

Mecánica Estadística. Clase 4. Potenciales termodinámicos.

Prof. Juan Mauricio Matera

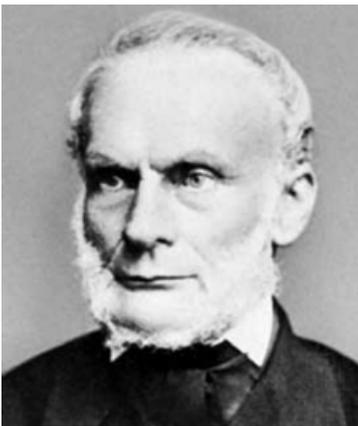
20/03/2025

If someone points out to you that your pet theory of the universe is in disagreement with Maxwell's equations then so much the worse for Maxwell's equations. If it is found to be contradicted by observation well these experimentalists do bungle things sometimes. But if your theory is found to be against the second law of thermodynamics I can give you no hope; there is nothing for it but to collapse in deepest humiliation.

Arthur Eddington

La cita anterior refleja el grado de confianza que la comunidad científica tenía y sigue teniendo en la termodinámica. En la clase de hoy, veremos en más detalle cómo sobre los principios que discutimos la clase pasada, se construye un aparato formal para describir una amplia variedad de situaciones. Este aparato formal permite recuperar las propiedades termodinámicas de un sistema, así como importantes relaciones entre sus variables de estado, en términos de los llamados *potenciales termodinámicos*. Veremos luego como en el caso de contar con una descripción mecánico-estadística de un sistema, es posible *deducir* la forma explícita de estos potenciales a partir de primeros principios.

Teorema de Clausius y Procesos espontáneos



Rudolph Clausius
1822-1888

En la clase pasada, al formular la segunda ley de la termodinámica, encontramos que esta podía expresarse según

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

donde la integral se calcula sobre un *proceso cíclico*, en el que en cada tramo el sistema absorbe una cantidad dQ de un reservorio a temperatura T . Para el caso de procesos *reversibles*, el miembro de la izquierda se anula exactamente, lo que nos permitió definir la noción de *Entropía Termodinámica*

$$S(A) = S(A_0) + \int_{A_0}^A \frac{dQ}{T}$$

donde A representa un *estado de equilibrio* cualquiera, y A_0 un estado de equilibrio de referencia, de forma completamente análoga a como definíamos una *energía potencial* en mecánica.

Como resultado, si un proceso *irreversible* conecta dos estados de equilibrio A , B , entonces existe un camino *reversible* que también los conecta y

$$\int_{irr, A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} - \int_{rev, A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

donde *compusimos* un *proceso cíclico* retornando al estado inicial vía un proceso *reversible*,

$$\int_{rev, B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} = - \int_A^B \frac{dQ}{T} = S(A) - S(B)$$

