FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab
AD Juan Tenti

Clase 8

ESTABILIDAD DE LOS SISTEMAS TERMODINÁMICOS

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 e impermeable.

Dentro de la superficie imaginaria el subsistema contiene N moles, mientras que el subsistema externo a la superficie, que llamaremos complementario, tiene N’ moles, con N’>>N, es decir nuestro subsistema es pequeño.

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

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 $dS_T = 0$

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

ESTABILIDAD INTRÍNSECA

En los principios extremales habíamos usado: $\left.\frac{\partial^2 S_T}{\partial X_0^2}\right|_{U,X} < 0$ y o $\left.\frac{\partial^2 U_T}{\partial X_0^2}\right|_{S,X} > 0$, donde X_o representa un parámetro relacionado a la ligadura interna que podría ser el volumen del subsistema.

Esto nos lleva por ejemplo a $\left.\frac{\partial^2 S_T}{\partial V^2}\right|_{U,X} < 0$.

Nos interesa considerar variaciones acopladas de U y V para establecer las condiciones de equilibrio estable. Para esto debemos probar que S se encuentra por debajo del hiperplano tangente al punto correspondiente a U_T, V_T y N_T. Desarrollemos en serie de Taylor a segundo orden a la entropía del sistema:

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

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

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

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

$$\left.\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right|_{V,N}(dU)^2 + \left.\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right|_{U,N}(dV)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}dUdV$$

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

Pero dado que N’>>N y los términos relacionados al sistema complementario son variaciones de variables intensivas divididas variables extensivas se puede aproximar:

$$\frac{\partial^2 S'}{\partial U'^2} = \frac{\partial\left(\frac{1}{T'}\right)}{\partial U'} \approx 0, \qquad \frac{\partial^{2\prime} S}{\partial V'^2} = -\frac{\partial\left(\frac{P'}{T'}\right)}{\partial V'} \approx 0 \ y \ \frac{\partial^2 S'}{\partial U' \partial V'} = \frac{\partial(\frac{1}{T'})}{\partial V'} \approx 0$$

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

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

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

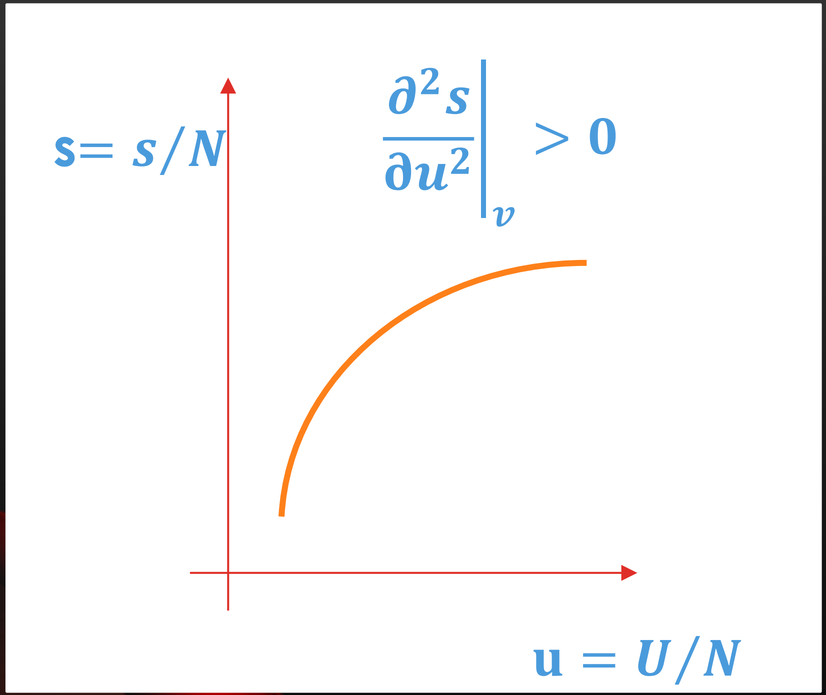
$$d\left(\frac{1}{T}\right)=\left.\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial U}\right|_{V,N}dU+\left.\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial V}\right|_{U,N}dV\Longrightarrow dU=\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)-\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}dV}{\left.\frac{\partial^2 S}{\partial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

Reemplazando para eliminar el termino cruzado:

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

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

CRITERIOS DE ESTABILIDAD



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

El primer criterio lleva a:

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

El segundo criterio lleva a:

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

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

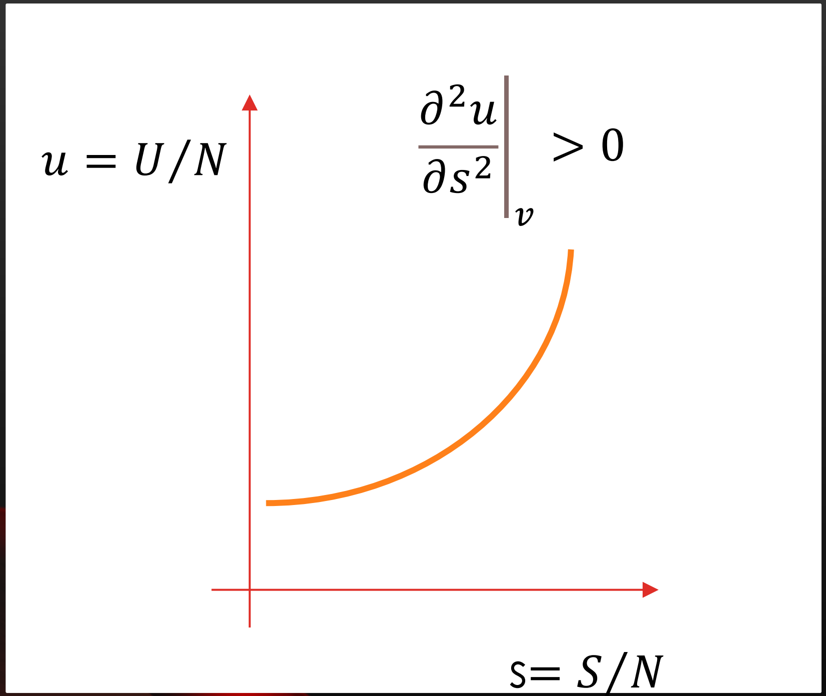
$$\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N} < 0 \;\; o \; bien \;\; k_T = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N} > 0$$

Haciendo e cambio de variables P(S,V,N):

$$k_S > 0 \quad y \quad c_p > 0$$

Cuidado no se pueden mezclar!

CRITERIOS DE ESTABILIDAD



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:

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

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

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

$$= -\frac{\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N}}{\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}} \Rightarrow \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N} < 0 \;\; o\ bien\ k_T > 0$$

CRITERIOS DE ESTABILIDAD Y LOS POTENCIALES TERMODINÁMICOS

Los criterios de estabilidad se pueden extender 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:

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

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

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

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

CRITERIOS DE ESTABILIDAD

POTENCIALES TERMODINÁMICOS: F(T,V,N)

$$\boldsymbol{c_V > 0 \ \text{ y } \ k_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\bigg|_{T,N} > 0}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\bigg|_{VN} = -\frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_{V,N}$$

$$c_V = -\frac{T}{N}\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\bigg|_{VN} > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\bigg|_{VN} < 0 \ cóncava$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\bigg|_{T,N} = -\frac{\partial P}{\partial V}\bigg|_{T,N}$$

$$k_T = \frac{1}{V\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\Big|_{T,N}} > 0 \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\bigg|_{T,N} > 0 \quad convexa$$

$c_V>0$ y $k_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_{T,N} > 0$

$c_p>0$ y $k_S > 0$

CRITERIOS DE ESTABILIDAD

POTENCIALES TERMODINÁMICOS:

H(S,P,N)

- $\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\Big|_{P,N} = \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_{P,N}$

$$c_p = \frac{T}{N\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\Big|_{pN}} > 0$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\Big|_{pN} > 0 \; convexa$$

- $\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\Big|_{S,N} = \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{S,N}$

$$k_S = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\Big|_{SN} > 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\Big|_{S} < 0 \text{ cóncava}$$

G(T,P,N)

- $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big|_{P,N} = -\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{P,N}$ No alcanza

$$c_p = -\frac{T}{N}\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big|_{PN} > 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big|_{PN} < 0 \; cóncava$$

- $\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\Big|_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T,N}$

$$k_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\Big|_{T,N} > 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\Big|_{T,N} < 0 \text{ cóncava}$$

