

5 Tema 5

5.1 Elección de variables independientes.

Para un sistema fluido las variables termodinámicas necesarias para la descripción de un estado de equilibrio son (T, V, N) . Las funciones termodinámicas se pueden expresar en términos de estas variables, por ejemplo $U(T, V, N)$, $S(T, V, N)$, $F(T, V, N)$, etc. Para simplificar el argumento durante esta sección, supondremos que la masa, N , es constante (sistema cerrado). Si tomamos la energía interna $U(T, V, N)$ y tenemos en cuenta que N es constante, $dN = 0$, se puede escribir

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV.$$

Similarmente para la entropía $S(N, V, T)$,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV,$$

o para la energía libre de Helmholtz

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} dV,$$

o cualquier otra función que sea de interés.

Es posible sustituir algunas de las variables termodinámicas originales por otras. Por ejemplo, podemos eliminar la temperatura T en favor de la energía interna U , sustituyendo $T = T(U, N, V)$, una relación que se obtiene despejando T de la relación $U = U(T, V, N)$. Si expresamos la entropía en términos de U , V y N , $S(U, V, N)$ tenemos (recordar que estamos tomando $dN = 0$ en esta argumentación):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV.$$

Usando la relación fundamental,

$$dU = TdS - pdV, \tag{5.1}$$

en la forma $dS = dU/T + pdV/T$, obtenemos por comparación con la forma diferencial anterior:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}.$$

Hay un sinfín de posibilidades. Por ejemplo, podemos también eliminar la temperatura en función de la entropía $T(S, V, N)$ y expresar la energía interna en función de la entropía como $U(S, V, N)$, con la forma diferencial asociada:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV.$$

Comparando esta expresión con $dU = TdS - pdV$ llegamos a

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}.$$

También podríamos sustituir el volumen por la presión usando la ecuación de estado $p(T, V, N)$ para despejar $V = V(T, p, N)$. Recordemos que habíamos definido la entalpía $H = U + pV$. Su diferencial es $dH = dU + pdV + Vdp$ que, al substituir la ecuación fundamental (5.1), queda como $dH = TdS + Vdp$. Esta expresión nos dice directamente que considerando la función $H(S, p, N)$ se tiene

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N}.$$

El que $dU = TdS - pdV$ o que $dH = TdS + Vdp$ tengan formas particularmente sencillas en términos de variables o funciones termodinámicas fundamentales (entropía, presión, volumen, temperatura) nos dice que las *variables naturales o canónicas* de la energía interna son (S, V, N) y no (T, V, N) y que las variables naturales de la entalpía son (S, p, N) . Por variables naturales entendemos aquellas en las que la forma diferencial adopta una forma sencilla en términos de variables termodinámicas fundamentales. Uno puede elegir las variables termodinámicas que le plazcan para describir un sistema físico, pero algunas relaciones matemáticas son más sencillas eligiendo unas variables u otras. Uno puede elegir $U(S, V, N)$ y usar $dU = TdS - pdV$ o elegir $U(T, V, N)$ y escribir $dU = C_V dT - pdV$, pero C_V no es una variable o función fundamental como pueda ser la entropía. El calor específico se define con $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$ y es una función derivada de $U(T, V, N)$.

Es posible hacer elecciones más exóticas, así podemos eliminar p en función de la variable $z = pV$ como hicimos en el diagrama de Amagat. Muchas de estas elecciones tienen su interés en la resolución de determinados problemas en física o ingeniería.

Una representación usual y útil para algunos procesos es elegir las variables (T, S) (otra vez a N constante) para hacer el llamado *diagrama entrópico*. Recordemos que en el diagrama (p, V) usual para sistemas fluidos el trabajo hecho por el sistema al pasar del punto (p_1, V_1) al (p_2, V_2) viene dado por $\int_1^2 pdV$ usando la función $p(T, V, N)$ que corresponda al proceso en cuestión. Si usamos el diagrama (T, S) el área bajo una trayectoria reversible $(T_1, S_1) \rightarrow (T_2, S_2)$ corresponde al calor recibido durante el proceso $Q_R = \int_1^2 \bar{d}Q_R = \int_1^2 TdS$. Imaginemos ahora que el proceso $1 \rightarrow 2$ corresponde a un ciclo reversible (siendo el punto 2 equivalente al 1). Entonces las integrales \int_1^2 se transforman en integrales a lo largo de un ciclo \oint , de manera que $Q_R = \oint TdS$ mientras

que $W_R = \oint pdV$. Como al recorrer un ciclo entero las funciones de estado no cambian, tenemos $\Delta U = 0 = Q_R - W_R$ de donde se deduce $\oint pdV = \oint TdS$. Las áreas dentro de un ciclo reversible son las mismas en un diagrama (p, V) o (T, S) ¹.

Un ciclo de Carnot tiene una representación sencilla en un diagrama (T, S) . Las isoterms $T = \text{constante}$ son rectas horizontales mientras que las adiabáticas $S = \text{constante}$ son rectas verticales. Durante cada isoterma el calor intercambiado es $Q = T\Delta S$, de manera que el rendimiento es:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

según el resultado ya conocido.

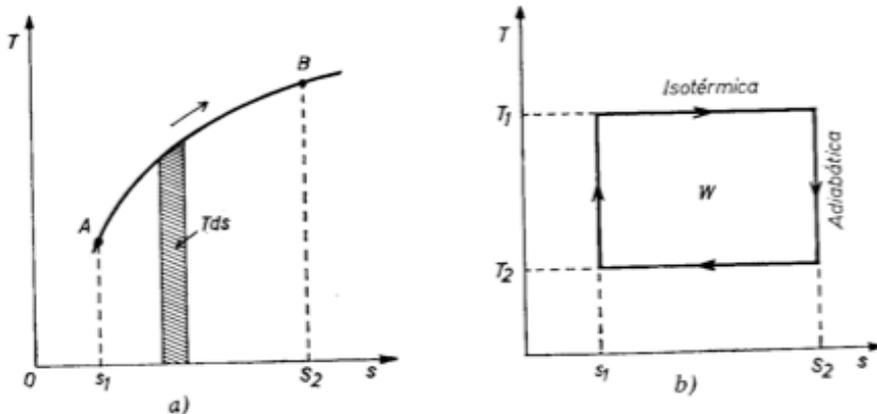


FIG. 8.3. Diagrama entrópico. a) Transformación reversible. b) Ciclo de Carnot.

La elección de unas variables u otras y el hecho de que la entropía sea una función de estado (junto a las ya conocidas: presión, volumen, temperatura, energía interna, etc.) permite deducir una serie de relaciones matemáticas. Por ejemplo, tomamos para un sistema fluido como variables independientes la temperatura T y el volumen V (seguiremos considerando un sistema cerrado donde el número de partículas, la masa, es constante). Habíamos definido los coeficiente calorimétricos C_V y ℓ de tal manera que $dQ = C_V dT + \ell dV$, como además $dW = pdV$ el primer principio es

$$dU = dQ - dW = C_V dT + (\ell - p)dV$$

y la relación fundamental $TdS = dU + pdV$ lleva a

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$$

¹Esto se puede expresar diciendo que la transformación de coordenadas $(p, V) \rightarrow (T, S)$ tiene jacobiano igual a 1.

Como dS y dU son diferenciales exactas² obtenemos

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial(\ell - p)}{\partial T}\right)_{V,N}, \\ \left(\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial(\ell/T)}{\partial T}\right)_{V,N}.\end{aligned}$$

Unas manipulaciones sencillas llevan a:

$$\begin{aligned}\ell &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.\end{aligned}$$

Por tanto, si conocemos la ecuación de estado $p = p(T, V, N)$ y el valor de la capacidad calorífica en un solo punto $C_V(T, V_0, N)$, podremos conocer ℓ directamente y C_V mediante integración:

$$C_V(T, V, N) = C_V(T, V_0, N) + T \int_{V_0}^V dV \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

Si ahora consideramos que las variables independientes son la presión p y la temperatura T , resulta conveniente trabajar con la entalpía $H(T, p, N) = U(T, V, N) + pV$ donde en el lado derecho debemos reemplazar V por la función que se sigue de la ecuación de estado $V(T, p, N)$. Así $dH = dU + pdV + Vdp = dQ + Vdp$ y usando los coeficientes calorimétricos $dQ = C_p dT + hdp$, se tiene

$$dH = C_p dT + (h + V)dp.$$

Que, al ser una forma diferencial exacta, implica

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,N} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}.$$

Para la entropía se tiene $TdS = dU - pdV = dH - Vdp = C_p dT + hdp$ o

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dp,$$

implicando a su vez:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{C_p}{T}\right)}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial \left(\frac{h}{T}\right)}{\partial T}\right)_{p,N},$$

²Recordemos que si tenemos una función $f(x, y)$ tal que $df = a(x, y)dx + b(x, y)dy$ se deduce de la igualdad de las derivadas segundas que $\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y$.

o

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_{T,N} = -\frac{h}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,N}.$$

Manipulando estas expresiones llegamos a:

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N},$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_{T,N} = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_{p,N}.$$

Si combinamos las fórmulas anteriores para ℓ , h con las relaciones entre esas cantidades y C_V , C_p deducidas en un capítulo anterior llegamos a la llamada relación de Mayer:

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N},$$

o

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T}$$

en términos del coeficiente de dilatación α y el de compresibilidad isoterma κ_T .

