



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Geometrotermodinámica del gas de van der Waals**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**ANTONIO RAMÍREZ FERNÁNDEZ**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. HERNANDO QUEVEDO CUBILLOS  
2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Hoja de Datos del Jurado

## 1.- Datos del alumno

Ramírez  
Fernández  
Antonio  
56224680  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
76389775

## 2.- Datos del tutor

Dr.  
Hernando  
Quevedo  
Cubillos

## 3.- Datos del sinodal 1

Dra.  
Patricia  
Goldstein  
Menache

## 4.- Datos del sinodal 2

Dr.  
Darío  
Núñez  
Zúñiga

## 5.- Datos del sinodal 3

Dr.  
Luis  
Rodríguez  
Fernández

## 6.- Datos del sinodal 4

Dr.  
Alberto  
Sánchez  
Moreno

## 7.- Datos del trabajo escrito

Geometrotermodinámica, geometría Riemanniana, termodinámica, gas de van der Waals, incompletez geodésica.

57 p.  
2012

# Dedicatoria

*A mis padres.*

*A mi hija Mariana, que a pesar de que me han quitado el poder ver su sonrisa todas las mañanas y poder contarle un cuento fantástico todas las noches, es la alegría de mi vida.*

*A todas las sirenas que entorpecen los viajes de este Ulises aventurero...*

*A Penélope que aunque en la vida real todavía no sé su nombre finalmente algún día la encuentre en alguna odisea que me pueda inventar.*

# Agradecimientos

Un agradecimiento muy especial al **Dr. Hernando Quevedo Cubillos** a quien considero una gran persona y un ser humano excepcional, alguien que me ha brindado su amistad incondicional y quién a lo largo de este trabajo dedicó gran parte de su tiempo, sin su apoyo no hubiera sido posible el haber concluido este trabajo. Su vasto conocimiento en todas las áreas del conocimiento siempre me han sorprendido, *¡gracias por todo!*

## A mis sinodales:

A la **Dra. Patricia Goldstein Menache** a quien considero una excelente profesora y amiga, y porque gracias a sus comentarios sobre Termodinámica se pudo mejorar notablemente este trabajo.

Al **Dr. Darío Núñez Zúñiga**, por apoyo y amistad, y cuya seriedad científica siempre está matizada de criticidad y buen humor.

Al **Dr. Luis Rodríguez Fernández**, cuya calidad personal se manifestó en una disposición permanente para escuchar y ayudar.

Al **Dr. Alberto Sánchez Moreno**, a quien estimo y admiro mucho porque es un claro ejemplo de cómo superarse con trabajo y constancia, fue un gran apoyo y aliciente para concluir este trabajo.

Mi agradecimiento a todos los miembros del grupo de GTD por los buenos momentos contando historias, riéndonos, comiendo o tomando vino, y por las discusiones que ayudaron a la interpretación física de los resultados. En particular al Dr. Francisco Nettel Rueda, al Dr. César López Monsalvo y al M. en C. José Luis Álvarez López, quienes me ayudaron a formalizar las ideas y su buena disposición para aclarar mis dudas, también quiero agradecer al Quím. Diego Andrés Tápías Galindo, por sus comentarios acertados y sus observaciones para la descripción de las transiciones de fase.

A todos mis amigos y maestros por su todo su apoyo incondicional y su infinita paciencia.

# Índice general

Contenido	I
Convenciones y Notaciones	v
Introducción	vii
Estructura del trabajo	1
<b>1. Termodinámica del gas de van der Waals</b>	<b>3</b>
1.1. Ecuación de estado. . . . .	3
1.2. Ecuación fundamental. . . . .	5
1.3. Ley de los estados correspondientes. . . . .	10
1.4. Transiciones de fase. . . . .	12
<b>2. Fundamentos de geometrotermodinámica.</b>	<b>17</b>
2.1. Introducción . . . . .	17
2.2. El espacio de fase. . . . .	18
2.3. El espacio de estados de equilibrio. . . . .	21
2.4. Geodésicas termodinámicas. . . . .	25
<b>3. Geometrotermodinámica del gas de van der Waals.</b>	<b>29</b>

3.1. El espacio de fase y de equilibrio. . . . .	29
3.2. Ecuaciones de las geodésicas. . . . .	35
3.3. Análisis numérico . . . . .	39
Conclusiones	45
Apéndice I	47
Apéndice II	53
Apéndice III	54

# Índice de figuras

1.	Curva de superficie que define la ecuación de van der Waals . . . . .	xxii
2.1.	Representación esquemática de la proyección de $f$ sobre $N$ . . . . .	23
2.2.	$g$ es una medida de la distancia existente entre dos puntos en el espacio $\mathcal{E}$ . . . . .	26
2.3.	Geodésica en $\mathcal{E}$ (línea de mínima longitud que une dos puntos en una superficie dada, y está contenida en esa superficie). . . . .	27
2.4.	Incompletez geodésica. Las geodésicas terminan en una singularidad. . . . .	28
3.1.	$V$ vs $t$ , el programa indica una singularidad en el punto $t_c = 0.071644737$ . . . . .	40
3.2.	$U$ vs $t$ , el programa indica una singularidad en el mismo punto $t_c = 0.071644737$ . . . . .	41
3.3.	$V(t)$ vs $U(t)$ , el programa indica una singularidad en el punto $t_c = 0.071644737$ . . . . .	42
3.4.	$V(t)$ vs $U(t)$ vs $t$ , la línea roja serían todos puntos que indican las singularidades . . . . .	43
3.5.	$V(t)$ vs $U(t)$ vs $t$ para un intervalo mayor y una partición más fina. . . . .	44



# Convenciones y Notaciones

- $\mathbb{R}$  Campo de los números reales.
- Cuando se indique se usarán valores unitarios de algunas variables por ejemplo la constante de Boltzmann  $\kappa_B = 1$ .
- $\partial_a$  Derivada parcial.
- $\mathcal{G}$  Energía libre de Gibbs.
- $U$  Energía interna.
- $S$  Entropía.
- $P$ ,  $V$  y  $T$  Variables termodinámicas, presión, volumen y temperatura.
- $\mathcal{T}$  Espacio de fase termodinámico.
- $\mathcal{E}$  Espacio de estados de equilibrio termodinámico.
- $\Theta_{\mathcal{G}}$  1-forma fundamental de Gibbs.
- $G$  Métrica en el espacio de fase  $\mathcal{T}$ .
- $g$  Métrica en el espacio de estados de equilibrio termodinámico  $\mathcal{E}$ .

- **Los índices repetidos se suman** (convención de suma de Einstein).
- Los símbolos de Christoffel  $\Gamma^a_{bc}$  se definen como:

$$\Gamma^a_{bc} = \frac{1}{2}g^{ad} \left[ \partial_c g_{bd} + \partial_b g_{cd} - \partial_d g_{bc} \right].$$

- $g_{ab}$  Tensor métrico.
- $Z^A$  Coordenadas en el espacio fase  $\mathcal{T}$ .
- $E^a$  Variables extensivas.
- $I^a$  Variables intensivas.
- $\Phi$  potencial termodinámico.
- $\varphi^*$  Pullback.

# Introducción

## Los sistemas físicos y la geometría.

La existencia de una relación particular entre la física y las matemáticas goza de un reconocimiento universal y es la forma en que se construye la ciencia. A través de la historia de la física abundan los testimonios explícitos de tal relación, en ese sentido, y en particular los modelos con los que se ha representado el universo han sido mediante representaciones geométricas, recordando la célebre afirmación de quien es considerado el primer físico y padre de la Ciencia Moderna Galileo Galilei: *“La filosofía está escrita en ese inmenso libro siempre abierto ante nuestros ojos (el Universo), pero no se la puede comprender si no se aprende primeramente a conocer la lengua y los caracteres en que está escrito. Está escrito en lengua matemática y sus caracteres son triángulos, círculos y otras figuras geométricas sin cuya mediación es humanamente imposible comprender ni una palabra.”*

De tal forma que diferentes ramas de la física han encontrado sus orígenes y formas de representarse mediante modelos geométricos, como es el caso del principio de Huygens en óptica, los principios de mínima acción en mecánica, y más recientemente la electrodinámica y interpretación de Einstein sobre la deflexión de la luz como propiedad geométrica del espacio. La relación existente entre la Física y las Matemáticas es la base fundamental de la Ciencia. Dentro de las

Matemáticas es la Geometría la que durante mucho tiempo ha demostrado poseer principios que van de acuerdo con la realidad existente o, en otras palabras, sus conceptos, proposiciones y resultados son inspirados por la realidad. Así, la Termodinámica, como parte de ella, no ha escapado a la interpretación geométrica. En la presente introducción revisaremos algunos aspectos de esa historia.

### **La geometría de la Termodinámica.**

La segunda gran revolución científica tuvo lugar en el siglo XVI cuando se originó la filosofía experimentalista y dió lugar al desarrollo de la termodinámica para entender las máquinas de vapor y explicar el calor. Esto condujo a definir al concepto más singular de la termodinámica, la temperatura, que es la fuerza de escape de la energía térmica y mide el grado de calentamiento de los cuerpos. Al estudiar los gases se demostró que el tiempo tiene una dirección preferencial debido a la entropía. Por otra parte, se encontró que la física no es completamente determinista: lo mejor que podemos hacer por los grandes sistemas es predecir los promedios de las magnitudes físicas y las probabilidades de los acontecimientos.

Pero con las revoluciones aún mayores que sucedieron poco después como la mecánica cuántica y la relatividad, la termodinámica perdió parte de su encanto original. Hoy en día se piensa que es un campo circunspecto y tradicional, apenas se enseña en departamentos de física (excepto como una preparación para un curso de Mecánica Estadística y Química). Esto es una lástima, ya que la termodinámica es tal vez la más notable de todas las teorías físicas.

Al buscar información acerca de la elegante y vieja termodinámica clásica uno da marcha atrás a la literatura de hace casi cien años para encontrar una discusión sofisticada sobre el tema. J. W. Gibbs[2] es el héroe principal de la historia. Sus ideas fueron desarrolladas por Pfaff

y Carathéodory dando vida nuevamente una hermosa y nueva visión de la termodinámica.

### **Las Leyes de la Termodinámica**

Las leyes de la termodinámica clásica se basan en resultados experimentales y se expresan de la siguiente manera:

*Ley cero:* Si dos sistemas distintos están en equilibrio termodinámico con un tercero, también tienen que estar en equilibrio entre sí.

Si uno de estos sistemas se pone en contacto con un entorno infinito situado a una determinada temperatura, el sistema acabará alcanzando el equilibrio termodinámico con su entorno, es decir, llegar a tener la misma temperatura que éste. (El llamado entorno infinito es una abstracción matemática denominada depósito térmico; en realidad basta con que el entorno sea lo suficientemente grande en relación con el sistema estudiado).

*Primera ley:* Supongamos una situación imaginaria que nos permita comprender esta primera ley: si tenemos un sistema que cambie de un estado inicial de equilibrio  $i$ , a un estado final de equilibrio  $f$ , en una forma determinada, y definimos a  $Q$  como el calor absorbido por el sistema y  $W$  como el trabajo hecho por el sistema. Calculamos el valor  $Q - W$ .

Ahora, cambiemos el sistema manteniendo, por supuesto, el mismo estado  $i$  para llegar hasta el estado final  $f$ , pero en esta ocasión utilizamos un camino diferente. Repetimos el procedimiento una y otra vez usando diferentes caminos en cada caso. Nos encontramos que en todos los intentos la cantidad  $Q - W$  mantiene su valor numérico siempre igual. La explicación se debe a que: aunque la magnitud de  $Q$  y  $W$ , separadamente cambie, dependen del camino tomado, la diferencia de  $Q - W$  no depende de cómo pasamos de un estado a otro, sino sólo

de ambos estados de equilibrio, el inicial y el final.

Análogamente en mecánica se observa que cuando un objeto se mueve de un punto a otro en un campo gravitacional en ausencia de fricción, el trabajo hecho depende sólo de las posiciones de los puntos y no de la trayectoria por la que el cuerpo se mueve. Podemos concluir que hay una energía potencial, en función de las coordenadas espaciales del cuerpo, cuya diferencia entre su valor final y su valor inicial es igual al trabajo hecho al desplazar el cuerpo. En termodinámica se encuentra experimentalmente que, cuando en un sistema ha cambiado su estado  $i$  al  $f$ , la cantidad  $Q - W$  dependen sólo de las coordenadas iniciales y finales y no del camino tomado entre estos puntos extremos.

Se concluye que hay una función de las coordenadas termodinámicas cuyo valor final menos su valor inicial es igual al cambio  $Q - W$  en el proceso. A esta función le llamamos función de la energía interna (la que se representa mediante la letra  $U$ ).

La diferencia entre la energía interna del sistema en el estado  $f$  ( $U_f$ ) y el estado inicial  $i$  ( $U_i$ ) es sólo el cambio de energía interna del sistema, y esta cantidad tiene un valor determinado independientemente de la forma en que el sistema pasa del estado  $i$  al estado  $f$ , tenemos entonces que:  $U_f - U_i = \Delta U = Q - W$ .

Como sucede con la energía potencial, y también con la energía interna, lo que importa es su cambio. Esta ecuación se conoce como la primera ley de la termodinámica. Al aplicarla debemos recordar que  $Q$  se considera positiva cuando el calor entra al sistema y que  $W$  será positivo cuando el trabajo lo hace el sistema. A la función interna  $U$ , se puede ver como una cantidad muy abstracta en este momento. En realidad, la termodinámica clásica no ofrece una explicación para ella, además es una función de estado que cambia en una forma predecible. La primera ley de la termodinámica, se convierte entonces

en un enunciado de la ley de la conservación de la energía para los sistemas termodinámicos. La energía total de un sistema de partículas ( $U$ ), cambia en una cantidad exactamente igual a la cantidad que se le agrega al sistema, menos la cantidad que se le quita.

El hecho que consideremos que el valor de  $Q$  sea positivo cuando el calor entra al sistema y que  $W$  sea positivo cuando la energía sale del sistema como trabajo, está determinado por el estudio de las máquinas térmicas, que provocó inicialmente el estudio de la termodinámica.

Simplemente es una buena forma económica tratar de obtener el máximo trabajo con una máquina de este tipo, y minimizar el calor que debe proporcionársele a un costo importante. Estas naturalmente se convierten en cantidades de interés.

Si nuestro sistema sólo sufre un cambio infinitesimal en su estado, se absorbe nada más una cantidad infinitesimal de calor, y se hace sólo una cantidad infinitesimal de trabajo, de tal manera que el cambio de energía interna también es infinitesimal. Aunque la cantidad infinitesimal de trabajo y la cantidad infinitesimal de calor no son diferencias exactas, podemos escribir la primera ley diferencial en la forma:  $dU = \delta Q - \delta W$ .

Podemos definir la primera ley diciendo: Todo sistema termodinámico en un estado de equilibrio, tiene una variable de estado llamada energía interna  $U$  cuyo cambio  $dU$  en un proceso diferencial está dado por la ecuación antes escrita.

La primera ley de la termodinámica se aplica a todo proceso de la naturaleza que parte de un estado de equilibrio y termina en otro. Un sistema está en equilibrio cuando podemos describirlo por medio de un grupo apropiado de parámetros constantes del sistema como: presión, volumen, temperatura, campo magnético, etc. La primera ley sigue

verificándose si los estados por los que pasa el sistema de un estado inicial (equilibrio), a su estado final (equilibrio), no son ellos mismos estados de equilibrio.

La primera ley establece que la energía se conserva, sin embargo, cuando un cuerpo caliente y otro frío se ponen en contacto no ocurre que el primero se pone más caliente y el segundo más frío. Si bien no estamos violando la primera ley, esta no restringe nuestra capacidad de convertir trabajo en calor o calor en trabajo, especifica únicamente que la energía debe conservarse durante el proceso. La realidad es que, aunque podamos convertir una pequeña cantidad de trabajo en calor, no se ha podido hallar un procedimiento que convierta por completo una cantidad dada de calor en trabajo. La segunda ley de la termodinámica se ocupa de este problema y aunque su contenido pueda parecer esotérico o abstracto, su aplicación ha demostrado ser extremadamente práctico.

