (13.25) kann dieses Integral sofort ausgeführt werden. Es ergibt

$$g(t, v) = pv - p_0 v_0 - t \ln \frac{v-1}{v_0-1} - \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right). \quad (14.49)$$



Freie Enthalpie eines van-der-Waals-Gases unterhalb der kritischen Temperatur (bei $t = 0.9$).



Latente Wärme des Phasenübergangs in einem van-der-Waals-Gas bei $t = 0.9$.

Dargestellt als Funktion des *Drucks* zeigt die Enthalpie ein auf den ersten Blick eigenartiges Verhalten. Ausgehend von niedrigem Druck steigt sie steil an, bis das Maximum der Isotherme erreicht wird. Danach fällt sie flacher wieder ab, bis das Minimum der Isotherme erreicht wird, um anschließend abermals flacher anzusteigen.

Der rückläufige Teil der Kurve entspricht der *instabilen Situation*, in der der Druck mit abnehmendem Volumen abnimmt. Der steile ansteigende Ast stellt demnach die Gasphase dar, während der flache die flüssige Phase vertritt. Die beiden schneiden sich in einem Kreuzungspunkt (etwa bei $p \approx 0.65$). Bei kleineren Drücken hat die Gasphase die kleinere Enthalpie, bei größeren die flüssige Phase. Der Kreuzungspunkt markiert also denjenigen Druck, bei dem die flüssige in die gasförmige Phase übergeht, also den Verdampfungsdruck bei der vorgegebenen Temperatur der Isotherme.

14.3.2 Latente Wärme

Natürlich braucht der *Phasenübergang* von der flüssigen in die gasförmige Phase Energie. Bei gleichbleibender Temperatur und konstantem Druck muss dem verflüssigten van-der-Waals-Gas die *Verdampfungswärme* zugeführt werden, um es in die Gasphase zu überführen. Diese *latente Wärme* genannte Energiemenge kann leicht mithilfe der Zustandsgleichung aus der Entropieänderung berechnet werden.

Bei einem Druck $p_2 < p < p_1$ nennen wir die Volumina der flüssigen und der gasförmigen Phase v_f und v_g . Ihre Werte folgen direkt aus der Zustandsgleichung. Die Entropieänderung längs der Isothermen ist

$$\Delta s = \int ds = \int_{v_f}^{v_g} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_t dv = \int_{v_f}^{v_g} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v dv, \quad (14.50)$$

wobei im letzten Schritt eine Maxwell-Relation benutzt wurde. Die Ableitung des Drucks nach der Temperatur bei konstantem Volumen ist aufgrund der Zustandsgleichung (13.25) einfach

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v = \frac{1}{v - 1}, \quad (14.51)$$

so dass die Entropieänderung während des Phasenübergangs

$$\Delta s = \ln \frac{v_g - 1}{v_f - 1} \quad (14.52)$$

wird. Die latente Wärme ist dann einfach durch

$$\Delta q = t \Delta s = t \ln \frac{v_g - 1}{v_f - 1} \quad (14.53)$$

gegeben. Phasenübergänge, bei denen latente Wärme auftritt, heißen *erster Art*.

Kapitel 15

Ideale Hydrodynamik

15.1 Grundgleichungen

15.1.1 Vorbemerkung

Wir kehren nun zu einem ursprünglich mechanischen Problem zurück, in dem sich aber die klassische Mechanik der Kontinua und die Thermodynamik verbinden. Die Rede ist von der Bewegung der Flüssigkeiten, der *Hydrodynamik*. Hier betrachtet man Kontinua, die durch ein Dichtefeld $\rho(\vec{x}, t)$ und ein Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{x}, t)$ gekennzeichnet sind und sich unter dem Einfluss von äußeren Kräften bewegen.

Eigentlich beginnt die Hydrodynamik als Vielteilchenproblem, ähnlich wie die Thermodynamik. Auch hier wäre es unsinnig, die Bewegung aller beteiligten Teilchen verfolgen zu wollen. In der Hydrodynamik nimmt man an, dass die Teilchen der untersuchten Flüssigkeit so intensiv miteinander wechselwirken, dass jedes Teilchen selbst dann wieder auf ein weiteres Teilchen trifft, wenn es sich nur eine Strecke bewegt, die verschwindend klein gegenüber allen anderen Längenskalen des gesamten Systems ist. Das ist die Grundlage dafür, dass die Hydrodynamik überhaupt anwendbar wird:

Die mittlere freie Weglänge der Teilchen ist sehr viel kleiner als alle anderen Skalen, die das betrachtete System kennzeichnen.

