



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

GEOMETROTERMODINÁMICA DEL GAS DE SOAVE-REDLICH-KWONG

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

**PRESENTA:
SALVADOR ENRIQUE VILLALOBOS PÉREZ**

**Director de Tesis:
Dr. Alberto Sánchez Moreno
CIIDET-TECNM**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Dedicatoria

- A mis padres, por haberme enseñado el valor que tiene una carrera universitaria.
- A mis hermanos, por su ejemplo como profesionistas exitosos.
- A mi esposa, por su motivante interés en seguir aprendiendo.
- A mi hijo, por alegrar mi vida.
- A mi familia académica, por llenar esos vacíos de conocimiento

Agradecimientos

- A la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, por ser la institución líder en la formación de los profesionales de este país.
- A la Facultad de Ciencias de la UNAM, por haberme otorgado lo mejor de sí misma a través de su planta académica.
- Al instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por haberme recibido como estudiante del Posgrado en Ciencias Físicas.
- Al Posgrado en Ciencias Físicas de la UNAM, por haber atendido pacientemente todas mis solicitudes.
- A la Facultad de Ingeniería de la UNAM, por permitirme compartir por más de 30 años mis conocimientos con sus estudiantes.
- Al Dr. Alberto Sánchez Moreno, por permitirse dirigir este trabajo.
- A los sinodales de este trabajo, por tomarse el tiempo de revisar el contenido del mismo.

Convenciones y notaciones

En esta tesis se utilizan las siguientes convenciones y notaciones:

- g_{ab} denota el tensor métrico.
- ds_w denota el elemento de línea de Weingold.
- ds_R denota el elemento de línea de Ruppeiner.
- \bar{d} denota la diferencial no exacta.
- Los símbolos de Christoffel Γ^a_{bc} son definidos por:

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

- F denota la energía libre de Helmholtz.
- H denota la Entalpía.
- \mathcal{G} denota la energía libre de Gibbs.
- U denota la energía interna.
- S denota la entropía.
- V denota el volumen.
- s denota la entropía por mol.
- v denota el volumen por mol.
- T denota la temperatura.

- N denota el número total de partículas.
- P denota la presión.
- Q denota el calor.
- n denota el número de moles.
- κ_T denota el coeficiente de compresibilidad isotérmica a temperatura constante.
- α_P denota el coeficiente de expansión térmica a presión constante.
- C denota la capacidad calorífica.
- m denota la masa.
- k_B denota la constante de Boltzman.
- K denota la unidad de temperatura Kelvin.
- R denota la constante universal de los gases.
- \mathcal{T} denota el espacio fase.
- \mathcal{E} denota el espacio de equilibrio termodinámico.
- Θ denota la una forma de Gibbs.
- G denota el elemento de línea en el espacio fase \mathcal{T} .
- g denota el elemento de línea en el espacio de equilibrio termodinámico \mathcal{E} .
- Z^A denota las coordenadas en el espacio fase.
- E^a denota las variables extensivas o las coordenadas del espacio de equilibrio termodinámico \mathcal{E} .
- I^a denota las variables intensivas.
- Φ denota el potencial termodinámico.
- Los índices repetidos se suman (convención de suma de Einstein).

Índice general

Dedicatoria	III
Agradecimientos	IV
Convenciones y notaciones	v
1. Introducción	1
2. Breve repaso de Termodinámica	5
2.1. Introducción	5
2.2. Ecuación Fundamental	5
2.3. Ecuaciones de Estado	8
2.4. Primera ley de la Termodinámica	10
2.5. Potenciales termodinámicos y la invarian-za de Legendre . . .	12
2.6. Condiciones de Equilibrio Termodinámico	13
2.7. Capacidad calorífica y funciones de res-puesta	15
2.8. Criterios de estabilidad y clasificación de las transiciones de fase	17
2.9. Interacción termodinámica	19
3. Termodinámica del Gas de Soave–Redlich–Kwong	21
3.1. Introducción	21
3.2. Energía libre de Helmholtz	21
3.3. Energía libre de Helmholtz para el gas de SRK	22
3.4. Capacidad calorífica y funciones de res-puesta para el gas de SRK	26
3.5. Inestabilidad	29

4. Geometrotermodinámica	31
4.1. Introducción	31
4.2. Espacios en GTD	31
4.3. Métricas en GTD	33
5. GTD del Gas de Soave–Redlich–Kwong	36
5.1. Introducción	36
5.2. La métricas del gas de Soave–Redlich–Kwong	36
5.3. Curvatura del gas de SRK	38
5.3.1. Curvatura R_{GTD}^I	38
5.3.2. Curvatura R_{GTD}^{II}	40
6. Conclusiones	45
Apéndices	47
A. Sistema Internacional de Unidades (SI)	48
B. Función de partición para el gas ideal	52
C. Invariancia de Legendre	54
C.1. Potenciales Termodinámicos	54
C.2. Métrica GTD	58
C.2.1. Métrica G^I	59
C.2.2. Métrica G^{II}	59
D. Cálculo de κ_T y α_P	61
Bibliografía	64

Capítulo 1

Introducción

El conocimiento que tenemos en la actualidad sobre el universo en el que vivimos es la consecuencia de la existosa relación entre lo que llamamos realidad, que es el resultado de la observación cuidadosa de los hechos de la naturaleza a través de la experimentación, y las matemáticas, producto del pensamiento humano y que nos da una visión racional de estos hechos. Durante siglos fue la geometría del celebre matemático griego Euclides (325-265 a.C.), escrita en su famoso libro *Los Elementos* [1], la que prevaleció y se enseñó. La geometría euclideana destacó no solamente por ser un poderoso instrumento de razonamiento deductivo, sino también por su utilidad para entender el universo en que vivimos a través de la física y la astronomía [2]