*Segunda ley:* Las primeras máquinas térmicas construidas fueron dispositivos muy eficientes. Solo una pequeña fracción del calor absorbido de la fuente de la alta temperatura se podía convertir en trabajo útil. A pesar del progreso de los diseños de ingeniería para estas máquinas, una fracción apreciable del calor absorbido se sigue descargando en el escape de una máquina a baja temperatura, sin que pueda convertirse en energía mecánica. Sigue siendo una esperanza diseñar una maquina que pueda tomar calor de un depósito abundante, como el océano y convertirlo íntegramente en un trabajo útil. Entonces no sería necesario contar con una fuente de calor a una temperatura más alta que el medio ambiente quemando combustibles. De la misma manera, podría esperarse, que se diseñara un refrigerador que simplemente transporte calor, desde un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que tenga que gastarse trabajo exterior. Ninguna de estas aspiraciones ambiciosas violan la primera ley de la termodinámica. La

máquina térmica sólo podría convertir energía calorífica completamente en energía mecánica, conservándose la energía total del proceso. En un refrigerador simplemente se transmitiría la energía calorífica de un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que se perdiera energía en el proceso. Nunca se ha logrado ninguna de estas aspiraciones y hay razones para creer que nunca se alcanzarán.

La segunda ley de la termodinámica, que es una generalización de la experiencia, es una exposición cuyos artificios de aplicación no existen. Se tienen muchos enunciados de la segunda ley, cada uno de los cuales hace destacar un aspecto de ella, pero se puede demostrar que son equivalentes entre sí. Clausius la enuncio como sigue: No es posible para una máquina cíclica llevar continuamente calor de un cuerpo a otro que esté a temperatura más alta, sin que al mismo tiempo se produzca otro efecto (de compensación). Este enunciado desecha la posibilidad de nuestro ambicioso refrigerador, ya que éste implica que para transmitir calor continuamente de un objeto frío a un objeto caliente, es necesario proporcionar trabajo de un agente exterior. Por nuestra experiencia sabemos que cuando dos cuerpos se encuentran en contacto fluye calor del cuerpo caliente al cuerpo frío. En este caso, la segunda ley elimina la posibilidad de que la energía fluya del cuerpo frío al cuerpo caliente y así determina la dirección de la transmisión del calor. La dirección se puede invertir solamente por medio de gasto de un trabajo.

Kelvin (con Planck) enuncio la segunda ley con palabras equivalentes: Es completamente imposible realizar una transformación cuyo único resultado final sea el de cambiar en trabajo el calor extraído de una fuente que se encuentre a la misma temperatura.

Este enunciado elimina nuestras ambiciones de la máquina térmica, ya que implica que no podemos producir trabajo mecánico sacando

calor de un sólo depósito, sin devolver ninguna cantidad de calor a un depósito que esté a una temperatura más baja.

Para demostrar que los dos enunciados son equivalentes, necesitamos demostrar que si cualquiera de los enunciados es falso, el otro también debe serlo. Supóngase que es falso el enunciado de Clausius, de tal manera que se pudieran tener un refrigerador que opere sin que se consuma trabajo. Podemos usar una máquina ordinaria para extraer calor de un cuerpo caliente, con el objeto de hacer trabajo y devolver parte del calor a un cuerpo frío.

Pero conectando nuestro refrigerador “perfecto” al sistema, este calor se regresaría al cuerpo caliente, sin gasto de trabajo, quedando así utilizable de nuevo para su uso en una máquina térmica. De aquí que la combinación de una máquina ordinaria y el refrigerador “perfecto” formará una máquina térmica que infringe el enunciado de Kelvin-Planck.

O podemos invertir el argumento. Si el enunciado Kelvin-Planck fuera incorrecto, podríamos tener una máquina térmica que sencillamente tome calor de una fuente y lo convierta por completo en trabajo.

Conectando esta máquina térmica “perfecta” a un refrigerador ordinario, podemos extraer calor de un cuerpo ordinario, podemos extraer calor de un cuerpo caliente, convertirlo completamente en trabajo, usar este trabajo para mover un refrigerador ordinario, extraer calor de un cuerpo frío, y entregarlo con el trabajo convertido en calor por el refrigerador, al cuerpo caliente. El resultado neto es una transmisión de calor desde un cuerpo frío, a un cuerpo caliente, sin gastar trabajo, lo infringe el enunciado de Clausius.

La segunda ley nos dice entonces que muchos procesos son irreversibles. Por ejemplo, el enunciado de Clausius específicamente elimina

una inversión simple del proceso de transmisión de calor de un cuerpo caliente, a un cuerpo frío. Algunos procesos, no sólo no pueden regresarse por sí mismos, sino que tampoco ninguna combinación de procesos pueden anular el efecto de un proceso irreversible, sin provocar otro cambio correspondiente en alguna otra parte.

*Tercera ley:* La segunda ley está ligada a una variable termodinámica denominada entropía ( $S$ ), y puede expresarse cuantitativamente en términos de esta variable.

En el análisis de muchas reacciones químicas es necesario fijar un estado de referencia para la entropía. Este siempre puede escogerse algún nivel arbitrario de referencia cuando sólo se involucra un componente; para las tablas de vapor convencionales se ha escogido  $32^\circ\text{F}$ . Sobre la base de las observaciones hechas por Nernst y por otros, Planck estableció la tercera ley de la termodinámica en 1912, así: la entropía de todos los sólidos cristalinos perfectos es cero a la temperatura de cero absoluto.

Un cristal “perfecto” es aquel que está en equilibrio termodinámica. En consecuencia, comúnmente se establece la tercera ley en forma más general, como: La entropía de cualquier sustancia pura en equilibrio termodinámico tiende a cero a medida que la temperatura tiende a cero.

La importancia de la tercera ley es evidente. Suministra una base para el cálculo de las entropías absolutas de las sustancias, las cuales pueden utilizarse en las ecuaciones apropiadas para determinar la dirección de las reacciones químicas.

Una interpretación estadística de la tercera ley es más bien sencilla, puesto que la entropía se ha definido como:

$$S = \kappa_B \ln \sigma . \tag{1}$$

En donde  $\kappa_B k$  es la constante de Boltzmann  $\sigma$  es la probabilidad termodinámica. En vista de la anterior disertación, la tercera ley equivale a establecer que:  $\sigma \rightarrow 1$  cuando  $T \rightarrow 0$ .

Esto significa que sólo existe una forma de ocurrencia del estado de energía mínima para una sustancia que obedezca la tercera ley.

Hay varios casos referidos en la literatura en donde los cálculos basados en la tercera ley no están desacuerdo con los experimentos. Sin embargo, en todos los casos es posible explicar el desacuerdo sobre la base de que la sustancia no es “pura”, esto es, pueda haber dos o más isótopos o presentarse moléculas diferentes o, también, una distribución de no equilibrio de las moléculas. En tales casos hay más de un estado cuántico en el cero absoluto y la entropía no tiende a cero.

### **Formas diferenciales y las leyes de la termodinámica**

El lenguaje de las formas diferenciales nos permite combinar la primera y segunda leyes de la termodinámica en una sola instrucción de una manera natural. Esto no debería sorprendernos, ya que se desarrollaron las formas diferenciales para dar un significado matemático a las ideas de Gibbs sobre la termodinámica.

Para ser concreto vamos a considerar el sistema termodinámico más familiar, un sistema con cinco variables termodinámicas, en la representación de la energía

$$\{U, T, S, P, V\}, \quad (2)$$

la energía interna  $U$ , la temperatura  $T$ , la entropía  $S$ , la presión  $P$  y el volumen  $V$ . Estas variables vienen en pares conjugados, uno de ellos intensivo (es decir, invariante bajo el cambio del tamaño global del sistema) presión-volumen, y el otro extensivo (escalas proporcio-

nales al tamaño del sistema) temperatura-entropía. Siempre hay un número impar de variables. La primera y segunda leyes de la termodinámica se pueden combinar en una sola ley de la termodinámica en las variaciones infinitesimales de estas cantidades:

$$\Theta \equiv dU + PdV - TdS = 0. \quad (3)$$

Hemos definido de esta manera al objeto  $\Theta$  que más adelante se identificará como una forma diferencial, esencial en la construcción de la estructura de contacto. Los pares conjugados aparecen juntos como  $PdV$  ó  $TdS$ , a excepción de la energía interna que no tiene conjugado.

Una forma equivalente sería:

$$dS - \frac{1}{T}dU - \frac{P}{T}dV = 0. \quad (4)$$

Esto se puede pensar como una condición para maximizar la entropía, mientras que se mantienen la energía y el volumen fijos:  $\frac{1}{T}$  y  $\frac{P}{T}$  son los multiplicadores de Lagrange que obligan a cumplir esta condición.

De hecho, cualquier variable puede elegirse para estar en la posición privilegiada como la “variable fundamental” en el primer término, con la unidad como el conjugado.

Esta simetría resuelve la aparente contradicción de tener variables impares, mientras que en las mismas variables que se tengan vienen en pares.  $\Theta$  es determinada únicamente por la multiplicación de una función de módulo distinto de cero: sólo su núcleo (conjunto cero) tiene un significado físico.

La restricción diferencial anterior significa que las cinco variables no son independientes, de hecho sólo hay dos variables. Más precisamente,

la dimensión máxima de una subvariedad de Lagrange en  $\mathbb{R}^5$  es dos porque cualquier subvariedad de mayor dimensión violaría la condición

$$\Theta \wedge [d\Theta]^2 \neq 0, \quad (5)$$

que se requiere para que  $\Theta$  determine la estructura de contacto.

Las características de esta subvariedad bidimensional está determinada por las propiedades del gas.

Podemos resumir que lo anterior es una estructura matemática que contiene la esencia de la termodinámica. Una forma diferencial  $\Theta$  en una variedad de dimensión  $2n + 1$  y se llama una forma de contacto si:

$$\Theta \wedge [d\Theta]^n \neq 0, \quad (6)$$

en todas partes. Una estructura de contacto  $[\Theta]$  es equivalente a una clase de forma de contacto que difiere por una función de multiplicación por una función distinta de cero:

$$\Theta \sim f\Theta, \quad f \neq 0. \quad (7)$$

Una variedad de contacto es una variedad con una estructura de contacto  $[\Theta]$  en él. Esta idea tiene su origen en el enfoque de Huyghens de los rayos en óptica. Es algo sorprendente que la óptica de rayos y la termodinámica compartan el mismo formalismo matemático, aunque no parecen tener nada en común al principio.

Veamos a continuación un ejemplo de cómo mirar la termodinámica a través del ojo de la óptica. En la mayoría de los casos la variedad de interés en la física es sólo en  $\mathbb{R}^{2n+1}$ . (Sin embargo, la unión de

Josephson tiene una variedad termodinámica  $\mathbb{R}^4 \times S^1$ ). Es evidente que la una forma se puede expresar de muchas maneras equivalentes por un cambio de variables. En el caso de un gas, algunas de ellas son:

$$\Theta = dU - TdS + PdV = dF + SdT + PdV, \quad F = U - TS, \quad (8)$$

$$\Theta = d\mathcal{G} + SdT - VdP, \quad \mathcal{G} = U + PV - TS, \quad (9)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV, \quad (10)$$

$F$  es la energía libre de Helmholtz, la cual es la cantidad conveniente para estudiar un gas a temperatura y volumen constante. La energía libre de Gibbs  $\mathcal{G}$  que es útil para entender un gas a presión y temperatura constantes.

### Gas Ideal.

Un gas ideal monoatómico cumple con las ecuaciones de estado de los gases ideales

$$PV = nRT, \quad U = \frac{3}{2}nRT, \quad (11)$$

donde  $n$  es el número de moles del gas y

$$R \approx 8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}, \quad (12)$$

es la constante universal de los gases. La relación restante necesaria para fijar la superficie de dos dimensiones del gas ideal se obtiene integrando la ecuación diferencial igualando  $\Theta = 0$ , es decir,

$$TdS - PdV - dU = 0 \rightarrow S = nR \ln(U^{3/2}V). \quad (13)$$

Esto es válido hasta una constante aditiva de integración, es decir, una cantidad independiente de  $U$  y  $V$ . Una vez que esta relación fundamental entre variables extensivas está determinada por las variables intensivas, tenemos:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U, \quad (14)$$

que son las otras ecuaciones de estado.

## Gases no ideales (Gas de van der Waals).

Un modelo simple de un gas no ideal se debe al físico holandés Johannes Diderik van der Waals, quien desarrollo la siguiente ecuación de estado para describir el comportamiento de un gas más real

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}, \quad (15)$$

donde  $a$  y  $b$  son parámetros constantes. Podemos considerar  $b$  como el volumen excluido debido al tamaño finito de las moléculas del gas, y la constante  $a$  la medida de la fuerza de la atracción de corto alcance entre las moléculas. Así, el volumen es la solución de la ecuación cúbica, cuyos coeficientes dependen de la presión y la temperatura:

$$PV^3 - n(bP + RT)V^2 + an^2V - abn^3 = 0. \quad (16)$$

A altas temperaturas sólo hay una solución real: y hay sólo una fase. A bajas temperaturas, hay tres soluciones reales. Pero la solución intermedia es siempre inestable y debe ser desechada. La solución con volúmen pequeño se interpreta como la fase líquida, y la solución de gran volúmen a la fase gaseosa. Hay una curva en la superficie definida por la ecuación de van der Waals, por el que el discriminante de la ecuación cúbica se desvanece: dos de las soluciones coinciden. En esta curva hay un punto crítico en el que las tres soluciones coinciden. Véase la Figura 1.

Imagine la superficie definida por el gas de van der Waals como una montaña, entonces la curva discriminante se compone de dos piezas, un valle cuando las dos soluciones a pequeños volúmenes coinciden y una cresta a lo largo de la cual las soluciones a volúmenes grandes coinciden: el punto donde el valle y la cresta se encuentran es el punto

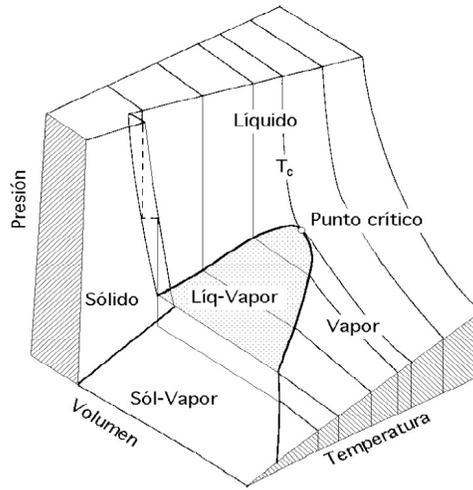


Figura 1: Curva de superficie que define la ecuación de van der Waals

crítico. La región en el plano  $(P, T)$  delimitada por la curva contienen estados metaestables.

La configuración estable es una mezcla de gas y líquido. Hay una receta debida a Maxwell para encontrar la proporción de gas a líquido en el equilibrio.

Vamos a encontrar la entropía de

$$dS - \frac{dU}{T} - \frac{P}{T}dV = 0, \quad (17)$$

$$dS = \frac{P}{T}dV + \frac{dU}{T} = \frac{dV}{V - nb} + \frac{dU - \frac{an^2}{V^2}dV}{T}. \quad (18)$$

Así,  $T$  es un factor de integración que debe hacer el último término una diferencial exacta. Después de algunos cálculos obtenemos:

$$nRT = \frac{2}{3} \left( U + \frac{an^2}{V} \right). \quad (19)$$

Fijamos la constante de integración al señalar que el límite de baja densidad  $V \rightarrow \infty$  y debe ser el gas ideal. Por lo tanto, obtenemos la fórmula

$$S = nR \ln \left[ (V - nb) \left( U + \frac{an^2}{V} \right)^{3/2} \right] \quad (20)$$

que es conocida como la ecuación fundamental del gas de van der Waals.

