

## 6. Formulaciones alternativas - Transformada de Legendre

### 6.1. El Principio de Mínima Energía

Hemos visto hasta ahora solo algunas de las consecuencias inmediatas del principio de máxima entropía. Entre las más importantes podemos mencionar las condiciones de equilibrio termodinámico, la irreversibilidad intrínseca de toda transformación espontánea y el teorema de máximo trabajo, con las consecuencias derivadas para el funcionamiento de máquinas térmicas. Un análisis más profundo nos mostrará una serie de otros resultados de gran profundidad e importancia, tanto teórica como práctica.

No obstante, el análisis de los problemas que veremos en breve resulta sumamente complejo con la estructura presente del formalismo. Es así que resulta importante investigar si el mismo contenido de la teoría puede ser reformulado de **diferentes formas matemáticas equivalentes**. Conocemos de la mecánica clásica como este enfoque puede resultar enormemente poderoso: los formalismos Newtoniano, Lagrangiano y Hamiltoniano son enteramente equivalentes entre sí; no obstante, un problema que es prácticamente trivial en uno de estos formalismos puede resultar extremadamente complejo de analizar en otro o vice versa. En particular, uno de los aspectos que vuelven este enfoque poderoso es la posibilidad de elegir las variables fundamentales de la teoría como aquellas que aparecen de manera natural en un problema particular. En mecánica esto se traduce en el uso de **coordenadas generalizadas**. Este mismo principio se aplica en termodinámica. En la representación entropía las variables fundamentales son los parámetros extensivos del sistema, en tanto que los parámetros intensivos aparecen como magnitudes dependientes. En muchos problemas los parámetros intensivos aparecen como variables independientes naturales. Hemos visto ya en varios problemas como transformar de un conjunto de variables independientes a otras involucra un tratamiento delicado de las ecuaciones de estado, oscureciendo el análisis del problema. Resultaría entonces mucho más claro y sencillo disponer de una formulación alternativa equivalente en la cual dichas variables naturales apareciesen desde un principio como las variables independientes. Veremos como estas diferentes formulaciones resultan casi cruciales en la termodinámica, tal vez en un grado mayor que en la mecánica. Es así como la teoría general de las transformaciones entre diferentes representaciones equivalentes puede ser considerada como un aspecto fundamental de la teoría termodinámica.

De hecho ya hemos considerado dos representaciones equivalentes: la representación entropía y la representación energía. No obstante, existe hasta ahora una asimetría entre ambas representaciones: el principio variacional para la determinación de los estados de equilibrio ha sido formulado solamente en la representación entropía. Si realmente estas dos representaciones son enteramente equivalentes, es decir, si ambas contienen exactamente la misma información termodinámica, tiene que existir un principio variacional en la representación energía que juegue un rol análogo al principio de máxima entropía. De hecho este principio existe. El principio de **máxima entropía** es equivalente a, y puede ser reemplazado por, un principio de **mínima energía**. Mientras que el principio de máxima entropía caracteriza los estados de equilibrio como aquellos que maximizan la entropía para una energía total dada (la cual es constante como resultado de que el sistema está cerrado) el principio de mínima energía caracteriza los estados de equilibrio como aquellos que minimizan la energía para una entropía total fija.

Podemos entender geoméricamente esta equivalencia entre ambos principios si recordamos que la hipersuperficie definida por la relación fundamental de un sistema compuesto en el espacio de configuraciones termodinámicas tiene propiedades de concavidad bien definidas. Sin pérdida de generalidad, consideremos la relación fundamental de un sistema compuesto por dos subsistemas monocómpoentes separados por una pared rígida, impermeable y adiabática, la cual tornaremos diatérmica:

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}) = S^{(1)}(U^{(1)}) + S^{(2)}(U - U^{(1)}) = S(U, U^{(1)}).$$

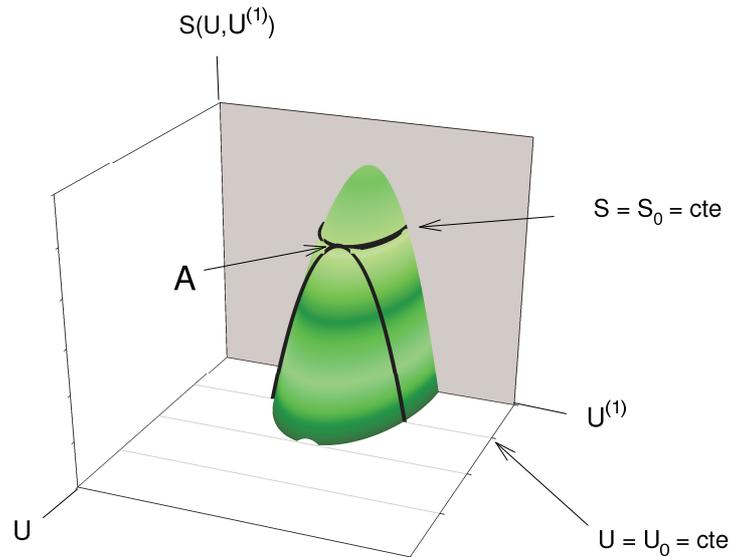


Figura 11: El estado de equilibrio  $A$  corresponde tanto a un máximo de  $S$  a  $U = U_0 = cte$  como a un mínimo de  $U$  a  $S = S_0 = cte$ .

