

Física Teórica 3 - 2do. cuatrimestre de 2014

Algunos apuntes de la práctica para la Guía 1: transformadas de Legendre

La entropía como función de T	1
Por qué $S(T, V, N)$ no es una ecuación fundamental	1
La transformada de Legendre	6
Potenciales termodinámicos	16
Transformadas de Legendre de S respecto de dos variables	18
Transformada de Legendre de S respecto de las tres variables	20
Los potenciales en la representación energía	23
Por qué $S(T, V, N)$ no es una ecuación fundamental (bis)	26
Extensividad y reducción del número de variables	27

El primer objetivo de estas notas es mostrar por qué $S(T, V, N)$ no es una ecuación fundamental, en el sentido de que sus predicciones son menos completas que las obtenidas a partir de $S(U, V, N)$. Luego veremos cómo la transformada de Legendre permite escribir una función de T, V y N que, sin ser la entropía, contiene la misma información que la ecuación fundamental $S(U, V, N)$. El énfasis está puesto en la interpretación geométrica de la transformada de Legendre. Al final de las notas aparecen los potenciales F, H, G y Ω , asociados a la ecuación fundamental en la representación energía, $U(S, T, V)$. A modo de ejemplo, todas estas cosas se aplican a uno de los sistemas de la Guía 1, cuya ecuación fundamental es $S = k(UVN)^{1/3}$.

La entropía como función de T

Por qué $S(T, V, N)$ no es una ecuación fundamental

El problema es el siguiente: conocemos la entropía de un sistema como función de su energía. Para fijar ideas, pensemos en un sistema muy simple, donde las otras variables sean el volumen y el número de partículas. Entonces, conocemos la función $S(U, V, N)$. El conjunto de deducciones que pueden obtenerse a partir de esta ecuación y de los postulados fundamentales es, por definición, *la termodinámica del sistema*. Podría haber descripciones más generales, que además de la termodinámica deducible de $S(U, V, N)$ agregaran aun más información, siendo $S(U, V, N)$ sólo una de sus consecuencias. Pero podría haber descripciones menos generales, que sólo incluyan una fracción de la información contenida en $S(U, V, N)$. Veremos que ése es el caso cuando se considera a la entropía como función de T, V y N .

Empezaremos viendo cómo se obtiene $S(T, V, N)$ a partir de $S(U, V, N)$. Dada la ecuación fundamental $S(U, V, N)$ queremos escribir la entropía como función de T y de las otras variables. Es decir, queremos eliminar U en favor de T . La temperatura está definida a través de la derivada de $S(U, V, N)$ respecto de U ,

$$\frac{1}{T}(U, V, N) = \frac{\partial S}{\partial U}(U, V, N).$$

Invirtiéndola se obtiene $U(T, V, N)$, y reemplazando en $S(U, V, N)$ queda la función que buscamos,

$$S(T, V, N) = S(U(T, V, N), V, N).$$

Tomemos como ejemplo la ecuación fundamental que aparece en varios ejercicios de la guía,

$$S(U, V, N) = k(UVN)^{1/3}, \tag{1}$$

donde k es una constante positiva. La temperatura es

$$T(U, V, N) = \frac{1}{\partial S / \partial U}(U, V, N) = \frac{3U^{2/3}}{k(VN)^{1/3}}.$$

De aquí resulta

$$U(T, V, N) = \left[\frac{k}{3} (VN)^{1/3} T \right]^{3/2}.$$

Luego,

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= S(U(T, V, N), V, N) = k \left[\frac{k}{3} (VN)^{1/3} T \right]^{1/2} (VN)^{1/3} \\ &= k^{3/2} \left(\frac{VNT}{3} \right)^{1/2}. \end{aligned} \tag{2}$$

Estrictamente hablando deberíamos indicar con símbolos distintos a las funciones $S(U, V, N)$ y $S(T, V, N)$, pues se trata de dos cosas diferentes. Estos dos objetos representan ambos la entropía del sistema, pero escritos así corren el riesgo de parecer la misma función. Si usamos exclusivamente variables x, y y z , este abuso de notación se vuelve más patente. La primera función, ec. (1), sería

$$S(x, y, z) = k(xyz)^{1/3},$$

y la segunda, ec. (2),

$$S(x, y, z) = k^{3/2}(xyz)^{1/2}.$$

Si las dos se llaman S , ¿cómo sabemos en cada caso a cuál nos referimos? Mientras uno tenga por principio mantener a la vista el nombre de las variables termodinámicas y en entender que la función S depende implícitamente de qué variables se escriban como sus argumentos, esta ambigüedad es tolerable. Pero si

tuvieran ustedes que escribir un programa en la computadora y definiesen a las dos funciones con el mismo nombre S , lo más probable es que una definición se sobrescriba a la otra. Deberían usar símbolos distintos. Por ejemplo, con la sintaxis del *Mathematica*, deberían escribir

$$S_{uvn}[u_, v_, n_] := k(u v n)^{1/3}$$

$$S_{tvn}[t_, v_, n_] := k^{3/2}(t v n)^{1/2}$$

O incluso

$$S_{uvn}[x_, y_, z_] := k(x y z)^{1/3}$$

$$S_{tnv}[x_, y_, z_] := k^{3/2}(x y z)^{1/2}$$

Los nombres de las funciones indican su significado. En general, esa distinción no se hace y debe deducirse por el contexto. En la primera parte de estas notas, para remarcar la diferencia que hay entre una función y otra, por más que ambas signifiquen la entropía, escribiremos en un caso $S(U, V, N)$, y en el otro $\tilde{S}(T, V, N)$, sabiendo que

$$\tilde{S}(T, V, N) = S(U(T, V, N), V, N).$$

Tengan en cuenta que la práctica usual (y sin embargo sensata) es llamar a las dos funciones con el mismo símbolo.

Hay muchas otras maneras de dar la entropía, eliminando una o más variables en términos de las derivadas de S . Por ejemplo, a partir de la ecuación que define la presión*

$$p(U, V, N) = \frac{\partial S / \partial V}{\partial S / \partial U}(U, V, N), \quad (3)$$

podrían eliminar U , V o N en términos de p , y reescribir S como función de la presión y de otro par de variables, por ejemplo

$$\hat{S}(U, p, N) = S(U, V(U, p, N), N).$$

Al final podrían tener un conjunto de funciones entropía para muchas elecciones de las variables U , T , V , p , N y μ . Es cierto que muchas de esas elecciones parecerán arbitrarias e imprácticas, pero al menos $\tilde{S}(T, V, N)$ tiene todo el aspecto de ser una función más deseable que $S(U, V, N)$, porque la temperatura es una magnitud más directamente medible que la energía. Es lícito preguntarse por qué partimos de una ecuación $S(U, V, N)$ y no de la más cómoda $\tilde{S}(T, V, N)$. La respuesta es que las deducciones que pueden hacerse a partir de $\tilde{S}(T, V, N)$ son más limitadas que aquellas que pueden hacerse a partir de $S(U, V, N)$, que es la verdadera ecuación fundamental. Está claro que $\tilde{S}(T, V, N)$ es una de las consecuencias de $S(U, V, N)$. Hemos dado un método general para obtener \tilde{S} a partir de S invirtiendo la ecuación que da la temperatura. En ese sentido

*Es importante que se entienda de dónde sale esta ecuación.

\tilde{S} forma parte de la termodinámica deducible de S . Además, todo lo que podamos deducir a partir de \tilde{S} bien lo podemos deducir a partir de S , dando el primer paso que va de S a \tilde{S} . Es decir, la termodinámica deducible de \tilde{S} está incluida en la termodinámica deducible de S . Sin embargo, eso no asegura que la termodinámica deducible de \tilde{S} incluya a la termodinámica deducible de S . Podemos afirmar con certeza que \tilde{S} no va a decir nada nuevo respecto de lo que dice S , pero el problema es que puede decir menos. Por más cómodo que sea tener la entropía como función de T , nada nos asegura que sea equivalente a S . Veremos que, en efecto, la termodinámica de \tilde{S} es menos informativa que la de S . Aplicaremos un argumento muy simple: mostraremos que, conociendo exclusivamente $\tilde{S}(T, V, N)$, resulta imposible deducir $S(U, V, N)$. Esto implica que la termodinámica asociada a \tilde{S} tiene menos información que la asociada a S , porque en particular no permite conocer S .

Luego de tanto palabrerío vayamos al asunto: supongamos que conocemos $\tilde{S}(T, V, N)$. Queremos ver si podemos encontrar $S(U, V, N)$. Sabemos que

$$\tilde{S}(T, V, N) = S(U(T, V, N), V, N).$$

Equivalentemente, invirtiendo la relación entre U y T ,

$$\tilde{S}(T(U, V, N), V, N) = S(U, V, N).$$

Ahora bien, la función $T(U, V, N)$ es parte de las incógnitas, debido a que es una de las derivadas de la función que queremos encontrar,

$$T(U, V, N) = \frac{1}{\partial S / \partial U}(U, V, N),$$

de modo que la relación entre S y \tilde{S} puede reescribirse como

$$\tilde{S}\left(\frac{1}{\partial S / \partial U}(U, V, N), V, N\right) = S(U, V, N). \quad (4)$$

Esto debe leerse como una ecuación diferencial para S . Si la integramos obtenemos $S(U, V, N)$. Aquí ya debería sospecharse que conocer \tilde{S} no va a permitir encontrar S , pero no porque la ec. (4) sea difícil o imposible de resolver, sino porque las soluciones de las ecuaciones diferenciales no quedan definidas completamente hasta que no se dan ciertas condiciones adicionales. Pero el dato es \tilde{S} , sin ninguna otra condición adicional. Para una ecuación diferencial ordinaria, hay que dar cierto número de constantes. Para una ecuación en derivadas parciales, la solución depende de varias funciones arbitrarias. Si lo único que tenemos como dato es \tilde{S} , es obvio que a lo sumo podremos dar una familia de soluciones posibles para S , pero no *la función* S . Y si no podemos encontrar $S(U, V, N)$, entonces la termodinámica deducible de \tilde{S} no nos dice todo lo que nos decía S . En especial, no permite conocer S .

