

Propedeúico Termodinámica (Clase 7)

- estabilidad termodinámica y transiciones de fase -

Tim Koslowski

ICN, UNAM

22 de octubre 2018

Estabilidad (I): Máxima entropía

De la mecánica estadística:

- Hemos visto que la entropía $S(U, V, N) = k_B \ln(g(U, V, N))$ mide cauntos estados son compatibles con las constricciones (U, V, N) .
- Un estado de equilibrio es un estado típico del sistema \Rightarrow un estado de máxima entropía dado las constricciones (U, V, N) .

Condiciones del equilibrio

Estado de máxima entropía significa:

$$S^{(1)} := \frac{\partial S}{\partial X_i} = 0 \quad \text{y} \quad S^{(2)} := \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \leq 0$$

(donde $X_i = U, V, N$ y la desigualdad se refiere a los eigenvalues de $S^{(2)}$)

\Rightarrow La entropía no solo tiene el papel de un potencial termodinámico, sino también expresa la **estabilidad** del sistema usando $S^{(2)} \leq 0$.

Estabilidad (I): Máxima entropía (bis)

- Consideremos la Hessiana

$$S^{(2)} = \begin{pmatrix} S_{,UU} & S_{,UV} \\ S_{,VU} = S_{,UV} & S_{,VV} \end{pmatrix} =: \begin{pmatrix} S_{UU} & S_{UV} \\ S_{UV} & S_{VV} \end{pmatrix}$$

⇒ obtenemos la determinante $\Delta = S_{UU}S_{VV} - 2S_{UV}^2$.

⇒ los eigenvalores son

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left(S_{UU} + S_{VV} \pm \sqrt{(S_{UU} + S_{VV})^2 - 4\Delta} \right) \quad \underbrace{\quad}_{< 0} \quad !$$

- para $\lambda_{\pm} < 0$ necesitamos

$$S_{UU} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} < 0 \quad y \quad S_{VV} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} < 0$$

$$y \quad S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2 > 0.$$

Consecuencias de estabilidad (I)

- máximo de entropía implica

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

- usando $dU = T dS - p dV + \mu dN$ obtenemos $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = T$
 $\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$ y entonces:

$$0 \geq \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N}$$

- usando la capacidad calorífica molar $c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$

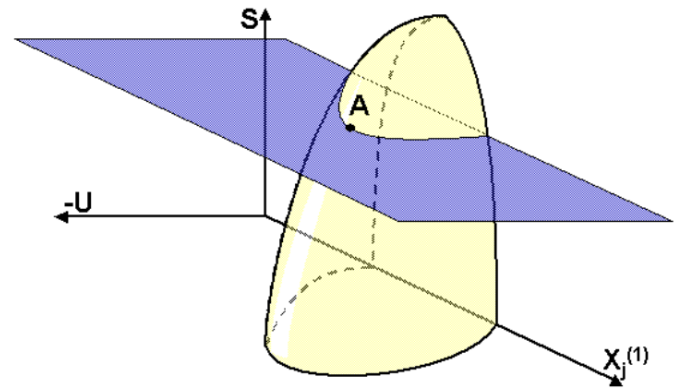
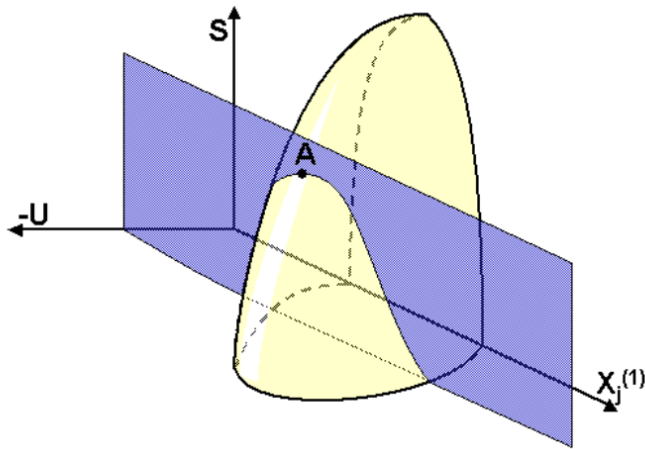
$$0 \geq \frac{-1}{N T^2 c_V}$$

