Termodinámica estadística: Transformada de Legendre

Jesús Hernández Trujillo

Fac. Química, UNAM

Agosto de 2024

- La transformada de Legendre es una herramienta matemática que se usa en mecánica clásica, termodinámica y mecánica estadística.
- En termodinámica:

  Ecuación fundamental de una substancia pura en la representación energética:

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

  - Es más conveniente medir T que S.

    Considerar:

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

  Dado que

  $$T = f(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$$

Entonces

$$\boldsymbol{U = U\left(\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N}, V, N\right)}$$

Ec. diferencial para U; contiene menos información que la ecuación fundamental

- ¿Es posible cambiar de las variables $\{S, V, N\}$ a $\{T, V, N\}$ sin perder información?

Respuesta: Sí; mediante la transformada de Legendre.

Sea la función de una variable:

$$y = y(x)$$

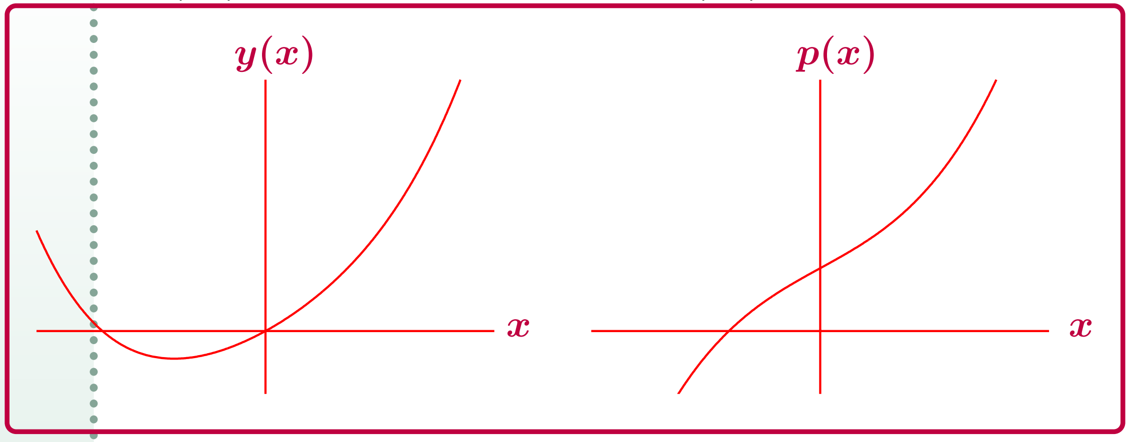
Cambio de la variable x a p, tal que

$$p = p(x) = \frac{dy}{dx}$$

Para realizar el cambio de x a p como variable independiente, se ha de cumplir que:

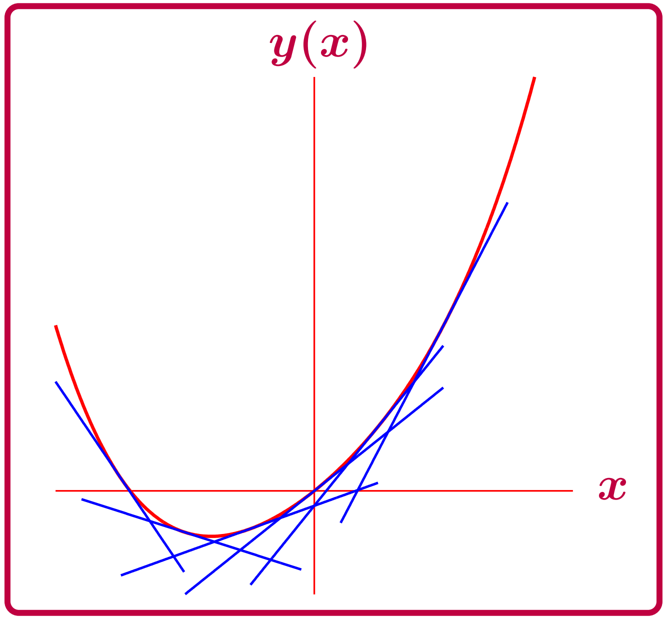
1. $y(x)$ sea una función convexa. Es decir, $y''(x) > 0 \quad \forall x \in D$.
2. $y(x)$ sea suave en D. (*i. e.*, tiene derivadas continuas).

$y(x)$ convexa $\quad \longrightarrow \quad$ $p(x)$ monótona:



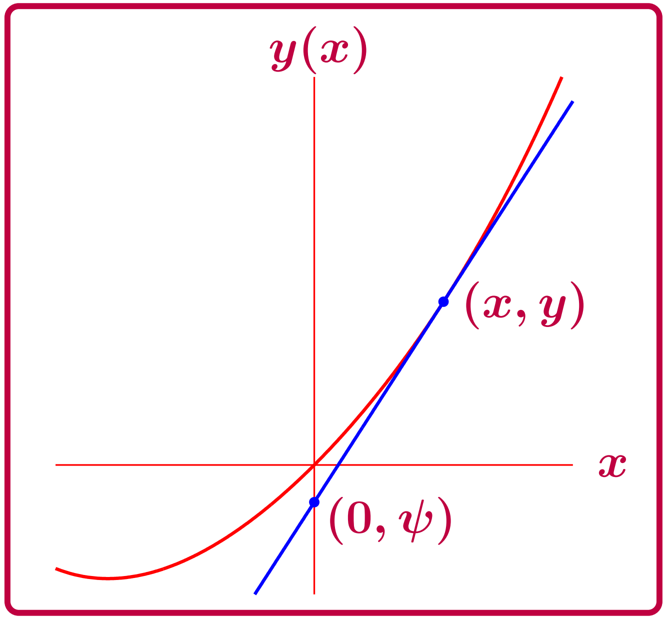
- Relación 1:1 entre p y x: $p(x)$ es univaluada.
- Es posible usar p como variable independiente pues $y[x(p)]$.

Gráficamente, envolventes:



- *Una ecuación que represente a las envolventes determina la curva* $y(x)$.

Ecuación una envolvente:



$$p = \frac{y - \psi}{x - 0}$$

ψ: ordenada al origen

La transformada de Legendre de y es

$$\psi = y - px$$

Adicionalmente:

Dado que $y = y(x)$ y $x = x(p)$, entonces

$$\psi(p) = y[x(p)] - p\,x(p).$$

Es decir, ψ es función de p.

La diferencial de ψ es

$$\begin{aligned} d\psi &= dy - d(px) \\ &= pdx - (pdx + xdp) = -xdp \end{aligned}$$

Es decir,

$$\frac{d\psi}{dp} = -x$$

Transformada inversa de Legendre:

La transformada de Legendre de $\psi(p)$ es

$$\phi = \psi - \left(\frac{d\psi}{dp}\right) p = \psi - (-x)\, p = \psi + xp$$

Por lo tanto:

$$\phi = y$$

Además:

$$y(x) = \psi[p(x)] + x\, p(x)$$

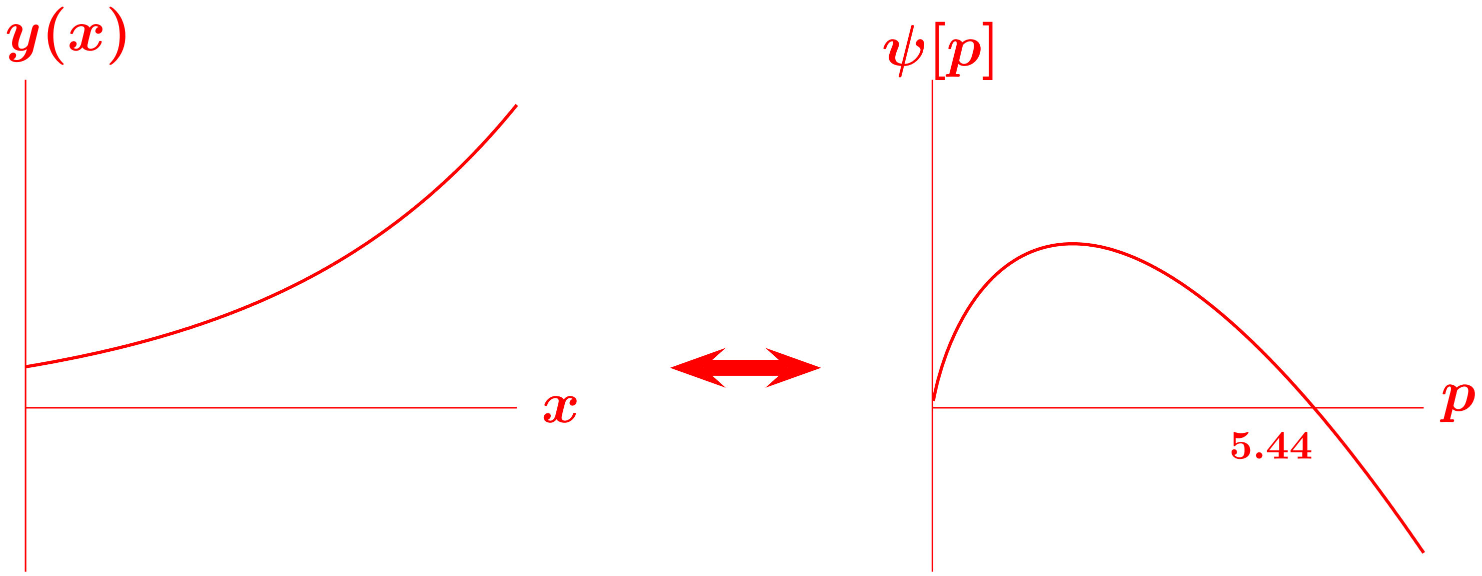
$y = y(x)$ y $\psi = \psi(p)$ son representaciones diferentes de la misma función, contienen la misma información.

<u>*Ejercicio:*</u> Obtén la transformada de Legendre de $y = x^2$.

Tarea: Obtén la transformada de Legendre de $y = e^{2x}$.

