

Homogenidad de grado 1 y concavidad de la entropía

G.A. Raggio

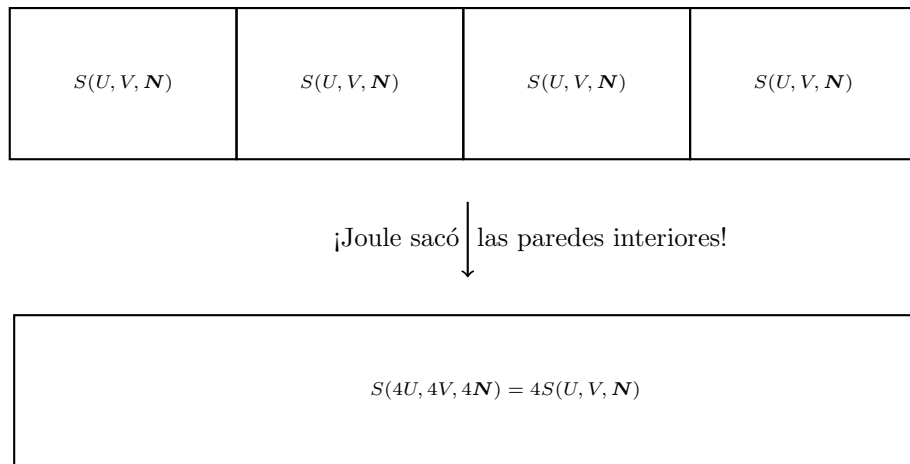


Figura 1: 4-aditividad

Reemplazo los postulados II y III de Callen por:

Postulado II_o : Para todo sistema compuesto existe una función de estado (llamada entropía) S de las variables extensivas completas que tiene las siguientes dos propiedades:

- S es n -aditiva para todo $n \in \mathbb{N}$ o bien S es p -aditiva.
- En todo proceso natural en el cual un sistema completamente aislado pasa de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio, la entropía no disminuye.

Además, S es continuamente diferenciable y $(\frac{\partial S}{\partial U})_{\mathbf{X}} > 0$.

Con este postulado demostramos homogenidad y concavidad de la entropía.

De la aditividad a la homogeneidad

Haciendo referencia a la figura 1, la entropía total de n copias idénticas del mismo sistema en el mismo estado cuando estas copias están mutuamente aisladas entre si, es $nS(U, V, \mathbf{N})$. La n -aditividad postula que al remover las divisiones aislantes entre las copias la entropía no cambia¹:

$$S(nU, nV, n\mathbf{M}) = nS(U, V, \mathbf{N}), \quad n = 2, 3, \dots$$

Esto es la homogeneidad de grado 1 para enteros positivos. Con el Lema 1 (Apéndice 1) obtenemos la homogeneidad de grado 1 de S .

¹Esto puede verse también como una propiedad de los estados de equilibrio. Un estado de equilibrio no se altera si uno piensa un dado fluido en equilibrio como constituido por dos partes divididas por una pared aislante imaginaria.

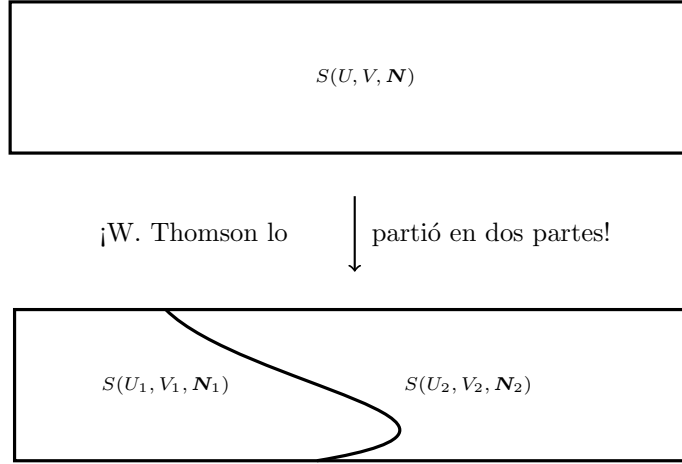


Figura 2: p-aditividad. $\frac{U_1}{U_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_{1j}}{N_{2j}}, j = 1, 2, \dots, r$