Por último, mencionaremos las ecuaciones TdS que nos dan la variación de la entropía en función de las variaciones de (T, V) , (T, p) o (V, p) a nuestra elección en un proceso reversible $TdS = dQ$:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp,$$

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

$$TdS = \lambda dV + \mu dp.$$

5.2 Potenciales termodinámicos

El segundo principio afirma que $\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$. Para calcular el cambio de entropía del universo tenemos que calcular el del sistema y el del entorno, lo que puede ser engorroso. Hay algunas ocasiones en las que es posible relacionar el cambio de entropía del universo con propiedades únicamente del sistema y entonces se puede calcular $\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$ usando solo funciones del sistema, lo que es más conveniente. Los dos casos en los que esto se puede hacer de manera sencilla son aquellos procesos que ocurren a volumen y temperatura constantes y aquellos que ocurren a presión y temperatura constantes. Ambos procesos responden a situaciones experimentales comunes.

Si un proceso ocurre a volumen constante, el trabajo es cero $dW = pdV = 0$. Por lo que el primer principio aplicado al sistema dice $\Delta U_{\text{sistema}} = Q_{\text{sistema}}$. Por otra parte el calor que recibe el baño térmico que está a una temperatura T constante es $-Q_{\text{sistema}}$ y

la variación de entropía del baño es $\Delta S_{\text{baño}} = \frac{-Q_{\text{sistema}}}{T} = \frac{-\Delta U_{\text{sistema}}}{T}$. La variación de entropía del universo es:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{baño}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta U_{\text{sistema}}}{T}$$

y se puede calcular usando solo funciones de estado del sistema. Es costumbre definir la función llamada de *energía libre de Helmholtz*³ $F \equiv U - TS$ de manera que

$$\Delta F_{\text{sistema}} = -T \Delta S_{\text{universo}}.$$

Para un proceso que ocurre a temperatura y volumen constantes, el segundo principio $\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$ nos lleva a

$$\Delta F_{\text{sistema}} \leq 0$$

correspondiendo la igualdad a los procesos reversibles. Realmente lo que hemos usado es que el sistema no ha hecho trabajo. La conclusión de que $\Delta F_{\text{sistema}} \leq 0$ se puede generalizar a cualquier proceso en que no se haya hecho trabajo aunque haya cambiado el volumen, por ejemplo en una expansión libre de un gas.

Si tenemos ahora un proceso a presión constante, el trabajo es $W_{\text{sistema}} = p\Delta V$ y el calor intercambiado por el sistema es $Q_{\text{sistema}} = \Delta U_{\text{sistema}} + p\Delta V$, que sabemos que se puede escribir como $\Delta Q_{\text{sistema}} = \Delta H$, el cambio de la entalpía. El cambio de entropía del baño es $\Delta S_{\text{baño}} = \frac{-Q_{\text{sistema}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$. La variación de entropía del universo es:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{baño}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

y, otra vez, se puede calcular usando solo funciones de estado del sistema. Se introduce ahora la función *energía libre de Gibbs*⁴, definida por $G = H - TS = U + pV - TS$, de manera que

$$\Delta G_{\text{sistema}} = -T \Delta S_{\text{universo}}.$$

Para un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, el segundo principio dice que

$$\Delta G_{\text{sistema}} \leq 0$$

correspondiendo la igualdad a los procesos reversibles. Más generalmente, esta desigualdad es válida para cualquier proceso en el que el único trabajo sea el trabajo de expansión pdV .

El nombre de *energía libre* que se le da a la función F tiene que ver con una interpretación física. Supongamos ahora que un sistema evoluciona siguiendo cualquier proceso (reversible o no) del punto inicial 1 al final 2, ambos de equilibrio. Según el

³Hay libros, preferentemente pero no exclusivamente en la literatura química, que usan la letra A (del alemán *Arbeit*, trabajo) para designar a la energía libre de Helmholtz. De hecho, la IUPAC recomienda usar la letra A y llamar a esta función *energía de Helmholtz*. A F a veces se le llama, sencillamente, función de Helmholtz.

⁴También se le llama energía de Gibbs, función de Gibbs o entalpía libre.

primer principio, el trabajo que hace el sistema (positivo o negativo) está relacionado con el calor mediante $W = Q - \Delta U = Q + U_1 - U_2$. Supongamos ahora que el entorno del sistema es un foco térmico a una temperatura constante T . Durante el proceso del sistema, su temperatura puede ser cualquiera (o incluso no estar bien definida) pero como los estados 1 y 2 son de equilibrio será $T_1 = T_2 = T$. Al ser el foco a temperatura constante y absorber un calor $-Q$ (recordemos que $+Q$ es el calor recibido por el sistema) el cambio de la entropía del foco es $\Delta S_{\text{baño}} = -\frac{Q}{T}$. Si la energía del sistema ha cambiado en $\Delta S_{\text{sistema}} = S_2 - S_1$ el principio de aumento de la entropía del universo dice que

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{baño}} = S_2 - S_1 - \frac{Q}{T} \geq 0,$$

o que $T(S_2 - S_1) \geq Q$. El trabajo que hace el sistema satisface

$$W = Q - \Delta U = Q + U_1 - U_2 \leq T(S_2 - S_1) + U_1 - U_2 = F_1 - F_2 \Rightarrow W \leq -\Delta F$$

Es decir, en un proceso que ocurre interaccionando con un baño a temperatura constante, la máxima cantidad de trabajo que podemos obtener es igual a la disminución (fijémonos en el signo $-\Delta F$) de la energía libre de Helmholtz. Fijémonos que no estamos suponiendo que el sistema es un sistema fluido para el cual $dW = pdV$, el razonamiento aplica a cualquier sistema que haga cualquier tipo de trabajo, por ejemplo una reacción química que genera corriente eléctrica que se usa para hacer mover un motor eléctrico que hace subir un peso.

Si el proceso fuera adiabático, $Q = 0$, el trabajo que extraeríamos de él sería igual íntegramente a la disminución de su energía interna $W = -\Delta U = U_1 - U_2$. Lo que nos dice la segunda ley es que si un proceso ocurre a temperatura constante la máxima cantidad de trabajo que podemos obtener es igual a la variación de la energía libre de Helmholtz $W \leq W_{\text{max}} = -\Delta F = F_1 - F_2$. Como $F = U - TS$ es equivalente a decir que hay una cantidad de energía, TS , que no sirve para hacer trabajo en un proceso cuyas temperaturas iniciales y finales sean las mismas. La energía que sí podemos usar, la "energía libre", es $F = U - TS$.

Si en un proceso irreversible no se hace trabajo (por ejemplo en una expansión libre) ya hemos visto que el segundo principio se expresa como $\Delta F < 0$. Esto lo interpretamos como que en ese proceso irreversible disminuye la capacidad del sistema para hacer trabajo, es lo que antes habíamos denominado "trabajo perdido" en el proceso irreversible.

Es posible dar una interpretación parecida a la energía libre de Gibbs. Para ello suponemos un sistema que hace un proceso pasando del punto 1 al 2, ambos de equilibrio, en presencia de un baño que proporciona una temperatura T constante y una presión p también constante. Recordemos que durante el proceso no podemos asegurar que la temperatura y la presión del sistema serán siempre iguales a T y p respectivamente, pero sí podemos afirmar que $T_1 = T_2 = T$, $p_1 = p_2 = p$ ya que los estados iniciales y finales son de equilibrio. El sistema es completamente general y durante el proceso puede haber hecho trabajo de expansión $p(V_2 - V_1)$ y cualquier otro tipo de trabajo que llamamos $W_{\text{útil}}$ (el trabajo que no es de expansión). El primer principio nos dice

que $p(V_2 - V_1) + W_{\text{útil}} = Q - \Delta U$. El mismo razonamiento anterior nos lleva a que $Q \leq T(S_2 - S_1)$, de manera que

$$W_{\text{útil}} = Q + U_1 - U_2 + pV_1 - pV_2 \leq U_1 - U_2 + pV_1 - pV_2 + TS_2 - TS_1$$

En términos de la energía libre de Gibbs $G = H - TS = U + pV - TS$, escribiremos

$$W_{\text{útil}} \leq G_1 - G_2 = -\Delta G$$

Es decir, en aquellos procesos que se realizan en un entorno de temperatura y presión constantes, el máximo trabajo (no de expansión) que podemos obtener del sistema es igual a la disminución de la energía libre de Gibbs. El interés de la función de Gibbs radica en que son muchos los procesos que ocurren en un ambiente a temperatura y presión constantes (lo típico en un laboratorio o la naturaleza) y entonces nos limita la cantidad de trabajo que podemos obtener de **cualquier** proceso.

