Termodinámica

2^o curso de la Licenciatura de Físicas

Lección 3

- Introducción
- Transformaciones de Legendre
- Potenciales Termodinámicos

1. Introducción

- El estado de equilibrio está caracterizado las variables extensivas (U, V, N) y la función entropía contiene toda la información termodinámica del sistema.
- Las variables intensivas (T, P, μ) son derivadas de la entropía.
- En el laboratorio es mucho más fácil controlar y medir las variables intensivas. Nos gustaría caracterizar al estado de equilibrio por un conjunto de variables intensivas. Esto es, queremos sustituir los argumentos extensivos de la entropía por derivadas de esta.
- Como vimos, no es posible conseguir eso mediante un simple cambio de variables a partir de las ecuaciones de estado.

- Matemáticamente esto es posible utilizando las Transformadas de Legendre. Con ellas, podemos caracterizar el estado de equilibrio por un conjunto de variables intensivas pero, el precio que se paga es que la función que contiene la información termodinámica se ha de cambiar. Aunque la transformación es invertible.

2. Transformadas de Legendre

- Supongamos que tenemos una función

$$Y = Y(X) \tag{1}$$

La derivada es la pendiente en cada punto de la curva

$$P = \frac{dY}{dX} \equiv F(X) \tag{2}$$

Si queremos poner Y como función de P podemos pensar en integrar la anterior expresión:

$$Y = \int dX\, F(X) + C = \int dP\, P \left[\frac{dF}{dX}\right]^{-1}_{X=F^{-1}(P)} + C \equiv Y(P, C) \tag{3}$$

Resulta obvio que, aunque la función inversa F^{-1} estuviese bien definida, sólo con la información de $F(X)$ no determinamos unívocamente Y pues hay una constante C indeterminada.

- Luego no podemos describir la función a partir únicamente de su derivada $Y = Y(P)$.

- **La solución es geométrica: Una curva $Y = Y(X)$ es EQUIVALENTE a la envolvente de una familia de líneas tangentes. Esto es, dar un conjunto de puntos (X, Y) que definen la curva es equivalente a dar un conjunto de valores (ψ, P) que representan el punto de corte, ψ, con el eje Y y la pendiente, P, de las rectas que son tangentes a la función en cada punto (sabiendo que la envolvente a todas las rectas es la función que buscamos).**

- **La pregunta es: Dada la función $Y = Y(X)$ ¿Cómo es la función $\psi = \psi(P)$? La respuesta es sencilla. Sabemos que para cada (X, Y) de la curva se cumple**

$$P = \frac{Y - \psi}{X} \Rightarrow \psi = Y - PX \tag{4}$$

Si la ecuación $F(X) = dY/dX = P$ es invertible entonces:

$$X = F^{-1}(P) \qquad Y = Y(X) = Y(F^{-1}(P)) \tag{5}$$

por lo que logramos expresar a $\psi = \psi(P)$. Se dice que ψ es la transformada de Legendre de Y

- **Definición de Transformada de Legendre: Sea $f(X)$ una función derivable y cuya derivada tiene inversa. Entoces se dice que la función $f^*(Z)$ es la transformada de Legendre de f si cumple:**

$$f^*(Z) = f(X) - ZX \quad , X = f'^{-1}(Z) \quad \left(Z = f'(X) = \frac{df}{dX} \right) \tag{6}$$

- **Ejemplo: $f(X) = e^X$. Su transformada de Legendre es:**

$$f^*(Z) = e^X - ZX \tag{7}$$

donde la relación entre X y Z se obtiene por:

$$Z = \frac{df}{dX} = e^X \Rightarrow X = \ln Z \tag{8}$$

sustituyendo:

$$f^*(Z) = Z - Z \ln Z \tag{9}$$

- **Definición de Transformada Inversa de Legendre:** **Sea $f^*(Z)$ una función derivable y cuya derivada tiene inversa. Entonces se dice que la función $f(X)$ es la Transformada Inversa de Legendre si cumple:**

$$f(X) = f^*(Z) + ZX \quad , Z = f^{*\prime -1}(-X) \quad \big(X = -f^{*\prime}(Z)\big) \tag{10}$$

NOTAR la asimetria entre la transformada y la inversa.