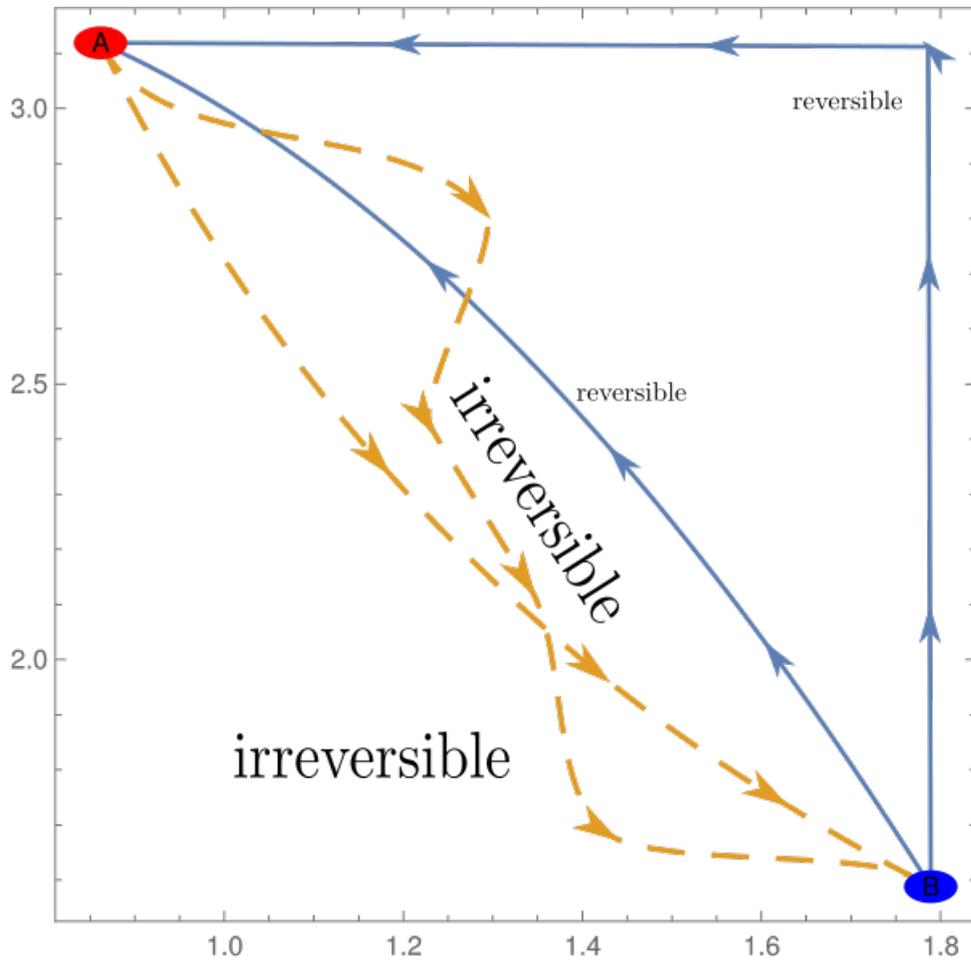


Figure 1: Diversos procesos reversibles e irreversibles que conectan los estados A y B en un ciclo cerrado.

y por lo tanto,

$$\int_{irr,A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

lo que constituye el *Teorema de Clausius*.

Es importante remarcar que a lo largo de un proceso *irreversible* el sistema transita por estados *fuera del equilibrio*. Sin embargo, ciertas variables termodinámicas sí pueden tener un valor definido, como la energía total en un sistema cerrado, o el número de moles de las diferentes especies que componen al sistema. También estarán definidas variables que tienen que ver con parámetros de control externos, como el volumen total, la presión externa, o campos eléctricos o magnéticos aplicados desde el exterior. Si estos valores además resultan constantes (dentro de un cierto contexto de observación), representan *restricciones* a los procesos (reversibles o irreversibles) posibles en el sistema.

Si además el sistema está térmicamente aislado ($\delta Q = 0$), el teorema de Clausius implica que todo proceso posible aumentará necesariamente la entropía. Decimos que un proceso es *espontáneo* si en su evolución no involucra el cambio de los parámetros de control externos. El ejemplo más elemental es el de la expansión libre de un gas, dentro de un contenedor hermético (una garrafa) dentro de un contenedor más grande, que discutimos al principio de la clase pasada. Al abrir la válvula de la garrafa, el gas que inicialmente se encontraba confinado en un volumen V_0 , comienza a escapar hasta ocupar todo el volumen disponible V_1 . Si el gas es *ideal*, y no hay ningún tipo de rozamiento en la válvula de salida, la energía del gas no se modifica, y por lo tanto, su temperatura tampoco. No hay nada que haga trabajo (no hace falta *bombear* al gas hacia afuera de la garrafa) ni intercambio de calor: el gas sale *espontáneamente* y rellena todo el volumen disponible, aumentando su entropía, hasta alcanzar la del estado de equilibrio.

En general en un sistema cerrado (y el universo lo es) sólo son posibles los procesos espontáneos, por lo que su entropía nunca disminuye. Por otro lado, un sistema sólo puede alcanzar el equilibrio si no existen procesos espontáneos que lo aparten de este, lo que sólo ocurre cuando la entropía alcanza su valor máximo. En el ejemplo de la expansión libre, como tanto la energía como el número de moles ν se mantiene constante, la entropía termodinámica es una función del volumen V que ocupa el gas:

$$S(V) = \nu R \log(V/V_0)$$

que es una función creciente del volumen ocupado. Este volumen es necesariamente menor a V_c , la capacidad del contenedor, y por lo tanto, el sistema sólo alcanza el equilibrio cuando $V = V_c$ y la entropía se maximiza.

Aditividad y extensividad de la entropía termodinámica

Supongamos que queremos encontrar una expresión para la entropía termodinámica en un sistema compuesto por diferentes partes. Si las partes se encuentran *espacialmente separadas*, pero es posible ponerlas momentáneamente en *contacto térmico*, resulta razonable asumir que la entropía del sistema sea la suma de las entropías de cada parte. Por ejemplo, si tenemos dos pistones, llenos de algún gas, y se les permite realizar intercambios de trabajo y calor *en forma reversible*, la entropía total se *conserva*:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

Por otro lado, si el sistema no está aislado, y como parte del proceso, una de las partes incrementa su entropía en ΔS_{ext} , y luego se ponen ambas en contacto, lo único que podemos decir es que el cambio de entropía total es la suma de los cambios en cada una de las partes.

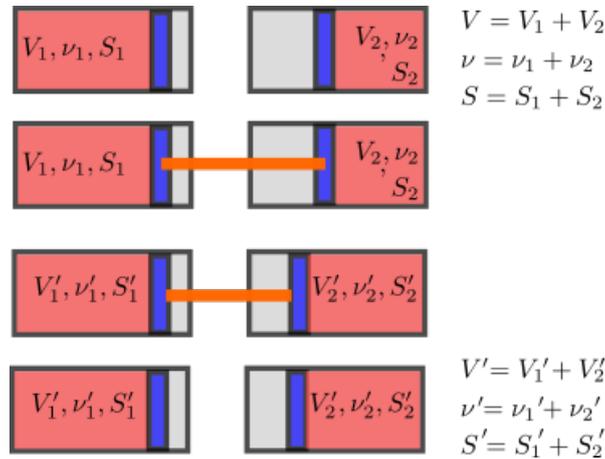


Figure 2: Aditividad de la entropía y otras variables termodinámicas. En tanto en un proceso *reversible* la entropía se conserva, tiene sentido asumir que la entropía al igual que la energía, el volumen y el número de partículas es una cantidad *aditiva* en sistemas separados.