El espacio de configuraciones tiene entonces 3 dimensiones y la relación fundamental define una superficie bidimensional, como se muestra en la Fig.11. Cuando la pared se vuelve diatérmica, el nuevo estado de equilibrio se encuentra entonces en la curva definida por la intersección de la superficie entropía con el plano vertical  $U = U_0 = cte$  dado por la condición de clausura. Esta curva tiene un máximo en un punto  $A$ , correspondiente a una entropía  $S_0$ . Este punto determina el valor de  $U^{(1)}$  correspondiente al estado de equilibrio. Miremos ahora el corte de la superficie con el plano  $S = S_0 = cte$ , el cual define otra curva. Por las propiedades de concavidad de la superficie resulta evidente que esta curva tiene un mínimo en el punto  $A$ . Esto es, el estado de equilibrio es a la vez el máximo de la curva definida por  $U = U_0$  y el mínimo de la curva definida por  $S = S_0$ . Esta equivalencia se basa en la forma de la superficie, la cual está determinada por los postulados básicos de la termodinámica. Si bien todavía no lo hemos realmente demostrado, vamos a enunciar claramente los dos principios variacionales equivalentes:

- **Principio de Máxima Entropía:** El estado de equilibrio de cualquier parámetro interno no restringido por un vínculo es tal que maximiza la entropía para un dado valor de la energía interna total.
- **Principio de Mínima Energía:** El estado de equilibrio de cualquier parámetro interno no restringido por un vínculo es tal que minimiza la energía para un dado valor de la entropía total.

La equivalencia entre ambos principios puede ser probada matemáticamente o bien formulada en términos físicos. Vamos a comenzar con el argumento físico, demostrando que si la energía no es un mínimo la entropía no puede ser un máximo en equilibrio y vice versa.

Supongamos entonces que el sistema está en equilibrio pero que la energía no tiene el mínimo valor consistente con el valor de la entropía total dada. Pensemos en términos de la representación entropía, en la cual la energía es una variable independiente y el estado de equilibrio está completamente caracterizado por los valores de los parámetros  $U, V, N_1, \dots$ . Podemos entonces extraer energía del sistema en forma de trabajo, sin cambiar la entropía del sistema, llevando así la energía a su valor mínimo. A continuación podemos reingresar esta energía al sistema en forma de calor. Al hacer esto el sistema es restituido a su estado de equilibrio original, pero con una entropía mayor

( $dS = d'Q/T$ ). Pero esto es inconsistente con el principio de que el estado de equilibrio corresponde al máximo de entropía para una energía dada. Debemos entonces concluir que el sistema en equilibrio se encuentra en un mínimo de la energía para una entropía dada.

Veamos ahora el argumento inverso. Asumamos el principio de mínima energía y supongamos que el sistema está en equilibrio, pero que su entropía no tiene el valor máximo compatible con la energía del sistema. En este caso conviene utilizar la representación energía, en la cual el estado de equilibrio está determinado por las variables  $S, V, N_1, \dots$ . Pongamos ahora el sistema en contacto con una fuente reversible de calor y una fuente reversible de trabajo, de tal manera que el sistema extraiga una cantidad de calor  $Q$  de la fuente de calor y entregue una cantidad  $W$  a la fuente de trabajo, tal que  $Q + W = 0$ . La cantidad de calor  $Q$  es tal que la entropía del sistema alcanza el valor máximo, sin cambiar la energía. El trabajo almacenado en la fuente reversible puede ser ahora utilizado para extraer la misma cantidad de calor  $Q$  del sistema y entregarlo a la fuente de calor operando una máquina térmica (un refrigerador), de tal manera que la entropía del sistema vuelve a su valor original. El sistema se encuentra entonces en su estado de equilibrio original, pero con una energía menor ya que entregó calor pero no realizó trabajo, y esto es incompatible con el principio de mínima energía.