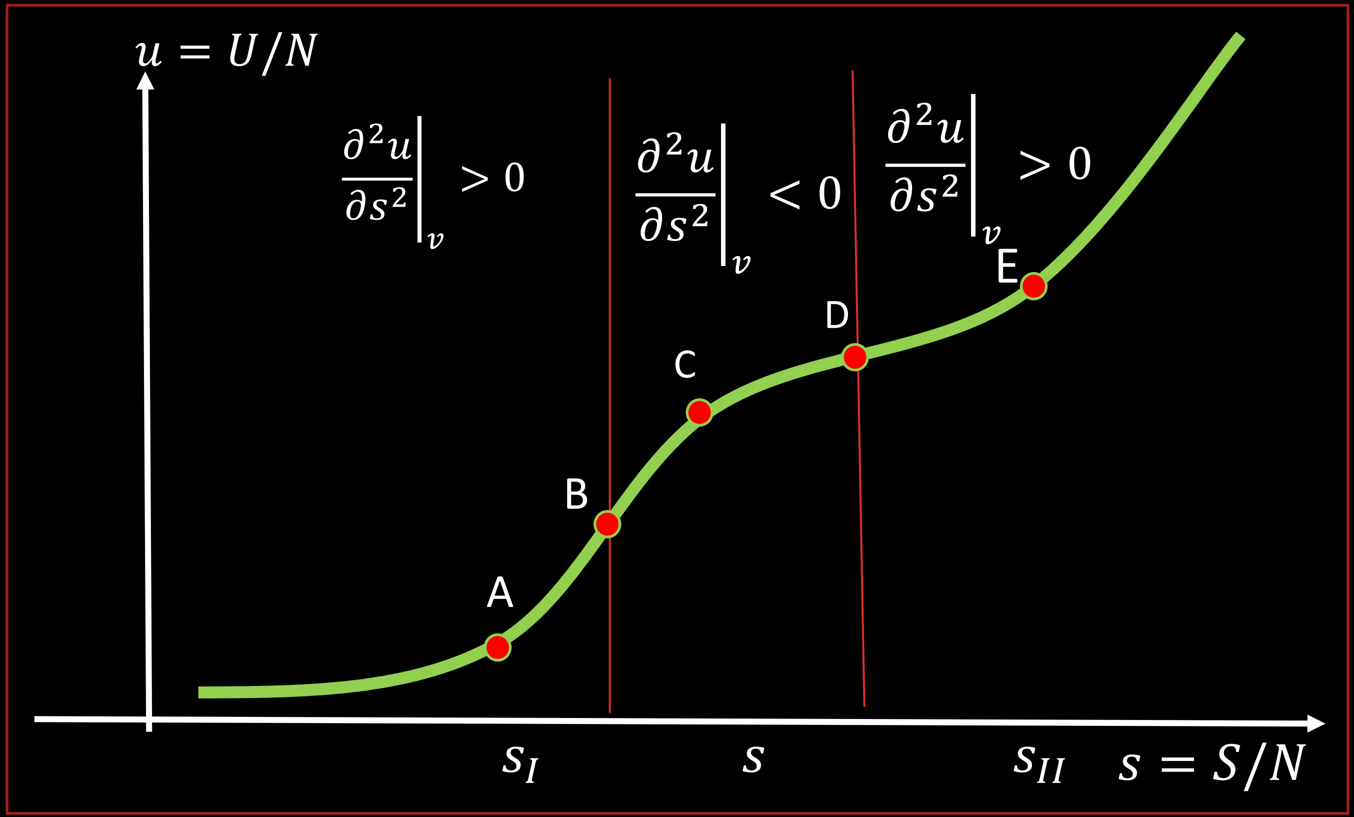
REGLA GENERAL

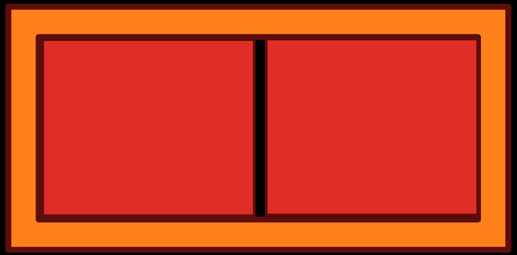
La energía y los potenciales termodinámicos derivados de esta cuando corresponden a sistemas estables son:

Funciones convexas de sus parámetros extensivos.

y cóncavas de sus parámetros intensivos.

En esta curva representa en el plano u-s a una ecuación fundamental que viola uno de los criterios de estabilidad, ¿cuál y en qué región?





En la región BCD se cumple $\left.\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right|_v = \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v < 0$, se viola el criterio de estabilidad $c_v > 0$.

Analicemos cada región:

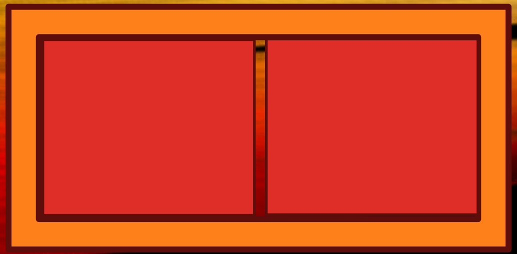
Imaginemos al sistema divido en dos subsistemas idénticos cada uno representado por la ecuación fundamental U(S,V,N) de la figura.

Si los subsistemas tienen la entropía del punto c, la energía total:

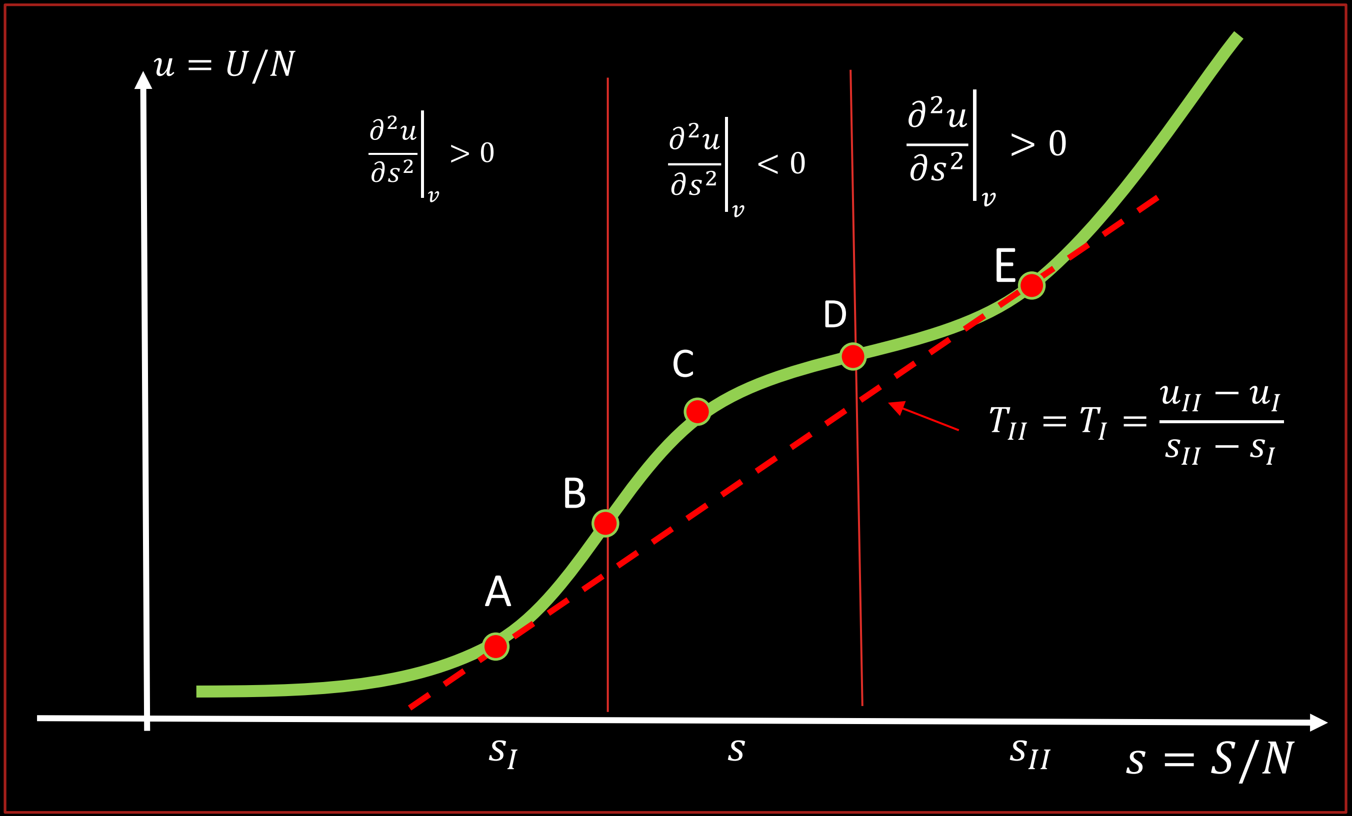
$$U_T = 2U(S_C, V, N)$$

Si se produce un pequeño intercambio quasiestático de calor entre los subsistemas llevando a un ΔS

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



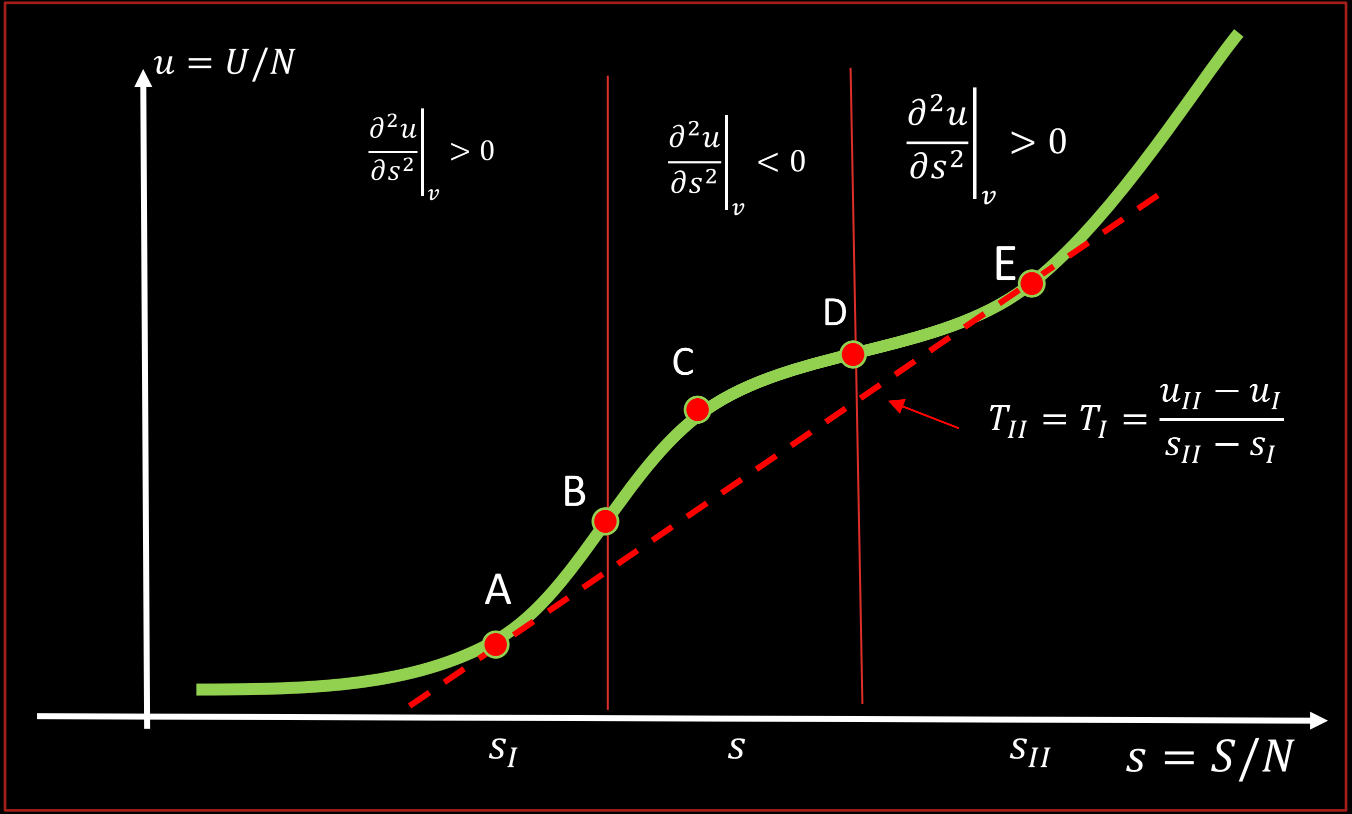
$$U_T(\Delta S) = U(S_C + \Delta S, V, N) + U(S_C - \Delta S, V, N) < \ 2U(S_C, V, N)$$



