Termodinámica

2^o curso de la Licenciatura de Físicas

Lección 4

- **Introducción**
- **Prólogo matemático: convexidad y extremalidad de una función**
- **Propiedades de convexidad de la función entropía**
- **Propiedades de concavidad de $u = u(s, v)$ y de los potenciales termodinámicos**
- **Principio extremal de la energía**
- **Principios extremales de los potenciales termodinámicos**

1. Introducción

- **Sabemos que un sistema cuyo estado de equilibrio está caracterizado por los observables $(U, A, B, \ldots)$ cumple:**

$$\Omega(U, B, \ldots) = \sum_{A} \Omega(U, A, B, \ldots) \tag{1}$$

donde Ω es el número de microestados compatibles con los valores dados de los observables correspondientes y, por conveniencia, aparece explícitamente la energía interna U.

- **Utilizando la expresión de la entropía de Boltzmann:**

$$S(X) = k_B \ln \Omega(X) \tag{2}$$

hallamos:

$$S(U, B, \ldots) = S(U, A^*, B, \ldots) \tag{3}$$

donde A^* es el valor del observable A que hace máximo el valor de la entropía $S(U, A, B, \ldots)$ manteniendo fijos los valores de los observables $(U, B, \ldots)$, esto es:

$$\left.\frac{\partial S(U, A, B, \ldots)}{\partial A}\right|_{A=A^*} = 0 \quad , \quad \left.\frac{\partial^2 S(U, A, B, \ldots)}{\partial A^2}\right|_{A=A^*} < 0 \tag{4}$$

- **Recordemos que esta propiedad general tiene dos consecuencias:**

  1. **Cuando eliminamos la ligadura que mantiene al sistema en equilibrio con un valor fijo del observable A, el sistema tiende a un nuevo estado de equilibrio que maximaliza el valor de la entropía con respecto al observable A.**

2. **El valor del observable A en un estado de equilibrio caracterizado por $(U, B, \ldots)$ es aquel que maximaliza la entropía del sistema con una ligadura que fija A.**

2. Prólogo matemático: convexidad y extremalidad de una función

- **Definición de matriz hessiana: Sea una función $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, la matriz hessiana de la función es:**

$$M_f(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \begin{pmatrix} f_{x_1x_1} & f_{x_1x_2} & \cdots & f_{x_1x_n} \\ f_{x_2x_1} & f_{x_2x_2} & \cdots & f_{x_2x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{x_nx_1} & f_{x_nx_2} & \cdots & f_{x_nx_n} \end{pmatrix} \tag{5}$$

- **Una función es cóncava si y sólo si la matriz M_f es semidefinida negativa ($\equiv$ todos sus valores propios cumplen $\lambda_i \leq 0$).**
- **Una función es estrictamente cóncava si y sólo si la matriz M_f es definida negativa ($\equiv$ todos sus valores propios cumplen $\lambda_i < 0$).**
- **Una función es convexa si y sólo si la matriz M_f es semidefinida positiva ($\equiv$ todos sus valores propios cumplen $\lambda_i \geq 0$).**
- **Una función es estrictamente convexa si y sólo si la matriz M_f es definida positiva ($\equiv$ todos sus valores propios cumplen $\lambda_i > 0$).**
- **Principios extremales:**

  - **Una función tiene un máximo en $\underline{x} = \underline{a}$ si $\partial f / \partial x_i|_{\underline{x}=\underline{a}} = 0 \quad \forall i$ y es cóncava en ese punto.**
  - **Una función tiene un mínimo en $\underline{x} = \underline{a}$ si $\partial f / \partial x_i|_{\underline{x}=\underline{a}} = 0 \quad \forall i$ y es convexa en ese punto.**

- **Prueba:**

  Sea una función cuyo desarrollo de Taylor alrededor del punto $\underline{a}$ es:

$$f(\underline{a} + \underline{x}) = f(\underline{a}) + \nabla f(\underline{a}) \cdot \underline{x} + \frac{1}{2} \underline{x}^T M_f(\underline{a}) x + O(|x|^3) \tag{6}$$

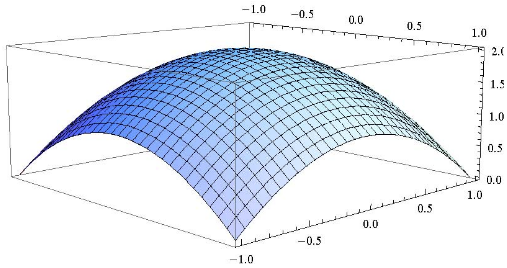
  si tiene un máximo o mínimo en $\underline{a}$ el término lineal en $\underline{x}$ es cero pues el gradiente de la función en ese punto es cero. Así podemos escribir:

$$f(\underline{a} + \underline{x}) - f(\underline{a}) = \frac{1}{2} \underline{x}^T M_f(\underline{a}) x + O(|x|^3) \tag{7}$$

  puesto que la matriz hessiana es simétrica y real todos sus valores propios serán reales. Además, sabemos que existe una transformación $\underline{x} = C\underline{y}$ tal que diagonaliza la forma cuadrática:

$$\underline{x}^T M_f(\underline{a}) x = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i y_i^2 \tag{8}$$