El ejemplo que usamos al comienzo permite ilustrar todo esto claramente. Alguien va y mide la entropía en términos del conjunto de variables experimentalmente amigables T , V y N . Nos informa que, según lo que calculamos más arriba,

$$\tilde{S}(T, V, N) = k^{3/2} \left(\frac{VNT}{3}\right)^{1/2}.$$

Reemplazando en (4), la ecuación diferencial que obtenemos para S es

$$k^{3/2} \left(\frac{VN}{3} \frac{1}{\partial S/\partial U} \right)^{1/2} = S.$$

Despejando $\partial S/\partial U$, resulta

$$S^2 \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k^3 VN}{3}.$$

Como no aparecen derivadas respecto de ninguna otra variable además de U , esta ecuación se integra como si fuera una ecuación diferencial ordinaria, con la salvedad de que las constantes de integración pueden ser funciones de V y de N . Así,

$$\frac{S^3}{3} = \frac{k^3 VN}{3} [U + C(V, N)].$$

En definitiva,

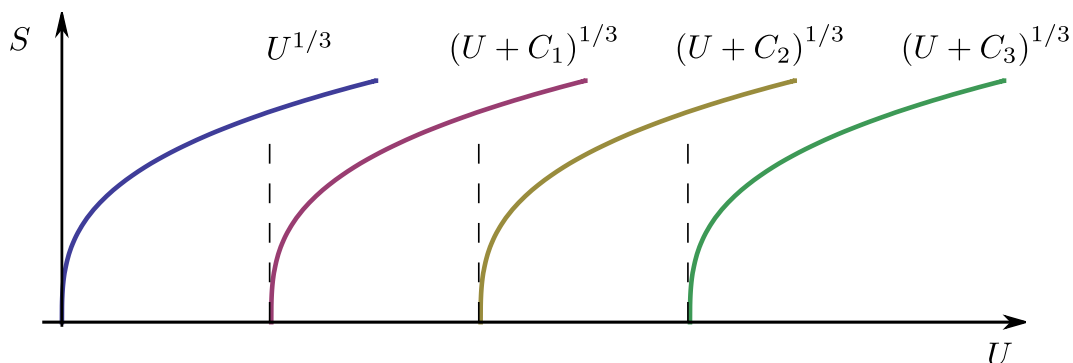
$$S(U, V, N) = k \left\{ VN [U + C(V, N)] \right\}^{1/3}. \quad (5)$$

Si usáramos la extensividad de la entropía podríamos reducir un poco arbitrariedad en la elección de $C(V, N)$. Es fácil ver que siempre debería poder escribirse

$$C(V, N) = N \tilde{C} \left(\frac{V}{N} \right).$$

Pero al margen de esto, nos encontramos con el problema de que a partir de \tilde{S} no podemos encontrar S , sino toda una familia de funciones S compatibles con \tilde{S} . Si se toman el trabajo de encontrar \tilde{S} a partir de (5) verán que el resultado es independiente de la función C . Todas esas S predicen la misma \tilde{S} .

Un alumno me pregunta si el tercer principio no permitiría fijar $C(V, N)$. La respuesta es que no. El tercer principio requiere que la entropía valga cero cuando $\partial S/\partial U$ tiende a infinito. Para V y N fijos, el efecto de $C(V, N)$ es un desplazamiento de la función $f(U) = k(UVN)^{1/3}$, y todas las funciones así obtenidas satisfacen el tercer principio.



Por analogía con electrostática, uno podría pensar que las *constantes* de integración introducen una arbitrariedad similar a la del cero del potencial, y que por lo tanto no tiene consecuencias observables. Así, en

electrostática, si conocen el potencial $V(\mathbf{r})$ pueden calcular el campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ sin ninguna ambigüedad, pero si conocen el campo eléctrico lo más que pueden decir es que el potencial es $V = \int d\mathbf{l} \cdot \mathbf{E} + V_0$. La constante V_0 es arbitraria, pero más allá de eso, no tiene consecuencias observables. Ahora bien, lo que ocurre con nuestra indefinición en la entropía es completamente distinto. La elección de la función $C(V, N)$ no es irrelevante. Para convencerse de eso bastaría calcular la temperatura, la presión o, mejor aún, la ecuación de estado, y ver que dependen de C , aunque es algo que está a la vista. Dicho de otro modo, el solo conocimiento de $\tilde{S}(T, V, N)$ no permite encontrar cosas tales como $p(U, V, N)$ o $T(U, V, N)$. Su termodinámica es menos informativa que la que se deduce de $S(U, V, N)$, que es la verdadera relación fundamental.

En este párrafo se acumulan los interrogantes. ¿Qué camino seguir si se quiere resumir toda la termodinámica en una función de T , V y N ? Si la entropía no es la respuesta, ¿habrá alguna alternativa? ¿Cómo construir a partir de $S(U, V, N)$ una función de T , V y N que sea equivalente a S ? El problema que nos encontramos fue que, si bien podíamos ir de S a \tilde{S} , el camino inverso llevaba implícita una indefinición. ¿Será posible construir una función en las variables T , V y N , deducible de $S(U, V, N)$ y que a su vez permita reconstruir de manera unívoca la propia función $S(U, V, N)$? Qué nervios.

La transformada de Legendre

En todo lo hecho hasta aquí no resultó esencial que S fuera función de 3 variables. El análisis anterior y los problemas que encontramos para eliminar U en favor de T hubieran sido idénticos si desde el comienzo hubiésemos considerado una función de una sola variable. En lo que sigue podemos omitir las variables V y N sin pérdida de generalidad. Esto permitirá ver más directamente cuál es la razón por la que perdemos información al pasar de U a la nueva variable $T = 1/S'(U)$.

Algo que puede generar confusión es que una misma magnitud física esté asociada a varias funciones. Así, tanto $S(U)$ como $\tilde{S}(T)$, pese a ser funciones distintas, son las dos la entropía. (Para aumentar el caos, el uso ha llevado a que estas funciones se representen en la literatura con la misma letra S .) Conviene pensar cada una de estas funciones como una regla operacional: cuando la energía toma el valor U la entropía toma el valor $S(U)$, y cuando la temperatura toma el valor T la entropía toma el valor $\tilde{S}(T)$. Esto, que parece una pedantería, hace más sencillo entender el significado del cambio de variables de U a T .

Para mayor simplicidad trabajaremos con una función genérica $f(x)$ y haremos el cambio de variables de x a $z = f'(x)$. Notar que este cambio de variables, aplicado a la entropía, va a llevar a una función de $\beta = 1/T$, no de T , pero en realidad esto no tiene mayor importancia. El proceso de eliminación de x en términos de $z = f'(x)$ permite escribir una función \tilde{f} definida por

$$\tilde{f}(z) = f(x(z)),$$

donde $x(z) = [f']^{-1}(z)$. Aquí se entiende que estamos tomando la función inversa de f' . Allí donde la derivada de f vale z , f toma el valor $\tilde{f}(z)$. Si hablásemos de la entropía diríamos: allí donde la derivada de la entropía respecto de la energía vale $1/T$, la entropía vale $\tilde{S}(T)$.

(Un comentario entre paréntesis: es importante entender cómo funciona un cambio de variables y por qué hay que invertir una función. Supongamos que f represente una magnitud F , y que las variables x y z

representen las magnitudes de nombres X y Z . Sabemos que cuando X toma el valor x , entonces F toma el valor $f(x)$. Supongamos además que, conocido el valor de X , el valor de Z se obtenga a través de una función g , es decir, que sea $z = g(x)$. En nuestro caso es $g = f'$, pero consideremos el caso general de cualquier g invertible. Si buscamos el valor de F cuando la magnitud Z vale z , y sólo conocemos la función $f(x)$, primero hay que buscar el valor de X que haga que Z valga z . Para ese z , ese x , y para ese x sabemos que F es $f(x)$. El valor de X que corresponde a un Z determinado es $g^{-1}(z)$. Luego, dado z , la magnitud F toma el valor

$$f(g^{-1}(z)).$$

O bien,

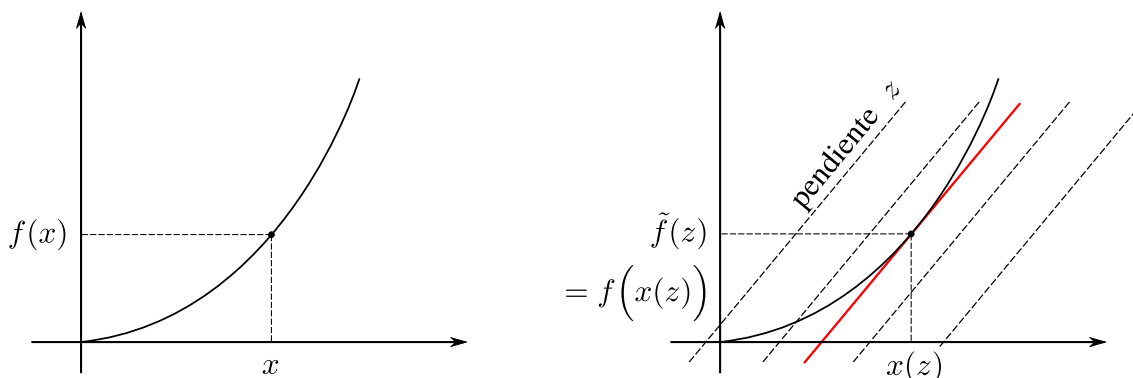
$$f(x(z)),$$

donde $x(z) = g^{-1}(z)$. Finalmente, a la magnitud F se le puede asociar una función \tilde{f} cuyo significado es que F vale $\tilde{f}(z)$ cuando Z vale z , y donde

$$\tilde{f}(z) = f(g^{-1}(z)).$$

Preferimos insistir sobre un punto: matemáticamente no tiene sentido decir que una función depende de tal variable. La función es f , o, si se quiere indicar el número de variables de las que depende, $f(\cdot)$. Uno puede evaluar f en x o en z o en la variable que fuera. Fijar el nombre de las variables y decir que f sólo se va a aplicar a la variable x y \tilde{f} a la variable z adquiere sentido sólo en el contexto en que cada símbolo tiene un significado físico preciso. Por eso en el párrafo anterior introdujimos explícitamente nombres F , X y Z para las magnitudes físicas que estaban detrás de cada variable. Notar que tanto f como \tilde{f} estaban asociadas a F . No es que falte rigor matemático, sino que muchas cosas están sobreentendidas.)