- usando $N > 0$ y $T \geq 0$ encontramos (en un sistema estable):

$$c_V \geq 0.$$

Estabilidad (II): Mínima energía

- Dado $(U, V, N) =: (U, X)$ obtenemos las condiciones de equilibrio canado encontramos el máximo A de $S(U, V, N)$
- En general tenemos $T > 0$ o sea $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X > 0$ (es decir: existen más estados con energía más alta)



\Rightarrow Dado (S, X) encontramos las condiciones de equilibrio en el mínimo de la energía interna $U(S, X)$

Estabilidad (II): Mínima energía (bis)

- Supongamos $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$ y $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S &= \frac{\partial(U, S)}{\partial(X, S)} = -\frac{\partial(S, U)}{\partial(X, S)} = -\frac{\partial(S, U)}{\partial(X, U)} \frac{\partial(X, U)}{\partial(X, S)} \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0.\end{aligned}$$

⇒ Un extremo de la entropía es un extremo de U .

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = \frac{\partial}{\partial X} \left[-T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U\right] \\ &= -\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U} \overbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}^{=0} - \overbrace{\frac{1}{T}}^{>0} \overbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}^{<0} > 0.\end{aligned}$$

⇒ Un máximo de entropía es un mínimo de U .

Estabilidad (III): Potenciales termodinámicos

- La condición de energía mínima implica

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} > 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} > 0$$
$$\text{y} \quad U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2 > 0.$$

Estabilidad

Para potenciales termodinámicos encontramos que estabilidad significa que son funciones convexas en sus variables extensivas y funciones cóncavas en sus variables intensivas.

- En particular para el potencial de Gibbs $G(T, p, N)$ con N fijo obtenemos:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,N} < 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,N} < 0$$
$$\text{y} \quad G_{TT}G_{pp} - G_{Tp}^2 > 0.$$

Consecuencias de estabilidad (II)

- Ya hemos visto $c_V > 0$ y $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0$.
- Usemos la energía libre F , entonces estabilidad implica

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V \kappa_T}$$

Usando $V > 0$ encontramos $\kappa_T > 0$.

Usando $c_p - c_V = \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T}$ y $\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_V}{c_p}$ encontramos

Estabilidad implica

$$c_p \geq c_V \geq 0 \quad \text{y} \quad \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0.$$

Imaginemos que tengamos un sistema en un estado donde $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} > 0$.

Cuando ponemos dos de estas sistemas en contacto entonces una fluctuación ΔU entre los dos sistemas da una entropía

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

que es mayor que la entropía inicial $2S(U, V, N)$ de los dos sistemas.

\Rightarrow el sistema (no estable) va a un estado no-homogeneo donde se transfiere energá entre los dos sub-sistemas hasta cuando ΔU es tan grande que ya no aumenta la entropía total.

En general: Cuando un sistema no está estable las fluctuaciones en el sistema se vuelve inhomogeneo

\Rightarrow coexistencia de dos fases (los dos subsistemas)

Principio de Le Chatelier:

Cualquier inhomogenidad en un sistema estable induce un proceso que vuelve el sistema a homogenidad.

ejemplos: conducción de calor de una fluctuación caliente al edondo frío, expansión de una fluctuación de alta presión, etc.

Consideremos una fluctuación f : $dp_i = \frac{\partial p_i}{\partial X_j} dX_j^f$

La respuesta r debe minimiza la energía interna, por eso

$$dp_i^f dX_i^r \leq 0$$

Combinando las fluctuaciones y respuestas se puede demostrar:

$$dp_i^f dp_i^r \leq 0$$

Coexistencia de fases

- Cuando un potencial termodinámico no satisface las condiciones de estabilidad entonces fluctuaciones forman subsistemas en cuales las variables termodinámicas toman valores distintas hasta cuando los subsistemas se encuentran en equilibrio.

