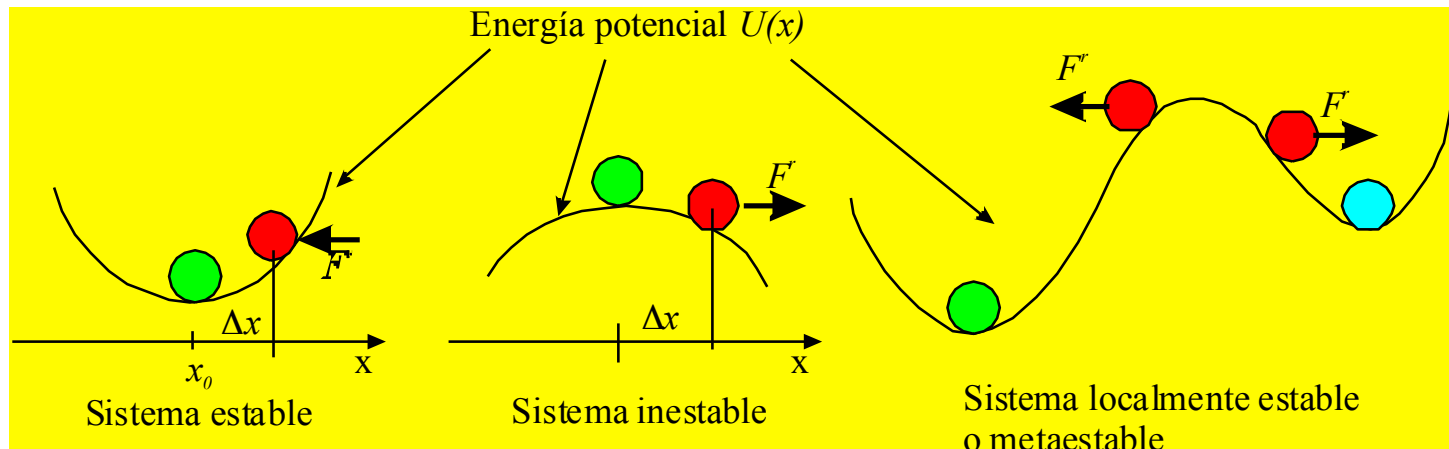


ESTABILIDAD DE SISTEMAS TERMODINÁMICOS.

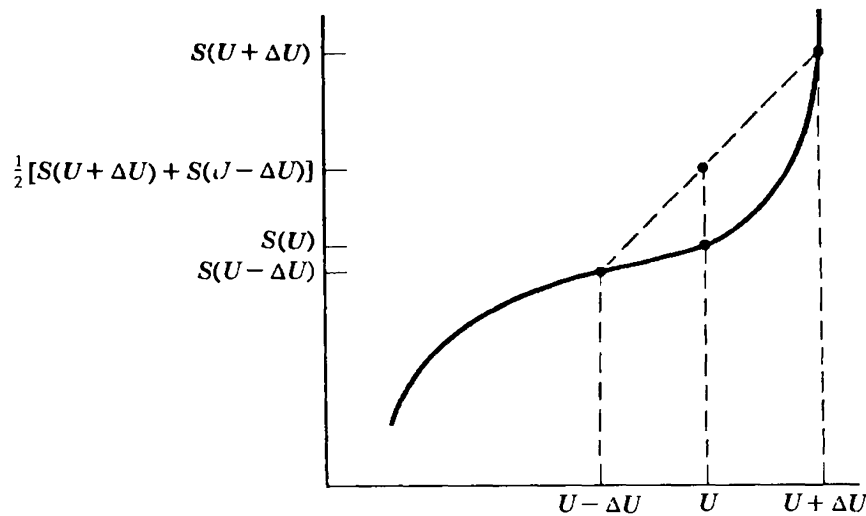
Las condiciones de equilibrio implican la “extremalidad” de los potenciales termodinámicos (S máximo a U cte, F mínimo a T cte etc.). Para obtener las ecuaciones que determinan el equilibrio solo necesitamos utilizar $dS = 0$, $dU = 0$, $dF = 0$ etc. En este capítulo vamos a explorar las consecuencias de las condiciones $d^2S < 0$ a $U = \text{Cte}$ o $d^2F > 0$ a $T = \text{cte}$.