- **Propiedades de la Transformada de Legendre:**
  - **Si** $f(X) = ag(X) \Rightarrow f^*(Z) = ag^*(Z/a)$
  - **Si** $f(X) = g(aX) \Rightarrow f^*(Z) = g^*(Z/a)$
  - **Si** $f(X) = g(X) + a \Rightarrow f^*(Z) = g^*(Z) + a$
  - **Si** $f(X) = g(X + a) \Rightarrow f^*(Z) = g^*(Z) + aZ$
  - **Si** $f(X) = g^{-1}(X) \Rightarrow f^*(Z) = -Zg^*(1/Z)$

- **Diferencial de una Función Transformada de Legendre de otra:** **Sea $F(x, y, z)$ una función diferenciable tal que:**

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz \tag{11}$$

Sea $F^*(\bar{x}, y, z)$ la Transformada de Legendre de la función $F(x, y, z)$ respecto al argumento x, esto es:

$$F^*(\bar{x}, y, z) = F(x, y, z) - \bar{x}x \quad , \bar{x} = \frac{\partial F}{\partial x} \tag{12}$$

La diferencial de la función F^* es pues:

$$
\begin{aligned}
dF^* &= d(F - \bar{x}x) = dF - xd\bar{x} - \bar{x}dx = dF - xd\bar{x} - \frac{\partial F}{\partial x}dx \\
&= -xd\bar{x} + \frac{\partial F}{\partial y}dy + \frac{\partial F}{\partial z}dz \qquad (13)
\end{aligned}
$$

NOTAR: Si F es una función extensiva y x es una variable extensiva, entonces $\bar{x}$ es una variable intensiva. La Transformada de Legendre cambia la dependencia de la función de una variable extensiva a otra intensiva.

3. Potenciales Termodinámicos

- **DEFINICION: Sabemos que $S = S(U, V, N)$ contiene toda la información termodinámica de un sistema en equilibrio. Además, cuando las variables que caracterizan el estado de equilibrio son (U, V, N) decimos que trabajamos en la representación de la entropía.**

- **Hipótesis: A partir de ahora supondremos que la función entropía es monótona creciente con U. Esto es:**

$$\frac{\partial S}{\partial U} \geq 0 \Rightarrow \quad T \geq 0 \qquad (14)$$

Notar que hay sistemas que NO cumplen esa propiedad (los que tienen acotados el nivel de energía máximo).

- **Por motivos históricos es conveniente expresar U en función de (S, N, V) a partir de la expresión $S = S(U, V, N)$. Esto siempre se puede realizar si $T(U, V, N) \geq 0$.**

- **El conjunto de variables que caracterizan el estado de equilibrio en la representación de la energía es (S, V, N) y su Potencial Termodinámico es $U = U(S, V, N)$ (que se obtiene de invertir $S = S(U, V, N)$).**

- **PARENTESIS MATEMATICO:**

  - **Sea $S = S(U, V, N)$ y $U = U(S, V, N)$ su inversa, esto es: $S(U(\bar{S}, V, N), V, N) = \bar{S}$. Si ambas funciones son diferenciables, se cumple:**

$$
\begin{aligned}
dS &= \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{VN} dU + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{UN} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{UV} dN \\
dU &= \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{SN} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{SV} dN
\end{aligned} \tag{15}
$$

    Despejando por ejemplo dS de la segunda e identificando término a término en las diferenciales obtenemos las siguientes identidades:

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{VN} &= \left[\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN}\right]^{-1} \\
\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{SN} &= -\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{UN} \\
\left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{SV} &= -\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{UV}
\end{aligned} \tag{16}
$$

- **Si S es la Entropía vemos que se cumple:**

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} &= T(U,V,N) = \bar{T}(S,V,N) \equiv T \\
\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{SN} &= -P(U,V,N) = -\bar{P}(S,V,N) \equiv -P \\
\left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{SV} &= \mu(U,V,N) = \bar{\mu}(S,V,N) \equiv \mu
\end{aligned} \tag{17}$$

- **De esta forma escribimos:**

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \\
dU &= TdS - PdV + \mu dN
\end{aligned} \tag{18}$$

- **NOTAR: En cada caso hay que saber que las variables intensivas (T, P, μ) son funciones de (U, V, N) en la representación de la entropía o funciones de (S, V, N) en la representación de la energía. Dado un estado de equilibrio el valor de esas funciones es el mismo.**

- **A partir de un potencial termodinámico, podemos construir otro utilizando una Transformada de Legendre.**

POTENCIALES TERMODINAMICOS:

- **Potencial de Helmholtz (o Energía Libre): Se obtiene a partir del Potencial Termodinámico Energía Interna realizando una transformada de Legendre sobre la variable S:**

$$F(T,V,N) = U(S,V,N) - TS \quad ,T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} \tag{19}$$

La diferencial es:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{20}$$

(Recordar que $dU = TdS - PdV + \mu dN$). NOTAR:

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{VN} &= -S(T, V, N) \\
\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{TN} &= -P(T, V, N) \\
\left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{TV} &= \mu(T, V, N)
\end{aligned} \tag{21}
$$

- **Entalpía:** **Se obtiene a partir del Potencial Termodinámico Energía Interna realizando una transformada de Legendre sobre la variable V:**

$$
H(S, P, N) = U(S, V, N) + PV \quad , -P = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{SN} \tag{22}
$$

La diferencial es:

$$
dH = TdS + VdP + \mu dN \tag{23}
$$

NOTAR:

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_{PN} &= T(S, P, N) \\
\left.\frac{\partial H}{\partial P}\right|_{SN} &= V(S, P, N) \\
\left.\frac{\partial H}{\partial N}\right|_{SP} &= \mu(S, P, N)
\end{aligned} \tag{24}
$$

- **Potencial de Gibbs (o Energía Libre de Gibbs):** **Se obtiene a partir del Potencial Termodinámico Energía Interna realizando una transformada de Legendre sobre las vari-**

ables S, V:

$$G(T,P,N) = U(S,V,N) - TS + PV \quad , T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} \quad , -P = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{SN} \tag{25}$$

La diferencial es:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \tag{26}$$

NOTAR:

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{PN} &= -S(T,P,N) \\ \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right|_{TN} &= V(T,P,N) \\ \left.\frac{\partial G}{\partial N}\right|_{TP} &= \mu(T,P,N) \end{aligned} \tag{27}$$

- Potencial Macrocanónico: **Se obtiene a partir del Potencial Termodinámico Energía Interna realizando una transformada de Legendre sobre las variables S, N:**

$$\mathcal{F}(T,V,\mu) = U(S,V,N) - TS - \mu N \quad , T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} \quad , \mu = \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{SV} \tag{28}$$

La diferencial es:

$$d\mathcal{F} = -SdT - PdV - Nd\mu \tag{29}$$

NOTAR:

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right|_{V\mu} &= -S(T,V,\mu)\\
\left.\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}\right|_{T\mu} &= -P(T,V,\mu)\\
\left.\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu}\right|_{TV} &= -N(T,V,\mu) \qquad (30)
\end{aligned}
$$

OTRAS PROPIEDADES DE LOS POTENCIALES TERMODINAMICOS

- **Todos los potenciales termodinámicos son funciones homogéneas de grado uno en sus variables extensivas. A partir de ahi podemos deducir (para cada potencial termodinámico) relaciones similares a las que dedujimos para la entropía. Como ejemplo vamos a deducir esas propiedades para el Potencial de Gibbs.**
- **El Potencial de Gibbs es una función homogénea de grado uno en N:**

$$G(T,P,\lambda N) = \lambda G(T,P,N) \qquad (31)$$

- **Ecuación de Euler:** $G(T,P,N) = \mu N$
- **Ecuación de Gibbs-Duhem:** $N d\mu = -SdT + VdP$
- **Relaciones de Maxwell:**

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{PN} = -\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{TN}$$
$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial T}\right|_{PN} = -\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{TP}$$
$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial P}\right|_{TN} = \left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{TP} \tag{32}$$

- **PROPIEDADES DE LAS DERIVADAS PARCIALES:**
  - **Sea una función** $w = w(x, y, z)$ **y su inversa** $x = x(w, y, z)$**. Si diferenciamos ambas dos expresiones obtenemos:**

$$dw = \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{yz} dx + \left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_{xz} dy + \left.\frac{\partial w}{\partial z}\right|_{xy}$$
$$dx = \left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_{yz} dx + \left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_{wz} dy + \left.\frac{\partial x}{\partial z}\right|_{wy} \tag{33}$$

Sustituyendo uno en otro e identificando a cero cada coeficiente de los tres diferenciales independientes obtenemos:

$$\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{yz} = 1/\left.\frac{\partial x}{\partial w}\right|_{yz}$$
$$\left.\frac{\partial w}{\partial y}\right|_{xz} = -\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{yz}\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right|_{wz} \tag{34}$$

  - **Sea una función** $w = w(x, y, z)$ **y** $x = x(v, y, z)$**. Podemos aplicar la ley de la cadena si mantenemos** y, z **constantes:**

$$\left.\frac{\partial w}{\partial v}\right|_{yz} = \left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{yz}\left.\frac{\partial x}{\partial v}\right|_{yz} \tag{35}$$