### **Representación geométrica del gas de van der Waals**

El objetivo del presente trabajo es proponer una nueva representación del gas de van der Waals, utilizando el formalismo de la geometrotermodinámica (GTD). La GTD asigna a cada sistema termodinámico un espacio de estados de equilibrio equipado con una métrica Riemanniana. Las propiedades geométricas del espacio de estados de equilibrio están conectadas con las propiedades termodinámicas del sistema de forma tal que la curvatura corresponde a la interacción termodinámica, las singularidades de curvatura determinan transiciones de fase y las geodésicas describen procesos cuasi-estáticos.

Para el caso concreto del gas de van der Waals veremos que el espacio de estados de equilibrio realmente tiene una curvatura diferente de cero, es decir, existe interacción termodinámica intrínseca entre las partículas del gas, y que las singularidades de curvatura realmente describen las transiciones de fase de primer orden, que de acuerdo a la termodinámica ordinaria caracterizan el comportamiento físico del gas de van der Waals.

Además, estudiaremos numéricamente las geodésicas del espacio de estados de equilibrio y veremos que, dependiendo de los valores iniciales de las geodésicas, existen ciertos puntos a partir de los cuales las geodésicas no se pueden extender. Este tipo de comportamiento es conocido como incompletez geodésica y es usado en geometría diferencial como método alternativo para determinar las singularidades de curvatura.

# Estructura del trabajo

En el capítulo **1**, revisaremos la termodinámica del gas de van der Waals, las ecuaciones que la definen y las propiedades que nos van a interesar para este trabajo.

En el capítulo **2**, se revisan los fundamentos de geometrotermodinámica y el formalismo que la sustenta.

Finalmente en el capítulo **3**, se analiza el gas de van der Waals usando el formalismo de la geometrotermodinámica.



# Capítulo 1

## Termodinámica del gas de van der Waals

En este capítulo estudiaremos las propiedades más importantes del gas de van der Waals, prestando especial atención a la estructura de la ecuación fundamental de la cual se pueden derivar todas las ecuaciones de estado. Veremos también que es posible utilizar la ley de estados correspondientes para reescribir la ecuación fundamental en una forma que es conveniente para ser aplicada en geometrotermodinámica.

### 1.1. Ecuación de estado.

Una ecuación de estado es la relación que existe entre dos o más variables termodinámicas de un sistema. En sistemas de una componente y de una sola fase, la ecuación de estado incluirá tres variables, dos de las cuales pueden ser consideradas como independientes. Aunque en principio se podrían plantear relaciones funcionales en que intervengan tres variables termodinámicas cualesquiera, las expresiones analíticas de las relaciones entre propiedades han sido limitadas casi

completamente a la presión  $P$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$ . Debido a la incompleta comprensión de las interacciones intermoleculares, especialmente en los estados líquido y sólido, se han utilizados métodos empíricos para desarrollar muchas de las ecuaciones de estado de uso general. Dado que la presión, temperatura y volumen pueden ser medidos directamente, los datos necesarios para evaluar las constantes en tales ecuaciones pueden ser obtenidos experimentalmente. La elección de la ecuación a usar en una aplicación dada depende principalmente de la exactitud deseada y de la capacidad de los instrumentos de medición. Como los coeficientes de casi todas las ecuaciones de estado deben ser evaluados ajustando o adaptando las ecuaciones a diversos datos experimentales de presión, volumen y temperatura, estas ecuaciones nunca pueden representar exactamente los datos experimentales; más aun, muchas veces estas ecuaciones no representan los datos en sí, limitando la exactitud. Esto es particularmente cierto cuando las ecuaciones más sencillas son aplicadas en la vecindad de un punto crítico. La ecuación de estado del gas ideal no es del todo correcta: los gases reales no se comportan exactamente así. En algunos casos, la desviación puede ser muy grande. Por ejemplo, un gas ideal nunca podría convertirse en líquido o sólido por mucho que se enfriara o comprimiera. Por eso se han propuesto modificaciones a la ecuación de estado de los gases ideales

$$PV = nRT, \quad (1.1)$$

donde  $R$  la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta,  $P$  es la presión,  $V$  es el volumen y  $n$  es el número de moles del gas o componente químico. La ecuación de estado de van der Waals es una ecuación generalizada de la ecuación de los gases ideales, que toma en consideración tanto el volumen finito de las moléculas del gas,

como algunos otros efectos sobre el término de presión y se expresa de la forma:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (1.2)$$

$a$  y  $b$  son parámetros ajustables determinados a partir de medidas experimentales en gases reales. Estos parámetros corresponden a cada sustancia y no son constantes universales, puesto que sus valores varían de un gas a otro. La ecuación de van der Waals también tiene una interpretación microscópica. Las moléculas consideradas como esferas interactúan entre sí. La interacción es muy repulsiva a corta distancia, se hace ligeramente atractiva a distancias intermedias y desaparece a distancias más grandes. En la ecuación de estado de los gases ideales las moléculas son puntuales y debe corregirse para considerar las fuerzas atractivas y repulsivas. Por ejemplo, la repulsión mutua entre moléculas tiene el efecto de excluir a las moléculas vecinas de una cierta zona alrededor de cada molécula. Así, una parte del espacio total deja de estar disponible para las moléculas en su movimiento aleatorio. En la ecuación de estado, se hace necesario restar este volumen de exclusión ( $b$ ) del volumen del recipiente ( $V$ ); de ahí el término  $(V - b)$ .

## 1.2. Ecuación fundamental.

Vamos a considerar la energía interna  $U$  y la entropía  $S$  como una función de las variables  $T$  (temperatura) y  $V$  (volumen), de tal modo que podemos escribir sus derivadas, en la representación de la energía tenemos:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.3)$$

y en la representación de la entropía obtenemos:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.4)$$

y de la primera ley de la termodinámica tenemos:

$$dU = TdS - PdV. \quad (1.5)$$

Sabemos que la capacidad calorífica a volumen constante se calcula mediante la relación:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (1.6)$$

Más adelante veremos que para el gas de van der Waals esta capacidad calorífica es constante,  $C_V = 3nR/2$ . También usando las relaciones de Maxwell tenemos que:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (1.7)$$

Sustituyendo la ecuación (1.6) y (1.7) en la ecuación (1.4) tenemos:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (1.8)$$

Ahora sustituimos esta última ecuación en la ecuación (1.5) para obtener:

$$\begin{aligned}
dU &= T \left[ \frac{C_v}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right] - PdV \\
&= C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV.
\end{aligned} \tag{1.9}$$

Comparando las relaciones (1.3) and (1.9) obtenemos:

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= C_v, \\
\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P.
\end{aligned} \tag{1.10}$$

Ahora usaremos la ecuación de estado para el gas de van der Waals

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - bn) = nRT, \tag{1.11}$$

que implica la siguiente ecuación para la presión  $P$ ,

$$P = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2}, \tag{1.12}$$

derivando con respecto a  $T$  obtenemos:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - bn}, \tag{1.13}$$

sustituyendo las ecuaciones (1.12) y (1.13) en la (1.10) tenemos:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{nR}{V - bn}\right) - \left[\frac{nRT}{V - bn} - \frac{n^2 a}{V^2}\right] \\
&= \frac{n^2 a}{V^2}.
\end{aligned} \tag{1.14}$$

Ahora calculamos la derivada con respecto a  $V$ , a temperatura constante  $T$ , en la ecuación (1.6),

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \right] \\
&= T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \\
&= T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \\
&= T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.
\end{aligned} \tag{1.15}$$

Sustituyendo la relación (1.7) en la ecuación (1.15) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{1.16}$$

Finalmente, sustituyendo (1.13) en (1.16) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{V - bn}\right) = 0, \tag{1.17}$$

y por consiguiente,  $C_v$  es independiente de  $V$  y sólo es función de  $T$ ,

$$C_v = C_v(T). \tag{1.18}$$

Entonces, usando la relación (1.14) y (1.18) la ecuación (1.3) toma la forma

$$dU = C_v(T)dT + \frac{n^2a}{V^2}dV, \quad (1.19)$$

la cual integramos y nos lleva a

$$\begin{aligned} \int_{U_0}^U dU' &= \int_{T_0}^T C_v(T'')dT'' + n^2a \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'^2} \\ U - U_0 &= \int_{T_0}^T C_v(T'')dT'' - \frac{n^2a}{V} + \frac{n^2a}{V_0} \\ U &= \int_{T_0}^T C_v(T'')dT'' - \frac{n^2a}{V} + C_1, \end{aligned} \quad (1.20)$$

donde  $C_1 = U_0 + \frac{n^2a}{V_0}$ . De la misma manera, sustituimos la relación (1.13) y (1.18) en la ecuación (1.4) para obtener:

$$dS = \frac{C_v(T)}{T}dT + \frac{nR}{V - bn}dV, \quad (1.21)$$

cuya integración da como resultado

$$\begin{aligned} \int_{S_0}^S dS' &= \int_{T_0}^T \frac{C_v(T')}{T'}dT' + nR \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V' - bn} \\ S - S_0 &= \int_{T_0}^T \frac{C_v(T')}{T'}dT' + nR \ln(V - bn) - nR \ln(V_0 - bn) \\ S &= \int_{T_0}^T \frac{C_v(T')}{T'}dT' + nR \ln(V - bn) + C_2, \end{aligned} \quad (1.22)$$

donde  $C_2 = S_0 - nR \ln(V_0 - bn)$ .

Para temperaturas pequeñas, cualquier posible dependencia en la temperatura de  $C_v$  es muy pequeña para ser considerada. Así  $C_v$  puede ser vista como prácticamente constante, en este caso las relaciones (1.20) y (1.22) toman la forma:

$$U = C_v T - \frac{n^2 a}{V} + C_3, \quad (1.23)$$

$$S = C_v \ln T + nR \ln(V - bn) + C_4, \quad (1.24)$$

donde  $C_3 = U_0 - C_v T_0 + \frac{n^2 a}{V_0}$  y  $C_4 = S_0 - C_v \ln T_0 - nR \ln(V_0 - bn)$ .

Finalmente, despejando  $T$  de la ecuación (1.23) y reemplazando en (1.24) obtenemos

$$S = \frac{3}{2} nR \ln \left( U + \frac{an^2}{V} \right) + nR \ln(V - bn), \quad (1.25)$$

donde usamos la relación  $C_v = 3nR/2$  y fijamos las constantes aditivas  $U_0$  y  $S_0$  de tal manera que  $C_3 = 0$  y  $C_4 = 0$ . Esta es la ecuación fundamental del gas de van der Waals y a partir de ella se pueden derivar nuevamente las ecuaciones de estado y todas las demás propiedades termodinámicas del sistema.

### 1.3. Ley de los estados correspondientes.

La ecuación de van der Waals (1.12) la podemos interpolar y expresar la temperatura, la presión y el volumen críticos en función de los parámetros  $a$  y  $b$  y escribirla en la forma:

$$P = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2}, \quad (1.26)$$

nuevamente tomado la primera y segunda derivadas para las isothermas en la expresi3n anterior, e igualando a cero para la extremal tenemos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V - bn)^2} + \frac{2n^2a}{V^3} = 0, \quad (1.27)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = -\frac{2nRT}{(V - bn)^3} - \frac{6n^2a}{V^4} = 0. \quad (1.28)$$

De estas tres 3ltimas ecuaciones se puede obtener la temperatura, volumen y presi3n cr3ticos:

$$T_c = \frac{8a}{27b}, \quad V_c = 3bn, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (1.29)$$

Introduciendo ahora las magnitudes

$$\bar{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \bar{P} = \frac{P}{P_c}, \quad \bar{V} = \frac{V}{V_c}, \quad (1.30)$$

las cuales reciben el nombre de temperatura, presi3n y vol3men reducidos, las cuales en el punto cr3tico son iguales a la unidad.

Al sustituir los valores  $\bar{T}$ ,  $\bar{P}$ ,  $\bar{V}$  en lugar de  $T$ ,  $P$ ,  $V$  en la ecuaci3n de van der Waals tenemos:

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)(3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}. \quad (1.31)$$

Esta ecuación se conoce como *ecuación reducida de van der Waals*, la cual se expresa sólo en función de  $\bar{T}$ ,  $\bar{P}$  y  $\bar{V}$  y no aparece ninguna magnitud que caracterice a un gas determinado. Por esta razón la ecuación (1.31) es la ecuación de estado de todos los gases a los que realmente se aplica la ecuación de van der Waals.

Si dos gases distintos tienen igual  $\bar{T}$  y  $\bar{P}$ , consecuentemente sus  $\bar{V}$  serán iguales, es decir, los estados de estos gases en los que  $\bar{T}$ ,  $\bar{P}$  y  $\bar{V}$  poseen los mismos valores se dice que se encuentran en estados correspondientes (los estados críticos de todos los gases son por tanto estados correspondientes). Por esta razón a esta condición se le ha llamado la "*Ley de los estados correspondientes*". Cuando dos gases se encuentran en estados correspondientes muchas de sus propiedades medibles experimentalmente (fugacidad, densidad, etc.) son predeciblemente iguales.

Finalmente, usando la ley de estados correspondientes la ecuación fundamental (1.25) se puede reescribir como

$$S = \frac{3}{2}nR \ln \left( \bar{U} + \frac{3}{\bar{V}} \right) + nR \ln(3\bar{V} - 1) , \quad (1.32)$$

donde  $\bar{U} = U/U_c$  con  $U_c = an/9b$  donde hemos igualado a cero la constante aditiva resultante.

## 1.4. Transiciones de fase.

En esta sección se muestra que las transiciones de fase que encontramos en la ecuación (1.12) son de primer orden. Las transiciones de fase se clasifican de acuerdo con el orden en que las derivadas son discontinuas. Un sistema físico se describe por su ecuación de estado, para nuestro caso

$$P = P(V, T) . \quad (1.33)$$

Por ejemplo, la ecuación de estado del gas ideal tiene la forma:

$$P = \frac{nRT}{V}, \quad (1.34)$$

por lo que  $P$  es una función analítica de la temperatura y el volumen, de tal modo que no hay transición de fase. Si calculamos la  $n$ -ésima derivada de  $P$

$$\left( \frac{\partial^n P(V, T)}{\partial V^n} \right)_T, \quad (1.35)$$

y observamos que se hace cero para ciertos valores de  $T$  y  $V$ , se dice que estos valores representan puntos críticos, considerados como indicio de una transición de fase de orden  $n$ . Un ejemplo de una transición de fase es el cambio de un estado líquido a gaseoso o de un estado sólido a líquido. De acuerdo con la ecuación de estado (1.12), la presión del gas real se escribe como:

$$P = \frac{nRT}{(V - bn)} - \frac{an^2}{V^2} . \quad (1.36)$$

Entonces para investigar la estructura de transiciones de fase de este gas debemos calcular la primera derivada

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{(V - bn)^2} + 2 \frac{an^2}{V^3} . \quad (1.37)$$

Usando nuevamente la expresión (1.36) en la forma:

$$\frac{1}{V - bn} = \frac{1}{nRT} \left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) \quad (1.38)$$

obtenemos:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{PV^3 - an^2V + 2abn^3}{V^3(V - bn)} . \quad (1.39)$$

Entonces, vemos que existen puntos críticos en los lugares donde  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$ , es decir,

$$PV^3 - an^2V + 2abn^3 = 0 . \quad (1.40)$$

Se trata de un polinomio de tercer orden en  $V$  por lo que en general puede tener hasta tres raíces reales. De igual manera se puede demostrar que esta condición es equivalente a

$$\bar{P} \bar{V}^3 - 3\bar{V} + 2 = 0 , \quad (1.41)$$

donde hemos utilizado las variables reducidas con los valores críticos dados en (1.30).

Por otra parte sabemos que la compresibilidad definida como [7]

$$\kappa_T^{-1} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (1.42)$$

debe ser una cantidad positiva para que el sistema termodinámico se encuentre en un estado estable. Por lo tanto, en los puntos críticos donde la primera deriva de  $P$  se hace cero, el sistema pasa de un estado estable a uno inestable dando lugar a una transición de fase de primer orden.

Para finalizar veremos que no existen transiciones de fase de segundo orden que sean detectables a través de las discontinuidades de la capacidad calorífica. Recordemos que para el gas de van der Waals la energía se puede escribir como:

$$U = \frac{3}{2}nRT + \frac{an}{V}, \quad (1.43)$$

de tal forma que podemos obtener la capacidad calorífica  $C_v$  usando la expresión:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}nR, \quad (1.44)$$

es decir, es una constante sin discontinuidades.

