

## Estabilidad de los estados de equilibrio

Ya estudiamos los principios extremales que definen el equilibrio para la entropía, la energía y los potenciales termodinámicos. Abordaremos ahora las condiciones que definen la estabilidad de los estados de equilibrio. Lo haremos desde dos enfoques.

-Estabilidad *intrínseca* de un sistema simple aislado.

-Estabilidad *mutua* de dos sistemas simples separados por una pared apropiada. Se puede mostrar que la verificación de los criterios de estabilidad intrínseca en cada subsistema asegura la estabilidad mutua (al final de la clase dejo la demostración).

### Estabilidad intrínseca:

Imaginamos al sistema simple aislado subdividido en dos partes por una superficie imaginaria, de modo de pensarlo como un sistema compuesto. El sistema está caracterizado por una ecuación fundamental  $S(U, V, N)$ .

La superficie imaginaria es diatérmica, móvil pero impermeable, es decir los números de moles de los subsistemas se mantienen constantes.

Dentro de la superficie imaginaria el subsistema contiene  $N$  moles, mientras que el subsistema externo a la superficie lo llamaremos complementario y tiene  $N'$  moles, con  $N' \gg N$ , es decir nuestro subsistema es pequeño.

$$S_T = S(U, V, N) + S'(U', V', N') \quad \text{con condiciones} \quad \begin{cases} dV_T = dV + dV' = 0 & dV = -dV' \\ dU_T = dU + dU' = 0 & dU = -dU' \\ dN_T = dN + dN' = 0 & dN = dN' = 0 \end{cases}$$

Supongamos un pequeño intercambio de energía y volumen entre los subsistemas:

Dado que el sistema total está en equilibrio el cambio en la entropía debe ser tal que  $dS_T = 0$

$$dS_T = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{1}{T'} dU' + \frac{p'}{T'} dV' = 0 \quad (1) \quad \begin{cases} T = T' \\ p = p' \end{cases}$$

Condiciones que aseguran la homogeneidad de la temperatura y la presión en el sistema en equilibrio y que ya conocemos bien.

Habíamos trabajado con la condición  $d^2 S_T < 0$  para mostrar la equivalencia entre los principios extremales, usando  $U_T$ ,  $V_T$  y  $N_T$  constantes llegamos:  $\left. \frac{\partial^2 S_T}{\partial X_0^2} \right|_{U, X} < 0$  y por la equivalencia

mencionado  $\left. \frac{\partial^2 U_T}{\partial X_0^2} \right|_{S, X} > 0$ , donde  $X_0$  representa un parámetro relacionado a la ligadura interna

que podría ser el volumen del subsistema, lo que nos lleva por ejemplo a  $\left. \frac{\partial^2 S_T}{\partial V^2} \right|_{U, X} < 0$ .

Ahora nos interesa considerar variaciones acopladas de la energía y el volumen para establecer las condiciones que deben cumplirse para un equilibrio estable. Para esto debemos probar que la entropía se encuentra por debajo del hiperplano tangente al punto correspondiente al punto  $U_T, V_T$  y  $N_T$ .

Desarrollemos en serie de Taylor a segundo orden a la entropía del sistema:

$$S_T = S(U, V, N) + dS + \frac{1}{2} d^2 S + S'(U', V', N') + dS' + \frac{1}{2} d^2 S' \quad \text{y usando 1}$$

$$\delta^2 S_T = S_T - S(U, V, N) - S'(U', V', N') = \frac{1}{2} d^2 S + \frac{1}{2} d^2 S' < 0$$

$$d^2 S + d^2 S' < 0$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V, N} (dU)^2 + \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U, N} (dV)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU dV + \left. \frac{\partial^2 S'}{\partial U'^2} \right|_{V', N'} (dU')^2 + \left. \frac{\partial^2 S'}{\partial V'^2} \right|_{U', N'} (dV')^2 \\ + 2 \frac{\partial^2 S'}{\partial U' \partial V'} dU' dV' < 0 \end{aligned}$$

Pero dado que  $N' \gg N$  y los términos relacionados al sistema complementario son variaciones de variables intensivas divididas variables extensivas se puede aproximar:

$$\frac{\partial^2 S'}{\partial U'^2} = \frac{\partial(\frac{1}{T'})}{\partial U'} \approx 0, \quad \frac{\partial^2 S'}{\partial V'^2} = -\frac{\partial(\frac{P'}{T'})}{\partial V'} \approx 0 \text{ y } \frac{\partial^2 S'}{\partial U' \partial V'} = \frac{\partial(\frac{1}{T'})}{\partial V'} \approx 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N} (dU)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_{U,N} (dV)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU dV < 0 \quad (2)$$

Hagamos un cambio de variables usando,  $\frac{1}{T}(U, V, N)$

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U} \Big|_{V,N} dU + \frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial V} \Big|_{U,N} dV \Rightarrow dU = \frac{d(\frac{1}{T}) - \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dV}{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N}}$$