El sistema es inestable ya que transferirá energía de un subsistema a otro. Las fluctuaciones crecerán indefinidamente, no permanecerá homogéneo. En el equilibrio es heterogéneo con coexistencia de estados con diferentes propiedades termodinámicas, **fases**.

¿Cuál es la entropía de las fases en coexistencia?

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



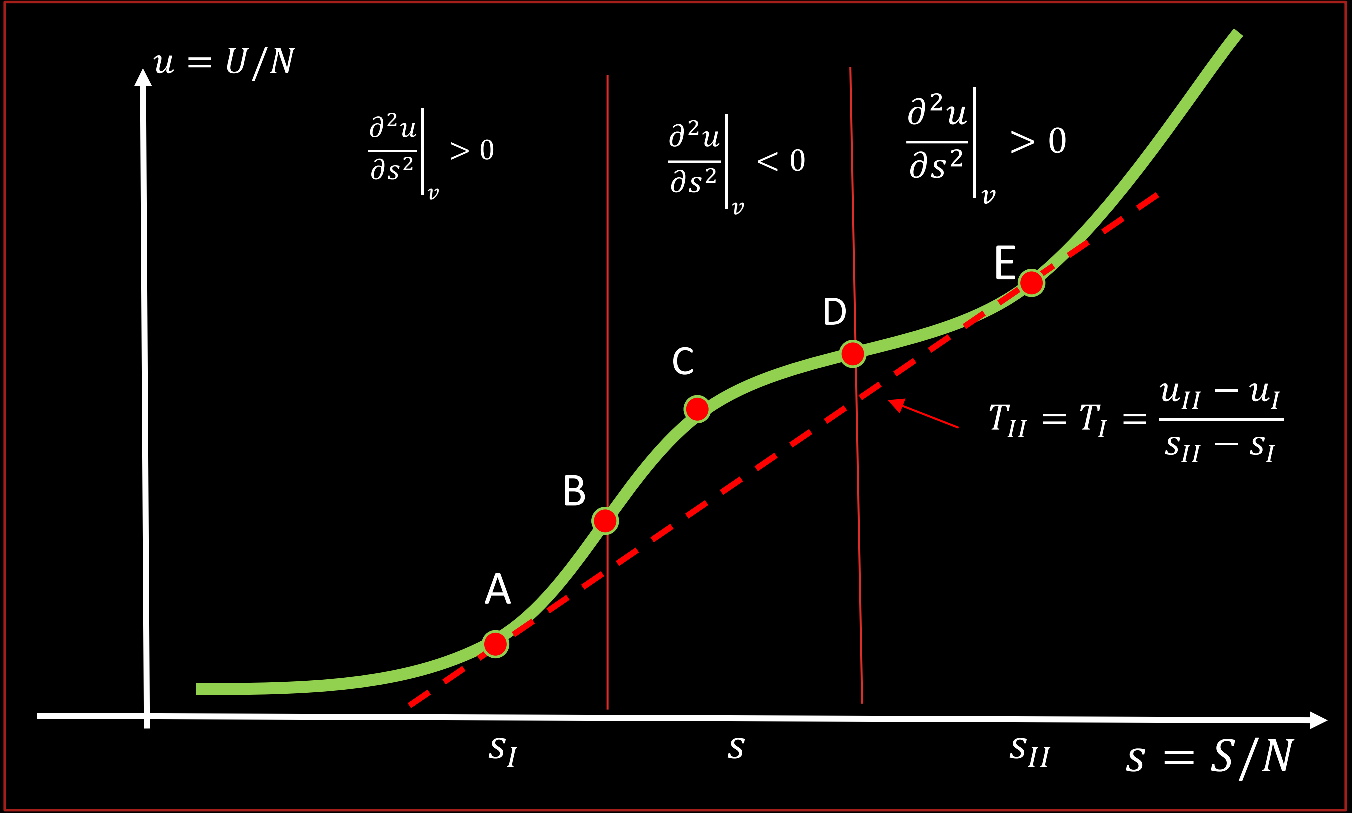
¿Se cumple el criterio de estabilidad en las regiones AB y DE?