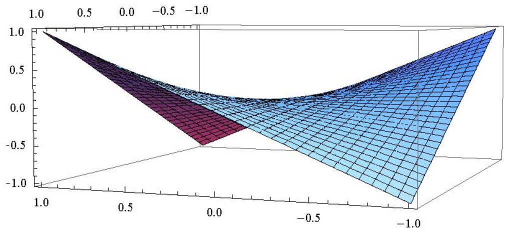
  donde $C_{ij} = v_i^{(j)}$ y $(M_f)_{kj} v_j^{(i)} = \lambda_i v_k^{(i)}$ ($\underline{v}$ son los valores propios de M_f). Si todos los valores propios son positivos entonces $f(\underline{a} + \underline{y}) > f(\underline{a})$ luego la función tiene un mínimo en $\underline{a}$. De forma similar, si todos los valores propios son negativos entonces la función tiene un máximo en $\underline{a}$.



- **Ejemplo (1):** $f(x,y) = 2 - x^2 - y^2$. **Su matriz hessiana es**

$$M_f(x,y) = \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} \tag{9}$$

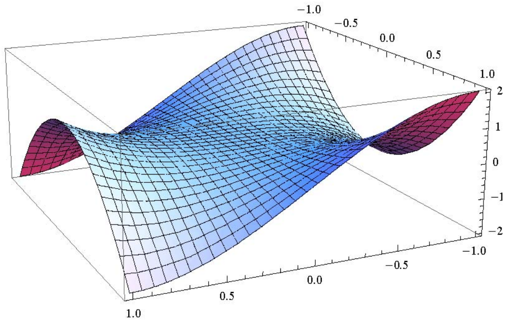
Luego es una función estríctamente cóncava (todos sus valores propios son negativos). Su punto extremal es $(x^*, y^*) = (0,0)$ **y es un máximo.**

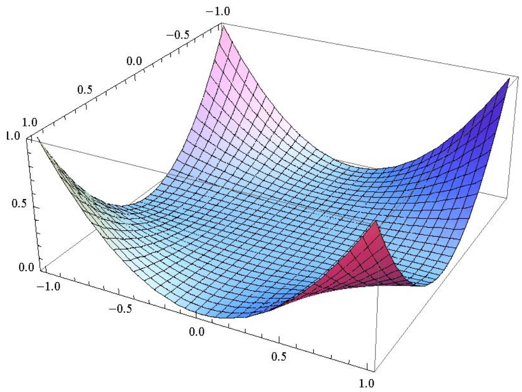


- **Ejemplo (2):** $f(x,y) = xy$. **Su matriz hessiana es**

$$M_f(x,y) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{10}$$

Los valores propios de esta matriz son $\lambda = \pm 1$. **Su punto extremal es** $(x^*, y^*) = (0,0)$ **y es un punto silla. Hay casos en los que el criterio del hessiano no nos resuelve**





el comportamiento extremal de la función. Por ejemplo, $f(x,y) = x^3 - 3xy^2$ tiene una matriz hessiana nula en $(x,y) = (0,0)$ y un punto de silla. $f(x,y) = x^2y^2$ tiene también una matriz hessiana nula y un mínimo en el origen.

- **Criterio extremal equivalente para funciones de dos variables:** **Sea una función de dos variables $f(x,y)$, sea $H_f(x,y) = det(M_f(x,y))$. Si la función f tiene un punto extremal en $\underline{a}$ ($\equiv \nabla f|_{\underline{a}} = 0$), entonces:**
  - **Si $H_f(\underline{a}) < 0$ entonces $\underline{a}$ es un punto de silla.**
  - **Si $H_f(\underline{a}) > 0$ y $\partial^2 f/\partial x^2|_{\underline{a}} > 0$ entonces $\underline{a}$ es un mínimo.**
  - **Si $H_f(\underline{a}) > 0$ y $\partial^2 f/\partial x^2|_{\underline{a}} < 0$ entonces $\underline{a}$ es un máximo.**

  Prueba: **Los valores propios de la matriz hessiana cumplen la ecuación de segundo grado: $\lambda^2 - (\partial_{xx} f|_{\underline{a}} + \partial_{yy} f|_{\underline{a}})\lambda + H_f(\underline{a}) = 0$. Esto es, los dos valores propios cumplen:**