Una propiedad relacionada resulta de considerar un sistema *homogeneo* \mathcal{S} , al dividirlo en dos partes \mathcal{A} y \mathcal{B} . En ese caso, está claro que la entropía sería la suma de las entropías de ambas partes:

$$S_{\mathcal{S}} = S_{\mathcal{A}} + S_{\mathcal{B}}$$

Pero como la división es completamente arbitraria, esto significa que en el equilibrio, la entropía tiene que ser una *variable extensiva*. Consideremos el caso de la entropía de un gas ideal que calculamos antes:

$$S(T, V, \nu) = S_0(T_0, V_0, \nu) + \nu R \log \left(\frac{VT^\gamma}{V_0 T_0^\gamma} \right)$$

donde asumimos un número de moles ν determinado. Esta expresión no es explícitamente una cantidad *extensiva*, debido al término constante y a que el volumen aparece dentro del logaritmo. Una manera equivalente de expresar la misma función, si el número de moles es constante $\nu = \nu_0$, sería escribiendo los volúmenes en términos de las densidades molares $V = \nu/\rho$:

$$S(T, V, \nu) = \nu(s_0(T_0, \rho_0) + R \log \left(\frac{\rho_0 T^\gamma}{\rho T_0^\gamma} \right))$$

con $\rho_0 = \nu_0/V_0$. Como el paréntesis es una función de variables intensivas, y está multiplicado por una variable extensiva, esta función es manifiestamente intensiva.

Para $\nu \neq \nu_0$, la nueva expresión difiere de la anterior en un término

$$\Delta_N S = \nu R \log(\nu/\nu_0) \approx R\nu_0 \log(\Gamma(\nu/\nu_0 + 1))$$

donde el último miembro resulta de la aproximación de Stirling para la función Γ . La aparición de esta cantidad en la entropía de un gas es una primera pista de la conexión entre esta cantidad y la entropía estadística. Por otro lado, $\Delta_N S$ resulta ser el incremento de entropía debido a un cambio en la cantidad de partículas, manteniendo fija la temperatura y el volumen.

Mezcla de gases

Con esta nueva expresión para la entropía surge una cuestión interesante. Supongamos que un contenedor está dividido por un tabique hermético, de manera que de cada lado de este se encuentren dos gases distintos, a la misma temperatura,

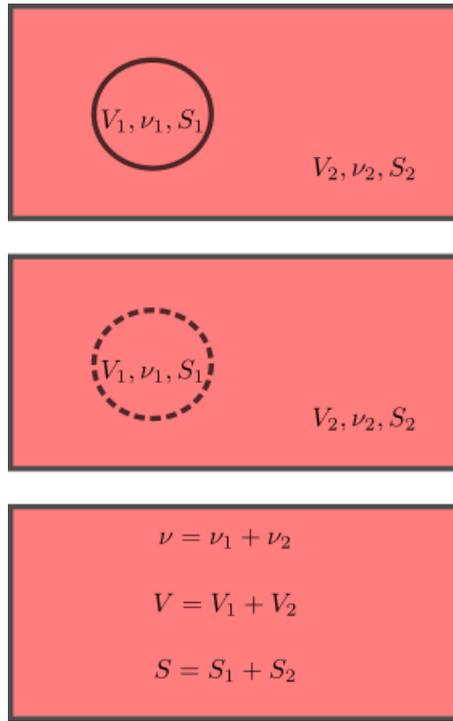


Figure 3: Extensividad. En un sistema en equilibrio, como dividirlo en partes es un proceso reversible, debido a la aditividad, podemos asumir que la entropía tiene que ser una cantidad extensiva, como la energía, el volumen o el número de partículas.