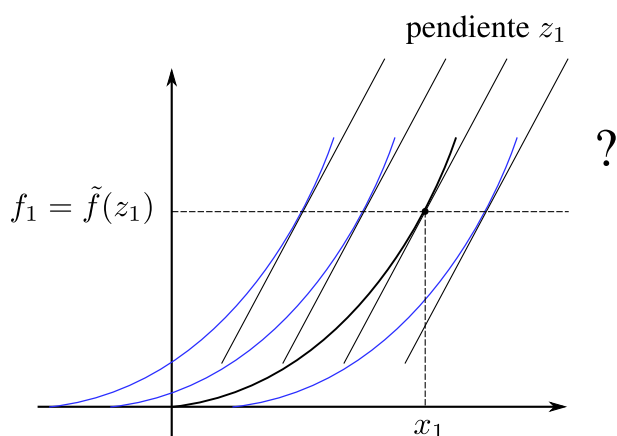
Volviendo al problema del cambio de variables de x a $z = f'(x)$, la figura ilustra geoméricamente cómo f puede obtenerse tanto a partir de x como a partir de su pendiente $z = f'(x)$



Las dos figuras muestran el gráfico de la función $f(x)$. En el primer caso nos dan el valor de x , trazamos una recta vertical que corta al eje horizontal en el punto x y vemos dónde interseca al gráfico de la función f ; ése es el valor de $f(x)$. En el otro caso, el dato es un valor z de la derivada de f , es decir, el valor de la pendiente

de una recta tangente a f . Para encontrar el punto de la gráfica de f en donde f tiene esa pendiente, vamos trasladando una recta con pendiente z hasta encontrar el punto de tangencia (la línea roja). Repitiendo este método para cada valor de z obtenemos la función $\tilde{f}(z)$. Para que estos dos procedimientos tengan sentido es necesario que la función f cumpla ciertas condiciones: estar definida en un intervalo, ser diferenciable y tener una curvatura que no cambie de signo. Esta última condición asegura que para cada valor de z haya un único punto de tangencia. Todo lo hecho hasta aquí proviene de nuestro conocimiento de $f(x)$.

Ahora supongamos que no conocemos f sino \tilde{f} . Sabemos que cuando $f = \tilde{f}(z)$ su derivada es z . Trataremos de reconstruir f . La información que tenemos se traduce en lo siguiente: dado un valor de z , digamos z_1 , cuando la gráfica de la función f atraviesa la cota de nivel $f_1 = \tilde{f}(z_1)$, lo hace con pendiente z_1 . Gráficamente: trazamos la cota de nivel $f_1 = \tilde{f}(z_1)$ y una recta con pendiente z_1 . Allí donde la recta intersecta la cota de nivel f_1 , tendremos un par de valores posibles $\{x_1, f_1\}$. Conocer el conjunto de todos estos pares equivale a conocer la función $f(x)$.



Pero, como se ve en la figura, el inconveniente es que cualquier recta con pendiente z_1 nos va a dar una posible solución. Todas las funciones que muestra la figura cumplen con tener pendiente z_1 allí donde toman el valor $\tilde{f}(z_1)$. ¿Con cuál hay que quedarse? Si uno presupone la continuidad de $f(x)$, una vez elegida alguna recta en particular para un dado z_1 , la repetición de este procedimiento, utilizando nuevos valores z_2, z_3 , etc. deja de ser arbitraria[†], y permitiría encontrar una posible $f(x)$. Fijada una de las rectas tangentes ya podemos dibujar la gráfica de una posible f . Sin embargo, la información adicional que permite fijar una de las rectas no es dato del problema. No es posible, entonces, encontrar la función f que dio origen a \tilde{f} , por la sencilla razón de que el problema inverso no tiene solución única. Imaginen el caso extremo en que la familia de funciones f obtenidas a partir de \tilde{f} fuera todas las funciones continuas y diferenciables. En ese caso la información aportada por \tilde{f} sería nula; si hablásemos de la posición de una partícula, sería como decir que puede estar en cualquier punto del espacio.

Todo esto se verá mejor con un ejemplo. Tomemos la función $f(x) = x^2$. Para construir \tilde{f} calculamos

[†]Se intima a los señores alumnos a tomar una regla e intentar el ejercicio de encontrar una función no ridícula, continua, convexa y diferenciable que sea tangente a dos rectas cuyas pendientes difieran muy poco pero cuyos puntos de tangencia a la función en cuestión estén muy separados.

$z = f'(x)$ e invertimos,

$$z(x) = f'(x) = 2x \rightarrow x(z) = \frac{z}{2}.$$

Luego,

$$\tilde{f}(z) = f(x(z)) = \frac{z^2}{4}.$$

Vayamos en el sentido inverso. Supongamos que conocemos $\tilde{f}(z) = z^2/4$ y tratemos de encontrar f . La relación entre las dos funciones es

$$\tilde{f}(z) = f(x(z)).$$

Invertiendo la relación entre x e z , es lo mismo que decir que

$$\tilde{f}(z(x)) = f(x).$$

Por otro lado es $z(x) = f'(x)$, de manera que tenemos que resolver la siguiente ecuación diferencial

$$\tilde{f}(f'(x)) = f(x).$$

Para el caso en cuestión, resulta

$$\frac{1}{4} [f'(x)]^2 = f(x) \rightarrow f'(x) = \pm 2f(x)^{1/2}.$$

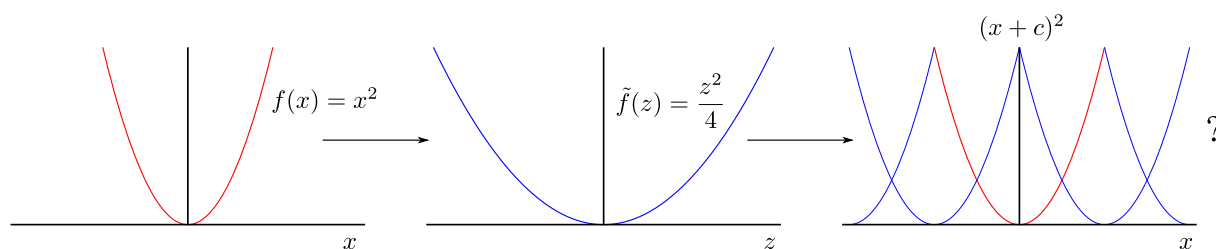
Esto se integra inmediatamente,

$$f(x)^{1/2} = \pm(x + c),$$

donde c es una constante arbitraria. Es decir, lo más que podemos afirmar es que

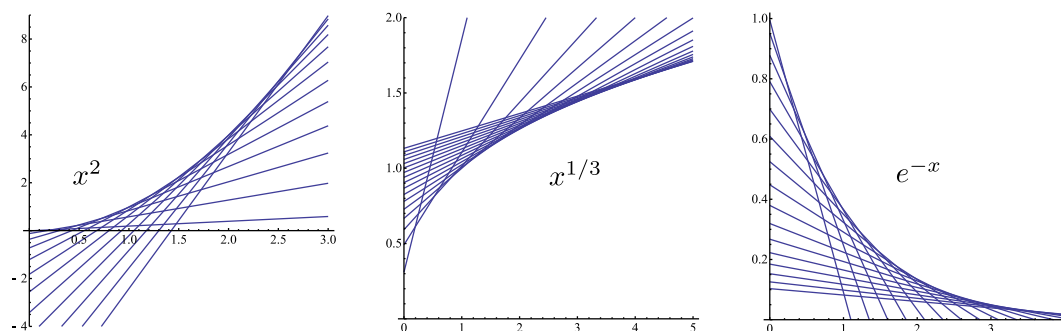
$$f(x) = (x + c)^2,$$

para algún valor de c . Gráficamente, el resultado es lo que vimos antes para el problema general: elegido un valor de c , tenemos la libertad de desplazar horizontalmente la gráfica de la función $(x + c)^2$, y cada miembro de la familia de funciones así obtenidas es una posible solución, como muestra la figura siguiente.



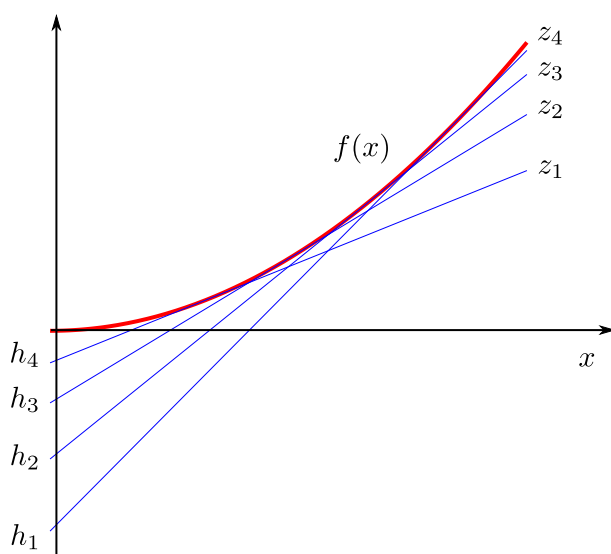
Sabemos cómo ir de f a \tilde{f} , pero no sabemos cómo volver de \tilde{f} a f .