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \partial_{xx} f|_{\underline{a}} + \partial_{yy} f|_{\underline{a}} \qquad \lambda_1\lambda_2 = H_f(\underline{a}) \qquad (11)$$

Obviamente (a) Si $H_f < 0$ los valores propios tienen signos opuestos luego el punto $\underline{a}$ es un punto de silla. (b) Si $H_f > 0$ los dos valores propios tienen el mismo signo y, además tenemos dos opciones: que $\partial_{xx} f|_{\underline{a}} > 0$ y $\partial_{yy} f|_{\underline{a}} > 0$ o bien que las dos derivadas anteriores sean negativas. Si las dos derivadas son positivas implica que $\lambda_1 + \lambda_2 > 0$ luego los dos valores propios son positivos y $\underline{a}$ es un mínimo. Si las dos derivadas son negativas los dos valores propios son negativos y $\underline{a}$ es un máximo.

- $H_z(x,y) = H_x(z,y)(\partial_z x|_y)^{-4}$**. Donde $z = z(x,y)$ es una función arbitraria de dos variables y $x = x(z,y)$ es la función inversa de z respecto de x.**

  Prueba: Uno sólo tiene que darse cuenta que las derivadas de una función y las de su función inversa están realcionadas por:

$$\partial_x z|_y = \frac{1}{\partial_z x|_y} \qquad \partial_y z|_x = -\frac{\partial_y x|_z}{\partial_z x|_y} \tag{12}$$

  por lo que las segundas derivadas se pueden relacionar:

$$\begin{aligned} z_{xx} &= -\frac{x_{zz}}{(x_z)^3} \\ z_{yy} &= -\frac{x_{yy}}{x_z} - \frac{x_y^2}{x_z^3} x_{zz} + 2\frac{x_y}{x_z^2} x_{zy} \\ z_{xy} &= \frac{x_y}{x_z^3} x_{zz} - \frac{x_{zy}}{x_z^2} \end{aligned}$$

  combinándolas con la definición del determinante de la matriz hessiana, obtenemos el resultado deseado.

- $H_{f^*}(z,y) = -f_{yy}/f_{xx}$**. Donde f^* es la transformada de Legendre de f con respecto al argumento x.**

Prueba: De la definición de transformada de Legendre tenemos

$$f^*(z,y) = f(x,y) - zx \qquad \frac{\partial f}{\partial x} = z \tag{13}$$

las derivadas de f^* son:

$$\begin{aligned} f^*_z &= -x \qquad f^*_y = f_y \\ f^*_{zz} &= -x_z \\ f^*_{yy} &= f_{xy}x_y + f_{yy} \\ f^*_{zy} &= -x_y \end{aligned}$$

combinando estas derivadas con la definición del determinante de la matriz hessiana de f^* y sabiendo que $z_x = f_{xx}$ y $z_y = f_{xy}$, obtenemos el resultado deseado.

3. Propiedades de convexidad de la función entropía

- En la lección 1 estudiamos las condiciones de equilibrio mutuo a partir del principio de aditividad. Retomamos ese punto para demostrar propiedades de convexidad de la entropía que, como veremos en este capítulo, tienen consecuencias físicas notables.
- Sea un sistema monocomponente en equilibrio caracterizado por $(U, N, A, B, ...)$. Supongamos que dividimos al sistema en dos y que unas ligaduras fijan el valor de la energía interna, el número de partículas y el observable A en cada uno de los subsitemas a los valores $(U_1, N_1, A_1, B, \ldots)$ y $(U_2, N_2, A_2, B, \ldots)$. Aplicando el principio de aditivad, la densidad de entropía de este sistema con ligaduras se

puede escribir:

$$\bar{s}(u,a;u_1,a_1,x_1) = x_1 s(u_1,a_1) + (1-x_1)s(u_2,a_2) \tag{14}$$

donde hemos obviado la dependencia en los observables $B,\ldots$ **pues son constantes y**

$$u_2 = \frac{u - x_1 u_1}{1-x_1} \quad , \quad a_2 = \frac{a - x_1 a_1}{1-x_1} \quad , \quad x_1 = \frac{N_1}{N} \tag{15}$$

- **Si fijamos los valores de** (u,a) **y retiramos las ligaduras, sabemos que el sistema llegará a un estado en el que su entropía:**

$$s(u,a) = \bar{s}(u,a;u_1^*,a_1^*,x_1^*) \tag{16}$$

Donde los valores (u_1^*,a_1^*,x_1^*) **son los que maximalizan la función entropía** $\bar{s}$**, esto es, son soluciones de las ecuaciones:**

