Übung 1. *Legendre-Transformation*

Die Legendre-Transformation einer 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. $f^{**} := (f^*)^* = f$. Eine Funktion f heisst *konvex*, falls sie für alle x_1, x_2 in seiner Definitionsmenge 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 ist die Legendre-Transformation geometrisch zu verstehen? Wie lässt sich die ursprüngliche Funktion $f(x)$ aus der Legendre-Transformierten $f^*(p)$ geometrisch rekonstruieren?

b) Zeige, dass die Legendre-Transformierte $f^*(p)$ einer beliebigen Funktion f konvex ist.

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

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

wobei $\tilde{x}$ über die Gleichung $p = f'(\tilde{x})$ festgelegt wird.

d) Falls $f(x)$ stetig differenzierbar und strikt konvex ist, zeige, dass $f^*(p)$ strikt konvex ist.

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

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

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

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

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

Beachte, dass diese Funktion konvex aber nicht strikt konvex ist.

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? Wie steht sie in Relation zu f?

Lösung.

a) Zur Illustration betrachten wir die differenzierbare Funktion $f(x) = x^2/2$ und zeichnen die Graphen von $f(x)$ und px (siehe Fig. 1), wobei p eine beliebig gewählte Konstante darstellt. Offensichtlich gibt die Legendre Transformierte,

$$f^*(p) = \sup_x [xp - f(x)], \tag{L.1}$$

die grösste Differenz zwischen der Geraden px und der Funktion $f(x)$ entlang der y-Achse an. Bezeichne nun x_p denjenigen Punkt, an welchem die Funktion $px - f(x)$ ein Maximum annimmt. Durch Ableiten von $px - f(x)$ nach x folgt sofort, dass p die Steigung der Tangente von f am Punkt $\tilde{x}$ darstellt, $p = f'(\tilde{x})$.

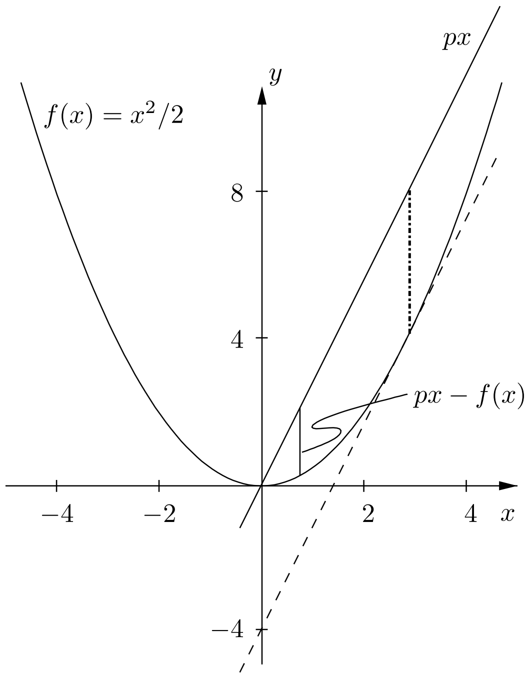


Abbildung 1: Legendre Transformierte von $f(x) = x^2/2$.

Die Tangentenschar an den Graph von f, als Funktion von p, ist gegeben durch

$$y_p(x) = px - f^*(p). \tag{L.2}$$

Wie in Fig. 2 gezeigt, entspricht die ursprüngliche Funktion $f(x)$ gerade der Umhüllenden der Tangentenschar (L.2).

b) Aus den Eigenschaften des Supremums einer Funktion folgt sofort die Behauptung,

$$\begin{aligned} f^*(\lambda p_1 + (1-\lambda)p_2) &= \sup_x[x(\lambda p_1 + (1-\lambda)p_2) - f(x)] \\ &= \sup_x[\lambda(xp_1 - f(x)) + (1-\lambda)(xp_2 - f(x))] \\ &\leq \lambda \sup_x[xp_1 - f(x)] + (1-\lambda)\sup_x[xp_2 - f(x) \\ &= \lambda f^*(p_1) + (1-\lambda)f^*(p_2). \end{aligned} \tag{L.3}$$

c) Für f (strikt) konvex und stetig differenzierbar ist $xp - f(x)$ eine (strikt) konkave Funktion bzgl. x, d.h.

