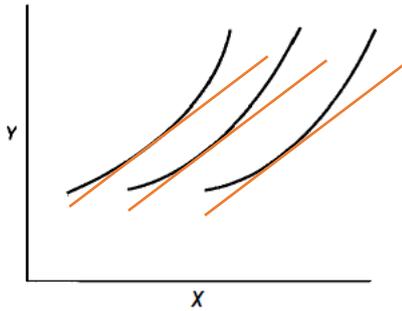


Clase 6

Transformaciones de Legendre

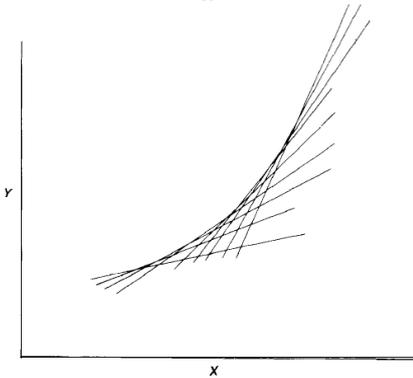
En el laboratorio es más común que controlemos los parámetros intensivos como la temperatura o la presión, es por eso que resulta necesario obtener formulaciones alternativas a la entrópica y energética donde las variables que controlamos sean intensivas.



Supongamos que tenemos una ecuación fundamental de la forma: $y = y(x)$ y que queremos $y = y(P)$, donde $P = \frac{dy(x)}{dx}$.

Si despejamos $x(P)$ de la derivada y reemplazamos para obtener $y = y(P)$, esta última relación corresponde a varias posibles funciones y perdemos entonces parte de la información contenida en la ecuación fundamental.

El problema es que $y = y(P)$ es una ecuación diferencial de primer orden cuya integración devuelve $y(P) + cte$.



Una alternativa se basa en que una curva puede construirse conociendo la relación $y(x)$ o evolvente de rectas tangentes caracterizadas cada una por su pendiente P y su ordenada al origen. La evolvente $\Psi(P)$ que nos da la ordenada al origen en función de la pendiente será también una ecuación fundamental.

¿Cómo obtenemos $\Psi = \Psi(P)$?

$$P = \frac{(y - \Psi(P))}{x - 0}$$

$\Psi(P) = y(x(P)) - Px(P)$ transformación de Legendre.

$$d\Psi = \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dP} dP - x dP - P \frac{\partial x}{\partial P} dP = -x dP, \text{ desde donde obtenemos } \frac{d\Psi}{dP} = -x$$

Esta idea puede generalizarse a funciones de varias variables si consideremos ahora que la hipersuperficie en el espacio de configuraciones puede ser representada por una evolvente de hiperplanos tangentes, cada uno caracterizado por su intercepción con el eje y , y sus pendientes. En forma general podemos escribir para una transformación de Legendre realizada en forma parcial, es decir, solo alguna de sus variables son transformadas:

$$\Psi(P_k, X_m) = y(X_k(P_k, X_m), X_m) - \sum_{i=0}^k X_i P_i,$$

$$\left. \frac{\partial \Psi(P_k, X_m)}{\partial P_i} \right|_{X_m, P_{k \neq i}} = -X_i$$

$$P_l = \left. \frac{\partial \Psi(P_k, X_m)}{\partial X_l} \right|_{P_k, X_{m \neq l}}$$

donde X_m hace referencia a un conjunto de m variables que NO son transformadas y P_k al de k variables relacionadas a las transformaciones de Legendre de las X_k .

Volviendo al formalismo termodinámico, identificamos a X y P con las variables conjugadas extensiva e intensiva, respectivamente, mientras que la función y podría ser la ecuación fundamental en la representación energética o entrópica. Las variables conjugadas que hemos visto hasta ahora: (T, S) ; (P, V) , (μ, N) . Apliquemos las ideas a la energía para obtener los potenciales termodinámicos.

Energía libre de Helmholtz $F(T, V, N)$ (escribimos solo N , pero la expresión se puede extender a sistemas con varios componentes). Las variables conjugadas: S y T

La transformación de Legendre: $F(T, V, N) = U - TS$.

