

7. Principio variacional en las representaciones transformadas de Legendre

Hemos visto que la transformación de Legendre permite expresar la relación fundamental en términos de cualquier combinación de variables de estado independientes (extensivas o intensivas), de acuerdo con la conveniencia del problema a tratar. Hemos visto además como el principio variacional (II postulado) tiene su expresión propia en la representación energía. Dado que las transformadas de Legendre contienen exactamente la misma información que las relaciones fundamentales en las representaciones entropía y energía, el principio variacional debe tener también su expresión en estas nuevas representaciones.

7.1. El Potencial de Helmholtz

Consideremos un sistema compuesto en contacto con un reservorio térmico a temperatura T^r y supongamos que un vínculo interno del sistema es removido. Vamos a analizar bajo que condiciones podemos predecir el estado final de equilibrio. Para ello vamos a trabajar en la representación energía.

En el equilibrio, la energía total del sistema compuesto mas el reservorio es un mínimo, esto es, ante variaciones infinitesimales de las variables de estado del sistema y el reservorio:

$$d(U + U^r) = 0 \quad (243)$$

y

$$d^2(U + U^r) = d^2U > 0 \quad (244)$$

sujeto a la condición

$$d(S + S^r) = 0 \quad (245)$$

donde en la Ec.(244) hemos usado que $d^2U^r = 0$, ya que d^2U^r es una suma de términos de la forma

$$\frac{\partial^2 U^r}{\partial X_j^r \partial X_k^r} dX_j^r dX_k^r,$$

de la homogeneidad de la relación fundamental se concluye que las derivadas segundas son funciones homogéneas de grado -1 , con lo cual varían como la recíproca del número de moles del reservorio (queda como ejercicio al lector mostrarlo) y por lo tanto se anulan. Además de la condición (245) debemos considerar otras condiciones de clausura, las cuales dependen del vínculo particular del sistema compuesto. Por ejemplo, si tenemos una pared móvil e impermeable separando dos subsistemas, tendremos que

$$dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = d(V^{(1)} + V^{(2)}) = 0 \quad \forall j \quad (246)$$

La diferencial dU en la Ec.(243) involucra los términos $T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}$, que provienen del intercambio de calor de los subsistemas entre sí y con el reservorio, y términos de trabajo que dependen del vínculo particular; para el ejemplo anterior de la pared móvil e impermeable, tendremos

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} - P^{(1)}dV^{(1)} - P^{(2)}dV^{(2)}.$$

Los términos $T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}$ se combinan con $dU^r = T^r dS^r$ en la Ec.(243) dando

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

y por lo tanto

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^r \quad (247)$$

Las restantes condiciones de equilibrio dependen del vínculo particular, pero no ofrecen ninguna novedad. Mas aún, hasta aquí solo hemos repasado la aplicación del principio de mínima energía para el caso de un sistema compuesto en contacto con un reservorio, obteniendo la condición bastante evidente de que el reservorio impone su temperatura a todo el sistema. Vamos a reformular a continuación las Ecs.(243)-(245) en el lenguaje de las nuevas representaciones. Vamos a reescribir la Ec.(243) como

$$d(U + U^r) = dU + T^r dS^r = 0 \quad (248)$$

y usando la Ec.(245) y que T^r es constante

$$dU - T^r dS = d(U - T^r S) = 0 \quad (249)$$

Dado que T^r es una constante y S es una variable independiente, tenemos que $d^2(T^r S) = 0$ y por lo tanto podemos escribir la Ec.(244) como

$$d^2(U - T^r S) > 0 \quad (250)$$

Así, la cantidad $(U - T^r S)$ tiene un mínimo en el estado de equilibrio. Recordemos que $F(T, X_1, \dots) = U - TS$. Esta cantidad no tiene un mínimo absoluto para cualquier temperatura. Sin embargo, si aceptamos la condición evidente de que en el equilibrio la temperatura del sistema es igual a la del reservorio, bajo dicha situación los estados accesibles del sistema estarán restringidos al subespacio de estados correspondiente a $T = T^r$. Pero en dicho subespacio F es idéntico a $U - T^r S$ y por lo tanto

$$dF = d(U - TS) = 0 \quad (251)$$

$$d^2F = d^2(U - TS) > 0 \quad (252)$$

con la restricción

$$T = T^r \quad (253)$$

Por lo tanto, el estado de equilibrio minimiza el potencial de Helmholtz, no de manera absoluta, mas sobre el subespacio de estados dado por la condición $T = T^r$. Así, arribamos al:

Principio variacional en la representación de Helmholtz: El estado de equilibrio de un sistema compuesto en contacto diatérmico con un reservorio de calor minimiza el potencial de Helmholtz sobre el subespacio de estados para los cuales $T = T^r$.