$$(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2)p - f((\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2)) \geq \lambda(x_1 p - f(x_1)) + (1-\lambda)(x_2 p - f(x_2)),$$

wobei strikte Ungleicheit gilt nur für f strikt konvex. Da strikt konkave (konvexe) Funktionen eine streng monoton fallende (steigende) Ableitung haben, folgt dass die Funktion $xp - f(x)$ eine *einziges* Maximum hat, dessen Punkt durch

$$0 = \frac{\partial}{\partial x}(xp - f(x))\,|_{\tilde{x}} = p - f'(\tilde{x}), \quad \text{d.h.} \qquad p = f'(\tilde{x})$$

bestimmt ist. Da dieses Maximum für jeden Wert von p eindeutig ist, folgt aus der Definition von f^*, dass $f^*(p) = \tilde{x}p - f(\tilde{x})$.

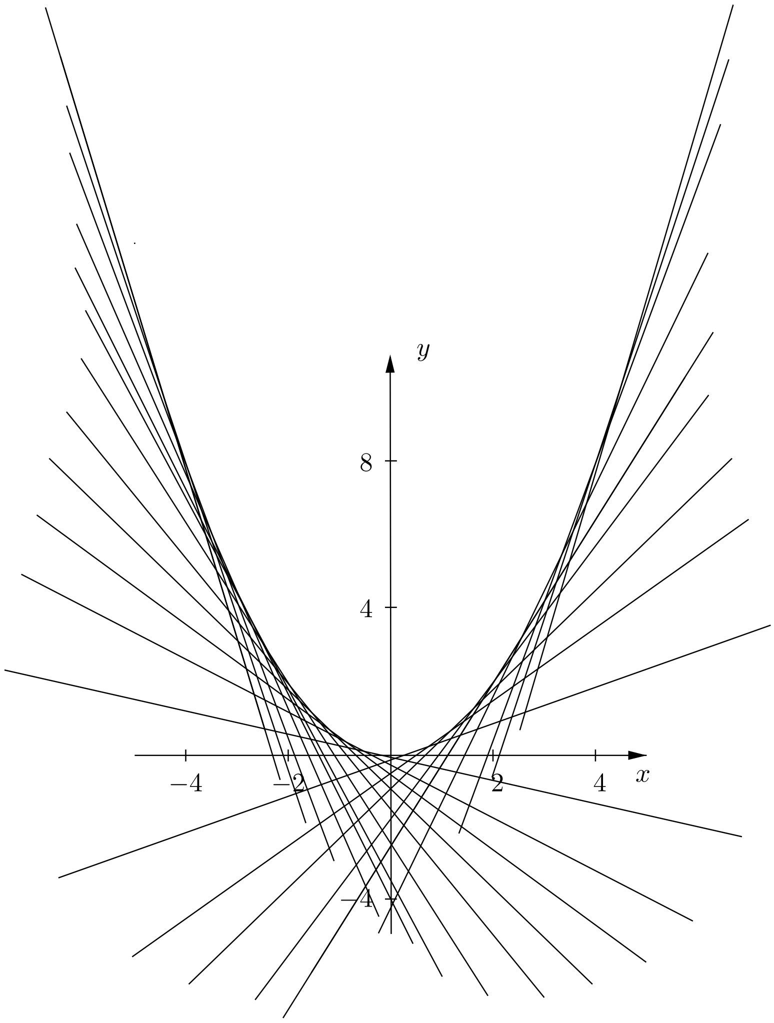


Abbildung 2: Rekonstruktion von $f(x)$. Die ursprüngliche Funktion $f(x)$ entspricht der Umhüllenden der Geraden mit Steigung p und y-Achsenabschnitt $-f^*(p)$.