Las nuevas funciones que hemos definido F y G son funciones de estado y pueden escribirse en términos de las variables termodinámicas que nos sean más adecuadas, sea (T, V, N) , (U, V, N) , (U, p, N) , (S, U, N) , etc. Sin embargo hay un conjunto de variables ("variables canónicas") en las que cada función se expresa de manera "más natural". Ahora veremos qué queremos decir con esto.

5.3 Variables canónicas

Hemos razonado que las variables canónicas de la energía interna son $U(T, V, N)$ y las de la entalpía $H(T, p, N)$. Veamos ahora la energía libre de Helmholtz. De su definición $F = U - TS$ se sigue

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

de manera que

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

y nos hace ver que la energía libre de Helmholtz se expresa en sus variables canónicas: $F(T, V, N)$.

Finalmente, para la función de Gibbs $G = U + pV - TS$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

que conduce a

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}, \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}$$

y nos dice que la energía libre de Gibbs se expresa en sus variables canónicas: $G(T, p, N)$ ⁵.

⁵Hay una regla mnemotécnica que consiste en escribir las iniciales de la frase *Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers*, o *Goya Pintó Hace Siglos Una Verdadera Fuente Térmica*, o cualquier otra que se le ocurra al alumno, en los vértices y aristas de un cuadrado, empezando por una arista. Las variables canónicas de una arista son las de los vértices adyacentes: las de G son T, p , las de H son p, S , las de U son S, V y las de F son V, T .

Recordemos que la energía interna y la entropía son funciones extensivas. Eso quiere decir que en términos de sus variables naturales se puede escribir

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= Ns(u, v), \\ U(S, V, N) &= Nu(s, v), \quad s = S/N, v = V/N, u = U/N. \end{aligned}$$

Esto se traslada al resto de potenciales termodinámicos deducidos a partir de ellos:

$$\begin{aligned} H(S, p, N) &= Nh(s, p), \quad h = H/N, \\ F(T, V, N) &= Nf(T, v), \quad f = F/N, \\ G(T, p, N) &= Ng(T, p), \quad g = G/N. \end{aligned}$$

5.4 Relaciones de Maxwell

El que las existan funciones de estado tiene una consecuencia directa sobre sus derivadas. Aplicando el resultado de la nota 2 a pie de página a la forma diferencial $dU = TdS - pdV$ obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (5.2)$$

que se denomina primera relación de Maxwell. Las siguientes salen de considerar la forma $dH = TdS + Vdp$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (5.3)$$

la $dF = -pdV - SdT$ lleva a:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (5.4)$$

y la $dG = Vdp - SdT$ a

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.5)$$

Las relaciones de Maxwell son importantes porque (i) permiten deducir toda una serie de igualdades matemáticas entre funciones (igualdades que se han de verificar en el laboratorio), (ii) permiten calcular algunas funciones de estado a partir de medidas de magnitudes más sencillas. Tomemos, por ejemplo, la entropía cuya definición $\left(dS = \frac{\delta Q_R}{T}\right)$ puede no ser lo más adecuado desde el punto de vista experimental.

Sin embargo, si queremos saber cómo cambia la entropía al variar el volumen, usamos (5.4) y el hecho de que la derivada en el lado derecho se puede obtener únicamente a partir de la ecuación de estado y las relaciones entre derivadas parciales ya desarrolladas (relación cíclica): $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$ siendo $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \text{ de donde}$$

$$S(T, V_2, N) = S(T, V_1, N) + \int_1^2 dV \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

que permite estudiar la variación de la entropía en términos de magnitudes deducibles de la ecuación de estado.

5.5 La transformada de Legendre

La transformada de Legendre es una manera de obtener una función $L(z)$ a partir de otra $f(x)$. Para ello se define $z = f'(x)$ y de aquí se despeja $x(z)$. Para este paso es esencial que la ecuación $z = f'(x)$ tenga solución única, es decir, que $f'(x)$ sea inyectiva. Esto se consigue, por ejemplo, si $f(x)$ es una función estrictamente convexa o cóncava⁶. Finalmente se define

$$L(z) \equiv f(x(z)) - zx(z), \quad z = f'(x),$$

Veamos un ejemplo, sea $f(x) = x^2$, como $f'(x) = 2x = z$ tenemos la relación $x(z) = z/2$ y la transformada de Legendre es

$$L(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^2 - \frac{z}{2}z = -\frac{z^2}{4}.$$

La derivada de la función transformada de Legendre es:

$$L'(z) = \frac{dL(z)}{dz} = f'(x(z))x'(z) - zx'(z) - x(z) = -x(z)$$

donde hemos usado que $f'(x(z)) = z$. Se puede escribir:

$$df = zdx, \quad dL = -xdz.$$

Para la derivada segunda:

$$L''(z) = \frac{d^2L(z)}{dz^2} = \frac{d}{dz} \left(\frac{dL(z)}{dz} \right) = -\frac{dx(z)}{dz} = \frac{-1}{\frac{dz(x)}{dx}} = \frac{-1}{\frac{d^2f(x)}{dx^2}} = \frac{-1}{f''(x)}$$

Por tanto, si $f(x)$ es una función estrictamente cóncava (derivada segunda negativa) entonces $L(z)$ es una función estrictamente convexa (derivada segunda positiva). Si

⁶Una función es estrictamente convexa si $f(\lambda x + (1-\lambda)y) < \lambda f(x) + (1-\lambda)f(y), \forall \lambda \in (0, 1), x \neq y$.

Esta condición se puede relajar a $f\left(\frac{x_1+x_2}{2}\right) < \frac{1}{2}f(x_1) + \frac{1}{2}f(x_2), x_1 \neq x_2$. Una condición suficiente es que la segunda derivada sea estrictamente positiva $f''(x) > 0$. Una función $f(x)$ es cóncava si $-f(x)$ es convexa. En la literatura matemática se suele usar el concepto de función cóncava como la que nosotros (físicos) hemos definido como convexa y viceversa.

$f(x)$ es una función estrictamente convexa entonces $L(z)$ es una función estrictamente cóncava. Como la condición para que una función tenga transformada de Legendre es que sea estrictamente cóncava o convexa, resulta que se puede definir la transformada de Legendre de la transformada de Legendre. Es un ejercicio demostrar que la transformada de la transformada es la función original.

Si tenemos una función de dos variables $f(x_1, x_2)$ podemos hacer la transformada de Legendre respecto a la primera variable, la segunda, o las dos. El proceso es una generalización inmediata del que hemos definido para una variable.

(i) Respecto a la primera variable. Definimos $z_1 = \left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \right)_{x_2}$ y de aquí despejamos $x_1(z_1, x_2)$ (suponemos que es posible encontrar de manera unívoca la función inversa). Definimos

$$\begin{aligned} L_1(z_1, x_2) &\equiv f(x_1(z_1, x_2), x_2) - z_1 x_1(z_1, x_2) \\ z_1 &= \left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_2} \right)_{x_1} \end{aligned}$$

(ii) Respecto a la segunda variable. Definimos $z_2 = \left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_2} \right)_{x_1}$ y de aquí despejamos $x_2(x_1, z_2)$ (suponemos que es posible encontrar de manera unívoca la función inversa). Definimos

$$\begin{aligned} L_2(x_1, z_2) &\equiv f(x_1, x_2(x_1, z_2)) - z_2 x_2(x_1, z_2), \\ z_2 &= \left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \right)_{x_2} \end{aligned}$$

(iii) Respecto a las dos variables. Definimos $z_1 = \left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \right)_{x_2}$, $z_2 = \left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_2} \right)_{x_1}$ y de aquí despejamos $x_1(z_1, z_2), x_2(z_1, z_2)$. Definimos la doble transformada de Legendre como

$$\begin{aligned} L_{12}(z_1, z_2) &\equiv f(x_1(z_1, z_2), x_2(z_1, z_2)) - z_1 x_1(z_1, z_2) - z_2 x_2(z_1, z_2) \\ z_1 &= \left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \right)_{x_2} \\ z_2 &= \left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_2} \right)_{x_1} \end{aligned}$$