Hemos demostrado que en el gas de van der Waals existen transiciones de fase sólo de primer orden en los puntos donde se satisface la condición (1.40). Uno de los objetivos del presente trabajo es demostrar que estos puntos corresponden a singularidades de curvatura en el espacio de estados de equilibrio del gas de van der Waals.



# Capítulo 2

## Fundamentos de geometrotermodinámica.

### 2.1. Introducción

Los estudios que relacionan a la geometría con la termodinámica se deben al físico americano Josiah Willard Gibbs en su trabajo publicado en 1873 sobre la teoría de estados de equilibrio [1]. En este trabajo Gibbs interpretó el conjunto de estados de equilibrio de un sistema termodinámico como una superficie, en donde Gibbs afirma que de la superficie  $S = S(U, V)$ , a la que llama superficie termodinámica del sistema, se puede deducir otra superficie como  $P = P(V, T)$  y analiza cómo se representarían sistemas en los que coexisten varias fases (estados) de la materia en equilibrio termodinámico. En otro de sus artículos de 1873 [2], Gibbs comenta que de cualquier ecuación de la forma:  $U = U(S, V)$ , se pueden deducir todas las propiedades termodinámicas del fluido, en lo que concierne a procesos reversibles. Las ecuaciones  $U = U(S, V)$  y  $S = S(U, V)$  son conocidas en la actualidad como funciones fundamentales [7] o ecuaciones fundamentales, ya que, como bien había observado Gibbs, mediante ellas es posible de-

ducir todas las propiedades del sistema termodinámico en estudio. En 2007 Hernando Quevedo [9] vuelve a considerar el concepto de ecuación fundamental y junto con la propiedad de invariancia de Legendre, que todo sistema termodinámico debe de cumplir, formula una nueva teoría geométrica de la termodinámica. Esta nueva teoría recibe el nombre de **Geometrotermodinámica** y ha sido aplicada a diferentes sistemas termodinámicos y siempre ha dado resultados consistentes y satisfactorios al describir geoméricamente conceptos como la interacción termodinámica y las transiciones de fase [10, 11, 15, 16, 17, 18]. En este capítulo describiremos los fundamentos de este formalismo al que nos referiremos como GTD.

## 2.2. El espacio de fase.

La GTD esta basada en una variedad  $\mathcal{T}$  de  $(2n + 1)$  dimensiones. En la que tendremos un conjunto de coordenadas que denotaremos como,

$$Z^A = (\Phi, E^a, I^a), \quad (2.1)$$

donde  $\Phi$  representa un potencial termodinámico,  $E^a$  denotan variables extensivas, y  $I^a$  denotan variables intensivas con  $a = 1, 2, \dots, n$ . En la variedad  $\mathcal{T}$  se tiene la relación:

$$\Theta_{\mathcal{G}} = d\Phi - \delta_{ab} I^a dE^b, \quad (2.2)$$

que se conoce con el nombre de 1-forma fundamental de Gibbs y satisface la condición [19],

$$\Theta_{\mathcal{G}} \wedge (d\Theta_{\mathcal{G}})^n \neq 0, \quad (2.3)$$

donde  $\delta_{ab} = \text{diag}(+1, \dots, +1)$ , y el símbolo  $\wedge$  indicando la operación de producto exterior, el cual cumple con las siguientes propiedades:

- $dx \wedge dx = 0$
- $dx \wedge dy = -dy \wedge dx$
- $d \wedge dx = 0$

La condición (2.3) nos dice que en  $\mathcal{T}$  es posible definir un elemento de volumen para calcular integrales. Veamos un caso concreto con  $n = 2$  y coordenadas  $Z^A = (U, S, V, T, -P)$ . Entonces, la 1-forma de Gibbs se puede escribir como:

$$\Theta_{\mathcal{G}} = dU + PdV - TdS. \quad (2.4)$$

Ahora, calculemos la secuencia (2.3) con las reglas del producto exterior:

$$\Theta_{\mathcal{G}} = dU + PdV - TdS \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} d\Theta_{\mathcal{G}} &= d \wedge dU + dP \wedge dV + Pd \wedge dV - dT \wedge dS - Td \wedge dS \\ &= dP \wedge dV - dT \wedge dS \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned}
\Theta_{\mathcal{G}} \wedge d\Theta_{\mathcal{G}} &= \left[ dU + PdV - TdS \right] \wedge \left[ dP \wedge dV - dT \wedge dS \right] \\
&= dU \wedge \left[ dP \wedge dV - dT \wedge dS \right] + \\
&+ PdV \wedge \left[ dP \wedge dV - dT \wedge dS \right] - \\
&- TdS \wedge \left[ dP \wedge dV - dT \wedge dS \right] \\
&= -PdV \wedge dT \wedge dS - TdS \wedge dP \wedge dV, \tag{2.7}
\end{aligned}$$

donde hemos usado:  $dU = TdS - PdV$ .

$$\begin{aligned}
d\Theta_{\mathcal{G}} \wedge d\Theta_{\mathcal{G}} &= \left[ dP \wedge dV - dT \wedge dS \right] \wedge \left[ dP \wedge dV - dT \wedge dS \right] \\
&= -dT \wedge dS \wedge dP \wedge dV - dP \wedge dV \wedge dT \wedge dS \\
&= -2dP \wedge dV \wedge dT \wedge dS \tag{2.8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Theta_{\mathcal{G}} \wedge d\Theta_{\mathcal{G}} \wedge d\Theta_{\mathcal{G}} &= \left[ dU + PdV - TdS \right] \wedge \left[ -2dP \wedge dV \wedge dT \wedge dS \right] \\
&= dU \wedge dP \wedge dV \wedge dT \wedge dS. \tag{2.9}
\end{aligned}$$

Vemos entonces que esta última expresión corresponde exactamente al elemento de volumen en  $\mathcal{T}$  que debe ser diferente de cero.

Un aspecto importante de la GTD es que su estructura debe ser invariante con respecto a transformaciones de Legendre:

$$(\Phi, E^a, I^a) \rightarrow (\tilde{\Phi}, \tilde{E}^a, \tilde{I}^a), \tag{2.10}$$

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \delta_{ab} \tilde{E}^a \tilde{I}^b, \quad E^a = -\tilde{I}^a, \quad I^a = \tilde{E}^a. \tag{2.11}$$

Para la 1-forma de Gibbs esta propiedad significa que:

$$\Theta_G = \tilde{\Theta}_G . \quad (2.12)$$

La demostración explícita es como sigue:

$$\begin{aligned} \Theta_G &= d\Phi - \delta_{ab} I^a dE^b \\ &= d\left\{ \tilde{\Phi} - \delta_{ab} \tilde{E}^a \tilde{I}^b \right\} - \delta_{ab} \left\{ \tilde{E}^a \right\} d\left\{ -\tilde{I}^a \right\} \\ &= d\tilde{\Phi} - \delta_{ab} \tilde{E}^a d\tilde{I}^b - \delta_{ab} \tilde{I}^b d\tilde{E}^a + \delta_{ab} \tilde{E}^a d\tilde{I}^a \\ &= d\tilde{\Phi} - \delta_{ab} \tilde{I}^b d\tilde{E}^a . \end{aligned} \quad (2.13)$$

En la variedad  $\mathcal{T}$  introducimos además una métrica  $G$ , la cual debe ser no degenerada ( $\det(G) \neq 0$ ) e invariante con respecto a la transformación (2.10). En general hemos visto que en GTD existen varias métricas que satisfacen este criterio. En el capítulo siguiente analizaremos una métrica particular con la que se puede investigar la geometría del gas de van der Waals.

El conjunto  $(\mathcal{T}, \Theta_G, G)$  define una variedad Riemanniana de contacto y se conoce con el nombre de espacio fase. Por tanto la GTD está basada en un espacio fase de  $2n + 1$  dimensiones.

### 2.3. El espacio de estados de equilibrio.

En GTD es necesario pasar del espacio fase a un espacio conocido como el espacio de estados de equilibrio termodinámico  $\mathcal{E}$ , el cual es una variedad Riemanniana de  $n$  dimensiones, y es un subconjunto del espacio fase, es decir,  $\mathcal{E} \subset \mathcal{T}$ . El espacio de estados de equilibrio termodinámico es obtenido mediante la proyección

$$\left. \right|_{\mathcal{E}} : \mathcal{E} \rightarrow \mathcal{T}, \quad \left. \right|_{\mathcal{E}} : (E^a) \mapsto (\Phi, E^a, I^a), \quad (2.14)$$

con  $\Phi = \Phi(E^a)$  y  $I^a = I^a(E^a)$ . Esto significa que las coordenadas de  $\mathcal{E}$  son  $E^a$ . Hay muchas proyecciones que satisfacen este criterio por lo que se exige que además se cumpla

$$\Theta_{\mathcal{G}} \left. \right|_{\mathcal{E}} = (d\Phi - \delta_{ab} I^a dE^b) \left. \right|_{\mathcal{E}} = 0, \quad (2.15)$$

donde  $\left. \right|_{\mathcal{E}}$  indica la proyección sobre el espacio de estados de equilibrio termodinámico  $\mathcal{E}$ . Para entender que significa esto, supongamos que  $M$  y  $N$  representan dos variedades y tenemos una función en  $M$ , esto es,

$$f : M \longrightarrow \mathbb{R}, \quad (2.16)$$

con  $\mathbb{R}$  denotando el campo de los números reales, esto conduce a una función en  $N$ ,

$$f \left. \right|_N : N \longrightarrow \mathbb{R}, \quad (2.17)$$

que se conoce como la proyección de  $f$  sobre  $N$ , esto se ilustra en la figura 2.3.

La proyección de una 1-forma está dado por,

$$dy \left. \right|_N \rightarrow \frac{\partial Y}{\partial x^\alpha} dx^\alpha, \quad (2.18)$$

esta operación es fácil de recordar por que es análoga a la regla de la cadena.

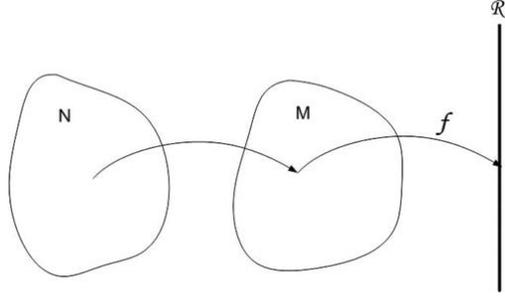


Figura 2.1: Representación esquemática de la proyección de  $f$  sobre  $N$

Como ejemplo consideremos un sistema en una variedad de contacto que es descrito por el mapeo,

$$\mathbb{R}^2 \longrightarrow \mathbb{R}^5, \quad (2.19)$$

$$(S, V) \longrightarrow (U(S, V), T(S, V), S, P(S, V), V), \quad (2.20)$$

con

$$dU = \frac{3}{2} N \kappa_B dT, \quad (2.21)$$

y

$$\Theta_G = dU + PdV - TdS, \quad (2.22)$$

entonces, el cálculo de la proyección  $\Big|_{\mathbb{R}^2}$  aplicado a (2.21) y (2.22) es de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
dU\Big|_{\mathbb{R}^2} &= \frac{3}{2}N\kappa_B dT\Big|_{\mathbb{R}^2} \\
&= \frac{3}{2}N\kappa_B \left[ \frac{\partial T}{\partial S} dS + \frac{\partial T}{\partial V} dV \right], \tag{2.23}
\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
\Theta_G\Big|_{\mathbb{R}^2} &= \varphi^*(dU + PdV - TdS) \\
&= dU\Big|_{\mathbb{R}^2} + PdV\Big|_{\mathbb{R}^2} - TdS\Big|_{\mathbb{R}^2} \\
&= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + PdV - TdS \\
&= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - T \right] dS + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + P \right] dV, \tag{2.24}
\end{aligned}$$

si se cumple que:  $\Theta_G\Big|_{\mathbb{R}^2} = 0$ , entonces,

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad ; \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \tag{2.25}$$

o equivalentemente,

$$dU = TdS - PdV, \tag{2.26}$$

las ecuaciones (2.25) se conocen como las condiciones de equilibrio termodinámico para este sistema y la ecuación (2.26) es la conservación de la energía o la primera ley de la termodinámica.

La variedad  $\mathcal{E}$  posee un elemento de línea  $g$ , el cual se obtiene de aplicar la proyección al elemento de línea  $G$  del espacio fase,

$$g = G \Big|_{\mathcal{E}}. \quad (2.27)$$

Esta métrica también es invariante ante la transformación de Legendre (2.10). Para cálculos explícitos las componentes  $g_{ab}$  de la métrica  $g$  están relacionadas con las componentes  $G_{AB}$  de la métrica  $G$  mediante la fórmula de la proyección:

$$g_{ab} = \frac{\partial Z^A}{\partial E^a} \frac{\partial Z^B}{\partial E^b} G_{AB}. \quad (2.28)$$

Es en este espacio  $\mathcal{E}$  donde tiene lugar la termodinámica, y por tal razón, donde se llevan acabo las investigaciones de la geometrotermodinámica, ya que, el propósito de esta nueva teoría es demostrar que las propiedades geométricas del espacio  $\mathcal{E}$  estan relacionadas con las propiedades termodinámicas de un sistema con ecuación fundamental  $\Phi = \Phi(E^a)$ .

## 2.4. Geodésicas termodinámicas.

En el espacio de estados de equilibrio termodinámico  $\mathcal{E}$ , el elemento de línea  $g$  es una medida de la distancia entre un punto de coordenadas  $E^a$  y otro de coordenadas  $E^a + dE^a$ .

Asumiendo que estos puntos pertenecen a la curva  $\gamma(t)$ , la longitud termodinámica se define como [20]:

$$L = \int_{E^a}^{E^a+dE^a} g = \int_{E^a}^{E^a+dE^a} \sqrt{g_{ab}dE^a dE^b} = \int_{E^a}^{E^a+dE^a} \sqrt{g_{ab} \frac{dE^a}{dt} \frac{dE^b}{dt}} dt, \quad (2.29)$$

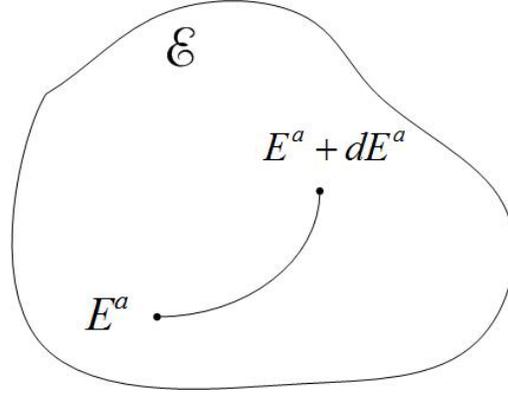


Figura 2.2:  $g$  es una medida de la distancia existente entre dos puntos en el espacio  $\mathcal{E}$ .

donde  $t$  es el parámetro a lo largo de la curva.

Las ecuaciones que describen estas curvas termodinámicas se obtienen a partir de considerar que la longitud termodinámica es un extremal, es decir, que  $\delta L = 0$ , donde  $\delta L$  es una operación matemática conocida como la *variación* de  $L$ . Esta variación nos conduce a las ecuaciones de Euler-Lagrange,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{E}^a} \sqrt{g_{ab} \dot{E}^a \dot{E}^b} = \frac{\partial}{\partial E^a} \sqrt{g_{ab} \dot{E}^a \dot{E}^b}, \quad (2.30)$$

donde punto indica derivación parcial con respecto al parámetro  $t$ . La solución a este sistema de ecuaciones, si  $t$  es un parámetro afin, reciben el nombre de ecuaciones geodésicas y tienen la forma

$$\frac{d^2 E^a}{dt^2} + \Gamma^a_{bc} \frac{dE^b}{dt} \frac{dE^c}{dt} = 0, \quad (2.31)$$

donde  $\Gamma^a_{bc}$  son los símbolos de Christoffel de la métrica termodinámica

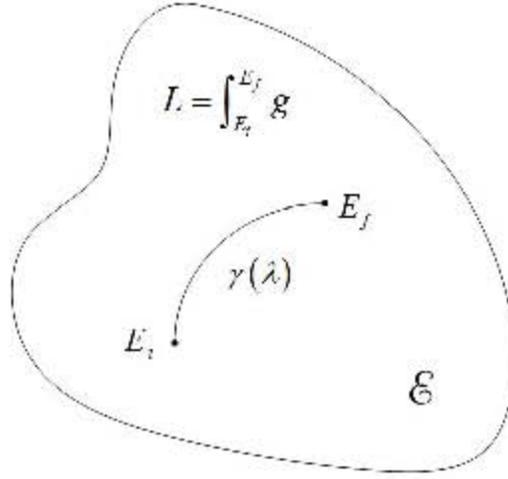


Figura 2.3: Geodésica en  $\mathcal{E}$  (línea de mínima longitud que une dos puntos en una superficie dada, y está contenida en esa superficie).