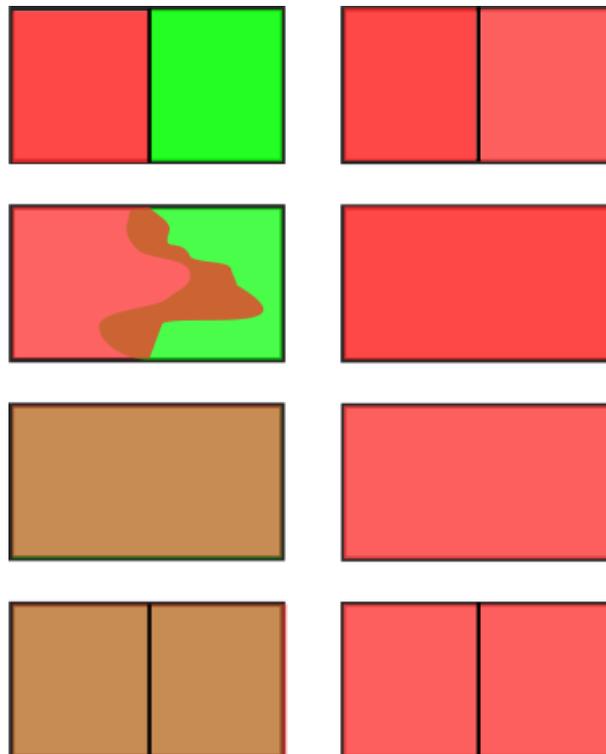


Figure 4: Mezcla de gases. Izquierda: gases *distinguibles*. Derecha: el mismo gas a ambos lados del tabique. Si los sistemas se encontraban en equilibrio termodinámico, para el caso de gases distintos, el equilibrio se alcanza cuando ambos gases se mezclan (proceso irreversible). Si los gases eran iguales, el estado no cambia. Alcanzado el equilibrio, volver a colocar el tabique o sacarlo es un proceso reversible.

y con la misma densidad molar. La entropía inicial es entonces la suma de las entropías de cada gas:

$$S = S_1(T, V_1, \nu_1, 1) + S_1(T, V_2, \nu_2)$$

Si ahora se remueve el tabique, ambos gases pueden *mezclarse*. En el proceso, la energía total del sistema se mantiene constante, y en tanto las interacciones entre los gases sean despreciables, podemos asumir que cada gas se mueve *por su cuenta*, como si el otro no estuviese. Para calcular la entropía en esta situación, como los gases son *diferentes*, podemos asumir que es en principio posible *realizar trabajo* sobre uno sin afectar al otro, como si estuviesen en contenedores diferentes. De esta manera, tiene sentido proponer que la entropía de ambos gases es la suma de las entropías, aún si se encuentran *en el mismo lugar*:

$$S' = S_1(T, V = V_1 + V_2, \nu_1, 1) + S_1(T, V = V_2 + V_2, \nu_2)$$

Podemos calcular entonces el cambio de entropía al remover el tabique como

$$\Delta S_{mezcla} = \nu_1 R \log\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) + \nu_2 R \log\left(\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right)$$

Como en el proceso no hay intercambios de calor, esto significa que el proceso es irreversible. Usando que ambas sustancias tenían la misma molaridad, podemos reescribir esta expresión como

$$\Delta S_{mezcla} = R\left(\nu_1 \log\left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1}\right) + \nu_2 \log\left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_2}\right)\right) \approx R \log\left(\left(\frac{N_A(\nu_1 + \nu_2)}{N_A \nu_1}\right)\right)$$

con N_A una constante numérica, lo bastante grande para que valga la aproximación de Stirling.

Por otro lado, si ambos gases consistían de la misma sustancia, remover el tabique no introduce ningún cambio en el estado: como las molaridades eran iguales, la molaridad final es igual a la inicial, las temperaturas no cambiaron, y no ocurrió nada: poner o sacar el tabique es un proceso *reversible*, y no cambia ninguna de las variables termodinámicas. Desde el punto de vista macroscópico, esto no representa ningún problema: si hay dos sustancias distintas que no interactúan, sumo las entropías. Si es la misma sustancia, uso la expresión para la entropía. Sin embargo, esto representaba un quebradero de cabeza para quienes, como Boltzmann y Gibbs, sostenían la hipótesis atómica: si los átomos eran partículas clásicas, podíamos *etiquetarlas* y seguirlas en su evolución, igual que en el caso distinguible, por lo que aún si teníamos la misma sustancia, los estados inicial y final debían ser diferentes, y deberíamos ver el cambio en la entropía. Volveremos a esto más tarde.

Notemos por último que cuando dos sustancias interactúan, ya no es posible expresar la entropía de su mezcla en términos de la suma de las entropías de sus componentes. En particular, la hipótesis falla para los líquidos miscibles, como el agua y el alcohol: al mezclarlos, su volumen cambia y se libera calor. De todos modos, la entropía termodinámica al alcanzar el equilibrio seguirá siendo una cantidad *extensiva*.

VARIABLES NATURALES

Al analizar el caso del gas ideal, encontramos las siguientes expresiones para la energía y la entropía

$$U = U(T) = \nu c_V T$$

y

$$S = S(V, T, \nu) = \nu s(V_0, T_0) + \nu R \log\left(\frac{V T^{c_v/R}}{V_0 T_0^{c_v/R}}\right)$$

Por otro lado, de la expresión de la primer ley,

$$dU = dQ - PdV$$

o, expresando dQ en términos del cambio de la entropía a lo largo de procesos *reversibles* $dQ = dQ_{rev} = TdS$,

$$dU = TdS - PdV$$

Luego, “despejando” dS , obtenemos

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

que expresa el cambio de la entropía en términos de cambios infinitesimales en U y V . Decimos entonces que U y V son las variables *naturales* para la entropía. Respecto a estas variables, la entropía se comporta exactamente como un *potencial* en el espacio de las variables termodinámicas U y V , cuyo gradiente tiene por componentes $\frac{1}{T}$ en la dirección de U y P/T en la dirección de V . Utilizando la(s) ecuación(ones) de estado, es posible en principio integrar S a menos de una constante aditiva de la manera usual, para obtener una función *diferenciable* de las variables naturales.