d) Eine zweimal differenzierbare Funktion ist genau dann strikt konvex, wenn ihre Ableitung streng monoton wachsend ist. Die Ableitung von $f^*(p)$ ist gegeben durch

$$f^{*\prime}(p) = \frac{\mathrm{d}f^*(p)}{\mathrm{d}p} = \tilde{x}(p) - \big(p - f'(\tilde{x}(p))\big)\,\frac{\mathrm{d}\tilde{x}(p)}{\mathrm{d}p} = \tilde{x}(p), \tag{L.4}$$

wo wir die Definition von $\tilde{x}(p)$ beim letzten Schritt benutzt haben. Jetzt nehmen wir an, dass $f(x)$ strikt konvex ist. Ihre Ableitung $f'(x)$ ist daher streng monoton wachsend und umkehrbar. Wir können dann schreiben

$$\tilde{x}(p) = f'^{-1}(p). \tag{L.5}$$

Falls $f^*(p)$ konvex aber nicht strikt konvex ist, dann existiert eine Umgebung U eines Punkts $p_0 \in U$ wo $f^*(p)$ linear ist, d.h. $f^{*\prime}(p) = \textit{konst.} = \tilde{x}(p) = f'^{-1}(p)$, für $p \in U$. In dieser Umgebung ist daher $f'^{-1}(p)$ konstant, d.h. nicht *streng* monoton wachsend. Die Funktion $f(x)$ kann daher nicht *strikt* konvex sein, was im Widerspruch zu unserer Annahme steht.

e) Nach Teilaufgaben c) und d) können wir für die Legendre-Transformierte von f^* schreiben

$$f^{**}(x) = \tilde{p}x - f^*(\tilde{p}) \qquad \text{mit} \qquad x = \frac{\mathrm{d}f^*}{\mathrm{d}p}(\tilde{p}) = f^{*\prime}(\tilde{p}).$$

Anderseits gilt für die Legendre-Transformierte von f (als Funktion von $\tilde{p}$)

$$f^*(\tilde{p}) = \tilde{p}\tilde{x} - f^*(\tilde{p}) \qquad \text{mit} \qquad \tilde{p} = f'(\tilde{x}).$$

Es folgt dann

$$x = f^{*\prime}(\tilde{p}) = \tilde{x} + \frac{\mathrm{d}\tilde{x}}{\mathrm{d}p}(\tilde{p})\tilde{p} - \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}(\tilde{x})\frac{\mathrm{d}\tilde{x}}{\mathrm{d}p}(\tilde{p}) = \tilde{x}$$

und somit

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

f) Für die Funktion

$$f(x) = \begin{cases} x^2/2, & x \leq 1, \\ x - 1/2, & 1 \leq x \leq 2, \\ x^2 - 3x + 7/2, & 2 \leq x, \end{cases} \tag{L.6}$$

soll die Legendre Transformierte $f^*(p)$ bestimmt werden. Als ersten Schritt müssen wir eine Vorschrift für $\tilde{x}$ als Funktion von p herleiten. Auf dem Bereich $x \in (-\infty, 1] \cup [2, \infty)$ ist f strikt konvex und wir können das Resultat von Teilaufgabe c) benutzen. Auf dem (linearen) Zwischenstück $x \in [1, 2]$ nimmt die Funktion $xp - f(x)$ mit $p = 1$ für alle Punkte des Graphen von f den gleichen Wert an. Die Beziehung zwischen x und p,

$$p = f'(x) = \begin{cases} x, & x \leq 1, \\ 1, & 1 \leq x \leq 2, \\ 2x - 3, & 2 \leq x, \end{cases} \tag{L.7}$$

ist daher für $x \in [1, 2]$ nicht eindeutig. Nimmt man nun p als gegeben, so finden wir für $\tilde{x} = x(p)$,

$$\tilde{x} = \begin{cases} p, & p < 1, \\ (3 + p)/2, & p > 1. \end{cases} \tag{L.8}$$