La p-aditividad en cambio, postula (figura 2) que al partir al sistema en dos partes aisladas entre si de modo que $U = U_1 + U_2$, $V = V_1 + V_2$, y $\mathbf{N} = \mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2$ y las razones de las variables extensivas correspondientes sean constantes $U_1/U_2 = V_1/V_2 = N_{11}/N_{21} = N_{12}/N_{22} = \dots$ se tiene

$$S(U_1, V_1, \mathbf{N}_1) + S(U_2, V_2, \mathbf{N}_2) = S(U_1 + U_2, V_1 + V_2, \mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2) .$$

La n-aditividad se desprende de la p-aditividad inmediatamente. Y esto conduce a la homogeneidad de grado 1. Hemos obtenido el

Primer resultado: S es una función homogénea de grado 1 en las variables extensivas:

$$S(aU, aV, a\mathbf{N}) = a S(U, V, \mathbf{N}) , \quad a > 0 .$$

Del no-crecimiento y la homogeneidad a la concavidad

Considero –refiriendo a la figura 3– dos sistemas del mismo fluido uno en el estado de equilibrio (U_1, V_1, \mathbf{N}_1) y el otro en el estado de equilibrio (U_2, V_2, \mathbf{N}_2) separados por una compuerta que aísla a una parte de la otra. La entropía del sistema compuesto es entonces $S(U_1, V_1, \mathbf{N}_1) + S(U_2, V_2, \mathbf{N}_2)$ donde S es la función de estado correspondiente al fluido usado. Al sacar la compuerta, se inicia un proceso en general ¡irreversible! Al alcanzar el equilibrio la energía interna es $U_1 + U_2$, el volumen es $V_1 + V_2$, y la composición es $\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2$ ya que todo está aislado del resto del universo.

Ahora, por la propiedad de no-decrecimiento,

$$S(U_1 + U_2, V_1 + V_2, \mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2) \geq S(U_1, V_1, \mathbf{N}_1) + S(U_2, V_2, \mathbf{N}_2) ;$$

pero, con la homogeneidad de grado 1,

$$\begin{aligned} S(U_1 + U_2, V_1 + V_2, \mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2) &= S\left(2 \frac{U_1 + U_2}{2}, 2 \frac{V_1 + V_2}{2}, 2 \frac{\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2}{2}\right) \\ &= 2 S\left(\frac{U_1 + U_2}{2}, \frac{V_1 + V_2}{2}, \frac{\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2}{2}\right) , \end{aligned}$$

y por ende

$$S\left(\frac{U_1 + U_2}{2}, \frac{V_1 + V_2}{2}, \frac{\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2}{2}\right) \geq \frac{1}{2} S(U_1, V_1, \mathbf{N}_1) + \frac{1}{2} S(U_2, V_2, \mathbf{N}_2) ;$$

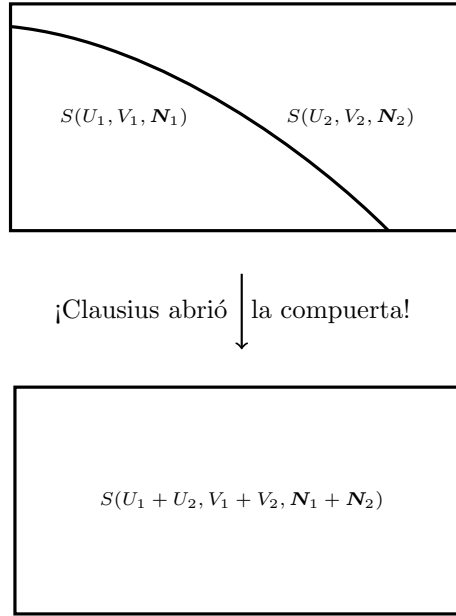


Figura 3: ¡Una especie inversión de la p-aditividad!