Para el caso del gas ideal, podemos cortar camino, ya que antes construimos una expresión para la entropía, pero respecto a las variables T y V y ν . Sin embargo, como para un gas ideal la energía es función de la temperatura, podemos invertir la relación y obtener

$$T = \frac{U}{\nu c_V}$$

y reemplazar en la entropía, obteniendo

$$S = S(U, V, \nu) = \nu s_0 + \nu R \ln \left(\frac{\rho_0 V U^\gamma}{\nu^{\gamma+1} u_0^\gamma} \right)$$

con $\gamma = c_v/R$, y s_0 la entropía de un mol de gas ($\nu = 1$) en un estado con una densidad ρ_0 y una energía $u_0 = c_V T$.

La ventaja de esta expresión es que ahora todas las relaciones termodinámicas de interés pueden deducirse de ella. Decimos por esto que la expresión de la entropía en términos de sus variables naturales es la *ecuación fundamental* del sistema descripto.

Las derivadas respecto a las variables naturales corresponden a las *ecuaciones de estado* para las diferentes variables intensivas. Por ejemplo, derivando respecto a las variables naturales obtenemos

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = \frac{\nu R \gamma}{U} = \frac{\nu c_V}{U}$$

recuperamos la *ecuación de estado* para la energía y la temperatura. Por otro lado, derivando respecto a V , obtenemos

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T} = \frac{\nu R}{V}$$

que es la *ecuación de estado* para a presión en equilibrio. Podemos también derivar respecto de ν , que también podemos tomarla como *variable natural*, independiente de U y V :

$$\frac{\partial S}{\partial \nu} = -\frac{\mu_{mol}}{T} = \frac{S}{\nu}$$

que es la entropía por mol.

En general, un incremento en la entropía se expresará como

$$dS = \frac{1}{T}(dU + dW)$$

con dW el incremento de trabajo reversible realizado por el sistema, que se expresa como una suma de términos

$$dW = \underbrace{(pdV - \gamma dA - \dots)}_{\text{mecánico}} - \underbrace{(\mu_{1,mol} d\nu_1 + \mu_{2,mol} d\nu_2 + \dots)}_{\text{químico}} - \underbrace{\vec{E} \cdot \vec{p}_{el}}_{\text{eléctrico}} - \underbrace{\vec{B}_{ext} \cdot d\vec{m}_{mag}}_{\text{magnético}} - \dots$$

donde γ representa por ejemplo un coeficiente de tensión superficial y dA un cambio en el área del sistema, $\mu_{i,mol}$ representan los *potenciales químicos molares*, \vec{E} y \vec{B}_{ext} son los campos eléctrico y magnético externos, y \vec{p}_{el} y \vec{m}_{mag} los momentos de polarización eléctrico y magnético. Cada uno de estos términos se compone del producto $\xi_\alpha dX_\alpha$ de una variable intensiva ξ_α por el diferencial de una variable extensiva X_α . En el caso general, las variables naturales para la entropía serán luego la energía del sistema U y cada una de estas variables extensivas X_α . Las variables intensivas ξ_α que las acompañan se expresan entonces como funciones de las variables naturales, en la forma de ecuaciones de estado:

$$\xi_\alpha = T \frac{\partial S}{\partial X_\alpha}$$

con T obtenida de la ecuación

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

Otro aspecto de la entropía como función de sus variables naturales, es que por ser una cantidad extensiva, que es función sólo de variables extensivas, desde un punto de vista matemático resulta ser una *función homogénea de grado 1*:

$$S(\lambda X_0, \lambda X_1, \dots) = \lambda S(X_0, X_1, \dots)$$

Derivando con respecto a λ obtenemos entonces

$$S(X_0, X_1, \dots) = \frac{\partial S}{\partial X_0} X_0 + \frac{\partial S}{\partial X_1} X_1 + \dots$$

Lo que se conoce como *forma de Euler* para la función homogénea de grado 1.

Para los sistemas que estudiamos, la entropía puede expresarse entonces como

$$S = 1/TU + P/TV - \mu_1 \nu_1 - \dots$$

Condiciones de equilibrio

Supongamos ahora que tenemos dos sistemas $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$, cada uno caracterizado por sus variables naturales X, Y (siendo $X_0 = U_1$ e $Y_0 = U_2$ sus energías), sus funciones entropía $S_1(X), S_2(Y)$ y ciertas restricciones $F(X, Y) = 0$ para los valores de esas variables naturales. Asumiendo que la entropía es *aditiva*, podemos expresar la entropía del sistema completo como $S(X, Y) = S_1(X) + S_2(Y)$.

