

10. Estabilidad de los sistemas termodinámicos

El segundo postulado de la termodinámica establece que, en equilibrio, $dS = 0$ y $d^2S < 0$ ante variaciones de vínculos internos a energía total constante; la primera de estas condiciones nos dice que la entropía es un extremo, mientras que la segunda nos dice que dicho extremo es un máximo. Hasta aquí no hemos analizado las consecuencias de esta segunda condición. Vamos a ver en este capítulo como la misma plantea limitaciones muy precisas acerca de la **forma** posible de toda relación fundamental. Dichas limitaciones están asociadas con el concepto de **estabilidad termodinámica**, del cual veremos se derivan algunas de las predicciones mas interesantes de la teoría.

10.1. Estabilidad y segundo postulado

Consideremos dos subsistemas idénticos en equilibrio, cada uno con una relación fundamental $S = S(U, V, N)$, separados por una pared completamente restrictiva, la cual vamos a tornar luego diatérmica, pero manteniendola impermeable y fija. De esta manera, podemos concentrarnos exclusivamente en la energía de los subsistemas. La entropía del sistema total es $S_t^{(i)} = 2S(U)$ y la energía total es $2U$. Siendo que los subsistemas son idénticos, la ausencia de la pared no debería cambiar nada, ya que los parámetros intensivos de ambos subsistemas adoptan los mismos valores.

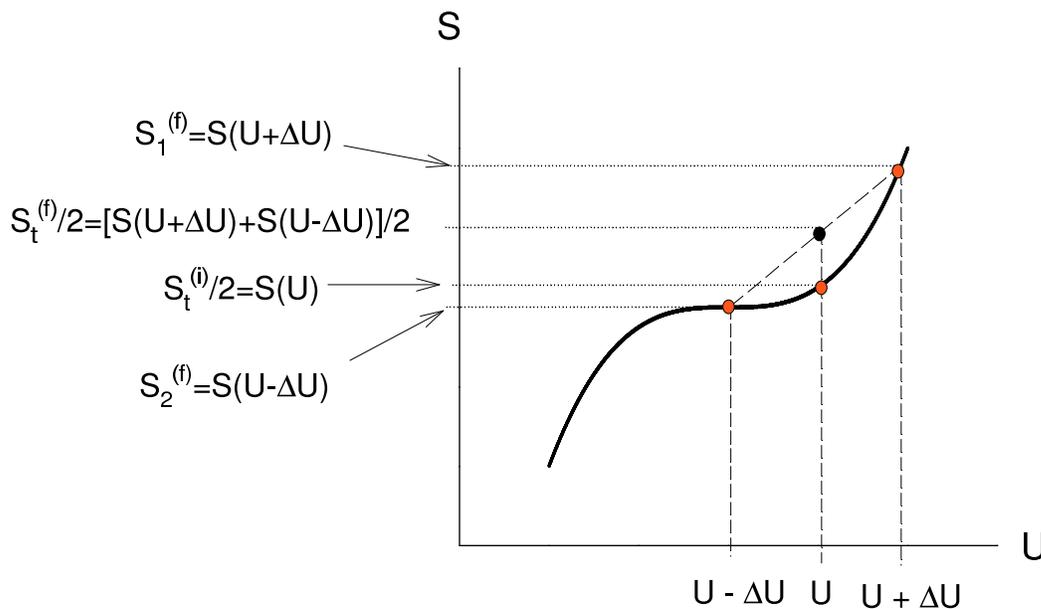


Figura 18: En una relación fundamental convexa, la entropía puede ser aumentada transfiriendo energía entre subsistemas; tal sistema es inestable termodinámicamente.