Veamos ahora el argumento matemático formal. Asumamos el principio de máxima entropía, esto es

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$$

donde por claridad hemos escrito  $X$  en lugar de  $U^{(1)}$  y donde está implícito que todos los otros parámetros extensivos se mantienen constantes. Sea  $U = U(S, X)$  la inversa de  $S = S(U, X)$ , donde todos los demás parámetros extensivos se asumen constantes. Vamos a denotar por  $D$  a  $(\partial U / \partial X)_S$ . Queremos relacionar  $D$  con las derivadas de  $S$ . Juguemos un poco entonces con las derivadas. Tenemos las dos relaciones fundamentales  $S = S(U, X)$  y  $U = U(S, X)$ , una inversa de la otra. Si  $S = S_0 = cte$ , las variables  $U$  y  $X$  no son más independientes y la relación  $U = U(S_0, X)$  describe una curva en el espacio  $(U, X)$ . A lo largo de esta curva tenemos que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U dX + \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X dU = 0$$

pero

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S dX$$

de donde

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U + \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S\right] dX = 0$$

y así

$$D \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0. \quad (210)$$

de manera que  $U$  tiene un extremo si el sistema está en equilibrio. Para determinar que tipo de extremo tenemos que analizar la derivada segunda

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_S. \quad (211)$$

En la representación entropía  $D = D(U, X)$ , pero para  $S = cte$ ,  $U$  y  $X$  no son independientes y  $D = D(U(X), X)$ . Así,

$$\left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial D}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_U = D \left(\frac{\partial D}{\partial U}\right)_X + \left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_U, \quad (212)$$

y para  $D = 0$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_U \quad (213)$$

$$= \frac{\partial}{\partial X} \left[ -\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \right]_U \quad (214)$$

$$= -\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X^2} \quad (215)$$

Pero en el extremo  $(\partial S/\partial X)_U = 0$ , de manera que

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0. \quad (216)$$

$U$  tiene entonces un mínimo. El argumento inverso es totalmente simétrico.

La situación de caracterizar un mismo estado por dos principios variacionales tiene su análogo en geometría. Un círculo puede ser caracterizado como la figura plana de mayor área para un mismo perímetro o como la figura de menor perímetro a igual área. Los dos criterios alternativos que caracterizan el círculo son enteramente equivalentes y se aplican a cualquier círculo. No obstante, estas dos caracterizaciones sugieren dos métodos diferentes de generar un círculo. Podemos tomar un cuadrado y deformar el contorno manteniendo el área constante, tal como si el contorno estuviera constituido por una banda elástica. El contorno entonces se va a contraer hasta alcanzar el menor perímetro, generando un círculo. Alternativamente podemos pensar el contorno como siendo una cuerda de longitud constante. El área se va a expandir hasta generar otro círculo. Cada uno de estos círculo (diferentes) satisface ambas condiciones extremales. Es decir, un mismo círculo puede ser generado por ambos procedimientos, partiendo de una figura con la misma área final o con el mismo perímetro final.

La situación correspondiente en un sistema termodinámico es enteramente análoga. Un estado de equilibrio puede ser caracterizado como el de máxima entropía para una dada energía o como el de mínima energía a entropía constante. Pero estos dos criterios sugieren dos maneras diferentes de alcanzar el equilibrio. Tomemos por ejemplo un pistón adiabático fijo en cierta posición de un cilindro, separando dos subsistemas, y queremos calcular el estado de equilibrio de este sistema sin el vínculo. Podemos simplemente remover el vínculo manteniendo el sistema cerrado y permitir que el estado de equilibrio se alcance espontáneamente hasta que las temperaturas y las presiones se igualen. La entropía aumenta y la energía se conserva. Este es el procedimiento sugerido por el principio de máxima entropía. Alternativamente podemos permitir que el pistón se mueva lentamente, realizando trabajo en forma reversible sobre un agente exterior, hasta que las temperaturas y las presiones se igualen. Durante este proceso la entropía se mantiene constante y la energía del sistema disminuye. Este es el procedimiento sugerido por el principio de mínima energía. Si partimos del mismo estado inicial, por supuesto alcanzaremos estados de equilibrio diferentes. No obstante, al igual que en el caso del círculo, un mismo estado de equilibrio puede ser obtenido por cualquiera de los dos procedimientos, partiendo de otro estado con la misma energía o la misma entropía que

el estado final. Esto es, *independientemente de por cual de los dos procesos se alcance el equilibrio, o por cualquier otro proceso diferente, el estado final satisface ambas condiciones extremales.*

Finalmente, vamos a ilustrar el uso del principio de mínima energía, usándolo en lugar del principio de máxima entropía para obtener las condiciones de equilibrio térmico. Tomemos un sistema compuesto cerrado, con una pared interna rígida, impermeable y diatérmica. El calor fluye entre ambos subsistemas y deseamos encontrar el estado de equilibrio. Planteado de esta manera, el problema parece ser resoluble solo en la representación entropía, ya que la energía total del sistema es constante. No obstante esto, veremos que aún así podemos usar el principio de mínima energía para encontrar el estado de equilibrio.