Por ejemplo, si consideramos un gas ideal distribuido dos compartimentos de un contenedor, separados por un tabique. Si el tabique es perfectamente aislante, rígido e impermeable, las restricciones se expresan en términos de las condiciones iniciales en cada contenedor $X = X(0), Y = Y(0)$.

Si por otro lado el tabique no es un buen aislante térmico, la energía puede fluir de un lado al otro en forma de calor, por lo que en vez de las restricciones $U_1 = U_1(0)$ y $U_2 = U_2(0)$ ahora tenemos una única restricción $U_1 + U_2 = U_1(0) + U_2(0)$: la energía total se conserva. Ahora, las variables X e Y no están completamente determinadas, sino que pueden tomar cualquier valor que cumpla las restricciones. Sin embargo, si la entropía del sistema completo no es máxima, existirán procesos espontáneos que cambien los valores de X e Y hasta alcanzar ese máximo. Por lo tanto, en equilibrio, X, Y deben tomar valores que saturan el valor de la entropía total $S(X, Y)$. Como la entropía es una función suave de U , podemos imponer la restricción para la energía total vía un *multiplicador de Lagrange* β y

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} - \beta = \frac{\partial S}{\partial U_2} - \beta = 0$$

Pero las derivadas parciales de la entropía respecto a las energías de cada sistema resultan ser las inversas de las temperaturas respectivas:

$$\frac{\partial S}{\partial U_i} = \frac{\partial S_i}{\partial U_i} = \frac{1}{T_i}$$

y por lo tanto, en equilibrio, $T_1 = T_2 = \frac{1}{\beta}$: de asumir que en equilibrio la entropía es máxima, se sigue que ambas temperaturas deben ser iguales.

Supongamos ahora que el tabique es térmicamente aislante, pero es móvil. Luego, ambos gases pueden intercambiar energía en forma de trabajo, y también cambiar su volumen, por lo que igual que antes, la energía total se conserva, pero no la de las partes, y lo mismo pasa con el volumen. Procediendo igual que antes encontramos que la entropía se maximiza si $T_1 = T_2$ y

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S}{\partial V_2}$$

que resulta en

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Como las temperaturas son iguales, necesariamente ambas presiones deben ser iguales.

Otra posibilidad es que la pared en lugar de ser móvil e impermeable, sea fija, pero porosa. El volumen de cada compartimento está por lo tanto fijo, pero el gas puede fluir de un lado al otro a través de los poros. Podemos suponer que al hacerlo, el gas lleva parte de su energía interna de un lado al otro, por lo que en este caso ni el número de moles ni la energía se conservan por separado. Procediendo igual que antes llegamos a que la entropía se maximiza cuando las temperaturas y las derivadas parciales respecto al número de partículas se igualan:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial N_1} &= \frac{\partial S}{\partial N_2} \Rightarrow \\ \frac{\mu_1}{T_1} &= \frac{\mu_2}{T_2} \end{aligned}$$

Representación de energía y representación de entropía

Dada la expresión para la entropía de un sistema, es posible *despejar* el valor de la energía como función de la entropía y del resto de las variables naturales del sistema:

$$U = U(S, X)$$

Esto se debe a que como la temperatura, que es la derivada de la entropía, es siempre positiva, S es una función *invertible* de U . De esta manera, toda la información contenida en la forma funcional de la entropía puede recuperarse de la forma funcional para la energía del sistema en términos de la entropía y las otras variables naturales. Dada la forma funcional explícita de $U(S, X)$ decimos que tenemos la *ecuación fundamental* del sistema *en la representación de energía*, mientras que la forma explícita para $S(U, X)$, provee la *representación de entropía*.

Para un gas ideal, podemos despejar U de la expresión para S y obtenemos

$$\begin{aligned}
S(U, V, \nu) &= \nu s_0 + \nu R \log\left(\frac{U^\gamma \rho_0}{\nu^\gamma u_0^\gamma \rho}\right) \\
\exp((S/\nu - s_0)/R) &= \left(\frac{U}{\nu u_0}\right)^\gamma \frac{\rho_0}{\rho} \\
\exp((S/\nu - s_0)/(c_V)) &= \frac{U}{\nu u_0} \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{1/\gamma} \\
U &= \nu u_0 \left(\frac{\nu}{V \rho_0}\right)^{1/\gamma} \exp((S/\nu - s_0)/c_V)
\end{aligned}$$

con u_0 la energía de un mol de gas ($\nu = 1$), en un estado con entropía s_0 y densidad ρ_0 .

En la representación de energía, como se sigue del teorema de la función inversa, la derivada de la energía respecto a la entropía resulta ser la temperatura:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)^{-1} = T$$

que para el caso del gas ideal resulta

$$T = \frac{U}{\nu c_V}$$

como es de esperarse.

