Estabilidad termodinámica

En las primeras semanas utilizamos el resultado

$$dS = 0$$

para hallar el estado de equilibrio no uniforme con restricciones de masa, energía interna y volumen constantes.
Sin embargo, esto no garantiza que el punto encontrado sea un máximo. Para ello requerimos que

$$d^2S < 0$$

con M, U y V constantes.
Existen fluctuaciones en las propiedades del sistema; dependiendo de cómo sea d^2S, dichas fluctuaciones decaen o pueden amplificarse, llevando al sistema a un nuevo estado de equilibrio.

Criterios de estabilidad

A partir de la condición de d^2S

Estabilidad térmica

$$C_V > 0$$

Estabilidad mecánica

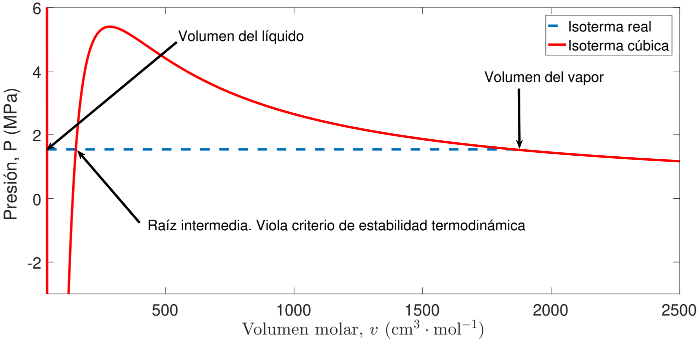
$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} > 0$$

Estabilidad material

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_j \neq n_k} > 0$$

Aplicación

El criterio de estabilidad mecánica nos permite identificar las regiones donde podremos encontrar dos fases en equilibrio líquido-vapor



Equilibrio líquido-líquido

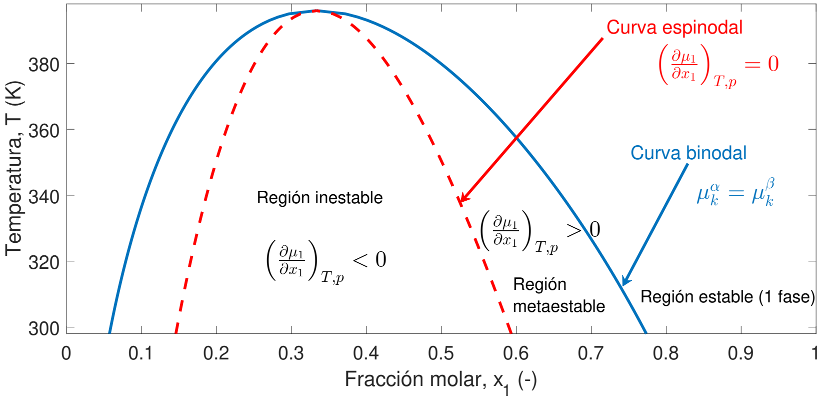
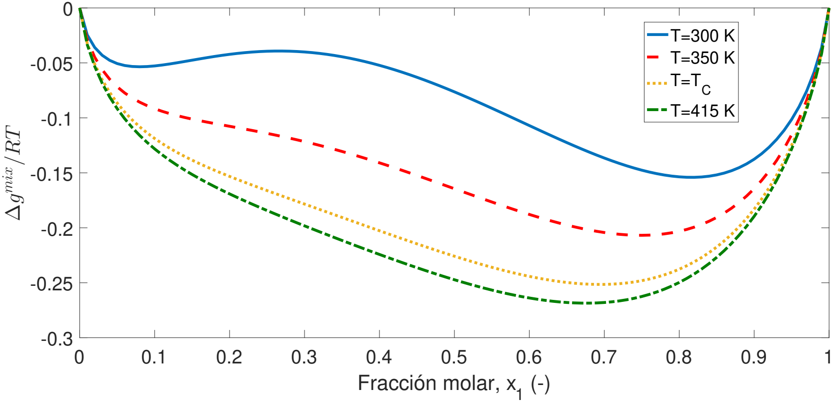


Diagrama de energía libre



Equivalencia entre criterios

Vimos que el criterio de estabilidad material indicaba que:

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_j \neq n_k} > 0$$

Podemos ver que es equivalente a las siguientes formas:

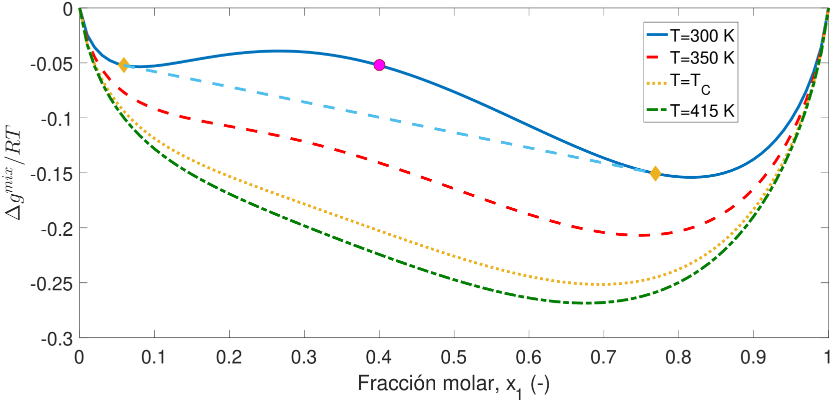
Estabilidad material

$$\left(\frac{\partial \ln\left(a_k\right)}{\partial x_k}\right)_{T,p} > 0$$

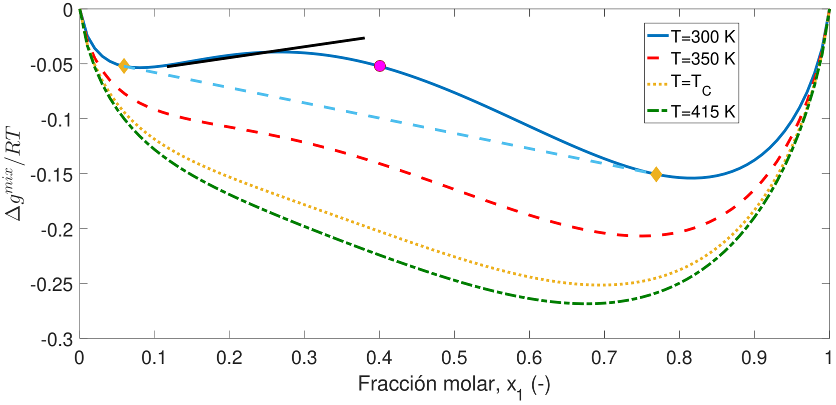
$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g^{mix}}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} > 0$$

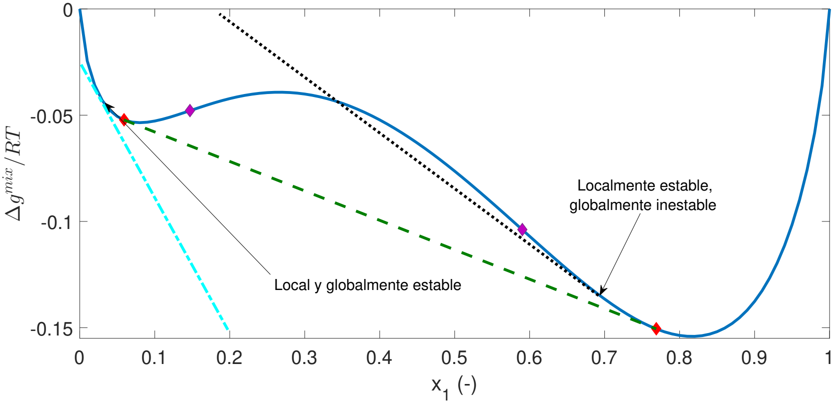
Estabilidad local y global



Criterio del plano tangente de Gibbs



Criterio del plano tangente de Gibbs



Curvas espinodal y binodal

Curva espinodal da el límite de estabilidad:

- Puntos de inflexión de la curva de energía libre.
- Máximo en la curva de actividad.
- $$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_j \neq n_k} > 0$$

Curva binodal da las composiciones de ELL:

- Recta tangente común en diagrama de energía libre.
- Condición de equilibrio de fases.