En la representación energía la relación fundamental es

$$U = U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots) + U^{(2)}(S^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots) \quad (217)$$

y las variables a determinar son  $S^{(1)}$  y  $S^{(2)}$ , ya que todas las restantes variables son constantes. Ahora, nosotros conocemos el valor total de  $U$  pero no el de  $S$  total. Sin embargo sabemos que **sí** el sistema tuviera el valor máximo de  $S$  total (el cual no conocemos) y **sí** permitieramos cambios virtuales en la energía, esta siempre aumentaría respecto de su valor en el estado de equilibrio. En este caso el cambio **virtual** en la energía total viene dado por

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}. \quad (218)$$

El principio de mínima energía establece que  $dU = 0$  sujeto a la condición:

$$S^{(1)} + S^{(2)} = cte$$

y por lo tanto

$$dU = (T^{(1)} - T^{(2)})dS^{(1)} = 0 \quad (219)$$

de donde

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad (220)$$

esto es, la misma condición física obtenida mediante el principio de máxima entropía. No obstante, matemáticamente existe una diferencia. La ecuación (220) es para las variables  $S^{(1)}$  y  $S^{(2)}$ , la cual debería complementarse con  $S^{(1)} + S^{(2)} = S_{total}$ . No obstante no conocemos el valor de  $S_{total}$ . Pero ya que conocemos  $U_{total}$  podemos utilizar la Ec.(217), la cual conjuntamente con la (220) permiten la solución completa del problema.

La determinación de las condiciones de equilibrio al remover otros tipos de vínculos se resuelve de manera análoga.

## 6.2. Transformadas de Legendre

Tanto en la representación entropía como en la representación energía las variables independientes son los parámetros extensivos, mientras que los parámetros intensivos son variables dependientes. En la mayoría de las situaciones experimentales de interés ocurre lo contrario. Normalmente los parámetros intensivos, temperatura, presión, etc., son cantidades fácilmente controlables y medibles, en tanto que los parámetros extensivos aparecen como cantidades difíciles (cuando no imposibles, como en el caso de la magnetización) de controlar y/o medir. Pensemos, por ejemplo, en el par de variables conjugadas temperatura-entropía. No existe ningún instrumento práctico de medición directa de la entropía, en tanto que termómetros y termostatos son equipamientos corrientes y altamente desarrollados. De este modo, los parámetros intensivos aparecen en muchas situaciones como las variables independientes naturales. Sería entonces importante disponer de otras formulaciones

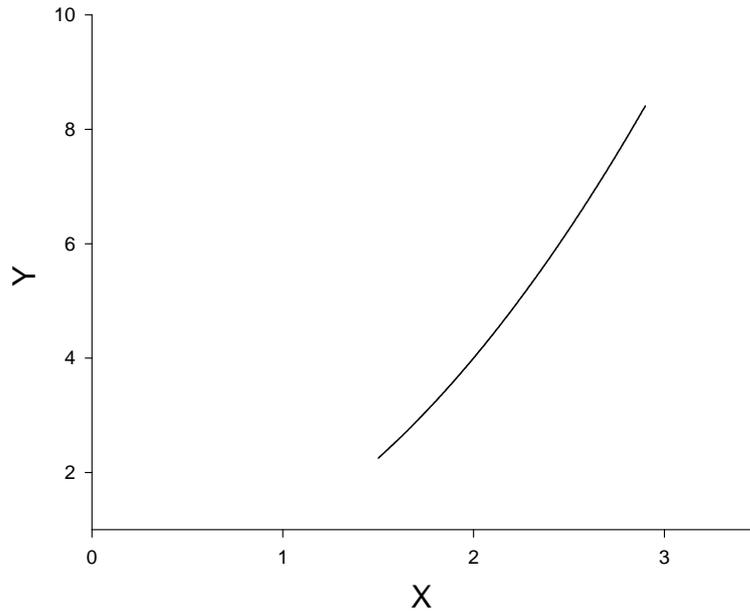


Figura 12:

alternativas equivalentes en las cuales **en la relación fundamental** uno o mas de los parámetros intensivos aparezcan como variables independientes. Siempre existe por supuesto la posibilidad de invertir las ecuaciones de estado. No obstante, como ya vimos anteriormente, esto obliga a trabajar con todas las ecuaciones de estado simultáneamente, a fin de no perder información. Disponer de una relación fundamental *con todo el contenido de información* de la termodinámica del sistema, en la cual parámetros intensivos aparezcan como variables independientes, nos permitirá una formulación mucho mas clara de los problemas y menos sujeta a errores, aún cuando ambos procedimientos son enteramente equivalentes.

En términos formales el problema puede ser planteado como sigue. Tenemos una relación fundamental de la forma

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t) \tag{221}$$

y deseamos encontrar un método mediante el cual las derivadas

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k}$$

puedan ser consideradas como variables independientes sin sacrificar nada del contenido de información de la Ec.(221), esto es, deseamos encontrar una función alternativa de uno o mas de los parámetros intensivos, a partir de la cual siempre podamos reconstruir la Ec.(221). Este es un problema conocido en geometría, y se presenta también en otros campos de la física. Vamos a presentar la solución geométrica del problema general y luego adaptarla al problema termodinámico.