En el resto de las regiones $c_v > 0$ y al tener una pendiente creciente:

$$U_T = U(S_{D'} + \Delta S, V, N) + U(S_{D'} - \Delta S, V, N) \geq 2U(S_C, V, N)$$

Implica que cualquier apartamiento aumentará la U, esto indicaría que el sistema permanece homogéneo, pero …

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



En la región AE, si el sistema se dividiese en 2 fases coexistentes, con las entropías de A y E, su energía estaría sobre la recta tangente a los puntos A-E, y estaría siempre por debajo de los valores dados por la ecuación fundamental.

Esto significa que, la recta de equilibrio $T_{II} = T_I$ reemplaza a la región A-E de la ecuación fundamental, esta región corresponde a una transición de fase.

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

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.

ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS

- Observando las isotermas, ¿alguna viola el criterio de estabilidad?:

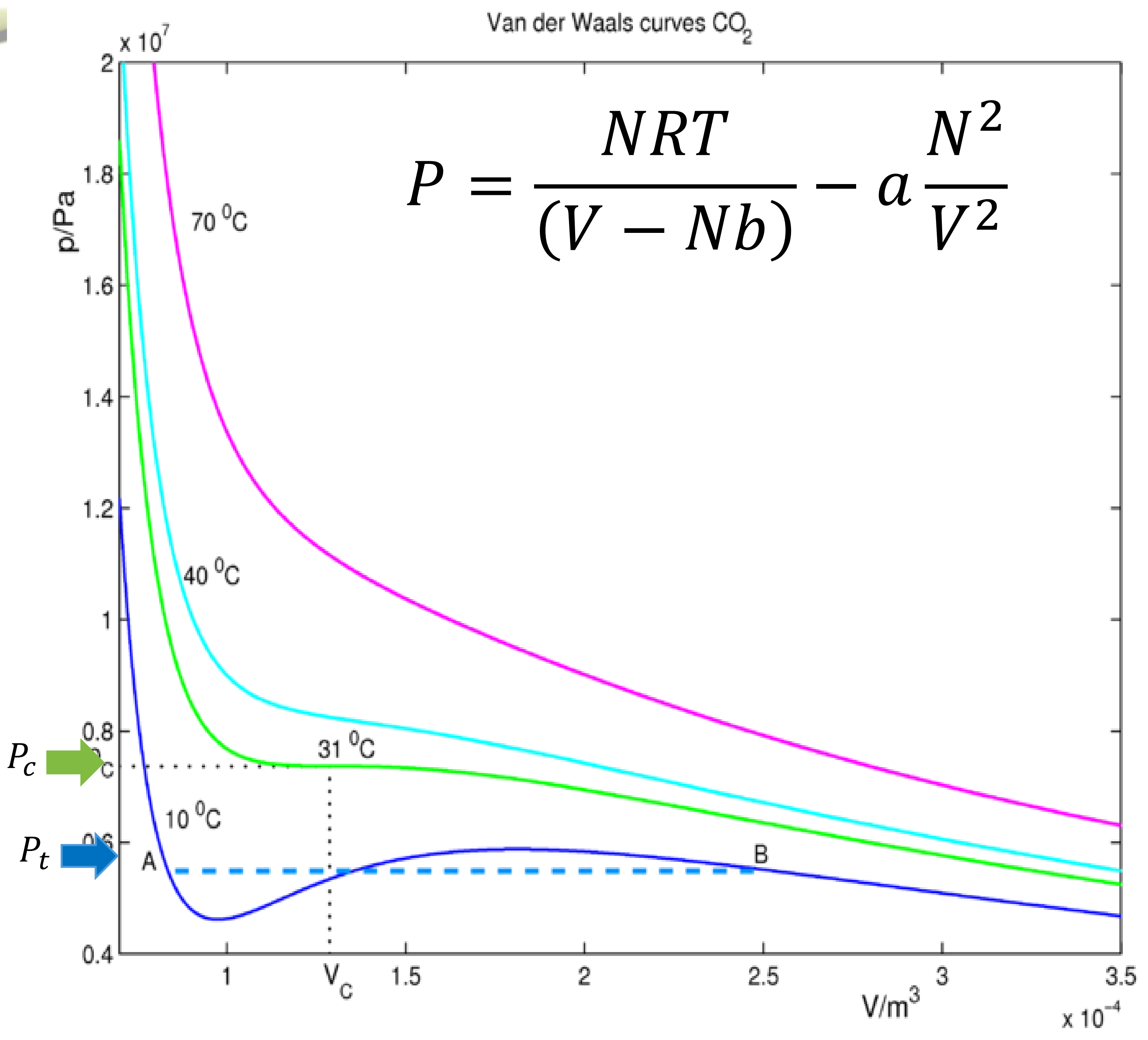
$$k_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\bigg|_{T,N} > 0 \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial P}\bigg|_{T,N} < 0$$

La isoterma T=10°C entre C-D presenta una region inestable, viola k_T>0, existe coexistencia.