Supongamos ahora que la relación fundamental $S = S(U, V, N)$ tiene la forma que se muestra en la Fig. 18. Supongamos también que producimos un cambio virtual en el sistema, transfiriendo una cantidad de energía ΔU de un subsistema a otro (la energía total por lo tanto no cambia). La entropía total va a cambiar de $S_t^{(i)} = 2S(U)$ a $S_t^{(f)} = S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U)$. Si la relación

fundamental tiene la forma que se muestra en la Fig.18 (esto es, una curva convexa en el intervalo de interés), resulta claro que $S_t^{(f)} > S_t^{(i)} = 2S(U)$! Si el vínculo adiabático se remueve de la pared, habrá un flujo de energía de un subsistema a otro hasta que se alcance el máximo valor posible de la entropía total; así, la temperatura aumentará en un subsistema y disminuirá en el otro. Pero esto está en contradicción con la suposición inicial de que el sistema estaba en equilibrio (los subsistemas son idénticos). Mas aún, dentro de un subsistema resultaría ventajoso transferir energía de una región a otra del subsistema, desarrollando inhomogeneidades. Esta pérdida de homogeneidad es la marca de una transición de fase. Una relación fundamental convexa en la energía (esto es, cuya curva yace por debajo de la cuerda entre cualquier par de puntos en el intervalo de interés) implica que el sistema es **inestable termodinámicamente** y por lo tanto no describe estados de equilibrio. La condición de estabilidad es por lo tanto la *concauidad global de la entropía*:

$$S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U) \leq 2S(U) \quad (306)$$

la cual debe cumplirse para todo valor de ΔU . En el límite $\Delta U \rightarrow 0$ esta condición se reduce a la forma diferencial

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} \leq 0 \quad (307)$$

Es claro que la validez de la condición (307) en un punto no implica la condición (306); en este caso decimos que el sistema en dicho punto es **localmente** estable. Geométricamente, la condición (307) implica que la recta tangente a la curva en el punto yace por encima de la curva para un entorno del punto en cuestión. La condición de estabilidad global (306), por otra parte, implica que la recta tangente a la curva en el punto yace por encima de la curva *completa*.

Es evidente que las mismas consideraciones se aplican al caso de transferencia de volúmen:

$$S(U, V + \Delta V) + S(U, V - \Delta V) \leq 2S(U, V) \quad (308)$$

ó, en su forma diferencial

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} \leq 0 \quad (309)$$

y en forma general este tipo de relación debe cumplirse para cualquier parámetro extensivo.

Una relación fundamental que no satisfaga las condiciones de estabilidad puede resultar de la extrapolación de resultados experimentales ó de un modelo de la mecánica estadística. Como se interpreta esto? Supongamos una relación fundamental como se muestra en la Fig.19. La región entre los puntos C y E (puntos de inflexión donde la derivada segunda cambia de signo) es inestable, ya que allí la entropía es convexa (no se satisface ni siquiera la condición de estabilidad local). Las regiones entre los pares de puntos A-C y E-G son al menos localmente estables, ya que en todo punto de dichas regiones la derivada segunda es negativa. Sin embargo, existe una diferencia entre las regiones comprendidas entre los pares de puntos A-B y F-G y las regiones entre los pares de puntos B-C y E-F. Para cualquier punto en las primeras regiones la tangente al mismo yace por encima de *toda la curva completa* y por lo tanto en dichas regiones el sistema es globalmente estable; estas regiones de la relación fundamental describen adecuadamente estados de equilibrio. Para cualquier punto en las segundas regiones la tangente al mismo corta la curva en algún punto y por lo tanto dichas regiones son solo localmente estables y no corresponden a estados de equilibrio. Una relación fundamental globalmente estable puede obtenerse a partir de la anterior (llamada relación fundamental subyacente) mediante la construcción que se muestra en la Fig.19. Primero se trazan todas las rectas tangentes a la curva que yacen por encima de la curva completa; *la relación fundamental termodinámica se toma entonces como la envolvente de dicha familia de rectas*. En

el ejemplo de la Fig.19 la porción BCDEF de la curva se reemplaza por el segmento de recta BHF. Dicha curva satisface el criterio de estabilidad global. Un punto sobre el segmento BHF representa un sistema heterogéneo, compuesto por dos subsistemas (fases) cada uno en los estados B y F respectivamente. Para cualquier valor del parámetro X_j en el intervalo correspondiente a los estados entre B y F un estado heterogéneo con las características anteriores tiene mayor entropía que aquella dada por la relación fundamental subyacente. Tenemos entonces que el estado de equilibrio corresponde a una **coexistencia de fases**. Desarrollaremos en detalle este fenómeno en el capítulo siguiente.