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{s}}{\partial u_1} &= x_1 \left[\frac{\partial s_1}{\partial u_1} - \frac{\partial s_2}{\partial u_2}\right] = 0 \\
\frac{\partial \bar{s}}{\partial a_1} &= x_1 \left[\frac{\partial s_1}{\partial a_1} - \frac{\partial s_2}{\partial a_2}\right] = 0 \\
\frac{\partial \bar{s}}{\partial x_1} &= s_1 - s_2 + (u_2 - u_1)\frac{\partial s_2}{\partial u_2} + (a_2 - a_1)\frac{\partial s_2}{\partial a_2} = 0
\end{aligned}$$

donde $s_i \equiv s(u_i,a_i)$**.**

- **Observamos dos cosas:**
  - **(1)** $T_1 \equiv T(u_1^*,a_1^*) = T(u_2^*,a_2^*) \equiv T_2$ **y** $\partial s/\partial a|_{(u_1^*,a_1^*)} = \partial s/\partial a|_{(u_2^*,a_2^*)}$**. Que son las condiciones de equilibrio mutuo entre dos sistemas.**

- **(2)** $u_1^* = u_2^* = u$, $a_1^* = a_2^* = a$, **para todo** x_1 **puesto que cada subsistema tiene un función entropía igual. (notar que** x_1 **no juega ningun papel y lo podemos fijar a un valor arbitrario).**

- **Sabemos que el punto extremal tiene que ser un máximo de la función** $\bar{s}$**. La condición de máximo de una función de dos variables es:**

$$H_{\bar{s}}(u_1 = u, a_1 = a) > 0 \qquad \left.\frac{\partial^2 \bar{s}(u_1, a_1)}{\partial a_1^2}\right|_{(u_1,a_1)=(u,a)} < 0 \tag{17}$$

donde $H = det(M)$ **es el hessiano:**

$$H_{\bar{s}}(\bar{u}, \bar{a}) = \begin{vmatrix} \bar{s}_{\bar{u}\bar{u}} & \bar{s}_{\bar{u}\bar{a}} \\ \bar{s}_{\bar{u}\bar{a}} & \bar{s}_{\bar{a}\bar{a}} \end{vmatrix} \tag{18}$$

Podemos expresar las condiciones de máximo de $\bar{s}$ **en función de la densidad de entropía** $s(u, v)$ **si sabemos que:**

$$\bar{s}_{xy} = \frac{x_1}{1 - x_1} s_{xy} \tag{19}$$

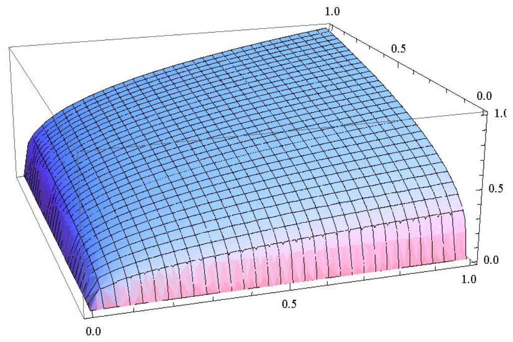
con $x = \{u, a\}$ **y** $y = \{u, a\}$**. Así obtenemos**

$$H_s(u, a) > 0 \qquad \frac{\partial^2 s}{\partial a^2} < 0 \quad \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} < 0 \tag{20}$$

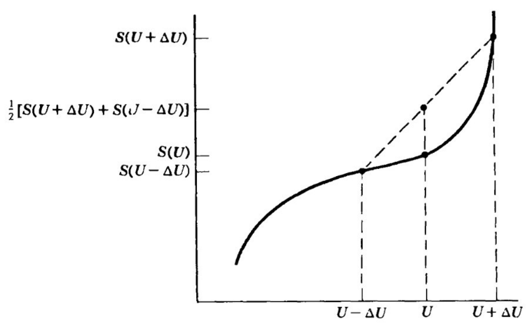
Estas condiciones son equivalentes a tener TODOS los valores propios negativos por lo que concluimos que $s(u, a)$ **es una función estrictamente cóncava.**

- **Un ejemplo lo encontramos con la entropía:** $s = A(uv)^{1/3}$ **cuyo hessiano es:**

$$H_s(u, v) = \frac{A^2}{27}(uv)^{-4/3} > 0 \tag{21}$$



- **Esta propiedad de concavidad de la entropía tiene una interpretación física importante. Supongamos por un momento que la función entropía NO tuviese una concavidad definida como ocurre en la figura.**