Vamos a comenzar con el caso mas simple de una función de una única variable independiente  $X$ :

$$Y = Y(X). \tag{222}$$

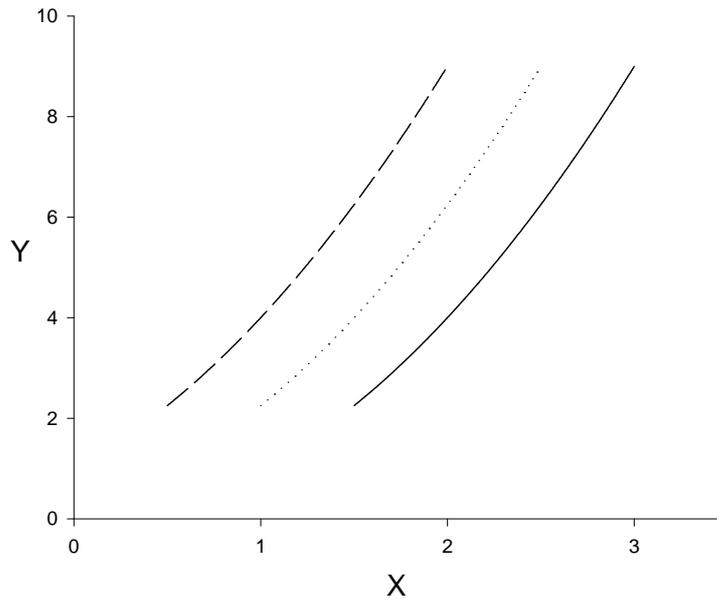


Figura 13:

Esta función se representa geoméricamente por una curva en el espacio  $(X, Y)$  (figura 12) y la derivada

$$P \equiv \frac{dY}{dX} = P(X) \tag{223}$$

nos da la pendiente de la curva en cada valor de  $X$ . Si ahora deseamos considerar  $P$  como una variable independiente, el primer impulso es despejar  $X$  como función de  $P$  de la Ec.(223) y reemplazarla en la Ec.(222). No obstante, rápidamente nos damos cuenta que al hacer esto hemos sacrificado parte de la información contenida en la Ec.(222), ya que, desde el punto de vista geométrico es evidente que el conocimiento del valor de  $Y$  como función de la derivada  $dY/dX$  no nos permite reconstruir la función  $Y = Y(X)$ . De hecho, cada una de las curvas desplazadas horizontalmente de la figura 13 corresponde a la misma relación  $Y = Y(P)$ . Desde el punto de vista analítico, la relación  $Y = Y(P)$  es una ecuación diferencial de primer orden del tipo  $y = f(y')$ , cuya integración nos da  $Y = Y(X)$  a menos de una constante de integración indeterminada. De este modo, al aceptar  $Y = Y(P)$  como una relación fundamental, estamos perdiendo parte de la información contenida en  $Y = Y(X)$ .

Este problema puede ser resuelto si notamos que una misma curva en el plano puede ser definida de dos maneras: **(i)** como el conjunto de puntos cuyas coordenadas satisface la relación  $Y = Y(X)$  o bien como **(ii)** la envolvente de una familia de rectas tangentes a la curva. Si conocemos la relación  $Y = Y(X)$  evidentemente podemos escribir la ecuación de la recta tangente en cualquier punto. Conversamente, como veremos enseguida, si conocemos la ecuación para cada una de las rectas pertenecientes a la familia podemos reobtener la relación  $Y = Y(X)$ .

Es importante comprender que, así como cualquier punto del plano está descrito por dos números  $(X, Y)$ , cualquier recta del plano está también descrita por dos números  $(P, \psi)$ , donde  $P$  es la pendiente y  $\psi$  la ordenada al origen. Así, tal como una relación funcional  $Y = Y(X)$

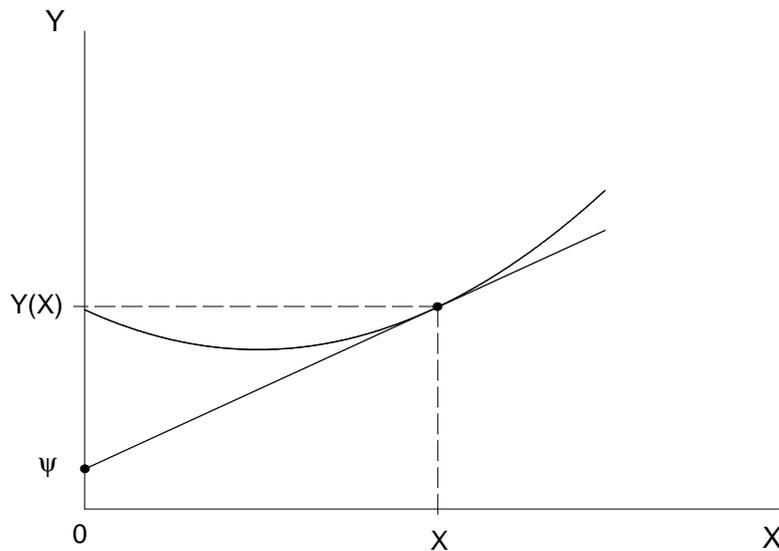


Figura 14:

selecciona un subconjunto de todos los posibles puntos  $(X, Y)$ , una relación funcional del tipo  $\psi = \psi(P)$  selecciona un subconjunto particular de todas las posibles rectas en el plano  $(P, \psi)$ . Si conocemos la ordenada al origen  $\psi$  de cada una de las rectas tangentes en función de su pendiente  $P$  podemos construir la familia de rectas y por lo tanto la función envolvente. Por lo tanto la relación

$$\psi = \psi(P)$$

es completamente equivalente a la relación fundamental  $Y = Y(X)$ . En esta relación  $P$  es la variable independiente y por lo tanto es la solución buscada al problema, esto es,  $\psi = \psi(P)$  constituye también una relación fundamental.

Veamos como calcular  $\psi(P)$  a partir de  $Y(X)$ . La operación matemática que nos lleva de una función a la otra se conoce como **transformación de Legendre**. Consideremos la recta tangente a la curva en un punto particular  $(X, Y)$  cuya tangente es  $P$ . Si  $\psi$  es la intersección de la recta con el eje  $Y$  (ver figura 14) tenemos que

$$P = \frac{Y - \psi}{X} \quad (224)$$

o bien

$$\psi = Y - PX \quad (225)$$

Supongamos ahora que disponemos de la función  $Y(X)$ . Derivando obtenemos

$$P = P(X)$$

de donde invirtiendo podemos obtener  $X = X(P)$ . Reemplazando entonces en la Ec.(225) obtenemos la relación

$$\psi(P) = Y[X(P)] - PX(P). \quad (226)$$

La Ec.(226) define lo que se conoce como la **transformada de Legendre** de la función  $Y(X)$ .

Veamos ahora el problema inverso de obtener  $Y(X)$  si conocemos  $\psi(P)$ . Supongamos que efectuamos una variación infinitesimal  $dP$ . Calculemos las diferencial correspondiente de  $\psi$ . De la Ec.(226) tenemos que

$$d\psi = dY[X(P)] - PdX(P) - X(P)dP. \quad (227)$$

Pero

$$dY = \frac{dY}{dX}dX = PdX$$

y así

$$d\psi = -XdP$$

de donde

$$X = X(P) = -\frac{d\psi}{dP}. \quad (228)$$

Invirtiendo esta relación podemos obtener  $P = P(X)$  y reemplazando en la Ec.(225) llegamos a la **transformación inversa**:

$$Y(X) = \psi[P(X)] + XP(X), \quad (229)$$

esto es, para cada recta tangente de pendiente  $P$  podemos calcular el valor de la abscisa  $X$  en la cual la curva toca la recta y a partir de este obtener el valor de la correspondiente coordenada  $Y$ . Vemos que, excepto por los signos, ambas transformaciones son simétricas.

La generalización de la transformada de Legendre a funciones de varias variables es directa. La relación fundamental en este caso describe una hipersuperficie en  $t + 2$  dimensiones. Esta hipersuperficie puede ser descripta tanto como el conjunto de puntos en el espacio de configuraciones que satisface la relación fundamental, como también siendo la envolvente de un conjunto de hiperplanos tangentes. Cada uno de dichos hiperplanos puede ser descripto a través de su intersección  $\psi$  con el eje  $Y$  en función de las pendientes  $P_k$  que describen el hiperplano. Llamemos  $\vec{X} \equiv (X_0, X_1, \dots, X_t)$  a las coordenadas de un punto arbitrario en el espacio de configuraciones. Tomemos ahora un punto particular  $\vec{X}^0$ , al cual corresponde un punto sobre la hipersuperficie  $Y(\vec{X}^0)$ . La ecuación del hiperplano tangente a la hipersuperficie en dicho punto es

$$Z(\vec{X}) = Y(\vec{X}^0) + \nabla Y(\vec{X}^0) \cdot (\vec{X} - \vec{X}^0).$$

Tenemos entonces que la intersección  $\psi = Z(0)$  del hiperplano con el eje  $Y$  viene dada por

$$\psi = Y(X_0, \dots, X_t) - \sum_{k=0}^t P_k X_k. \quad (230)$$

A partir de las derivadas parciales

$$P_k(X_0, \dots, X_t) = \frac{\partial Y}{\partial X_k}$$

podemos obtener las coordenadas en función de las pendientes  $X_k = X_k(P_0, \dots, P_t)$  y reemplazando en la Ec.(230) obtenemos la transformada de Legendre

$$\psi(P_0, \dots, P_t) = Y(X_0(P_0, \dots, P_t), \dots, X_t(P_0, \dots, P_t)) - \sum_{k=0}^t P_k X_k(P_0, \dots, P_t). \quad (231)$$