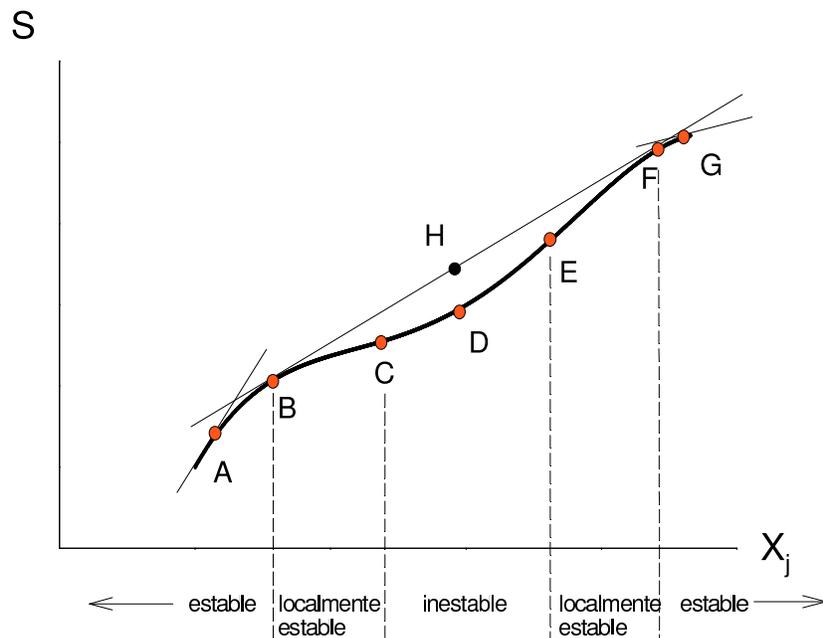


Figura 19: La relación fundamental subyacente ABCDEFG es inestable (no satisface la condición de concavidad global en la porción BCDEF). La relación fundamental estable es la correspondiente a ABHFG. Puntos a lo largo de la línea BHF corresponden a una combinación inhomogénea de dos subsistemas en los estados B y F respectivamente.

En el espacio tridimensional S-U-V, la condición de estabilidad global requiere que la superficie entropía $S(U, V)$ esté por debajo de cualquiera de sus planos tangentes. Esto es, para valores arbitrarios de ΔU y ΔV :

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V) + S(U - \Delta U, V - \Delta V) \leq 2S(U, V) \quad (310)$$

de la cual se reobtienen las condiciones diferenciales (307) y (309), así como la condición adicional

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (311)$$

La condición $\partial^2 S / \partial U^2 \leq 0$ nos asegura que la curva que resulta de la intersección de la superficie entropía con un plano a $V = cte$ tiene curvatura negativa (cóncava) en el punto en cuestión.

La condición $\partial S^2 / \partial V^2 \leq 0$ nos asegura que la curva que resulta de la intersección de la superficie entropía con un plano a $U = cte$ tiene curvatura negativa también. Ambas condiciones no son suficientes para asegurar la concavidad de la superficie en el punto. Podría ocurrir que exista un cambio de curvatura (convexidad) en las direcciones diagonales $\pm U, \pm V$ (tipo "canaletas"). La condición diferencial (311) impide esto último. Físicamente esta condición asegura que inhomogeneidades conjuntas en U y V no incrementan la entropía.

Notemos que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2 N c_v} \leq 0 \quad (312)$$

Así, la condición de estabilidad tiene como consecuencia directa que el calor específico a volumen constante no puede ser nunca negativo en un sistema estable. Veremos mas adelante otras consecuencias semejantes de los criterios de estabilidad.