El surgimiento de la cartografía, a principios en el siglo XIX, puso en dificultades a la geometría de Euclides al enfrentarla a una situación que ya no era la del espacio plano, de esta manera surgió la necesidad de establecer una geometría diferente para poder elaborar mapas precisos de paises, continente y oceanos. Fue el matemático alemán Johann Carl Friedrich Gauss (1777–1855), quien en 1818 resolvió el problema al descubrir la manera de saber cuándo una superficie ya no es plana mediante fórmulas que se pueden aplicar a superficies como esferas, elipsoides e hiperboloides, y que están expresadas en términos de una cantidad llamada curvatura [3]. Esta nueva Geometría fue también desarrollada por los matemáticos Nikolai Ivanovich Lobachevski (1792–1856) y János Bolyai (1802–1860) [4].

La geometría no euclidea pronto manifestó su utilidad, ya que permitió entender el fenómeno de la gravitación, al interpretarlo como el resultado de una distorsión del espacio-tiempo plano debido a la materia. Esto quedó de manifiesto en la Teoría General de la Relatividad descubierta en 1915 por el físico Albert Einstein (1879–1955) [5]. La Geometría de la Relatividad General se denomina Geometría de Variedades, introducida por Georg Friedrich Bernhard Riemann (1826–1866) en 1854 [6], donde esencialmente una variedad es un espacio continuo que se asemeja localmente a un espacio euclidiano [7]

Por otra parte, el análisis de sistemas en equilibrio termodinámicos se puede llevar a cabo mediante métodos geométricos. Fueron los trabajos de Gibbs los que iniciaron los estudios geométricos de la termodinámica [8]. Él mostró como mediante superficies en un sistema cartesiano, cuyos ejes representaban a la energía interna U , la entropía S y el volumen V , es posible interpretar geoméricamente las propiedades termodinámicas de fluidos simples. En este tipo de geometría la pendiente de las rectas tangente a la superficie tiene significado termodinámico y los estados de equilibrio de una sustancia se representan por un punto sobre la superficie, mientras que distancia, ángulos y direcciones no tiene significado termodinámico intrínseco en este espacio [9].

En 1975 y 1976, Frank Weinhold publicó una serie de artículos [10]-[14] donde propone un formalismo geométrico para la termodinámica en equilibrio asociando a los estados de equilibrio termodinámico un espacio vectorial lineal con estructura métrica. En el formalismo de Weinhold la distancia entre dos estados de equilibrio termodinámico se calcula mediante el elemento de línea,

$$ds_w^2 = g_{ab}^W dE^a dE^b, \quad (1.1)$$

donde g_{ab}^W es una matriz cuyos elementos son segundas derivadas de la energía interna U con respecto a las variables extensivas E^a del sistema, cuyas diferenciales se representan como dE^a . A la matriz g_{ab}^W se le conoce como la métrica de Weinhold,

$$g_{ab}^W = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial E_1 \partial E_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial E_1 \partial E_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial E_1 \partial E_n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial E_2 \partial E_1} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \vdots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial^2 U}{\partial E_n \partial E_1} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}.$$

Siguiendo la misma idea, George Ruppeiner, en 1979 [15], para entender el significado de la longitud termodinámica, propone una métrica conformalmente equivalente a la métrica de Weinhold. En la teoría de Ruppeiner se considera a la entropía, en lugar de la energía, como la función fundamental de las variables extensivas, y a la matriz construida a partir de ésta se le conoce como la métrica de Ruppeiner. Como en el caso de Weinhold, el elemento de línea se define como,

$$ds_R^2 = g_{ab}^R dF_a dF_b, \quad (1.2)$$

con g_{ab}^R representando a la matriz

$$g_{ab}^R = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial F_1 \partial F_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial F_1 \partial F_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial F_1 \partial F_n} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial F_2 \partial F_1} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \vdots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial^2 S}{\partial F_n \partial F_1} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix},$$

siendo F_a las variables extensivas del sistema y dF^a sus diferenciales. A g_{ab}^R se le denomina la métrica de Ruppeiner

Las teorías de Weinhold y Ruppeiner permiten interpretar geoméricamente diferentes propiedades termodinámicas. Sin embargo, a pesar de las múltiples investigaciones realizadas en esta dirección, sus teorías carecen de un ingrediente esencial que todo análisis termodinámico debe cumplir que es la *Invariancia de Legendre*, ver sección (2.5). Este problema trae como consecuencia que ambas teorías entreguen resultados inconsistentes para un mismo sistema termodinámico [16], ya que la *Invariancia de Legendre* tiene como finalidad que las propiedades termodinámicas sean independientes del

potencial termodinámico o ecuación fundamental, ver sección (2.2), usado para describirlas ¹. En el caso de Weinhold y Ruppeiner esta condición no se cumple, porque la diferencia fundamental entre ambas teorías radica en que utilizan distintas ecuaciones fundamentales: la energía interna U en el caso de Weinhold, y la entropía S en el caso de Ruppeiner. No obstante, la elección de una u otra ecuación fundamental no tendría por qué dar resultados distintos en el análisis de un mismo sistema termodinámico, como sucede en varios ejemplos al aplicar estas teorías [16].