Dann verhält sich das Teilchenkollektiv wie ein einziges Gebilde, eben eine Flüssigkeit. In diesem Sinne können sich aber auch hinreichend dichte Gase wie Flüssigkeiten verhalten. Der Begriff der „Flüssigkeit“ fasst hier Systeme zusammen, deren Teilchen im oben präzisierten Sinn auf beliebig kleinen Skalen miteinander wechselwirken.

Unter diesen Voraussetzungen sind die Grundgleichungen der idealen Hydrodynamik die Erhaltungsgleichungen der Masse, des Impulses und der Energie.

15.1.2 Die Kontinuitätsgleichung

Formulieren wir zunächst die Massenerhaltung. Betrachten wir dazu ein kleines Volumen am Ort \vec{x} zur Zeit t innerhalb eines flüssigkeitsgefüllten Raumes. Die Dichte innerhalb dieses Volumens ist $\rho(\vec{x}, t)$, und die Flüssigkeit strömt mit der Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{x}, t)$ hindurch. Durch die Oberfläche des Volumens entsteht so ein Massenstrom, der durch den *Stromdichtevektor*

$$\vec{j} = \rho \vec{v} \quad (15.1)$$

angegeben wird. Offenbar hat \vec{j} die Dimension

$$[\vec{j}] = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} \times \frac{\text{Strecke}}{\text{Zeit}} = \frac{\text{Masse}}{\text{Fläche} \times \text{Zeit}} \quad (15.2)$$

und gibt an, wieviel Masse pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit fließt. Integrieren wir \vec{j} über den gesamten Rand des Volumens, muss herauskommen, wieviel Masse pro Zeiteinheit aus dem Volumen fließt. Die Erhaltung der Masse verlangt dann, dass sich die im Volumen enthaltene Masse um gerade diesen Betrag ändert. Daraus erhalten wir

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \, dV = \int_{\partial V} \vec{j} \cdot d\vec{a} = \int_{\partial V} \rho \vec{v} \cdot d\vec{a}, \quad (15.3)$$

worin $d\vec{a}$ das gerichtete Flächenelement auf dem Rand ∂V des Volumens V ist.

Auf der rechten Seite von (15.3) verwenden wir den Gaußschen Satz, um das Flächen- in ein Volumenintegral umzuschreiben. Damit erhalten wir

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \, dV = \int_V \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \, dV. \quad (15.4)$$

Da dies für völlig beliebige Volumina gelten muss, müssen die Integranden gleich sein. Das ergibt die *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0. \quad (15.5)$$

Wenn man die Divergenz des Produkts $\rho \vec{v}$ ausschreibt, lautet die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = 0. \quad (15.6)$$

Da die Dichte ρ eine Funktion von \vec{x} und t ist, lautet ihre totale Zeitableitung

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \rho \cdot \frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho. \quad (15.7)$$

Eingesetzt in (15.6) erlaubt dieser Ausdruck, die Kontinuitätsgleichung in der Form

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (15.8)$$

zu schreiben.

Zwei allgemeine Bemerkungen sind hier angebracht. Erstens stellt die Kontinuitätsgleichung in der Form (15.5) eine typische differentielle Erhaltungsgleichung für eine kontinuierliche Größe dar: Die (partielle) Zeitableitung einer Dichte ist gleich der negativen Divergenz einer Stromdichte. Salopp ausgedrückt besagt diese Gleichung, „was nicht im Volumen bleibt, muss abfließen“. Gleichungen derselben Form werden natürlich auch die Impuls- und die Energieerhaltung darstellen.

Zweitens lohnt es sich, die Bedeutungen der partiellen und der totalen Zeitableitung genauer anzusehen. Während die partielle Zeitableitung angibt, wie sich eine Größe an einem festen Ort mit der Zeit ändert, bezieht die totale Zeitableitung die Strömung mit ein. Die totale Zeitableitung innerhalb einer Flüssigkeit zeigt, wie sich eine bestimmte Größe ändert, wenn man mit ihr mitschwimmt. Die Zeitableitung

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \quad (15.9)$$

heißt deswegen auch *substantielle Ableitung*.

15.1.3 Die Eulersche Gleichung

Nun formulieren wir die Impulserhaltung, indem wir wieder ein kleines Volumen aus der Flüssigkeit herausgreifen. Die gesamte Kraft, die innerhalb der Flüssigkeit darauf wirkt, entsteht durch den Druck P , den wir über den Rand des Volumens integrieren müssen. Wenn P der Druck *innerhalb* des Volumens ist, wirkt auf das Volumen die Kraft

$$- \int_{\partial V} P d\vec{a} = - \int_V \vec{\nabla} P dV, \quad (15.10)$$

wobei wir im zweiten Schritt wieder den Gaußschen Satz verwendet haben.