$g_{ab}$ ,

$$\Gamma^a_{bc} = \frac{1}{2}g^{ad} \left( \frac{\partial g_{db}}{\partial E^c} + \frac{\partial g_{cd}}{\partial E^b} - \frac{\partial g_{bc}}{\partial E^d} \right). \quad (2.32)$$

Las soluciones a la ecuación diferencial (2.31) representan a las ecuaciones geodésicas en el espacio de estados de equilibrio termodinámico  $\mathcal{E}$  con parámetro  $t$ .

Físicamente estas geodésicas representan procesos cuasiestáticos, es decir, conectan estados de equilibrio termodinámico que son compatibles con las leyes de la Termodinámica. Por tanto, en GTD un proceso cuasiestático tiene la misma interpretación que en la Termodinámica ordinaria [7], es decir, se interpreta como una sucesión de estados de equilibrio termodinámico, y en este caso, el parámetro  $t$  etiqueta cada uno de estos estados que son parte de la geodésica.

En GTD las transiciones de fase de los sistemas termodinámicos están representadas por las singularidades en el espacio de estados de

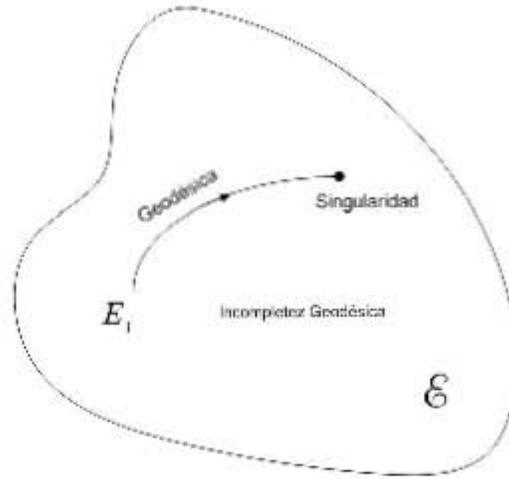


Figura 2.4: Incompletitud geodésica. Las geodésicas terminan en una singularidad.

equilibrio termodinámico, que son los puntos en donde el escalar de curvatura se hace infinito. Sin embargo, esto puntos singulares también es posible encontrarlo analizando las geodésicas en este espacio  $\mathcal{E}$  de estados de equilibrio termodinámico. La manera de hacerlo se conoce como **incompletitud geodésica** y significa que las geodésicas no pueden extenderse más allá de cierto valor del parámetro  $t$ , es decir terminan en una singularidad. La incompletitud geodésica en GTD indicará que existe una singularidad en el espacio de estados de equilibrio termodinámico y, en consecuencia, una transición de fase en el sistema.

## Capítulo 3

# Geometrotermodinámica del gas de van der Waals.

En este capítulo estudiaremos las propiedades geométricas del espacio de estados de equilibrio del gas de van der Waals. Usaremos para ello el formalismo de la geometrodinámica el cual fue descrito brevemente en el capítulo anterior.

### 3.1. El espacio de fase y de equilibrio.

El punto de partida de la GTD es la métrica  $G$  en el espacio de fase  $\mathcal{T}$  la cual debe ser invariante con respecto a transformaciones de Legendre. Sin embargo, la invariancia de Legendre no fija a  $G$  de forma única y por ende en GTD se tienen varias opciones. Esta libertad se puede restringir invocando un criterio físico, a saber, el orden de las transiciones de fase. En el caso de transiciones de primer orden existe solo una métrica invariante ante transformaciones totales [12]

$$G = (d\Phi - I_a dE^a)^2 + (E^a I_a)(dE^b dI_b), \quad I_a = \delta_{ab} I^b, \quad (3.1)$$

que describe correctamente el comportamiento termodinámico. Aquí las coordenadas del espacio de fase son  $Z^A = (\Phi, E^a, I^a)$ ,  $\Phi$  es el potencial termodinámico,  $E^a$  son las variables extensivas y las  $I^a$  son las variables intensivas. En este trabajo analizaremos esta métrica ya que en el gas de van der Waals las transiciones son de primer orden. Sin embargo, en GTD existe una métrica adicional que es invariante con respecto a transformaciones parciales y totales de Legendre y tiene la forma:

$$\tilde{G} = (d\Phi - I_a dE^a)^2 + \Lambda (E_a I_a)^{2k+1} dE^a dI^a, \quad (3.2)$$

donde  $\Lambda$  es una constante real y  $k$  es un entero positivo o negativo. En el apéndice I se muestra que esta métrica lleva a resultados equivalentes a los que se obtienen con la métrica (3.1).

Como se vio en el capítulo anterior, la forma explícita de la métrica para el espacio de estados de equilibrio se puede derivar de la ecuación

$$g_{ab} = \frac{\partial Z^A}{\partial E^a} \frac{\partial Z^B}{\partial E^b} G_{AB}, \quad (3.3)$$

que aplicada a la métrica del espacio de fase (3.1) da como resultado

$$g = \left( E^c \frac{\partial \Phi}{\partial E^c} \right) \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^a \partial E^b} dE^a dE^b \right). \quad (3.4)$$

Para un sistema con dos grados de libertad termodinámicos ( $n = 2$ ) podemos seleccionar las coordenadas del espacio de fase como

$$Z^A = (U, S, V, T, -P), \quad (3.5)$$

de forma tal que la métrica (3.1) toma la forma:

$$G = (dU - TdS + PdV)^2 + (TS - PV)(dSdT - dPdV). \quad (3.6)$$

En el caso del gas de van der Waals resulta ser más conveniente usar la representación de la entropía, donde las coordenadas son

$$Z^A = \left( S, U, V, \frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right), \quad (3.7)$$

y la métrica (3.1) toma la forma:

$$G = \left( dS - \frac{1}{T}dU - \frac{P}{T}dV \right)^2 + \left( \frac{U}{T} + \frac{VP}{T} \right) \left[ dU d \left( \frac{1}{T} \right) + dV d \left( \frac{P}{T} \right) \right]. \quad (3.8)$$

Para calcular la métrica en el espacio de estados de equilibrio utilizamos la ecuación (3.3) o de forma equivalente la ecuación (3.4). El resultado final se puede expresar como:

$$g = \frac{1}{T}(U + VP) (S_{UU} dU^2 + 2S_{UV} dU dV + S_{VV} dV^2), \quad (3.9)$$

donde hemos utilizado las relaciones

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = S_U, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = S_V. \quad (3.10)$$

De la expresión para la métrica (3.9) vemos que basta con especificar la ecuación fundamental  $S = S(U, V)$  para calcular todas las componentes. Veamos el caso que se considera en esta tesis.

Un modelo realista, el cual toma en cuenta el tamaño de las partículas y la fuerza atractiva entre pares de partículas de un gas, está basado en la ecuación fundamental de van der Waals, que en la representación de la entropía tiene la forma:

$$S = \frac{3}{2}\kappa_B \ln\left(U + \frac{a}{V}\right) + \kappa_B \ln(V - b) , \quad (3.11)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes. Usualmente  $a$  se interpreta como la constante responsable de la interacción termodinámica, mientras que  $b$  juega un papel más cualitativo en la descripción del gas [7].

Introduciendo (3.11) en (3.9) y considerando  $\kappa_B = 1$ , obtenemos la métrica:

$$\begin{aligned} g_{vdW} = & - \frac{3}{4} \frac{(5UV^2 - 3UVb - aV + 3ab)V^2}{(UV+a)^3(V-b)} dU^2 + \frac{2 \cdot 3}{4} \frac{(5UV^2 - 3UVb - aV + 3ab)a}{(UV+a)^3(V-b)} dU dV \\ & - \frac{1}{4} \frac{(5UV^2 - 3UVb - aV + 3ab)(-2aUV^3 + 12aUV^2b - 6aUVb^2 - a^2V^2 + 6a^2Vb - 3a^2b^2 + 2V^4U^2)}{V^2(UV+a)^3(V-b)^3} dV^2 , \end{aligned} \quad (3.12)$$

si  $a = b = 0$ , recuperamos la métrica para el gas ideal [10]

$$g_{gas\ ideal} = - \left( \frac{15}{4U^2} dU^2 + \frac{5}{2V^2} dV^2 \right) , \quad (3.13)$$

la cual toma una forma euclideana

$$g_{gas\ ideal} = -(d\xi^2 + d\eta^2) , \quad (3.14)$$

al aplicar la transformación

$$d\xi = \frac{\sqrt{15}}{2} \frac{dU}{U} , \quad d\eta = \sqrt{\frac{5}{2}} \frac{dV}{V} . \quad (3.15)$$

Vemos entonces que el gas ideal está representado por una métrica plana y por lo tanto su curvatura es idénticamente cero. Puesto que en GTD interpretamos la curvatura del espacio de estados de equilibrio como una medida de la interacción termodinámica, llegamos a la conclusión de que el gas ideal no posee interacción termodinámica intrínseca. Esto concuerda con el análisis del gas ideal que se conoce en física estadística [21] donde se sabe que su energía total no contiene un término potencial.

Sin pérdida de generalidad, usaremos la ley de los estados correspondientes del gas de van der Waals con el fin de redefinir la ecuación fundamental en una forma invariante aplicable a todos los fluidos. Como vimos en el capítulo 1, la ecuación fundamental se reduce a

$$\bar{S} = \ln(3\bar{V} - 1) + \frac{3}{2} \ln\left(\bar{U} + \frac{3}{\bar{V}}\right), \quad (3.16)$$

donde  $\bar{U} = U/U_c$  y  $\bar{V} = V/V_c$ , con  $U_c = 4a/9b$ ,  $V_c = 3b$ , y  $a$  y  $b$  son las constantes de van der Waals. Además para simplificar el análisis usaremos variables en las cuales  $\kappa_B = 1$ . La capacidad calorífica para esta ecuación fundamental resulta ser constante y, consecuentemente no pueden ocurrir transiciones de fase de segundo orden. Sin embargo, los puntos críticos determinados por las raíces de la ecuación

$$\bar{P}\bar{V}^3 - 3\bar{V} + 2 = 0, \quad (3.17)$$

corresponden a transiciones de fase de primer orden [7], donde  $\bar{P} = P/P_c$ , con  $P_c = a/27b^2$ , es la presión reducida.

De la ecuación fundamental (3.16) es entonces directo calcular la métrica termodinámica en la representación de la entropía:

$$g_{vdW} = - \frac{9 \left( 5\bar{U} \bar{V}^2 - \bar{U} \bar{V} - 3\bar{V} + 3 \right)}{4 (3\bar{V} - 1)(\bar{U} \bar{V} + 3)^3 \bar{V}^2} \left\{ \bar{V}^4 d\bar{U}^2 - 6\bar{V}^2 d\bar{U} d\bar{V} + \right. \\ \left. + 3 \left[ \frac{2\bar{V}^4 \bar{U}^2 - 6\bar{V}^3 \bar{U} - 9\bar{V}^2 + 12\bar{U} \bar{V}^2 + 18\bar{V} - 2\bar{U} \bar{V} - 3}{(3\bar{V} - 1)^2} \right] d\bar{V}^2 \right\}.$$

La variedad de equilibrio correspondiente resulta ser una curva en general, indicando que las partículas del fluido interactúan termodinámicamente. Además, el escalar de curvatura de la métrica anterior puede escribirse de la forma:

$$R = \frac{\mathcal{N}^{vdW}}{\left( \bar{P} \bar{V}^3 - 3\bar{V} + 2 \right)^2 \left( 5\bar{U} \bar{V}^2 - \bar{U} \bar{V} - 3\bar{V} + 3 \right)^3}, \quad (3.18)$$

donde

$$\mathcal{N}^{vdW} = - \frac{8}{27} (\bar{U} \bar{V} + 3) \left( 10\bar{V}^8 \bar{U}^4 \right. \\ - 900\bar{V}^8 \bar{U}^3 + 801\bar{V}^7 \bar{U}^3 - 225\bar{V}^6 \bar{U}^3 + 35\bar{V}^5 \bar{U}^3 \\ - 3\bar{V}^4 \bar{U}^3 + 2430\bar{V}^7 \bar{U}^2 - 5157\bar{V}^6 \bar{U}^2 + 3375\bar{V}^5 \bar{U}^2 \\ - 957\bar{V}^4 \bar{U}^2 + 123\bar{U}^2 \bar{V}^3 - 6\bar{U}^2 \bar{V}^2 - 1944\bar{V}^6 \bar{U} + 5859\bar{V}^5 \bar{U} \\ - 5751\bar{V}^4 \bar{U} + 2277\bar{V}^3 \bar{U} - 441\bar{U} \bar{V}^2 + 36\bar{U} \bar{V} + 486\bar{V}^5 \\ \left. - 2673\bar{V}^4 + 4617\bar{V}^3 - 3051\bar{V}^2 + 729\bar{V} - 54 \right). \quad (3.19)$$

Los resultados anteriores fueron obtenidos utilizando el programa Maple<sup>©13</sup> que se anexa en el apéndice **II**.

Se puede demostrar que  $\mathcal{N}^{vdW}$  es una función de  $\bar{U}$ , y  $\bar{V}$  que tiene un buen comportamiento en los puntos donde el denominador de  $R$  se ha-

ce cero. Vemos entonces que el escalar de curvatura diverge en los puntos críticos determinados por la ecuación (3.17). Consecuentemente, las transiciones de fase de primer orden se pueden interpretar geométricamente como singularidades de curvatura. Esto está de acuerdo con nuestra interpretación intuitiva de curvatura termodinámica.

Nótese además que el escalar de curvatura también puede ser singular en los puntos donde se cumple la condición  $5\bar{U}\bar{V}^2 - \bar{U}\bar{V} - 3\bar{V} + 3 = 0$ .

Sin embargo, se puede demostrar la igualdad

$$5\bar{U}\bar{V}^2 - \bar{U}\bar{V} - 3\bar{V} + 3 = \bar{V}(3\bar{V} - 1)(\bar{U} + \bar{P}\bar{V}) , \quad (3.20)$$

la cual implica que ninguna de las posibles raíces tiene sentido físico. De hecho los valores  $\bar{V} = 0$  y  $\bar{V} = 1/3$  no están permitidos por la ecuación fundamental de van der Waals y la raíz  $\bar{P} = -\bar{U}/\bar{V}$  corresponde a un valor negativo de la presión, motivo por el cual también debe ser descartada.

### 3.2. Ecuaciones de las geodésicas.

En GTD el espacio de estados de equilibrio  $\mathcal{E}$  corresponde a una variedad Riemanniana  $n$ -dimensional con coordenadas  $E^a$  y métrica  $g_{ab} = g_{ab}(E^c)$ . De acuerdo con la condición de que la métrica  $g$  es la proyección de la métrica  $G$ , es decir,  $g = G|_{\mathcal{E}}$ , el cálculo explícito de  $g$  requiere los valores explícitos de los componentes de la métrica  $G_{AB} = G_{AB}(Z^C)$  y de la ecuación fundamental  $\Phi = \Phi(E^a)$ . Una vez que se dan estas cantidades, todas las propiedades geométricas de  $\mathcal{E}$  se pueden derivar de los componentes  $g_{ab}$  los cuales contienen toda la información sobre el sistema termodinámico. En particular, uno espera que la curvatura termodinámica de  $\mathcal{E}$  sea una medida de la interacción

termodinámica. De hecho hemos visto que, en el caso del gas de van der Waals, esta propiedad es válida para una elección particular de la métrica termodinámica.