En 2007 el problema referente a las métricas de Ruppeiner y Weinhold fue resuelto por Hernando Quevedo, al elaborar el formalismo conocido como **Geometrotermodinámica** [18], que tiene como bases fundamentales la **Geometría Diferencial** y la **Invariancia de Legendre**, y ha mostrado ser una teoría consistente para analizar sistema termodinámico desde el punto de vista geométrico [19]-[25].

En este trabajo se utilizará la Geometrotermodinámica para analizar la Geometría de los gases reales que cumplen con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.

La tesis está organizada de la siguiente manera:

1. En el capítulo 1, se hace una breve revisión de los principios de la Termodinámica. Haciendo énfasis en la ecuación fundamental, las transiciones de fase y la inetracción termodinámica.
2. En el capítulo 2, está dedicado la termodinámica de los gases reales que cumplen con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, se calcula la enetgía libre de Helmholtz para estos gases y se estudia se analizan sus transiciones de fase
3. En el capítulo 3, se estudian los fundamentos de la Geometrotermodinámica.
4. En el capítulo 4, se aplica la Geometrotermodinámica a los gases reales que cumplen con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.
5. Finalmente, el capítulo 5 se dedica a las conclusiones.

¹De la ecuación fundamental se derivan los potenciales termodinámicos mediante una transformación de Legendre [17].

Capítulo 2

Breve repaso de Termodinámica

2.1. Introducción

La termodinámica es el estudio de las consecuencias macroscópicas de las innumerables coordenadas atómicas que, en virtud del promedio estadístico, no aparecen explícitamente en la descripción macroscópica de un sistema dado, la principal consecuencia es la transferencia de calor. Para llevar a cabo el estudio termodinámico de cualquier sistema es necesario entender conceptos como son la ecuación fundamental, variables termodinámicas y ecuaciones de estado. Como en este trabajo trataremos con la termodinámica del gas de Soave–Redlich–Kwong (SRK) consideramos que es necesario definirlo y actualizar o recordar los conceptos o propiedades termodinámicas que se mencionarán y utilizarán durante el mismo. El breve repaso aquí presentado está basado en su mayoría en el libro *Termodinámica* de Herbert B. Callen [17] por considerar que es uno de los textos conocido y empleados en el estudio de la termodinámica clásicas.

2.2. Ecuación Fundamental

Uno de los problemas básicos de la Termodinámica es la determinación del estado de equilibrio que se alcanza después de eliminar constricción internas de un sistema termodinámico compuesto aislado. Para dar solución a este problema la termodinámica hace uso de un principio extremal que pide que

los valores de los parámetros extensivos en el estado de equilibrio final sean aquellos que maximizan una cierta función llamada entropía. De esta manera, en termodinámica se enuncia el siguiente postulado:

■ **Postulado**

- *Existe una función, denominada entropía S , de los parámetros extensivos de cualquier sistema termodinámico, definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la propiedad siguiente: los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de constricciones internas, son aquellos que maximizan la entropía.*

A la función entropía se le conoce como **Función Fundamental**. Lo que nos dice este postulado es lo siguiente:

- *Si se conoce la función fundamental de un sistema termodinámico particular, toda la información termodinámica concerniente al sistema puede deducirse a partir de ella. Considerando las cantidades U , V , N_1, \dots, N_r como parámetros extensivos.*

Se postula la entropía sólo para los estados de equilibrio. En ausencia de ligaduras el sistema se halla en la libertad de seleccionar uno cualquiera entre cierto número de estados, cada uno de los cuales podría alcanzarse también en presencia de una ligadura adecuada. La entropía tiene las siguientes propiedades:

- La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a la de los subsistemas constituyentes. Si S^i son las entropías de los subsistemas, la entropía del sistema está dada por

$$S = \sum_i S^i. \quad (2.1)$$

- La entropía es continua y diferenciable, y es una función monótonamente creciente de la energía U . Matemáticamente esto se expresa como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0. \quad (2.2)$$

- La entropía de un sistema simple es una función homogénea de primer orden en los parámetros extensivos. Esto es, si todos los parámetros extensivos de un sistema se multiplican por una constante λ , se tiene que

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.3)$$

La propiedad (2.2) permite que la entropía pueda invertirse con respecto a la energía U , y por tanto, la energía U será una función uniforme, continua y diferenciable de S, V, N_1, \dots, N_r , esto es,

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.4)$$

Por tanto, U será también una función fundamental. Cuando se trabaja con S se dice que se encuentra uno en la representación entrópica y cuando se utiliza U en la energética.

Al recíproco de la derivada parcial $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r}$ se le considera como la definición de la temperatura, lo que implica el siguiente postulado.

- **Postulado**

La entropía de cualquier sistema termodinámico se anula en el estado para el cual

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0, \quad (2.5)$$

es decir, cuando la temperatura es cero. A este postulado se le conoce como postulado de Nernst o tercer principio de la Termodinámica.

Una observación importante es que no siempre es posible conocer la función fundamental de un sistema termodinámico. En la realidad experimental lo más frecuente es obtener ecuaciones de estado, ver sección (2.3, que describen el sistema. Entonces, un problema a resolver consiste en: *a partir de las ecuaciones de estado, encontrar la función fundamental.* Este el problema que se resuelve en este trabajo.