Tomando la diferencial de esta ecuación tenemos que

$$d\psi = dY - \sum_k P_k dX_k - \sum_k X_k dP_k. \quad (232)$$

pero

$$dY = \sum_k P_k dX_k$$

de donde

$$d\psi = - \sum_k X_k dP_k$$

y por lo tanto

$$X_k = - \frac{\partial \psi}{\partial P_k}. \quad (233)$$

Invirtiendo estas ecuaciones podemos calcular la transformada inversa reemplazando en la ecuación

$$Y = \psi + \sum_{k=0}^t P_k X_k. \quad (234)$$

Finalmente la transformada de Legendre puede ser llevada a cabo en un subespacio de  $n + 2$  variables del espacio completo, conteniendo la variable  $Y$  y digamos las  $n + 1$  primeras variables  $X_k$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ). En este caso las restantes variables pueden ser consideradas como constantes en la transformación. La relación fundamental obtenida de esta manera será función de  $n + 1$  parámetros intensivos  $P_0, \dots, P_n$  y de  $t - n$  parámetros extensivos  $X_{n+1}, \dots, X_t$  (la numeración de las variables aquí es por supuesto arbitraria). Vamos a adoptar la notación  $Y[P_0, \dots, P_n]$  para designar la transformada de Legendre de la función  $Y = Y(X_0, \dots, X_t)$  con respecto a las variables  $X_0, \dots, X_n$ . Esta será función del conjunto de variables  $P_0, \dots, P_n, X_{n+1}, \dots, X_t$  y su diferencial viene dada por

$$dY[P_0, \dots, P_n] = - \sum_{k=0}^n X_k dP_k + \sum_{k=n+1}^t P_k dX_k \quad (235)$$

de donde

$$-X_k = - \frac{\partial Y[P_0, \dots, P_n]}{\partial P_k} \quad \text{para } k \leq n \quad (236)$$

$$P_k = \frac{\partial Y[P_0, \dots, P_n]}{\partial X_k} \quad \text{para } k > n \quad (237)$$

Antes de aplicar estos conceptos a la termodinámica vamos a repasar brevemente su aplicación en la mecánica clásica. El formalismo Lagrangiano nos dice que la dinámica de todo sistema mecánico está completamente caracterizado por el **Lagrangiano**, el cual es cierta función de  $2r$  variables,  $r$  de las cuales corresponden a las *coordenadas generalizadas* y  $r$  corresponden a *velocidades generalizadas*. Así, la función

$$L(v_1, \dots, v_r, q_1, \dots, q_r)$$

cumple el papel de una relación fundamental. Se definen los *momentos generalizados* como

$$P_k \equiv \frac{\partial L}{\partial v_k}.$$

A fin de expresar la relación fundamental en términos de los momentos generalizados se toma entonces la transformada de Legendre con respecto a las velocidades, la cual se conoce como el **Hamiltoniano**:

$$(-H) \equiv L[v_1, \dots, v_r] = L - \sum_{k=1}^r P_k v_k$$

la cual constituye una nueva relación fundamental

$$H = H(P_1, \dots, P_r, q_1, \dots, q_r).$$

Mas aún, de las relaciones derivadas anteriormente tenemos que

$$v_k = -\frac{\partial(-H)}{\partial P_k} = \frac{\partial H}{\partial P_k},$$

la cual constituye una de las ecuaciones dinámicas de Hamilton.

### 6.3. Potenciales Termodinámicos

La aplicación de la transformada de Legendre al formalismo termodinámico es inmediata. Podemos tomar cualquiera de las relaciones fundamentales vistas hasta ahora (en la representación entropía y en la representación energía) y aplicar la transformada de Legendre con respecto a uno o mas de los parámetros extensivos. Las transformadas mas habituales en termodinámica son las de la energía  $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ , a las cuales se conoce con el nombre genérico de **Potenciales Termodinámicos** o **Energías Libres**. Vamos entonces a definir los potenciales mas usados.

Se define el **potencial de Helmholtz** o **energía libre de Helmholtz** como la transformada parcial de Legendre de  $U$  con respecto a  $S$  y se lo denota en general con la letra  $F$ , esto es

$$F \equiv U[T].$$

El potencial de Helmholtz es entonces función de las variables  $T, V, N_1, \dots$  y la relación funcional

$$F = F(T, V, N_1, \dots)$$

constituye una relación fundamental equivalente a las anteriores. Tenemos entonces que, a partir de la relación fundamental

$$U = U(S, V, N_1, \dots)$$

calculamos

$$T = T(S, V, N_1, \dots) = \frac{\partial U}{\partial S};$$

invirtiendo esta relación obtenemos  $S = S(T, V, N_1, \dots, N_r)$ , de donde resulta

$$F(T, V, N_1, \dots) = U(S(T, V, N_1, \dots), V, N_1, \dots) - TS(T, V, N_1, \dots)$$

o sintéticamente

$$F = U - TS$$

cuya diferencial es

$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r.$$

En esta representación  $T$  aparece como una variable independiente, en tanto que  $S$  aparece como una magnitud derivada, dada por

