

III.1.3 Entropiedarstellung

Anstatt wie bisher in diesem Abschnitt in der sog. Energiedarstellung zu arbeiten, mit der inneren Energie als Funktion anderer Zustandsvariablen, kann man die Thermodynamik in Entropiedarstellung formulieren, in der die Zustandsgröße, die die gesamte Information über das System enthält, jetzt die Entropie ist.

III.1.3a Gibbs-Fundamentalgleichungen in Entropiedarstellung

Zuerst kann man aus Gl. (III.1) sofort die *Gibbs-Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung*

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} d\mathcal{V} - \frac{\mu}{T} dN, \quad (\text{III.8})$$

folgern, die das Differential der Funktion $S(U, \mathcal{V}, N)$ darstellt. Dies zeigt, dass die passenden Variablen jetzt (U, \mathcal{V}, N) sind. Aus der Differentialform folgert man die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\mathcal{V}, N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}}\right)_{U, N} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, \mathcal{V}} = -\frac{\mu}{T}. \quad (\text{III.9})$$

Wie im § III.1.1 lässt sich die Differentialform (III.8) anhand der gleichen Argumentation integrieren. Dies führt zur integralen Form

$$S(U, \mathcal{V}, N) = \frac{U}{T} + \frac{P\mathcal{V}}{T} - \frac{\mu N}{T}. \quad (\text{III.10})$$

der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung, die natürlich äquivalent zur Gl. (III.6) ist.

Schließlich könnte man aus der Fundamentalgleichung (III.8) und dem totalen Differential von Gl. (III.10) eine Gibbs–Duhem–Gleichung in Entropiedarstellung herleiten, die zeigt, dass die in Gl. (III.9) angegebenen konjugierten intensiven Variablen nicht voneinander unabhängig sind.

Bemerkung: Wie in der Energiedarstellung besteht jedes Paar $(U, 1/T)$, $(\mathcal{V}, \mathcal{P}/T)$, $(N, \mu/T)$ von konjugierten Variablen aus einer extensiven (U, \mathcal{V}, N) und einer intensiven $(T, \mathcal{P}, \mu$ bzw. ihre Kehrwerte und Verhältnisse) Größe.

III.1.3b Entropie als thermodynamisches Potential

In einem isolierten thermodynamischen System sind die innere Energie U , das Volumen \mathcal{V} und die Teilchenzahl N exakt bekannt. Somit stellen diese Zustandsgrößen die „natürlichen Variablen“ dar, um ein solches System zu charakterisieren. Die geeignete (Zustands)Funktion dieser Variablen, die die ganze Information über das System enthält, das sog. *thermodynamische Potential* für diese Variablen, ist selbstverständlich die thermodynamische Entropie $S(U, \mathcal{V}, N)$.

In der Darlegung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wurde schon erwähnt, dass die Entropie eines isolierten Systems bei (spontanen) Änderungen nur zunehmen kann [Gl. (II.29)]. Genauer nimmt sie zu ($dS > 0$), bis sie einen (Gleichgewichts)Zustand erreicht, in dem sie maximal ist ($dS = 0$).

Bemerkung: Bei isolierten Systemen kann man auch zeigen, dass die innere Energie im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ebenfalls extremal — wie aus der Fundamentalgleichung (III.1) mit $dS = 0$, $d\mathcal{V} = 0$ und $dN = 0$ folgt —, in diesem Fall aber minimal ist.

Beweis?

Dementsprechend könnte auch U als thermodynamisches Potential betrachtet werden, dessen Extremum beim Gleichgewichtszustand auftritt. In der Praxis ist die innere Energie aber weniger interessant, weil unter ihren Variablen die Entropie ziemlich unterschiedlicher Natur als die anderen ist.⁽²⁾ Eigentlich werden wir sehen, dass sich U in keinem statistisch-mechanischen Ensemble einfach erhalten lässt.

III.2 Thermodynamische Potentiale

In diesem Abschnitt werden extensive Zustandsgrößen eingeführt — die freie Energie (§ III.2.2), die freie Enthalpie (§ III.2.4), das großkanonische Potential (§ III.2.5) — oder neu diskutiert — die Enthalpie (§ III.2.3) —, die wie die innere Energie und die Entropie im Abschn. III.1 die Rolle des thermodynamischen Potentials unter gegebenen Bedingungen spielen können.