El significado intuitivo de este principio es claro. En equilibrio la energía del sistema mas la del reservorio es mínima. La afirmación de que el potencial de Helmholtz del sistema es un mínimo es otra manera de decir lo mismo, ya que en la Ec.(251) el término $d(-TS)$ representa el cambio de energía del reservorio ($T = T^r$ y $-dS = dS^r$).

Es importante recalcar que el este principio variacional **solo vale** si el sistema completo (esto es, todos los subsistemas) se encuentra a **temperatura constante** (esto es, en contacto con un reservorio). Mas aún, el potencial de Helmholtz de un sistema compuesto solo es aditivo sobre sus subsistemas en dichas condiciones. Para ver mas claro esto, consideremos dos subsistemas 1 y 2 completamente aislados entre sí. Para cada uno de ellos tendremos una relación fundamental $U^{(i)} = U^{(i)}(S^{(i)}, \vec{X}^{(i)})$ con $i = 1, 2$. Para cada uno de ellos podemos calcular su potencial de Helmholtz

$F^{(i)} = U^{(i)} - T^{(i)}S^{(i)}$, donde $T^{(i)} = \partial U^{(i)} / \partial S^{(i)}$. Para el sistema total tendremos $U(S, \vec{X}) = U^{(1)} + U^{(2)}$, donde $S = S^{(1)} + S^{(2)}$ y $\vec{X} = \vec{X}^{(1)} + \vec{X}^{(2)}$. Aún podemos calcular la transformada de Legendre de la energía total U respecto de la entropía total S , esto es, $F = U - TS$, donde $T = \partial U / \partial S$. Sin embargo, cuando los dos subsistemas están completamente aislados, este parámetro T no representa ninguna temperatura concreta, ya que en general $T \neq T^{(1)} \neq T^{(2)}$. De esta manera, $F \neq F^{(1)} + F^{(2)}$, **a menos que** $T^{(1)} = T^{(2)} = T$.

En la práctica muchos procesos son llevados a cabo en recipientes rígidos con paredes diatérmicas, de manera que la atmósfera actúa como un reservorio térmico. El potencial de Helmholtz brinda una representación perfectamente adecuada para esta situación. Desde el punto de vista analítico, F tiene como variables naturales (esto es, independientes) T, V, N_1, N_2, \dots . La condición de T constante simplemente reduce el número de variables del problema, tornando F un función únicamente de las variables V, N_1, N_2, \dots . Esto es bien diferente del tratamiento que deberíamos dar al problema si usáramos la condición $T = cte$ en la representación energía. En dicho caso, U es función de las variables S, V, N_1, N_2, \dots , pero dichas variables no son independientes, ya que $T = T(S, V, N_1, N_2, \dots) = cte$ impone una relación entre ellas, con la complicación obvia que esto implica.

Como ejemplo de lo anterior, consideremos el problema de determinar el estado de equilibrio de dos subsistemas simples en contacto entre sí por una pared móvil, adiabática e impermeable, todo en contacto con un reservorio a temperatura T^r . Una vez removido el vínculo que mantiene la pared fija, el problema es determinar los volúmenes finales de equilibrio $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$. La aplicación del principio variacional en la representación de Helmholtz nos lleva directamente a la condición

$$P^{(1)}(T^r, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots) = P^{(2)}(T^r, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots) \quad (254)$$

la cual es una ecuación para las variables $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$, ya que los restantes parámetros permanecen constantes. La condición de clausura $V^{(1)} + V^{(2)} = V = cte$ nos da la ecuación restante que permite resolver el problema. Si resolviéramos el problema en la representación energía, también obtendríamos la condición de la igualdad de presiones, solo que en este caso las mismas serían funciones de las entropías y volúmenes de cada subsistema. Tendríamos entonces 4 incógnitas a resolver y necesitamos dos ecuaciones más. Estas ecuaciones vienen dadas por $T^{(i)}(S^{(i)}, V^{(i)}, \dots) = T^r$ para $i = 1, 2$. Pasar a la representación de Helmholtz nos permite reducir el número de ecuaciones a resolver de cuatro a dos. Si además quisiéramos conocer los valores de las entropías de cada subsistema, una vez resuelto el problema en la representación de Helmholtz, estas pueden obtenerse por derivación directa:

$$S^{(i)} = - \left(\frac{\partial F^{(i)}}{\partial T} \right)_{V^{(i)}, N_1^{(i)}, \dots} = S^{(i)}(T^r, V^{(i)}, N_1^{(i)}, \dots) \quad i = 1, 2$$

Mas importante desde el punto de vista conceptual, es que esta representación nos permite focalizar el problema exclusivamente en el sistema de interés, relegando el reservorio a un plano implícito. Por otra parte, la representación de Helmholtz aparece de manera natural en la Mecánica Estadística.