Por otra parte, el elemento de línea

$$ds^2 = g_{ab}dE^a dE^b, \quad (3.21)$$

puede ser considerado como una medida de la distancia entre dos puntos  $p_1$  y  $p_2$  de  $\mathcal{E}$  con coordenadas  $E^a$  y  $E^a + dE^a$ , respectivamente.

Cada punto de  $\mathcal{E}$  puede, en principio, representar un estado de equilibrio termodinámico. Sin embargo, los valores de las variables extensivas y sus respectivas variables intensivas en cada punto deben relacionarse por las leyes de la termodinámica y las relaciones que le siguen. Por ejemplo, para una ecuación fundamental  $\Phi = \Phi(E^a)$  con estrictas variables extensivas, la identidad de Euler  $\Phi = \delta_{ab}E^a I^b$  debe cumplirse.

Vamos a considerar que los puntos  $p_1$  y  $p_2$  pertenecen a la curva  $\gamma(t)$ , donde  $t$  es un parámetro sobre la curva. Entonces, la longitud termodinámica  $L$  definida en el capítulo **2** como:

$$L = \int_{p_1}^{p_2} ds = \int_{p_1}^{p_2} (g_{ab}dE^a dE^b)^{1/2} = \int_{p_1}^{p_2} \left( g_{ab} \dot{E}^a \dot{E}^b \right)^{1/2} dt, \quad (3.22)$$

donde el punto representa derivada con respecto al parámetro  $t$ , debe satisfacer la condición  $\delta L = \delta \int_{p_1}^{p_2} ds = 0$  que conduce a las ecuaciones

$$\frac{d^2 E^a}{dt^2} + \Gamma^a_{bc} \frac{dE^b}{dt} \frac{dE^c}{dt} = 0, \quad (3.23)$$

donde  $\Gamma^a_{bc}$  son los símbolos de Christoffel de la métrica termodinámica definidos como:

$$\Gamma^a_{bc} = \frac{1}{2}g^{ad}(g_{db,c} + g_{dc,b} - g_{bc,d}) . \quad (3.24)$$

El parámetro  $t$  es entonces un parámetro afín el cual está definido módulo una transformación lineal,  $t \rightarrow t' = c_1t + c_2$ . Vemos entonces que las geodésicas en el espacio de estados equilibrio determinan curvas extremales que conectan estados diferentes.

Las soluciones de las ecuaciones geodésicas dependen de la forma explícita de la métrica termodinámica  $g$  que a su vez depende de la ecuación fundamental  $\Phi = \Phi(E^a)$ . Por lo tanto, un sistema termodinámico particular conduce a un conjunto específico de ecuaciones geodésicas cuyas soluciones dependen de las propiedades del sistema. No todas las soluciones necesitan ser físicamente aceptables. En principio, podrían haber geodésicas que conectan estados de equilibrio que no son compatibles con las leyes de la termodinámica.

Las geodésicas que conectan estados y a lo largo de las cuales se satisfacen las leyes de la termodinámica son llamadas geodésicas termodinámicas y representan procesos cuasi-estáticos. Por lo tanto, un proceso cuasi-estático puede ser visto como una sucesión densa de estados de equilibrio. Esto está de acuerdo con la interpretación estándar de los procesos de cuasi-estáticos de la termodinámica ordinaria[7].

El parámetro afín  $t$  puede usarse para etiquetar todos los estados de equilibrio, los cuales son parte de la geodésica que representa un proceso cuasi-estático. Debido a su libertad intrínseca, debe ser posible seleccionar el parámetro afín de tal manera que aumente a medida que lo hace la entropía a lo largo de la curva que determina el proceso cuasi-estático. Esto da la posibilidad de interpretar el parámetro afín como

un parámetro “temporal” con una dirección específica la cual coincide con la dirección en la que crece la entropía

El hecho de que un proceso cuasi-estático se describa en nuestro formalismo por medio de una geodésica implica que todos los estados de equilibrio a lo largo de la geodésica se puedan alcanzar sin influencia termodinámica externa. De hecho, en el caso de un sistema externo que interactúa con el sistema que se considere en  $\mathcal{E}$ , la longitud termodinámica no puede ser una extremal y las ecuaciones geodésicas debe ser complementadas con un término adicional en el lado derecho de las ecuaciones(3.23) que represente la “fuerza externa”.

Veamos ahora el caso de la métrica  $g_{ab}$  para el gas de van der Waals que tiene la forma (3.18):

$$\frac{d^2U}{dt^2} + \Gamma^U_{UU} \left( \frac{dU}{dt} \right)^2 + 2\Gamma^U_{UV} \frac{dU}{dt} \frac{dV}{dt} + \Gamma^U_{VV} \left( \frac{dV}{dt} \right)^2 = 0, \quad (3.25)$$

$$\frac{d^2V}{dt^2} + \Gamma^V_{UU} \left( \frac{dU}{dt} \right)^2 + 2\Gamma^V_{UV} \frac{dU}{dt} \frac{dV}{dt} + \Gamma^V_{VV} \left( \frac{dV}{dt} \right)^2 = 0, \quad (3.26)$$

Entonces, las ecuaciones de las geodésicas se escriben como (ver código Maple<sup>©</sup>13 en el apéndice **II**):

$$\Gamma^U_{UU} = -\frac{1}{2} \frac{(10V^5U^2 - 2V^4U^2 - 84V^4U + 81V^3U - 21UV^2 + 2UV + 225V^3 - 306V^2 + 126V - 15)V}{(V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(UV + 3)} \quad (3.27)$$

$$\Gamma^U_{UV} = -\frac{1}{2} \frac{(2V^5U^3 - 144V^5U^2 + 84V^4U^2 - 2U^2V^2 + 351V^4U - 873V^3U + 558UV^2 - 123UV + 9U + 162V^3 - 405V^2 + 216V - 27)}{(V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(3V - 1)(UV + 3)} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \Gamma^U_{VV} = & -\frac{3}{2} \frac{(12V^7U^3 + 8V^6U^3 - 2V^5U^3 - 99V^6U^2 + 276V^5U^2 - 102V^4U^2 + 16U^2V^3 - U^2V^2 - 108V^5U + 225V^4U)}{V^3(V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(3V - 1)(UV + 3)} \\ & + \frac{(90V^3U - 51UV^2 + 6UV + 162V^4 - 621V^3 + 648V^2 - 189V + 18)}{V^3(V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(3V - 1)(UV + 3)} \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\Gamma_{UU}^V = \frac{1}{6} \frac{(UV^2 - 27V^2 + 21V - 3)(3V - 1)V^3}{(V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(UV + 3)} \quad (3.30)$$

$$\Gamma_{UV}^V = \frac{1}{2} \frac{(21V^3U - 9UV^2 + UV - 18V^2 + 27V - 6)V(3V - 1)}{(V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(UV + 3)} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{VV}^V = & - \frac{1}{2} \frac{(30V^6U^3 - 4V^5U^3 - 297V^5U^2 + 504V^4U^2 - 210U^2V^3 + 40U^2V^2 - 3U^2V + 486V^4U - 675V^3U + 522UV^2 - 135UV)}{(V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(3V - 1)(UV + 3)} \\ & + \frac{(12U - 162V^3 + 135V^2 + 54V - 9)}{(V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(3V - 1)(UV + 3)} \end{aligned} \quad (3.32)$$

donde  $t$  representa el parámetro afín. Vemos que se trata de un sistema de dos ecuaciones diferenciales de segundo orden con términos cuadráticos en las derivadas de primer orden y coeficientes variables. No resulta fácil tratar de buscar soluciones analíticas por lo que nos limitaremos a soluciones numéricas aproximadas.

### 3.3. Análisis numérico

Para resolver las ecuaciones de las geodésicas presentadas en la sección anterior usamos Maple<sup>©</sup>13 con el programa que se presenta en el apéndice II. Como datos iniciales es necesario especificar los valores

$$U_0 = U(t_0), \quad V_0 = V(t_0), \quad \dot{U}_0 = \left. \frac{dU}{dt} \right|_{t_0}, \quad \dot{V}_0 = \left. \frac{dV}{dt} \right|_{t_0}, \quad (3.33)$$

para un valor  $t_0$  del parámetro afín, mismo que por simplicidad seleccionamos como  $t_0 = 0$  sin pérdida de generalidad. Al integrar numéricamente el sistema de ecuaciones geodésicas lo primero que notamos es que, dependiendo de los datos iniciales, existen algunas geodésicas que se pueden extender infinitamente para cualquier valor de  $t$ , y existen otras que a partir de cierto valor  $t_c$  ya no se pueden integrar.

Las primeras corresponden a procesos cuasi-estáticos que se pueden desarrollar sin impedimento alguno, mientras que las segundas son ejemplos típicos de incompletitud geodésica. Como mencionamos en el capítulo **2**, la incompletitud geodésica es una forma alternativa de definir singularidades de curvatura que, a su vez, se interpretan en GTD como puntos de transición de fase. Veamos en concreto para el gas de van der Waals que estos dos conceptos son equivalentes.

Para los datos iniciales

$$U_0 = 0.1, \quad V_0 = 0.1, \quad \dot{U}_0 = 0, \quad \dot{V}_0 = 1, \quad (3.34)$$

obtenemos la solución numérica  $V(t)$  que tal como se muestra en la figura (3.1) no se puede extender a partir del valor crítico  $t_c = 0.071644737$ .

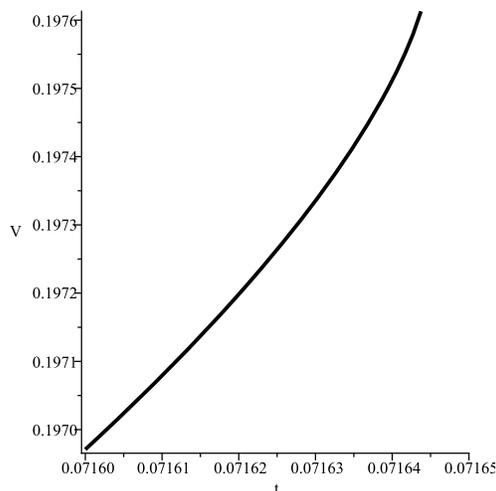


Figura 3.1:  $V$  vs  $t$ , el programa indica una singularidad en el punto  $t_c = 0.071644737$

Con los mismos datos iniciales obtenemos la solución  $U(t)$  que se grafica en la figura (3.2).

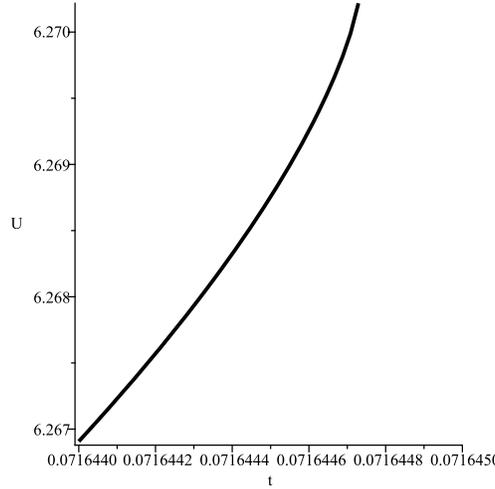


Figura 3.2:  $U$  vs  $t$ , el programa indica una singularidad en el mismo punto  $t_c = 0.071644737$

Nuevamente aquí se observa una incompletez en el mismo punto  $t_c = 0.071644737$ . La estructura final de la geodésica en el espacio de estados de equilibrio se muestra en la figura (3.3).

Para demostrar que realmente el punto crítico,  $t = t_c$ , corresponde a una singularidad de curvatura procedemos de la siguiente manera. Utilizando la fórmula para la presión

$$P = \frac{S_V}{S_U} = \frac{2UV^2 - 3V + 3}{V^2(3V - 1)}, \quad (3.35)$$

la condición para la existencia de transiciones de fase (3.17) se puede reescribir como:

$$\mathcal{F}(U, V) = 2 \frac{UV^3 - 6V^2 + 6V - 1}{3V - 1} = 0. \quad (3.36)$$

Por otra parte, de las gráficas para  $V(t)$  y  $U(t)$  se puede determinar que

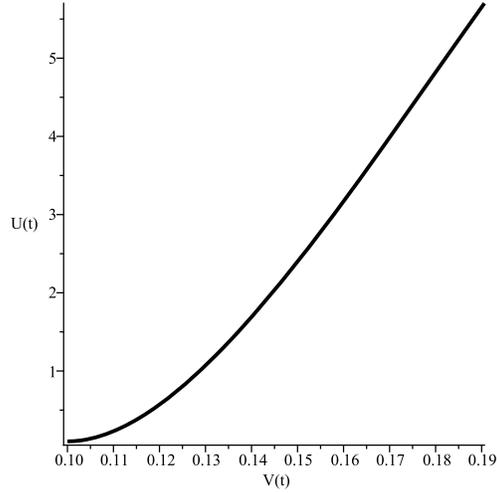


Figura 3.3:  $V(t)$  vs  $U(t)$ , el programa indica una singularidad en el punto  $t_c = 0.071644737$

en el punto de incompletez geodésica ( $t_c = 0.071644737$ ), los valores de estas variables termodinámicas son  $U_c = 6.27$  y  $V_c = 0.19$ . Insertando estos valores en la expresión (3.36) obtenemos  $\mathcal{F}(U_c, V_c) \approx 0.0014$ , lo cual indica que la condición para la existencia de una transición de fase se satisface dentro del rango de exactitud del cálculo numérico. Además, como demostramos en la sección anterior, cuando se satisface esta condición aparece una singularidad de curvatura.

Una manera más ilustrativa de apreciar la incompletez geodésica se presenta en la figura (3.4)

donde con los datos iniciales fijos

$$V_0 = 0.1, \quad \dot{U}_0 = 0, \quad \dot{V}_0 = 1 \quad (3.37)$$

se grafican diferentes trayectorias geodésicas para el dato inicial variable  $U_0 \in [0, 15]$ . La curva en rojo une los puntos donde ocurre la incompletez geodésica para cada dato inicial variable  $U_0$ . Para cada

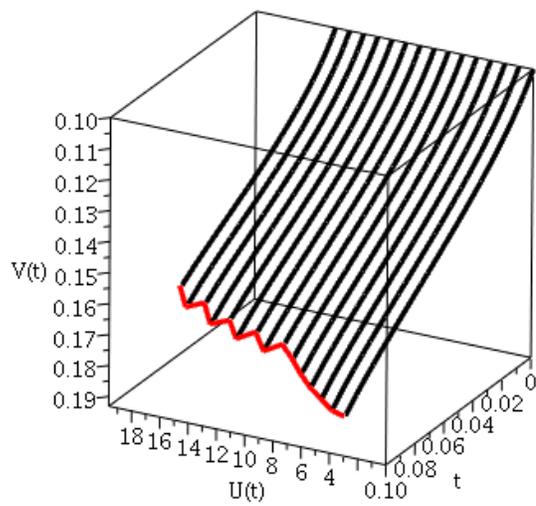


Figura 3.4:  $V(t)$  vs  $U(t)$  vs  $t$ , la línea roja serían todos puntos que indican las singularidades

uno de estos puntos se pueden encontrar los valores  $U_c$  y  $V_c$  y demostrar que se satisface la condición (3.36); por consiguiente, la curva en rojo contiene todos los puntos de transición de fase donde también existen singularidades de curvatura.