Die infinitesimale Kraft $-\vec{\nabla} P dV$ auf das Volumenelement dV bewirkt nach dem zweiten Newtonschen Axiom eine Impulsänderung. Ein infinitesimal kleines Volumenelement am Ort \vec{x} erfährt demnach die Beschleunigung

$$\rho dV \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{\nabla} P dV, \quad (15.11)$$

wobei links wieder die substantielle Ableitung einzusetzen ist. Das ergibt die *Eulersche Gleichung*

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P. \quad (15.12)$$

Vergewissern wir uns zunächst, dass die Dimensionen richtig sind. Links steht die Zeitableitung einer Geschwindigkeit, also eine Beschleuni-

gung. Rechts steht der Quotient aus einem Druckgradienten und einer Massendichte, der die Dimension

$$\frac{\text{Druck} \times \text{Fläche}}{\text{Masse}} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Masse}} \quad (15.13)$$

hat. Das entspricht genau der Erwartung aus dem zweiten Newtonschen Axiom.

Der zweite Term auf der linken Seite der Eulerschen Gleichung wird klarer, wenn man ihn in Komponenten ausschreibt. Dann lautet er

$$(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = (v_i \partial_i) \vec{v} = \begin{pmatrix} (v_i \partial_i) v_x \\ (v_i \partial_i) v_y \\ (v_i \partial_i) v_z \end{pmatrix}. \quad (15.14)$$

Schließlich können noch äußere Kräfte in der Eulerschen Gleichung auftreten, von denen wir bisher keine berücksichtigt haben. Wenn die Strömung beispielsweise in einem Gravitationsfeld verläuft, das die Gravitationsbeschleunigung

$$\vec{g} = -\vec{\nabla} \Phi \quad (15.15)$$

ausübt, erweitert sich die Eulersche Gleichung zu

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P - \vec{\nabla} \Phi, \quad (15.16)$$

wobei Φ natürlich das Gravitationspotential ist.

15.1.4 Energieerhaltung

Nach Massen- und Impulserhaltung untersuchen wir die Energieerhaltung. Die Energiedichte setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, der inneren (thermischen) Energiedichte der Flüssigkeit und ihrer kinetischen Energiedichte. Wenn ε die innere Energie pro Masseneinheit bezeichnet, ist die gesamte Energiedichte

$$\frac{\rho \vec{v}^2}{2} + \rho \varepsilon. \quad (15.17)$$

Die partielle zeitliche Ableitung des kinetischen Anteils ist

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \vec{v}^2}{2} \right) = \frac{v^2}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}. \quad (15.18)$$

Nun können wir für die Zeitableitung der Dichte die Kontinuitäts- und für die der Geschwindigkeit die Eulersche Gleichung verwenden. Das ergibt

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \vec{v}^2}{2} \right) = -\frac{v^2}{2} \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} P - \rho \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}. \quad (15.19)$$

Wegen (15.14) lautet der letzte Term auf der rechten Seite

$$\rho \vec{v}(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} = v_x(v_i \partial_i)v_x + v_y(v_i \partial_i)v_y + v_z(v_i \partial_i)v_z \quad (15.20)$$

und lässt sich offenbar in die kompaktere Form

$$\rho \vec{v}(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} = (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \frac{v^2}{2} \quad (15.21)$$

bringen.

Für den Druckgradienten bemühen wir thermodynamische Beziehungen. Nach (12.17) war das vollständige Differential der Enthalpie

$$dH = TdS + VdP . \quad (15.22)$$

Dividieren wir durch die Masse ρV und bezeichnen die Enthalpie und die Entropie pro Masseneinheit mit h und s , lautet diese Gleichung

$$dh = Tds + \frac{dP}{\rho} . \quad (15.23)$$

Demnach kann der Druckgradient durch die Gradienten der Enthalpie und der Entropie ausgedrückt werden,

$$\vec{\nabla}P = \rho \vec{\nabla}h - \rho T \vec{\nabla}s . \quad (15.24)$$

Damit und mit (15.21) erhalten wir aus (15.19) das Zwischenergebnis

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} \right) = -\frac{v^2}{2} \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) - \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \left(\frac{v^2}{2} + h \right) + \rho T \vec{v} \cdot \vec{\nabla}s . \quad (15.25)$$