que es la concavidad en el punto medio. Con el Lema 3 (Apéndice 2) obtenemos el

Segundo resultado: S es cóncava como función de las variables extensivas:

$$\begin{aligned}
 & S(\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2) \\
 & \geq \lambda S(U_1, V_1, N_1) + (1 - \lambda)S(U_2, V_2, N_2), \quad 0 \leq \lambda \leq 1.
 \end{aligned}$$

Quiero recalcar que tanto en la n-aditividad como en la p-aditividad se parte de un sistema en equilibrio y se lo secciona (por ejemplo imaginariamente) en subsistemas *de modo de no lacerar el equilibrio*. En cambio en la situación de la figura 3, se parte de dos sistemas separados (del mismo material) cada uno en equilibrio por sí sólo y se postula que pasa cuando se levanta la separación. Los procesos de separación o unión son totalmente idealizados ya que no pueden aportar energía alguna. De esto se encargan los Sres. Joule, W. Thomson y Clausius que tienen atributos divinos.

Apéndice 1: Funciones homogéneas

Consideramos funciones a valores reales definidas en $\mathcal{C}_n \equiv \mathbb{R}_+^n$, o sea en n variables reales positivas $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ donde $x_j > 0$ para $j = 1, 2, \dots, n$. Una de estas funciones f se dice **homogénea de grado** α si para algún real α (fijo):

$$(1) \quad f(\lambda \mathbf{x}) = \lambda^\alpha f(\mathbf{x}), \quad \text{para todo } \lambda > 0 \text{ y todo } \mathbf{x} \in \mathcal{C}$$

1. Si f homogénea de grado α es diferenciable con respecto a la j -ésima variable x_j entonces la derivada parcial con respecto a x_j es una función homogénea de grado $\alpha - 1$. En efecto, para todo $\lambda > 0$, y cualquier $h \in \mathbb{R}$ tal que $x_j + h \geq 0$

$$\begin{aligned} & \frac{f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_j + h, \dots, \lambda x_n) - f(\lambda \mathbf{x})}{h} \\ &= \frac{\lambda^\alpha f(x_1, x_2, \dots, x_j + (h/\lambda^\alpha), \dots, x_n) - \lambda^\alpha f(\mathbf{x})}{h} \\ &= \frac{f(x_1, x_2, \dots, x_j + (h/\lambda^\alpha), \dots, x_n) - f(\mathbf{x})}{(h/\lambda^\alpha)}. \end{aligned}$$

La afirmación se obtiene tomando el límite $h \rightarrow 0$.

2. (Relación de Euler). Si f admite derivadas parciales respecto de cada una de sus variables en un abierto $A \subset \mathcal{C}$ entonces

$$(2) \quad (\nabla f)(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{x} = \alpha f(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in A.$$

E inversamente, si se cumple (2) en un abierto $A \subset \mathcal{C}$ entonces se cumple (1) para todo $\lambda > 0$ suficientemente cercano a 1.

3. **Lema 1** La función continua f definida en \mathcal{C}_n es homogénea de grado α si y sólo si (1) se cumple para todo $\lambda \in \mathbb{N}$.

Demostración: La necesidad de la condición es evidente.