Der Allgemeinheit halber wird hiernach nicht mehr angenommen, dass sich der Gleichgewichtszustand des Systems nur durch innere Energie (oder Entropie), Volumen und Teilchenzahl charakterisieren lässt, sondern auch durch weitere zusätzliche extensive Zustandsvariablen $\{\xi_a\}$, mit konjugierten intensiven Variablen $\{\mathcal{F}_a\}$. Dementsprechend nimmt die Fundamentalgleichung in Energiedarstellung (III.1) die Form

$$dU(S, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}) = T dS - \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mu dN + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a \quad (\text{III.11})$$

an.

III.2.1 Konstruktion neuer Darstellungen durch Legendre-Transformationen

Sei eine *extensive* Zustandsgröße Y , die den Gleichgewichtszustand eines thermodynamischen Systems vollständig charakterisiert. In der entsprechenden Y -Darstellung lautet die integrale Form

⁽²⁾Unter den extensiven Größen S , U , \mathcal{V} und N lassen sich die drei letzteren mit *physikalischen Symmetrien* assoziieren [II], und zwar jeweils mit der Zeitinvarianz, der (verletzten) Translationsinvarianz und der Eichinvarianz. Dagegen entspricht die Entropie keiner solchen Symmetrie.

der Fundamentalgleichung der Thermodynamik $Y = Y(X, \dots)$, wobei X eine der „natürlichen“ Zustandsvariablen von Y ist. Der Kürze halber werden die anderen Variablen nicht geschrieben.

Um eine neue Darstellung zu erhalten, für welche die zu X konjugierte Variable $P = (\partial Y / \partial X)$ (bei fest gehaltenen anderen Variablen) eine natürliche Variable bildet, soll man die Legendre-Transformierte von Y bezüglich X betrachten (s. Anhang D). Dementsprechend definiert man konventionell die Zustandsgröße

$$Z(P, \dots) \equiv Y(X(P, \dots), \dots) - X(P, \dots)P,$$

wobei angenommen wird, dass die Abbildung $X \mapsto P(X, \dots)$ bijektiv und damit invertierbar mit der Umkehrfunktion $P \mapsto X(P, \dots)$ ist. Die Gleichung $Z = Z(P, \dots)$ ist dann die Fundamentalgleichung in Z -Darstellung.

Umgekehrt kann man einfach von der Z - zur Y -Darstellung übergehen, und zwar (mit verkürzter Notation):

$$\begin{array}{l} Y\text{-Darstellung: } Y(X) = Z + PX \quad \text{d.h.} \quad \frac{\partial Y}{\partial X} = P \\ Z\text{-Darstellung: } Z(P) = Y - XP \quad \text{d.h.} \quad \frac{\partial Z}{\partial P} = -X \end{array} \quad (\text{III.12})$$

Dank den Eigenschaften der Legendre-Transformation erhält man somit zwei äquivalente Darstellungen ohne Informationsverlust. Wenn die Zustandsvariable X extensiv ist, dann ist P intensiv, und umgekehrt: durch die Konstruktion findet man also *alternative Darstellungen*, deren natürliche Variablen intensiv oder extensiv sein können, während alle natürlichen Variablen der Energie- und Entropiedarstellungen des Abschn. III.1 extensiv sind. Natürlich kann man auch Legendre-Transformationen bezüglich mehrerer Variablen betrachten, um weitere Darstellungen zu erhalten.

Sei allgemein eine „Grunddarstellung“ — innere Energie oder Entropie — mit der Fundamentalgleichung $Y = Y(X_1, \dots, X_s)$ mit extensiven Variablen $\{X_j\}$. Dies entspricht dem Differential $dY = P_1 dX_1 + \dots + P_s dX_s$, wobei die Zustandsgrößen $P_j = (\partial Y / \partial X_j)_{\{X_k\}_{k \neq j}}$ intensiv sind. Möchte man eine Darstellung mit den natürlichen Variablen $P_1, \dots, P_r, X_{r+1}, \dots, X_s$ benutzen, so ist die neue Fundamentalgleichung gegeben durch

$$Z(P_1, \dots, P_r, X_{r+1}, \dots, X_s) \equiv Y - P_1 X_1 - \dots - P_r X_r, \quad (\text{III.13a})$$

mit dem Differential

$$\begin{aligned} dZ &= dY - d(P_1 X_1 + \dots + P_r X_r) \\ &= -X_1 dP_1 - \dots - X_r dP_r + P_{r+1} dX_{r+1} + \dots + P_s dX_s. \end{aligned} \quad (\text{III.13b})$$

Dann gelten in der neuen Darstellung

$$P_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_j} \right)_{\{P_l\}, \{X_k\}_{k \neq j}} \quad \text{und} \quad -X_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial P_j} \right)_{\{P_l\}_{l \neq j}, \{X_k\}}. \quad (\text{III.13c})$$

In den folgenden Paragraphen werden Beispiele dieser Konstruktion dargelegt.