El hecho de que sea necesario determinar completamente alguna de las rectas tangentes a la gráfica de f sugiere una alternativa drástica: determinar completamente todas las rectas tangentes a la gráfica de f . Las figuras siguientes muestran un conjunto de rectas tangentes a varias funciones, pero sin graficar las funciones.

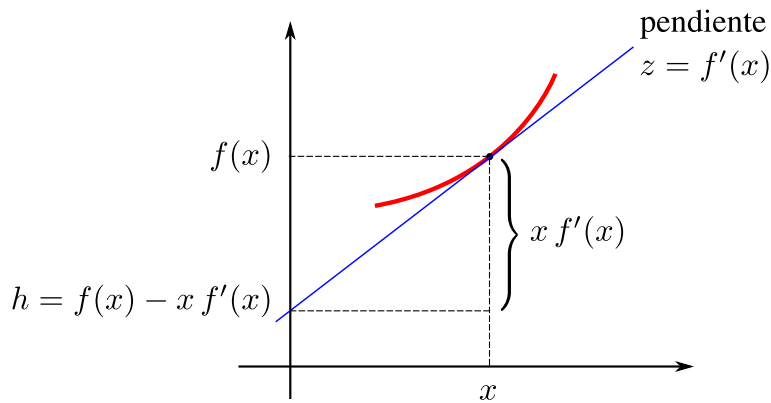


¿No es evidente que estas rectas, dadas en número suficiente, permitirían reconstruir las funciones? Una posible manera de definir estas rectas consiste en dar, para cada una, el valor de su pendiente z y el punto h en que intersectan al eje vertical. La manera eficiente de resumir esa información es dando la función $h(z)$, puesto que no es otra cosa que un conjunto de pares de puntos de la forma

$$\{\text{pendiente, ordenada al origen}\} = \{z, h\}.$$



La función h es función de z , que es parte de lo que queríamos. Es claro que el camino de f a h puede recorrerse sin problemas. Conocer $f(x)$ implica conocer la familia de sus rectas tangentes, y, por lo tanto, la función $h(z)$, como es fácil ver en la figura de abajo.



Explícitamente,

$$h(z) = f(x(z)) - zx(z) = \tilde{f}(z) - zx(z).$$

Todo aquí puede calcularse a partir de f , en especial la función $x(z)$, que surge de invertir la relación $z = f'(x)$,

$$x(z) = [f']^{-1}(z).$$

Por ejemplo, para la función $f(x) = x^2$, teníamos $z = f'(x) = 2x$, luego $x(z) = z/2$, y entonces

$$h(z) = \frac{z^2}{4} - z \frac{z}{2} = -\frac{z^2}{4}.$$

Esto se lee así: la ordenada al origen de la recta con pendiente z que es tangente a la gráfica de x^2 vale $-z^2/4$.

Definición: La función

$$h(z) = f(x(z)) - zx(z), \tag{6}$$

con $x(z) = [f']^{-1}(z)$, o bien, explícitamente,

$$h(z) = f([f']^{-1}(z)) - z[f']^{-1}(z), \tag{7}$$

es la transformada de Legendre de f . Alternativamente, de manera paramétrica,

$$\begin{cases} z = f'(x), \\ h = f(x) - x f'(x). \end{cases}$$

Aún otra posibilidad es escribir

$$h(z) = f(x(z)) - x(z)f'(x(z)).$$

Con carácter menos riguroso, pero de gran utilidad práctica, suele escribirse simplemente

$$h = f - f'x = f - zx. \tag{8}$$

Ésta es la fórmula que vale la pena recordar. Es raro que sea necesario explicitar la relación entre z y x , es decir, calcular $z = f'(x)$ y su inversa, $x = [f']^{-1}(z)$.

Un comentario al margen: la definición matemática más general de la transformada de Legendre no requiere que f sea diferenciable. Además, en matemática y en otras ramas de la física, como mecánica clásica, la transformada se define con un signo de diferencia respecto de la definición termodinámica. Por ejemplo, en mecánica clásica el hamiltoniano es la transformada de Legendre del lagrangiano respecto de la velocidad generalizada y se define como

$$H = \dot{q} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - L = \dot{q}p - L.$$

Notar el signo de diferencia con la ec. (8). Cada definición resulta práctica en su contexto.

A partir de la ec. (6) se obtiene un resultado importante. La derivada de h respecto de z es

$$h'(z) = f'(x(z)) x'(z) - x(z) - zx'(z).$$

Pero $x(z) = [f']^{-1}(z)$, de modo que $f'(x(z)) = z$, y entonces

$$h'(z) = -x(z). \tag{9}$$

Notar la simetría con la función f ,

$$f'(x) = z(x).$$

La ec. (9) también se obtiene a partir de la ec. (8) mediante diferenciación,

$$dh = df - zdx - xdz.$$

Por un lado $df = f'dx$, y por otro $z = f'$, de manera que

$$dh = -xdz,$$

lo que implica, como antes, $h' = -x$. Este resultado es necesario para encontrar f a partir de h . Antes de ver eso, yendo un poco más allá de lo necesario, reescribamos la ec. (9) como

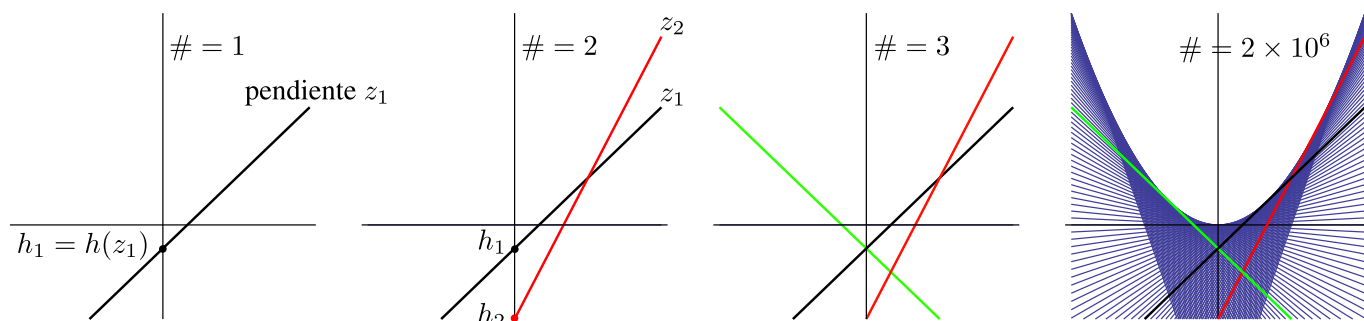
$$h' = -[f']^{-1}, \quad f' = [-h']^{-1}.$$

(Si definiéramos las cosas como los matemáticos, el signo menos no aparecería.) Estas fórmulas no tienen mucho valor práctico, pero hacen evidente algo: que h y f están al mismo nivel. Si f implica h , entonces h tiene que implicar f .

Ahora se verá que h , a diferencia de \tilde{f} , permite reconstruir f . Dado un valor de la pendiente z , tenemos $h(z)$, el valor de la ordenada al origen de la recta que es tangente a f y tiene pendiente z . Con esa información nos alcanza para trazar una de las rectas tangentes a f , recta cuya ecuación será

$$y(x) = \text{pendiente} \times x + \text{ordenada al origen} = xz + h(z).$$

Otro valor de z nos dará otra de las rectas tangentes. Así vamos graficando una a una las rectas tangentes. Dados 2 millones de valores de z , sobre un intervalo suficientemente pequeño, trazamos 2 millones de rectas tangentes. La figura muestra esta progresión:



Como ya notáramos antes: las rectas tangentes, graficadas en número suficiente, revelan la gráfica de la función $f(x)$. En lugar de construir estas figuras monstruosas, analíticamente sería

$$h(z) = f(x(z)) - zx(z) \rightarrow$$

$$f(x(z)) = h(z) + zx(z) \rightarrow$$

$$f(x) = h(z(x)) + xz(x).$$

Para pasar a la última línea se reemplazó z por $z(x)$, y se usó que, por definición de función inversa, $x(z(x)) = x$. El dato es h , así que esto todavía no resuelve el problema, pues falta saber cuál es la función $z(x)$. Aquí es cuando usamos la ec. (9), que permite escribir $z(x)$ en términos de h ,

$$h'(z) = x(z) \rightarrow z(x) = [-h']^{-1}(x).$$

En definitiva,

$$f(x) = h([-h']^{-1}(x)) + x[-h']^{-1}(x). \quad (10)$$

Así escrita, esta fórmula es bastante engorrosa. La solución paramétrica para $f(x)$ es más transparente:

$$\begin{cases} x = -h'(z), \\ f = h(z) - zh'(z). \end{cases}$$

Igual que antes, lo importante es recordar la segunda de estas ecuaciones, $f = h - zh'$, o aun $f = h + zx$. Notar que esta fórmula se obtiene mediante un mero pasaje algebraico a partir de la ec. (8),

$$h = f - zx \rightarrow f = h + zx. \quad (11)$$

Pareciera que hemos trabajado de gusto, invirtiendo laboriosamente la relación entre f y h cuando teníamos la solución a la vista, $f = h + zx$. Hay muchas cosas implícitas en las relaciones formales tales como la ec. (11).

Desaparecido el último físico sobre la tierra, nadie sabrá que significaban, a menos que se conserven también las fórmulas explícitas, como la ec. (7) o la ec. (10). Debido a que en la práctica se trata de funciones termodinámicas para las que existe una notación bien establecida, suele alcanzarse con las fórmulas menos rigurosas. Matemáticamente $f = h + zx$ no significa mucho. En termodinámica y mecánica estadística estas fórmulas siempre están dentro de un contexto que hace innecesario un lenguaje matemático más riguroso.

