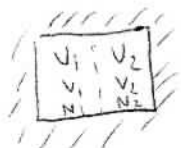


I) Criterios de estabilidad: (a partir de la entropía)

$S = S(U, N, V)$ en equilibrio es un máximo, con respecto a variables no sujetas a ser constantes.



$U_1 + U_2 = U = \text{const}$
 $V_1 + V_2 = V = \text{const}$
 $N_1 + N_2 = N = \text{const}$

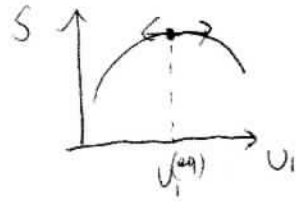
restricciones pueden variar
 $S = S(U, N, V, U_1, N_1, V_1)$

en la vecindad del máximo, S no varía a primer orden: $dS = 0$

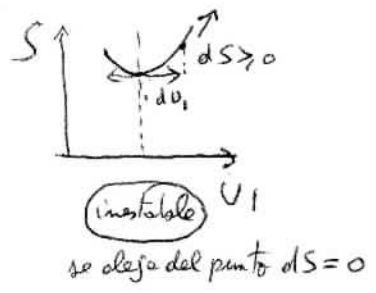
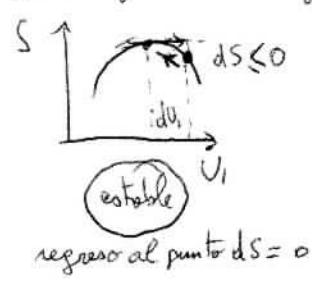
$$\Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N, V, U_1, N_1, V_1} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N, \dots} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, V, \dots} dN + \left(\frac{\partial S}{\partial U_1}\right)_{U, N, V, U_2, N_2, V_2} dU_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right)_{U, N, V, U_2, N_2, V_2} dV_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{U, N, V, U_2, N_2, V_2} dN_1 = 0$$

Annotations: $\frac{\partial S}{\partial U} = 0$, $\frac{\partial S}{\partial V} = 0$, $\frac{\partial S}{\partial N} = 0$. For the subsystem terms, $\neq 0$ a priori, debe ser 0.

ejemplo: consideramos solamente variaciones de U_1 ($V_1 = \text{const}$, $N_1 = \text{const}$)



si nos alejamos de la región del máximo: 2 casos



¿Cómo saber si S es máxima y no mínima?

→ variación a partir del extremo ($dS = 0$), a segundo orden en expansión de Taylor.

subsistema (1): $dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N, V} dU_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2}\right)_{N, V} (dU_1)^2$

subsistema (2): $dS_2 = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N, V} dU_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2}\right)_{N, V} (dU_2)^2$ con $dU_2 = -dU_1$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] dU_1 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2}\right)_{N, V} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2}\right)_{N, V} \right] dU_1^2 \leq 0$$

Annotations: $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$ en eq.

Condición de estabilidad

Recordemos que $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N, V} = \frac{1}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{N, V} = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T}\right)_{N, V} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{N, V} = -\frac{1}{T^2 C_V}$

La condición arriba es: $-\frac{1}{T^2} \left[\frac{1}{C_V^{(1)}} + \frac{1}{C_V^{(2)}} \right] \leq 0$

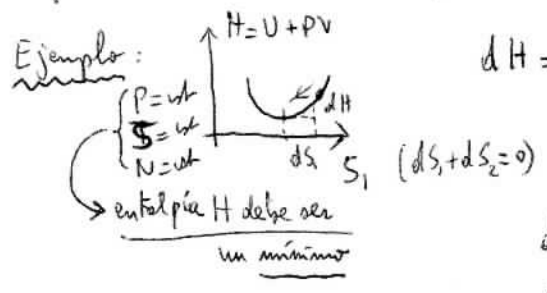
como la subdivisión es arbitraria $\Rightarrow C_V^{(1)} \geq 0$ y $C_V^{(2)} \geq 0$.

La subdivisión es arbitraria: $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{P,N} \leq 0$ (Criterio de estabilidad)
 $\Rightarrow \boxed{C_V \geq 0}$

De manera análoga: $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0$ y $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}\right)_{U,V} \leq 0$ se deben cumplir para la estabilidad.