Tomemos dos sistemas con esa función entropía. Uno con densidad de energía $u_1 = u - \Delta u$ y el otro con $u_2 = u + \Delta u$. La entropía conjunta de estos sistemas es, por el principio

de aditividad:

$$s_{12} = \frac{1}{2}\left[s(u_1) + s(u_2)\right] \tag{22}$$

Por otra parte, la entropía de un sistema con una densidad de energía $u_T = (u_1 + u_2)/2 = u$ es $s_c = s(u)$. Observamos en la figura que, eligiendo adecuadamente el valor de u podemos conseguir que

$$s_{12} > s_c \tag{23}$$

esto es, el estado inhomogéneo en energía tiene una entropía MAYOR que el homogéneo por lo que sería al que tenderíamos de forma expontánea se quitamos la ligadura que fija las energías internas. Esto va en contra de nuestra experiencia cotidiana.

4. Aplicación a un sistema con $s = s(u, v)$

- **Las condiciones de convexidad de la entropía implican en este caso que**

$$H_s(u, v) > 0 \qquad s_{uu} < 0 \quad s_{vv} < 0 \tag{24}$$

De aqui podemos extraer información útil:

(a) $\left.\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}\right|_v = \left.\frac{\partial T^{-1}}{\partial u}\right|_v = -\frac{1}{T^2}\left.\frac{\partial T}{\partial u}\right|_v = -\frac{1}{T^2 c_v} < 0 \Rightarrow c_v > 0.$

(b) **Calculemos**

$$\left.\frac{\partial \beta P}{\partial v}\right|_\beta = -\frac{1}{T v \kappa_T}$$

Si consideramos βP como función de u y v y recordando que $\partial s(u,v)/\partial u = \beta$ y $\partial s(u,v)/\partial v = \beta P$, obtenemos

$$\left.\frac{\partial \beta P}{\partial v}\right|_{\beta} = \left.\frac{\partial \beta P}{\partial u}\right|_{v}\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_{\beta} + \left.\frac{\partial \beta P}{\partial v}\right|_{u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v}\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_{\beta} + \left.\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right|_{u} =$$

$$= \left.\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v}\right|_{v} \frac{-\left.\frac{\partial \beta}{\partial v}\right|_{u}}{\left.\frac{\partial \beta}{\partial u}\right|_{v}} + \left.\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right|_{u} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v}\right)^2}{\left.\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}\right|_{v}} + \left.\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right|_{u}.$$

$$= H_s(u,v)\left.\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}\right|_{v}^{-1} \tag{25}$$

Por tanto,

$$-\frac{1}{Tv\kappa_T} < 0 \Rightarrow \kappa_T > 0.$$

Desde un punto de vista físico, expresan la estabilidad de los sistemas en equilibrio:

- $c_v > 0$, **el aporte de calor a un sistema estable tiene que aumentar su temperatura. (Pensar qué ocurriría de no ser así).**
- $\kappa_T > 0$, **una expansión isoterma en un sistema estable tiene que reducir la presión.**

Cuando no se cumplen las condiciones de estabilidad se crean inhomogeneidades internas que marcan el inicio de un cambio de fase.

5. Propiedades de concavidad de $u = u(s, v)$ y de los potenciales termodinámicos

- **La pregunta que nos hacemos ahora es: ¿Se traslada esta propiedad de convexidad a la energía interna y a los demás potenciales termodinámicos?**

- **Sabemos que $s(u, v)$ es una función estríctamente cóncava: $H_s(u, v) > 0$ y $s_{uu} < 0$. Si $u = u(s, v)$ es la función inversa de s respecto de u, sabemos que**

$$H_u(s, v) = \frac{H_s(u, v)}{s_u^4} \qquad u_{ss} = -\frac{s_{uu}}{s_u^3} \tag{26}$$

Si suponemos que $s_u > 0$ ($\equiv T > 0$) entonces de las propiedades anteriores concluimos que la función energía interna $u = u(s, v)$ es estríctamente CONVEXA.

- **Los potenciales termodinámicos que son transformadas de Legendre de la función energía interna no heredan las propiedades de concavidad de ésta. Así por ejemplo, la energía libre de Helmholtz cumple:**

$$H_f(T, v) = -\frac{u_{vv}}{u_{ss}} \tag{27}$$

lo que no nos indica un signo definido para H_f. Sin embargo si tomamos u como la transformada de Legendre de f obtenemos:

$$0 < H_u(s, v) = -\frac{f_{vv}}{f_{TT}} \tag{28}$$

que nos indica que las derivadas segundas de la energía libre de Helmholtz tienen signos opuestos.