Aumentando el intervalo para el dato inicial variable y la iteración de la integración numérica se genera la gráfica de la figura (3.5)

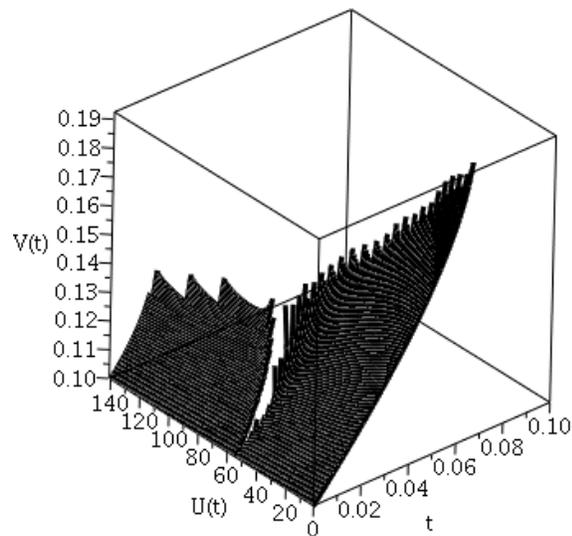


Figura 3.5:  $V(t)$  vs  $U(t)$  vs  $t$  para un intervalo mayor y una partición más fina.

donde se puede apreciar cómo la incompletez geodésica depende fuertemente de los datos iniciales.

Este análisis numérico del espacio de estados de equilibrio del gas de van der Waals demuestra la correspondencia conceptual entre la incompletez geodésica y las singularidades de curvatura, un resultado de la geometría diferencial, y su equivalencia con las transiciones de fase, un resultado de la geometrotermodinámica.

# Conclusiones

En este trabajo se estudió el gas de van der Waals desde el punto de vista de la geometrotermodinámica (GTD). Teniendo en cuenta que las transiciones de fase del gas de van der Waals son de primer orden, se tomó una métrica invariante de Legendre para el espacio de fase termodinámico. A partir de esta estructura Riemanniana para el espacio de fase y de la ecuación fundamental para el gas de van der Waals se derivó la métrica que determina las propiedades geométricas del espacio de equilibrio correspondiente. Para este espacio se demostraron las siguientes propiedades:

1) El espacio de equilibrio es curvo en general, implicando que el gas de van der Waals posee interacción termodinámica intrínseca que actúa entre los componentes (moléculas) del gas.

2) Para el caso límite en que las constantes de van der Waals  $a$  y  $b$  se igualan a cero se obtiene una métrica cuya curvatura es cero, indicando que no existe interacción termodinámica. Este límite corresponde tanto a nivel de la ecuación fundamental como a nivel de la curvatura del espacio de equilibrio al caso de un gas ideal.

3) Se demostró que la curvatura del espacio de equilibrio posee singularidades que concuerdan exactamente con los puntos donde ocurren transiciones de fase de primer orden en el gas de van der Waals.

4) Se derivaron las ecuaciones de las geodésicas en el espacio de equilibrio y se integraron utilizando un procedimiento numérico. Se demostró que las soluciones de estas ecuaciones se caracterizan por tener puntos a partir de los cuales no es posible continuar la integración, fenómeno conocido en geometría diferencial como incompletez geodésica. Además se demostró que los puntos de incompletez geodésica corresponden a los puntos donde ocurren transiciones de fase de primer orden en el gas de van der Waals, corroborando de esta manera que existe una relación directa entre la incompletez geodésica y las singularidades de curvatura.

Lo anterior representa un análisis completo y exhaustivo del espacio de estados de equilibrio del gas de van der Waals. Se demostró que todas las propiedades termodinámicas de este sistema se pueden representar en términos de las propiedades geométricas del espacio de equilibrio. Concluimos por lo tanto que GTD describe correctamente el sistema termodinámico representado por el gas de van der Waals.

# Apéndice I

## Análisis de la métrica más general

En GTD la métrica más general que es invariante con respecto a transformaciones parciales y totales de Legendre tiene la forma:

$$\tilde{G} = (d\Phi - I_a dE^a)^2 + \Lambda (E_a I_a)^{2k+1} dE^a dI^a, \quad (3.38)$$

donde las coordenadas del espacio de fase son  $Z^A = (\Phi, E^a, I^a)$ ,  $\Phi$  es el potencial termodinámico,  $E^a$  son las variables extensivas, las  $I^a$  son las variables intensivas,  $\Lambda$  es una constante real y  $k$  es un entero positivo o negativo.

Como se vio en el capítulo **2**, la forma explícita de la métrica para el espacio de estados de equilibrio se puede derivar de la ecuación

$$g_{ab} = \frac{\partial Z^A}{\partial E^a} \frac{\partial Z^B}{\partial E^b} G_{AB} \quad (3.39)$$

que aplicada a la métrica del espacio de fase (3.38) da como resultado

$$g = \Lambda \left( E_a \frac{\partial \Phi}{\partial E^a} \right)^{2k+1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^b \partial E^c} \delta^{ab} dE^a dE^c, \quad (3.40)$$

Para un sistema con dos grados de libertad termodinámicos ( $n = 2$ ) podemos seleccionar las coordenadas del espacio de fase como

$$Z^A = (U, S, V, T, -P) \quad (3.41)$$

de forma tal que la métrica (3.38) toma la forma:

$$\tilde{G} = (dU - TdS + PdV)^2 + \Lambda [(ST)^{2k+1}dSdT + (VP)^{2k+1}dVdP]. \quad (3.42)$$

En el caso del gas de van der Waals resulta ser más conveniente usar la representación de la entropía, donde las coordenadas son

$$Z^A = \left( S, U, V, \frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right), \quad (3.43)$$

y la métrica (3.38) toma la forma:

$$G = \left( dS - \frac{1}{T}dU - \frac{P}{T}dV \right)^2 + \Lambda \left[ \left( \frac{U}{T} \right)^{2k+1} dU d \left( \frac{1}{T} \right) + \left( \frac{VP}{T} \right)^{2k+1} dV d \left( \frac{P}{T} \right) \right]. \quad (3.44)$$

Para calcular la métrica en el espacio de estados de equilibrio utilizamos la ecuación (3.39) o de forma equivalente la ecuación (3.40). El resultado final se puede expresar como:

$$g = \Lambda \left\{ \left( U \frac{\partial S}{\partial U} \right)^{2k+1} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU^2 + \left( V \frac{\partial S}{\partial V} \right)^{2k+1} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV^2 + \left[ \left( U \frac{\partial S}{\partial U} \right)^{2k+1} + \left( V \frac{\partial S}{\partial V} \right)^{2k+1} \right] \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU dV \right\} \quad (3.45)$$

De la expresión para la métrica (3.9) vemos que basta con especificar la ecuación fundamental  $S = S(U, V)$  para calcular todas las componentes. Veamos el caso que se considera en esta tesis.

Un modelo realista, el cual toma en cuenta el tamaño de las partículas y la fuerza atractiva entre pares de partículas de un gas, está basado en la ecuación fundamental de van der Waals, que en la representación de la entropía tiene la forma:

$$S = \frac{3}{2}\kappa_B \ln \left( U + \frac{a}{V} \right) + \kappa_B \ln(V - b) , \quad (3.46)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes. Usualmente  $a$  se interpreta como la constante responsable de la interacción termodinámica, mientras que  $b$  juega un papel más cualitativo en la descripción del gas [7].

Introduciendo (3.11) en (3.9) obtenemos la métrica:

$$\begin{aligned} g_{vdW} = & \Lambda \left[ \frac{3\kappa_B V}{2(UV + a)} \right]^{2k+2} \left\{ - \frac{VU^{2k+1}}{(UV + a)} dU^2 + \right. & (3.47) \\ & + \left[ U^{2k+1} \left[ \frac{2(UV + a)}{3(V - b)} - \frac{a}{V} \right]^{2k+1} \right] \frac{a}{V(UV + a)} dU dV + \\ & \left. + \left[ \frac{2(UV + a)}{3(V - b)} - \frac{a}{V} \right]^{2k+1} \left[ \frac{a(2UV + a)}{V^3(UV + a)} - \frac{2(UV + a)}{3V(V - b)^2} \right] dV^2 \right\} , \end{aligned}$$

si  $a = b = 0$ , recuperamos la métrica para el gas ideal [10]

$$\begin{aligned} g_{gas \text{ ideal}} &= \Lambda \left[ \frac{3\kappa_B}{2U} \right]^{2k+2} \left\{ - U^{2k} dU^2 - \left[ \frac{2U}{3} \right]^{2k+2} \frac{dV^2}{V^2} \right\} , \\ &= -\Lambda \kappa_B^{2k+2} \left\{ \left( \frac{3}{2} \right)^{2k+2} \frac{dU^2}{U^2} + \frac{dV^2}{V^2} \right\} , \quad (3.48) \end{aligned}$$

la cual toma una forma euclidea

$$g_{gas\ ideal} = -(d\xi^2 + d\eta^2) \quad (3.49)$$

al aplicar la transformación

$$d\xi = \Lambda^{1/2} \kappa_B^{k+1} \left(\frac{3}{2}\right)^{k+1} \frac{dU}{U}, \quad d\eta = \Lambda^{1/2} \kappa_B^{k+1} \frac{dV}{V} . \quad (3.50)$$

La estructura Riemanniana de la variedad  $\mathcal{T}$  está determinada como vimos por la métrica (3.44). La generalidad de esta métrica y su “pullback” (3.9) la hace difícil de manejar para el caso del gas de van der Waals. Por tal motivo nos restringimos aquí a la investigación del caso particular  $k = -1$ , aunque al realizar análisis similares para otros valores y hemos visto que los resultados no dependen del valor de  $k$ . Como demostramos arriba, la constante  $k$  en el caso del gas ideal se puede absorber en una transformación de coordenadas, indicando que su valor no afecta la geometría del espacio de equilibrio. Se espera que en el gas de van der Waals exista una transformación de coordenadas que también elimine la constante  $k$ . No obstante no fue posible demostrar esto de manera explícita y por lo tanto nos limitaremos a analizar un caso particular. Entonces, introduciendo la ecuación fundamental (3.11) en la métrica (3.9) con  $k = -1$ , la estructura Riemanniana de la variedad  $\mathcal{E}$  está descrita por la métrica

$$g_{vdW} = \frac{\Lambda}{U(U + a/V)} \left[ - dU^2 + \frac{U}{V^3} \frac{a(a + 2UV)(3b^2 - 6bV + V^2) - 2U^2V^4}{(V - b)(3ab - aV + 2UV^2)} dV^2 + \frac{a}{V^2} \frac{3ab - aV - 3bUV + 5UV^2}{3ab - aV + 2UV^2} dU dV \right], \quad (3.51)$$

La curvatura de esta métrica termodinámica es en general diferente de cero, reflejando el hecho de que la interacción termodinámica de van der Waals no es trivial. De hecho, usando un sistema de álgebra computacional calculamos al escalar de Ricci para la métrica (3.51), y obtenemos:

$$R = \frac{a\mathcal{H}[3ab - aV + 2UV^2]}{\left\{ (3b - V) [a^3\mathcal{P}_1 - a^2UV\mathcal{P}_2 + 8aU^2V^3] - 16U^2V^3 [3ab^2 - 6abV + 2aV^2 - UV^3] \right\}^2}, \quad (3.52)$$

donde hemos considerado  $\Lambda = -1$  y hemos introducido los polinomios

$$\mathcal{H} = 8bUV^2(a + UV) \left[ a(3b - V)(3ab^2 - aV + 2UV^3) - 12U^2V^4(b - V) \right],$$

$$\mathcal{P}_1 = 3b^2 - 4bV + V^2, \quad (3.53)$$

$$\mathcal{P}_2 = 21b^2 - 44bV + 15V^2. \quad (3.54)$$

Utilizando la expresión para la presión del gas de van der Waals es fácil ver que:

$$3ab^2 - 6abV + 2aV^2 - UV^3 = \frac{3}{2}(b - V) \left[ 2ab - aV + PV^3 \right], \quad (3.55)$$

sustituyendo (3.55) en (3.52) tenemos:

$$R = \frac{a\mathcal{H} [3ab - aV + 2UV^2]}{\left\{ (3b - V) [a^3\mathcal{P}_1 - a^2UV\mathcal{P}_2 + 8aU^2V^3] - 24U^2V^3(b - V) [2ab - aV + PV^3] \right\}^2}.$$

Del denominador de este escalar vemos que para el valor crítico

$$V_C = 3b, \tag{3.56}$$

las singularidades de curvatura están determinadas por las raíces de la ecuación.

$$2ab - aV + PV^3 = 0 \tag{3.57}$$

las cuales, como ya se había visto en el capítulo 1, determinan los lugares donde ocurren transiciones de fase de primer orden.

## Apéndice II

Código Maple para calcular el escalar de curvatura  
y ecuaciones geodésicas

> restart : with(tensor) : coord := [U, V] :

> S := log(3 V - 1) +  $\frac{3}{2}$  log $\left(U + \frac{3}{V}\right)$ ;

$$S := \ln(3V - 1) + \frac{3}{2} \ln\left(U + \frac{3}{V}\right) \quad (1)$$

> T :=  $\frac{1}{\text{diff}(S, U)}$ ;

$$T := \frac{2}{3} U + \frac{2}{V} \quad (2)$$

> P := diff(S, V) · T;

$$P := \left( \frac{3}{3V-1} - \frac{9}{2V^2 \left(U + \frac{3}{V}\right)} \right) \left( \frac{2}{3} U + \frac{2}{V} \right) \quad (3)$$

> g11 :=  $\frac{1}{T} (U + VP) \text{diff}(S, U, U)$ ;

$$g_{11} := -\frac{3}{2} \frac{U + V \left( \frac{3}{3V-1} - \frac{9}{2V^2 \left(U + \frac{3}{V}\right)} \right) \left( \frac{2}{3} U + \frac{2}{V} \right)}{\left( \frac{2}{3} U + \frac{2}{V} \right) \left( U + \frac{3}{V} \right)^2} \quad (4)$$

> g12 :=  $\frac{1}{T} (U + VP) \text{diff}(S, U, V)$ ;

$$g_{12} := \frac{9}{2} \frac{U + V \left( \frac{3}{3V-1} - \frac{9}{2V^2 \left(U + \frac{3}{V}\right)} \right) \left( \frac{2}{3} U + \frac{2}{V} \right)}{\left( \frac{2}{3} U + \frac{2}{V} \right) \left( U + \frac{3}{V} \right)^2 V^2} \quad (5)$$

> g22 :=  $\frac{1}{T} (U + VP) \text{diff}(S, V, V)$ ;

$$g_{22} := \frac{1}{\frac{2}{3} U + \frac{2}{V}} \left( \left( U + V \left( \frac{3}{3V-1} - \frac{9}{2V^2 \left(U + \frac{3}{V}\right)} \right) \left( \frac{2}{3} U + \frac{2}{V} \right) \right) \left( -\frac{9}{(3V-1)^2} + \frac{9}{V^3 \left(U + \frac{3}{V}\right)} - \frac{27}{2V^4 \left(U + \frac{3}{V}\right)^2} \right) \right) \quad (6)$$

> g\_compts := array(symmetric, sparse, 1..2, 1..2);

g\_compts := array(symmetric, sparse, 1..2, 1..2, [ ])

> g\_compts[1, 1] := simplify(g11);

$$g_{\text{compts}_{1,1}} := -\frac{9}{4} \frac{(5UV^2 - UV - 3V + 3)V^2}{(3V-1)(UV+3)^3} \quad (8)$$

> g\_compts[1, 2] := simplify(g12);

$$g_{\text{compts}_{1,2}} := \frac{27}{4} \frac{5UV^2 - UV - 3V + 3}{(3V-1)(UV+3)^3} \quad (9)$$

>  $g\_compts[2, 2] := simplify(g22);$   
 $g\_compts_{2, 2} :=$  (10)

$$-\frac{27}{4} \frac{1}{V^2 (3V-1)^3 (UV+3)^3} ((2V^4U^2 - 6V^3U - 9V^2 + 12UV^2 + 18V - 2UV - 3)(5UV^2 - UV - 3V + 3))$$

>  $g := create([-1, -1], eval(g\_compts));$

>  $ginv := invert(g, 'detg');$

>  $D1g := d1metric(g, coord); D2g := d2metric(D1g, coord); Cf1 := Christoffel(D1g);$   
 $Cf2 := Christoffel2(ginv, Cf1);$