Finalmente, en un espacio termodinámico de $r+2$ dimensiones (S, X_0, X_1, \dots, X_r) la condición de estabilidad global es que la hipersuperficie entropía se encuentre enteramente debajo de su familia de hiperplanos tangentes.

10.2. Condiciones de estabilidad para los potenciales termodinámicos

Tal como ocurre con el resto de las propiedades termodinámicas, los criterios de estabilidad tienen su reformulación en la representación energía, la cual es casi trivialmente una transcripción de lenguaje. Cuando la entropía es un máximo, la energía es un mínimo; si la condición de estabilidad es la concavidad global de la superficie entropía, esta equivale a la *convexidad global* de la superficie energía. Esto es, la superficie energía en el espacio (U, S, V) esta siempre por encima de su familia de planos tangentes:

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V) + U(S - \Delta S, V - \Delta V) \geq 2U(S, V) \quad (313)$$

para valores arbitrarios de ΔU y ΔV . Las condiciones de estabilidad local resultan:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} &= \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0 \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} &= -\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0 \end{aligned}$$

y para variaciones conjuntas de S y V

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (314)$$

(notemos que la primera de estas desigualdades implica que la entropía es siempre una función monótona creciente de la temperatura).

Estos resultados pueden extenderse facilmente a cualquiera de las transformadas de Legendre de la energía (ó también de la entropía). Para ver esto recordemos que, si X es un parámetro extensivo y

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

entonces

$$U[P] = U - P X$$

y

$$X(P) = -\frac{\partial U[P]}{\partial P}$$

Así

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

Vemos que el signo de $\partial^2 U[P]/\partial P^2$ es opuesto al signo de $\partial^2 U/\partial X^2$. Por lo tanto, si U es una función *convexa* de X , $U[P]$ es una función cóncava de P . Se sigue entonces que el potencial de Helmholtz es una función cóncava de la temperatura y convexa del volúmen

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0, \quad (315)$$

la entalpía es una función cóncava de la presión y convexa de la entropía

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0 \quad (316)$$

y el potencial de Gibbs es una función cóncava tanto de la temperatura como de la presión

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0, \quad (317)$$

Resumiendo, para N constante los potenciales termodinámicos (esto es, la energía y sus transformadas de Legendre) son funciones convexas de sus variables extensivas y cóncavas de sus variables intensivas. La relación inversa se cumple para las funciones de massieu.

10.3. Consecuencias físicas de la estabilidad termodinámica

Hemos visto ya como la estabilidad termodinámica implica que el calor específico a volúmen constante no puede ser negativo. En forma general, las condiciones de estabilidad imponen limitaciones para la mayoría de las funciones respuesta, ya que todas ellas están relacionadas con derivadas segundas de la relación fundamental. Por ejemplo, la convexidad del potencial de Helmholtz respecto del volúmen nos da la restricción

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

es decir,

$$\kappa_T \geq 0 \quad (318)$$

Por otra parte, de la concavidad de la entalpía respecto de la presión tenemos que

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N} = -V \kappa_s \leq 0, \quad (319)$$

es decir,

$$\kappa_s \geq 0 \quad (320)$$

Si recordamos las relaciones (obtenidas de las relaciones de Maxwell)

$$c_p = c_v + \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T}$$

y

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_p},$$

el hecho de que tanto c_v como κ_T sean positivos implica a su vez que

$$c_p \geq c_v \geq 0 \tag{321}$$

$$\kappa_T \geq \kappa_s \geq 0 \tag{322}$$

Así, en un sistema estable, tanto las compresibilidades como los calores específicos deben ser positivos. La adición de calor, ya sea a presión ó a volumen constante, necesariamente incrementa la temperatura de un sistema estable, siendo dicho incremento mayor en un sistema mantenido a volumen constante que en uno mantenido a presión constante. Un decremento del volumen, ya sea isotérmico ó isoentrópico, necesariamente incrementa la presión de un sistema estable, siendo dicho incremento mayor en un proceso isoentrópico que en uno isotérmico.