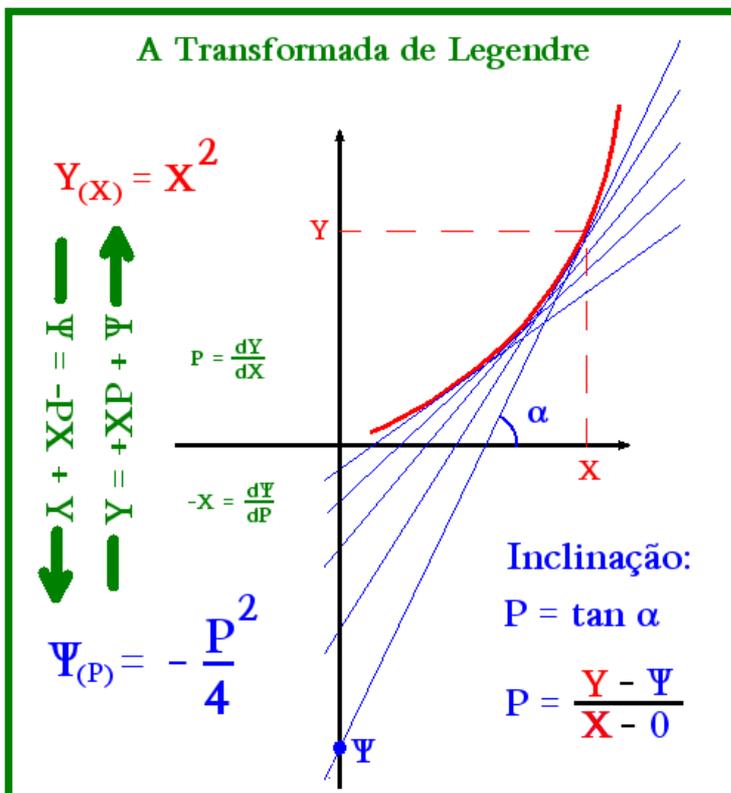
En lo que respecta a las diferenciales, de $df = z_1 dx_1 + z_2 dx_2$, se sigue:

$$\begin{aligned} dL_1(z_1, x_2) &= -x_1 dz_1 + z_2 dx_2, \\ dL_2(x_1, z_2) &= z_1 dx_1 - x_2 dz_2, \\ dL_{12}(z_1, z_2) &= -x_1 dz_1 - x_2 dz_2 \end{aligned}$$

expresando los lados derechos de cada igualdad en función de las variables relevantes de la función del lado izquierdo.

La transformada de Legendre tiene una interpretación gráfica que, en el caso de una variable, es como sigue:

Si $z = f'(x)$ es la pendiente en un punto de la curva $y = f(x)$, entonces la coordenada en el origen de la recta tangente en el punto x es $L(z)$. La ecuación de la recta tangente es $y(x) = zx + L(z)$, o $L(z) = y - zx$, la definición de la transformada de Legendre.



5.6 Condiciones de equilibrio: Principio de máxima entropía. Principio de mínima energía

El segundo principio nos dice que la entropía de un sistema aislado aumenta en un proceso irreversible. Un proceso irreversible se puede iniciar, por ejemplo, cuando estamos en una situación de equilibrio con unos valores de (U, V', N) dados y variamos de manera súbita las condiciones externas. Por ejemplo, podemos abrir una espita y permitir que un gas (ideal) ocupe un volumen $V > V'$ en condiciones, por ejemplo, adiabáticas. La pregunta es ¿lo ocupará?. La condición final es (U, V, N) . Como $S(U, V, N) > S(U, V', N)$ (la dependencia es $S \propto \log V$) el proceso es espontáneo. La entropía aumenta y toma el valor (máximo) que corresponde a las nuevas condiciones externas.

El estado inicial donde el gas ocupa solo un volumen V' sigue disponible para el sistema, pero éste de alguna manera “decide” no limitarse a V' sino ocupar todo el volumen disponible. El estado (U, V', N) es un estado “virtual” respecto al estado de equilibrio (U, V, N) . Podemos escribir este estado virtual como $(U, V, N; V')$ añadiendo el valor de la variable V' como indicador de ese estado virtual respecto al estado de equilibrio (U, V, N) . Podemos considerar otros estados virtuales, estados que son compatibles con los valores globales (U, V, N) pero que no son de equilibrio. Lo serían si añadiéramos alguna ligadura externa adicional que “obligara” al sistema a cumplir esa ligadura. Un estado virtual podría ser considerar que el volumen total se divide en dos $V = V_1 + V_2$ de manera que las partículas se repartan $N = N_1 + N_2$ y la energía $U = U_1 + U_2$. Un estado virtual sería un estado $(U, V, N; U_1, V_1, N_1)$ (no es necesario decir qué valen $U_2 = U - U_1, V_2 = V - V_1, N_2 = N - N_1$). Ese estado virtual podría ser un estado de equilibrio si impusiéramos al sistema a estar en él mediante un proceso hipotético cuyo resultado sea que haya dos gases ocupando los estados (U_1, V_1, N_1) y (U_2, V_2, N_2) y separados mediante una pared adiabática, rígida y no porosa. Si llamamos \mathbf{E} al estado de equilibrio y \mathbf{V} al estado virtual (respecto a \mathbf{E}), el proceso $\mathbf{V} \rightarrow \mathbf{E}$ es espontáneo, pero no el inverso $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{V}$.

La transición del estado virtual \mathbf{V} al estado de equilibrio \mathbf{E} puede ser incluso más general y no tener por qué mantener constante la energía U , el volumen V y la masa N . Podemos, por ejemplo, tener una reacción química dentro de un recipiente cerrado adiabáticamente a volumen constante. Si en el estado inicial (antes de la reacción) tenemos dos gases $(U_1, V, N_1), (U_2, V, N_2)$, después de la reacción tenemos un estado final que se caracteriza por una energía $U = U_1 + U_2$ la misma presión p y unos nuevos valores del número de átomos de cada gas N'_1, N'_2 (el número de átomos del producto resultante se obtiene de N_1, N_2, N'_1, N'_2 según la estequiometría de la reacción). Si el proceso $(U, V, N; U_1, N_1) \rightarrow (U, V, N'; U'_1, V, N'_1)$ es espontáneo habrá habido un aumento de entropía. Una vez se ha producido el proceso, el estado de partida $(U, V, N; U_1, N_1)$ es un estado virtual respecto al de equilibrio $(U, V, N'; U'_1, N'_1)$. Si el proceso es adiabático pero a presión constante, es la entalpía la que se conserva y podemos considerar al estado como $(H, p, N; H_1, N'_1)$

En general, pues, un estado de equilibrio vendrá caracterizado por unas valores de las variables termodinámicas $(Z_1, Z_2, \dots; X_1, X_2, \dots) \equiv (Z; X)$ siendo los valores de las variables X_i determinados completamente por los de las variables Z_i . Las variables Z_i son las variables termodinámicas elegidas para la caracterización del estado de equilibrio (y responden a ligaduras externas) mientras que las X_i son variables, macroscópicas, que responden a ligaduras de variables internas. Cuando los valores de X_i no corresponden a los que deben tener por no estar en equilibrio, decimos que el estado $(Z; X')$ es un estado virtual compatible con las ligaduras externas.

Un estado virtual pasa espontáneamente al estado de equilibrio. El segundo principio nos dice que la entropía del sistema de equilibrio es mayor que la del sistema virtual. Llegamos a la conclusión de que el estado de equilibrio es aquel que maximiza la entropía respecto de las variables que representan las ligaduras internas compatibles con las ligaduras externas.