Equilibrio líquido-líquido

Condición de equilibrio líquido-líquido

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta$$
$$\hat{f}_k^\alpha = \hat{f}_k^\beta$$
$$x_k^\alpha \gamma_k^\alpha = x_k^\beta \gamma_k^\beta$$
$$x_k^\alpha \hat{\phi}_k^\alpha = x_k^\beta \hat{\phi}_k^\beta$$

Entre otras tantas alternativas...
Notemos que:

- En algunos casos, la dependencia del equilibrio con T está dada solamente por γ_k o $\hat{\phi}_k$.
- En general, el ELL es poco sensible a la presión.
- Es muy importante la elección de la solución inicial (de lo contrario vamos a obtener soluciones triviales).

Inestabilidad con Margules de un parámetro

Veamos qué condiciones deben cumplirse con el modelo de Margules de un parámetro,

$$\ln(\gamma_1) = \frac{A}{RT} x_2^2$$

Buscando la derivada de la actividad,

$$\left(\frac{\partial \ln (x_1 \gamma_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} = 1 - 2 \frac{A}{RT} x_1 x_2$$

Para que no haya inestabilidad, requerimos que el mínimo de esa función sea no negativo. El mínimo se encuentra en $x_1 = x_2 = 0,5$, luego,

$$0 < 1 - 2 \frac{A}{RT} \left(\frac{1}{2} \right)^2,$$

$$\frac{A}{RT} < 2$$

Algoritmo

Las condiciones de ELL pueden expresarse como

$$K_1^{\alpha,\beta} x_1^\alpha = x_1^\beta$$
$$K_2^{\alpha,\beta} x_2^\alpha = x_2^\beta$$

Sabiendo que

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha = 1$$
$$x_1^\beta + x_2^\beta = 1$$

Podemos reordenar las ecuaciones de la siguiente forma,

$$x_1^\alpha = \frac{1 - K_2^{\alpha,\beta}}{K_1^{\alpha,\beta} - K_2^{\alpha,\beta}} \tag{1}$$
$$x_1^\beta = K_1^{\alpha,\beta} x_1^\beta \tag{2}$$
$$x_2^\alpha = 1 - x_1^\alpha \tag{3}$$
$$x_2^\beta = 1 - x_1^\beta \tag{4}$$

Continuación

1. Suponer $K_1^{\alpha,\beta,0}$ y $K_2^{\alpha,\beta,0}$, $n = 0$
2. Calcular $x_1^{\alpha,n}$ y composiciones a partir de Ecs. 1 a 4.
3. Estimar $K_1^{\alpha,\beta,n+1}$ y $K_2^{\alpha,\beta,n+1}$ a partir del modelo de actividad o EOS.
4. ¿$|K_j^{\alpha,\beta,n+1} - K_j^{\alpha,\beta,n}| < \varepsilon$?
   - No. $n = n + 1$ e ir al paso 2.
   - Sí. Terminar.

Una suposición razonable para componentes poco miscibles consiste en suponer que las fases constan de un componente. Luego,

$$K_1^{\alpha,\beta,0} = \frac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta} \approx \gamma_1^\infty$$
$$K_2^{\alpha,\beta,0} = \frac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta} \approx \frac{1}{\gamma_2^\infty}$$

Temperatura consoluta

Cuando nos encontramos en la temperatura consoluta deben cumplirse las siguientes condiciones:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} = 0$$
$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_{T,p} = 0$$

Si para $T > T_S$ ocurre que

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} > 0$$

entonces tenemos una temperatura consoluta superior. En cambio, si para $T < T_S$ ocurre que

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} > 0$$

es una temperatura consoluta inferior.

Temperatura consoluta

Si tenemos un modelo como Margules,

$$g^E = Ax_1x_2$$

tenemos

$$x_1^c = 0,5$$
$$T_c = \frac{A}{2R}$$

Para Van Laar,

$$g^E = \frac{Ax_1x_2}{rx_1 + x_2} \; r = \frac{A}{B}$$

las condiciones son,

$$x_1^c = \frac{\sqrt{r^2 + 1 - r} - r}{1 - r}$$
$$T_c = \frac{2x_1^c x_2^c A r}{R\left(rx_1^c + x_2\right)^3}$$

Equilibrio líquido-líquido-vapor

Cuando ocurre equilibrio líquido-líquido vapor se cumplen las siguientes condiciones:

$$\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{V}$$
$$\mu_k^{\beta} = \mu_k^{V}$$

Para saber si ocurre ELLV debemos chequear si se cumplen o no las condiciones impuestas por el criterio de estabilidad material.