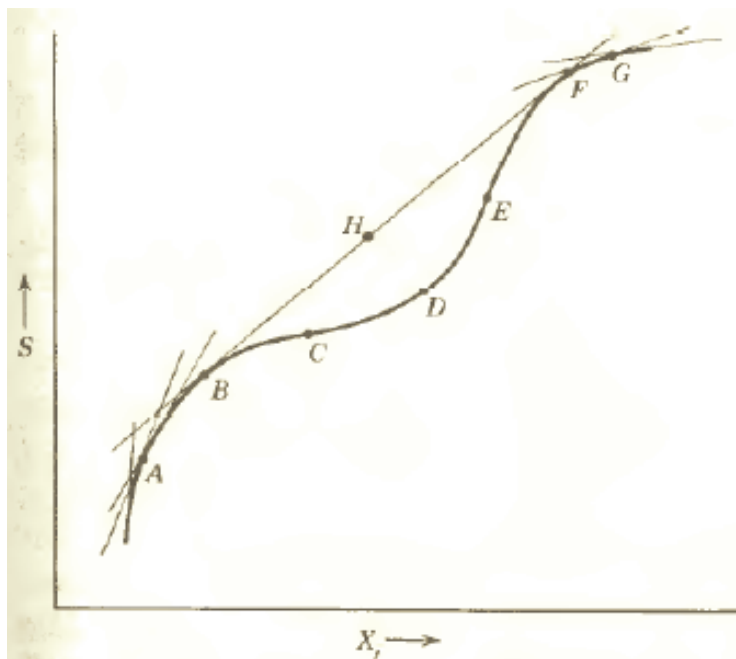
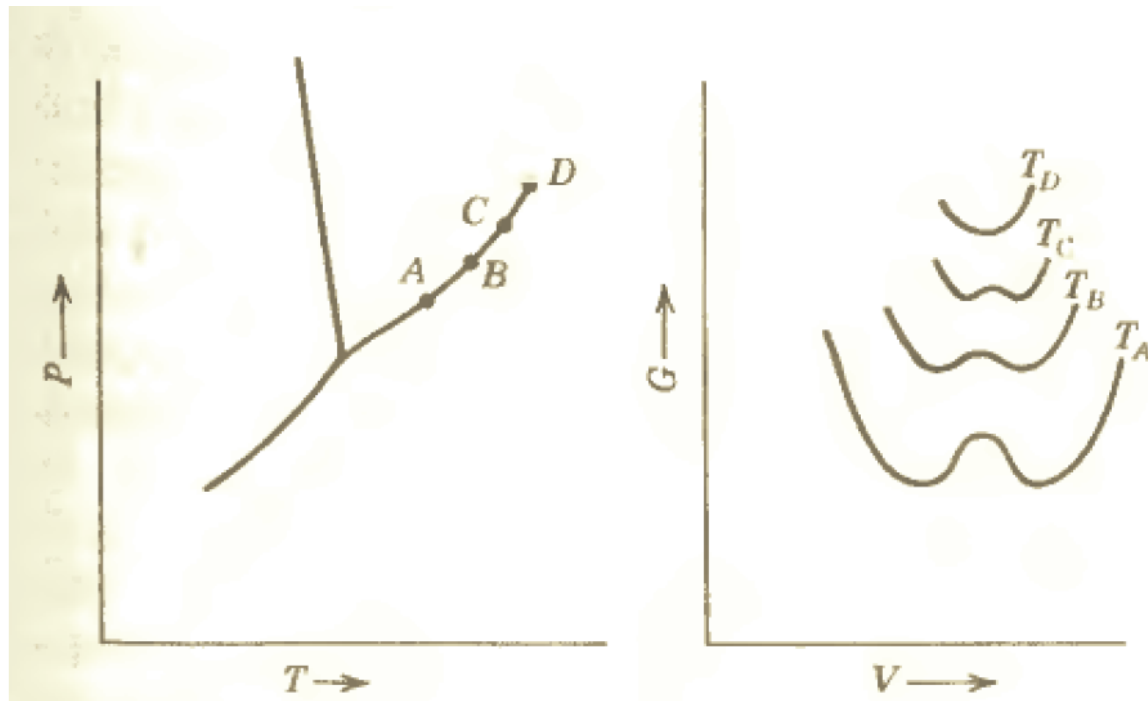


