Potenciales termodinámicos, II

G.A. Raggio

Introducimos los potenciales termodinámicos como transformadas de Legendre-Fenchel de $U(S,V,\boldsymbol{X})$ respecto de las variables básicas (S,V). Esto provee una caracterización variacional de los potenciales y permite obtener de forma inmediata las propiedades de convexidad/concavidad a partir de la convexidad de U en sus variables naturales $(S,V,\boldsymbol{X})$ (que son todas extensivas).

1. Dada una función f definida en un conjunto $K\subset\mathbb{R}^n$, su **transformada de Legendre-Fenchel** es la función

$$f^{\#}(\boldsymbol{y}) := \sup\{\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{y} - f(\boldsymbol{x}) : \boldsymbol{x}\in K\} \ , \ \ \boldsymbol{y}\in\mathbb{R}^n \ .$$

Lema 1 *$f^{\#}$ es convexa.*

<u>Demostración</u>: Si $0\le\lambda\le 1$,

$$f^{\#}(\lambda\boldsymbol{y}_1+(1-\lambda)\boldsymbol{y}_2) = \sup_{\boldsymbol{x}\in K}\{\lambda[\boldsymbol{y}_1\cdot\boldsymbol{x}-f(\boldsymbol{x})]+(1-\lambda)[\boldsymbol{y}_2\cdot\boldsymbol{x}-f(\boldsymbol{x})]\}$$

$$\le \sup_{\boldsymbol{x}\in K}\{\lambda[\boldsymbol{y}_1\cdot\boldsymbol{x}-f(\boldsymbol{x})]\} + \sup_{\boldsymbol{x}\in K}\{(1-\lambda)[\boldsymbol{y}_2\cdot\boldsymbol{x}-f(\boldsymbol{x})]\} = \lambda f^{\#}(\boldsymbol{y}_1)+(1-\lambda)f^{\#}(\boldsymbol{y}_2) \ .$$

2. Definimos **la energía libre de Helmholtz** $F(T,V,\boldsymbol{X})$ como menos la transformada de L-F de $S\mapsto U(S,V,\boldsymbol{X})$:

$$F(T,V,\boldsymbol{X}) = -\sup_S\{TS-U(S,V,\boldsymbol{X})\} = \inf_S\{U(S,V,\boldsymbol{X})-TS\} \ , \ T>0 \ .$$

En virtud de su definición como menos la transf. de L-F de U con respecto a S, F es cóncava en T.

Veamos que F es convexa en sus variables extensivas. Si $0<\lambda<1$, tenemos

$$F(T,\lambda V_1+(1-\lambda)V_2,\lambda\boldsymbol{X}_1+(1-\lambda)\boldsymbol{X}_2) = \inf_S\{U(S,\lambda V_1+(1-\lambda)V_2,\lambda\boldsymbol{X}_1+(1-\lambda)\boldsymbol{X}_2)-TS\}$$

$$= \inf_{S_1,S_2}\{U(\lambda S_1+(1-\lambda)S_2,\lambda V_1+(1-\lambda)V_2,\lambda\boldsymbol{X}_1+(1-\lambda)\boldsymbol{X}_2)-T[\lambda S_1+(1-\lambda)S_2]\}$$

$$\le \inf_{S_1,S_2}\{\lambda[U(S_1,V_1,\boldsymbol{X}_1)-TS_1]+(1-\lambda)[U(S_2,V_2,\boldsymbol{X}_2)-TS_2]\}$$

$$= \inf_{S_1}\{\lambda[U(S_1,V_1,\boldsymbol{X}_1)-TS_1]\}+\inf_{S_2}\{(1-\lambda)[U(S_2,V_2,\boldsymbol{X}_2)-TS_2]\} = \lambda F(T,V_1,\boldsymbol{X}_1)+(1-\lambda)F(T,V_2,S_2) \ ,$$

en virtud de la convexidad de U en sus variables naturales.

Veamos también que F es homogenea de grado 1 en sus variables extensivas $(V,\boldsymbol{X})$: para $\lambda>0$,

$$F(T,\lambda V,\lambda\boldsymbol{X}) = \inf_S\{U(S,\lambda V,\lambda\boldsymbol{X})-TS\} = \inf_S\{\lambda U(S/\lambda,V,\boldsymbol{X})-\lambda T(S/\lambda)\}$$

$$= \lambda\inf_S\{U(S/\lambda,V,\boldsymbol{X})-T(S/\lambda)\} = \lambda\inf_{S/\lambda}U(S/\lambda,V,\boldsymbol{X})-T(S/\lambda)\} = \lambda F(T,V,\boldsymbol{X}) \ ,$$

en virtud de la homogeneidad de grado 1 de U en sus variables naturales.

$$\boxed{F(T,V,\boldsymbol{X}) \text{ es cóncava en } T \text{ a } (V,\boldsymbol{X}) \text{ fijo}}$$

$$\boxed{F(T,V,\boldsymbol{X}) \text{ es convexa y homogenea de grado 1 en sus variables extensivas } (V,\boldsymbol{X}) \text{ a } T \text{ fijo}}\ .$$

Observamos que $S \mapsto U(S, V.\boldsymbol{X}) - TS$ es convexa; por lo tanto, si S_o es un punto crítico de esta función entonces es automaticamente un mínimo global. Los puntos críticos están determinados por