Nun kommt die Zeitableitung von $\rho \varepsilon$ aus (15.17) an die Reihe. Hierzu schreiben wir das vollständige Differential der Energie,

$$dE = TdS - PdV , \quad (15.26)$$

wieder in massenbezogene Größen um,

$$d\varepsilon = Tds - \frac{P}{m} dV , \quad (15.27)$$

wobei $m = \rho V$ eingesetzt wurde. Drücken wir V durch ρ und m aus, folgt

$$dV = d\left(\frac{m}{\rho}\right) = m d\left(\frac{1}{\rho}\right) = -m \frac{d\rho}{\rho^2} , \quad (15.28)$$

denn $dm = 0$. Also lautet das vollständige Differential von ε

$$d\varepsilon = Tds + \frac{P}{\rho^2} d\rho . \quad (15.29)$$

Die Enthalpie geht durch die Legendre-Transformation (12.16)

$$H = E + PV \quad (15.30)$$

aus der inneren Energie hervor. Bezogen auf die Masseneinheit gilt also

$$h = \varepsilon + \frac{P}{\rho} \quad \Leftrightarrow \quad \rho\varepsilon = \rho h - P. \quad (15.31)$$

Das vollständige Differential davon ist

$$d(\rho\varepsilon) = \varepsilon d\rho + \rho d\varepsilon = h d\rho + \rho dh - dP, \quad (15.32)$$

aber wegen (15.23) ist auch

$$\rho dh = \rho T ds + dP, \quad (15.33)$$

so dass

$$d(\rho\varepsilon) = h d\rho + \rho T ds \quad (15.34)$$

geschrieben werden kann. Also folgt für die Zeitableitung von $\rho\varepsilon$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} = h \frac{\partial\rho}{\partial t} + \rho T \frac{\partial s}{\partial t}. \quad (15.35)$$

In der idealen Hydrodynamik tauscht die Flüssigkeit keine Wärme mit der Umgebung aus und produziert auch keine durch innere Reibung. Also muss die Entropie erhalten bleiben, woraus

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial s}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})s = 0 \quad (15.36)$$

folgt. Verwenden wir dieses Ergebnis und die Kontinuitätsgleichung (15.5) in (15.35), können wir die Zeitableitung von $\rho\varepsilon$ in

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} = -h\vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}) - \rho T \vec{v} \cdot \vec{\nabla}s \quad (15.37)$$

umformen.

Nun kombinieren wir die beiden Zeitableitungen (15.25) und (15.37), um

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + \rho\varepsilon \right) = - \left(\frac{v^2}{2} + h \right) \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}) - \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \left(\frac{v^2}{2} + h \right) \quad (15.38)$$

zu bekommen. Dies lässt sich weiter vereinfachen, um die endgültige Form

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + \rho\varepsilon \right) + \vec{\nabla} \cdot \left[\rho\vec{v} \left(\frac{v^2}{2} + h \right) \right] = 0 \quad (15.39)$$

zu erhalten.

Diese Gleichung hat wiederum die charakteristische Form einer Erhaltungsgleichung: Die (partielle) Zeitableitung einer Dichte wird durch die Divergenz einer Stromdichte ausgeglichen. Wir können also die Größe

$$\rho\vec{v} \left(\frac{v^2}{2} + h \right) \quad (15.40)$$

als *Energiestromdichte* identifizieren. Es ist wichtig, dass hier die *Enthalpie* pro Masseneinheit h auftritt, weil die Flüssigkeit, indem sie strömt, mechanische Arbeit verrichten kann.

15.1.5 Zusammenfassung

Die bisherigen Überlegungen haben auf die drei zentralen Gleichungen der idealen Hydrodynamik geführt, durch die die Erhaltung der Masse, des Impulses und der Energie formuliert werden. Diese Gleichungen lauten

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (15.41)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P + \vec{g}, \quad (15.42)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + \rho \varepsilon \right) + \vec{\nabla} \cdot \left[\rho \vec{v} \left(\frac{v^2}{2} + h \right) \right] = 0. \quad (15.43)$$

Sie bilden einen Satz von fünf Gleichungen für die sechs Variablen ρ , \vec{v} , P und ε , denn wenn P , ε und ρ gegeben sind, steht auch h durch (15.31) fest. Die eine Gleichung, die noch gebraucht wird, ist die Zustandsgleichung der Flüssigkeit, die den Druck als Funktion des Volumens und der Temperatur angibt.

