6. Das Prinzip minimaler Energie und thermodynamische Potentiale

• bisher: Entropiedarstellung $S(U,\dots)$ & Energiedarstellung $U(S,\dots)$

hier: (1) neue der physikal. Situation angepasste Darstellungen = TD-Potentiale

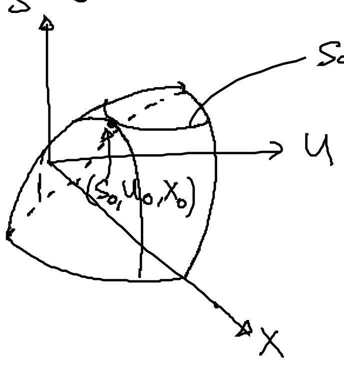
(2) Postulat II: Extremalprinzip ?

6.1 Das Prinzip der minimalen Energie

• Wiederholung: Post. II: ≙ Prinzip der maximalen Entropie

> Bei konst. innerer Energie eines Systems ist der GG-Wert eines ungehemmten internen Parameters X durch ein Maximum der Entropie ausgezeichnet:
>
> $$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \& \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0 \qquad (6.1)$$

• graph. Darstellung:



Schnitt: $S = \text{konst.} = S_0 \longrightarrow U(S_0, X)$

!! Minimum: $U_0 = U(S_0, X_0)$

Schnitt: $U = \text{konst.} = U_0$

$S(U_0, X)$

Maximum: $S_0 = S(U_0, X_0)$

Beachte: Form der $S(U,X)$ festgelegt durch Post. III: $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X > 0$

• alternativ:

Prinzip der minimalen inneren Energie

Bei konst. Entropie eines Systems, ist der GG-Wert eines ungehemmten internen Parameters X durch ein Minimum der inneren Energie ausgezeichnet.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = 0 \quad \& \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S > 0 \qquad (6.2)$$

Beweis: unter der Annahme (6.1) gilt:

(i) Extremum: $P = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S \overset{?}{} \quad (6.3)$

NR: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X dS + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S dX$

mit $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X dU + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U dX$

$$\longrightarrow \quad 0 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X - 1\right] dU + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U\right] dX$$

$\xrightarrow[\text{beliebig}]{dU, dX}$ (1) $\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X^{-1}}$ (6.4)

(2) $P = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = -T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}_{=0} \overset{(6.1)}{=} 0!$ (6.5)

qed

(ii) Minimum:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S \overset{(6.3)}{=} \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S}_{=P=0} + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U$$

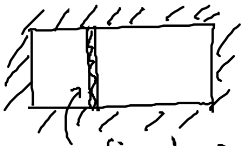
$P(S,X) \qquad P(U(S,X),X)$

$$\overset{(6.5)}{=} \frac{\partial}{\partial X}\left[-T\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U\right]_U$$

$$= \underbrace{-T}_{>0} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}_{<0,\ (6.1)} - \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_U \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}_{=0\ (6.1)} > 0! \quad \text{qed}$$

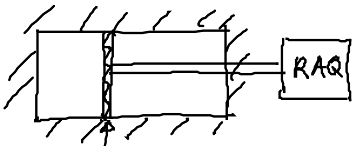
• Zwei Wege zum GG bei S_0, U_0, X_0:

(i) $S \to$ Maximum:



Isoliert $\to$ durchl.
fest $\to$ bewegl (X)
U_0 = konst.
$S \to S_0$

(ii) $U \to$ Minimum



fest $\to$ beweglich: quasistat. Änderung von X bis $p^{(1)} = p^{(2)}$
S_0 = konst.
$U \to U_0$

6.2 Legendre-Transformationen

a) Vorbemerkung

- Bisher: $S(\underbrace{U,V,N})$ oder $U(S,V,N)$
  extensive Variable: unabh.
  intensive " (Ableitungen): abhängig

- Laboralltag:
  p, T leicht kontrollierbar
  V, S schwer oder „gar nicht" kontrollierbar
  Bsp: kein Meßgerät für S

$\longrightarrow$ Umformung der Fundamentalbeziehung (FB), so daß intensive Variable unabh. sind!! Aber, voller Erhalt der Info!

b) Problemstellung:

· Geg.: $U = U(S,V,N) \longrightarrow T(S,V,N) = \frac{\partial U}{\partial S}(S,V,N)$ (6.6)

$$-P(\;''\;) = \frac{\partial U}{\partial V}(\;''\;) \quad (6.7)$$

$$\underbrace{\mu(\;''\;) = \frac{\partial U}{\partial N}(\;''\;)}_{\text{intens. Größen}} \quad (6.8)$$

mit $dU(S,V,N) = T(S,V,N)\,dS - P(\ldots)\,dV + \mu(\ldots)\,dN$ (6.9)

(i) Austausch: $T = T(S,V,N) \longleftrightarrow S = S(T,V,N)$ (6.10)

$$\longrightarrow U(S(T,V,N),V,N) = U(T,V,N) \quad (6.11)$$

... T nun als unabh. Variable!

(ii) Problem: $U(T,V,N)$ bekannt $\longrightarrow S(T,V,N)$? als Abl. von U?