- **El hecho de que las transformadas de Legendre no tengan una convexidad definida hace que NO podamos utilizarlas directamente para estudiar la estabilidad o no de un sistema en equilibrio respecto a todas sus variables SALVO que lo hagamos para procesos en los que las variables INTENSIVAS se mantienen constantes. Por ejemplo, en el caso de la energía libre de Helmholtz, ponemos dos subsistemas a igual temperatura pero con volumenes específicos diferentes y luego relajamos la ligadura que fija éstos.**

- **Es un resultado** general **que las derivadas segundas de los potenciales termodinámicos con respecto a sus variables naturales demuestran que éstos poseen curvatura definida: son funciones cóncavas de las variables extensivas y convexas de las intensivas.**

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right|_v &= \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v = \frac{T}{c_V} > 0, & \left.\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right|_s &= -\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_s = \frac{1}{v\kappa_s} > 0,\\
\left.\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right|_v &= -\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_v = -\frac{c_V}{T} < 0, & \left.\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right|_T &= -\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_T = \frac{1}{v\kappa_T} > 0,\\
\left.\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right|_P &= \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_P = \frac{T}{c_P} > 0, & \left.\frac{\partial^2 h}{\partial P^2}\right|_s &= \left.\frac{\partial v}{\partial P}\right|_s = -v\kappa_s < 0,\\
\left.\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right|_P &= \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_P = -\frac{c_P}{T} < 0, & \left.\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right|_v &= \left.\frac{\partial v}{\partial P}\right|_T = T = -v\kappa_T < 0.
\end{aligned}
\tag{29}
$$

Nótar que basta saber que c_v y $\kappa_T > 0$ porque las relaciones $c_P = c_v + Tv\alpha^2/\kappa_T$ y $c_P/c_v = \kappa_T/\kappa_s$ implican $c_P > 0$ y $\kappa_s > 0$.

6. Principio extremal de la energía

- **Sabemos que se puede trabajar en la representación de la energía. Si suponemos que la entropía es una función monótona-creciente en la energía interna podemos invertirla:**

$$S = S(U, A, B, \ldots) \quad \Rightarrow \quad U = U(S, A, B, \ldots) \qquad (30)$$

- **Ya hemos visto dos propiedades de la entropía:**
  - **La entropía crece con la energía interna manteniendo fijos el resto de observables $(A, B, \ldots)$.**
  - **Fijas la energía interna y los observables $(B, C, \ldots)$, la entropía tiene un máximo en un valor $A = A^*$.**

- **Podemos representar gráficamente la entropía en función de U y A:**

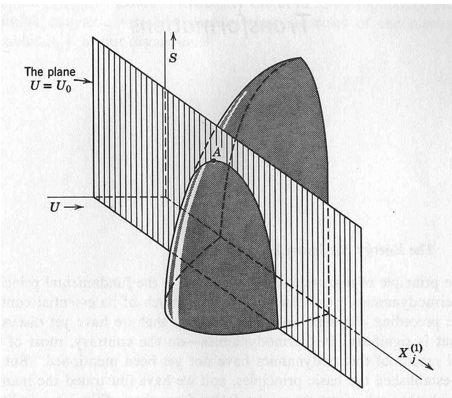


Figure 5.1 The equilibrium state A as a point of maximum S for constant U.

- Observamos que si en esa gráfica mantenemos ahora constante la entropía, la energía interna **TAMBIEN tiene un minimo en un valor $A = A^*$**:

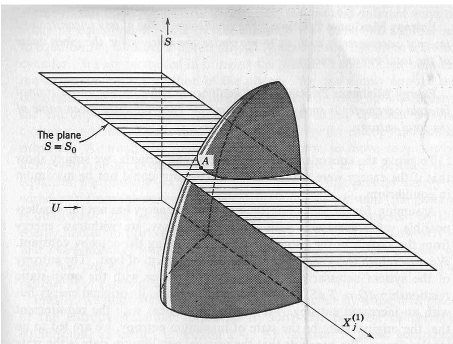


Figure 5.2 The equilibrium state A as a point of minimum U for constant S.

- Este es el llamado **Principio de mínima energía**.

- **Demostración del Principio de mínima energía:** Hemos de demostrar que: **(1)** Si $A = A^*$ es un extremo de la función entropía, lo es de la función energía interna, y **(2)** Si ese extremo es un máximo de la entropía, entonces es un mínimo de la energía interna.