Veamos un ejemplo antes de seguir. Tenemos un gas ideal encerrado en condiciones

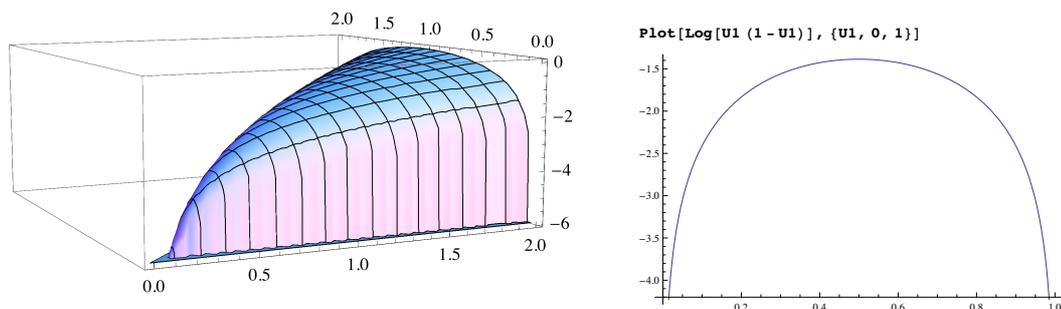
adiabáticas caracterizado por las variables $Z = (U, V, N)$. Un estado virtual es, por ejemplo, que el gas ocupe solo un volumen V_1 del recipiente, estado $(U, V, N; V_1)$. La entropía de este estado es

$$S(U, V, N; V_1) = S(U, V_1, N) = Nk \ln \left[a_0 \frac{V_1}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{1/(\gamma-1)} \right].$$

Como función de V_1 esta función es monótona creciente, por lo que el volumen debe ser lo más grande posible **compatible con las ligaduras externas** que, en este caso, nos dice que $V_1 \leq V$, de manera que el valor de equilibrio es $V_1 = V$ y el gas ocupa todo el volumen. Sigamos con el mismo ejemplo. Imaginemos el estado virtual en el que la energía del gas se divide de manera asimétrica entre los dos volúmenes $V/2$ (y que contienen cada uno el mismo número de partículas). El estado virtual es $(U, N, V; U_1)$ y su entropía es la suma de los dos subvolúmenes

$$\begin{aligned} S(U, V, N; U_1) &= S(U_1, V/2, N/2) + S(U - U_1, V/2, N/2) \\ &= \frac{N}{2} k \ln \left[a_0 \frac{V/2}{N/2} \left(\frac{U_1}{N/2} \right)^{1/(\gamma-1)} \right] + \frac{N}{2} k \ln \left[a_0 \frac{V/2}{N/2} \left(\frac{U - U_1}{N/2} \right)^{1/(\gamma-1)} \right] \\ &= \frac{N}{2} k \ln \left[\left(a_0 \frac{V}{N} \right)^2 \left(\frac{4U_1(U - U_1)}{N^2} \right)^{1/(\gamma-1)} \right] \end{aligned}$$

Plot3D[Log[U1 (U - U1)], {U, 0, 2}, {U1, 0, 2}]



El máximo de esta función está en $U_1 = U/2$ que es el valor esperado de equilibrio. Se puede ver fácilmente que la entropía de este estado es la de equilibrio $S(U, N, V; U/2) = S(U, N, V)$.

La fuerza de este resultado es tal que algunos autores⁷ lo elevan a una categoría fundamental. La Termodinámica se puede fundamentar **postulando** que existe una función de estado $S(U, N, V)$, llamada entropía, que satisface:

- 1.- Los valores que toman las variables de estado en equilibrio son aquellos que maximizan la entropía condicionado a las ligaduras externas.
- 2.- La entropía de un sistema compuesto es la suma de los subsistemas constituyentes.

⁷L. Tisza y H.B. Callen han sido los impulsores y principales defensores de este método, que ha sido desarrollado de manera pedagógica y completa en el libro de H.B. Callen *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, que ha creado una escuela termodinámica.

Esta formulación constituye una alternativa a la tradicional, en términos de máquinas y focos térmicos, rendimiento, etc.

Resumiendo, si tenemos un estado de equilibrio caracterizado por unas variables Z y unos estados virtuales $(Z; X)$ compatibles con Z , los valores que toman X en el equilibrio son aquéllos que maximizan $S(Z; X)$. Para un sistema aislado en un volumen fijo, variables adecuadas son $Z = (U, V, N)$. La condición de máximo se escribe como

$$S(U, V, N; X_{\text{eq}}) > S(U, V, N; X), \quad X_{\text{eq}} \neq X.$$

Por tanto, si variamos X con respecto a sus valores de equilibrio, tenemos

$$\delta S \equiv S(U, V, N; X_{\text{eq}} + \delta X) - S(U, V, N, X_{\text{eq}}) < 0, \quad \delta X \neq 0. \quad (5.6)$$

Lo que nos lleva al enunciado del **principio de máxima entropía**: En todo proceso virtual de un sistema aislado en equilibrio en el que la energía, el volumen y la masa permanezcan constantes decrece la entropía.

Es importante entender que la relación (5.6) es válida para cualquier valor de δX , no necesariamente pequeño. La entropía en el estado de equilibrio es un máximo global con respecto a todas las posibles variaciones virtuales del estado de equilibrio⁸. En el caso de una variación infinitesimal de una de las variables X_i , una condición necesaria es imponer que el punto de equilibrio es un máximo local, lo que implica:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, N, V} \Big|_{X=X_{\text{eq}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2} \right)_{U, N, V} \Big|_{X=X_{\text{eq}}} < 0, \quad i = 1, \dots, M$$

Es decir, la entropía $S(U, V, N; \{X_i\}_{i=1, \dots, M})$ tiene un máximo con respecto a $\{X_i\}_{i=1, \dots, M}$ dadas las ligaduras externas (U, V, N) .

El principio de máxima entropía (que sustituye a la segunda ley) se puede enunciar de manera equivalente usando el **principio de mínima energía interna**: En todo proceso virtual de un sistema en equilibrio en el que la entropía, el volumen y la masa permanezcan constantes⁹ crece la energía interna:

$$\delta U \equiv U(S, V, N; X_{\text{eq}} + \delta X) - U(S, V, N, X_{\text{eq}}) > 0, \quad \delta X \neq 0. \quad (5.7)$$

Expresado con la condición de mínimo local,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, N, V} \Big|_{X=X_{\text{eq}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i^2} \right)_{S, N, V} \Big|_{X=X_{\text{eq}}} > 0, \quad i = 1, \dots, M$$

En otras palabras, la energía interna $U(S, V, N; \{X_i\}_{i=1, \dots, M})$ tiene un mínimo con respecto a $\{X_i\}_{i=1, \dots, M}$ dadas las ligaduras externas (S, V, N) .

⁸Un máximo de la entropía local que no sea un máximo global sería estable frente a perturbaciones pequeñas pero no frente a grandes perturbaciones. Podría representar un estado metaestable.

⁹Fijémonos que este proceso no puede corresponder a un sistema aislado porque no se pide que la energía interna sea constante. De hecho, si la entropía del sistema permanece constante mientras se hace el proceso virtual $\mathbf{E} \rightarrow V$ tiene que aumentar la energía en algún otro sitio para satisfacer el segundo principio.

Es posible dar dos demostraciones distintas de la equivalencia entre los principios de máxima entropía y de mínima energía interna. La primera demostración hace uso de la versión en forma de extremos locales, mientras que la segunda es más general (pero algo más abstracta). Vamos a demostrar primero la versión en forma de extremos locales. Para simplificar notación, vamos a considerar una única variable X y entendemos que las derivadas se hacen a V, N constantes y tomando después de derivar las condiciones de equilibrio. Las condiciones de máximo de la entropía son:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{U,V,N} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_{U,V,N} < 0.$$

Sea $B \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S,V,N}$. Por la relación cíclica y las reglas de manipulación de derivadas parciales, tenemos:

$$B = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S,V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{U,V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X,V,N}}.$$

En el equilibrio $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_{\text{eq}},V,N}$ deducimos:

$$B = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{U,V,N} = 0, \quad (5.8)$$

que dice que $U(S)$ es un extremo. Para ver que es un mínimo, calculamos la derivada segunda¹⁰ (eliminamos V y N como subíndices de las derivadas para simplificar notación):

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial B}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_U = \left(\frac{\partial B}{\partial U}\right)_X B + \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_U = \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_U,$$

al ser $B = 0$ la condición de equilibrio. Usando (5.8) esto es igual a:

$$= -\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U - T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U = \frac{B}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_U - T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0,$$

($B = 0$ en el equilibrio). Ésta es la condición de mínimo para la energía interna.

