

FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Martín Tenti

Clase 6

TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE

En el laboratorio es más común que controlemos los parámetros intensivos como la temperatura o la presión, es por eso que resulta necesario obtener formulaciones alternativas a la entrópica y energética donde las variables que controlamos sean intensivas.

Supongamos que tenemos una ecuación fundamental de la forma:

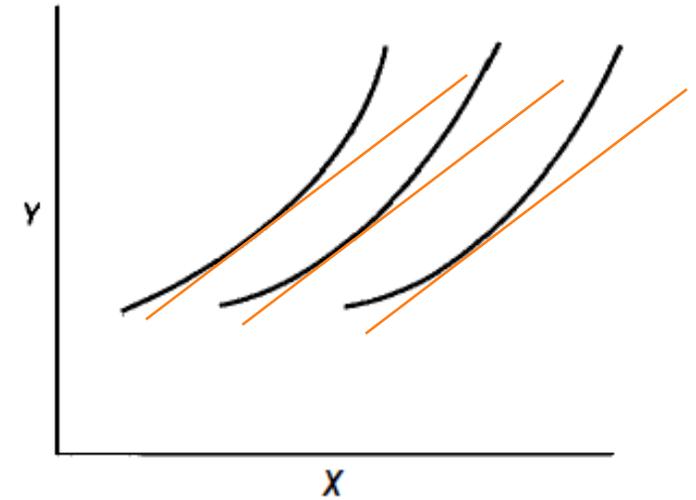
$$y = y(x) \text{ y queremos } y = y(P), \text{ con } P(x) = \frac{dy(x)}{dx}$$

Se nos puede ocurrir despejar $x(P)$ y reemplazar $y = y(x(P))$,

¿por qué este procedimiento no es correcto?

$y = y(x(P))$ corresponde a varias posibles funciones y perdemos parte de la información contenida en la ecuación fundamental.

Formalmente, el problema es que $y = y(P)$ es una ecuación diferencial de primer orden cuya integración devuelve $y(P) + cte$.



¿Cómo obtenemos $y(P)$?

TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE

Una alternativa se basa en que una curva puede construirse conociendo la relación $y(x)$ o evolvente de rectas tangentes caracterizadas cada una por su pendiente P y su ordenada al origen.

La evolvente $\Psi(P)$ que nos da la ordenada al origen en función de la pendiente será también una ecuación fundamental.

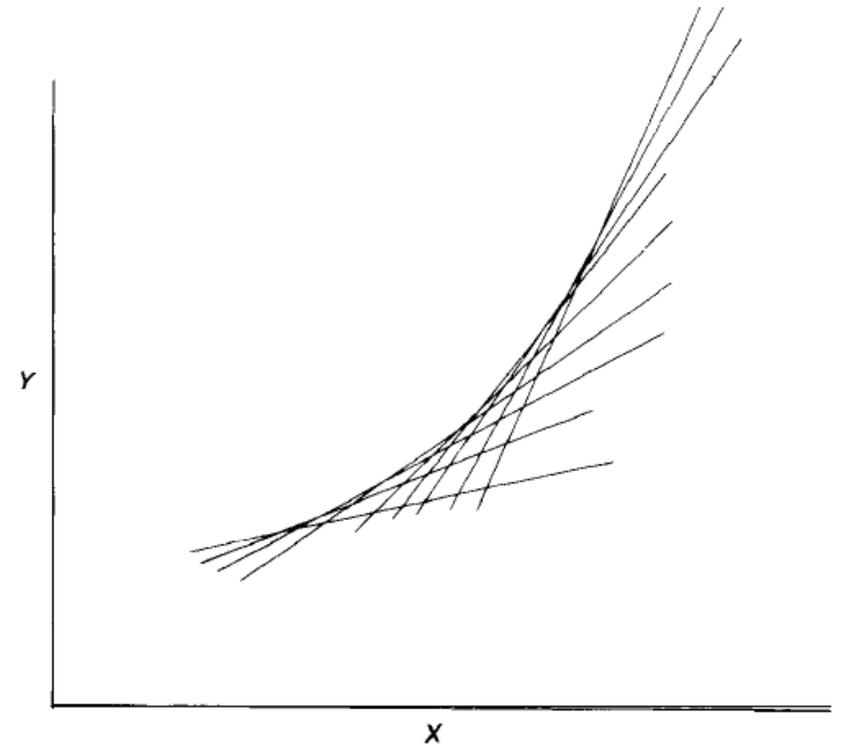
¿Cómo obtenemos $\Psi = \Psi(P)$?

$$P = \frac{(y(x(P)) - \Psi(P))}{x - 0}$$

$\Psi(P) = y(x(P)) - Px(P)$ transformación de Legendre.

