Principios variacionales para los potenciales termodinámicos, I

G.A. Raggio

Consideramos estados de equilibrio dados por puntos $(U, \boldsymbol{X})$ en un subconjunto convexo $\mathcal{K}$ de $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^n$ donde U –que es la energía interna– y las variables $\boldsymbol{X} = (X_1, X_2, \cdots, X_n)$ –que son extensivas– alcanzan para la caracterización termodinámica del sistema. Vimos que la función entropía $(U, \boldsymbol{X}) \mapsto S(U, \boldsymbol{X})$ es homogenea de grado 1 y cóncava. Además,

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\boldsymbol{X}} > 0 \ ,$$

de modo que la entropía es estricatmente creciente en la energía interna al dejar las demás variables extensivas fijas. Esto es todo lo que necesitamos para aplicar el Teorema de la Función Inversa a la función $F : \mathcal{K} \to \mathbb{R} \times \mathbb{R}^n$ definida por $F(U, \boldsymbol{X}) = (S(U, \boldsymbol{X}), \boldsymbol{X})$ cuyo jacobiano es (∇ es el gradiente respecto de las variables $\boldsymbol{X}$ manteniendo a U constante)

$$\begin{pmatrix} 1/T = (\partial S/\partial U)_{\boldsymbol{X}} & | & & \nabla S & & \\ 0 & | & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & | & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & | & \cdot & \cdot & \cdot & \\ 0 & | & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} ;$$

cuya determinante es $(\partial S/\partial U)_{\boldsymbol{X}} > 0$. Con este teorema hay una función inversa G que aplica la imagen de $\mathcal{K}$ bajo F en $\mathcal{K}$ tal que su jacobiano es

$$\begin{pmatrix} T = 1/(\partial S/\partial U)_{\boldsymbol{X}} & | & & -T(\nabla S) & & \\ 0 & | & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & | & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & | & \cdot & \cdot & \cdot & \\ 0 & | & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} .$$

G define la función $U : (S, \boldsymbol{X}) \mapsto G_1(S, \boldsymbol{X})$ tal que:

$$S(G_1(Z, \boldsymbol{X}), \boldsymbol{X}) = Z \ \ , \ \ U(S(Y, \boldsymbol{X}), \boldsymbol{X}) = Y \ . \tag{1}$$

Considero dos valores S_1 y S_2 de la entropía, dos vectores fijos $\boldsymbol{X}^{(1)}$ y $\boldsymbol{X}^{(2)}$, y sus correspondientes valores de energía interna U_1 y U_2 tales que

$$S_1 = S(U_1, \boldsymbol{X}^{(1)}) \ , \ \ S_2 = S(U_2, \boldsymbol{X}^{(2)}) \ , \ \ U_1 = U(S_1, \boldsymbol{X}^{(1)}) \ , \ \ U_2 = U(S_2, \boldsymbol{X}^{(2)}) \ . \tag{2}$$

Ya que la entropía es cóncava tenemos para $0 < \lambda < 1$ que

$$\lambda S_1 + (1-\lambda)S_2 = \lambda S(U_1, \boldsymbol{X}^{(1)}) + (1-\lambda)S(U_2, \boldsymbol{X}^{(2)}) \leq S(\lambda U_1 + (1-\lambda)U_2, \lambda \boldsymbol{X}^{(1)} + (1-\lambda)\boldsymbol{X}^{(2)}) \ .$$

Y, como a $\boldsymbol{X}$ fijo el mapa $S \mapsto U(S, \boldsymbol{X})$ es creciente pues $T = (\partial U/\partial S)_{\boldsymbol{X}} > 0$, tengo que

$$\begin{aligned} & U(\lambda S_1 + (1-\lambda)S_2, \lambda \boldsymbol{X}^{(1)} + (1-\lambda)\boldsymbol{X}^{(2)}) \\ \leq \ & U(S(\underbrace{\lambda U_1 + (1-\lambda)U_2}_{=Y}, \underbrace{\lambda \boldsymbol{X}^{(1)} + (1-\lambda)\boldsymbol{X}^{(2)}}_{=\boldsymbol{X}}), \underbrace{\lambda \boldsymbol{X}^{(1)} + (1-\lambda)\boldsymbol{X}^{(2)}}_{=\boldsymbol{X}}) \ ; \end{aligned}$$

pero el miembro derecho de esta desigualdad es $U(S(Y,\boldsymbol{X}),\boldsymbol{X})$ que por (1) es igual a $Y=\lambda U_1+(1-\lambda)U_2$. Por lo tanto, usando (2)

$$U(\lambda S_1+(1-\lambda)S_2,\lambda\boldsymbol{X}^{(1)}+(1-\lambda)\boldsymbol{X}^{(2)})$$
$$\leq \lambda U_1+(1-\lambda)U_2=\lambda U(S_1,\boldsymbol{X}^{(1)})+(1-\lambda)U(S_2,\boldsymbol{X}^{(2)}) \ .$$

Esto demuestra que

$$\boxed{U \textbf{ es convexa en sus variables naturales } (S,\boldsymbol{X})} \ .$$

Recordemos el Principio de Entropía maximal: *A energía interna fija, los valores de las variables extensivas no fijadas son tales que maximizan la entropía para esa energía interna y los valores fijados de las variables extensivas.*
Si $(U_o,\boldsymbol{X}^{(o)})$ es un punto estacionario de la entropía con U_o y ciertas $X_j^{(o)}$ $(j\in J\subset\{1,2,\cdots,n\})$ fijas –vale decir $(\partial S/\partial X_k)(U_o,\boldsymbol{X}^{(o)})=0$ para $k\in\{1,2,\cdots,n\}\setminus J$– entonces $(U_o,\boldsymbol{X}^{(o)})$ es un máximo global de la entropía $S(U,\boldsymbol{X})$ a $U=U_O$ fijo y $X_j=X_j^{(o)}$ $(j\in J)$ fijas. Mostramos que con $S_o=S(U_o,\boldsymbol{X}^{(o)})$ (que es el valor máximo sujeto a los vínculos explicitados), tenemos que $U(S_o,\boldsymbol{X}^{(o)})$ es un mínimo global de $U(S,\boldsymbol{X})$ sujeta a los vínculos $S=S_o$ y $X_j=X_j^{(o)}$ para $j\in J$. Tenemos, para $k\notin J$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_k}\right)_{U=U_o,X_j=X_j^{(o)},etc}=-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X_k}\right)_{U=U_o,X_j=X_j^{(o)},etc}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_j=X_j^{(o)},etc}}=-T\left(\frac{\partial S}{\partial X_k}\right)_{U=U_o,X_j=X_j^{(o)},etc} ,$$

lo que se anula evaluando en el punto estacionario $(U_o,\boldsymbol{X}^{(o)})$. Pero por la convexidad de U este punto estacionario corresponde necesariamente a un mínimo global. También podemos argumentar a la inversa partiendo de un punto estacionario de U para obtener uno de S. Esto prueba la equivalencia del Principio de Entropía maximal y el Principio de Energía Interna Minimal: *A entropía fija, los valores de las variables extensivas no fijadas son tales que minimizan la energía interna para esa entropía y los valores fijados de las variables extensivas.*