Da die Funktion $xp - f(x)$ für $p = 1$ auf dem gesamten Intervall $x \in [1, 2]$ maximiert wird, kann für $\tilde{x}$ ein beliebiger Wert aus $[1, 2]$ gewählt werden. Somit ergibt sich für $f^*(p) = \tilde{x}p - f(\tilde{x})$,

$$f^*(p) = \begin{cases} p^2/2, & p < 1, \\ 1/2, & p = 1, \\ (p^2 + 6p - 5)/4, & p > 1. \end{cases} \tag{L.9}$$

Bei $p = 1$ hat diese Funktion einen Knick. Dies entschpricht genau den Fakt, dass die Funktion $f(x)$ konvex aber nicht strikt konvex ist. Nochmaliges Anwenden der Legendre Transformation ergibt

$$f^{**}(x) = \left\{ \begin{array}{rl} x^2/2, & x \leq 1, \\ x - 1/2, & 1 \leq x \leq 2, \\ x^2 - 3x + 7/2, & 2 \leq x. \end{array} \right\} = f(x). \tag{L.10}$$

Aus offensichtlichen Gründen wird das nochmalige Anwenden der Legendre Transformation oft als Inverse Legendre Transformation bezeichnet.

g) Diese nicht-konvexe Funktion f besitzt die gleiche Legendre Transformierte wie die Funktion (L.6), also Gleichung (L.9). Daher erhält man für f^{**} das Resultat (L.10), was genau der konvexen Umhüllenden von f entspricht. Man sieht also, dass nicht-konvexe Funktionen durch zweimaliges Legendre transformieren auf ihre konvexe Umhüllende reduziert werden. Offensichtlich gehen nicht-konvexe Teilstücke beim Übergang von f zu f^{**} verloren.

Übung 2. *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 eines idealen Gases mit (konstanter) spezifischer Wärme c_V. Zeige, relativ zu welchen Parametern diese Funktionen konvex bzw. konkav sind.

Hinweis. Ein möglicher Ausgangspunkt ist die Entropie $S(U, V)$, gegeben durch

$$S - S_0 = c_V \log \frac{U}{U_0} + R \log \frac{V}{V_0} \ , \tag{1}$$

mit der Wahl $U_0 = c_V T_0$ der Energie im Referenzzustand (T_0, V_0).

Lösung. Auflösung von (1) nach U ergibt

$$U = U_0 (\frac{V}{V_0})^{-\frac{R}{c_V}} e^{\frac{S - S_0}{c_V}}$$

Lässt man die Energiekonstante offen, d.h. $U \rightsquigarrow U - U_0$ mit $U_0 = c_V T_0$, so bedeutet dies

$$U - U_0 = c_V T_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{R}{c_V}} e^{\frac{S-S_0}{c_V}} - c_V T_0 \ . \tag{L.11}$$

In der Legendre-Transformation $F = U - TS$ stehen S, U durch (L.11) und $(\partial U/\partial S)_V = T$ in Beziehung. Dies liefert erwartungsgemäss

$$\begin{aligned} S - S_0 &= c_V \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{V}{V_0} \ , \\ U - U_0 &= c_V (T - T_0) \ , \end{aligned}$$

(alternativer Ausgangspunkt!) und damit

$$F - (U_0 - TS_0) = c_V(T - T_0) - c_V T \log \frac{T}{T_0} - RT \log \frac{V}{V_0} \ .$$

In $G = F + pV$ ist $pV = RT$, also

$$\frac{V}{V_0} = \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \ ,$$

wobei $p_0 = RT_0/V_0$ der Druck im Referenzzustand ist. Es folgt

$$\begin{aligned} G - (U_0 - TS_0 + p_0 V_0) &= F + R(T - T_0) - (U_0 - TS_0) \\ &= (c_V + R)(T - T_0) - (c_V + R) T \log \frac{T}{T_0} + RT \log \frac{p}{p_0} \ . \end{aligned}$$