III.2.2 Freie Energie

Wenn ein thermodynamisches System mit exakt bekannten Teilchenzahl N und Volumen \mathcal{V} im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad ist, mit dem es Wärme austauschen kann, ist seine innere Energie U keine „gute“ Variable mehr, weil sie variieren kann. Dagegen legt das Wärmereservoir die Temperatur T des Systems fest. Somit ersetzt die Letztere U in der Rolle der natürlichen Variablen für das System.

^(o)A.-M. LEGENDRE, 1752–1833

Dementsprechend führt man in der Thermodynamik die *freie Energie* (auch *Helmholtz-Potential* oder *Helmholtz-Energie*)

$$F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS \quad (\text{III.14a})$$

ein. Da T die partielle Ableitung der inneren Energie U nach der Entropie S ist, s. Gl. (III.2), ist F die Legendre-Transformierte von U bezüglich S .

Aus der Fundamentalgleichung (III.11) und der Definition (III.14a) folgt sofort das Differential der freien Energie:

$$dF = -S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mu dN + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a. \quad (\text{III.14b})$$

Auf diesem Differential liest man die partiellen Ableitungen der freien Energie nach ihren natürlichen Variablen:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}, N, \xi_a} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T, N, \xi_a} = -\mathcal{P}, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, \mathcal{V}, \xi_a} = \mu, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_a}\right)_{T, \mathcal{V}, N, \xi_{b \neq a}} = \mathcal{F}_a. \quad (\text{III.14c})$$

Da F eine Funktion von T, \mathcal{V}, N und den $\{\xi_a\}$ ist, stellt die zweite dieser Ableitungen einen Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur, Volumen und Teilchenzahl — oder genauer zwischen den intensiven Größen \mathcal{P}, T und Teilchendichte $n = N/\mathcal{V}$ — dar, d.h. es handelt sich um die thermische Zustandsgleichung des Systems (s. § ?? für ein Beispiel).

Extremalprinzip

Das Differential (III.14b) zeigt, dass die freie Energie F eines (geschlossenen) Systems mit festen T, \mathcal{V}, N und $\{\xi_a\}$ im thermodynamischen Gleichgewicht extremal ist: $dF = 0$. Genauer ist die freie Energie im Gleichgewichtszustand minimal.

Betrachtet man infinitesimale Prozesse, bei denen T, \mathcal{V}, N und die $\{\xi_a\}$ fest bleiben, so dass das System Energie nur in der Form von Wärme austauschen kann, so lautet der erste Hauptsatz (II.1a) $dU = \delta Q$. Mit der differentiellen Clausius-Ungleichung $\delta Q \leq T dS$ ergibt dies $dU \leq T dS$, d.h.

$$dU - T dS \leq 0.$$

Bei festen T, \mathcal{V}, N und die $\{\xi_a\}$ ist der Term auf der linken Seite dieser Ungleichung genau gleich dF . Somit sieht man, dass die freie Energie bei spontanen Prozessen in Systemen mit festen T, \mathcal{V}, N und die $\{\xi_a\}$ nur abnehmen kann: $dF \leq 0$. Somit stellt der thermodynamische Gleichgewichtszustand ein Minimum von F dar. \square

Freie Energie und maximale Arbeit

Unter Nutzung der Clausius-Ungleichung $\delta Q \leq T dS$ gibt der erste Hauptsatz (II.1a) bei einer beliebigen infinitesimalen Änderung $dU \leq T dS + \delta W$, oder äquivalent

$$\delta W \geq dU - T dS. \quad (\text{III.15})$$

Bei isothermen Änderungen gilt wegen $dT = 0$

$$dF = d(U - TS) = dU - T dS,$$

d.h. der Term auf der rechten Seite der Ungleichung (III.15) ist genau die Variation der freien Energie in solchen Änderungen: $\delta W \geq dF$. Somit ist die vom System dem Außen geleistete Arbeit bei isothermen Prozessen

$$-W \leq -\Delta F, \quad (\text{III.16})$$

wobei ΔF die Variation der freien Energie im Prozess ist. Das Negative der Änderung der freien Energie stellt also die maximale Arbeit dar, die vom System geleistet werden kann.