2.3. Ecuaciones de Estado

Una manera de estudiar los sistemas termodinámicos es mediante sus ecuaciones de estado. Se define una ecuación de estado del sistema termodinámico a la relación matemática que existe entre los valores de las variables termodinámicas y proporciona un único valor para cada estado de equilibrio termodinámico. Estas ecuaciones de estado pueden ser planteadas de manera empírica o bien a través de modelos teóricos, como los que se obtienen de la mecánica estadística. Mencionamos a continuación algunos ejemplos [40]. La expresión,

$$pV = nRT, \quad (2.6)$$

donde n y R son constantes y p , V y T representan la presión, el volumen y la temperatura respectivamente, es una de las ecuaciones de estado del gas ideal¹. Otra ecuación de estado es la de Van der Waals, la cual tiene la forma,

$$\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (2.7)$$

En esta ecuación a mide la interacción entre las moléculas y el parámetro b está relacionado con el tamaño de las moléculas.

La ecuación de Van der Waals proporciona una buena aproximación al comportamiento de algunos gases reales; sin embargo, no es lo suficientemente precisa en otros. Por ejemplo, el factor crítico de la compresibilidad² de todos los líquidos, incluyendo las mezclas de componentes puros y las mezclas binarias, varía entre 0.24 y 0.29, para diferentes hidrocarburos, mientras que la ecuación de Van der Waals predice un valor de 0.375. Para remediar esto se han propuesto diferentes modificaciones a la ecuación (2.7); una de ellas es la realizada por Redlich y Kwong [27]. La ecuación de estado de Redlich-Kwong es una modificación empírica de la ecuación de Van der Waals y se ha mostrado que esta ecuación es útil para el estudio de hidrocarburos [28], para calcular las propiedades críticas vapor-líquido de mezclas binarias

¹La otra ecuación de estado es $U = \frac{3}{2}nRT$.

²El factor de compresibilidad se define como la razón del volumen molar de un gas con relación al volumen molar de un gas ideal.

[29], propiedades de vapor y líquido de sustancias [30, 31] y para calcular diagramas de fase de mezclas binarias de fluidos [32].

La ecuación de estado de Redlich y Kwong [27] es la siguiente:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{\frac{1}{2}}v(v + b)}, \quad (2.8)$$

con v el volumen molar y los parámetros dados por las relaciones:

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_C^{2.5}}{P_C} \quad ; \quad b = 0.0867 \frac{RT_C}{P_C}, \quad (2.9)$$

donde a y b se obtienen de resolver la ecuación cúbica (2.8) para el volumen, considerando el volumen crítico v_c , la temperatura crítica T_C y la presión crítica P_C [34]. Si a y b son cero en las ecuaciones de estado de Van der Waals y Redlich–Kwong, se recupera en ambos casos la ecuación de estado del gas ideal.

En 1972 G. Soave [35] mejoró considerablemente las predicciones de la ecuación de estado de Redlich y Kwong al remplazar el término $\frac{a}{T^{\frac{1}{2}}}$ con un término más general que dependía de la temperatura $a\bar{\alpha}(T)$, con a constante, y ajustando la función de cohesión de vapor a la temperatura reducida $\frac{T}{T_C} = T_r = 0.7$. Con el término de Soave la ecuación de estado de Redlich–Kwong toma la siguiente forma,

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\bar{\alpha}}{v(v + b)}, \quad (2.10)$$

donde,

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (2.11)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C} \quad (2.12)$$

$$\bar{\alpha}(T) = \left[1 + \bar{\beta}(1 - T_r^{\frac{1}{2}}) \right]^2, \quad (2.13)$$

en estas ecuaciones $T_r = \frac{T}{T_C}$ y $\bar{\beta}$ esta definida en términos del llamado factor acéntrico ω [35], que es un parámetro necesario para calcular el factor de compresibilidad³ de un gas, y tiene siguiente forma,

$$\bar{\beta} = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2. \quad (2.14)$$

La ecuación de estado de Soave–Redlich–Kwong ha tenido éxito para predecir datos de equilibrio volumétrico, termofísico y vapor-líquido aplicables principalmente a la industria petrolera[45].

Este trabajo estudia la geometrotermodinámica de las sustancias descritas por la ecuación de estado de Soave–Redlich–Kwong.

2.4. Primera ley de la Termodinámica

La primera ley de la Termodinámica es la conservación de la energía. En un sistema termodinámico, la energía se intercambia de dos maneras:

- Realizando trabajo mecánico⁴.
- Transfiriendo calor⁵.

Si en un sistema termodinámico se produce un cambio desde un estado inicial a otro final y se mide la diferencia $Q - W$, donde Q es la cantidad de calor que se absorbe o se libera del sistema y W la cantidad de trabajo sobre el sistema, para diferentes procesos que se realicen para ir desde el estado inicial al estado final, se encuentra que el valor de esta diferencia no cambia.

A la diferencia de $Q - W$ se le llama cambio de energía interna del sistema ΔU . Aunque por separados Q y W dependen de la trayectoria que se seguiría para ir de un estado a otro, la cantidad $Q - W$ es independiente de la trayectoria o del proceso que se realice para ir desde el estado inicial al estado final. Entonces matemáticamente tenemos

³ver pie de página 2

⁴Esto significa que el sistema puede ser manipulado por medio de los alrededores, de tal manera que al variar los parámetros externos se transfiera energía [37]

⁵El calor es la energía interna en tránsito, fluye de una parte de un sistema a otra o de un sistema a otro, en virtud únicamente de una diferencia de temperaturas [36]. También podemos definir al calor al modo no mecánico de transferir energía a un sistema, sin variar los parámetros externos [37].