Volviendo al ejemplo de la función $f(x) = x^2$. Habíamos visto que $h(z) = -z^2/4$. Si el dato es $h(z)$, para encontrar f escribimos

$$x(z) = -h'(z) = z/2.$$

Esto implica

$$z(x) = 2x.$$

Luego,

$$f(x) = h(z(x)) + xz(x) = -\frac{(2x)^2}{4} + 2x^2 = x^2,$$

que es la f de la que partimos.

En resumen: tenemos un procedimiento que nos permite pasar de una función f de la variable x , a una función h de la variable z , y al mismo tiempo un procedimiento que nos permite pasar, sin ambigüedades, de la función h a la función f . Ambos procedimientos son, en esencia, el mismo. Tanto h como f contienen la misma información, pues podemos pasar de una función a la otra de manera unívoca. Hubo, sin embargo, que renunciar a algo: la magnitud física asociada a la función h ya no es la misma magnitud que estaba asociada a f y a \tilde{f} , sino otra cosa, cuyo significado físico habrá que averiguar. Si, por razones prácticas, conviene trabajar con la variable z , la función más apropiada en esa variable no es la que se obtiene por simple sustitución, y que antes llamamos $\tilde{f}(z)$, sino $h(z) = f(x(z)) - zx(z) = \tilde{f}(z) - zx(z)$. Esto no significa que no sea útil conocer $\tilde{f}(z)$ o $S(T, V, N)$, simplemente señala el hecho de que esas funciones tienen menos información que $f(x)$ o $S(U, V, N)$.

Apliquemos la transformada de Legendre respecto de U a la función $S(U, V, N) = k(UVN)^{1/3}$. Usaremos el símbolo S_U^* para la transformada. Puesto que $\partial S/\partial U = 1/T$, S_U^* será función de la variable[‡] $\beta = 1/T$. Así resulta

$$S_U^*(\beta, V, N) = S - \frac{\partial S}{\partial U} U = S(U(\beta, V, N), V, N) - \beta U(\beta, V, N).$$

[‡]No hay un símbolo establecido para $1/T$. En mecánica estadística β suele reservarse para $1/k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann. Pueden pensar que en estas notas $k_B = 1$.

Por otro lado, $U(\beta, V, N)$ se obtiene invirtiendo la relación

$$\beta(U, V, N) = \frac{\partial S}{\partial U}(U, V, N) = \frac{k(VN)^{1/3}}{3U^{2/3}}$$

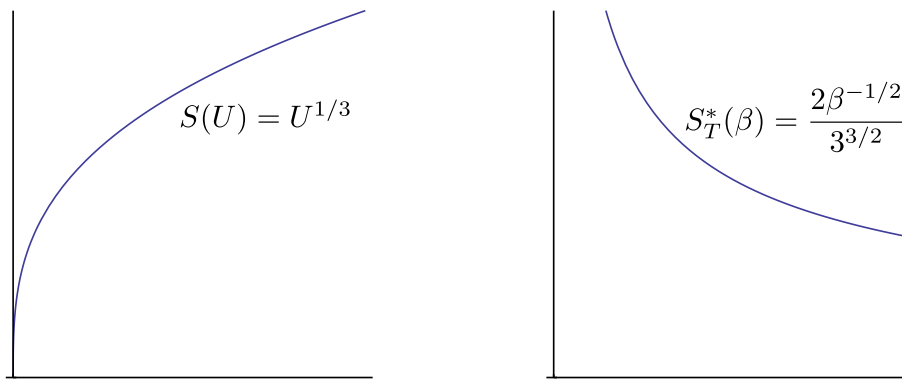
$$\rightarrow U(\beta, V, N) = \left(\frac{k}{3\beta}\right)^{3/2} (VN)^{1/2}.$$

A su vez, sustituyendo esta función en la ecuación fundamental original, queda

$$S(U(\beta, V, N), V, N) = k^{3/2} \left(\frac{VN}{3\beta}\right)^{1/2}.$$

Ésta sería $\tilde{S}(\beta, V, N)$. Finalmente,

$$S_U^*(\beta, V, N) = \frac{2}{3} k^{3/2} \left(\frac{VN}{3\beta}\right)^{1/2}. \quad (12)$$



La figura anterior muestra el aspecto de S y de su transformada S_U^* , con omisión de las variables irrelevantes. Notar que una función cóncava originó una función convexa. Ustedes pueden demostrar, calculando la derivada segunda de $h(z)$, que este resultado y su recíproco valen en general. Los matemáticos definen la transformada de Legendre con un signo de diferencia respecto de la definición usada en termodinámica. Eso hace que la transformada de una función convexa sea también convexa, y que la transformada de la transformada sea la función original. Por ejemplo, en mecánica clásica, L queda definido en términos de H a través de una ecuación idéntica a la que da H en términos de L ,

$$H = \dot{q}p - L \quad \leftrightarrow \quad L = \dot{q}p - H.$$

Si calculan ustedes la transformada de la transformada de la función $S_U^*(\beta)$ no van a obtener $S(U)$ sino $S(-U)$. La antitransformada en termodinámica es la composición de la transformada con un cambio de signo de la variable.

El camino inverso, que lleva de S_U^* a la función original S , sigue los siguientes pasos:

$$S = S_U^* + \beta U,$$

$$U(\beta, V, N) = -\frac{\partial S_U^*}{\partial \beta}(\beta, V, N) = \frac{1}{3} k^{3/2} \left(\frac{VN}{3\beta^3} \right)^{1/2}$$

$$\rightarrow \beta(U, V, N) = \frac{k}{3} \left(\frac{VN}{U^2} \right)^{1/3},$$

$$\rightarrow S_U^*(\beta(U, V, N), V, N) = \frac{2}{3} k (UVN)^{1/3},$$

$$\rightarrow S(U, V, N) = \frac{2}{3} k (UVN)^{1/3} + \frac{k}{3} \left(\frac{VN}{U^2} \right)^{1/3} U = k (UVN)^{1/3}.$$

Potenciales termodinámicos

La termodinámica que se deduce a partir de $S_U^*(\beta, V, N)$ es la misma que puede obtenerse a partir de la ecuación original $S(U, V, N)$. Basta con hacer primero la transformada inversa de S_U^* a S y de ahí obtener todas las consecuencias deducibles de S .

Del mismo modo en que eliminamos la energía en favor de $\beta = 1/T$, podríamos haber eliminado el volumen o el número de partículas. Ese par de transformadas de Legendre nos hubiera llevado a dos nuevas funciones, digamos $S_V^*(U, \beta p, N)$ y $S_N^*(U, V, -\beta\mu)$, donde

$$S_V^*(U, \beta p, N) = S - \beta p V,$$

$$S_N^*(U, V, -\beta\mu) = S + \beta\mu N.$$

Los subíndices indican respecto de qué variables se hace la transformada. Notar que las derivadas de S respecto de V y de N son βp y $-\beta\mu$, de ahí que éstas sean las nuevas variables. Cada transformada de Legendre de la ecuación original $S(U, V, N)$ es un *potencial termodinámico*. En general, cualquier función escalar que se deduzca de $S(U, V, N)$ y que a su vez permita deducir $S(U, V, N)$ es un potencial termodinámico. Esta definición requiere dos cosas: primero, dar la función escalar en cuestión, y segundo decir cuál es su relación con $S(U, V, N)$. Por ejemplo, la función que resulta de invertir $S(U, V, N)$ respecto de U ,

$$S = S(U, V, N) \rightarrow U = U(S, V, N),$$

es un potencial termodinámico, y en ese sentido $U(S, V, N)$ es una ecuación fundamental tan buena como $S(U, V, N)$. Para la función $S(U, V, N) = k(UVN)^{1/3}$ que hemos estado usando como ejemplo sería

$$U(S, V, N) = \frac{1}{\sqrt{VN}} \left(\frac{S}{k} \right)^3.$$

Aquí las dos piezas de información son, primero, la función de tres variables

$$U(x, y, z) = \frac{1}{yz} \left(\frac{x}{k} \right)^3,$$

y, luego, el hecho de que la relación entre U y S esté dada por la inversión respecto de la primera variable que aparece en S . Esa es la parte que queda sobreentendida al escribir $U(S, V, T)$, donde cada letra tiene un significado. Por la misma razón no habría ambigüedad si uno escribiera $U(T, V, N)$ o $U(N, S, V)$, empleando siempre la misma letra U . La letra que representa cada variable es parte de la definición de la función U , no como en análisis matemático, en donde es lo mismo escribir $f(x, y, z)$ que $f(a, b, c)$, y en los dos casos siempre es la misma función f .

Potenciales obtenidos de manera análoga a $U(S, V, N)$, rara vez usados, serían $V(S, U, N)$ y $N(S, U, V)$, siempre que existan esas inversas. Todo podría resumirse en una ecuación del tipo $g(U, V, N, S) = 0$.