Diagrama de fase

Consideremos el potencial de Gibbs molar $\mu(T, p) = G(T, p, N)/N$ con dos mínimos



Orden de transición de fase

- El orden de la transición de fase es la mínima derivada que se vuelve discontinua entre las dos fases más uno:
- primer orden: discontinuidad en entropía S , volumen V
observables asociadas S, V
- segundo orden: discontinuidad en $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T$
observables asociadas: c_p, α, κ_T
- tercer orden: $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p, \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_T, \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}, \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_T, \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}$
observables asociadas: primeras derivadas de c, α, κ con respecto a T, p
- existen transiciones de fase hasta infinito orden (Kosterlitz-Thoules)
- Consideremos el potencial de Gibbs molar $\mu(T, p)$ para investigar transiciones de fase (depende de intensivas).

Primer orden: Calor latente

- Consideremos el suministro de calor continuo a hielo \Rightarrow se aumenta continuamente la temperatura del hielo hasta cuando comienza derretir (necesitamos $2.1J/(g K)$)
- El hielo/agua permanece en la misma temperatura mientras suministramos calor hasta cuando se derritió el hielo
 \Rightarrow Medimos el suministro de $335J/g$ de **calor latente** (que no aumenta la temperatura)
- la cantidad de agua depende del calor suministrado
- cuando se derritió el hielo se aumenta la temperatura con $4.2J(g K)$ al suministro de calor.

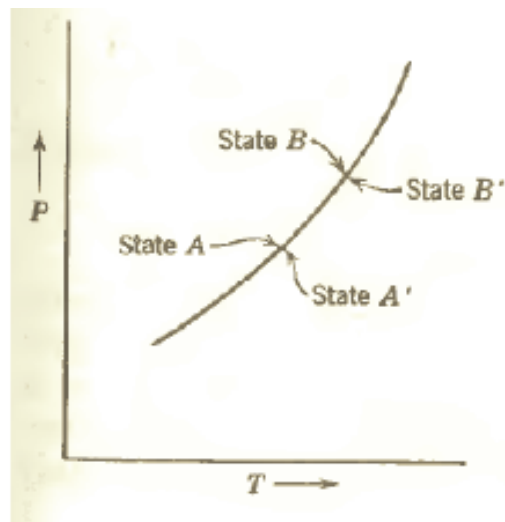
Considerando las cantidades molares definimos:

$$\ell_{LS} = T(s^L - s^S) = T\Delta s.$$

- Usando $\mu^S = \mu^L$ (Gibbs molar en equilibrio) y $h = T s + \mu$ (h es la entalpía molar):

$$\ell = \Delta h.$$

Coexistencia de fases: Clausis-Clapeyron (I)



- Los estados A y A' son distintos (en la razón de las dos fases), analogamente B y B' .
- Coexistencia de fases implica:

$$T_A = T_{A'}, \quad p_A = a_{A'}, \quad \mu_A = \mu_{A'}$$

$$T_B = T_{B'}, \quad p_B = a_{B'}, \quad \mu_B = \mu_{B'}$$

Coexistencia de fases: Clausius-Clapeyron (II)

- Consideremos puntos muy cercanos en la curva, tal que (pero en dos fases distintas, fase 1 sin prima, fase 2 con prima):

$$dp = p_B - p_A = p_{B'} - p_{A'}$$

$$dT = T_B - T_A = T_{B'} - T_{A'}$$

- Usando $\mu_B - \mu_A = \mu_{B'} - \mu_{A'}$ y la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp$$

obtenemos la ecuación de Clausius-Clapeyron:

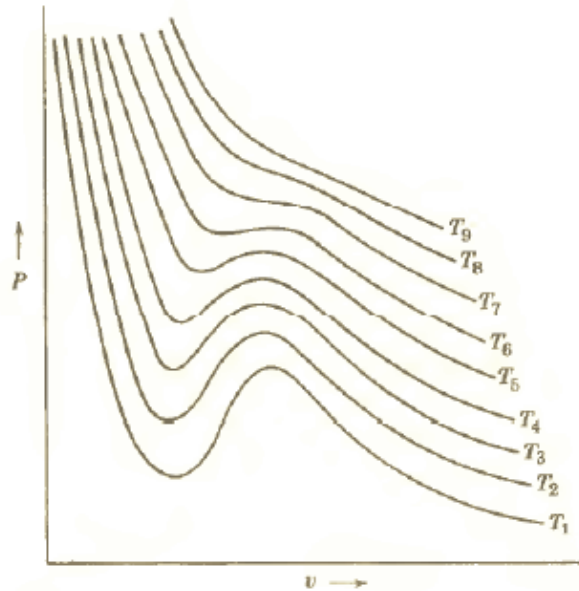
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

- usando $\ell = T\Delta s$ obtenemos la pendiente de la curva de coexistencia:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T \Delta v}.$$

Gas van-der-Waals (I)

- ecuación del gas van-der-Waals $(p - \frac{a}{v^2})(v - b) = n R T$
 \Rightarrow isothermas fijamos $i > j$ tal que $T_i > T_j$:



- no es estable cuando $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0$

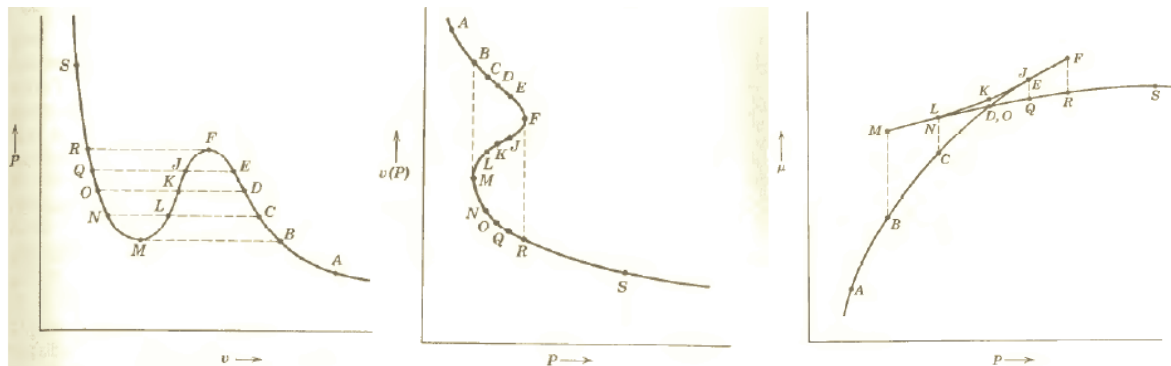
Gas van-der-Waals (II)

- Integrando la ecuación de Gibbs-Duhem a lo largo de una isoterma obtenemos

$$\mu = \int v dp + f_o(T)$$

⇒ entre dos puntos en una isoterma tenemos

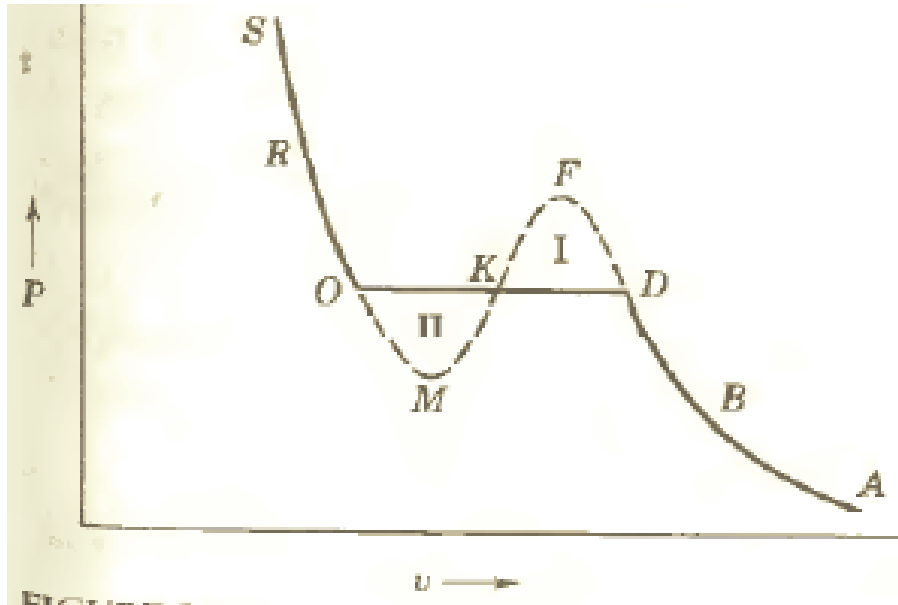
$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v(p) dp$$



