Thermodynamik
Serie 5

Die Potentiale spielen in der Thermodynamik eine fundamentale Rolle. In dieser Aufgabe berechnen und zeichnen wir die Potentiale für das einfachste Beispiel des idealen Gases.

Aufgabe 5.1 Die thermodynamischen Potentiale des idealen Gases

Berechne die Energie $u(s, v)$, die freie Energie $f(T, v)$ und die Gibbs'sche freie Energie $g(T, p)$ für ein Mol des idealen Gases.

Hinweis: Nutze als Ausgangspunkt die molare Entropie $s(u, v)$, gegeben durch

$$s - s_0 = c_v \log \frac{u}{u_0} + R \log \frac{v}{v_0} \; ,$$

wobei s_0 die Entropie im Referenzzustand (u_0, v_0) ist. Nutze die Definition der freien Energie und der Gibbs'schen freien Energie aus der Vorlesung und drücke s bzw. v durch die entsprechenden konjugierten Variablen aus. Stelle die Ergebnisse graphisch dar.

Aufgabe 5.2 Legendre-Transformation

Die Legendre-Transformation der Funktion $f(x)$ ist definiert durch

$$f^*(p) := \mathcal{L}f(p) = \sup_x [xp - f(x)].$$

In dieser Aufgabe werden wir zeigen, dass die Legendre-Transformation für strikt konvexe Funktionen involutiv ist, d.h. $f^{**} := (f^*)^* = f$. Die Funktion f ist *konvex*, falls sie folgende Ungleichung erfüllt,

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \leq \lambda f(x_1) + (1 - \lambda) f(x_2) \quad \forall \lambda \in [0, 1],$$

und *strikt konvex*, wenn Gleichheit nur für $\lambda = 0, 1$ oder $x_1 = x_2$ gilt.

a) Wie kann man die Legendre-Transformation geometrisch verstehen? Wie lässt sich die ursprüngliche Funktion $f(x)$ aus der Legendre-Transformierten $f^*(p)$ geometrisch rekonstruieren?

b) Zeige, dass $f^*(p)$ konvex ist. Betrachte dazu $f^*(\lambda p_1 + (1 - \lambda)p_2)$.

c) Falls $f(x)$ stetig differenzierbar und strikt konvex, zeige, dass

$$f^*(p) = \tilde{x}p - f(\tilde{x}),$$

wobei $\tilde{x}$ über die Gleichung $p = f'(\tilde{x})$ festgelegt wird. Die Legendre-Transformation wechselt von x zu p als unabhängige Variabel.

d) Falls $f(x)$ stetig differenzierbar und strikt konvex, zeige, dass

$$f^{**}(x) = f(x).$$

Wende dazu die Legendre-Transformation auf $f^*(p)$ an.

e) Berechne $f^*(p)$ und $f^{**}(x)$ für $f(x) = c\exp(x)$ und vergleiche das Resultat mit der naiven Transformation $g(p) = f(x)$ mit $p = f'(x)$. Wie sieht die Rücktransformation der allgemeinen naiven Transformation aus und warum ist sie nicht eindeutig?

f) Berechne die Legendre-Transformierte $f^*(p)$ der Funktion

$$f(x) = \begin{cases} x^2/2 & x \leq 1 \\ x - 1/2 & 1 \leq x \leq 2 \\ x^2 - 3x + 7/2 & 2 \leq x \end{cases} .$$

g) Berechne die Legendre-Transformierte $f^*(p)$ der Funktion

$$f(x) = \begin{cases} x^2/2 & x \leq 1 \\ -x^2 + 4x - 5/2 & 1 \leq x \leq 2 \\ x^2 - 3x + 7/2 & 2 \leq x \end{cases} ,$$

die nicht konvex ist. Wie sieht die rücktransformierte Funktion $f^{**}(x)$ aus?

In der Thermodynamik ist die Legendre-Transformation $\mathcal{L}$ bei der Behandlung von Potentialen wichtig. Sie erlaubt es, von Potentialen $U(S,V)$ zu weiteren Potentialen $F(T,V)$, $G(T,p),\ldots$ überzugehen. Die Transformation tritt auch in der klassischen Mechanik beim Übergang vom Lagrange- zum Hamiltonformalismus auf. In der Elektrodynamik wird sie verwendet, wenn man bei Kapazitätsnetzwerken von der Ladung Q auf das elektrische Potential U wechselt.