- **TRANSFORMACIONES JACOBIANAS**
  - **Sea $u_1, u_2, .., u_n$ funciones de $x_1, x_2, ..., x_n$, esto es: $u_j = u_j(x_1, x_2, ..., x_n)$. Su Jacobiano se define como:**

$$\frac{\partial(u_1, u_2, ..., u_n)}{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & .... & \frac{\partial u_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & .... & \frac{\partial u_2}{\partial x_n} \\ ... & ... & ... & ... \\ \frac{\partial u_n}{\partial x_1} & \frac{\partial u_n}{\partial x_2} & .... & \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \tag{36}$$

  - **PROPIEDADES DE LAS JACOBIANAS:**

1.

$$\left.\frac{\partial u}{\partial x_1}\right|_{x_2 x_3 \ldots x_n} = \frac{\partial(u, x_2, ..., x_n)}{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)} \tag{37}$$

2.

$$\frac{\partial(u_1, u_2, ..., u_n)}{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)} = -\frac{\partial(u_2, u_1, ..., u_n)}{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)} \tag{38}$$

3.

$$\frac{\partial(u_1, u_2, ..., u_n)}{\partial(y_1, y_2, ..., y_n)} = \frac{\partial(u_1, u_2, ..., u_n)}{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)} \frac{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)}{\partial(y_1, y_2, ..., y_n)} \tag{39}$$

4.

$$\frac{\partial(u_1, u_2, ..., u_n)}{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)} = \frac{\partial(x_1, x_2, ..., x_n)}{\partial(u_1, u_2, ..., u_n)}^{-1} \tag{40}$$

- **ESTRATEGIA PARA LA REDUCCION DE DERIVADAS:**
  - **Dada una representación termodinámica hay tres derivadas segundas INDEPENDIENTES. Por ejemplo, en la representación de la entropía:**

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \quad , \quad \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \quad , \quad \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} \tag{41}$$

NOTAR: Las derivadas segundas de la entropía extensiva se pueden expresar en función de las anteriores tres derivadas.

– **Se toman como derivadas segundas de referencia de un sistema termodinámico a las magnitudes:**

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{T}{N}\frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_{PN} \\ \alpha &= \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_{PN} \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\bigg|_{TN} \end{aligned} \tag{42}$$

NOTAR: En todas ellas las variables independientes son (T, P, N)**.**

– **Cualquier potencial termodinámico depende (usando sus ecuaciones de Euler) de las variables** (S, V, N, T, P, μ)**.**

– **Cualquier derivada primera de un potencial termodinámico se puede reducir a una combinación de derivadas del tipo**

$$\frac{\partial A}{\partial B}\bigg|_{CD} \tag{43}$$

donde (A, B, C, D) **pertenecen al conjunto** (S, V, N, T, P)**. TODAS estas derivadas se pueden expresar en función de las variables** $(S, V, N, T, P, c_p, \alpha, \kappa_T)$**.**

– **Puesto que** (c_p, α, κ_T) **se obtienen de forma natural en la representacion del potencial de Gibbs, la reducción de cualquier derivada a una expresión dependiente de** $(S, V, N, T, P, c_p, \alpha, \kappa_T)$ **es EQUIVALENTE a expresar la derivada en la representación de Gibbs.**

- **EJEMPLOS:**
  - **Calcular $\partial T/\partial P|_{SN}$: Primero utilizando las Jacobianas escribimos la derivada en la representación (T, P, N):**

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_{SN} &= \frac{\partial(T,S,N)}{\partial(P,S,N)} = \frac{\partial(T,S,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(P,S,N)} \\ &= -\frac{\partial(S,T,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(T,P,N)}{\partial(S,P,N)} = -\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{TN}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{PN}^{-1} \qquad (44)\end{aligned}$$

Utilizando la relación de Maxwell:

$$\left.\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right|_{N} = \left.\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right|_{N} \Rightarrow \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{TN} = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{PN} \qquad (45)$$

Asi obtenemos

$$\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_{SN} = \frac{v\alpha T}{c_p} \qquad (46)$$

  - **Calcular c_v: Sabemos que**

$$\begin{aligned}c_v &= \frac{T}{N}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{VN} = \frac{T}{N}\frac{\partial(S,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{T}{N}\frac{\partial(S,V,N)}{\partial(T,P,N)}\frac{\partial(T,P,N)}{\partial(T,V,N)} \\ &= \frac{T}{N}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{TN}^{-1}\frac{\partial(S,V,N)}{\partial(T,P,N)} \\ &= -\frac{T}{NV\kappa_T}\left[\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{PN}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{TN} - \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{TN}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{PN}\right] \\ &= c_p - \frac{T\alpha^2 v}{\kappa_T} \qquad (47)\end{aligned}$$