Bemerkungen:

- * Diese Eigenschaft erklärt die Bezeichnung „freie Energie“.
- * Die Gleichheit in der Ungleichung (III.16) gilt bei reversiblen Prozessen, bei denen $\delta Q = T dS$.

III.2.3 Enthalpie

In § II.1.2 a) wurde schon die *Enthalpie* in Gl. (II.5) definiert:

$$H(S, \mathcal{P}, N, \xi_a) \equiv U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{P}\mathcal{V}, \quad (\text{III.17a})$$

entsprechend der Legendre-Transformierten der inneren Energie bezüglich des Volumens, da das Negative des Drucks die partielle Ableitung von U nach \mathcal{V} ist. Wegen ihrer Variablen $(S, \mathcal{P}, N, \xi_a)$ eignet sich die Enthalpie für die Beschreibung von geschlossenen und thermisch isolierten Systemen, die im Kontakt mit einem „Druckreservoir“ sind.

Aus dieser Definition und der Fundamentalgleichung (III.11) folgt das Differential

$$dH = T dS + \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a, \quad (\text{III.17b})$$

woraus sich die partiellen Ableitungen der Enthalpie nach ihren natürlichen Variablen folgern lassen:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{\mathcal{P}, N, \xi_a} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}}\right)_{S, N, \xi_a} = \mathcal{V}, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S, \mathcal{P}, \xi_a} = \mu, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_a}\right)_{S, \mathcal{P}, N, \xi_{b \neq a}} = \mathcal{F}_a. \quad (\text{III.17c})$$

Physikalisch ist die Enthalpie die geeignete Zustandsgröße zur Beschreibung der Wärmeaustausche eines Systems bei Prozessen unter konstantem Druck (sowie konstanten Teilchenzahl und $\{\xi_a\}$). Dies lässt sich insbesondere am Ausdruck (II.14) der isobaren Wärmekapazität als partieller Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur erkennen.

Man kann zeigen, dass die Enthalpie eines (geschlossenen) Systems mit festen S , \mathcal{P} , N und $\{\xi_a\}$ im thermodynamischen Gleichgewichtszustand minimal ist.

III.2.4 Freie Enthalpie

Betrachte man jetzt ein System mit fester Teilchenzahl N (und $\{\xi_a\}$) im Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur T sowie mit einem Druckreservoir beim Druck \mathcal{P} . Die natürlichen Variablen für ein solches System sind $(T, \mathcal{P}, N, \xi_a)$.

Als thermodynamische Potential unter solchen Bedingungen wird die *freie Enthalpie*

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) \equiv U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS + \mathcal{P}\mathcal{V} \quad (\text{III.18a})$$

eingeführt, die auch *Gibbs-Energie* genannt wird. Das zugehörige Differential ist dann

$$dG = -S dT + \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a. \quad (\text{III.18b})$$

d.h. die partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach ihren natürlichen Variablen sind

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}, N, \xi_a} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T, N, \xi_a} = \mathcal{V}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, \mathcal{P}, \xi_a} = \mu, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_a}\right)_{T, \mathcal{P}, N, \xi_{b \neq a}} = \mathcal{F}_a. \quad (\text{III.18c})$$

Offensichtlich gelten auch die Gleichungen

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{P}\mathcal{V} \quad (\text{III.19})$$

und

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = H(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS. \quad (\text{III.20})$$

Das heißt, dass die freie Enthalpie gesehen werden kann entweder als Legendre-Transformierte der freien Energie bezüglich des Volumens, oder als Legendre-Transformierte der Enthalpie bezüglich der Entropie, oder auch als Legendre-Transformierte der inneren Energie bezüglich der Entropie und des Volumens.

Wieder gilt ein Extremalprinzip: die freie Enthalpie eines Systems mit festen T , \mathcal{P} , N und $\{\xi_a\}$ ist minimal im thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

Im besonderen Fall eines Systems bei dem die extensiven Variablen $\{\xi_a\}$ nicht vorhanden sind, wie z.B. für ein einkomponentiges nicht-magnetisierbares und nicht-polarisiertes Gas, hängt die freie Enthalpie G nur von einer einzigen extensiven Zustandsvariable, und zwar der Teilchenzahl N . Die einzige Möglichkeit dafür ist eine lineare Abhängigkeit zwischen G und N Variablen, wobei der Proportionalitätsfaktor durch die zugehörige partielle Ableitung gegeben ist:

$$G(T, \mathcal{P}, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, \mathcal{P}} N = \mu(T, \mathcal{P}, N) N. \quad (\text{III.21})$$

Dieses Ergebnis lässt sich auch aus der Definition (III.18a) der freien Enthalpie und der integralen Form (III.6) der Gibbs-Fundamentalgleichung in Energiedarstellung gewinnen. Laut der Gleichung ist das chemische Potential μ die freie Enthalpie pro Teilchen.

