

6. Das Prinzip minimaler Energie und thermodynamische Potentiale

- bisher: Entropiedarstellung $S(U, \dots)$ & Energiedarstellung $U(S, \dots)$
 - hier: (1) neue der physikal. Situation angepasste Darstellung = TD-Potentiale
 - (2) Postulat II: Extremalprinzip $?$

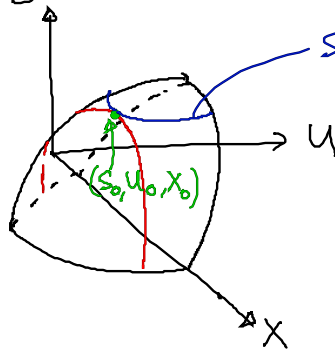
6.1 Das Prinzip der minimalen Energie

- Wiederholung: Post. II: $\hat{=}$ Prinzip der maximalen Entropie

Bei konst. innerer Energie eines Systems ist der GG-Wert eines ungeordneten internen Parameters X durch ein Maximum der Entropie ausgezeichnet:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \& \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0 \quad (6.1)$$

- graph. Darstellung:



Schnitt: $S = \text{konst.} = S_0 \rightarrow U(S_0, X)$
 !! 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 umgekehrten internen Parameters X das ein Minimum der inneren Energie ausgezeichnet.

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

Beweis: unter der Annahme (6.1) gilt:

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

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

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

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

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

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

(ii) Minimum:

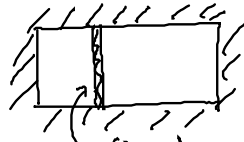
$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S \stackrel{(6.2)}{=} \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S \stackrel{P(U(S,X), X)}{=} \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S}_{=P=0} + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U$$

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

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

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

(i) $S \rightarrow$ Maximum:

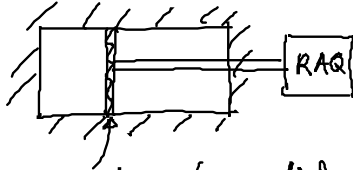


isoliert \rightarrow drosselt
fest \rightarrow bewegl. (X)

$$U_0 = \text{konst.}$$

$$S \rightarrow S_0$$

(ii) $U \rightarrow$ Minimum



fest \rightarrow beweglich: quasi-stat. Änderung von X bis $p^{(1)} = p^{(2)}$

$$S_0 = \text{konst.}$$

$$U \rightarrow U_0$$

6.2 Legendre-Transformationen

a) Vorbemerkung

- Bisher: $S(U, V, N)$ oder $U(S, V, N)$

extensive Variable: unabh.

intensive \neq (Ableitungen): abhängig

- Laboraltag:

p, T leicht kontrollierbar

V, S schwer oder „gar nicht“ kontrollierbar

Bsp: kein Messgerät für S

\rightarrow Umformung der Fundamentalerziehung (FE), so daß intensive Variable unabh. sind!! Aber, voller Erhalt der Info!

b) Problemstellung:

• Geg: $U = U(S, V, N) \rightarrow T(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N)$ (6.6)

$- P(\dots) = \frac{\partial U}{\partial V}(\dots)$ (6.7)

$\mu(\dots) = \frac{\partial U}{\partial N}(\dots)$ (6.8)

intens. Größen

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

(i) Ansatzd: $T = T(S, V, N) \leftrightarrow S = S(T, V, N)$ (6.10)

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

... T nun als unabh. Variable!

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

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

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

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

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

$F(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N)$ (6.14)

denn: (i) $\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} \rightarrow S = - \frac{\partial F}{\partial T}$!! (6.15)

(ii) Differential:

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

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

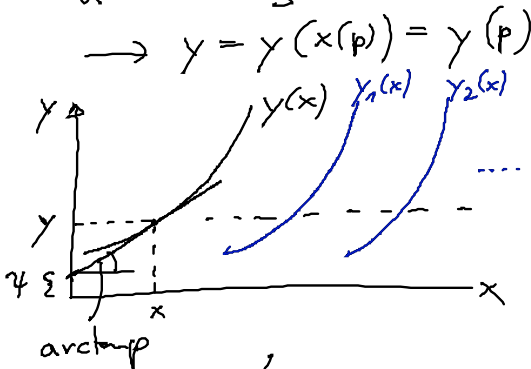
also: $F(T, V, N)$ enthält volle Info über das System

• Umkehrung:
 $F = F(T, U, N) \rightarrow -S = \frac{\partial F}{\partial T}(T, U, N) \rightarrow T = T(S, U, N)!!$
 $\xrightarrow{(6.14)} U(S, U, N) = F(T(S, U, N), U, N) + S T(S, U, N) !! (6.17)$

c) Geometrischer Hintergrund:

• 1-dim. Fall:

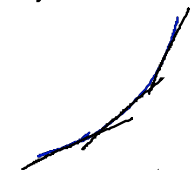
Geg: Fkt. $y = y(x)$ mit $p(x) = \frac{dy}{dx}$ Um-
 leg $\rightarrow x = x(p)$



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

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

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


 Tangentenschar eindeutig bestimmt durch $\varphi = \varphi(p) \dots$ Ordinaten-
 abschnitt

\rightarrow Legendre-Transformation

(i) $p = \frac{y-\varphi}{x} \rightarrow \varphi(p) = y(p) - p x(p) (6.18)$

\dots Legendre-Transformierte zu $y(x)$

Differential: $d\varphi = dy - p dx - x dp = -x dp$

$\rightarrow x = -\frac{d\varphi}{dp} (6.19)$

(ii) Umkehrung:
 $\mathcal{Y}(p) \rightarrow x = -\frac{d\mathcal{Y}}{dp} \rightarrow p = p(x) \xrightarrow{\text{in (6.18)}} \mathcal{Y}(x) = \mathcal{Y}(p(x)) + x p(x) !!$

d) Verallgemeinerung:

• Fundamentalebene: $y = y(x_0, \dots, x_t)$ (6.20)

(i) konv. konj. Variable: $p_k = \frac{\partial y}{\partial x_k}(x_0, \dots, x_t)$ (6.21)

(ii) FB differenzell: $dy = \sum_{i=0}^t p_i dx_i$ (6.22)

• Legendre-Trafo zu p_k als unabh. Variable

(i) mit (6.21) $\rightarrow x_k = x_k(p_0, \dots, p_t)$

für vollen Informationsinhalt:

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

(ii) differenzell:

$$d\mathcal{Y} = - \sum_{i=0}^t x_i dp_i \quad \text{mit} \quad -x_i = \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial p_i}$$

Minuszeichen !!

• ebenso möglich: „teilweise“ Legendre-Trafo

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

e) Beispiel: Mechanik

• FB = Lagrange-Fkt: $L = L(q_i, \dot{q}_i, t)$

\dot{q}_i ... general. Geschw.

• konj. Variable = Impulse = neue unabh. Koord.

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (6.25)$$

• Legendre-Trafo:

$$-H = L - \sum_i p_i \dot{q}_i \quad (6.25a)$$

Konstante

... Hamilton-Fkt.

• Rückgewinnung von \dot{q}_i :

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (6.25b)$$

$$(\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i})$$

} Hamiltonsche Bewegl.