Vamos ahora por la segunda demostración prometida. Reescribamos los dos principios:

$$\text{Máxima entropía: } \delta U = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \Rightarrow \delta S < 0 \quad (5.9)$$

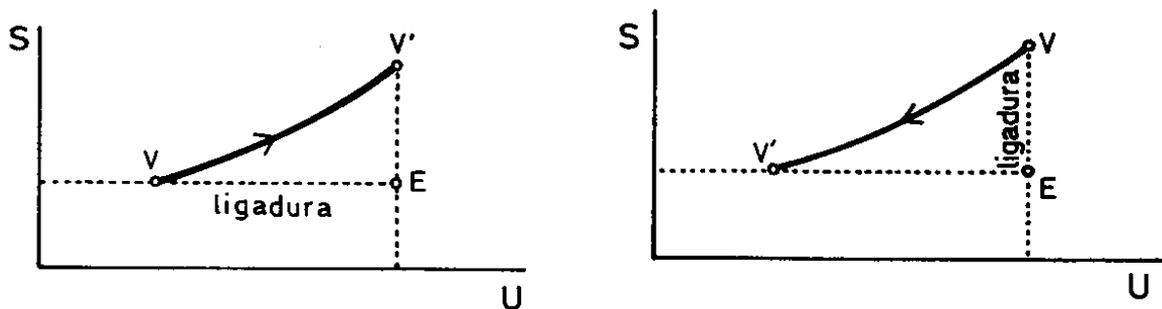
$$\text{Mínima energía interna: } \delta S = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \Rightarrow \delta U > 0 \quad (5.10)$$

Imaginemos que se cumple el principio de máxima entropía (5.9), pero no se cumple el de mínima energía interna (5.10). Entonces sería posible encontrar un proceso virtual a

¹⁰Igualamos $dB = \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_S dX + \left(\frac{\partial B}{\partial S}\right)_X dS$ y $dB = \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_U dX + \left(\frac{\partial B}{\partial U}\right)_X dU$ después de sustituir $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S dX + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X dS$

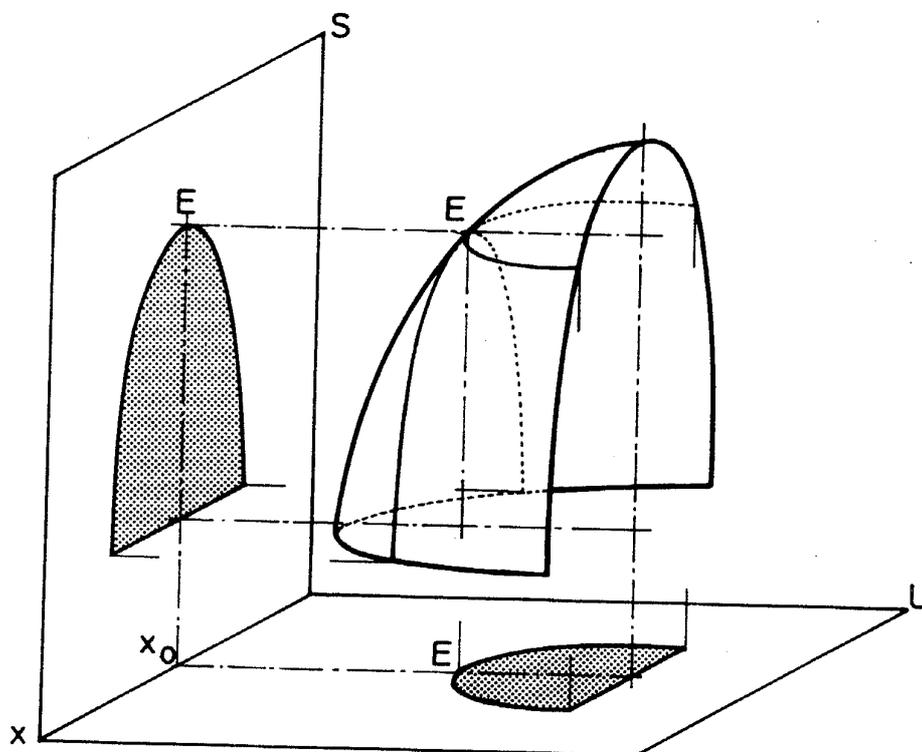
partir de un estado de equilibrio $\mathbf{E} \rightarrow V$ en el que se cumpla $\delta S = 0, \delta V = 0, \delta N = 0, \delta U < 0$ (no puede ser $\delta U = 0$ porque entonces de (5.9) se seguiría $\delta S < 0$). En ese proceso virtual hemos añadido alguna ligadura interna. Hagamos este proceso $\mathbf{E} \rightarrow V$ y añadamos un proceso reversible $V \rightarrow V'$ aumentando su energía interna mediante intercambio de calor hasta que $U(V') = U(\mathbf{E})$. En esta transición $V' \rightarrow V$ no hemos añadido ninguna ligadura adicional de manera que V' resulta ser un estado virtual respecto a \mathbf{E} pero sí hemos aumentado la entropía (hemos dado calor). Pero este estado virtual tiene la misma energía que el \mathbf{E} pero más entropía, en contra del principio de máxima entropía por el que todos los estados virtuales de \mathbf{E} tienen una entropía menor.

De una manera parecida se demuestra que el principio de mínima entropía interna conduce al principio de máxima entropía. Imaginemos que no se cumpliera el de máxima entropía y pudiéramos hacer el proceso virtual $\mathbf{E} \rightarrow V$ anterior, en el que se verifica $\delta S > 0, \delta V = 0, \delta N = 0, \delta U = 0$. Bastaría entonces con hacer el proceso (reversible, recordemos que el proceso inverso lo era) $V \rightarrow V'$ extrayendo energía del sistema y disminuyendo su entropía hasta que $S(V') = S(\mathbf{E})$ para llegar al estado V' que es virtual respecto a \mathbf{E} pero con una energía menor, en contra del principio de mínima energía interna.



Que el problema de maximización se pueda enunciar de dos formas distintas tiene algún símil geométrico. Una esfera se puede concebir como la región del plano que tiene el perímetro mínimo dada un área fija, o la que tiene una área máxima dado un perímetro fijo.

La curva $S(U; X)$ ha de tener una forma peculiar para que se puedan satisfacer los dos principios a la vez:



Hay que hacer notar que la condición de máximo para la entropía es la de un **máximo absoluto**. Si un sistema está en el auténtico equilibrio termodinámico su entropía es máxima con respecto a todos los estados virtuales que se pueden alcanzar a partir de ese estado de equilibrio. Sin embargo, puede darse la situación de máximos relativos de la entropía. Esos máximos son estables con respecto a pequeñas variaciones de las ligaduras internas, pero no con respecto a variaciones arbitrarias de las mismas ligaduras. Si el máximo de $S(U; X)$ con respecto a X es relativo se trata de un punto metaestable, si es absoluto es un estado estable de equilibrio. Ídem si el mínimo de U es un mínimo relativo o absoluto.

Hemos deducido estas condiciones de extremo a partir del principio de aumento de la entropía para un sistema aislado. En el caso de procesos que ocurran a volumen, masa y temperatura constante, el segundo principio se enuncia como $\Delta F \leq 0$. De donde deducimos mediante un razonamiento similar al que hicimos para la entropía de un sistema aislado el principio de mínimo de la energía libre de Helmholtz: En todo proceso virtual de un sistema en equilibrio en el que la temperatura, el volumen y la masa permanezcan constantes aumenta la energía libre de Helmholtz.

Principio de mínimo de la entalpía: En todo proceso virtual de un sistema en equilibrio en el que la entropía, la presión y la masa permanezcan constantes aumenta la entalpía.

Principio de mínimo de la energía libre de Gibbs: En todo proceso virtual de un sistema en equilibrio en el que la temperatura, la presión y la masa permanezcan constantes aumenta la energía libre de Helmholtz.

En ecuaciones:

$$\text{Mínima energía libre de Helmholtz: } \delta T = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \Rightarrow \delta F > 0$$

$$\text{Mínima energía libre de Gibbs: } \delta T = 0, \delta p = 0, \delta N = 0 \Rightarrow \delta G > 0$$

$$\text{Mínima entalpía: } \delta S = 0, \delta p = 0, \delta N = 0 \Rightarrow \delta H > 0$$

Las dos primeras desigualdades se pueden obtener como un caso particular de la llamada desigualdad de Clausius. Sea un sistema que está en interacción con un baño a temperatura T y presión p constantes. Aplicamos el principio de mínima energía al universo=sistema+baño. Para ello consideramos un proceso virtual a volumen constante en el que la entropía del universo no cambia pero, necesariamente, aumenta su energía interna: $\delta S_{\text{universo}} = \delta S_{\text{sistema}} + \delta S_{\text{baño}} = 0$, $\delta U_{\text{universo}} = \delta U_{\text{sistema}} + \delta U_{\text{baño}} > 0$. Por el primer principio $\delta U_{\text{baño}} = \delta Q_{\text{baño}} - \delta W_{\text{baño}}$. Al ser el baño a temperatura y presión constante, $\delta Q_{\text{baño}} = T\delta S_{\text{baño}}$ y $\delta W_{\text{baño}} = -p\delta V_{\text{baño}}$. Como el volumen total es constante $\delta V_{\text{baño}} = -\delta V_{\text{sistema}}$ y llegamos a:

$$0 < \delta U_{\text{universo}} = \delta U_{\text{sistema}} + \delta U_{\text{baño}} = \delta U_{\text{sistema}} - T\delta S_{\text{sistema}} + p\delta V_{\text{sistema}}$$

o, eliminando los subíndices que entendemos que hacen referencia al sistema:

$$\delta U - T\delta S + p\delta V > 0,$$

conocida como desigualdad de Clausius. Como $G = U + pV - TS$, si p y T son constantes, tenemos $\delta G = \delta U - T\delta S + p\delta V > 0$, el principio de mínimo para la energía libre de Gibbs. Es trivial repetir el argumento suponiendo que el volumen del baño (y el sistema) es constante (en vez de la presión), en ese caso no hay trabajo en el baño y nos queda la expresión $\delta U - T\delta S > 0$ que es equivalente a $\delta F > 0$ recordando la definición $F = U - TS$.