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots}.$$

Las restantes derivadas parciales se obtienen de la relación diferencial. Resulta interesante comparar las diferentes ecuaciones de estado que se obtienen en diferentes representaciones en relación a los mismos parámetros intensivos. Así, por ejemplo, tenemos que

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots} = P(S, V, N_1, \dots) \quad (238)$$

$$= - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots} = P(T, V, N_1, \dots) \quad (239)$$

Se define la **Entalpía**  $H$  como la transformada de Legendre de la energía que reemplaza el volumen por la presión:

$$H \equiv U[P] = H(S, P, N_1, \dots)$$

la cual se obtiene de

$$H = U + PV$$

donde  $V = V(S, P, N_1, \dots, N_r)$  se obtiene de invertir

$$P = - \frac{\partial U}{\partial V}.$$

La diferencial total de  $H$  viene dada por

$$dH = TdS + VdP + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r.$$

En esta representación  $P$  aparece como una variable independiente, en tanto que el volumen aparece como una magnitud derivada, dada por

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N_1, \dots}.$$

El **potencial o energía libre de Gibbs** se define como la transformada de la energía que reemplaza simultáneamente la entropía y el volumen por la temperatura y la presión como variables independientes, esto es

$$G \equiv U[T, P] = G(T, P, N_1, \dots)$$

la cual se obtiene a partir de la expresión

$$G = U - TS + PV$$

en donde  $S = S(T, P, N_1, \dots)$  y  $V = V(T, P, N_1, \dots)$  se obtienen de invertir las relaciones

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = P(S, V, N_1, \dots)$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = T(S, V, N_1, \dots).$$

La diferencial completa de esta función viene dada por

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r$$

y la entropía y el volumen se obtienen de

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N_1, \dots}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N_1, \dots}$$

Alternativamente,  $G$  puede obtenerse como la transformada de  $F$  con respecto a  $V$ :  $G = F + PV$  o bien como la transformada de  $H$  con respecto a  $S$ :  $G = H - TS$ .

Estos son los potenciales que aparecen con mayor frecuencia en la termodinámica. Para sistemas monocomponente se suele definir el **potencial gran canónico**, el cual surge naturalmente en la mecánica estadística. Este se define como la transformada de Legendre de  $U$  que reemplaza a la entropía y el número de moles por la temperatura y el potencial químico, esto es,  $U[T, \mu]$ . No existe una notación standard para este potencial, cuyas variables naturales son  $T, V, \mu$ .

Supongamos que intentamos obtener la transformada de Legendre de  $U$  con respecto a todas sus variables, esto es

$$U[T, P, \mu_1, \dots] = U - TS + PV - \mu_1 N_1 - \dots$$

Por la relación de Euler

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots$$

tenemos que dicha transformada se anula idénticamente. Esto significa que la intersección de todos los hiperplanos tangentes a la hipersuperficie **completa** en el espacio de configuraciones es siempre cero. Esto es una particularidad de los sistemas termodinámicos.

#### 6.4. Funciones de Massieu

Mientras que las transformadas de Legendre más usadas en termodinámica son las que presentamos en la sección anterior, se puede definir otro conjunto de transformadas a partir de la relación fundamental para la entropía  $S = S(U, V, N_1, \dots)$ . Estas transformadas se denominan genéricamente como **funciones de Massieu**, para distinguirlas de los potenciales termodinámicos, los cuales se obtienen de transformar la energía interna.

Las funciones de Massieu más representativas son  $S[1/T]$ , en la cual la energía interna se reemplaza por la inversa de la temperatura como variable independiente;  $S[P/T]$ , en la cual el volumen se reemplaza por  $P/T$  como variable independiente y  $S[1/T, P/T]$  en la cual ambos reemplazos son hechos simultáneamente. Tenemos que

$$S \left[ \frac{1}{T} \right] \equiv S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \quad (240)$$

$$S \left[ \frac{P}{T} \right] \equiv S - \frac{P}{T}V \quad (241)$$

$$S \left[ \frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right] \equiv S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T}. \quad (242)$$

Vemos que de las tres, la única que no se relaciona trivialmente con algún potencial termodinámico es  $S[P/T]$ . La diferencial completa de esta función es

$$dS[P/T] = \left( \frac{1}{T} \right) dU - V d \left( \frac{P}{T} \right) - \left( \frac{\mu_1}{T} \right) dN_1 + \dots$$

y las magnitudes obtenidas a través de derivadas parciales surgen de esta expresión.