Si para todo $p \in \mathbb{N}$ tenemos $f(p\mathbf{x}) = p^\alpha f(\mathbf{x})$ cualquiera sea $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_n$, entonces cualquiera sea $\mathbf{y} \in \mathcal{C}_n$ tenemos $\mathbf{z} = (1/p)\mathbf{y} \in \mathcal{C}_n$ y por ende

$$f\left(\frac{1}{p}\mathbf{y}\right) = f(\mathbf{z}) = p^{-\alpha} p^\alpha f(\mathbf{z}) = p^{-\alpha} f(p\mathbf{z}) = \left(\frac{1}{p}\right)^\alpha f(\mathbf{y})$$

Entonces si $p, q \in \mathbb{N}$ y $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_n$ tenemos

$$\left(\frac{p}{q}\right)^\alpha f(\mathbf{x}) = \frac{1}{q^\alpha} f(p\mathbf{x}) = f\left(\frac{p}{q}\mathbf{x}\right),$$

que demuestra (1) para λ racional y positivo. Dado $\lambda > 0$ real, hay una sucesión de racionales que convergen a λ y la continuidad de f nos produce (1).

Apéndice 2: Funciones convexas.

Considero un conjunto convexo \mathcal{K} de \mathbb{R}^n , o sea que \mathcal{K} es tal que para cada par de puntos (\mathbf{x}, \mathbf{y}) de \mathcal{K} , el segmento (de recta)

$$\{\lambda \mathbf{x} + (1 - \lambda)\mathbf{y} : 0 \leq \lambda \leq 1\},$$

está en \mathcal{K} . Los ejemplos más relevantes para nosotros son $\mathcal{K} = \mathcal{C}_n = (\mathbb{R}_+)^n$; o $\mathcal{K} = \mathbb{R}^n$.

Una función a valores reales definida en \mathcal{K} se dice **convexa** si

$$(3) \quad f(\lambda \mathbf{x} + (1 - \lambda)\mathbf{y}) \leq \lambda f(\mathbf{x}) + (1 - \lambda)f(\mathbf{y})$$

se cumple para \mathbf{x} y \mathbf{y} puntos arbitrarios de \mathcal{K} y todo $0 < \lambda < 1$. En caso de que esto valga reemplazando \leq por \geq , la función se dice **cóncava**. Alternativamente, f es cóncava si $-f$ es convexa. Si las desigualdades son estrictas hablamos de **estrictamente** convexa o cóncava.

Lema 2 f definida en \mathcal{K} es convexa si y sólo si para cualquier conjunto finito $\{\mathbf{x}_j : j = 1, 2, \dots, N\}$ en \mathcal{K} y cualquier conjunto $\{\lambda_j : \lambda_j \geq 0, j = 1, 2, \dots, N\}$ tal que $\sum_{j=1}^N \lambda_j = 1$, se tiene

$$(4) \quad f\left(\sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{x}_j\right) \leq \sum_{j=1}^N \lambda_j f(\mathbf{x}_j).$$

Demostración: La suficiencia de (4) es inmediata. Para ver la necesidad, considere $N > 2$ y suponga que $\lambda_j > 0$ para todo $j = 1, 2, \dots, N$. Sea $\mu_1 = \sum_{j=1}^{N-1} \lambda_j$. Entonces, con

$$\mathbf{y}_1 = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\lambda_j}{\mu_1} \mathbf{x}_j,$$

tenemos

$$\sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{x}_j = \mu_1 \mathbf{y}_1 + (1 - \mu_1)\mathbf{x}_N$$

de modo que –ya que $1 - \mu_1 = \lambda_N$ –

$$f\left(\sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{x}_j\right) = f(\mu_1 \mathbf{y}_1 + (1 - \mu_1)\mathbf{x}_N) \leq \mu_1 f(\mathbf{y}_1) + (1 - \mu_1)f(\mathbf{x}_N) = \mu_1 f(\mathbf{y}_1) + \lambda_N f(\mathbf{x}_N).$$