Una suposición (implícita) de la Termodinámica es que los estados de equilibrio son estados *homogéneos* respecto de las variables extensivas (energía, volumen...)

Equilibrio Mecánico:



(In)estabilidad global y local termodinámica: Consideremos un sistema compuesto de dos sistemas idénticos separados por una pared no restrictiva a la energía. Si tomamos una cantidad ΔU de un sistema y lo transferimos al otro el cambio en entropía es $\Delta S = [S(U+\Delta U) + S(U-\Delta U)] - 2S(U)$. Si $\Delta S > 0$ se puede transferir energía de un sistema a otro y se formarán *inhomogeneidades* incluso en sistemas simples. Este fenómeno es típico en *transiciones de fase*.



La condición de estabilidad (sistema se mantenga homogéneo frente a variaciones de los parámetros que definen su estado)

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

Para todo ΔU . Concavidad de la Entropía. **Estabilidad GLOBAL**

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

Esta restricción es menos restrictiva que la anterior (concavidad), que se debe cumplir *para todo* ΔU y no solo para $\Delta U \rightarrow 0$. **Estabilidad LOCAL.**

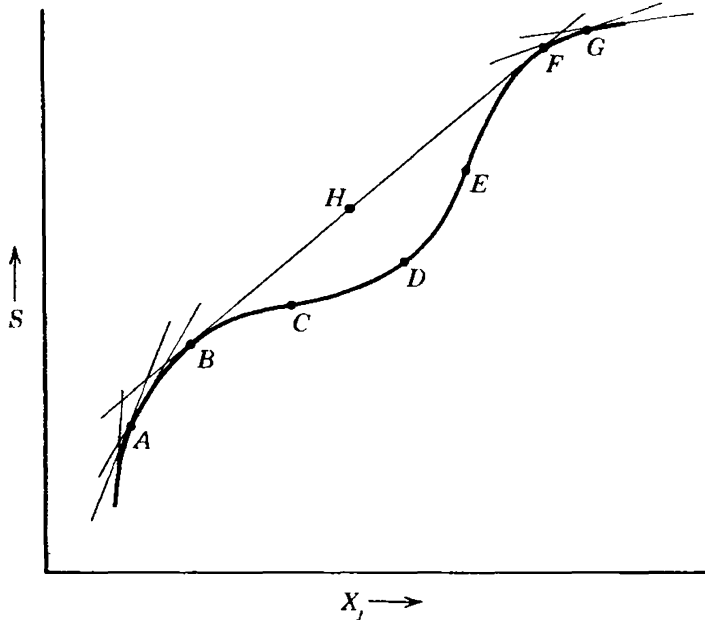
Una condición similar obtenemos si consideramos que el sistema compuesto está separado por una pared móvil. La condición de concavidad para el volumen es:

$$S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

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

Supongamos que hemos encontrado un relación fundamental como la de la figura (a partir de la Física Estadística o extrapolación de datos experimentales). Podemos construir un relación fundamental estable dibujando las tangentes a la curva.

La relación fundamental estable es la envolvente de las tangentes superiores.



La porción BCDEF es inestable (globalmente) y se reemplaza por la recta BHF.

CDE es local y globalmente inestable. (C y D son puntos de inflexión)

BC y EF son localmente estables (frente a pequeñas fluctuaciones) pero globalmente inestable (frente a fluctuaciones grandes).

Un punto en la línea BHF corresponde a una separación de fases en la que parte del sistema está en el punto B y parte en el F

Si tenemos en cuenta que estamos en un espacio 3d $S(U,V)$ la condición de concavidad es:

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

Si $\Delta U \rightarrow 0$ y $\Delta V \rightarrow 0$

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



$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{NT^2 c_v} \leq 0 \quad \boxed{c_v \geq 0}$$

En resumen, en un espacio termodinámico de $(r+2)$ dimensiones $(S, X_0, X_1, X_2, \dots, X_r)$ el requisito para la estabilidad es que la hipersuperficie de la entropía esté en todas partes por debajo de su familia de hiperplanos tangentes.