Reemplazando en (2) eliminamos el termino cruzado:

$$\frac{1}{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N}} \left( d\left(\frac{1}{T}\right) \right)^2 + \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_{U,N} - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N}} \right] (dV)^2 < 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N} < 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_{U,N} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 > 0$$

El primer criterio lleva a:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N} = \frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V,N} = -\frac{1}{NT^2 c_V} < 0 \Rightarrow c_V > 0$$

El segundo criterio lleva a:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_{U,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 = \frac{\partial\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right)}{\partial(U, V)} = \frac{\partial\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}, V\right)} \frac{\partial\left(\frac{1}{T}, V\right)}{\partial(U, V)} = \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T,N} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N} > 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T,N} < 0 \text{ o bien } k_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{T,N} > 0$$

### **Criterios de Estabilidad y la concavidad de los potenciales Termodinámicos**

Haciendo un procedimiento semejante en la representación energética, pidiendo en este caso que la energía del sistema total permanezca por encima del plano tangente, es decir, sea convexa respecto a sus parámetros extensivos y hacemos el cambio de variable con el T(S,V,N) llegamos:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Big|_{V,N} = \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{V,N} > 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Big|_{V,N} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_{S,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0$$

El primer criterio nos lleva a  $c_V > 0$ , mientras que el segundo se puede reescribir:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Big|_{V,N} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_{S,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = -\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = -\frac{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T,N}}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N}} \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{T,N} < 0$$

o bien que  $k_T > 0$ .

Mientras que haciendo el cambio de variables P(S,V,N) llegamos a  $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_{S,N} > 0$  lo que implica  $k_S > 0$  y  $c_p > 0$ .

Los criterios de estabilidad se pueden extender fácilmente a las transformadas de Legendre, recordando que si P es la variable intensiva y X su extensiva conjugada y U\*(P) representa la transformación de la ecuación fundamental energética a una de las energías libres:

$$P = \frac{\partial U(X)}{\partial X} \quad y \quad X = -\frac{\partial U^*(P)}{\partial P}$$

$$\frac{\partial P}{\partial X} = \frac{\partial^2 U(X)}{\partial X^2} \quad y \quad \frac{\partial X}{\partial P} = -\frac{\partial^2 U^*(P)}{\partial P^2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial X} = \frac{1}{\frac{\partial X}{\partial P}}$$

$$\frac{\partial^2 U^*(P)}{\partial P^2} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 U(X)}{\partial X^2}}$$

Así, si U(X) es una función convexa de X (concava hacia arriba) su transformada U(P) será cóncava (hacia abajo) de P.

Energía libre de Helmholtz:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{V,N} < 0 \quad y \quad \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{T,N} > 0 \Rightarrow c_V > 0$$

$$; k_T > 0$$

Entalpia:

$$\left. \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right|_{P,N} > 0 \quad y \quad \left. \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right|_{S,N} < 0 \Rightarrow c_P > 0 \quad y \quad k_S > 0$$

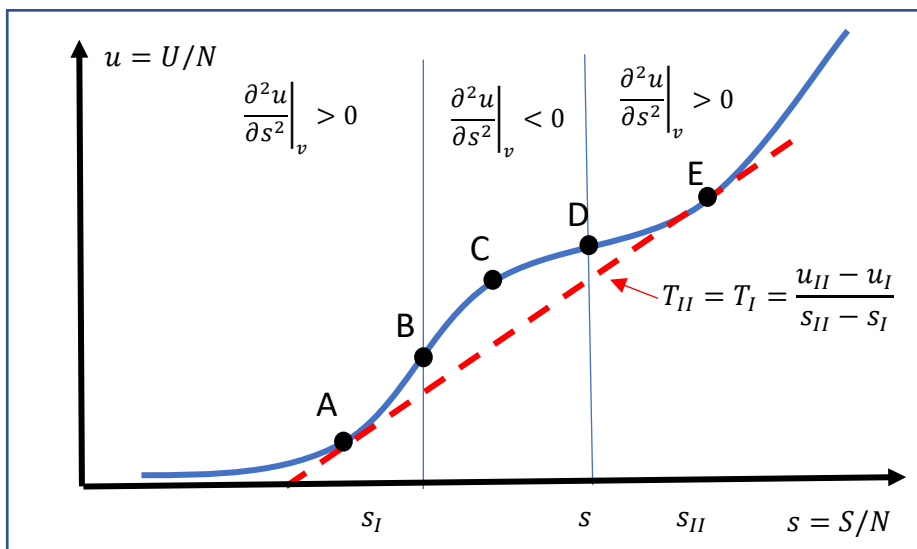
Energía libre de Gibbs.

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_{P,N} < 0 \quad y \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{T,N} < 0$$

En función de las funciones respuesta:  $c_p > 0$ ;  $k_T > 0$ , los cuales no son suficientes como criterios de estabilidad ya que es necesario que:  $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)^2 > 0$

De lo anterior queda claro que: Las energías libres son funciones convexas de sus parámetros extensivos y cóncavas de los intensivos.

**Veamos un ejemplo:** Consideremos ahora que U(S, V, N) tiene la forma mostrada en la figura:



En esta curva se viola uno de los criterios de estabilidad, ¿Cuál y en qué región?