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\boldsymbol{X}} \ . \tag{1}$$

Esto muestra que la T en el argumento de F es la temperatura termodinámica y podemos entonces escribir

$$F(T,V,\boldsymbol{X}) = U(S(V,T,\boldsymbol{X}),V,\boldsymbol{X}) - TS(V,T,\boldsymbol{X}) \ ,$$

donde $S(V,T,\boldsymbol{X})$ es la solución de la ecuación diferencial (1). Además, el infimo en la definición de F se asume exactamente en $S(V,T,\boldsymbol{X})$.
De la concavidad de F como función de T y de $(\partial F/\partial T)_{V,\boldsymbol{X}} = -S$ obtenemos $C_v \geq 0$, ya que

$$0 \geq \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,\boldsymbol{X}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\boldsymbol{X}} = -\frac{C_v}{T} \ .$$

De la convexidad de F como función de V y de $(\partial F/\partial V)_{T,\boldsymbol{X}} = -p$ obtenemos positividad de la compresibilidad isotérmica

$$\kappa_T := -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\boldsymbol{X}} \geq 0 \ ,$$

ya que

$$0 \leq \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,\boldsymbol{X}} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\boldsymbol{X}} = \frac{1}{V\kappa_T} \ .$$

3. La **entalpía** $H(p,S,\boldsymbol{X})$ es menos la transformada de L-F de U respecto de V:

$$H(S,p,\boldsymbol{X}) = -\sup_V\{-pV - U(S,V,\boldsymbol{X})\} = \inf_S\{U(S,V,\boldsymbol{X}) + pV\} \ , \ p > 0 \ .$$

En virtud de su definición H es cóncava en p. Y como lo hicimos con F se demuestra que H es convexa y homogenea de grado 1 en sus variables extensivas $(S,\boldsymbol{X})$.

$$\boxed{H(S,p,\boldsymbol{X}) \text{ es cóncava en } p \text{ a } (S,\boldsymbol{X}) \text{ fijo}}$$

$$\boxed{H(S,p,\boldsymbol{X}) \text{ es convexa y homogenea de grado 1 en sus variables extensivas } (S,\boldsymbol{X}) \text{ a } p \text{ fijo}}\ .$$

Tenemos

$$H(S,p,\boldsymbol{X}) = U(S,V(S,p,\boldsymbol{X}),\boldsymbol{X}) + pV(S,p,\boldsymbol{X}) \ , \ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\boldsymbol{X}} = -p \ .$$

Del mismo modo que en el caso de F, obtenemos positividad de la compresibilidad adiabática[1]

$$\kappa_S := -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,\boldsymbol{X}} \geq 0 \ ,$$

[1] $\kappa_S = c_v\kappa_T/c_p$.

de la concavidad en p de H; y la positividad de la capacidad calorífica a presión constante (o del calor específico a presión constante) a partir de la convexidad de H en S.

4. La **energía libre de Gibbs** es menos la transformada de L-F de U con respecto a las variables (S, V):

$$G(T, p, \boldsymbol{X}) = -\sup_{V,S}\{-pV + TS - U(S, V, \boldsymbol{X})\} = \inf_{V,S}\{U(S, V, \boldsymbol{X}) + pV - TS\} \ , \ T, p > 0 \ .$$

En virtud de su definición G es cóncava en (T, p). Y como lo hicimos con F se demuestra que G es convexa en sus variables extensivas $\boldsymbol{X}$.

$$\boxed{G(T, p, \boldsymbol{X}) \text{ es cóncava en } (T, p) \text{ a } \boldsymbol{X} \text{ fijo}}$$

$$\boxed{G(T, p, \boldsymbol{X}) \text{ es convexa y homogenea de grado 1 en sus variables extensivas } \boldsymbol{X} \text{ a } (T, p) \text{ fijo}} \ .$$

Tenemos

$$G(T, p, \boldsymbol{X}) = U(S(T, p, \boldsymbol{X}), V(T, p, \boldsymbol{X}), \boldsymbol{X}) + pV(T, p, \boldsymbol{X}) - TS(T, p, \boldsymbol{X}) \ ,$$
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\boldsymbol{X}} \quad , \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\boldsymbol{X}} \quad .$$

Nuevamente la concavidad de G en p y T por separado implica la positividad de κ_T y de C_p. Pero también, por la concavidad en (p, T), la forma cuadrática asociada a

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,\boldsymbol{X}} & , & \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\boldsymbol{X}}\right)_{T,\boldsymbol{X}} \\ \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\boldsymbol{X}}\right)_{p,\boldsymbol{X}} & , & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,\boldsymbol{X}} \end{pmatrix}$$

es negativa semi-definida con lo cual:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,\boldsymbol{X}} \leq 0 \ , \ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,\boldsymbol{X}} \leq 0 \ ; \ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,\boldsymbol{X}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,\boldsymbol{X}} - \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)\right]^2 \geq 0 \ .$$

Expresando las derivadas en términos de C_p, κ_T y el coeficiente de expánsión térmica

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\boldsymbol{X}} \quad ,$$

se obtiene

$$\frac{C_p \kappa_T}{VT} \geq \alpha^2 \ .$$

Esta última desigualdad se obtiene también de la convexidad de $(S, V) \mapsto U(S, V, \boldsymbol{X})$.