Una forma trivial de obtener nuevos potenciales es aplicando funciones invertibles a alguno de los potenciales anteriores. Por ejemplo, definir un potencial $\Sigma(U, V, N) = e^{S(U, V, N)}$. También está permitida la composición con funciones invertibles. Así la función $U(S, v, N)$, donde $v = V/N$, definida a través de

$$U(S, v, N) = U(S, vN, N),$$

es un potencial. Notar que del lado izquierdo aparece la nueva función $U(S, v, N)$, y del lado derecho la antigua, $U(S, V, N)$. Fuera de contexto es imposible interpretar estas igualdades. Siguiendo con el ejemplo de antes, sería

$$U(S, v, N) = \frac{1}{vN^2} \left(\frac{S}{k} \right)^3.$$

Esta función da la energía en términos de la entropía, del volumen por partícula y del número de partículas. Definiendo $s = S/N$, obtenemos la energía como función del volumen por partícula y de la entropía por partícula,

$$U(s, v, N) = U(sN, vN, N) = \frac{N}{v} \left(\frac{s}{k} \right)^3.$$

Notar cómo cada una de estas funciones tiene las mismas propiedades de extensividad que la función original. Por último, podrían definir la energía por partícula, $u = U/N$, que es una magnitud intensiva. Considerada como función de s y v , resulta

$$u(s, v, N) = \frac{1}{N} U(sN, vN, N) = U(s, v, 1).$$

En el último paso se usó la homogeneidad de la función U . Por otra parte, la función U que aparece ahí es la función original $U(S, V, N)$. Un resultado importante es que la función u termina siendo función de sólo dos variables, $u(s, v, N) \equiv u(s, v)$. Siguiendo con el ejemplo anterior,

$$u(s, v) = \frac{1}{v} \left(\frac{s}{k} \right)^3.$$

Queda como ejercicio para ustedes escribir la ecuación fundamental original, $U(S, V, N)$, a partir de la función de dos variables $u(s, v)$. Demuestren eso en el caso general y aplíquelo al ejemplo anterior. Esto demostraría que la función de dos variables $u(s, v)$, para un sistema extensivo, es un potencial termodinámico. Más acerca de la reducción del número de variables en la última sección.

Los potenciales que más nos importan aquí son los que se obtienen como transformadas de Legendre del par de ecuaciones fundamentales, $S(U, V, N)$ y $U(S, V, N)$, en especial, los que se obtienen a partir de $U(S, V, N)$. A estos últimos dedicaremos una sección aparte. Primero veremos las transformadas de Legendre de la entropía.

Transformadas de Legendre de la entropía respecto de dos variables

Mediante transformaciones de Legendre sucesivas es posible sustituir más de una variable. Por ejemplo, podríamos calcular la transformada de S_U^* respecto del volumen. Para eso, dada $S_U^*(\beta, V, N)$, habría que calcular su derivada respecto de V , eliminar V en términos de esa derivada y escribir

$$(S_U^*)^*_V = S_U^* - V \frac{\partial S_U^*}{\partial V}.$$

La nueva variable que reemplaza a V sería

$$z = \frac{\partial S_U^*}{\partial V}.$$

Ahora bien, ¿qué cosa es z ? Aparece aquí un resultado importante, y es que las derivadas de S_U^* respecto de V y de N representan las mismas magnitudes físicas que las derivadas de S . Es decir, no es necesario introducir una nueva magnitud asociada a la variable z , porque z es p/T . En efecto,

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_U^*}{\partial V}(\beta, V, N) &= \frac{\partial}{\partial V} \left[S(U(\beta, V, N), V, N) \right] - \beta \frac{\partial U}{\partial V}(\beta, V, N) \\ &= \frac{\partial S}{\partial U}(U(\beta, V, N), V, N) \frac{\partial U}{\partial V}(\beta, V, N) + \frac{\partial S}{\partial V}(U(\beta, V, N), V, N) - \beta \frac{\partial U}{\partial V}(\beta, V, N). \end{aligned} \quad (13)$$

Ahora puede usarse que $\partial S(U, V, N)/\partial U = \beta$, de modo que el primer término en la segunda línea se cancela con el tercero. Luego,

$$\frac{\partial S_U^*}{\partial V}(U(\beta, V, N), V, N) = \frac{\partial S}{\partial V}(U(\beta, V, N), V, N). \quad (14)$$

En definitiva,

$$\frac{\partial S_U^*}{\partial V} = \frac{p}{T}.$$

Por lo tanto, el resultado de las dos transformaciones de Legendre es un potencial termodinámico en las variables $1/T$ y p/T . Formalmente sería

$$(S_U^*)^*_V = S - \frac{1}{T} U - \frac{p}{T} V.$$

Esta fórmula sugiere que el orden de las transformaciones es irrelevante. Da lo mismo eliminar primero V y luego U . Es más, las dos transformaciones pueden hacerse en un sólo paso introduciendo notación vectorial, cosa que queda como ejercicio. No hay riesgo en escribir $(S_U^*)^*_V = (S_V^*)^*_U = S_{UV}^*$.

Acabamos de ver que $\partial S_U^*/\partial V = \partial S/\partial V$. ¿Pueden conjeturar ustedes cuál es la relación entre las derivadas parciales respecto de N ? Este tipo de relaciones entre las derivadas de la función original y las derivadas de su transformada de Legendre se obtienen de manera muy directa usando las expresiones formales del tipo $S_U^* = S - U/T$. El primer principio nos dice que

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN,$$

que es una manera resumida de escribir

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}, \\ \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}. \end{array} \right.$$

Luego, diferenciando $S_U^* = S - U/T$ y aplicando el primer principio, resulta

$$\begin{aligned} dS_U^* &= d\left(S - \frac{1}{T}U\right) \\ &= dS - U d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T}dU \\ &= -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \end{aligned} \tag{15}$$

Definiendo $\beta = 1/T$, de aquí leemos

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial S_U^*}{\partial \beta} = -U, \\ \frac{\partial S_U^*}{\partial V} = \frac{p}{T}, \\ \frac{\partial S_U^*}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}. \end{array} \right. .$$

Compárese con las derivadas parciales de S , en especial las correspondientes a las *variables conjugadas*, U y $\beta = 1/T$. Basta comparar la simplicidad de la ec. (15) con las ecs. (13) y (14) para apreciar la ventaja de las expresiones formales del tipo $S_U^* = S - U/T$.

Así como escribimos un potencial termodinámico en las variables β , βp y N , podríamos conseguir un potencial que involucrara la temperatura y el potencial químico, transformando respecto de U y de N

$$S_{UN}^*(\beta, V, -\beta\mu), \quad S_{UN}^* = S - \frac{1}{T}U + \frac{\mu}{T}N,$$

o la presión y el potencial químico, a través de

$$S_{VN}^*(U, \beta p, -\beta\mu), \quad S_{VN}^* = S - \frac{p}{T} V + \frac{\mu}{T} N.$$

Transformada de Legendre de la entropía respecto de las tres variables

Es natural preguntarse si es posible reemplazar las tres variables originales, U , V y N por sus conjugadas, β , βp y $-\beta\mu$, obteniendo así un potencial que dependiera sólo de variables intensivas. Hasta dos transformadas sucesivas parecería no haber problema. Pero si S es extensiva, eliminar las tres variables originales en favor de β , βp y $-\beta\mu$, en principio no sería posible. (Al final veremos que sí es posible, pero de una manera no muy práctica.)

Notemos primero que todas las transformadas de S , simples, dobles o triples, tienen las mismas propiedades de extensividad que S , puesto que todas se construyen combinando términos del mismo tipo,

$$S - \frac{U}{T} - \dots, \quad S - \frac{U}{T} - \frac{p}{T} V - \dots, \quad \text{etc.}$$

Cada término aquí representa una magnitud extensiva. Lo que planteamos es lo siguiente: si fuera posible transformar respecto de las tres variables extensivas U , V y N , de manera de obtener un potencial S_{UVN}^* que dependiera sólo de las tres variables intensivas, β , βp y $-\beta\mu$, digamos

$$S_{UVN}^*(\beta, \beta p, -\beta\mu) = f(\beta, p, \mu),$$

¿cómo hacer consistente esto con el hecho de que S_{UVN}^* tenga que ser extensiva? Toda la información respecto al tamaño del sistema se ha eliminado. Sólo quedan variables intensivas. No hay ninguna combinación de esas variables que forme una magnitud extensiva no trivial. La única solución es que S_{UVN}^* sea idénticamente cero o infinito, que son los únicos dos números que pueden asociarse a una magnitud extensiva y que no cambian con el tamaño del sistema, ya que $\lambda 0 = 0$ y $\lambda \infty = \infty$. Como diría Paenza, fíjese que no le miento: la función $f(N) = 0$ es extensiva, puesto que $f(\lambda N) = 0 = \lambda 0 = \lambda f(N)$. Lo mismo para $f(N) = \infty$.

Trataremos de ver esto explícitamente. Supongamos que se hayan eliminado U y V en favor de β y de βp . Se habrá obtenido una función

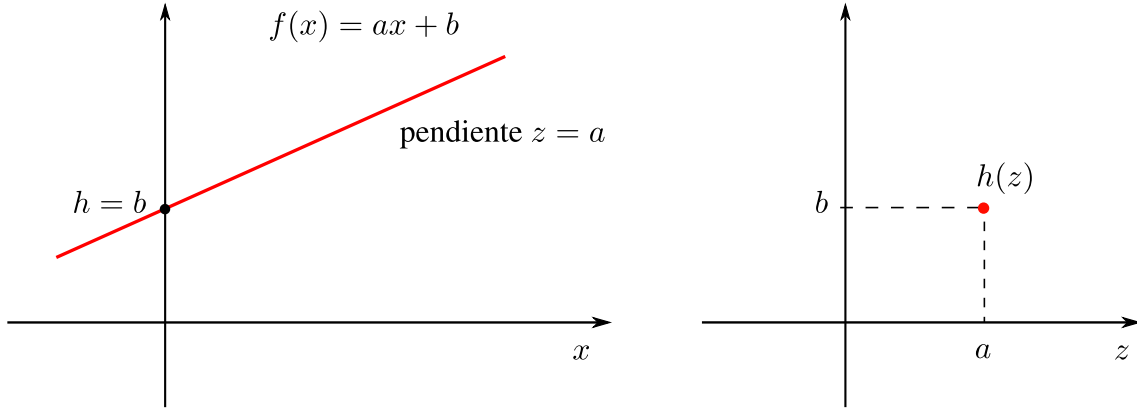
$$S_{UV}^*(\beta, \beta p, N).$$

La única variable extensiva que aparece ahí es N . Para que S_{UV}^* resulte extensiva la única posibilidad es que sea proporcional a N ,

$$S_{UV}^*(\beta, \beta p, N) = N f(\beta, p).$$

Ahora bien, ésta es una función lineal respecto de N . Recuerden que la transformada de una función es función de los valores que toma su derivada. Si la función original tiene un único valor para su derivada, la transformada sólo estará definida en ese valor. La transformada de Legendre de S_{UV}^* respecto de N estará definida para un único punto, debido a que hay una única pendiente posible, que vale $\partial S_{UV}^*/\partial N = f(\beta, p)$. Gráficamente: tratándose de una recta, la derivada de S_{UV}^* respecto de N , para T y p fijos, toma un único

valor. La recta tangente a la gráfica de S_{UV}^* es la misma función S_{UV}^* . La ordenada al origen, que daría el valor de la transformada para el único valor admisible de la pendiente, es cero pues la recta pasa por el origen. La figura de abajo muestra, a la izquierda, una función lineal $f(x) = ax + b$. En este caso la ordenada al origen es b . A la derecha de la figura aparece su transformada. La transformada está definida únicamente en el punto $z = a$ y es $h(a) = b$.