10.4. El principio de Le Chatelier

El contenido físico de los criterios de estabilidad puede resumirse en lo que se conoce como el Principio de Le Chatelier. De acuerdo con el mismo, el criterio de estabilidad es tal que *cualquier inhomogeneidad que se genere de alguna manera en el sistema tiene que inducir una respuesta en el mismo que tiende a erradicar la inhomogeneidad*. Esto es válido en general para cualquier sistema estable. Cualquier perturbación externa tiene que inducir una "fuerza restitutiva" que contraresta la perturbación (podemos pensar en un feedback negativo). La idea es casi obvia: si no existiera tal tipo de tendencia cualquier perturbación podría crecer indefinidamente y por lo tanto el estado no sería estable.

Tomemos un ejemplo. Supongamos un fluido en equilibrio y un fotón que incide en el mismo, siendo absorbido en algún punto del fluido generando un aumento local de la temperatura. Tendremos entonces un flujo de calor desde la región más caliente a la más fría, el cual en virtud del criterio de estabilidad (positividad de los calores específicos) va a tender a *disminuir* la temperatura local. En forma semejante, una onda de vibración longitudinal en un fluido crea regiones de alta y baja densidad alternadas. La positividad de la compresibilidad nos dice que la presión aumentará en las regiones de alta densidad y disminuirá en las de baja densidad, de tal manera que estas respuestas van a tender a restaurar la homogeneidad del sistema.

De hecho, inhomogeneidades ocurren todo el tiempo en todos los sistemas, aún en ausencia de perturbaciones externas. En un gas, por ejemplo, las moléculas se mueven en todas las direcciones al azar, creando aleatoriamente regiones de alta y baja densidad. Desde la perspectiva de la mecánica estadística todos los sistemas sufren fluctuaciones locales aleatorias permanentemente en todas sus variables de estado: es solo el *promedio* temporal de dichas variables lo que permanece estático y el valor de dicho promedio es lo que se refleja en la descripción termodinámica. Inhomogeneidades locales se generan continua y espontáneamente para ser inmediatamente atenuadas y dispadas de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

10.5. El principio de Le Chatelier-Braun

El principio de Le Chatelier se generaliza a un principio mas profundo conocido como Principio de Le Chatelier-Braun.

Supongamos que un sistema es sacado (levemente) del equilibrio por alguna acción externa ó por una fluctuación. De acuerdo con el principio de Le Chatelier la perturbación induce directamente un proceso (una cierta “reacción”) que atenúa la perturbación, restaurando el equilibrio. Pero este no es el único efecto de la perturbación externa. Varios otros procesos se generan indirectamente por causa de la misma. El Principio de Le Chatelier-Braun nos dice que todos esos procesos inducidos indirectamente también actúan de tal manera de reducir la perturbación.

Veamos un ejemplo. Supongamos un gas contenido en un cilindro con paredes diatérmicas y un pistón libre, todo esto inmerso en un “baño”, esto es, un reservorio de temperatura y presión (ej., la atmósfera). El sistema se encuentra en equilibrio con su entorno y supongamos ahora que el pistón se desplaza ligeramente hacia afuera, ya sea por efecto de un agente externo o por una fluctuación espontánea. El efecto directo es que la presión interna en el cilindro disminuye (ya que la compresibilidad es positiva), con lo cual la diferencia de presiones con el baño tiende a empujar el cilindro hacia adentro restaurando el volumen original. Este es el principio de Le Chatelier. Un efecto secundario es que la dilatación dV altera la temperatura del cilindro. Si el cambio de volumen es pequeño (infinitesimal) y rápido, podemos aproximar