Para la deducción del principio de mínima entalpía, conviene considerar un sistema a presión constante con paredes adiabáticas de manera que la entalpía es constante. El sistema se caracteriza por (H, p, N) en vez de por (U, V, N) . Podemos repetir ahora todo el razonamiento anterior para deducir el principio de máxima entropía: En todo proceso virtual de un sistema en equilibrio en el que la entalpía, la presión y la masa permanezcan constantes decrece la entropía.

$$\text{Máxima entropía: } \delta H = 0, \delta p = 0, \delta N = 0 \Rightarrow \delta S < 0$$

y rehaciendo el argumento que llevó al principio de mínima energía interna llegamos al de mínima entalpía.

Vamos a ver un ejemplo de aplicación de los principios de máxima entropía y de mínima energía interna aplicados al mismo problema. Consideramos dos sistemas que se ponen en contacto mediante una pared diatérmica, rígida e impermeable, de manera que solo se permite el intercambio de energía entre los sistemas. Podemos hacer el experimento de dos maneras: en condiciones de energía interna constante o de entropía constante. Si lo hacemos con energía interna constante, los estados virtuales del sistema compuesto serán caracterizados por $(U, V_1, V_2, N_1, N_2; U_1 = U - U_2)$ y tendrán una

entropía $S(U, V_1, V_2, N_1, N_2; U_1 = U - U_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2 = U - U_1, V_2, N_2)$. Darse cuenta de que no suponemos que los dos sistemas sean "idénticos" (el mismo gas, por ejemplo) ya que las ecuaciones para la entropía pueden ser distintas para cada subsistema. La variable que da lugar a los estados virtuales es U_1 . ¿Qué valor adoptará U_1 en equilibrio? Aquél que maximice la entropía

$$\left. \frac{dS(U, V_1, V_2, N_1, N_2; U_1 = U - U_2)}{dU_1} \right|_{U_1=U_1^{\text{eq}}} = 0$$

Sustituyendo $S(U, V_1, V_2, N_1, N_2; U_1 = U - U_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2 = U - U_1, V_2, N_2)$ y derivando mediante la regla de la cadena $\frac{df(U_2)}{dU_1} = \frac{df(U_2)}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = -\frac{df(U_2)}{dU_2}$ ya que $U_2 = U - U_1$. Las derivadas se hacen manteniendo V, N constantes

$$\left(\frac{\partial S_1(U_1, V_1, N_1)}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} \Big|_{U_1=U_1^{\text{eq}}} = \left(\frac{\partial S_2(U_2, V_2, N_2)}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} \Big|_{U_2=U_2^{\text{eq}}}$$

pero esas derivadas son el inverso de la temperatura de cada subsistema. De manera que llegamos a $T_1 = T_2$. La condición de equilibrio es que la energía se reparta entre los dos subsistemas de tal manera que las temperaturas sean iguales. Todavía más: si los dos subsistemas que están en equilibrio, pero no en equilibrio mutuo, se ponen en contacto a través de una pared rígida, impermeable y diatérmica, habrá una redistribución de energía hasta que se alcance el equilibrio mutuo. Si inicialmente los dos estados de equilibrio son $(U^{(1)} + \delta U, V^{(1)}, N^{(1)})$, $(U^{(2)} - \delta U, V^{(2)}, N^{(2)})$, y al ponerlos en contacto los nuevos valores de equilibrio mutuo son $(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)})$, $(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)})$, el cambio de entropía del proceso ha sido:

$$\begin{aligned} \delta S &= S(\text{final}) - S(\text{inicial}) \\ &= [S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)})] \\ &\quad - [S^{(1)}(U^{(1)} + \delta U, V^{(1)}, N^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)} - \delta U, V^{(2)}, N^{(2)})] \\ &= - \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N^{(1)}} \delta U + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, N^{(2)}} \delta U \\ &= \left[\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}} \right] \delta U \end{aligned}$$

(hemos supuesto que δU es una cantidad pequeña). Como debe ser $\delta S > 0$ (proceso espontáneo) se sigue que si $T^{(1)} > T^{(2)}$ entonces ha de ser $\delta U > 0$ lo que dice que al poner juntos los dos subsistemas la energía fluye del que tiene temperatura mayor (sistema 1) al que la tiene menor (sistema 2). La diferencia de temperaturas (realmente, la diferencia del inverso de temperaturas) es lo que determina la dirección del flujo de energía entre los dos subsistemas.

Podemos analizar el mismo problema desde el punto de vista del principio de mínima energía interna. Para ello tenemos que permitir que los sistemas intercambien calor con el entorno de manera que la entropía total (no la energía) permanezca constante. La

energía interna de cada subsistema es una función de la entropía $U_1(S_1, V_1, N_1)$, $U_2(S_2 = S - S_1, V_2, N_2)$ y la condición es la minimizar $U_1 + U_2$ bajo la condición de S constante. Sin más problemas llegamos a:

$$\left(\frac{\partial U_1(U_1, V_1, N_1)}{\partial S_1} \right)_{V_1, N_1} \Big|_{S_1=S_1^{\text{eq}}} = \left(\frac{\partial U_2(S_2, V_2, N_2)}{\partial S_2} \right)_{V_2, N_2} \Big|_{S_2=S_2^{\text{eq}}}$$

otra vez la condición $T_1 = T_2$. La misma solución que antes, como debe ser.

5.7 Condiciones de estabilidad

En todos los ejemplos que hemos dado de los principios de máxima entropía y mínima energía, realmente solo hemos usado la propiedad de extremo (derivada primera igual a cero), no propiamente la de máximo (segunda derivada negativa) o mínimo (segunda derivada positiva). Esto es lo que vamos a considerar ahora.

Antes de ello, vamos a deducir propiedades generales para los potenciales termodinámicos. Comencemos por la entropía. Si tenemos dos sistemas idénticos (U, V, N) en equilibrio con entropía $S(U, V, N)$ y los ponemos en contacto, el sistema compuesto está también en equilibrio y la entropía del sistema total es $2S(U, V, N)$. Ahora introducimos en el sistema compuesto un proceso virtual en el que una cantidad de energía δU se lleva de un sistema a otro. Esto es salirnos del equilibrio y el estado virtual tiene que tener una entropía menor que la del sistema en equilibrio:

$$S(U - \delta U, V, N) + S(U + \delta U, V, N) < 2S(U, V, N)$$

Una función $f(x)$ que satisface esta desigualdad $f(x - \delta x) + f(x + \delta x) < 2f(x)$ se dice que es una función estrictamente cóncava. Es fácil ver que esto es equivalente¹¹ a $f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) > \frac{f(x_1) + f(x_2)}{2}$. Geométricamente, el valor de la función en el punto medio tiene que ser mayor que el promedio de los valores de la función. Desarrollando en el límite $\delta U \rightarrow 0$ hasta segundo orden

$$\begin{aligned} & S(U, V, N) - \delta U \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} + \frac{(\delta U)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \\ & + S(U, V, N) + \delta U \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} + \frac{(\delta U)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \\ & < 2S(U, V, N) \end{aligned}$$

o bien, ya que la condición de estado virtual fuera del equilibrio se da para $\delta U \neq 0$,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} < 0 \quad (5.11)$$

¹¹Ver la nota 6.