Para ver todo esto en un caso concreto, consideremos de nuevo el ejemplo de la función $S = k(UVN)^{1/3}$, para la cual habíamos encontrado

$$S_U^*(\beta, V, N) = \frac{2}{3} k^{3/2} \left(\frac{VN}{3\beta} \right)^{1/2}.$$

Transformado ahora respecto de V queda,

$$S_{UV}^*(\beta, \beta p, N) = S_U^*(\beta, V(\beta, \beta p, N), N) - \beta p V(\beta, \beta p, N),$$

donde $V(\beta, \beta p, N)$ se obtiene invirtiendo la relación

$$\beta p = \frac{\partial S_U^*}{\partial V}(\beta, V, N) = \frac{1}{3} k^{3/2} \left(\frac{N}{3V\beta} \right)^{1/2} \rightarrow V(\beta, \beta p, N) = \frac{1}{27} k^3 \frac{N}{\beta^3 p^2}.$$

Finalmente, haciendo los reemplazos necesarios, con un poco de trabajo se obtiene

$$S_{UV}^*(\beta, \beta p, N) = \frac{k^3}{27} \frac{N}{\beta^2 p}. \quad (16)$$

¿Qué pasa si hacemos una tercera transformación de Legendre? Esto pasa:

$$S_{UVN}^*(\beta, \beta p, -\beta\mu) = S_{UV}^*(\beta, \beta p, N(\beta, \beta p, -\beta\mu)) + \beta\mu N(\beta, \beta p, -\beta\mu),$$

donde N se obtiene invirtiendo la relación

$$-\beta\mu(\beta, \beta p, N) = \frac{\partial S_{UV}^*}{\partial N}(\beta, \beta p, N) = \frac{k^3}{27\beta^2 p}$$

$$\rightarrow N(\beta, \beta p, -\beta\mu) = ?$$

¡Caramba! La función $k^3/(27\beta^2p)$, constante respecto de N , no es invertible. Formalmente estaríamos tentados de escribir

$$S_{UVN}^* = S_{UV}^* - N \frac{\partial S_{UV}^*}{\partial N},$$

y, puesto que S_{UV}^* es lineal en N ,

$$N \frac{\partial S_{UV}^*}{\partial N} = S_{UV}^*,$$

de modo que

$$S_{UVN}^* = 0. \quad (!)$$

Sin embargo, esta ecuación es incompleta. En nuestra notación formal la operación de inversión de una variable a otra está oculta. Sin esa inversión la transformada de Legendre no está definida. Esto se soluciona recurriendo a la interpretación geométrica de la transformada. Puesto que la transformada es la ordenada al origen de las rectas tangentes y aquí hay una única recta tangente, es evidente que:

- i) S_{UVN}^* , considerada como función de $-\beta\mu$, está definida en un único punto,
- ii) que ese punto es $-\beta\mu = k^3/(27\beta^2p)$,
- iii) y que ahí vale cero.

Está definida en ese único punto porque la derivada de S_{UV}^* respecto de N toma un único valor, para β y βp fijos. Y vale cero, porque la recta tangente pasa por el origen. Esto es muy distinto a decir que S_{UVN}^* sea idénticamente cero.

Hablamos del *punto* en que está definida S_{UVN}^* porque pensamos en valores fijos de β y βp . Cuando permitimos que varíen β y βp el punto dibuja una superficie. Más precisamente, considerada como función de $x_1 = \beta$, $x_2 = \beta p$ y $x_3 = -\beta\mu$, la función $S_{UVN}^*(x_1, x_2, x_3)$ está definida sólo sobre la superficie

$$x_3 = \frac{k^3}{27x_1x_2},$$

donde vale 0. El hecho de que la información acerca del valor que toma la función deba completarse con la región en la que está definida, hace que, contra toda intuición, a partir de $S_{UVN}^* = 0$ podamos invertir todo el proceso hasta $S(U, V, N)$. Causaríamos mucho asombro si afirmáramos que la función $S_{UVN}^* = 0$ contiene tanta información como la función $S = k(UVN)^{1/3}$. Pero ese asombro se disiparía si dijéramos además que la función S_{UVN}^* está definida únicamente sobre la superficie $-\beta\mu = k^3/(27\beta^2p)$. Aquí se ve que la información sobre la termodinámica del sistema ha cambiado de lugar. Ya no está en la función sino en su dominio de definición. Hablando mal y pronto, la ecuación que define la superficie encierra el mismo grado de complejidad que la ecuación original que define la entropía, $S = k(UVN)^{1/3}$. El 0 solo, en la ecuación $S_{UVN}^* = 0$, no dice mucho. Comprueben ustedes el resultado general:

$$S_{UVN}^*(\beta, \beta p, -\beta\mu) = 0,$$

definida sólo en los puntos que satisfacen $\beta\mu - S_{UV}^*(\beta, \beta p, 1) = 0$.

Otras cosas para pensar: el orden en que aparece cada subíndice en S_{UVN}^* es irrelevante. ¿Qué pasa entonces si uno obtiene S_{UVN}^* transformando primero respecto de U y de N , o de V y N ? ¿Qué relación debería haber entre S_{UN}^* y S_{UV}^* ?

Por último. Para convencerse definitivamente de que es posible invertir el proceso desde S_{UVN}^* hasta S , alcanza con pensar en el problema de una sola variable. Si la transformada de una función f es $h(z) = b$ y está definida sólo en el punto $z = a$, entonces f tiene que ser una lineal, $f(x) = ax + b$. De esta forma se obtendría S_{UV}^* a partir de S_{UNV}^* . Las otras dos antitransformadas necesarias para obtener S no presentan ninguna dificultad en particular.

Los potenciales en la representación energía

Hasta ahora hemos visto los potenciales que se obtienen en la representación entropía, calculando las transformadas de Legendre de la ecuación $S(U, V, N)$. Si bien estos potenciales aparecen en la práctica, no hay una notación unificada. Se los conoce genéricamente como funciones de Massieu. Lo usual es definir estos potenciales en términos de los que se calculan como transformadas de Legendre de la ecuación fundamental para la energía, $U(S, V, N)$.

El postulado de que la entropía es una función monótona creciente de la energía asegura que la función $S(U, V, N)$ sea invertible respecto de U . Las dos funciones $S(U, V, N)$ y $U(S, V, N)$ pueden obtenerse una de la otra por inversión. Así, $U(S, V, N)$ es también una ecuación fundamental y sus transformadas de Legendre generan nuevos potenciales termodinámicos. Para estos potenciales sí existe una nomenclatura uniforme.

El primer principio es todo lo que necesitamos:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

Transformando respecto de S se obtiene la energía libre de Helmholtz. En nuestra notación formal sería

$$F = U - TS,$$

a veces llamada con la letra A . La fórmula anterior significa

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

donde $S(T, V, N)$ se obtiene invirtiendo la relación

$$T(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N) \rightarrow S(T, V, N).$$

Es importante notar lo siguiente: aparezcan las variables que aparezcan, $F = U - TS$ siempre representa la energía libre de Helmholtz, así como $S(U, V, N)$ y $S(T, V, N)$ representan ambas a la entropía, aunque sean funciones distintas. La ecuación fundamental para la energía libre de Helmholtz se obtiene cuando las variables en que está expresada F son T, V y N . Así, no hay nada malo en escribir, por ejemplo, $F(U, V, N)$. Simplemente no será una ecuación fundamental.

La transformada que se obtiene eliminando V en favor de la presión es la entalpía:

$$H = U + Vp.$$

Notar el signo con que aparece el término Vp . Con un poco más de detalle, sería

$$H = U - V \frac{\partial U}{\partial V},$$

y, puesto que la derivada parcial de U respecto del volumen es $-p$, finalmente queda un signo más. Estrictamente hablando la entalpía debería escribirse como una función de $-p$. Tratándose de un cambio de variables tan simple se escribe directamente $H(S, p, N)$.

Otro potencial importante es la energía libre de Gibbs, $G(T, p, N)$, que se obtiene transformando dos veces: respecto de V y respecto de S ,

$$G = U + Vp - TS.$$

La energía libre de Gibbs es al mismo tiempo la transformada de Legendre de la entalpía respecto de la entropía, o de la energía libre de Helmholtz respecto del volumen. En efecto, $G = H - TS = F + pV$.

Finalmente, también tendremos oportunidad de trabajar con el potencial de Landau, o gran potencial, que se distingue por incluir una transformada respecto del número de partículas,

$$\Omega = U - TS - \mu N.$$

De manera equivalente, Ω es la transformada de Legendre de la energía libre de Helmholtz respecto del número de partículas, $\Omega = F - \mu N$.