15.2 Einfache Anwendungen

15.2.1 Die Bernoullische Gleichung

Wir gehen von der Eulerschen Gleichung (15.42) aus, vernachlässigen die Schwerkraft und verwenden explizit, dass die Entropie erhalten ist, $ds = 0$. Daher bekommen wir aus (15.23)

$$dh = \frac{dP}{\rho} \Rightarrow \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P = \vec{\nabla} h. \quad (15.44)$$

Damit lautet die Eulersche Gleichung

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = -\vec{\nabla} h. \quad (15.45)$$

Weiterhin verwenden wir die Identität

$$\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{v}) = \frac{1}{2} \vec{\nabla} (v^2) - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}, \quad (15.46)$$

die sich mithilfe des Levi-Civita-Symbols einfach beweisen lässt, um (15.45) in die Form

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} - \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{v}) = -\vec{\nabla} \left(\frac{v^2}{2} + h \right) \quad (15.47)$$

zu bringen.

Nun setzen wir eine stationäre Strömung voraus, also eine, die sich zeitlich nicht ändert. Die Flüssigkeit bewegt sich zwar, aber an jedem Ort bleiben das Dichte- und das Geschwindigkeitsfeld konstant. Dann verschwindet die partielle Zeitableitung des Geschwindigkeitsfeldes, und von der Eulerschen Gleichung bleibt

$$\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{v}) = \vec{\nabla} \left(\frac{v^2}{2} + h \right) \quad (15.48)$$

übrig. Schließlich projizieren wir diese Gleichung noch auf die gedachten Stromlinien der Flüssigkeit. Das sind Linien, deren Tangente in jedem Punkt der Richtung des Geschwindigkeitsfeldes folgt. Dazu multiplizieren wir (15.48) mit dem Einheitsvektor \vec{e}_v in Richtung der Geschwindigkeit. Dadurch entfällt der Term auf der linken Seite, weil er wegen des Kreuzprodukts mit \vec{v} senkrecht auf der Geschwindigkeit steht. Damit reduziert sich (15.48) auf

$$\vec{e}_v \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{v^2}{2} + h \right) = 0 . \quad (15.49)$$

Dies bedeutet aber, dass die Größe

$$\frac{v^2}{2} + h \quad (15.50)$$

in einer stationären Strömung längs Stromlinien konstant bleibt,

$$\frac{v^2}{2} + h = C , \quad (15.51)$$

wobei die Konstante C von Stromlinie zu Stromlinie verschieden sein kann. Das ist die Bernoullische Gleichung. Sie kann häufig dazu verwendet werden, um sich auf einfache Weise einen Eindruck davon zu verschaffen, wie die Strömung verläuft.

15.2.2 Schallwellen

Wie breiten sich Störungen in einer Flüssigkeit aus? Dazu betrachten wir eine Strömung, deren ungestörte Größen die idealen hydrodynamischen Gleichungen erfüllen und mit einem Index 0 gekennzeichnet werden, also ρ_0 , \vec{v}_0 , P_0 usw. Diese Größen stören wir durch kleine Beträge $\delta\rho$, $\delta\vec{v}$, δP und vernachlässigen in den hydrodynamischen Gleichungen alle Terme, die von höherer als erster Ordnung in den Störgrößen sind.

Die Kontinuitätsgleichung lautet dann

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial(\rho_0 + \delta\rho)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [(\rho_0 + \delta\rho)(\vec{v}_0 + \delta\vec{v})] \\ &\approx \frac{\partial(\rho_0 + \delta\rho)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [\rho_0\vec{v}_0 + \delta\rho\vec{v}_0 + \rho_0\delta\vec{v}] \\ &= \frac{\partial\delta\rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [\delta\rho\vec{v}_0 + \rho_0\delta\vec{v}] , \end{aligned} \quad (15.52)$$

wobei im letzten Schritt berücksichtigt wurde, dass ρ_0 und \vec{v}_0 bereits die Kontinuitätsgleichung erfüllen müssen. Hier führen wir noch ein Koordinatensystem ein, das mit der ungestörten Flüssigkeit schwimmt, so dass $\vec{v}_0 = 0$ gesetzt werden kann, und nehmen die Dichte ρ_0 als homogen an. Unter diesen Vereinfachungen gilt in erster Ordnung in den Störungen

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \delta \vec{v} = 0 . \quad (15.53)$$

Die Eulersche Gleichung (15.42) schreiben wir unter denselben Annahmen und ohne Gravitationsfeld als

$$\frac{\partial \delta \vec{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0 + \delta \rho} \vec{\nabla} (P_0 + \delta P) . \quad (15.54)$$