Gleichung (III.21) enthält auch Information über das chemische Potential: Als Ableitung einer extensiven Zustandsgrößen nach einer anderen extensiven Variable ist μ intensiv. Da es Funktion einer einzigen natürlichen Variablen (N) ist, kann es eigentlich nicht von jener abhängen, sondern nur von den intensiven Variablen T und \mathcal{P} :

$$\mu(T, \mathcal{P}, N) = \frac{G(T, \mathcal{P}, N)}{N} = \mu(T, \mathcal{P}). \quad (\text{III.22})$$

Diese Eigenschaft kann an den Beispielen des nächsten Kapitels geprüft werden.

III.2.5 Großkanonisches Potential

In diesem Paragraphen betrachten wir den Fall eines Systems mit bekanntem Volumen \mathcal{V} , das im Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur T steht, sowie mit einem Teilchenreservoir, mit dem es Teilchen austauschen kann. Somit ist die Teilchenzahl des Systems nicht exakt bekannt: im Gegensatz ist die dazu konjugierte Zustandsvariable, und zwar das *chemische Potential*, genau bekannt.

Für solche Systeme sind die natürlichen Variablen also $(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a)$. Dementsprechend definiert man eine Funktion dieser Zustandsvariablen, das *großkanonische Potential* — oder *Landau* ^(P) *Potential* —, durch ⁽³⁾

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS - \mu N. \quad (\text{III.23a})$$

Sein Differential lautet

$$d\Omega = -S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} - N d\mu + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a, \quad (\text{III.23b})$$

woran sich die partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, \mu, \xi_a} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, \mu, \xi_a} = -\mathcal{P}, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, \mathcal{V}, \xi_a} = -N, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \xi_a} \right)_{T, \mathcal{V}, \mu, \xi_{b \neq a}} = \mathcal{F}_a \quad (\text{III.23c})$$

ablesen lassen.

An der Definitionen (III.14a) und (III.23a) sieht man, dass sich das großkanonische Potential auch als

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) - \mu N. \quad (\text{III.24})$$

⁽³⁾ Statt Ω wird das großkanonische Potential auch oft mit Φ_G bezeichnet.

^(P) L. D. LANDAU, 1908–1968

schreiben lässt. Somit kann Ω entweder als Legendre-Transformierte von U bezüglich S und N , oder als Legendre-Transformierte von F bezüglich N gesehen werden.

In einem System mit festen T , \mathcal{V} , μ und $\{\xi_a\}$ ist Ω minimal im thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

Schließlich kann man in einem System, das durch die extensiven Variablen S (oder U), \mathcal{V} und N vollständig beschrieben ist, ähnliche Ergebnisse wie am Ende des § [III.2.4](#) folgern. Da das großkanonische Potential Ω dann nur von der einzigen extensiven Zustandsvariable \mathcal{V} abhängt, soll es proportional dazu sein. Zum anderen hängt der Proportionalitätsfaktor, und zwar das Negative des Drucks, nicht vom Volumen ab:

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, \mu} \mathcal{V} = -\mathcal{P}(T, \mu) \mathcal{V}. \quad (\text{III.25})$$

ANHANG D

Legendre-Transformation

D.1 Legendre-Transformation einer Funktion einer Variablen

Sei $f(x)$ eine strikt konvexe reelle Funktion einer reellen Variablen x auf einem Definitionsintervall \mathcal{I} , d.h. für alle $x_1, x_2 \in \mathcal{I}$ mit $x_1 \neq x_2$ und $\lambda \in]0, 1[$ gilt

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) < \lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2). \quad (\text{D.1})$$

Sei zudem angenommen, dass f zweimal stetig differenzierbar ist.

Dann ist die erste Ableitung f' streng monoton wachsend und die zweite Ableitung $f''(x)$ dementsprechend nicht-negativ für alle $x \in \mathcal{I}$. Die Funktion y auf \mathcal{I} definiert durch $y(x) \equiv f'(x)$ für alle $x \in \mathcal{I}$ bildet bijektiv nach ihrer Wertemenge \mathcal{J} ab, und ist somit invertierbar. Hiernach wird die Umkehrfunktion als $x(y)$ bezeichnet.