Es posible definir muchos otros potenciales, transformando respecto de otras variables, pero es raro que lleguemos a usarlos. Además, cada potencial es en sí mismo una nueva variable termodinámica. Sería posible en principio construir un potencial cuyas variables naturales fueran H , p y N .

Las expresiones diferenciales para los cinco potenciales U , F , H , G y Ω tienen mucha aplicación en la práctica. Diferenciando cada potencial y usando el primer principio, resulta

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN,$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN,$$

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

Estas expresiones dicen, primero, cuáles son las variables naturales de cada potencial y, segundo, cuánto valen las derivadas parciales de los potenciales respecto de esas variables. Por ejemplo,

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

nos informa que F es función de las variables T , V y N , y que sus derivadas parciales son

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial T} = -S, \\ \frac{\partial F}{\partial V} = -p, \\ \frac{\partial F}{\partial N} = \mu. \end{cases}$$

Conocido $F(T, V, N)$, que es función de variables fácilmente controlables, la entropía, que es una magnitud de difícil acceso experimental, se obtiene mediante una simple derivada. Notar también que al ser F función de T , V y N , su derivada parcial respecto de V da la presión en esas variables, $\partial F/\partial V = -p(T, V, N)$. Ésta es una ecuación de estado. Por ejemplo, para un gas ideal, $p(T, V, N) = NkT/V$.

Formalmente, los potenciales asociados a S están relacionados de manera muy simple con los asociados a U . Por ejemplo, a partir de S , transformando respecto de U se obtiene el potencial

$$S_U^* = S - \frac{1}{T} U,$$

que puede escribirse como

$$S_U^* = -\frac{1}{T} (U - TS) = -\frac{F}{T}. \quad (17)$$

Otro ejemplo: el potencial que se obtiene transformando S respecto de U y N es

$$S_{UN}^* = S - \frac{1}{T} U + \frac{\mu}{T} N = -\frac{1}{T} (U - TS - \mu N) = -\frac{\Omega}{T}.$$

Más adelante veremos que los potenciales $-F/T$ y $-\Omega/T$ son los que conectan la descripción estadística con la termodinámica. En la práctica, todas estas relaciones involucran cambios a las variables apropiadas, que nuestra notación formal se encarga de esconder. Recién cuando se trate de analizar algún caso particular será necesario preocuparse por esos cambios de variables.

Para terminar, consideremos de nuevo el sistema con entropía $S(U, V, N) = k(UVN)^{1/3}$, pero ahora desde el punto de vista de U y calculemos la energía libre de Helmholtz. La ecuación de partida es

$$U(S, V, N) = \frac{1}{VN} \left(\frac{S}{k} \right)^3.$$

Tenemos que eliminar S invirtiendo la relación

$$\begin{aligned} T(S, V, N) &= \frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N) = \frac{3}{VN} \frac{S^2}{k^3}, \\ \rightarrow S(T, V, N) &= \left(\frac{VNTk^3}{3} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Además,

$$U(S(T, V, N), V, N) = \left(\frac{VNT^3 k^3}{27} \right)^{1/2}.$$

Luego,

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= U(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N) \\ &= -\frac{2}{3} \left(\frac{VNT^3 k^3}{3} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Deberían verificar que S_U^* , dada por la ec. (12) satisface la ec. (17), recordando que $\beta = 1/T$. A partir de F pueden calcularse

$$S(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial T}(T, V, N) = \left(\frac{VNT^3 k^3}{3} \right)^{1/2},$$

$$p(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V}(T, V, N) = \frac{1}{3} \left(\frac{NT^3 k^3}{3V} \right)^{1/2},$$

$$\mu(T, V, N) = \frac{\partial F}{\partial N}(T, V, N) = -\frac{1}{3} \left(\frac{VT^3 k^3}{3N} \right)^{1/2}.$$

Notar cómo cada magnitud tiene las propiedades de extensividad requeridas. Por otro lado, la ecuación de estado, $p^2 V \propto NT^3$, no se parece en nada a la del gas ideal

Por qué $S(T, V, N)$ no es una ecuación fundamental (bis)

Llegados a este punto tenemos otra manera de entender por qué la entropía considerada como función de la temperatura no es un potencial termodinámico. También se comprenderá mejor por qué se usa la palabra *potenciales*. Por definición el diferencial de F es

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN.$$

Esto es equivalente a la ecuación vectorial

$$\nabla F = \frac{\partial F}{\partial T} \hat{T} + \frac{\partial F}{\partial V} \hat{V} + \frac{\partial F}{\partial N} \hat{N},$$

donde \hat{T} , \hat{V} y \hat{N} son tres versores, cada uno asociado a una dirección en el espacio tridimensional TVN . Por analogía con electrostática, F puede pensarse como si fuera un potencial electrostático $\phi(T, V, N)$, y el campo vectorial

$$\mathbf{E}(V, T, N) = \frac{\partial F}{\partial T} \hat{T} + \frac{\partial F}{\partial V} \hat{V} + \frac{\partial F}{\partial N} \hat{N}$$

como si fuera el campo eléctrico correspondiente. Conocido el campo eléctrico, el potencial puede calcularse a menos de una constante,

$$\phi(T, V, N) = \phi(T_0, V_0, N_0) + \int_{T_0, V_0, N_0}^{T, V, N} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{E}.$$

El punto T_0, V_0, N_0 es un estado de referencia. La constante $\phi_0 = \phi(T_0, V_0, N_0)$ no tiene consecuencias observables. La cuestión central aquí es que para poder encontrar el potencial es necesario conocer las tres componentes del campo eléctrico: para conocer F es necesario dar las tres componentes de su gradiente, es decir, sus tres derivadas parciales. Es imposible integrar dF si se conoce una sola de las derivadas. En particular, es imposible integrar dF si sólo se conoce $\partial F/\partial T = -S(T, V, N)$. Puesto que conocer F es conocer toda la termodinámica del sistema, y debido a que F no puede obtenerse a partir sólo de $S(T, V, N)$, entonces $S(T, V, N)$ no define completamente la termodinámica del sistema, y por lo tanto no es una ecuación fundamental ni un potencial termodinámico propiamente dicho.

Extensividad y reducción del número de variables

A veces es posible integrar los potenciales conociendo únicamente dos de sus derivadas parciales. La información restante es aportada por la hipótesis de extensividad. En la guía hay varios problemas de ese tipo. Aquí sólo indicaremos brevemente cuál es la idea detrás de eso. Por ejemplo, la extensividad de F significa que

$$F(T, V, N) = \frac{1}{\lambda} F(T, \lambda V, \lambda N).$$

Si tomamos $\lambda = N_0/N$, para algún N_0 de referencia (por ejemplo, un mol), resulta

$$F(T, V, N) = \frac{N}{N_0} F\left(T, \frac{N_0}{N} V, N_0\right). \quad (18)$$

[Un comentario entre paréntesis: aunque la ec. (18) parezca una colección arbitraria de símbolos, todo en esta ecuación puede interpretarse intuitivamente. Reescribámosla como

$$F(T, V, N) = \frac{N}{N_0} F(T, V_0, N_0).$$

A la izquierda figura la energía libre de un sistema de N partículas a temperatura T en un volumen V . A la derecha, la energía de un sistema de N_0 partículas a la misma temperatura pero en un volumen V_0 . El objetivo es explicar los factores multiplicativos que aparecen en la (18) para poder relacionar estas dos cantidades. Como F es extensiva, la relación entre las dos energías libres tiene que guardar la misma proporción que los números de partículas,

$$\frac{F(T, V, N)}{F(T, V_0, N_0)} = \frac{N}{N_0}.$$

Eso explica el primer factor que aparece en el miembro de la derecha en la ec. (18). Ahora bien, si las partículas están en relación N/N_0 , los volúmenes también deben guardar la misma relación. Es decir

$$F(T, V, N) = \frac{N}{N_0} F(T, V_0, N_0),$$

siempre que

$$\frac{V}{V_0} = \frac{N}{N_0} \rightarrow V_0 = \frac{N_0}{N} V.$$

Esto completa la interpretación de la ec. (18). Otro camino consiste en notar que sistemas extensivos a la misma temperatura y con la misma densidad de partículas deben tener la misma energía libre de Helmholtz por partícula. En lugar de la densidad de partículas, conviene introducir el volumen por partícula, v . Igual densidad implica igual v . Los dos sistemas comparten el mismo volumen por partícula v , pero como uno tiene N partículas y el otro tiene N_0 , el volumen del primero es vN y el del segundo vN_0 . Finalmente, la igualdad entre las energías libres por partícula se traduce entonces en lo siguiente

$$\frac{1}{N} F(T, vN, N) = \frac{1}{N_0} F(T, vN_0, N_0).$$

Luego, si $vN = V$ y $vN_0 = V_0$, debe ser $V_0 = VN_0/N$ y se reobtiene la ec. (18).]

Fijado N_0 , la función de tres variables $F(T, V, N)$ queda completamente determinada por la función de dos variables

$$f(T, V) = F(T, V, N_0).$$

En efecto, es fácil verificar que

$$F(T, V, N) = \frac{N}{N_0} f\left(T, \frac{N_0}{N} V\right).$$

Si se conocen las derivadas parciales de F respecto de T y de V , las derivadas parciales de f se deducen a partir de ellas. Pero como f es una función de dos variables, con ese par de derivadas alcanza para integrar df . Luego, conocida f tenemos F . La conclusión es que para un sistema extensivo de tres variables basta con conocer dos derivadas parciales de F . La función $S(T, V, N)$ por sí sola es insuficiente, pero junto con $p(T, V, N)$ resuelven el problema, sin necesidad de conocer también $\mu(T, V, N)$. Queda como ejercicio demostrar que las derivadas parciales de f respecto de T y de V pueden calcularse a partir de las derivadas de F respecto de esas mismas variables, sin la intervención de la tercera variable N . Esta reducción en el número de variables equivale a las llamadas relaciones de Gibbs–Duhem.