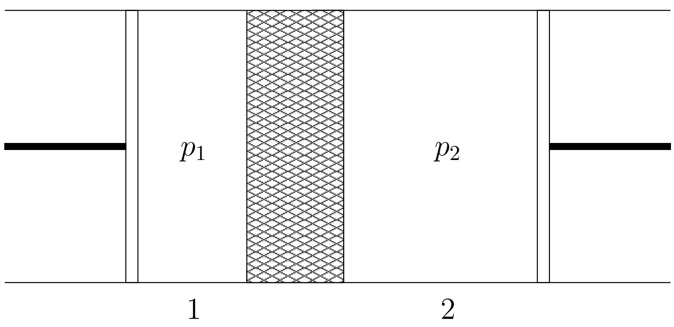
Beachte, dass für das ideale Gas gilt $c_V + R = c_p$ wegen

$$c_p - c_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (0 + p) \cdot \frac{R}{p} = R \ .$$

Man kann mit die Konvexität oder Konkavität der Funktionen mit Hilfe der Graphen bestimmen, oder direkt durch Berechnung. Die Energie $U(V, S)$ ist konvex in S und V, und die freie Energie $F(T, V)$ ist konkav in T und konvex in V. Die Gibbs'sche freie Energie $G(T, P)$ ist konkav in T und P.

Übung 3. *Joule-Thomson Effekt*

Ein (im Allgemeinen nicht ideales) Gas strömt adiabatisch (und irreversibel) durch eine poröse Wand von 1 nach 2, wobei die Drücke p_1 und p_2 konstant gehalten werden.



(a) Zeige, dass die Enthalpie $H = U + pV$ konstant bleibt.

(b) Je nach Vorzeichen von $(\partial T/\partial p)_H$ erfährt das Gas beim Durchströmen eine Erwärmung oder eine Abkühlung (Joule-Thomson Effekt). Die Kurve, die die beiden Gebiete im p-T Diagramm trennt, heisst Inversionskurve. Zeige, dass sie der Gleichung

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0$$

genügt. Abkühlung findet statt, falls der Ausdruck positiv ist.

Hinweis. Berechne $(\partial T/\partial p)_H$ mit Hilfe von Aufgabe 2 von Serie 1.

(c) Zeige, dass der Effekt bei einem idealen Gas nicht vorhanden ist.

Bemerkung: Die Joule-Thomson Expansion ist einer der Schritte im Zyklus üblicher Kühlschränke.

Lösung.

(a) Seien U_i, V_i, $(i = 1, 2)$ die Energien und das Volumen eines Mols vor und nach dem Durchströmen. Da der Prozess adiabatisch — wenn auch irreversibel — verläuft, ist die totale Energiezunahme $U_2 - U_1$ durch die Arbeit des Kolbens gegeben:

$$U_2 - U_1 = \Delta A_{\text{Kolben}} = -p_1 \Delta V_1 - p_2 \Delta V_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \, ,$$

also $H_1 = U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 = H_2$.

(b) Nach Aufgaben 2(a),(b) und (e) von Serie 1 gilt

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p^{-1}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p^{-1}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right] \\ &= -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p^{-1}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \, ,\end{aligned}$$

wo wir benutzt haben, dass $dH = TdS + V dp$ eine Zustandsgrösse ist, so dass $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$ und $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$; und die Maxwell-Relation zur Gibbs'schen freie Energie $dG = -SdT + V dp$: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Also ist $(\partial T/\partial p)_H = 0$ äquivalent zu

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0 \, . \tag{L.12}$$

Wegen $(\partial H/\partial T)_p = T(\partial S/\partial T)_p = c_p > 0$ und $\Delta p < 0$ (bei der Durchströmung) findet Abkühlung für $T(\partial V/\partial T)_p - V > 0$ statt (dann $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$).

(c) Aus dem Gesetz für ideale Gasen $V = RT/p$ folgt direkt, dass die linke Seite in (L.12) identisch verschwindet.