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W . \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) se conoce como la primera ley de la Termodinámica. En esta expresión, Q es positivo (negativo) si se le agrega (quita) calor al sistema. W es positivo cuando el sistema realiza trabajo y negativo cuando se realiza trabajo sobre el sistema.

Considerando cantidades infinitesimales de calor $\bar{d}Q$ y trabajo $\bar{d}W$ ⁶, es decir, para un proceso infinitesimal cuasiestático, la primera ley de la Termodinámica tiene la siguiente forma [17]:

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W , \quad (2.16)$$

donde $\bar{d}W$ es el trabajo cuasiestático asociado con los diferentes procesos termodinámicos.

A partir de las consideraciones de procesos cíclicos se deduce que existe un factor integrante ($\frac{1}{T}$) tal que el producto de este factor integrante por la diferencial inexacta $\bar{d}Q$ es la diferencial exacta de la entropía

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} . \quad (2.17)$$

Utilizando esta expresión en la relación (2.16) tenemos

$$dU = TdS - \bar{d}W , \quad (2.18)$$

o de manera equivalente:

$$dS = \frac{1}{T} [dU + \bar{d}W] , \quad (2.19)$$

y podemos decir que las ecuaciones (2.18) y (2.16) son la primera ley de la Termodinámica en la representación de la energía y entropía respectivamente.

⁶La barra en el operador d indica que las cantidades $\bar{d}Q$ y $\bar{d}W$ no son diferenciales exactas, es decir, no son diferenciales de ciertas funciones hipotéticas Q y W . Matemáticamente $\int_{i(a)}^f \bar{d}Q \neq \int_{i(b)}^f \bar{d}Q$ y $\int_{i(a)}^f \bar{d}W \neq \int_{i(b)}^f \bar{d}W$ donde (a) y (b) son dos trayectorias diferentes que llevan de (i) a (f) .

2.5. Potenciales termodinámicos y la invarianza de Legendre

En la función fundamental, ya sea en la representación entrópica o energética, los parámetros extensivos son las variables independientes, en tanto que los parámetros intensivos aparecen como conceptos derivados. Estos es, por ejemplos, si la energía interna $U = U(S, V, N)$, entonces los parámetros intensivo temperatura T , presión p y potencial químico μ se obtendrán como: $T = \frac{\partial U}{\partial S}$, $-p = \frac{\partial U}{\partial V}$ y $\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$, ver sección 2.28). Sin embargo, por razones experimentales⁷, se requiere considerar a los parámetros intensivos como variables independientes. La manera de lograr este objetivo es por medio del formalismo matemático conocido como transformaciones de Legendre[17], que conduce a otras representaciones termodinámicas conocidas como potenciales termodinámicos o funciones transformadas de Legendre.

Por otra parte, las propiedades termodinámicas de los sistemas físicos no deben depender del potencial termodinámico utilizado para su descripción. Debido a que los diferentes potenciales termodinámicos se relacionan por medio de una transformación de Legendre [17], a esta propiedad se le conoce como *invariancia de Legendre*.

La transformación de Legendre se define como un cambio de variable de la siguiente forma:

$$\left(\Phi, E^a, I^a \right) \longrightarrow \left(\tilde{\Phi}, \tilde{E}^a, \tilde{I}^a \right), \quad (2.20)$$

con Φ , E^a y I^a representando la ecuación fundamental y las variables extensivas e intensivas respectivamente, y $\tilde{\Phi}$, \tilde{E}^a y \tilde{I}^a los potenciales termodinámicos y las nuevas variables, tal que [48]

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \delta_{kl} \tilde{E}^k \tilde{I}^l \quad ; \quad E^i = -\tilde{I}^i \quad ; \quad E^j = \tilde{E}^j; \quad I^i = \tilde{E}^i; \quad I^j = \tilde{I}^j. \quad (2.21)$$

Donde δ_{kl} es la delta de Kronecker, $i \cup j$ es cualquier disposición de conjuntos ajenos de índices $\{1, \dots, n\}$, y $k, l, = 1, \dots, i$. En particular, para

⁷Es más fácil pensar en la manera de medir experimentalmente la temperatura que la entropía.

$i = \{1, \dots, n\}$ e $i = \emptyset$, se obtienen la transformación total de Legendre y la identidad, respectivamente.

Si consideramos las variables U, S, V, T y p . Entonces, la transformación de Legendre será

$$(U, S, V, T, p) \longrightarrow (\tilde{U}, \tilde{S}, \tilde{V}, \tilde{T}, \tilde{p}), \quad (2.22)$$

con las siguientes posibilidades:

- Transformación de Legendre parcial: $i = \{1\}$ y $j = \{2\}$

$$\tilde{U}_1 = U - TS, \quad S = -\tilde{T}, \quad T = \tilde{S}, \quad V = \tilde{V}, \quad p = \tilde{p}. \quad (2.23)$$

- Transformación de Legendre parcial: $i = 2$ y $j = 1$

$$\tilde{U}_2 = U + pV, \quad S = \tilde{S}, \quad T = \tilde{T}, \quad V = \tilde{p}, \quad -p = \tilde{V}. \quad (2.24)$$

- Transformación de Legendre total: $i = 1, 2$ y $j = 0$

$$\tilde{U}_3 = U - TS + pV, \quad S = -\tilde{T}, \quad T = \tilde{S}, \quad V = \tilde{p}, \quad -p = \tilde{V}. \quad (2.25)$$

En Termodinámica, los potenciales \tilde{U}_1 , \tilde{U}_2 y \tilde{U}_3 son conocidos como la energía libre de Helmholtz, la entalpía y la energía libre de Gibbs, respectivamente. Para mayor detalle, ver el apéndice C.