Si $N - 1 > 2$, sea $\mu_2 = \sum_{j=1}^{N-2} (\lambda_j / \mu_1)$. Con

$$\mathbf{y}_2 = \sum_{j=1}^{N-2} \frac{\lambda_j}{\mu_1 \mu_2} \mathbf{x}_j,$$

obtenemos $\mathbf{y}_1 = \mu_2 \mathbf{y}_2 + (1 - \mu_2)\mathbf{x}_{N-1}$ y entonces

$$f(\mathbf{y}_1) = f(\mu_2 \mathbf{y}_2 + (1 - \mu_2)\mathbf{x}_{N-1}) \leq \mu_2 f(\mathbf{y}_2) + (1 - \mu_2)f(\mathbf{x}_{N-1})$$

de modo que –ya que $\mu_1(1 - \mu_2) = \lambda_{N-1}$ –

$$\begin{aligned} f\left(\sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{x}_j\right) &\leq \mu_1 f(\mathbf{y}_1) + (1 - \mu_1)f(\mathbf{x}_N) \leq \mu_1 \mu_2 f(\mathbf{y}_2) + \mu_1(1 - \mu_2)f(\mathbf{x}_{N-1}) + \lambda_N f(\mathbf{x}_N) \\ &= \mu_1 \mu_2 f(\mathbf{y}_2) + \lambda_{N-1} f(\mathbf{x}_{N-1}) + \lambda_N f(\mathbf{x}_N). \end{aligned}$$

Podemos iterar esto descomponiendo en el k -ésimo paso \mathbf{y}_{k-1} mientras sea posible (i.e., $N - (k - 1) > 2$), y esto completa la demostración.

1. (Convexidad en el punto medio). Una función sobre \mathcal{K} es convexa en el punto medio si

$$f\left(\frac{\mathbf{x} + \mathbf{y}}{2}\right) \leq \frac{f(\mathbf{x}) + f(\mathbf{y})}{2},$$

para puntos arbitrarios \mathbf{x} y \mathbf{y} de \mathcal{K} .

Lema 3 Una función continua sobre \mathcal{K} es convexa si y sólo si es convexa en el punto medio.

Demostración: La necesidad es evidente. Para demostrar la suficiencia, probamos primero que si $\mathbf{x}_j, j = 1, 2, \dots, n$, son n ($n \in \mathbb{N}$) puntos de \mathcal{K} , entonces

$$(5) \quad f\left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \mathbf{x}_j\right) \leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n f(\mathbf{x}_j).$$

Esto procede en tres pasos.

Primer paso: Demostramos (5) para $n = 2^k$ con $k \in \mathbb{N}$ por inducción. La convexidad en el punto medio nos dice que (5) es cierto para $k = 1$. Si vale para algún $k \in \mathbb{N}$ entonces

$$\begin{aligned} f\left(\frac{1}{2^{k+1}} \sum_{j=1}^{2^{k+1}} \mathbf{x}_j\right) &= f\left(\frac{1}{2^k} \sum_{j=1}^{2^k} \frac{\mathbf{x}_{2j-1} + \mathbf{x}_{2j}}{2}\right) \leq \frac{1}{2^k} \sum_{j=1}^{2^k} f\left(\frac{\mathbf{x}_{2j-1} + \mathbf{x}_{2j}}{2}\right) \\ &\leq \frac{1}{2^k} \sum_{j=1}^{2^k} \left(\frac{f(\mathbf{x}_{2j-1}) + f(\mathbf{x}_{2j})}{2}\right) = \frac{1}{2^{k+1}} \sum_{j=1}^{2^{k+1}} f(\mathbf{x}_j). \end{aligned}$$