II) Otros criterios:

Se puede usar el mismo razonamiento con otros potenciales (generalmente)



$$dH = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 H_1}{\partial S_1^2}\right)_{P,N} + \left(\frac{\partial^2 H_2}{\partial S_2^2}\right)_{P,N} \right] (dS_1)^2 \geq 0$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} = T \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,N}$$

$$dH = C_p dT \text{ a } P=wt, N=wt$$

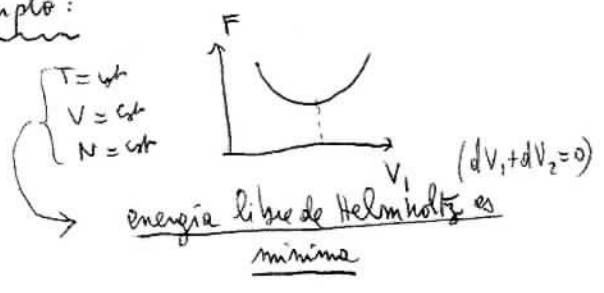
$$= TdS$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,N} = \frac{T}{C_p}$$

Criterio de estabilidad para un potencial que debe ser mínimo en equilibrio, variando una variable extensiva.

$$\left(\frac{\partial^2 H_1}{\partial S_1^2}\right)_{P,N} \geq 0 \Rightarrow \frac{T}{C_p} \geq 0 \Rightarrow C_p^{(1)} \geq 0 \Rightarrow \boxed{C_p \geq 0}$$

Otro ejemplo:



$$dF = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1^2}\right)_{T,N} + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_2^2}\right)_{T,N} \right] (dV_1)^2 \geq 0$$

subdivisión arbitraria

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

Recordemos que $dF = SdT - PdV + \mu dN$

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

Definimos la compresibilidad isoterma $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}$

Criterio de estabilidad: $\boxed{K_T \geq 0}$

(Relación análoga $K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N} > 0$) (otra relación: $C_p - C_V = \frac{TV}{K_T} \left(\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right)^2 \Rightarrow C_p > C_V$)

III) Principios generales de estabilidad:

Es fácil darse cuenta de los ejemplos anteriores que las condiciones de estabilidad son del tipo:

$$\frac{\partial^2 [\text{Potencial termo}]}{\partial [\text{Variable extensiva natural del potencial}]^2} \geq 0$$

donde [Potencial termo] = U o una transformada de Legendre de U.

Variables intensivas:

Los potenciales H, F, G... tambien tienen variables naturales intensivas.

Se puede mostrar que la condición general de estabilidad arriba implica que

$$\frac{\partial^2 [\text{Potencial termo}]}{\partial [\text{variable intensiva natural del potencial}]^2} \leq 0$$

Se puede ver esto con un ejemplo: $H \leftrightarrow VP$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

↓
variable intensiva de H (natural)

$$(dU = TdS - PdV + \mu dN)$$

↓

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}} = \frac{1}{\frac{\partial}{\partial V} \left[-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \right]_{S,N}}$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N}} \leq 0$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_{\geq 0 \text{ para estabilidad}}$

Válido para cualquier transformada de Legendre.

IV Tercera Ley de la Termodinámica:

Propuesta por Nernst (1906)

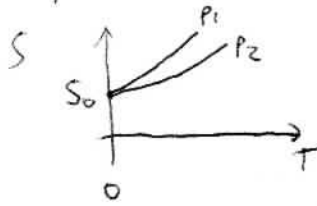
Imaginemos un cambio (proceso) reversible a $P = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = C_p \frac{dT}{T} \quad (1)$$

$T \rightarrow 0$: Postulado que $C_p \rightarrow 0$ para que $S(T=0)$ sea bien definida.

integración de (1): $S_p(T) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT'$

Consecuencia: $S_p(T) \rightarrow S_0$ independientemente de P (misma constante)



Tercera Ley:

$$S(T) \rightarrow S_0, \text{ valor independiente de las variables intensivas } T \rightarrow 0$$

Para sustancias simples: $S_0 = 0$

Nota: La fórmula $C_p = \frac{5}{2} N k_B$ para el gas ideal no puede ser correcta ^{a bajas temperaturas} dado que no tiende a 0 a $T \rightarrow 0$. A bajas temperaturas = efectos cuánticos modifican el comportamiento de C_p y lo hacen tender a 0.