2.6. Condiciones de Equilibrio Termodinámico

Consideremos la función fundamental en la representación de la energía como una función implícita de los parámetros extensivos $S, V, N_1, N_2, \dots, N_r$,

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r). \quad (2.26)$$

Calculando la diferencial a esta expresión tenemos que

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_k} dN_j. \quad (2.27)$$

Ahora definimos a las derivadas parciales como

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r}; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r}; \quad \mu_j = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_k}, \quad (2.28)$$

con lo cual la expresión (2.27) toma la forma

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j. \quad (2.29)$$

Al conjunto de ecuaciones (2.28) se les conoce como las condiciones de equilibrio termodinámico. A las cantidades T , p , y μ_j se les llama parámetros intensivos del sistema termodinámico, que representan a la temperatura, la presión y los potenciales químicos respectivamente.

También se pueden encontrar las condiciones de equilibrio termodinámico en la representación de la entropía o de cualquier potencial termodinámico, estas se muestra en el cuadro 1.1

Ecuación	Condiciones de equilibrio
$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu_j}{T}dN_j$	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_X, \quad \frac{\mu_j}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_X,$
$dF = -SdT - pdV + \mu_j dN_j$	$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_X, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_X, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_X,$
$dH = TdS + Vdp + \mu_j dN_j$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_X, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_X, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_X,$
$dG = -SdT + Vdp + \mu_j dN_j$	$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_X, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_X, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_X,$

Cuadro 2.1: Condiciones de equilibrio termodinámico para diferentes representaciones. La X indica las cantidades que se deben mantener constantes.

2.7. Capacidad calorífica y funciones de respuesta

Cuando un sistema absorbe calor, puede o no tener lugar una variación de temperatura, dependiendo de la naturaleza del proceso. Si un sistema termodinámico experimenta un cambio de temperatura ΔT de una T_i a una T_f , durante la transferencia de calor Q , se define como capacidad calorífica media \bar{C} del sistema a la cantidad [36]

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_f - T_i}. \quad (2.30)$$

La capacidad calorífica instantánea se expresará como

$$C = \lim_{T_f \rightarrow T_i} \frac{Q}{T_f - T_i} = \left(\frac{dQ}{dT} \right) \Big|_X, \quad (2.31)$$

donde d representa la diferencial inexacta y X denota el conjunto de parámetros que se mantienen constantes durante el proceso. Supongamos ahora un sistema simple de dos grados de libertad en las que las variables independientes son T y X . La diferencial de la energía interna U es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_X dT + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right) \Big|_T dX. \quad (2.32)$$

Sustituyendo la ecuación (2.32) en la ecuación (2.16) obtenemos,

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_X dT + \left[F + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right) \Big|_T \right] dX, \quad (2.33)$$

con F representando la fuerza correspondiente a X . Utilizando esta expresión en la relación (2.31) obtenemos,

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_X + \left[F(T, X) + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right) \Big|_T \right] \frac{dX}{dT}. \quad (2.34)$$

Si el proceso de transferencia de energía en forma de calor se realiza cuando X es constante tendremos que,

$$C_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_X, \quad (2.35)$$

donde X denota el conjunto de parámetros que se mantienen constantes durante el proceso. Utilizando la relación (2.17) obtenemos,

$$C_X = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X. \quad (2.36)$$

Utilizando las condiciones de equilibrio termodinámico, la capacidad calorífica puede tomar las siguientes formas:

$$C_X = T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_X^{-1} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_X \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_X^{-1}, \quad (2.37)$$

$$C_X = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_X} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X^{-1}}{\frac{\partial}{\partial S} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X^{-1} \right]} = - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_X^{-1}, \quad (2.38)$$

$$C_X = T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_X, \quad (2.39)$$

$$C_X = T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_X^{-1} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_X \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_X^{-1}, \quad (2.40)$$

$$C_X = T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_X. \quad (2.41)$$

A las relaciones que involucran las segundas derivadas de la ecuación fundamental, se les denominan funciones de respuesta. Las funciones de respuesta se obtienen considerando las variables extensivas como funciones de las variables intensivas. Consideremos primero al volumen como función de la temperatura T y la presión p , esto es,

2.8. CRITERIOS DE ESTABILIDAD Y CLASIFICACIÓN DE LAS TRANSICIONES DE FASE

$$V = V(T, p), \quad (2.42)$$

entonces, un cambio infinitesimal de V nos llevará a la siguiente relación:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial p} dp, \quad (2.43)$$

donde cada derivada es una función de T, p . Entonces, se pueden definir los siguientes coeficientes:

1.

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.44)$$

A esta cantidad se le conoce como el coeficiente de expansión térmica. Dicha cantidad nos indica cómo cambia el volumen con la temperatura. Utilizando la primera de las (2.28), la relación (2.44) se puede escribir como

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p^{-1} = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_p \right]_p^{-1}, \quad (2.45)$$

2.

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.46)$$

A esta cantidad se le conoce como el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Tal cantidad nos indica cómo cambia el volumen con la presión.