Usando: $T(S, V, N) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N}$ despejo $S(T, V, N)$ y reemplazamos para eliminar S :

$$F(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N)$$

Un procedimiento semejante (pero inverso) me permite recuperar $U(S, V, N)$: $U = F + TS$

Las ecuaciones de estado:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} - S = -S$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = -P$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{V,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} = \mu$$

Así el diferencial queda expresado: $dF = -SdT - PdV + \mu dN$

Ejemplo hallar la energía libre de Helmholtz de un gas ideal: $F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N)$

$U(T, V, N) = cRNT$ usamos c para escribir en forma general al gas ideal.

$$S(T, V, N) = N \left[cte + R \ln \left(\frac{(U)^{cV}}{N^{c+1}} \right) \right] = N \left[cte + R \ln \left(\frac{(cNRT)^{cV}}{N^{c+1}} \right) \right]$$

$$F(T, V, N) = cRNT - T N \left[cte + R \ln \left(\frac{(cNRT)^{cV}}{N^{c+1}} \right) \right]$$

$$F(T, V, N) = cRNT - T N \left[cte + R \ln \left(\frac{(cRT)^{cV}}{N} \right) \right]$$

¿La energía libre de Helmholtz cumple con ser extensiva?

Es homogénea de grado 1 para los parámetros extensivos y de grado 0 para los intensivos:

$$F(\lambda^0 T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N)$$

A este tipo de homogeneidad se la llama homogeneidad generalizada: $f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y)$

Si calculamos las ecuaciones de estado recuperaremos las de un gas ideal. Ejemplo:

$$-p = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = -\frac{NRT}{V}$$

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} \quad y \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,N} \quad \text{se los dejo para que practiquen!}$$

La entalpía: $H(S, P, N) = U(S, V(S, P, N), N) + PV(S, P, N)$

La Energía libre de Gibbs: $G(T, P, N) = U(S(T, P, N), V(T, P, N), N) - TS(T, P, N) + PV(T, P, N)$

Gran Potencial: $\Omega(T, V, \mu) = U(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - TS(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu)$

Las transformaciones de la Entropía se conocen como funciones de Massieu.

¿Cuáles son las relaciones entre los parámetros extensivos y sus conjugados para H y G?

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,N} = T; \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S,N} = V; \quad \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,P} = \mu$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} = -S; \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} = V; \quad \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} = \mu$$

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V,\mu} = -S; \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T,\mu} = V; \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T,V} = -N$$

¿y los diferenciales?

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Observación: los potenciales termodinámicos son extensivos dado que dan cuenta del carácter macroscópico y por lo tanto del tamaño del sistema, en consecuencia, no pueden transformarse todas las variables extensivas. En acuerdo con esto, la transformación de Legendre de todas las variables extensivas nos lleva a la ecuación de Euler $U - TS + PV - \mu N = 0$. Por otra parte, al depender tanto

de las variables intensivas y como extensivas, tienen una homogeneidad generalizada de la forma $f(\lambda X, \lambda^0 P) = \lambda f(X, P)$.

Principios Extremales para los potenciales

“En el estado de equilibrio los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras internas son aquellos que minimizan la energía respecto de un conjunto de estados ligados para valores dados de los parámetros extensivos del sistema total.”

$$dU^T = 0 \text{ y } d^2U^T > 0 \text{ con } S_T = \text{cte.}$$

Consideremos un sistema compuesto en contacto con una fuente de calor a través de paredes rígidas, impermeables y diatérmicas. El sistema total que incluye a la fuente y al sistema compuesto está aislado. Supongamos por simplicidad al sistema compuesto por dos subsistemas, 1 y 2.

$$\text{¿Qué condiciones cumplen las variables del sistema y la fuente? } \begin{cases} dN^T = 0, & dN = dN^r = 0 \\ dV^T = 0, & dV = dV^r = 0 \\ dS^T = 0, & dS = -dS^r \end{cases}$$

$$dU^T = dU + dU^r = 0$$

$$T^1 dS^1 + T^2 dS^2 - P^1 dV^1 - P^2 dV^2 + \mu^1 dN^1 + \mu^2 dN^2 + T^r dS^r = 0,$$

siendo $dN = dN^1 + dN^2 = 0$ y $dV = dV^1 + dV^2 = 0$. Las condiciones sobre los números de moles y volúmenes de los subsistemas del sistema compuesto están dadas por las ligaduras internas. Mientras que con los términos del dU^T relacionados a los intercambios de calor entre la fuente y cada subsistema podemos probar:

$$\begin{aligned} T^1 dS^1 + T^2 dS^2 + T^r dS^r &= T^1 dS^1 + T^2 dS^2 - T^r (dS^1 + dS^2) = 0 \\ (T^1 - T^r) dS^1 + (T^2 - T^r) dS^2 &= 0 \\ T^1 = T^2 = T^r \end{aligned}$$

Usando esta condición podemos reescribir:

$$dU^T = dU + dU^r = dU + T^r dS^r = dU - T^r dS = d(U - T^r S)$$

$$dU^T = d(U - TS) = dF = 0$$

$$dF = 0 \text{ es un extremo}$$

$$\text{diferenciando } d^2U^T = d^2U + d^2U^r = d^2(U - TS) = d^2F > 0 \text{ mínimo}$$

Desde aquí podemos enunciar **el principio Extremal para la energía libre de Helmholtz:**

Los valores de equilibrio que toman los parámetros internos no ligados en un sistema compuesto en contacto diatérmico con una fuente de calor con temperatura T^r (baño térmico), son aquellos que minimizan a la energía libre de Helmholtz sobre todos los estados para los cuales $T = T^r$.