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

Este cambio de temperatura puede tener en principio cualquier signo, ya que no existen restricciones para el signo de α (los criterios de estabilidad solo imponen un signo definido para las derivadas segundas de una relación fundamental respecto a una misma variable); para la mayoría de los sistemas $\alpha > 0$, no obstante todos conocemos un ejemplo celebre de una sustancia para la cual α puede ser negativo: el agua! Tenemos entonces que habra un flujo de calor hacia adentro si $\alpha > 0$ y hacia afuera si $\alpha < 0$, esto es

$$\text{signo}(d'Q) = \text{signo}(\alpha)$$

Este flujo de calor, por su parte, va a producir un cambio en la presión del sistema:

$$dP = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V d'Q = \frac{\alpha}{N T^2 c_v \kappa_T} d'Q$$

De manera que la presión se incrementa ($dP > 0$), cualquiera sea el signo de α . Por lo tanto el efecto secundario, esto es el flujo de calor, actúa también de manera de disminuir la perturbación inicial. Este es el principio de Le Chatelier-Braun.

Para demostrar formalmente tanto el principio de Le Chatelier como el de Le Chatelier-Braun consideremos un sistema en contacto con un reservorio de dos variables intensivas P_1 y P_2 (ej., presión y temperatura ó temperatura y potencial químico de una componente, etc) cada una conjugada a una variable extensiva X_1 y X_2 respectivamente. Supongamos ahora que se produce una fluctuación espontánea en la variable $X_1 \rightarrow X_1 + dX_1^f$ (el supraíndice f corresponde a fluctuación). Esta fluctuación vendrá acompañada de un cambio en el parámetro conjugado P_1 :

$$dP_1^f = \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f$$

pero también producirá un cambio en el parámetro intensivo P_2

$$dP_2^f = \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f$$

Nos preguntamos ahora acerca de los cambios que inducirán los cambios dP_1^f y dP_2^f en las variables X_1 y X_2 . Vamos a designar el cambio inducido en la variable X_j como dX_j^f (el supraíndice

r indica “respuesta”). Dado que la fluctuación saca al sistema del equilibrio, la respuesta tiene que ser tal que disminuya la energía total del sistema mas el baño (conjunto de reservorios):

$$\begin{aligned} d(U + U^b) &= (P_1 - P_1^b) dX_1^r + (P_2 - P_2^b) dX_2^r \\ &= dP_1^f dX_1^r + dP_2^f dX_2^r \leq 0 \end{aligned} \quad (323)$$

Dado que X_1 y X_2 son independientes, tenemos entonces que

$$dP_1^f dX_1^r \leq 0 \quad (324)$$

$$dP_2^f dX_2^r \leq 0 \quad (325)$$

Analizaremos estas desigualdades por separado. Si multiplicamos la Ec.(324) por $\partial P_1/\partial X_1$, el cual es positivo por el criterio de convexidad, obtenemos

$$dP_1^f \cdot \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^r = dP_1^f dP_1^{r(1)} \leq 0$$

Esto es, la respuesta dX_1^r produce un cambio $dP_1^{r(1)}$ en el parámetro intensivo conjugado P_1 que es opuesto en signo al cambio dP_1^f inducido por la fluctuación original. Este es la expresión del principio de Le Chatelier.

La segunda desigualdad Ec.(325) puede ser escrita como

$$\frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f dX_2^r \leq 0$$

que, usando la relación de Maxwell

$$\frac{\partial P_2}{\partial X_1} = \frac{\partial P_1}{\partial X_2}$$

y multiplicando por la cantidad positiva $\partial P_1/\partial X_1$ nos da

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

ó

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

Esto es, la respuesta dX_2^r produce un cambio $dP_1^{r(2)}$ en el parámetro intensivo P_1 que es opuesto en signo al cambio dP_1^f inducido por la fluctuación original. Este es la expresión del principio de Le Chatelier-Braun.

Finalmente, notemos que multiplicando la Ec.(325) por la cantidad positiva $\partial P_2/\partial X_2$ obtenemos

$$dP_2^f dP_2^{r(2)} \leq 0$$

Esto es, la respuesta dX_2^r produce un cambio $dP_2^{r(2)}$ en su parámetro intensivo conjugado P_2 que es opuesto en signo al cambio dP_2^f inducido por la fluctuación en X_1 .