2.8. Criterios de estabilidad y clasificación de las transiciones de fase

Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando no se observa ningún cambio en sus propiedades termodinámicas a lo largo del tiempo. Los sistemas

en equilibrio termodinámico cumplen con un requisito de estabilidad que se refiere a que la entropía debe ser máxima. Tal requisito lleva a los siguientes criterios de estabilidad [17], que están en la representación de la energía interna U , donde S y V representan a la entropía y al volumen respectivamente:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \quad \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - [\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}]^2}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0. \quad (2.47)$$

Estos criterios deben ser satisfechos simultáneamente de todo sistema que deba permanecer homogéneo y estable. Si no se cumplen, el sistema se separa en dos o más partes. Dicha separación se conoce como transición de fase [17]. Estos mismos criterios se cumplen si se consideran los diferentes potenciales termodinámicos.

Las transiciones de fase de un sistema termodinámico se pueden clasificar de acuerdo con las discontinuidades de las derivadas del potencial termodinámico conocido como la energía libre de Gibbs. A tal clasificación se le llama clasificación de Ehrenfest⁸. A continuación la describiremos brevemente.

La energía libre de Gibbs \mathcal{G} es una función de las variables termodinámicas E^a , tales como N (número de partículas), T (temperatura), p (presión), \vec{E} (campo eléctrico), \vec{H} (campo magnético), etc., es decir,

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}(N, T, p, \vec{E}, \vec{H}, \dots). \quad (2.48)$$

También tendremos variables I^a asociadas a las variables E^a que se calculan mediante la expresión

$$I^a = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial E^a}. \quad (2.49)$$

Entonces, tendremos una transición de fase de primer orden en los puntos donde la primera derivada de la energía libre de Gibbs presente discontinuidades:

⁸Esta clasificación recibe este nombre por su descubridor el físico Austriaco Paul Ehrenfest (1880-1933).

$$S = -\left.\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T}\right|_{N,p,\dots}, \quad V = \left.\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p}\right|_{N,T,\dots}, \quad M = -\left.\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial H}\right|_{N,T,\dots}. \quad (2.50)$$

Una transición de fase de segundo orden ocurrirá en puntos donde la energía libre de Gibbs \mathcal{G} y sus primeras derivadas son continuas, pero sus segundas derivadas sean discontinuas:

$$C = -T \left.\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial T^2}\right|_{N,p,\dots}, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial p^2}\right|_{N,T,\dots}, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left.\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial p \partial T}\right|_{N,\dots}, \quad \chi = -\left.\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial H^2}\right|_{N,T,\dots}. \quad (2.51)$$

Las transiciones de fase de orden superior se definen de forma análoga.

2.9. Interacción termodinámica

Se considera que en un sistema físico existe interacción termodinámica cuando están presentes las fuerza de interacción entre las moléculas, es decir, que existe energía potencial. En este caso, si se quiere estudiar su termodinámica, es necesario buscar nuevas ecuaciones de estado que involucren esta interacción. Los gases reales es uno de estos casos. Para encontrar la relaciones que describan el comportamiento de un gas donde existe interacción termodinámica se recurre a diferentes posibilidades como son:

- Modificar la ley de los gases ideales considerando el volumen de las partículas y las fuerzas de atracción intermolecular [38].
- Postular ecuaciones de estado cúbicas basadas en datos empíricos [27].
- Modificaciones a las ecuaciones de estado cúbicas. [35] [46]
- Deducción de ecuaciones de estado utilizando desarrollos en serie de Taylor (ecuaciones viriales) [39].

La primera ecuación de estado donde se considera la interacción termodinámica fue la de Van der Waals en 1873 [40]. Tiempo después, en 1948, el físico austriaco Otto Redlich y al químico chino Joseph Neng Shun Kwong,

propusieron una ecuación de estado donde consideraron también la interacción termodinámica siguiendo el modelo de Van der Waals [?] [47] [27]. En 1972, el químico italiano Giorgio Soave modificó la ecuación de estado de Redlich y Kwong introduciendo el factor acentrico de Pitzer [35]. La ecuación de Soave–Redlich–Kwong, como se le conoce, se considera una de las más exitosas ecuaciones de estado para describir gases con interacción termodinámica (gases reales). Finalmente podemos comentar que la interacción termodinámica está considerada en la función de energía o Hamiltoniano del sistema, esta es,

$$H(p_i, q_i) = \sum_1 \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U(q_i, q_j). \quad (2.52)$$

En mecánica estadística se puede conocer la función de partición Z del sistema a partir del Hamiltoniano mediante la expresión [39],

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d^{3N}p d^{3N}q, \quad (2.53)$$

donde N representa el número de partículas o moléculas. A partir Z se puede obtener la función fundamental del sistema o sus potenciales termodinámicos.

Capítulo 3

Termodinámica del Gas de Soave–Redlich–Kwong

3.1. Introducción

Para poder aplicar el formalismo de la Geometrotermodinámica (GTD) es necesario conocer la ecuación fundamental o el potencial termodinámico del sistema que vamos a estudiar. Para estudiar los gases reales descritos por la ecuación de estado de Soave–Redlich–Kwong, en el contexto de la GTD, utilizaremos el potencial termodinámico conocido como la energía libre de Helmholtz. En este capítulo está dedicado a la deducción de dicho potencial.

3.2. Energía libre de Helmholtz

De acuerdo con la sección 2.4 la primera ley de la Termodinámica, en la representación de la energía, para un sistema termodinámico con número de partículas N constante, tiene la forma,

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.1)$$

Por otra parte sabemos que la energía libre de Helmholtz F se obtiene de la transformación de Legendre,

$$F = U - TS. \quad (3.2)$$

Diferenciando esta última ecuación y utilizando la ecuación (3.1) obtenemos,

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV, \quad (3.3)$$

de donde obtenemos las siguientes condiciones de equilibrio termodinámico:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (3.4)$$

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (3.5)$$

donde el subíndice nos indica las cantidades que permanecen constantes durante el cálculo de la derivada.