-Consideremos un sistema compuesto en contacto con una fuente de presión a través de paredes móviles, adiabáticas e impermeables. El sistema total que incluye a la fuente y al sistema está aislado.

$$\text{Las condiciones para el sistema total: } \begin{cases} dN^T = 0 \\ dV^T = 0, \text{ y el sistema y la fuente} \\ dS^T = 0 \end{cases} \begin{cases} dN = dN^r = 0 \\ dV = -dV^r \\ dS = dS^r = 0 \end{cases}$$

$$dU^T = dU + dU^r = dU - P^r dV^r$$

$$T^1 dS^1 + T^2 dS^2 - P^1 dV^1 - P^2 dV^2 + \mu^1 dN^1 + \mu^2 dN^2 - P^r dV^r = 0,$$

En este caso las ligaduras internas determinan las condiciones sobre los intercambios de calor y partículas. El termino relacionado a las variaciones de volumen nos lleva:

$$\begin{aligned} (P^r - P^1) dV^1 + (P^r - P^2) dV^2 &= 0 \\ P^r = P^2 = P^1 \end{aligned}$$

Usando esta condición podemos reescribir:

$$dU^T = dU - P^r dV^r = dU + P^r dV = d(U + PV) = dH$$

$$dH = 0 \text{ es un extremo.}$$

$$d^2U^T = d^2U + d^2U^r = d^2(U + PV) = d^2H$$

$$d^2U_T = d^2H > 0 \text{ mínimo.}$$

Podemos enunciar **el principio Extremal para la entalpía:** *Los valores de equilibrio que toman los parámetros internos no ligados en un sistema compuesto en contacto con una fuente de presión P^r , son aquellos que minimizan a la energía entalpía sobre todos los estados para los cuales $P = P^r$.*

En forma similar se pueden demostrar:

Principio Extremal para la Energía libre de Gibbs

Los valores de equilibrio que toman los parámetros internos no ligados en un sistema compuesto en contacto con fuentes de presión y calor con P^r y T^r , son aquellos que minimizan a la energía libre de Gibbs sobre todos los estados para los cuales $T = T^r$ y $P = P^r$.

Principio Extremal para el gran potencial

Los valores de equilibrio que toman los parámetros internos no ligados en un sistema compuesto en contacto con fuentes de calor y partículas con T^R y μ^R , son aquellos que minimizan a la energía libre de Gibbs sobre todos los estados para los cuales $T = T^R$ y $\mu = \mu^R$.

La energía libre de Helmholtz como potencial de trabajo:

Interpretamos a la energía como un potencial de trabajo, tal que $dU|_{SVN} \leq W$ y claro está que $W = 0 \Rightarrow dU|_{SVN} \leq 0$ que es esta de acuerdo con el principio extremal.

Muchos procesos se realizan a V constante de todo el sistema y en contacto diatérmico con el ambiente, es decir, a temperatura ambiente que actúa como fuente de calor.

El trabajo cuasiestático realizado por el sistema cumple:

$$W = d(U + U^r) = dU + T^r dS^r = dU - TdS = d(U - TS) = dF|_{T,V,N}$$

En el caso de procesos irreversibles el sistema produce entropía y $dS_T = dS + dS^r > 0$.

$$W = dU + T^r dS^r > dU - TdS = dF|_{T,V,N}$$

En consecuencia, se cumple para un proceso en el cual los estados finales e iniciales poseen la misma T, V, N.

$$W \geq dF|_{T,V,N}$$

Así podemos escribir que el trabajo máximo obtenible de un sistema en contacto con una fuente de calor es igual al decrecimiento de su energía libre de Helmholtz.

La entalpía como calor del proceso:

Sabemos que cuando realizamos un proceso cuasiestático a V y N constantes obtenemos $dU = TdS = dQ$; y cuando lo hacemos a P y N constantes $dH = TdS = dQ$

La energía libre de Gibbs $G(T, P, N_1, \dots, N_n) = U - TS + PV$

Usando Euler $U = TS - PV + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$

$$G(T, P, N_1, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i \quad \text{y} \quad N = \sum_{i=1}^n N_i$$
$$\frac{G(T, P, N_1, \dots, N_n)}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i N_i}{N} = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i$$

Esto lleva para un solo componente la energía libre de Gibbs molar es el potencial químico:

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