Ecuaciones de estado: $d\Psi = \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dP} dP - x dP - P \frac{\partial x}{\partial P} dP = -x dP$

$$\frac{d\Psi}{dP} = -x$$



TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE

Esta idea puede generalizarse a funciones de varias variables si consideremos ahora que la hipersuperficie en el espacio de configuraciones puede representarse por una envolvente de hiperplanos tangentes, cada uno caracterizado por su intercepción con el eje y , y sus pendientes.

En forma general podemos escribir para una transformación de Legendre realizada en forma parcial, es decir, solo alguna de sus variables son transformadas.

Supongamos $y(X_i)$ con $i = m + k$ variables extensivas:

$$\Psi(P_k, X_m) = y(X_k(P_k, X_m), X_m) - \sum_k P_k X_k (P_k, X_m),$$
$$\left. \frac{\partial \Psi(P_k, X_m)}{\partial P_i} \right|_{x_m P_{k \neq i}} = -X_i \quad \text{y} \quad P_i = \left. \frac{\partial \Psi(P_k, X_m)}{\partial X_i} \right|_{x_m \neq i P_k}$$

donde X_m hace referencia a un conjunto de m variables que NO son transformadas y P_k al de k variables relacionadas a las transformaciones de Legendre de las X_k .

POTENCIALES TERMODINÁMICOS

Volviendo al formalismo termodinámico, identificamos a X y P con las variables conjugadas extensiva e intensiva, respectivamente, mientras que la función y es la ecuación fundamental en la representación energética o entrópica.

Las variables conjugadas que hemos visto hasta ahora: (T, S) ; (P, V) , (μ, N) .

Los potenciales termodinámicos, son las transformadas de Legendre de la Energía $U(S, V; N)$:

Energía libre de Helmholtz $F(T, V, N)$

Variables conjugadas: S y T

La transformación de Legendre: $F(T, V, N) = U - TS$

Usando: $T(S, V, N) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N}$ despejo $S(T, V, N)$ y reemplazamos para eliminar S :

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

Un procedimiento semejante (pero inverso) me permite recuperar $U(S, V, N)$: $U = F + TS$

Obs: escribimos N , pero las expresiones se pueden extender a varios componentes.

ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ

Las ecuaciones de estado:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} - S = -S$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = -P$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{V,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} = \mu$$

Así el diferencial queda expresado: $dF = -SdT - PdV + \mu dN$

¿La energía libre de Helmholtz cumple con ser extensiva?

Es homogénea de grado 1 para los parámetros extensivos y de grado 0 para los intensivos:

$$F(\lambda^0 T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N)$$

A este tipo de homogeneidad se la llama homogeneidad generalizada: $f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y)$.

ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ

COMO POTENCIAL DE TRABAJO

Interpretamos a la energía como un potencial de trabajo, tal que $dU|_{SVN} \leq W$ y claro está que $W = 0 \Rightarrow dU|_{SVN} \leq 0$ que es está de acuerdo con el principio extremal.

Muchos procesos se realizan a volumen del sistema constante y en contacto diatérmico con el ambiente, es decir, a temperatura ambiente que actúa como fuente de calor.

Esto lleva a $T^r dS^r + TdS = T^r dS^r + T^r dS = 0 \Rightarrow dS + dS^r = 0$

El trabajo cuasiestático realizado por el sistema más entorno cumple:

$$W = d(U + U^r) = dU + T^r dS^r = dU - TdS = d(U - TS) = dF|_{T,V,N}$$

Para procesos irreversibles, el sistema produce entropía y $dS_T = dS + dS^r > 0$.

$$W = dU + T^r dS^r > dU - TdS = dF|_{T,V,N}$$

Para un proceso a T, V, N podemos escribir: $W \geq dF|_{T,V,N}$

“El trabajo máximo obtenible de en un sistema en contacto diatérmico con una fuente de calor es igual al decrecimiento de su energía libre de Helmholtz.

ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ DE UN GAS IDEAL

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

$U(T, V, N) = cRNT$ usamos c para escribir en forma general al gas ideal.

$$S(U(T, V, N), V, N) = N \left[cte + R \ln \left(\frac{(U)^c V}{N^{c+1}} \right) \right] = N \left[cte + R \ln \left(\frac{(cNRT)^c V}{N^{c+1}} \right) \right]$$

$$F(T, V, N) = cRNT - T N \left[cte + R \ln \left(\frac{(cNRT)^c V}{N^{c+1}} \right) \right]$$

$$F(T, V, N) = cRNT - T N \left[cte + R \ln \left(\frac{(cRT)^c V}{N} \right) \right] = NT \left[cte' - R \ln \left(\frac{(cRT)^c V}{N} \right) \right]$$

Si calculamos las ecuaciones de estado recuperaremos las de un gas ideal. Ejemplo:

$$-p = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = -\frac{NRT}{V}$$

$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}$ y $\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V, N}$ se los dejo para que practiquen!

Principio Extremal para la energía libre de Helmholtz

Recordemos: “En el estado de equilibrio los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras internas son aquellos que minimizan la energía respecto de un conjunto de estados ligados para valores dados de los parámetros extensivos del sistema total.” $dU^T = 0$ y $d^2U^T > 0$ con $S_T = cte$.

Sea un sistema compuesto por dos subsistemas (1 y 2) en contacto con una fuente de calor por una pared rígida, impermeable y diatérmica. El sistema total (fuente y sistema compuesto) está aislado.

¿Qué condiciones cumplen las variables del sistema y la fuente?

$$\begin{cases} dN^T = 0, & dN = dN^r = 0 & \text{con } dN^1 + dN^2 = 0 \\ dV^T = 0, & dV = dV^r = 0 & \text{con } dV^1 + dV^2 = 0 \\ dS^T = 0, & dS = -dS^r & \text{y } dU^T = dU + dU^r = 0 \end{cases}$$

$$dU^T = T^1 dS^1 + T^2 dS^2 - P^1 dV^1 - P^2 dV^2 + \mu^1 dN^1 + \mu^2 dN^2 + T^r dS^r = 0,$$

Principio Extremal para la energía libre de Helmholtz

$$dU^T = T^1 dS^1 + T^2 dS^2 - P^1 dV^1 - P^2 dV^2 + \mu^1 dN^1 + \mu^2 dN^2 + T^r dS^r = 0,$$

Las condiciones sobre los números de moles y volúmenes de los subsistemas 1 y 2 son dadas por las ligaduras internas. Mientras que dS^T relaciona los intercambios de calor entre la fuente y los subsistemas:

$$T^1 dS^1 + T^2 dS^2 + T^r dS^r = T^1 dS^1 + T^2 dS^2 - T^r (dS^1 + dS^2) = 0$$

$$(T^1 - T^r) dS^1 + (T^2 - T^r) dS^2 = 0$$

$$T^1 = T^2 = T^r$$

Usando esta condición: $dU^T = 0 = dU + dU^r = dU + T^r dS^r = dU - T dS$

$$dU^T = d(U - TS) = dF = 0$$

$dF = 0$ es un extremo

Principio Extremal para la energía libre de Helmholtz

$$dU^T = d(U - TS) = dF = 0 \quad \Rightarrow \quad dF = 0 \text{ es un extremo}$$

Diferenciando

$$d^2U^T = d^2U + d^2U^r = d^2(U - TS) = d^2F > 0 \text{ mínimo}$$

Principio Extremal para la energía libre de Helmholtz:

Los valores de equilibrio que toman los parámetros internos no ligados en un sistema compuesto en contacto diatérmico con una fuente de calor con temperatura T^r (baño térmico), son aquellos que minimizan a la energía libre de Helmholtz sobre todos los estados para los cuales $T = T^r$.

- **Entalpía: $H = U - (-p)V = U + pV$**

$$H(S, P, N) = U(S, V(S, P, N), N) + PV(S, P, N)$$

Se puede repetir el procedimiento para obtener desde esta expresión las variables termodinámicas asociadas a las derivadas de H

POTENCIALES TERMODINAMICOS

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,N} = T$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S,N} = V$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,P} = \mu$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

- **Energía libre de Gibbs: $G = U - TS + pV$**

$$G(T, P, N) = U(S(T, P, N), V(T, P, N), N) - TS(T, P, N) + PV(T, P, N)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} = -S; \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} = V; \quad \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} = \mu$$

POTENCIALES TERMODINAMICOS

- **Gran Potencial: $\Omega = U - TS + \mu N$**

$$\Omega(T, V, \mu) = U(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - TS(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu)$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V,\mu} = -S; \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T,\mu} = -p; \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T,V} = -N$$

POTENCIALES TERMODINÁMICOS

EXTENSIVIDAD

Observación: los potenciales termodinámicos son extensivos dado que dan cuenta del carácter macroscópico y por lo tanto del tamaño del sistema, en consecuencia, no pueden transformarse todas las variables extensivas.