Segundo paso: Demostramos que si (5) es cierto para algún $n_o + 1$ entonces también vale para n_o . Supongamos entonces la validez de (5) para $n_o + 1 \in \mathbb{N}$ con $n_o > 1$. Entonces cualesquiera sean $\{\mathbf{x}_j : j = 1, 2, \dots, n_o\} \subset \mathcal{K}$, definimos

$$\mathbf{x}_{n_o+1} := \frac{1}{n_o} \sum_{j=1}^{n_o} \mathbf{x}_j;$$

entonces

$$\sum_{j=1}^{n_o+1} \mathbf{x}_j = \left(\sum_{j=1}^{n_o} \mathbf{x}_j\right) + \frac{1}{n_o} \sum_{j=1}^{n_o} \mathbf{x}_j = \left(1 + \frac{1}{n_o}\right) \sum_{j=1}^{n_o} \mathbf{x}_j = \frac{n_o + 1}{n_o} \sum_{j=1}^{n_o} \mathbf{x}_j = (n_o + 1) \mathbf{x}_{n_o+1},$$

lo que demuestra que

$$\mathbf{x}_{n_o+1} = \frac{1}{n_o + 1} \sum_{j=1}^{n_o+1} \mathbf{x}_j.$$

En tal caso, por la hipótesis sobre n_o ,

$$f(\mathbf{x}_{n_o+1}) = f\left(\frac{1}{n_o + 1} \sum_{j=1}^{n_o+1} \mathbf{x}_j\right) \leq \frac{1}{n_o + 1} \sum_{j=1}^{n_o+1} f(\mathbf{x}_j) = \frac{1}{n_o + 1} \sum_{j=1}^{n_o} f(\mathbf{x}_j) + \frac{1}{n_o + 1} f(\mathbf{x}_{n_o+1});$$

o sea que

$$\frac{n_o}{n_o + 1} f(\mathbf{x}_{n_o+1}) \leq \frac{1}{n_o + 1} \sum_{j=1}^{n_o} f(\mathbf{x}_j),$$

vale decir

$$f\left(\frac{1}{n_o} \sum_{j=1}^{n_o} \mathbf{x}_j\right) = f(\mathbf{x}_{n_o+1}) \leq \frac{1}{n_o} \sum_{j=1}^{n_o} f(\mathbf{x}_j),$$

que es la afirmación de este segundo paso.

Tercer paso: Dado $n \in \mathbb{N}$ arbitrario, basta encontrar un p tal que $n \leq 2^p$ y a partir de 2^p donde vale (5) por el primer paso, bajar en $n - 2^p$ pasos para obtener (5) para n (y para todo natural menor

o igual que 2^p) usando el segundo paso. Esto completa la demostración de (5).

La segunda y última parte es la siguiente. Si ahora $k, n \in \mathbb{N}$ con $k < n$, y \mathbf{x}, \mathbf{y} son puntos arbitrarios de \mathcal{K} tenemos –tomando $\mathbf{x}_j = \mathbf{x}$ para $j = 1, 2, \dots, k$ y $\mathbf{x}_j = \mathbf{y}$ para $j = k + 1, \dots, n$ –

$$\begin{aligned} f\left(\frac{k}{n}\mathbf{x} + \left(1 - \frac{k}{n}\right)\mathbf{y}\right) &= f\left(\frac{k\mathbf{x} + (k-n)\mathbf{y}}{n}\right) \\ &\leq \frac{1}{n} \left(\sum_{j=1}^k f(\mathbf{x}) + \sum_{j=k+1}^n f(\mathbf{y}) \right) = \frac{k}{n}f(\mathbf{x}) + \left(1 - \frac{k}{n}\right)f(\mathbf{y}), \end{aligned}$$

lo que demuestra que (3) se cumple para todo $\lambda \in (0, 1)$ que sea racional. De la continuidad de f deducimos (3).

2. (*Convexidad y diferenciabilidad*). La siguiente caracterización de la convexidad por medio de la diferenciabilidad debería ser familiar: Si f admite derivadas parciales de segundo orden que son continuas entonces es convexa si y sólo si el Hessiano $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ –cuyos elementos de matriz son

$$H_{jk}(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_k} \right) (\mathbf{x}), \quad j, k = 1, 2, \dots, n -$$

es positivo semi-definido² para todo $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$; esto es el caso si los autovalores de la matriz $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ son no-negativos para todo $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$.