  – **(1)** Sabemos que se cumple

$$
\begin{aligned}
dS &= \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial A} dA + \ldots \\
dU &= \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial A} dA + \ldots
\end{aligned}
\tag{31}
$$

  – Sustituyendo una expresión en otra obtenemos la relación

entre derivadas:

$$\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{A,B,\ldots}\left.\frac{\partial S}{\partial A}\right|_{U,B,C,\ldots}+\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_{S,B,C,\ldots}=0 \tag{32}$$

– **La anterior relación es válida para cualquier valor de $(U,A,B,C,\ldots)$ y $S=S(U,A,B,C,\ldots)$. En particular si A^* es hace el valor de la función entropía extremal, $A^*=\bar{A}(U,B,C,\ldots)$ entonces:**

$$\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{S,A^*,B,C\ldots}\left.\frac{\partial S}{\partial A}\right|_{U,A^*,B,C,\ldots}+\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_{S,A^*,B,C,\ldots}=0 \tag{33}$$

donde el primer término es igual a cero y por lo tanto

$$\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_{S,A^*,B,C,\ldots}=0 \tag{34}$$

por lo que el mismo valor A^* es el que hace extremal la energía interna DADOS $(S,B,C,\ldots)$, esto es $A^*=\bar{\bar{A}}(S,B,C,\ldots)$.

– **NOTAR:**

$$\begin{aligned} S(U,A^*,B,\ldots) &= S(U,\bar{A}(U,B,\ldots),B,\ldots)=\bar{S}(U,B,\ldots)\\ U(S,A^*,B,\ldots) &= U(S,\bar{\bar{A}}(S,B,\ldots),B,\ldots)=\bar{U}(S,B,\ldots)\end{aligned}$$

donde las funciones $\bar{S}$ y $\bar{U}$ son una inversa de la otra.

– **(2) Si derivamos respecto A la identidad anterior y la evaluamos en $A=A^*$:**

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial A}\right|_{S,A^*,B,\ldots}\left.\frac{\partial S}{\partial A}\right|_{U,A^*,B,\ldots} + \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{S,A^*,B,\ldots}\left.\frac{\partial^2 S}{\partial A^2}\right|_{U,A^*,B,\ldots}+\left.\frac{\partial^2 U}{\partial A^2}\right|_{S,A^*,B,\ldots}=0 \tag{35}$$

El primer término es cero y lo que queda se reduce a:

$$T(S, A^*, B, \ldots) \left.\frac{\partial^2 S}{\partial A^2}\right|_{U, A^*, B, \ldots} + \left.\frac{\partial^2 U}{\partial A^2}\right|_{S, A^*, B, \ldots} = 0 \qquad (36)$$

La función temperatura es positiva (en sistemas usuales) por lo que para que se cumpla la igualdad si $A = A^*$ es un MAXIMO de la función S ($\partial^2 S/\partial A^2 < 0$), entonces $A = A^*$ es un MINIMO de la energía interna ($\partial^2 U/\partial A^2 > 0$).

– CONCLUSION: Cuando se elimina una ligadura que fija el valor de un observable, el sistema tiende a un estado de equilibrio en el que el valor del observable "desligado" es aquel que MINIMIZA la energía interna (manteniendo la entropía y el resto de las ligaduras constantes).

7. Principios extremales de los potenciales termodinámicos

- Acabamos de ver como afecta el principio de maximalización de la entropía en la función energía interna. Nos preguntamos ahora si se pueden definir principios extremales a los potenciales termodinámicos, transformadas de Legendre de la energía interna.
- Principio extremal de la energía libre de Hemlholtz:
  – Sabemos que

$$\bar{U}(S, B, \ldots) = U(S, \bar{A}(S, B, \ldots), B, \ldots) = U(S, A^*, B, \ldots)$$

donde

$$\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_{S,A^*,B,\ldots} = 0 \quad , \quad \left.\frac{\partial^2 U}{\partial A^2}\right|_{S,A^*,B,\ldots} > 0 \tag{37}$$

– **Por otra parte podemos hacer las transformadas de Legendre de las funciones $U(S,A,B,\ldots)$ y $\bar{U}(S,B,\ldots)$:**

$$\begin{aligned} F(T,A,B,\ldots) &= U(S(T,A,B,\ldots),A,B,\ldots) - S(T,A,B,\ldots)T \\ \bar{F}(T,B,\ldots) &= \bar{U}(\bar{S}(T,B,\ldots),B,\ldots) - \bar{S}(T,B,\ldots)T \end{aligned}$$

donde

$$T = T(S,A,B,\ldots) = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{A,B,\ldots} \quad \Rightarrow \quad S = S(T,A,B,\ldots)$$
$$T = \bar{T}(S,B,\ldots) = \left.\frac{\partial \bar{U}}{\partial S}\right|_{B,\ldots} \quad \Rightarrow \quad S = \bar{S}(T,B,\ldots)$$

– **Queremos demostrar:**

∗ **(1) Si $A = A^*$ es extremal de la función energía interna también lo es de la energía libre de Helmholtz.**