>  $RMN := Riemann(ginv, D2g, Cf1); RICCI := Ricci(ginv, RMN); RS := Ricciscalar(ginv,$   
 $RICCI); pro := simplify(get\_compts(RS));$

$$pro := -\frac{2}{27} ((UV+3)(3V-1)^2(10V^8U^4 - 900V^8U^3 + 801V^7U^3 - 225V^6U^3 + 35V^5U^3 - 3U^3V^4 + 2430V^7U^2 - 5157V^6U^2 + 3375V^5U^2 - 957V^4U^2 + 123U^2V^3 - 6U^2V^2 - 1944V^6U + 5859V^5U - 5751V^4U + 2277V^3U - 441UV^2 + 36UV + 486V^5 - 2673V^4 + 4617V^3 - 3051V^2 + 729V - 54)) / ((V^3U - 6V^2 + 6V - 1)^2(5UV^2 - UV - 3V + 3)^3) \quad (11)$$

>  $eqns := geodesic\_eqns(coord, t, Cf2);$

$$eqns := \left\{ \frac{d^2}{dt^2} U(t) - \frac{1}{2} \left( (10V^5U^2 - 2V^4U^2 - 84V^4U + 81V^3U - 21UV^2 + 2UV + 225V^3 - 306V^2 + 126V - 15) V \left( \frac{d}{dt} U(t) \right)^2 \right) / ((V^3U - 6V^2 + 6V - 1) \right. \quad (12)$$

$$\left. - 1) (5UV^2 - UV - 3V + 3)(UV + 3) \right) - \left( (2V^5U^3 - 144V^5U^2 + 84V^4U^2 - 2U^2V^2 + 351V^4U - 873V^3U + 558UV^2 - 123UV + 9U + 162V^3 - 405V^2 + 216V - 27) \left( \frac{d}{dt} U(t) \right) \left( \frac{d}{dt} V(t) \right) \right) / ((V^3U - 6V^2 + 6V - 1)(5UV^2 - UV - 3V + 3)(3V - 1)(UV + 3)) - \frac{3}{2} \left( (12V^7U^3 + 8V^6U^3 - 2V^5U^3 - 99V^6U^2 + 276V^5U^2 - 102V^4U^2 + 16U^2V^3 - U^2V^2 - 108V^5U + 225V^4U + 90V^3U \right.$$

$$-51 UV^2 + 6 UV + 162 V^4 - 621 V^3 + 648 V^2 - 189 V + 18) \left( \frac{d}{dt} V(t) \right)^2 \Bigg/$$

$$(V^3 (V^3 U - 6 V^2 + 6 V - 1) (5 UV^2 - UV - 3 V + 3) (3 V - 1) (UV + 3)) = 0,$$

$$\begin{aligned} & \frac{d^2}{dt^2} V(t) + \frac{1}{6} \frac{(UV^2 - 27 V^2 + 21 V - 3) (3 V - 1) V^3 \left( \frac{d}{dt} U(t) \right)^2}{(V^3 U - 6 V^2 + 6 V - 1) (5 UV^2 - UV - 3 V + 3) (UV + 3)} \\ & + \frac{(21 V^3 U - 9 UV^2 + UV - 18 V^2 + 27 V - 6) V (3 V - 1) \left( \frac{d}{dt} U(t) \right) \left( \frac{d}{dt} V(t) \right)}{(V^3 U - 6 V^2 + 6 V - 1) (5 UV^2 - UV - 3 V + 3) (UV + 3)} \\ & - \frac{1}{2} \left( (30 V^6 U^3 - 4 V^5 U^3 - 297 V^5 U^2 + 504 V^4 U^2 - 210 U^2 V^3 + 40 U^2 V^2 \right. \\ & - 3 U^2 V + 486 V^4 U - 675 V^3 U + 522 UV^2 - 135 UV + 12 U - 162 V^3 + 135 V^2 \\ & \left. + 54 V - 9) \left( \frac{d}{dt} V(t) \right)^2 \right) \Bigg/ ((V^3 U - 6 V^2 + 6 V - 1) (5 UV^2 - UV - 3 V + 3) (3 V \\ & - 1) (UV + 3)) = 0 \end{aligned}$$

# Apéndice III

Código Maple para integrar ecuaciones de geodésicas

```
> restart : with(plots) : with(DEtools) : with(PDEtools) :
```

```
> sys := {diff(U(t), t, t) - (1/2) * (10 * V(t)^5 * U(t)^2 - 2 * V(t)^4 * U(t)^2 - 84 * V(t)^4 * U(t) + 81 * V(t)^3 * U(t) - 21 * U(t) * V(t)^2 + 2 * U(t) * V(t) + 225 * V(t)^3 - 306 * V(t)^2 + 126 * V(t) - 15) * V(t) * (diff(U(t), t))^2 / ((V(t)^3 * U(t) - 6 * V(t)^2 + 6 * V(t) - 1) * (5 * U(t) * V(t)^2 - U(t) * V(t) - 3 * V(t) + 3) * (U(t) * V(t) + 3)) - (2 * V(t)^5 * U(t)^3 - 144 * V(t)^5 * U(t)^2 + 84 * V(t)^4 * U(t)^2 - 2 * U(t)^2 * V(t)^2 + 351 * V(t)^4 * U(t) - 873 * V(t)^3 * U(t) + 558 * U(t) * V(t)^2 - 123 * U(t) * V(t) + 9 * U(t) + 162 * V(t)^3 - 405 * V(t)^2 + 216 * V(t) - 27) * (diff(U(t), t)) * (diff(V(t), t)) / ((V(t)^3 * U(t) - 6 * V(t)^2 + 6 * V(t) - 1) * (5 * U(t) * V(t)^2 - U(t) * V(t) - 3 * V(t) + 3) * (3 * V(t) - 1) * (U(t) * V(t) + 3)) - (3/2) * (12 * V(t)^7 * U(t)^3 + 8 * V(t)^6 * U(t)^3 - 2 * V(t)^5 * U(t)^3 - 99 * V(t)^6 * U(t)^2 + 276 * V(t)^5 * U(t)^2 - 102 * V(t)^4 * U(t)^2 + 16 * U(t)^2 * V(t)^3 - U(t)^2 * V(t)^2 - 108 * V(t)^5 * U(t) + 225 * V(t)^4 * U(t) + 90 * V(t)^3 * U(t) - 51 * U(t) * V(t)^2 + 6 * U(t) * V(t) + 162 * V(t)^4 - 621 * V(t)^3 + 648 * V(t)^2 - 189 * V(t) + 18) * (diff(V(t), t)) ^2 / (V(t)^3 * (V(t)^3 * U(t) - 6 * V(t)^2 + 6 * V(t) - 1) * (5 * U(t) * V(t)^2 - U(t) * V(t) - 3 * V(t) + 3) * (3 * V(t) - 1) * (U(t) * V(t) + 3)) = 0, diff(V(t), t, t) + (1/6) * (U(t) * V(t)^2 - 27 * V(t)^2 + 21 * V(t) - 3) * (3 * V(t) - 1) * V(t)^3 * (diff(U(t), t)) ^2 / ((V(t)^3 * U(t) - 6 * V(t)^2 + 6 * V(t) - 1) * (5 * U(t) * V(t)^2 - U(t) * V(t) - 3 * V(t) + 3) * (U(t) * V(t) + 3)) + (21 * V(t)^3 * U(t) - 9 * U(t) * V(t)^2 + U(t) * V(t) - 18 * V(t)^2 + 27 * V(t) - 6) * (3 * V(t) - 1) * V(t) * (diff(U(t), t)) * (diff(V(t), t)) / ((V(t)^3 * U(t) - 6 * V(t)^2 + 6 * V(t) - 1) * (5 * U(t) * V(t)^2 - U(t) * V(t) - 3 * V(t) + 3) * (U(t) * V(t) + 3)) - (1/2) * (30 * V(t)^6 * U(t)^3 - 4 * V(t)^5 * U(t)^3 - 297 * V(t)^5 * U(t)^2 + 504 * V(t)^4 * U(t)^2 - 210 * U(t)^2 * V(t)^3 + 40 * U(t)^2 * V(t)^2 - 3 * U(t)^2 * V(t) + 486 * V(t)^4 * U(t) - 675 * V(t)^3 * U(t) + 522 * U(t) * V(t)^2 - 135 * U(t) * V(t) + 12 * U(t) - 162 * V(t)^3 + 135 * V(t)^2 + 54 * V(t) - 9) * (diff(V(t), t))^2 / ((V(t)^3 * U(t) - 6 * V(t)^2 + 6 * V(t) - 1) * (5 * U(t) * V(t)^2 - U(t) * V(t) - 3 * V(t) + 3) * (3 * V(t) - 1) * (U(t) * V(t) + 3)) = 0} :
```

```
> DEplot(sys, [U(t), V(t)], t=0.07160..0.07165, [[U(0)=0.1, D(U)(0)=0, V(0)=0.1, D(V)(0)=1]], scene=[t, V], linecolor=black) :
```

Warning, plot may be incomplete, the following error(s) were issued:

cannot evaluate the solution further right of .71644737e-1, probably a singularity

```
> DEplot(sys, [U(t), V(t)], t=0.071644..0.0716450, [[U(0)=0.1, D(U)(0)=0, V(0)=0.1, D(V)(0)=1]], scene=[t, U], linecolor=black) :
```

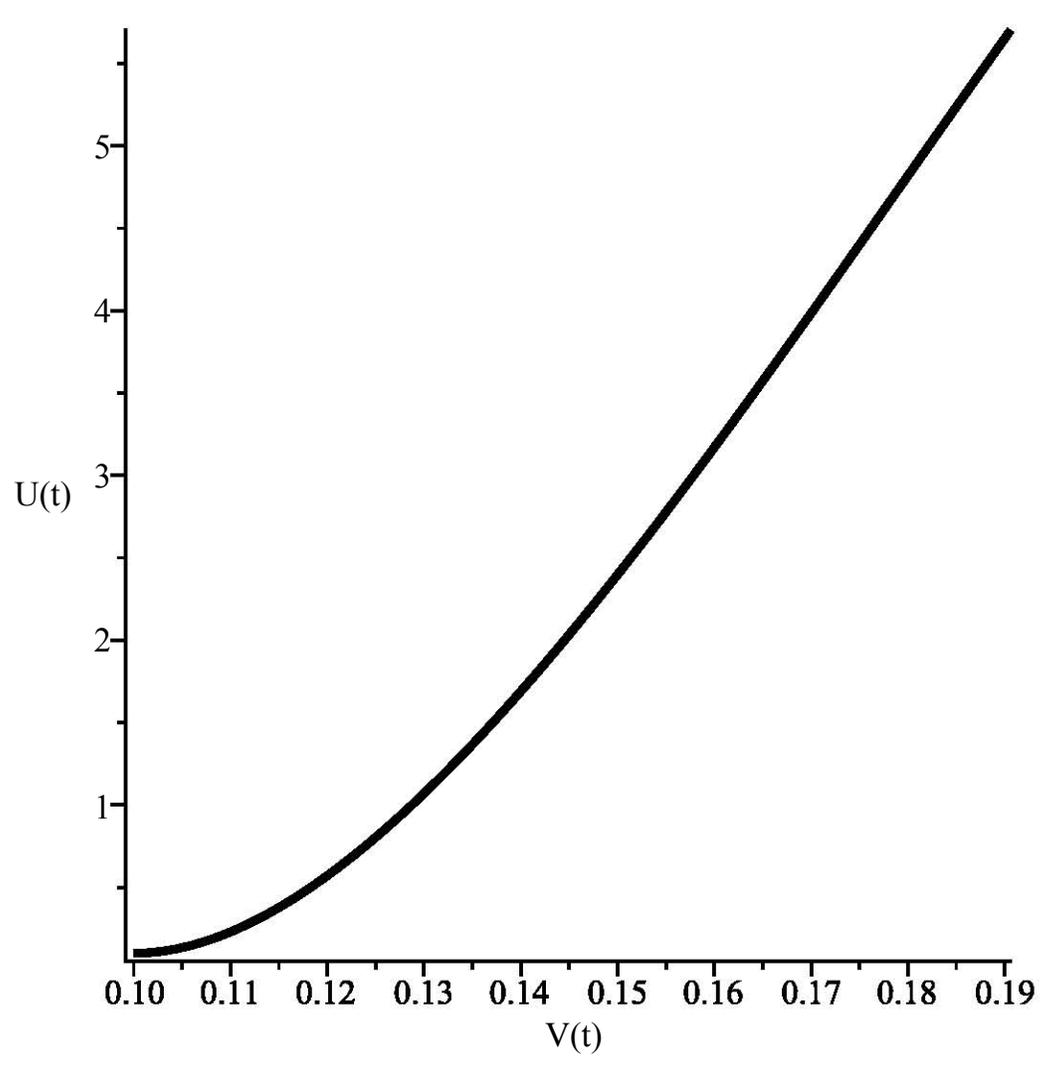
Warning, plot may be incomplete, the following error(s) were issued:

cannot evaluate the solution further right of .71644737e-1, probably a singularity

```
> DEplot(sys, [U(t), V(t)], t=0.0..0.0717, [ [U(0)=0.1, D(U)(0)=0, V(0)=0.1, D(V)(0)=1]], scene=[V(t), U(t)], linecolor=black) ;
```

Warning, plot may be incomplete, the following error(s) were issued:

cannot evaluate the solution further right of .71644737e-1, probably a singularity





# Bibliografía

- [1] J.W. Gibbs, *A method of Geometrical Representation of the thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*, Transactions of the Connecticut Academy, Vol II, part 2, pp.382–404, 1873.
- [2] J. W. Gibbs *Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids in Scientific Papers of J Willard Gibbs*, 2 vols. ed. by Bumstead, H. A., and Van Name, R. G., New York. Dover (1961).
- [3] H. A. Buchdahl, *The Concepts of Classical Thermodynamics*, Cambridge U. Press, London (1966).
- [4] H. A. Buchdahl, *An Introduction to Hamiltonian Optics*, Cambridge University Press (1970).
- [5] S. G. Rajeev, *Quantization of Contact Manifolds and Thermodynamics*, Annals of Physics 323:768-782,(2008).
- [6] R. Kubo, *Thermodynamics* (Elsevier Science, 1968)
- [7] H. B. Callen, *Thermodynamics and a introduction to thermostatics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995).
- [8] B. Schutz, *A first course in general relativity* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2002).
- [9] H. Quevedo, *Geometrothermodynamics*, J. Math. Phys. **48**, 013506 (2007).
- [10] A. Vázquez, H. Quevedo, and A. Sánchez, *Thermodynamics systems as external hypersurfaces*, Int. J. Pure App. Math. (2010), in press.

- [11] H. Quevedo, A. Sánchez, and A. Vázquez, *Invariant geometry of the ideal gas*, (2008); arXiv:math-ph/0811.0222.
- [12] H. Quevedo, A. Sánchez, S. Taj, and A. Vázquez, *Phase transitions in geometrothermodynamics*, Gen. Rel. Grav. (2010), in press.
- [13] H. Quevedo, A. Sánchez, S. Taj, and A. Vázquez, *Curvature as a measure of thermodynamic interaction*, Korean J. Phys. (2010), submitted.
- [14] H. Quevedo, A. Sánchez, and A. Vázquez *Thermodynamics systems as bosonic strings*, arXiv:0805.4819v [hep-th] (2008).
- [15] J.L. Álvarez, H. Quevedo, and A. Sánchez *Unified geometric description of black hole thermodynamics*, *Phys. Rev.* **D77** (2008) 084004 [gr-qc/0801.2279].
- [16] H. Quevedo and A. Sánchez *Geometrothermodynamics of asymptotically anti-de Sitter black holes*, *J. High Energy Phys.* **09** (2008) 034.
- [17] H. Quevedo and A. Sánchez, *Geometric description of BTZ black holes thermodynamics*, *Phys. Rev.* **D79** (2009) 024012 .
- [18] H. Quevedo and A. Sánchez, *Geometrothermodynamics of black holes in two dimensions*, *Phys. Rev.* **D79** (2009) 087504.
- [19] R. Hermann, *Geometry, Physics and Systems*, New York: M. Dekker,1973.
- [20] H. Quevedo, A. Sánchez, and A. Vázquez, *Thermodynamic systems as bosonic strings*, arXiv:0805.4819v1 [hep-th] (2008).
- [21] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.