Legendre Transformation für die Innere Energie U

Die innere Energie ist eine Funktion die von folgenden Variablen abhängt

$$U = U(S, V, N) \tag{1}$$

Da jedoch die Entropie S schwer zu messen ist, wäre es von Vorteil eine Funktion zu haben die von der Themperatur T anstelle von der Entropie S abhängt.

$$F = F(T, V, N) \tag{2}$$

Dies ist mit der **Legendre-Transformation** möglich. Der einfachheitshalber betrachten wir die Innere Energie nur von Entropie abhängig

$$U = U(S) \tag{3}$$

Bildet man das vollständige Differential der Funktion (3) so erhält man

$$\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial S}\mathrm{d}S \tag{4}$$

Wir definieren die Ableitung $\frac{\partial U}{\partial S} \equiv T$. Damit sieht die Gleichung (4) wie folgt aus

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S \tag{5}$$

Analog verfahren wir mit der Funktion (2). Diese hängt ebenfalls aus Einfachheitsgründen nur von der Termperatur T ab. Wir bilden das totale Differential

$$\mathrm{d}F = \frac{\partial F}{\partial T}\mathrm{d}T \tag{6}$$

Und definieren die Ableitung $\frac{\partial F}{\partial T} \equiv \pm S$. Damit sieht die Gleichung (6) wie folgt aus

$$\mathrm{d}F = \pm S\mathrm{d}T \tag{7}$$

Für die Legendre-Transformation spielt das Vorzeichen von F keine Rolle und ist je nach physikalischen Bedeutung frei wählbar. Es gilt dass $dF \leq 0$ gelten muss (warum?) und da weder Entropie noch Temperatur negativ werden können muss gelten

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T \tag{8}$$

Das totale Differential von S und T lautet mit Hilfe der Produktregel

$$\mathrm{d}(ST) = T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T \tag{9}$$

Setzen wir nun die Gleichungen (5) und (8) in (9) ein

$$\mathrm{d}(ST) = \mathrm{d}U - \mathrm{d}F \tag{10}$$

Umgeformt nach dF

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - \mathrm{d}(ST) \tag{11}$$

und nach Integration der Gleichung ergibt sich

$$\boxed{F = U - ST} \tag{12}$$

Somit erhalten wir die Helmholtz'sche freie Energie die nun von der Temperatur anstelle von der Entropie abhängt. Die Abhängigkeiten der einzelnen Größen sieht wie folgt aus

$$F(T) = U\Big(S(T)\Big) - S(T)T \tag{13}$$

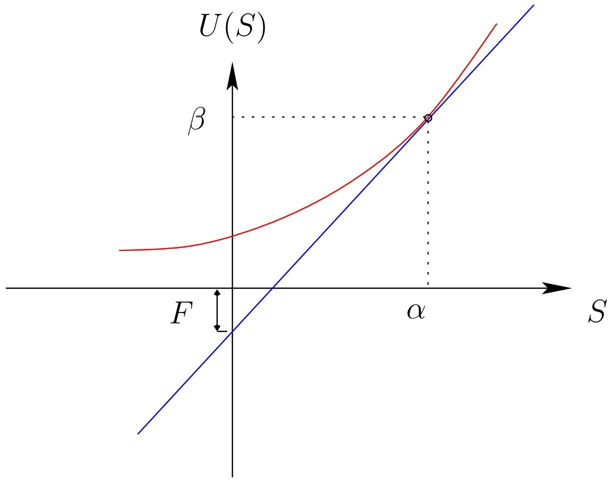

Figure 1: Legendre geometrische Bedeutung

0.1 Geometrische Bedeutung der Legendre-Transformation

Wir betrachten eine Tangente die die Funktion $U(S)$ an dem Punkt $P = \binom{\alpha}{\beta}$ berührt. Mit Hilfe der Punkt-steigungsformel

$$f(x) = y = m \cdot (x - \alpha) + \beta \tag{14}$$

können wir die Funktion der Tangente bestimmen

$$g(S) = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{\alpha} (S - \alpha) + \beta = T(S - \alpha) + \beta \tag{15}$$

Um den y-Achsen-Abschnitt der Tangente $g(S)$ zu bestimmen setzen wir $S = 0$ also folgt

$$g(0) = -T\alpha + \beta \equiv F(T) \tag{16}$$

Mit $\alpha = S(T)$ und $\beta = U(S(T))$ ergibt sich die uns schon bekannte Form der freien Energie (vergleiche (12))

$$F(T) = U\Big(S(T)\Big) - ST \tag{17}$$

Zitat wiki: Geometrisch lässt sich der Sachverhalt wie in Abbildung 1 veranschaulichen: Die Kurve (rot) kann, statt die Punktmenge anzugeben, aus der sie besteht, auch durch die Menge aller Tangenten (blau) charakterisiert werden, die sie einhüllen. Genau das passiert bei der Legendre-Transformation. Die Transformierte, $F(T)$, ordnet der Steigung T einer jeden Tangente deren Y-Achsenabschnitt zu. Es ist also eine Beschreibung derselben Kurve - nur über einen anderen Parameter, nämlich T statt S.

Referenzen

- http://de.wikipedia.org/wiki/Legendre-Transformation