Si f es diferenciable³ entonces es convexa si y sólo si $f(\mathbf{y}) \geq f(\mathbf{x}) + (\nabla f(\mathbf{x})) \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{x})$ para todo $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathcal{K}$. Alternativamente, si $(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \cdot (\nabla f(\mathbf{x}) - \nabla f(\mathbf{y})) \geq 0$ para todo $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathcal{K}$.

Si f es convexa, todo mínimo local es un mínimo global.

3. Si f es convexa y congelamos m variables (donde $0 \leq m < n$) entonces f es convexa en las $n - m$ variables no congeladas. En efecto, congelando las primeras m variables,

$$\begin{aligned} &f(x_1, x_2, \dots, x_m, \lambda z_{m+1} + (1 - \lambda)y_{m+1}, \dots, \lambda z_n + (1 - \lambda)y_n) \\ &= f(\lambda(x_1, x_2, \dots, x_m, z_{m+1}, z_{m+2}, \dots, z_n) + (1 - \lambda)(x_1, x_2, \dots, x_m, y_{m+1}, y_{m+2}, \dots, y_n)) \\ &\leq \lambda f(x_1, x_2, \dots, x_m, z_{m+1}, z_{m+2}, \dots, z_n) + (1 - \lambda)f(x_1, x_2, \dots, x_m, y_{m+1}, y_{m+2}, \dots, y_n). \end{aligned}$$

En particular f es convexa en cada una de sus variables separadamente (dejando las otras fijas). Pero la inversa no es cierta: Considere

$$f(x, y) = x^2 e^{-y},$$

²Esto significa que la forma cuadrática (dependiente de \mathbf{x})

$$\mathbb{R}^n \ni \mathbf{r} \mapsto \langle \mathbf{r}, \mathbf{H}(\mathbf{x})\mathbf{r} \rangle = \sum_{j,k=1}^n r_j H_{jk}(\mathbf{x}) r_k$$

toma valores no negativos para todo $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^n$.

³ $f : O \rightarrow \mathbb{R}$ donde $O \subset \mathbb{R}^n$ es abierto, es diferenciable en $\mathbf{x} \in O$ si existe una transformación lineal $L : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ tal que

$$\lim_{\mathbf{h} \rightarrow 0} \frac{|f(\mathbf{x} + \mathbf{h}) - f(\mathbf{x}) - L\mathbf{h}|}{\|\mathbf{h}\|} = 0.$$

En tal caso las derivadas parciales f_{x_j} de f existen en \mathbf{x} y se tiene

$$L\mathbf{y} = \sum_{j=1}^n y_j f_{x_j}(\mathbf{x}) = \mathbf{y} \cdot \nabla f(\mathbf{x}).$$

en \mathcal{C}_2 o en \mathbb{R}^2 . Calculamos $f_x(x, y) = 2xe^{-y}$, $f_{xx}(x, y) = 2e^{-y} > 0$ con lo cual $x \mapsto f(x, y_o)$ es convexa para todo y_o fijo. También $f_y(x, y) = -x^2e^{-y}$, $f_{yy}(x, y) = x^2e^{-y} \geq 0$ de modo que a x_o fijo $y \mapsto f(x_o, y)$ es convexa. Sin embargo, con $f_{xy}(x, y) = -2xe^{-y}$,

$$\det(\mathbf{H}(x, y)) = -2x^2e^{-2y} \leq 0$$

así que $\mathbf{H}(x, y)$ no es positiva semi-definida y por ende no es convexa.

4. Ahí van ejemplos de funciones convexas que no son homogéneas: $f(x, y) = x^2 + y$, y $g(x, y) = e^{x-y}$. En cambio $f(x, y) = x \ln(x/(x+y))$ en \mathcal{C}_2 es homogénea de grado 1 pero no es ni convexa ni cóncava (en la variable x) aunque es convexa en la variable y .