La derivada respecto a las otras variables naturales resultan ser luego el producto de (menos) la temperatura por las derivadas correspondientes de la entropía. Por ejemplo, la derivada de la energía respecto al volumen

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -p = -T \frac{\partial S}{\partial V}$$

y respecto a ν

$$\frac{\partial U}{\partial \nu} = \mu = -T \frac{\partial S}{\partial \nu}$$

lo que también se puede ver de inspeccionar la expresión de la primera ley:

$$dU = TdS - pdV + \mu d\nu + \dots$$

Una consecuencia de esto es que en la representación de energía, en un estado de equilibrio con una entropía dada, la energía toma el mínimo valor posible respecto a las otras variables naturales, compatible con las restricciones del sistema. Esto se hace evidente ya que las derivadas respecto a las variables naturales cambia de signo.

Como la energía también es una función homogénea de grado 1, la podemos expresar en la forma de Euler como

$$U = TS - PV + \mu_1 \nu_1 + \dots$$

Otras representaciones. Transformadas de Legendre

En general, no es posible medir de forma directa o controlar la entropía de un sistema. Por ello, las representaciones de energía y de entropía no son muy prácticas. Una alternativa sería utilizar otro potencial termodinámico para el que la temperatura en lugar de la entropía sea una de sus variables naturales. Para ello, notamos que si restamos un término de la forma TS a la expresión para la energía, y calculamos los incrementos, obtenemos

$$d(U - TS) = SdT - PdV + \mu_1 d\nu_1 + \dots - SdT - TdS = -SdT - PdV + \mu_1 d\nu_1 + \dots$$

de manera que ahora, la T reemplaza a S como *variable natural*. Desde un punto de vista matemático, lo que realizamos fue una *Transformada de Legendre*, análoga a la que utilizamos para pasar de la representación Lagrangiana a la Hamiltoniana en mecánica analítica¹.

¹En termodinámica, las *Transformadas de Legendre* se definen un un signo opuesto a la convención estandar en mecánica y en matemáticas, por lo que la transformada convierte funciones convexas en cóncavas y viceversa. Ver más adelante.



Hermann von Helmholtz
1821-1894

La cantidad

$$F = U - TS$$

se denomina *Energía libre* o *Energía libre de Helmholtz. Podemos interpretar esta cantidad considerando un proceso reversible a temperatura constante. En ese caso

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - Q_{abs} = W_{ext}$$

donde usamos que en proceso reversible a temperatura constante $\Delta(TS) = Q_{abs}$ es el calor absorbido, mientras que de la primera ley, $W_{ext} = \Delta U - Q_{abs}$ es el trabajo realizado *sobre* el sistema. En un proceso irreversible, $Q_{abs} < \Delta(TS)$, y por lo tanto, el trabajo W_{ext} necesario para completar el proceso será mayor:

$$\Delta F \leq W_{ext}$$

Por lo tanto, ΔF es el trabajo mínimo necesario para realizar una transformación en condiciones isothermas. Cambiando el signo a esta expresión,

$$-\Delta F \geq -W_{ext} = W_{sistema}$$

encontramos que $-\Delta F$ representa la cantidad máxima de trabajo útil que podemos obtener del sistema en condiciones isothermas, cambiando las demás variables naturales. Nótese la semejanza de F con un potencial gravitatorio, en un sistema impulsado por una pesa:

$$-\Delta U_g \geq W_{sistema}$$

donde la igualdad se da en ausencia de disipación.

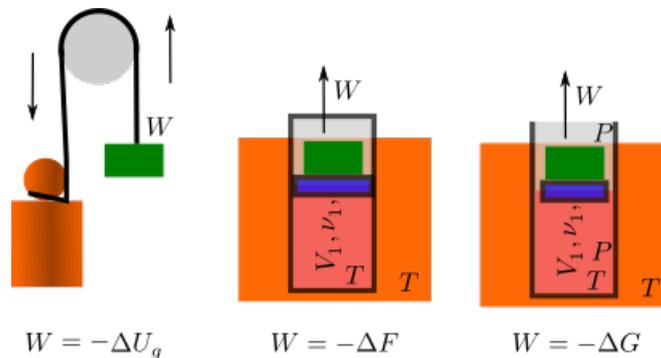
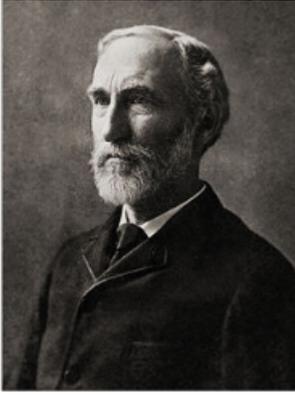


Figure 5: Trabajo mecánico y trabajo termodinámico. Izquierda: la energía potencial gravitatoria se convierte en trabajo para levantar un peso(rectángulo verde). Centro: el gas se expande a temperatura constante, elevando el peso en forma reversible: la energía libre F se convierte en trabajo. Derecha: El gas se expande a presión y temperatura constante: la energía libre de Gibbs G se convierte en trabajo.

Expresando la energía en su forma de Euler vemos que

$$F = TS - PV + \mu N + \dots - TS = PV + \mu N + \dots$$

donde desaparece el término explícito en TS . Notemos sin embargo que F sigue dependiendo de T a través de las ecuaciones de estado para la presión, los potenciales químicos molares, etc.