Die *Legendre-Transformierte* der Funktion f ist eine Funktion g auf \mathcal{J} definiert für alle $y \in \mathcal{J}$ durch

$$g(y) \equiv yx(y) - f(x(y)). \quad (\text{D.2})$$

Da die Ableitung von g nach der Variable y gleich $x(y)$ ist, findet man, dass die Rücktransformierte von g genau f ist.

Die Rücktransformierte wird definiert durch $h(z) \equiv zy(z) - g(y(z))$ mit $z(y) \equiv g'(y)$. Die Anwendung der Kettenregel an Gl. (D.2) gibt

$$g'(y) = x(y) + yx'(y) - f'(x(y))x'(y) = x(y),$$

so dass $z(y) = x(y)$: die Rücktransformierte ist durch $h(x) = xy(x) - g(y(x)) = f(x)$ gegeben, wobei Gl. (D.2) benutzt wurde. \square

Zudem gelten Beziehungen zwischen den Ableitungen von f und g nach ihrer jeweiligen Variablen ab der zweiten Ordnung, insbesondere

$$f''(x)g''(y(x)) = f''(x(y))g''(y) = 1 \quad (\text{D.3})$$

an den Punkten, wo $f''(x)$ positiv ist. Somit sind g ebenfalls konvex.

Bemerkungen:

* Falls f strikt konkav ist — d.h. wenn das Kleiner-als-Zeichen in Gl. (D.1) durch ein Größer-als-Zeichen ersetzt wird —, kann man auch die Legendre-Transformierte mit Gl. (D.2) definieren: g ist dann auch konkav.

* Hier wurde die Definition mit der in der Mathematik und der analytischen Mechanik üblichen Konvention $g(y) \equiv yx - f(x)$ dargelegt. In der Thermodynamik und der Statistischen Physik — und insbesondere in diesem Skript — nennt man oft „Legendre-Transformierte“ deren Negative $f(x) - yx$. Dann ist die Legendre-Transformierte g konkav bzw. konvex, wenn f konvex bzw. konkav ist.

D.2 Legendre-Transformation einer Funktion mehrerer Variablen

Sei jetzt eine Funktion $f(x_1, \dots, x_n, t_1, \dots, t_p)$ von $n + p$ reellen Variablen, mit

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_k} > 0$$

für alle $j, k = 1, \dots, n$ und in jedem Punkt des Definitionsbereich. Für jedes $j = 1, \dots, n$ wird eine Funktion y_j durch

$$y_j(\{x_i\}, \{t_k\}) \equiv \frac{\partial f}{\partial x_j}(\{x_i\}, \{t_k\})$$

definiert, wobei die Funktionen $x_i(\{y_j\}, \{t_k\})$ die Umkehrfunktionen bezeichnen.

Die Legendre-Transformierte g von f bezüglich der Variablen $\{x_i\}$ wird definiert durch

$$g(y_1, \dots, y_n, t_1, \dots, t_p) \equiv \sum_{j=1}^n y_j x_j - f(x_1, \dots, x_n, t_1, \dots, t_p), \quad (\text{D.4})$$

wobei die $(y_1, \dots, y_n, t_1, \dots, t_p)$ -Abhängigkeit der Funktionen x_i nicht geschrieben wurde. Hier auch ist die Rücktransformierte von g genau f .

Man sieht sofort, dass die ersten Ableitungen von f und g nach t_k negativ zueinander sind:

$$\frac{\partial g}{\partial t_j}(\{y_i\}, \{t_k\}) = -\frac{\partial f}{\partial t_j}(\{x_i\}, \{t_k\}) \quad (\text{D.5})$$

Für die zweiten Ableitungen von f und g nach ihren jeweiligen natürlichen Variablen ergeben sich mehrere Beziehungen

$$\delta_{ik} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 g}{\partial y_i \partial y_j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_k} \quad (\text{D.6a})$$

analog zur Gl. (D.3), sowie

$$\frac{\partial^2 g}{\partial y_i \partial t_k} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 g}{\partial y_i \partial y_j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial t_k}, \quad (\text{D.6b})$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial t_i \partial t_k} = \frac{\partial^2 f}{\partial t_i \partial t_k} + \sum_{j,l=1}^n \frac{\partial^2 f}{\partial t_i \partial x_j} \frac{\partial^2 g}{\partial y_j \partial y_l} \frac{\partial^2 f}{\partial x_l \partial t_k}. \quad (\text{D.6c})$$