Finalmente, consideremos un sistema en contacto con un reservorio de calor que a la vez puede intercambiar trabajo con una fuente reversible de trabajo. El trabajo entregado a dicha fuente es igual al decremento en la energía interna del sistema más la del reservorio $d^r W = -dU - dU^r$. Asumiendo que el intercambio con el reservorio es cuasiestático (y por lo tanto reversible, ya que el sistema se encuentra a la misma temperatura que el reservorio), tenemos que

$$d^r W = -dU - T^r dS^r = -d(U - T^r S) = -dF \quad (255)$$

Por lo tanto, *el trabajo entregado en un proceso reversible en contacto con un reservorio térmico es igual al decremento en el potencial de Helmholtz del sistema*. Esto es lo que da origen a los nombres de “potencial” o “energía libre” al mismo.

7.2. La Entalpía

Las mismas consideraciones de la sección anterior pueden aplicarse a los otros potenciales termodinámicos. Consideremos un sistema compuesto, en el cual todos los subsistemas están en contacto con un reservorio externo de presión, a través de paredes no restrictivas respecto del volumen, y supongamos que se remueve un vínculo interno del sistema. En la representación energía la condición de equilibrio Ec.(243) puede ser escrita como

$$d(U + U^r) = dU - P^r dV^r = dU + P^r dV = d(U + P^r V) = 0 \quad (256)$$

Si seguimos los mismos pasos que en la sección anterior, llegaremos a la condición evidente de que la presión del sistema (igual para todos los subsistemas) es $P = P^r$. Así

$$dH = d(U + PV) = 0 \quad (257)$$

sujeto a la restricción

$$P = P^r \quad (258)$$

Mas aún, dado que P^r es constante y V una variable independiente

$$d^2H = d^2(U + P^r V) = d^2U > 0 \quad (259)$$

y por lo tanto llegamos al

Principio variacional en la representación Entalpía: El estado de equilibrio de un sistema compuesto en contacto con un reservorio de presión minimiza la Entalpía sobre el subespacio de estados de presión constante ($P = P^r$).

La entalpía posee la propiedad interesante de actuar como un “potencial de calor”. Consideremos un sistema simple mantenido a presión constante por paredes impermeables. De la forma diferencial

$$dH = T dS + V dP + \sum_k \mu_k dN_k \quad (260)$$

resulta que $dH = d'Q$, esto es, el calor absorbido por un sistema a presión constante y a valores constantes de los restantes parámetros extensivos (excepto S y V) equivale al incremento de entalpía.

Para ilustrar un posible uso de esta propiedad, supongamos que un sistema simple monocomponente cambia su volumen de un valor inicial V_i a un valor final V_f manteniendo la presión constante y queremos calcular el calor absorbido en el proceso. Sabemos que el mismo es igual al cambio en la entalpía:

$$Q \equiv \int d'Q = H_f - H_i$$

Si conocemos la relación fundamental $H = H(S, P, N)$, podemos calcular

$$V = \frac{\partial H}{\partial P} = V(S, P, N)$$

Invirtiendo esta última ecuación, podemos expresar S y por lo tanto H como función de V , P y N y calcular

$$Q = H(V_f, P, N) - H(V_i, P, N)$$

7.3. El Potencial de Gibbs

Finalmente, consideremos un sistema en contacto simultáneo con un reservorio de calor y uno de presión. Repitiendo los pasos anteriores tenemos

$$d(U + U^r) = dU - T^r dS + P^r dV = 0 \quad (261)$$

lo cual nos llevará a las condiciones $T = T^r$ y $P = P^r$, con lo cual

$$dG = d(U - T S + P V) = 0 \quad (262)$$

sujeto a las restricciones

$$T = T^r \quad P = P^r \quad (263)$$

y

$$d^2G = d^2(U - T^r S + P^r V) > 0 \quad (264)$$

y por lo tanto llegamos al

Principio variacional en la representación de Gibbs: El estado de equilibrio de un sistema compuesto en contacto con un reservorio térmico y uno de presión minimiza el potencial de Gibbs sobre el subespacio de estados de presión y temperatura constantes ($T = T^r$ y $P = P^r$).

Notemos que por la relación de Euler $U = TS - PV + \sum_k \mu_k N_k$, el potencial de Gibbs resulta

$$G = U - T S + P V = \sum_k \mu_k N_k \quad (265)$$

Si dividimos por $N \equiv \sum_k N_k$, tenemos

$$\frac{G}{N} = \sum_k \mu_k x_k \quad (266)$$

donde $x_k = N_k/N$ son las fracciones molares. Para un sistema monocomponente tenemos

$$g(T, P) \equiv \frac{G}{N} = \mu \quad (267)$$

de donde el potencial químico se denomina potencial de Gibbs molar. Notemos que la relación de Gibbs-Duhem $d\mu = -s dT + v dP$, no es mas que la expresión de la diferencial de g , ya que $s = -(\partial g/\partial T)_P$ y $v = (\partial g/\partial P)_T$.