Bilde: $d(6.10) = dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial V}dV + \frac{\partial S}{\partial N}dN$ (6.12)

in (6.9) $\longrightarrow dU = \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}}_{Nc_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}} dT - \underbrace{\left[P - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}\right]}_{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}} dV + \underbrace{\left[\mu + T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}\right]}_{\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}} dN$ (6.13)

also: S nicht eindeutig aus $U(T,V,N)$ ableitbar

$\longrightarrow$ Informationsverlust

· Ausweg: neue FB = TD-Potential = freie Energie

$$\boxed{F(T,V,N) = U(S(T,V,N),V,N) - TS(T,V,N)} \quad (6.14)$$

denn: (i) $\frac{\partial F}{\partial T} = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_{T}\frac{\partial S}{\partial T} - S - T\frac{\partial S}{\partial T} \longrightarrow \boxed{S = -\frac{\partial F}{\partial T}}$!! (6.15)

(ii) Differential:

$$dF = dU - d(TS) = \cancel{TdS} - PdV + \mu dN - \cancel{TdS} - SdT$$

$$\longrightarrow \boxed{dF = -\underbrace{S}_{\frac{\partial F}{\partial T}}dT - \underbrace{P}_{\frac{\partial F}{\partial V}}dV + \underbrace{\mu}_{\frac{\partial F}{\partial N}}dN} \quad (6.16)$$

also: $F(T,V,N)$ enthält volle Info über das System

• Umkehrung:

$$F = F(T,V,N) \longrightarrow -S = \frac{\partial F}{\partial T}(T,V,N) \longrightarrow T = T(S,V,N) \;!!$$

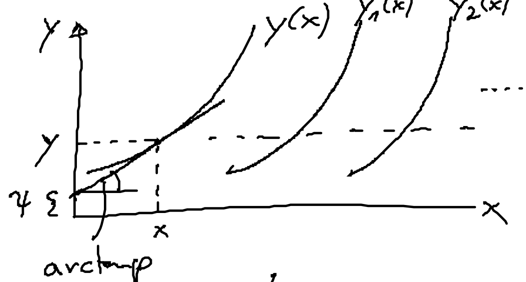
$$\xrightarrow{(6.14)} \boxed{U(S,V,N) = F(T(S,V,N),V,N) + S\,T(S,V,N)} \;!! \quad (6.17)$$

c) Geometrischer Hintergrund:

• 1-dim. Fall:

Geg: Fkt. $\underset{U}{y} = y(\underset{S}{x})$ mit $p(x) = \frac{dy}{dx} \xrightarrow{\text{Umkehrung}} x = x(p)$

$$\longrightarrow y = y(x(p)) = y(p)$$

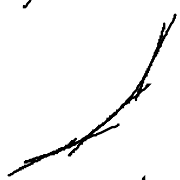


• Frage? $y(p) \xrightarrow{?} y(x) \to x(y)$

Antwort: nein, denn $y(p) \longrightarrow$ Kurvenschar $y_i(x)$ als Lösung von $\frac{dy}{dx} = p(y)$

$\longrightarrow$ Info verloren

• Ausweg: $y(x)$ ist Einhüllende seiner Tangentenschar



Tangentenschar eindeutig bestimmt durch $\psi = \psi(p)$ ... Ordinatenabschnitt

$\longrightarrow$ Legendre-Transformation

(i) $p = \frac{y-\psi}{x} \longrightarrow \boxed{\psi(p) = y(p) - p\,x(p)}$ (6.18)

... Legendre-Transformierte zu $y(x)$

Differential: $d\psi = \cancel{dy} - \cancel{p\,dx} - x\,dp = -x\,dp$

$$\longrightarrow \boxed{x = -\frac{d\psi}{dp}} \quad (6.19)$$

(ii) Umkehrung:

$$\Psi(p) \longrightarrow x = -\frac{d\Psi}{dp} \to p = p(x) \xrightarrow{\text{in } (6.18)} y(x) = \Psi(p(x)) + x\,p(x) \ !!$$

d) Verallgemeinerung:

- Fundamentalbeziehung: $y = y(x_0, \dots, x_t)$ (6.20)
  - (i) kanon. konj. Variable: $p_k = \frac{\partial y}{\partial x_k}(x_0, \dots, x_t)$ (6.21)
  - (ii) FB differentiell: $dy = \sum_{i=0}^{t} p_i\, dx_i$ (6.22)
- Legendre-Trafo zu p_k als unab. Variable
  - (i) mit (6.21) $\longrightarrow x_k = x_k(p_0 \dots p_t)$

    für vollen Infoerhalt:

    $$\boxed{\Psi(p_0, \dots, p_t) = y(x_k(p_j)) - \sum_{i=0}^{t} p_i\, x_i(p_j)} \quad (6.23)$$

  - (ii) differentiell: $\boxed{d\Psi = -\sum_{i=0}^{t} x_i\, dp_i}$ mit $\boxed{-x_i = \frac{\partial\Psi}{\partial p_i}}$

    Minuszeichen !!
- ebenso möglich: „teilweise" Legendre-Trafo

  Bsp: $\Psi = \Psi(p_0, p_1, \dots, p_r; x_{r+1}, \dots, x_t) \longrightarrow$ TD Potentiale!

e) Beispiel: Mechanik

- FB = Lagrangefkt: $L = L(q_i, v_i, t)$

  $\dot{q}_i$ ... generał. Geschw.
- konj. Variable = Impulse = neue unabh. Koord.:

  $$\boxed{p_i = \frac{\partial L}{\partial v_i}} \quad (6.25)$$
- Legendre-Trafo:

  $$\boxed{-H = L - \sum_i p_i v_i} \quad (6.25a)$$

  ... Hamilton-Fkt.

  Konvention
- Rückgewinnung von v_i:

  $$\left.\begin{aligned} \dot{q}_i = v_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (6.25b) \\ \left(\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) \end{aligned}\right\} \text{Hamiltonsche Bewgl.}$$