La transformación de Legendre de todas las variables extensivas nos lleva a:

$$U - TS + PV - \mu N$$

Debido a la ecuación de Euler $U = TS - PV + \mu N$

$$U - TS + PV - \mu N = 0$$

Por otra parte, al depender tanto de las variables intensivas y como extensivas, tienen una homogeneidad generalizada de la forma:

$$f(\lambda X, \lambda^0 P) = \lambda f(X, P)$$

Principio Extremal para la Entalpia

Sea un sistema compuesto por 2 subsistemas (1 y 2) en contacto con una fuente de presión a través de paredes móviles, adiabáticas e impermeables. El sistema total, fuente y sistema, está aislado.

Las condiciones para el sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} dN^T = 0, \quad dN = dN^r = 0 \quad \text{con } dN^1 + dN^2 = 0 \\ dV^T = 0, \quad dV = -dV^r = 0 \quad \text{con } dV = dV^1 + dV^2 \\ dS^T = 0, \quad dS = dS^r = 0 \quad \text{y } dU^T = dU + dU^r = 0 \quad d^2U^T > 0 \end{array} \right.$$

$$dU^T = dU - P^r dV^r$$

$$T^1 dS^1 + T^2 dS^2 - P^1 dV^1 - P^2 dV^2 + \mu^1 dN^1 + \mu^2 dN^2 - P^r dV^r = 0,$$

Principio Extremal para la Entalpia

$$T^1 dS^1 + T^2 dS^2 - P^1 dV^1 - P^2 dV^2 + \mu^1 dN^1 + \mu^2 dN^2 - P^r dV^r = 0,$$

Las ligaduras internas determinan las condiciones de los intercambios de calor y partículas.

El termino relacionado a las variaciones de volumen nos lleva:

$$(P^r - P^1) dV^1 + (P^r - P^2) dV^2 = 0$$

$$P^r = P^2 = P^1$$

$$dU^T = dU - P^r dV^r = dU + P dV = d(U + PV) = dH$$

$$dH = 0 \text{ es un extremo}$$

$$d^2 U^T = d^2 (U + PV) = d^2 H$$

$$d^2 H > 0 \text{ minimo}$$

Principio Extremal para H: Los valores de equilibrio que toman los parámetros internos no ligados en un sistema compuesto en contacto con una fuente de presión P^r , son los que minimizan a la entalpía sobre todos los estados para los cuales $P = P^r$.

De forma similar se pueden demostrar:

Principio Extremal para la Energía libre de Gibbs

Los valores de equilibrio que toman los parámetros internos no ligados en un sistema compuesto en contacto con fuentes de presión y calor con P^r y T^r , son aquellos que minimizan a la energía libre de Gibbs sobre todos los estados para los que $T = T^r$ y $P = P^r$.

Principio Extremal para el gran potencial

Los valores de equilibrio que toman los parámetros internos no ligados en un sistema compuesto en contacto con fuentes de calor y partículas con T^R y μ^R , son aquellos que minimizan al gran potencial sobre todos los estados para los que $T = T^R$ y $\mu = \mu^R$.

La entalpía como calor del proceso:

En un proceso cuasiestático a V y N constantes obtenemos $dU = TdS = dQ$.

Cuando lo hacemos a P y N constantes $dH(S, P, N) = TdS = dQ$

La energía libre de Gibbs como potencial químico de un sistema de un componente:

$$G(T, P, N_1, \dots, N_n) = U - TS + PV$$

Usando Euler $U = TS - PV + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$

$$G(T, P, N_1, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i \quad y \quad N = \sum_{i=1}^n N_i$$

$$\frac{G(T, P, N_1, \dots, N_n)}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i N_i}{N} = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i$$

Para un solo componente la energía libre de Gibbs molar es el potencial químico:

$$g(T, P) = \frac{G(T, P, N)}{N} = \mu$$

Sabemos que las funciones respuesta son propiedades de los materiales que componen al sistema, y permiten caracterizar su comportamiento en condiciones donde variables intensivas o extensivas se mantienen constantes. Así, la relacionamos con los potenciales termodinámicos analizando las variables bajo control en el experimento:

Coeficiente de dilatación térmica

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

¿con que potencial se relaciona?

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right|_P$$

Calor específico

- A presión constante

$$c_p = \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = - \frac{T}{N} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_P$$

- A volumen constante

$$c_v = \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = - \frac{T}{N} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V$$

Compresibilidad

- Isotérmica:

$$k_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_T$$

- Adiabática:

$$k_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right|_S$$



FIN

CLASSE 6