Condiciones de estabilidad para potenciales termodinámicos:

Energía: Estabilidad global. Condición de convexidad.

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N)$$

La superficie de energía tiene que estar por encima de sus planos tangentes.

La estabilidad local requiere que:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0$$

Si lo aplicamos a las transformadas de Legendre de la energía

$$P = \frac{\partial U}{\partial X} \quad X = -\frac{\partial U[P]}{\partial P} \quad \frac{\partial X}{\partial P} = -\frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2} = \frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}}$$

Si U es función convexa respecto de X , su transformada $U[P]$ es cóncava respecto de P y viceversa.

Para el **potencial de Helmholtz**:

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

Para la **Entalpía**:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{P, N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_{S, N} \leq 0$$

Para el **potencial de Gibbs**:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P, N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T, N} \leq 0$$

Los potenciales termodinámicos (energía y sus transformadas) son funciones convexas de sus variables extensivas y cóncavas de las intensivas.

Consecuencias físicas: ya hemos visto que $C_v \geq 0$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0 \quad \boxed{\kappa_T > 0}$$

Y como

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad \kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{Nc_p}$$

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_p}$$

$$\boxed{c_p \geq c_v \geq 0}$$

$$\boxed{\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0}$$

(No hay ninguna restricción respecto de α , puede ser positivo o negativo, ¡ pensad ejemplos !)

Notad que se pueden obtener estas desigualdades de otros potenciales.

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

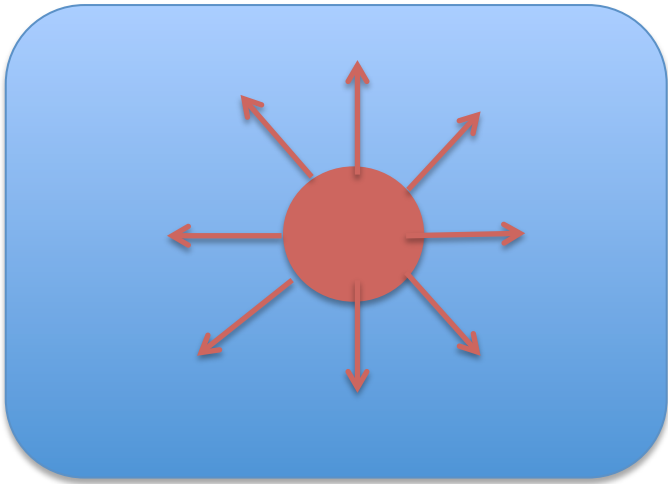
$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}} = \frac{T}{Nc_P} > 0 \quad c_P > 0$$

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

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N}} = \frac{V}{\kappa_S} > 0 \quad \kappa_S > 0$$

Estabilidad frente a fluctuaciones: Principios de Le Chatelier y Chatelier- Braun.

¿Qué ocurre cuando por una fluctuación o una acción externa apartamos nuestro sistema (o una región del mismo) del equilibrio ? ***Cualquier inhomogeneidad que, de alguna manera, se produzca en un sistema provocará un proceso (respuesta) que tiende a eliminar la inhomogeneidad (principio de Le Chatelier).***



Si una zona del sistema aumenta su temperatura (p.e. por la incidencia de un fotón), esa zona perderá energía (por transferencia de calor) al resto (que se puede considerar un reservorio) volviendo al estado de equilibrio (si es estable).

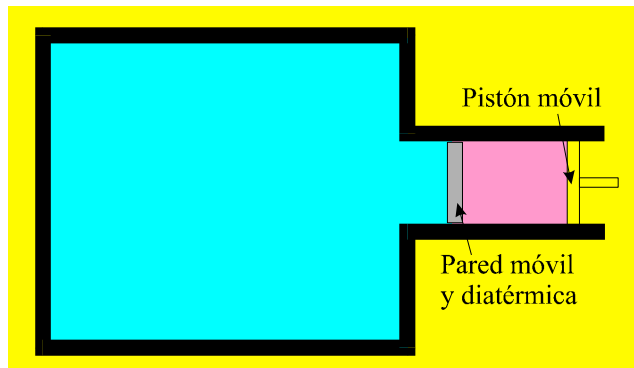
Por el contrario, si es *inestable*, la fluctuación aumentará su tamaño y nos llevará a un nuevo estado de equilibrio (Transición de Fase)

Vamos a cuantificar este proceso: Consideremos un sistema con paredes diatermas y un pistón móvil (y “flojo”) en un contacto con un reservorio de presión y temperatura.

