ESTABILIDAD

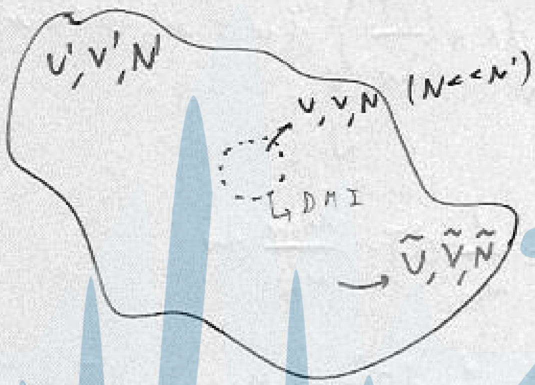
· Hasta ahora, hemos impuesto el equilibrio $\begin{cases} dS=0 \\ dU=0 \end{cases}$. Ahora bien, para que sea estable, el 2º ppo. se pide $\begin{cases} d^2S<0 \\ d^2U>0 \end{cases}$

Le Chatelier

· Empezamos por la estabilidad intrínseca de un sistema simple de un solo componente (más adelante veremos que la mutua se hace parecido cuantitativo). Nótese que siempre puedo mentalmente aislar una esfera de N cte., y considerarlo separado por paredes móviles, diatérmanas e impermeables:

⇓ Los sistemas en equilibrio

Trabajaré con magnitudes molares. Ahora:



$$U' = Nu + \tilde{N}\tilde{u}$$

$$S' = Ns + \tilde{N}\tilde{s}$$

Las condiciones de cierre son: El sistema está aislado por paredes rígidas, adiabáticas

Equilibrio $\Leftarrow dS'=0 \Longleftrightarrow 0 = N ds + \tilde{N} d\tilde{s}$; con $d\tilde{s} \ll ds$ (pues $N \ll \tilde{N}$)

$$V' = Nv + \tilde{N}\tilde{v} \underset{dV'=0}{\Rightarrow} 0 = N dv + \tilde{N} d\tilde{v}$$; con $d\tilde{v} \ll dv$ (pues $N \ll \tilde{N}$)

Ahora, $\Delta U' = \Delta U + \Delta \tilde{U} \underset{\text{Desarrollo en serie}}{=} N(du + d^2u + d^3u + \dots) + \tilde{N}(d\tilde{u} + d^2\tilde{u} + d^3\tilde{u} + \dots)$. Y como las magnitudes pueden ser s y v: $du = \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial v} dv = u_s ds + u_v dv$

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[u_{ss} ds^2 + 2u_{sv} ds\, dv + u_{vv} dv^2\right]$$

Pero podemos despreciar los términos de 2º orden en ~ por ser $N \ll \tilde{N}$

Así, impongo:

· Equilibrio: $N\,du + \tilde N\,d\tilde u = 0 \Longrightarrow T=\tilde T\,;\ P=\tilde P$ (como ya sabíamos)

· Estabilidad: (Al despreciar $d^2\tilde u$) $N\,d^2u>0 \Leftrightarrow d^2u>0 \Leftrightarrow \frac{1}{2}\left[u_{ss}\,ds^2+2u_{sv}\,ds\,dv+u_{vv}\,dv^2\right]>0$

Esto es una forma cuadrática homogénea. Así, la condición de estabilidad es que sea definida positiva.

Para eso, intentaré poner el corchete en la forma $A\xi^2+B\eta^2$, e impongo $A>0$, $B>0$

Usamos el cambio de variable que, como veremos, nos permite poner $u=u(T,v)$:

$$dT=\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v ds+\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s dv = \underbrace{u_{ss}}_{T=u_s}\,ds+u_{sv}\,dv$$

$$\Downarrow$$

$$ds=\frac{1}{u_{ss}}dT-\frac{u_{sv}}{u_{ss}}dv$$

$$ds^2=\frac{1}{u_{ss}^2}dT^2-2\frac{u_{sv}}{u_{ss}^2}dv\,dT+\frac{u_{sv}^2}{u_{ss}^2}dv^2$$

$$\text{Así, } d^2u=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{ss}}dT^2-\cancel{2\frac{u_{sv}}{u_{ss}}dv\,dT}+\frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}dv^2+\cancel{2\frac{u_{sv}}{u_{ss}}dT\,dv}-2\frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}dv^2+u_{vv}\,dv^2\right]=$$

$$=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{ss}}dT^2+\left(u_{vv}-\frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right)dv^2\right]$$

Por tanto, hay que imponer:

$$u_{ss}>0 \Leftrightarrow \frac{\partial^2 u}{\partial s^2}>0 \Leftrightarrow \frac{\partial T}{\partial s}=\frac{T}{T}\frac{\partial T}{\partial s}=\frac{T\,\partial T}{\delta q}>0$$

(Ya $T>0$)

$$u_{vv}-\frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}>0$$

Así: $\boxed{\frac{dT}{\delta q}>0 \text{ : cuando suministro calor, aumenta la temperatura}}$ ($c_v>0$)

Lo rige, ej. transiciones de fase, T no varía ⇒ no transición de fase no es estable, se separa en fases

Y la otra:

$$u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}} > 0$$

Si trabajo a T cte., $u_{sv} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_T = 0$!!!

Así, tengo $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T > 0 \Leftrightarrow \frac{\partial^2}{\partial v^2}(u - \underset{\downarrow}{T}s) = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\underset{\downarrow}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} = +\frac{1}{v\kappa} > 0$

Puedo meterlo ya que T cte.

Se llega aquí derivando ya que $\frac{\partial u}{\partial v} = -P$

Debe cumplirse $\boxed{\kappa \geq 0 \text{: si aumento la presión, el volumen disminuye}}$

(Además, en transición de fase, P no varía ⇒ no tenemos inestabilidad)

. He hallado ya las condiciones de estabilidad con variables (T, V). Si no se cumplen, el sistema se romperá en fases. Las condiciones se han establecido para un sistema homogéneo. Si no se satisfacen, aparecerán heterogeneidades, cada una de las cuales las satisfaga por separado.

. Nótese que estas derivadas se pueden hallar de la ecuación de estado.

. Esto es lo que los químicos llaman principio de Le Chatelier-Braun (desarrollo en profundidad en el Callen)

Cambio presión volumen

. La estabilidad mutua es entre dos sistemas; y se puede hacer como un caso particular de la anterior.

. Generalicemos esto a un sistema de n variables: $U = U(X_0, X_1, \dots, X_n)$ (Porque nos sirve)

. Trabajo en molar: $u = \frac{u}{X_n}$; $x_i = \frac{X_i}{X_n}$, ...

$$u = u(x_0, x_1, \dots, x_{n-1})$$

. Así, $d^2 u = \frac{1}{2}\sum_{i,j} u_{ij}\, dx_i dx_j$. Pedimos que $\{u_{ij}\}$ sea definida positiva. Si defino $P_i = \frac{\partial u}{\partial x_i}$:

$$\begin{pmatrix} P_0 \\ \vdots \\ \vdots \\ P_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{00} & \cdots & u_{0\,n-1} \\ u_{10} & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ u_{n-1\,0} & \cdots & u_{n-1\,n-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx_0 \\ \vdots \\ \vdots \\ dx_{n-1} \end{pmatrix}$$

Se impone que los menores ppales sean todos positivos; y se llega a que la derivada de la transformada de Legendre sea positiva.