Da wir mit der Flüssigkeit schwimmen, ist $\vec{v}_0 = 0$, so dass der ungestörte Druck ebenfalls homogen sein muss, $\vec{\nabla} P_0 = 0$. Reduziert auf Terme höchstens erster Ordnung lautet die Eulersche Gleichung dann

$$\frac{\partial \delta \vec{v}}{\partial t} = -\frac{\vec{\nabla} \delta P}{\rho_0} . \quad (15.55)$$

Wir kommen nur weiter, wenn wir die Dichte- und die Druckschwankung miteinander verbinden. Dazu schreiben wir

$$\delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s \delta \rho =: c_s^2 \delta \rho \quad (15.56)$$

und definieren die Größe c_s durch die Ableitung des Drucks nach der Dichte bei konstanter Entropie. Aus der Kontinuitätsgleichung (15.53) wird dann

$$\frac{\partial \delta P}{\partial t} + \rho_0 c_s^2 \vec{\nabla} \cdot \delta \vec{v} = 0 . \quad (15.57)$$

Diese Gleichung leiten wir partiell nach der Zeit ab und vergleichen sie mit der Divergenz von (15.55),

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \delta P}{\partial t^2} + \rho_0 c_s^2 \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial \delta \vec{v}}{\partial t} &= 0 , \\ \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial \delta \vec{v}}{\partial t} + \frac{\vec{\nabla}^2 \delta P}{\rho_0} &= 0 . \end{aligned} \quad (15.58)$$

Multiplizieren wir die zweite Gleichung (15.58) mit $\rho_0 c_s^2$ und subtrahieren sie von der ersten, folgt

$$\frac{\partial^2 \delta P}{\partial t^2} - c_s^2 \vec{\nabla}^2 \delta P = 0 . \quad (15.59)$$

Das ist natürlich nichts anderes als die d'Alembertsche Gleichung (4.26) in drei Dimensionen für die Druckschwankung δP . Wie wir in Kapitel 4

gesehen hatten, erlaubt sie Wellenlösungen beliebiger Form, die sich mit der charakteristischen Geschwindigkeit

$$c_s = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} \quad (15.60)$$

ausbreiten. Diese Wellen sind *Schallwellen*, und c_s ist die *Schallgeschwindigkeit*.

In einem idealen Gas ist

$$P = \frac{NkT}{V} = \frac{\rho kT}{m}, \quad (15.61)$$

weil sich die Masse des Gases aus der Anzahl N der Gasteilchen nach $M = \rho V N m$ berechnen lässt, wenn m die Masse eines Gasteilchens ist. Bei konstanter Entropie ist PV^γ konstant, daher auch $P\rho^{-\gamma}$, so dass

$$P = P_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma \quad (15.62)$$

geschrieben werden kann. Demnach ist das Quadrat der Schallgeschwindigkeit

$$c_s^2 = \gamma \frac{P_0}{\rho_0} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\gamma-1} = \gamma \frac{P}{\rho} \quad (15.63)$$

oder, mit (15.61),

$$c_s = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}}. \quad (15.64)$$

Für Luft ist $m \approx 28 m_p \approx 5 \times 10^{-23}$ g. Nehmen wir insgesamt $f = 7$ Freiheitsgrade an (drei der Translation, zwei der Vibration, zwei der Rotation), ist $\gamma = (f + 2)/f = 9/7$. Daraus ergibt sich bei $T = 300$ K die Schallgeschwindigkeit $c_s \approx 3.4 \times 10^4$ cm s⁻¹ ergibt, also etwa 340 m s⁻¹.

15.2.3 Die barometrische Höhenformel

Abschließend untersuchen wir noch, wie der Luftdruck mit der Höhe über dem Erdboden abnimmt. Dazu verwenden wir die Eulersche Gleichung im statischen Fall, d.h. wir setzen $\vec{v} = 0$. Außerdem orientieren wir das Koordinatensystem so, dass \vec{g} in Richtung der negativen z -Achse zeigt, so dass die Höhe über dem Erdboden durch z angegeben wird. Dann ist

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g. \quad (15.65)$$

Dann ersetzen wir die Dichte ρ mithilfe von (15.61) durch den Druck P ,

$$\rho = \frac{mP}{kT}, \quad (15.66)$$

nehmen an, dass die Temperatur konstant ist, und erhalten die gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung

$$\frac{d \ln P}{dz} = -\frac{m}{kT}g, \quad (15.67)$$

deren offensichtliche Lösung

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{mg}{kT}z\right) =: P_0 e^{-z/z_0} \quad (15.68)$$

ist, wobei P_0 der Druck am Erdboden ist. Der Luftdruck fällt also exponentiell mit der Höhe ab, wobei die *Druckskalenhöhe*

$$z_0 = \frac{kT}{mg} \approx 8.6 \times 10^5 \text{ cm} \approx 8.6 \text{ km} \quad (15.69)$$

zeigt, dass auf dem Mount Everest der Druck auf das $\approx 1/e \approx 0.37$ -fache des Luftdrucks auf Meereshöhe abgefallen ist.