- Como veremos de la estabilidad de G(T,P,N):

-los segmentos AE y DB son metaestables no violan los criterios de estabilidad pero corresponden a mayores valores de G:

$$P = \frac{NRT}{(V - Nb)} - a\frac{N^2}{V^2}$$

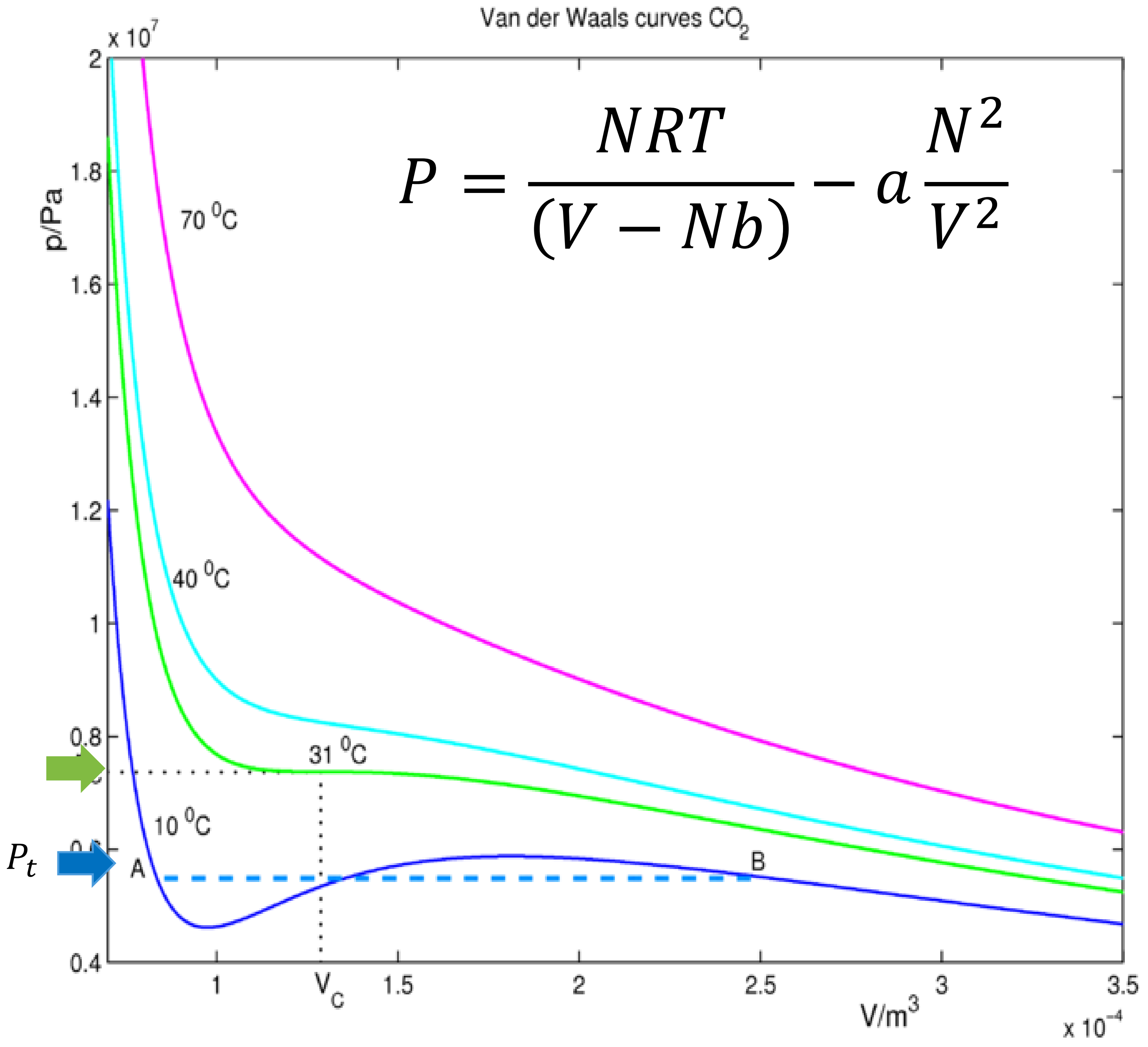


ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS

-el segmento punteado AB define a $P_t = cte$ la coexistencia entre las fases con volumenes V_A y V_B, es decir hay una discontinuidad en el V.

- La isoterma de 31°C presenta un punto de inflexion (X) que veremos indica otro tipo de transición.
- ¿Qué fases coexisten?

Si identificamos mayores V con el gas, la de menores V sería el líquido.