- notamos: J , K y L no son estables
- notamos: D y O tienen μ, T, p igual

Gas van-der-Waals (III)

- μ es convexo por estabilidad
⇒ obtenemos la curva $A, B, C, D, K, O, Q, R, S$



- la isoterma física del gas van-der-Waals

Construcción de Maxwell

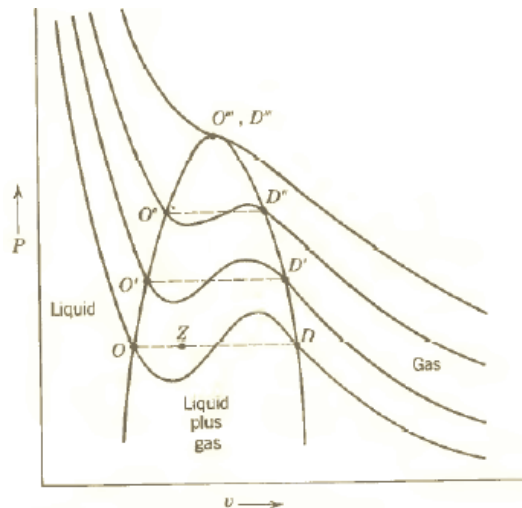
- usando $\mu_D = \mu_O$ obtenemos

$$\int_D^O v(p) dp = 0$$

o sea

$$\int_D^F v dp + \int_F^K v dp + \int_K^M v dp + \int_M^O v dp = 0$$

esto implica que $\text{area}(D, F, K) = \text{area}(OMK)$



Transición de fase

- el volumen molar v no es continuo (transición de primer orden)
- la entropía molar no es continua. Usando $\ell_{DO} = T \Delta s$ obtenemos:

$$\Delta s = s_D - s_O = \int_{OMKFD} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

- la energía interna molar u cambia

$$\Delta u = u_D - u_O = T \Delta s - p \Delta v$$

debido del cambio Δs de la entropía molar y del cambio $\Delta v = v_D - v_O$ del volumen molar.

- usando $v = x_1 v_1 + x_2 v_2$ obtenemos la fracción x_1 de fase 1:

$$x_1 = \frac{v_1 - v}{v_1 - v_2}.$$

para cualquier punto (p, v) en $OMKFD$.

Regla de fases de Gibbs (I)

- para un sistema con r componentes tenemos la energía interna $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$, o en forma molar

$$u = u(s, v, x_1, \dots, x_{r-1}).$$

- Consideremos una mezcla de dos componentes ($x = N_1/N_2$) y dos fases I, II coexistentes. Los potenciales químicos (Gibbs molar) satisfacen:

$$\mu_1^I(T, p, x^I) = \mu_1^{II}(T, P, x^{II}) \quad \text{y} \quad \mu_2^I(T, p, x^I) = \mu_2^{II}(T, P, x^{II}).$$

⇒ tenemos parámetros T, p, x^I, x^{II} y dos constricciones

⇒ dos variables independientes

Regla de fases de Gibbs (II)

- Consideremos mezclas de r componentes y coexistencia de M fases
- tenemos T, p y $r - 1$ fracciones x_i en cada fase
- para cada componente tenemos $M - 1$ ecuaciones para su potencial químico

⇒ El número de variables independientes es

$$\# = (2 + M(r - 1)) - r(M - 1) = r - M + 2$$

Regla de fases de Gibbs

En una mezcla de r componentes a coexistencia de M fases solo

$$r - M + 2$$

de las variables intensivas $(T, p, x_1^I, \dots, x_{r-1}^M)$ son independientes.