Index

- Überlagerung von Wellen, 42
- Adiabate, 108
- Adiabatindex, 129
- adiabatischer Prozess, 105
- Arbeit
 - virtuelle, 6
- Ausbreitungsgeschwindigkeit
 - longitudinale und transversale, 45
- Ausdehnungskoeffizient, 147
- Avogadrozahl, 82
- Bayes'scher Satz, 110
- Binomialverteilung, 114
- Boltzmann-Konstante, 99
- Boltzmann-Verteilung, 120
- Brechungsgesetz
 - Snellius'sches, 28
- Brechungsindex, 27
- Carnot'scher Kreisprozess, 151
- chemische Reaktionsgleichung, 165
- chemisches Potential, 161
- Clausius-Clapeyron'sche Gleichung, 155, 164
- d'Alembert'sche Gleichung, 42
- d'Alembert'sches Prinzip, 6
- Dampfdruck einer Flüssigkeit, 154
- Differential
 - unvollständiges, 91
- Dirichlet-Randbedingung, 47
- Drehimpulserhaltung, 18, 54
- Drehmoment, 22
- Dualraum, 56
- Eichinvarianz, 30, 51
- Eigenfrequenz, 46
- Eigenfunktionen einer Differentialgleichung, 46
- Einstein'sche Summenkonvention, 56
- Energie
 - freie, 137
 - mittlere pro Freiheitsgrad, 100
- Energieerhaltung, 53
- Ensemble, 83
- Enthalpie, 136
 - freie, 137
- Entropie, 102
 - und Irreversibilität, 102
 - und Unordnung, 102
- Entropieänderung
 - eines Wärmereservoirs, 103
- Ereignis, 109
- Erwartungswert
 - der relativen Häufigkeit, 109
- Euler'sche Gleichungen, 23
- Euler-Winkel, 20
 - als verallgemeinerte Koordinaten, 20
- Extremalbedingung
 - bei konstantem Druck, 161
 - bei konstantem Volumen, 160
- Extremaleigenschaft
 - der Entropie, 157
 - der freien Energie, 158
 - der freien Enthalpie, 159
- Extremalprinzip, 29
 - aus dem statistischen Grundpostulat, 97
- Feld, 38
- Feldfunktion, 38
- Fermat'sches Prinzip, 27
- Fermi-Druck, 107
- Fermi-Energie, 107
- Fermi-Impuls, 107
- Foucault'sches Pendel, 50
- Fourierreihe, 46

- freie Energie, 137
- freie Enthalpie, 137
- Freiheitsgrad, 1
- Funktion
 - homogene, 33
- Funktional, 28, 39
- Galilei-Gruppe, 51
- Galilei-Invarianz, 51
- Gaskonstante, 127
- Gauß'sche Normalverteilung, 117
- Gaußverteilung, 101
- geometrische Optik, 27
- Geschwindigkeits-
 - Additionstheorem, 57
- Gibbs'sche Phasenregel, 163
- Gibbs'sches Paradoxon, 132
- Gibbs-Duhem-Beziehung, 164
- Gleichgewicht, 83
- Gleichverteilungssatz, 100
- Größen
 - intensive und extensive, 122
- Grundpostulat der statistischen
 - Physik, 84
- Grundton, 46
- Hamilton'sche Gleichungen, 32
- Hamilton'scher Fluss, 67
- Hamilton'sches Prinzip, 28
- Hamilton-Funktion, 53
- Hamiltonfunktion, 31
- Hauptachsensystem
 - eines Kreisels, 20
- Hauptsatz der Thermodynamik
 - dritter, 122
- Helmholtz'sche Differentialgleichung, 47
- Homogenität der Zeit, 51
- Homogenität des Raums, 51
- Hooke'sches Gesetz, 41
- ideales Gas, 125
- Impuls
 - kanonisch konjugierter, 30
 - konjugierter, 21
 - verallgemeinerter, 30
- Impulse
 - kanonisch konjugierte, 53
- Impulserhaltung, 53
- Inertialsystem, 49
- Integral
 - elliptisches, 25
- integrierender Faktor, 122
- Inversionskurve, 148
- Inversionstemperatur, 149
- irreversible Vorgänge, 96
- Isotherme, 148
 - kritische, 149
- Isotropie des Raums, 51
- Jacobi-Identität, 69
- Joule-Thomson-Koeffizient, 147
- Joule-Thomson-Prozess, 146
- Kelvin (Temperaturskala), 99
- Kolmogorow'sche Axiome, 110
- Komponenten, 162
- Kompressibilität
 - isotherme, 140
- Konfigurationsraum, 3, 27
- Kontinuum, 37
- Koordinaten
 - verallgemeinerte, 3
 - zyklische, 32
- Kraft
 - verallgemeinerte, 15
- Kreisel
 - schnelle Rotation, 25
- Kreisprozess
 - Carnot'scher, 151
- Lageparameter, 1
- Lagrange-Gleichungen
 - erster Art, 12
- Lagrange-Multiplikator, 4
- Lagrangefunktion, 17
 - des kräftefreien Kreisels, 20
 - Uneindeutigkeit, 49
- Lagrangegleichungen, 17, 29
 - erster Art, 16
 - für nichtkonservative Kräfte, 34
- latente Wärme, 167
- Legendre-Transformation, 135
- Lichtgeschwindigkeit, 55
- Liouville'scher Satz, 69, 84