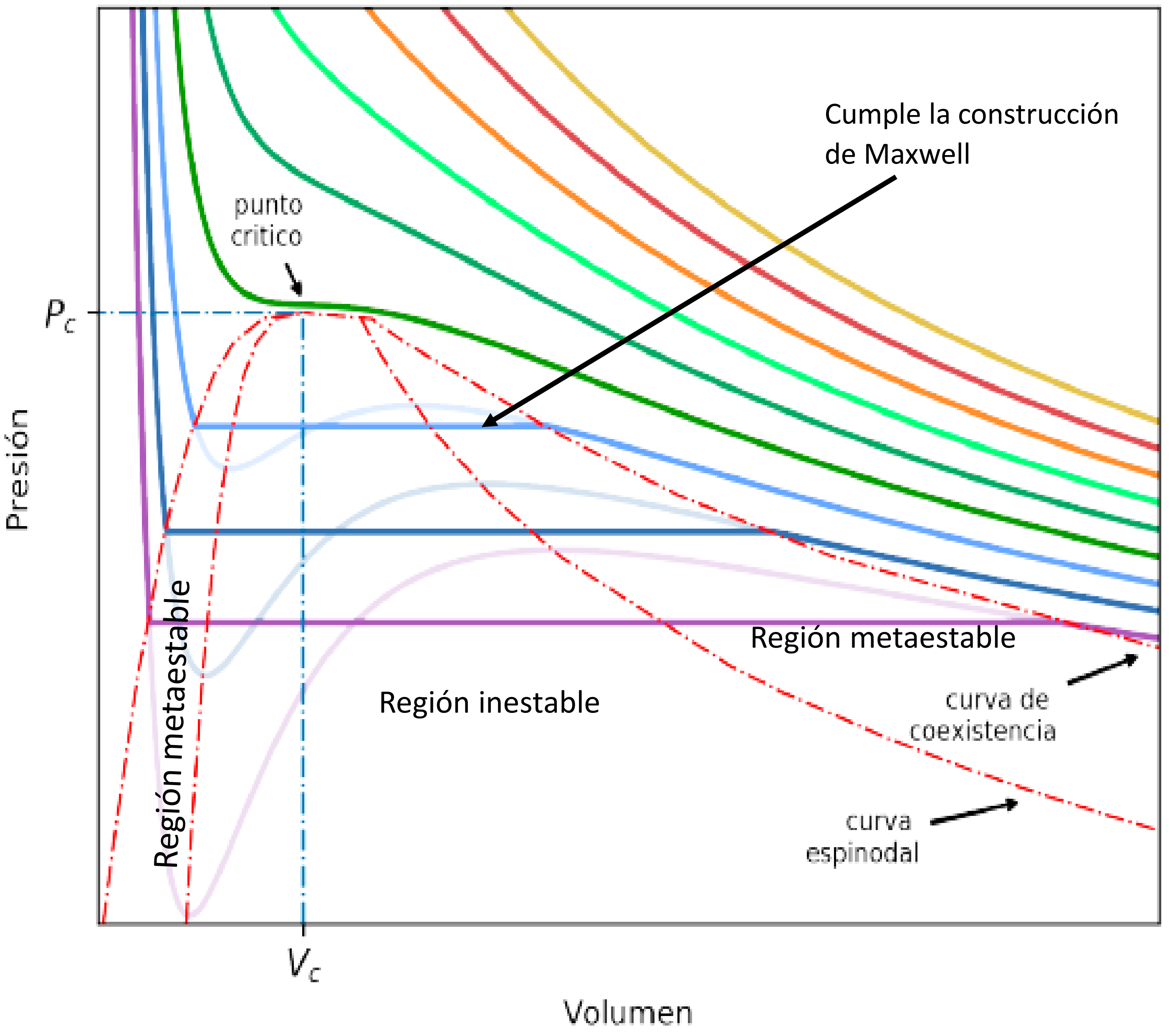
$$P = \frac{NRT}{(V - Nb)} - a\frac{N^2}{V^2}$$

- La curva espinodal une los puntos espinodales que marcan los límites de estabilidad que definen la región inestable.
- La curva de coexistencia une los puntos de las fases que coexisten en equilibrio.
- Al aumentar la temperatura, el máximo y el mínimo se acercan, el $\Delta V \to 0$ al acercarnos a T_c
- Las condiciones para encontrar la T_c son:

$$\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T = 0, \qquad \left.\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right|_T = 0$$

- Mayores temperaturas tienden a un gas ideal y en la práctica demostraran su estabilidad.

$$P = \frac{NRT}{(V - Nb)} - a\frac{N^2}{V^2}$$



ESTABILIDAD MUTUA

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

La variación de energía en un proceso virtual es:

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

Pidiendo que la energía del sistema total permanezca por encima del hiperplano tangente:

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

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

Ahora no podemos despreciar los términos correspondientes a uno de los subsistemas.

•

ESTABILIDAD MUTUA

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

Lo que nos lleva usando el Hessiano a que: $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}+\frac{\partial^2 U\prime}{\partial S\prime^2}>0$

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

Usando la identidad: $(A_1+A_2)(C_1+C_2)-(B_1+B_2)^2=\left(1+\frac{A_1}{A_2}\right)(A_2C_2-{B_2}^2)+\left(1+\frac{A_2}{A_1}\right)(A_1C_1-{B_1}^2)+\frac{(A_1B_2-A_2B_1)^2}{A_1A_2}$

Y los criterios de estabilidad intrínseca: $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}=\left.\frac{\partial T}{\partial S}\right|_{V,N}>0$ $\quad y \quad$ $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}-\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)^2>0$

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

FIN
CLASE 8