El resultado es

$$\psi[p] = \frac{p}{2}\left(1 - \ln\frac{p}{2}\right) , \quad p > 0$$



Transformada de Legendre de $y = y(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

La diferencial total es

$$dy = \sum_{k=1}^{n} p_k \, dx_k \quad \text{donde} \quad p_k = \frac{\partial y}{\partial x_k} \equiv \left(\frac{\partial y}{\partial x_k} \right)_{x_1, \ldots, x_{k-1}, x_{k+1}, \ldots, x_n}$$

Los pares $\{x_i, p_i\}$: variables conjugadas

La transformada de Legendre con p_i como variable natural es

$$\psi[p_i] = y - p_i x_i$$

donde $\psi[p_i]$ es una notación abreviada para

$$\psi(x_1, \ldots, x_{i-1}, p_i, x_{i+1}, \ldots, x_n)$$

Por extensión:

$$\psi[p_1, \ldots, p_s] = y - \sum_{k=1}^{s} p_k x_k$$

tal que

$$d\psi[p_1, \ldots, p_s] = \sum_{k=1}^{s} (-x_k) dp_k + \sum_{k=s+1}^{n} p_k dx_k$$

donde

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi[p_1, \ldots, p_s]}{\partial p_k} &= -x_k, \quad k = 1, \ldots, s \\ \frac{\partial \psi[p_1, \ldots, p_s]}{\partial x_k} &= p_k, \quad k = s+1, \ldots, n \end{aligned}$$

Adicionalmente, la transformada inversa de Legendre es

$$y(x_1, \ldots, x_n) = \psi[p_1, \ldots, p_s] + \sum_{k=1}^{s} p_k x_k$$

Ejercicios:

- A partir de $y(x_1, x_2) = x_1^2/2 + x_1 x_2 + x_2^2$, obtén $\psi^{(1)}[p_2]$.
- Sea $y(x_1, x_2, x_3) = 2x_1^2 + x_1 x_2 + x_2^2 - x_2 x_3$.

  Obtén las transformadas de Legendre $\psi^{(1)}[p_1]$ y $\psi^{(2)}[p_1, p_2]$.

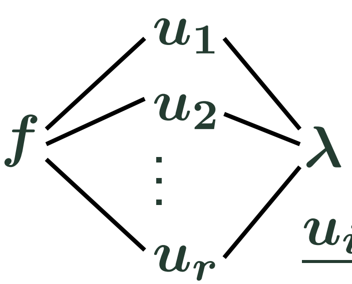
Teorema de Euler:

Función homogénea de grado m:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots \lambda x_r) = \lambda^m f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$$

Derivar respecto a λ.

Regla de la cadena:



$\underline{u_i = \lambda x_i}$

$$\frac{df}{d\lambda} = \sum_{i=1}^{r} \frac{\partial f}{\partial u_i} \frac{du_i}{d\lambda} = \sum_{i=1}^{r} \frac{\partial f}{\partial u_i} x_i$$

Por lo tanto:

$$\sum_{i=1}^{r} \frac{\partial f}{\partial u_i} x_i = m\lambda^{m-1} f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$$

Cuando $\lambda = 1$:

$$\sum_{i=1}^{r} \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = m f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$$

Teorema de Euler

Ejercicio: Verifica que

$$y(x_1, x_2) = a x_1^2 + b x_1 x_2 + c x_2^2$$

es una función homogénea y que cumple el teorema de Euler.

Ejemplo:

En el caso del oscilador armónico, $V(x) = \frac{1}{2} k x^2$

Función homogénea de grado m en $l < r$ variables:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots, \lambda x_l, x_{l+1}, \ldots, x_r) = \lambda^m f(x_1, x_2, \ldots, x_l, x_{l+1} \ldots, x_r)$$

El teorema de Euler toma la forma:

$$\sum_{i=1}^{l} \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = m f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$$

En termodinámica:

Funciones intensivas: $m = 0$ Funciones extensivas: $m = 1$

Ejercicio: Aplica el teorema de Euler a $V = V(T, p, N_1, N_2)$ para demostrar que $V = \bar{V}_1 N_1 + \bar{V}_2 N_2$, donde $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ son los volúmenes molares parciales de los componentes 1 y 2, respectivamente.

Transformada de Legendre total:

Sea $y = y(x_1, x_2, \ldots, x_r)$ una función homogénea de grado 1:

$$y(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots \lambda x_r) = \lambda\, y(x_1, x_2, \ldots, x_r)$$

Por el teorema de Euler:

$$\sum_{i=1}^{r} \frac{\partial y}{\partial x_i} x_i \equiv \sum_{i=1}^{r} p_i x_i = y$$

Por lo tanto:

$$\psi[p_1, p_2, \ldots, p_r] = y - \sum_{i=1}^{r} p_i x_i = \sum_{i=1}^{r} p_i x_i - \sum_{i=1}^{r} p_i x_i = 0$$

$$\psi[p_1, p_2, \ldots, p_r] = 0$$

Ejercicio:

- Obtén la expresión de la transformada de Legendre total de una función homogénea de grado 2. Verifica que ésta se cumple para $y(x_1, x_2) = x_1^2/2 + x_1 x_2 + x_2^2$.