- Lorentz-Faktor, 55
- Lorentz-Transformation, 56
- Lorentzgruppe, 57
- Makrozustand, 82
- Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, 119
- Maxwell-Relationen, 138
- mechanische Arbeit, 88
- Membran, 46
- Metrik, 56
- Mikrozustand, 82
 - zugänglicher, 83
- Minkowski-Raum, 56
- Mischungstemperatur, 124
- Mittelwert, 112
- Molvolumen, 82
- Myonzerfall, 54
- Nebenbedingung, 4
- Normierung, 110
- Obertöne, 46
- Otto-Prozess, 153
- Parameter der Hamiltonfunktion, 88
- Phasen, 161
- Phasenübergang, 167
- Phasenübergang erster Art, 167
- Phasengleichgewicht, 162
- Phasenraum, 31
- Phasenraumzelle, 82
- Planck'sches Wirkungsquantum, 107, 121
- Poisson-Klammer, 69
- Potentiale
 - thermodynamische, 138
- Präzession, 26
- Prinzip der stationären Wirkung, 28
- Prinzip der virtuellen Arbeit, 6
- Prozessgröße, 90
- Rang einer linearen Abbildung, 2
- relative Häufigkeit, 109
- reversible Vorgänge, 96
- Rotationsenergie, 20
- Scheinkräfte, 19, 50
- Separationsansatz, 45
- Siedepunktsänderung, 155
- spezifische Wärme, 123
 - bei konstantem Druck, 127
 - bei konstantem Volumen, 127
- Standardabweichung, 115
- Stefan-Boltzmann'sches Gesetz, 142
- stehende Welle, 46
 - Knoten, 46
- Stoffmenge, 123
- Streuung, 112
- Superposition, 46
- Temperatur, 98
 - absolute, 99
 - kritische, 149
 - negative, 99
 - und thermisches Gleichgewicht, 99
- thermodynamische Potentiale, 138
- Trägheitskraft, 9
- Trägheitstensor, 20
- Trajektorie, 67
- Tripelpunkt, 163
- Untermannigfaltigkeit, 3
- Van-der-Waals'sche Gasgleichung, 143
- Varianz, 112
- Variationsrechnung, 29
- verallgemeinerte Kraft, 92, 104
- Verdampfungswärme, 167
- Vielteilchen-Phasenraum, 81
- Vierervektoren, 56
 - Skalarprodukt, 56
- virtuelle Verrückung, 6
- Wärme, 88
- Wärmeausdehnungskoeffizient, 139
- Wärmebad, 103
- Wärmekapazität, 123
- Wärmekraftmaschine, 151
- Wärmemenge, 89
- Wärmereservoir, 103

- Wahrscheinlichkeit, 109
 - bedingte, 110
 - Besetzung im Phasenraum, 83
- Wahrscheinlichkeitsverteilung, 114
- Wirkung, 28
- Wirkungsgrad
 - Carnot'scher, 151
- Young'scher Elastizitätsmodul, 38
- Zustandsfläche, 125
- Zustandsgleichung
 - des idealen Gases, 125
- Zustandsgröße, 90
- Zustandsparameter, 88
- Zustandsraum, 125
- Zwangsbedingung, 2, 95
 - holonome und nichtholonome,
2
 - rheonome und skleronome, 2
- Zwangskraft, 5