El estado de equilibrio está dado por la temperatura y presión del baño T_0 y P_0 .

Supongamos que por una fluctuación varía la posición del pistón (sale hacia fuera $dV^f > 0$). Entonces la presión del sistema disminuye $dP^f < 0$ ($P < P_0$). Esta diferencia de presión empuja el pistón en sentido contrario (respuesta) $dV^r < 0$. Esto es el **Principio de Le Chatelier**. **El cambio (volumen) actúa sobre su variable conjugada (presión).**

dV



$$dV^r dV^f < 0$$

Veamos otra consecuencia del cambio: El cambio en volumen dV producirá un cambio en la temperatura del sistema dT . Este cambio, a su vez implicará un flujo de calor.

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV = -\frac{T\alpha}{Nc_v\kappa_T} dV$$

El cambio en T dependerá del signo de α . Como $dV > 0$, si $\alpha > 0 \rightarrow dT < 0$ y, por tanto habrá flujo de calor del reservorio al sistema $dQ > 0$. Pero si $\alpha < 0 \rightarrow dT > 0$ y, el flujo de calor irá del sistema al reservorio $dQ < 0$.
Luego signo (dQ) = signo (α). El flujo de calor producirá un cambio de presión.

$$dP = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V dQ = \frac{\alpha}{NT^2 c_v \kappa_T} dQ$$

Luego $dP > 0$ siempre. La respuesta es aumentar la presión que había disminuido con el cambio de volumen. **Esto es el principio de Chatelier-Braun. El cambio de una variable actúa sobre otras en la dirección de disminuir la perturbación producida.**

$$dP^r dP^f < 0$$

Estos resultados se pueden demostrar de forma general: Supongamos un sistema en el que se produce una fluctuación en la variable dX_1^f . Esto altera la variable intensiva P_1 .

$$dP_1^f = \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f \quad \text{y la variable } P_2. \quad dP_2^f = \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f$$

Nos preguntamos por los cambios producidos en X_1 y X_2 por los cambios dP_1^f y dP_2^f . Los denominaremos "respuesta" dX_1^r y dX_2^r . Su signo vendrá dado por la minimización de la energía (a entropía constante).

$$\begin{aligned} d(U + U^{\text{res}}) &= (P_1 - P_1^{\text{res}}) dX_1^r + (P_2 - P_2^{\text{res}}) dX_2^r \leq 0 \\ &= dP_1^f dX_1^r + dP_2^f dX_2^r \leq 0 \end{aligned}$$

$$dP_1^f dX_1^r \leq 0 \quad (1) \quad dP_2^f dX_2^r \leq 0 \quad (2)$$

Y por tanto (de (1)):

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f dX_1^r \leq 0$$

Si el sistema es estable $dP_1/dX_1 > 0$:

$$dX_1^f dX_1^r \leq 0 \quad (\text{Le Chatelier})$$

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f \cdot \frac{dP_1}{dX_1} dX_1^r \leq 0$$

$$dP_1^f dP_1^{r(1)} \leq 0$$

De la desigualdad (2):

$$\frac{dP_2}{dX_1} dX_1^f dX_2^r \leq 0$$

Y usando (Maxwell)

$$\frac{\partial P_2}{\partial X_1} = \frac{\partial P_1}{\partial X_2} \quad dX_1^f \cdot \left(\frac{\partial P_1}{\partial X_2} dX_2^r \right) \leq 0$$

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f \right) \left(\frac{dP_1}{dX_2} dX_2^r \right) \leq 0$$

$$(dP_1^f)(dP_1^{r(2)}) \leq 0$$

(Le Chatelier-Braun)