Josiah Willard Gibbs
1839-1903

Para un gas ideal, podemos expresar F como

$$F = c_v \nu T - T \nu (s_0 + R \log(\frac{T^\gamma V \rho_0}{T_0^\gamma \nu}))$$

De la misma manera, podríamos haber conservado a la entropía como variable natural, y eliminar el volumen en favor de la presión, con lo que obtenemos un nuevo potencial, la *entalpía*:

$$H = U + PV$$

En este caso, a presión constante, un cambio de entalpía está relacionado con el calor absorbido por el sistema en el proceso:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + W_{mec} = Q_{abs}$$

Esta cantidad es de importancia para caracterizar el calor liberado en reacciones químicas, que se realizan en contenedores abiertos.

Podemos también combinar ambas transformaciones, y eliminar tanto a la entropía como al volumen del sistema:

$$G = U - TS + PV$$

lo que permite trabajar en condiciones de presión y temperatura constantes. En su forma de Euler, el potencial de Gibbs toma la forma

$$G = \mu_1 \nu_1 + \mu_2 \nu_2 + \dots$$

que en un sistema de un único componente se reduce al producto del potencial químico molar μ por el número de moles. En este caso, una nueva transformación de Legendre sobre la variable restante ν_1 anula el potencial.

Por otro lado, en muchos casos sí es conveniente eliminar el número de moles de una sustancia en favor de su potencial químico. Transformando F respecto al número de moles obtenemos el llamado *gran potencial termodinámico*

$$\Omega = U - TS - \mu N$$

que para un sistema compuesto por una única sustancia tiene la forma de Euler

$$\Omega = -PV$$

Transformadas de Legendre



Adrien-Marie Legendre
1752-1833

Mencionamos antes que la construcción de las diferentes representaciones de la termodinámica se obtenían a partir de la representación de energía para la ecuación fundamental, vía las llamadas *Transformadas de Legendre*. Una transformada de Legendre consiste en, a partir de una función, construir una nueva función que dependa de los valores de las derivadas de la primera función respecto a una o varios de sus parámetros. Una propiedad interesante de esta transformación es que es *involutiva*: si la aplicamos dos veces, volvemos a la función original. Se define la transformada de Legendre de una función $f(x)$ suave y convexa ($f''(x) > 0$) como

$$g(p) = \mathcal{L}[f][p] = \sup_x (px - f(x))$$

Como la función es suave y convexa, el máximo de $f(x) - px$ se obtiene evaluando la expresión en $x = X(p)$, con $X(p)$ la función inversa de $f'(x)$:

$$X(f'(x)) = x$$

El teorema de la función inversa garantiza que si $f(x)$ es suave, y $f''(x) > 0$, $X(p)$ también existe y es suave en la imagen de $f'(x)$. Luego,

$$g(p) = f(X(p)) - pX(p)$$

Si ahora evaluamos la derivada de $g(p)$, obtenemos

$$g'(p) = X(p) + pX'(p) - f'(X(p))X'(p) = X(p) + (p - f'(X(p)))X'(p) = X(p)$$

Como $X(p)$ era la inversa de $f'(x)$,

$$g''(p) = X'(p) = \frac{1}{f''(X(p))} > 0$$

y por lo tanto, también es una función convexa.

Si ahora construimos la transformada de Legendre de g , obtenemos

$$h(x) = \mathcal{L}g[p] = \sup_p [px - g(p)]$$

que igual que antes, podemos expresar en términos de la función inversa a $g'(p)$, $P(x)$

$$h(x) = P(x)g - g(P(x)) = P(x)x - X(P(x))P(x) + f(X(P(x)))$$

pero $g'(p)$ es $X(p)$, cuya inversa es $f'(x)$. Por lo tanto, $P(x)$ es la inversa de la inversa de $f'(x) \equiv P(x)$. Luego,

$$h(x) = P(x)(x - X(P(x))) + f(X(P(x))) = P(x)(x - x) + f(x) = f(x)$$

por lo tanto, $h(x) = \mathcal{L}\mathcal{L}[f](x) = f(x)$.

De manera análoga, se puede definir la transformada de Legendre para una *función cóncava* ($f''(x) < 0$),

$$g(p) = \mathcal{L}[f][p] = \inf_x (px - f(x))$$

En la convención de la termodinámica, las transformadas de Legendre se definen en términos de ínfimos para las funciones convexas, y supremos para funciones cóncavas, de manera que

$$g_T(p) = \mathcal{L}_T[f](p) = \inf_x [f(x) - px] = -\mathcal{L}[f][p]$$

como resultado, con esta convención, la transformada de Legendre de una función convexa es una función cóncava. De todas maneras,

$$\mathcal{L}_T\mathcal{L}_T[f](x) = (-\mathcal{L}_T)(-\mathcal{L}_T)[f](x) = \mathcal{L}\mathcal{L}[f](x) = f(x)$$

lo que también resulta en una *operación involutiva*.