∗ **(2) Si $A = A^*$ es un minimo de la función energía interna ¿Es un minimo o máximo de la energía libre de Helmholtz?.**

∗ **(3)** $F(T,A^*,B,\ldots) = \bar{F}(T,B,\ldots)$

– **(1): De su definición sabemos que**

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(T,A,B,\ldots)}{\partial A} &= \frac{\partial}{\partial A}U(S(T,A,B,\ldots),A,B,\ldots) - \frac{\partial S}{\partial A}T \\ &= \frac{\partial U}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial A} + \frac{\partial U}{\partial A} - T\frac{\partial S}{\partial A} \\ &= \left.\frac{\partial U(S,A,B,\ldots)}{\partial A}\right|_{S=S(T,A,B,\ldots),B,\ldots} \end{aligned}$$

CONCLUSION (a): Fijos $(S, B, \ldots)$, si A^* es el valor que hace extrema a la función energía interna, también es el valor que hace extrema a la función energía libre de Helmholtz $F(T, A, B, \ldots)$ SIEMPRE QUE $T = \partial U/\partial S|_{A=A^*}$.

CONCLUSION (b): Fijos $(T, B, \ldots)$, si A^* es el valor que hace extrema a $F(T, A, B, \ldots)$, entonces también es el valor que hace extrema a la función energía interna SIEMPRE QUE $S = S(T, A^*, B, \ldots)$.

CONCLUSION (c): La energía libre de Hemlholtz tiene un extremo en los MISMOS valores de A que la función energía interna.

– **(2): Para conocer el caracter del extremo hemos de obtener la segunda derivada:**

$$\frac{\partial^2 F(T, A, B, \ldots)}{\partial A^2} = \left.\frac{\partial^2 U(S, A, B, \ldots)}{\partial A^2}\right|_{S=S(T,A,B,\ldots),A,B,\ldots}$$
$$+ \left.\frac{\partial^2 U(S, A, B, \ldots)}{\partial A \partial S}\right|_{S=S(T,A,B,\ldots),A,B,\ldots} \frac{\partial S(T, A, B, \ldots)}{\partial A}$$

Esta expresión se puede reescribir utilizando:

$$\frac{\partial S(T, A, B)}{\partial A} = -\frac{\left.\frac{\partial T}{\partial A}\right|_{S,B}}{\left.\frac{\partial T}{\partial S}\right|_{A,B}} = -\frac{\left.\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial A}\right|_{B}}{\left.\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right|_{B}}$$

y obtenemos

$$\frac{\partial^2 F(T, A, B, \ldots)}{\partial A^2} = \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right]^{-1} H_U[S, A]$$

donde $H_U[S,A]$ es el Hessiano de la función U respecto a las variables S y A:

$$H_U[S,A] = \frac{\partial^2 U}{\partial A^2}\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} - \left[\frac{\partial^2 U}{\partial A \partial S}\right]^2 \tag{38}$$

si suponemos que $\partial^2 S/\partial U^2 = \partial T/\partial S > 0$, aplicando esta expresión para $A = A^*$ tenemos que la energía libre de Helmholtz es un **MINIMO** ($\partial^2 F/\partial A^2|_{A=A^*} > 0$) **puesto que la función $U(S,A)$ tiene un Hessiano positivo.**

– **(3):** Por último vemos que

$$\begin{aligned} F(T,A^*,B,\ldots) &= U(S(T,A^*,B,\ldots),A^*,B,\ldots) - S(T,A^*,B,\ldots)T \\ &= \bar{U}(\bar{S}(T,B,\ldots),B,\ldots) - \bar{S}(T,B,\ldots)T \\ &= \bar{F}(T,B,\ldots) \end{aligned} \tag{39}$$

Notar que hemos usado:

$$\bar{T}(S,B,\ldots) = \bar{T}(S,A^*,B,\ldots) \tag{40}$$

que se puede demostrar sabiendo:

$$\bar{U}(S,B,\ldots) = U(S,A^*(S,B,\ldots),B,\ldots) \tag{41}$$

por lo que

$$\bar{T}(S,B,\ldots) = \frac{\partial \bar{U}}{\partial S} = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{A^*} = T(S,A^*,B,\ldots) \tag{42}$$

- **CONCLUSION: Sea un sistema en equilibrio descrito por la energía libre de Helmholtz: $F = F(T,A,B,\ldots)$. Cuando eliminamos la ligadura que mantiene fijo el valor del observable A el sistema tiende a un nuevo estado de equilibrio caracterizado por la energía libre de Helmholtz:**

$$\bar{F}(T,B,\ldots) = F(T,A^*,B,\ldots) \tag{43}$$

donde A^* es el valor que hace MINIMO a la función respecto A $F(T, A, B, \ldots)$.