Las mismas conclusiones se pueden extraer considerando estados virtuales en los que el volumen no sea igual en los dos subsistemas. Esto lleva a la condición

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} < 0. \quad (5.12)$$

Si consideramos variaciones a la vez del volumen y de la energía llegamos a

$$(\delta U)^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} + 2\delta U \delta V \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} + (\delta V)^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{V,N} < 0$$

Para que esta forma cuadrática sea negativa se ha de verificar, aparte de (5.11,5.12) que¹²

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 > 0 \quad (5.13)$$

Se pueden deducir condiciones análogas derivadas de la condición de mínimo para la energía interna:

$$U(S + \delta S, V + \delta V, N) + U(S - \delta S, V - \delta V, N) > 2U(S, N, V)$$

que son condiciones de convexidad de U con respecto a S y con respecto a V . Esto lleva a:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} > 0 \quad (5.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{U,N} > 0 \quad (5.15)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0 \quad (5.16)$$

Para el resto de potenciales termodinámicos no se puede razonar a partir de la aditividad de dichos potenciales, porque en general no lo son. Por ejemplo $H = U + pV$ no verifica que si consideramos dos subsistemas 1, 2 con $H_1 = U_1 + p_1 V_1$, $H_2 = U_2 + p_2 V_2$ se cumpla que $H = H_1 + H_2$. Solo es cierto si $p_1 = p_2$. De la misma manera solo es cierto que $F = U - TS$ es aditivo si las temperaturas de los dos subsistemas son iguales. Para la entalpía libre de Gibbs $G = U - TS + pV$ necesitamos que ambos temperatura y presión sean comunes a los dos subsistemas para poder afirmar que $G = G_1 + G_2$. Sin embargo, para estos potenciales podemos usar la teoría de las transformadas de Legendre que dice que si una función es cóncava (convexa) su transformada de Legendre es convexa (cóncava). Por ejemplo, $H(S, p, N)$ es la transformada de Legendre de $U(S, V, N)$ con respecto a la variable V . Como $U(S, V, N)$ es convexa con respecto a V entonces $H(S, p, N)$ es cóncava con respecto a p manteniendo S constante. En lo que respecta

¹²Para que la forma cuadrática $ax^2 + 2bxy + cy^2$ sea definida positiva (negativa) se ha de verificar $a, c > 0$ (< 0) y (en ambos casos) $ac > b^2$.

al comportamiento con la entropía, podemos usar la propiedad de aditividad a presión constante para deducir que $H(S, p, N)$ es convexa con respecto a S manteniendo p constante:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{p,N} > 0, \quad (5.17)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_{S,N} < 0. \quad (5.18)$$

Para la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs encontramos de una manera similar:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} < 0, \quad (5.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} > 0, \quad (5.20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,N} < 0, \quad (5.21)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,N} < 0. \quad (5.22)$$

Como resumen: los potenciales termodinámicos U, H, F, G expresados en términos de sus variables canónicas son funciones convexas de las variables extensivas S, V y funciones cóncavas de las variables intensivas T, p .

Veamos algunas consecuencias de estas condiciones de estabilidad. Tomemos (5.11) y recordemos la relación $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} &= \frac{\partial}{\partial U} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)_{V,N} \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0 \end{aligned}$$

Lo que lleva a $C_V > 0$. Tomemos ahora (5.20) y la relación $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ para obtener:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = \\ &= \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}} = \frac{1}{V\kappa_T} > 0 \end{aligned}$$

de donde deducimos $\kappa_T > 0$. Recordamos ahora la fórmula de Mayer $C_p - C_V = TV\alpha^2/\kappa_T$ que, usando los resultados anteriores, lleva a $C_p - C_V > 0$ o $C_p > C_V > 0$. Por último, la fórmula de Reech, $\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} = \frac{1}{\gamma}$ dice que $\kappa_S = \frac{\kappa_T}{\gamma} > 0$.

El contenido físico de los criterios de estabilidad se conoce con el nombre de *principio de Le Châtelier*. El principio dice que cualquier influencia externa que perturba el equilibrio de un sistema es seguida por procesos espontáneos que actúan en la dirección que tiende a restablecer el equilibrio y disminuir los efectos de la perturbación.

Por ejemplo, si en un sistema en equilibrio con una temperatura homogénea calentamos una porción del sistema, se provoca que una región tenga una temperatura mayor que otra y, por tanto, esté fuera del equilibrio. ¿Qué proceso se producirá para restablecer el equilibrio? Dado que la condición de estabilidad dice que la capacidad calorífica es positiva, se deduce que la cesión de energía (en forma de calor) a un cuerpo aumenta su temperatura y que si un cuerpo cede energía disminuye su temperatura. Esto es precisamente lo que ocurre para restablecer el equilibrio: una redistribución de la energía de la zona más caliente a la más fría, redistribución que tiene como efecto igualar las temperaturas. Si la capacidad calorífica fuera negativa, para restablecer el equilibrio de temperaturas habría que ceder calor de la región fría a la caliente, lo que está prohibido por el segundo principio. El proceso espontáneo (flujo de calor de la zona caliente a la zona fría) ha hecho desaparecer el efecto de la perturbación que era el de crear una inhomogeneidad en la distribución de temperaturas.

Veamos otro ejemplo. Si tenemos un gas a temperatura constante (sumergido en un baño térmico) separado en dos porciones mediante una membrana impermeable y diatérmica y en equilibrio y entonces presionamos una de las dos porciones (digamos que la superior), se produce un aumento de la presión en esa porción que lleva al sistema fuera del equilibrio. El aumento de la presión en la parte superior se transmite a la membrana intermedia que se desplaza hacia abajo. Al desplazarse hacia abajo disminuye el volumen de la zona inferior y aumenta el de la superior. Dado que la compresibilidad es positiva, un aumento del volumen provoca una disminución de la presión y viceversa, de manera que la presión inferior aumenta y la superior disminuye hasta que se hacen iguales. Si la compresibilidad fuera negativa, el movimiento de la membrana intermedia provocaría que la presión de la zona inferior disminuyera y la de la superior aumentara de manera que se alejaría todavía más del estado de igualdad de presiones y tendería a exacerbar la diferencia de presiones provocada por la perturbación externa.

Hay ocasiones en las que al aumentar un parámetro externo se van modificando las funciones termodinámicas hasta que se llega a un punto en que las desigualdades se convierten en igualdades. En ese momento, ya no es cierto que el sistema sea estable frente a un aumento mayor de la perturbación. Por ejemplo, si a un gas encerrado en un volumen fijo, (N, V) constantes, le vamos disminuyendo la temperatura, llega un momento en que la derivada de p con respecto a V se hace cero, lo que equivale a decir que en ese momento $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = 0$. La condición de estabilidad deja de satisfacerse y ya no es cierto que el sistema reaccione a (minúsculas) perturbaciones externas buscando la homogeneidad. La más mínima variación de presión en una porción del sistema es

amplificada y aleja al sistema de la homogeneidad. La única manera que tiene el sistema de seguir estando en equilibrio es la de separarse en dos (o más) porciones (fases) homogéneas. En cada una de las nuevas fases se cumplen los criterios de estabilidad y, además, las fases están en equilibrio entre sí. Dedicaremos un capítulo posterior al estudio de los cambios de fase.

Cuando uno construye a partir de una teoría o de unos datos experimentales un potencial termodinámico, puede ser que no le salga con las condiciones de convexidad o concavidad que le corresponden. Esto quiere decir que hay algún error en la deducción, en las medidas o en las hipótesis del modelo de partida. Un claro ejemplo se da en la teoría de van der Waals. Cuando uno deduce, por ejemplo, la energía libre de Helmholtz a partir de la mecánica estadística de partículas esféricas que interaccionan con un potencial de alcance infinito llega a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -kTN \left[1 + \frac{aN}{VkT} + \log \left(a_0 T^{3/2} \left(\frac{V}{N} - b \right) \right) \right] \\ &= -kTN \left[1 + \frac{a}{vkT} + \log (a_0 T^{3/2} (v - b)) \right] \\ &= Nf(T, v) \end{aligned}$$

siendo a_0, a, b constantes. De aquí obtenemos la ecuación de estado de van der Waals:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Ya hemos discutido que esta ecuación de estado tiene isothermas con porciones incorrectas. El origen de esta incorrección está en la suposición de que tenemos unas partículas que interaccionan con un alcance infinito. Esas porciones incorrectas de la ecuación de estado aparecen, desde un punto de vista matemático, porque la energía libre de Helmholtz (y otros potenciales termodinámicos) no satisface las condiciones de convexidad con el volumen adecuadas. Una alternativa es comenzar de nuevo con un modelo mejor. Otra alternativa es corregir nuestro modelo de manera mínima pero no desde el punto de vista microscópico (introduciendo un potencial más realista, por ejemplo) sino corrigiendo la energía libre $F(T, V, N)$ de manera mínima. Y ¿cuál es la manera mínima?: reemplazarla por su envolvente convexa. Véase la figura.