Como puede verse existe una región, BCD donde se cumple  $\left. \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right|_v = \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v < 0$ , en esta región se viola el criterio de estabilidad  $c_v > 0$ .

Realicemos un análisis de lo que pasa en cada región. Para esto imaginemos un sistema dividido en dos subsistemas idénticos, 1 y 2, y con ecuación fundamental  $U(S,V,N)$  de la figura.

Supongamos que los subsistemas tienen la entropía del punto c. La energía total:

$$U_T = 2U(S_C, V, N)$$

Si se produce un pequeño intercambio cuasiestático de calor entre los subsistemas

$$U_T(\Delta S) = U(S_C + \Delta S, V, N) + U(S_C - \Delta S, V, N) < 2U(S_C, V, N)$$

Quiere decir que el sistema preferirá transferir energía de un subsistema a otro incentivando las inhomogeneidades. En otras palabras, el sistema es inestable y cualquier fluctuación crecerá indefinidamente por lo que no permanecerá homogéneo y se presentará heterogéneo mostrando la coexistencia de estados con propiedades termodinámicas diferentes que llamaremos **fases**.

¿Cuál es la entropía de las fases en coexistencia?

La igualdad de temperaturas que es dada por la pendiente común determina las entropías de las fases en coexistencia, puntos A y E.

¿Se cumple el criterio de estabilidad en las regiones AB y DE?

En todo el resto de las regiones se cumple el criterio de estabilidad  $c_v > 0$  y al tener una pendiente creciente:

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

Lo que implica que cualquier apartamiento aumentaría la energía y el sistema prefiere permanecer homogéneo.

Sin embargo, si miramos las regiones AB y DE podemos ver que globalmente son inestables, aunque localmente sean estables respecto a apartamientos infinitesimales. A estas regiones se las llama metaestables y la recta roja suma de las energías de A y E (con las proporciones adecuadas) posee menor energía. Esto significa que, si el sistema se dividiese en dos fases coexistentes en equilibrio, correspondientes a A y E, la energía de la suma yace sobre la recta tangente a los puntos A y E y está siempre por debajo de la función definida por la ecuación fundamental. Por lo que la curva de equilibrio reemplaza a la región A-E por la recta tangente  $T_{II} = T_I$ , esta región corresponde a una transición de fase.

Les propongo que realicen una gráfica para la energía en función del volumen molar indicando la región inestable, la metastable y los volúmenes molares de las fases en coexistencia en base al criterio de estabilidad y la condición de equilibrio que las determina.

El Principio de Le Chatelier establece, “**los procesos espontáneos inducidos por una desviación desde el equilibrio se efectúan en la dirección que tiende a restablecer el equilibrio**”. Observar que si no existiera tal tipo de tendencia cualquier perturbación podría crecer indefinidamente y por lo tanto el estado de equilibrio no sería estable.

### ***Demostración de Estabilidad mutua de sistemas de un solo componente***

Consideremos *dos* sistemas intrínsecamente estables, que interactúan a través de una pared diatérmica y móvil. El estado de equilibrio mutuo estará determinado por el principio de mínima energía. Queremos probar que el estado de equilibrio es estable, siempre y cuando cada uno de los dos subsistemas sea intrínsecamente estable.

La variación de energía en un proceso virtual es:

$$dU_T = TdS - PdV + T'dS' - P'dV' = 0 \quad \begin{cases} T = T' \\ P = P' \end{cases}$$

Pidiendo que la energía del sistema total permanezca por encima del hiperplano tangente y usando lo anterior:

$$\delta^2 U_T = \frac{1}{2} d^2 U + \frac{1}{2} d^2 U' > 0$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (dS)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (dV)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dS dV + \frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2} (dS')^2 + \frac{\partial^2 U'}{\partial V'^2} (dV')^2 + 2 \frac{\partial^2 U'}{\partial S' \partial V'} dS' dV' > 0$$

¿Cuál es la diferencia con el caso de la estabilidad intrínseca? Ahora no podemos despreciar los términos correspondientes a uno de los subsistemas.

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} + \frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2} \right) (dS)^2 + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 U'}{\partial V'^2} \right) (dV)^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} + \frac{\partial^2 U'}{\partial S' \partial V'} \right) dS dV > 0$$

Lo que nos lleva usando el Hessiano a que:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} + \frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2} > 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} + \frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2} \right) \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 U'}{\partial V'^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} + \frac{\partial^2 U'}{\partial S' \partial V'} \right)^2 > 0$$

Usando la identidad:

$$(A_1 + A_2)(C_1 + C_2) - (B_1 + B_2)^2 = \left(1 + \frac{A_1}{A_2}\right)(A_2 C_2 - B_2^2) + \left(1 + \frac{A_2}{A_1}\right)(A_1 C_1 - B_1^2) + \frac{(A_1 B_2 - A_2 B_1)^2}{A_1 A_2}$$

Y los criterios de estabilidad intrínseca:

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

**Se muestra que la verificación de los criterios de estabilidad intrínseca en cada subsistema asegura la estabilidad mutua.**