Ahora, de la ecuación (3.5) podemos calcular la energía libre de Helmholtz F , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} F &= - \int pdV + \varphi(T), \\ &= -n \int pdv + \varphi(T). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Por tanto si tenemos un sistema termodinámico donde conocemos sus ecuaciones de estado,

$$p = p(T, V), \quad ; \quad S = S(T, V), \quad (3.7)$$

Es posible encontrar la función F a través de las ecuaciones (3.6) y (3.7).

3.3. Energía libre de Helmholtz para el gas de SRK

La ecuación de estado para el gas de Soave-Redlich-Kwong está dada por la expresión (2.10). Sustituyendo esta expresión en la integral (3.6) calculamos la energía libre de Helmholtz F^{SRK} para los gases reales descritos por la ecuación de estado de SRK,

$$\begin{aligned}
 F^{SRK} &= -n \int \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a\bar{\alpha}(T)}{v(v+b)} \right] dv + \varphi(T), \\
 &= -nRT \int \frac{dv}{v-b} + na\bar{\alpha}(T) \int \frac{dv}{v(v+b)} + \varphi(T), \\
 &= -nRT \int \frac{dv}{v-b} + \frac{na\bar{\alpha}(T)}{b} \int \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{(v+b)} \right] dv + \varphi(T), \\
 &= -nRT \ln(v-b) - \frac{na\bar{\alpha}(T)}{b} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \varphi(T). \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

Esta última expresión se puede escribir en la forma,

$$F^{SRK} = - \left[nRT \left[\ln v + \ln \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] + \frac{na\bar{\alpha}(T)}{v} \frac{\ln \left(1 + \frac{b}{v} \right)}{\frac{b}{v}} \right] + \varphi(T). \quad (3.9)$$

Para calcular la función $\varphi(T)$ es necesario conocer la ecuación de estado $S = S(T, V)$ para poder utilizar la condición de equilibrio (3.4). Desafortunadamente no conocemos dicha expresión, entonces, para calcularla recurrimos a la mecánica estadística.

De acuerdo con la mecánica estadística [39] la energía libre de Helmholtz F^{SRK} se obtiene a partir de la función de partición Z mediante la expresión,

$$F^{SRK} = -k_B T \ln \left(\frac{Z^N}{N!} \right), \quad (3.10)$$

donde N representa el número de partículas del sistema y k_B la constante de Boltzman. De la ecuación (3.10) obtenemos que,

$$\frac{Z^N}{N!} = e^{-\frac{F^{SRK}}{k_B T}}, \quad (3.11)$$

y sustituyendo el valor de F^{SRK} , dado por la ecuación (3.9), en esta última expresión obtenemos la ecuación,

$$\frac{Z^N}{N!} = \exp \left[- \frac{1}{k_B T} \left\{ - \left[nRT \left[\ln v + \ln \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] + \frac{na\bar{\alpha}(T)}{v} \frac{\ln \left(1 + \frac{b}{v} \right)}{\frac{b}{v}} \right] + \varphi(T) \right\} \right], \quad (3.12)$$

24CAPÍTULO 3. TERMODINÁMICA DEL GAS DE SOAVE-REDLICH-KWONG

Ahora aplicamos un principio de correspondencia considerando que la función de partición del gas real de SRK se debe reducir a la función de partición para el gas ideal cuando los parámetros a y b tienden a cero, esto es

$$\lim_{(a,b) \rightarrow (0,0)} \frac{Z^N}{N!} = \frac{Z^N_{id}}{N!}, \quad (3.13)$$

donde Z^N_{id} es la función de partición del gas ideal (ver apéndiceB), dada por la expresión,

$$\frac{Z^N_{id}}{N!} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} v^N. \quad (3.14)$$

Calculando el límite de la expresión (3.13), obtenemos,

$$\begin{aligned} \lim_{(a,b) \rightarrow (0,0)} \frac{Z^N}{N!} &= \exp \left[-\frac{\varphi(T)}{k_B T} \right] \\ &\times \lim_{(a,b) \rightarrow (0,0)} \left\{ \exp \left[\frac{nR}{k_B} \left[\ln v + \ln \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] + \frac{na\bar{\alpha}(T)}{k_B v T} \frac{\ln \left(1 + \frac{b}{v} \right)}{\frac{b}{v}} \right] \right\}, \\ &= \exp \left[-\frac{\varphi(T)}{k_B T} \right] \exp \left[\frac{nR}{k_B} \ln(v) \right] \\ &\times \lim_{(a,b) \rightarrow (0,0)} \left\{ \exp \left[\frac{na\bar{\alpha}(T)}{k_B v T} \frac{\ln \left(1 + \frac{b}{v} \right)}{\frac{b}{v}} \right] \right\}, \\ &= \exp \left[-\frac{\varphi(T)}{k_B T} \right] \exp \left[\frac{nR}{k_B} \ln(v) \right] \\ &\times \lim_{(a,b) \rightarrow (0,0)} \left\{ \exp \left[\frac{na\bar{\alpha}(T)}{k_B v T} \frac{1}{1 + \frac{b}{v}} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\lim_{(a,b) \rightarrow (0,0)} \frac{Z^N}{N!} = \exp \left[-\frac{\varphi(T)}{k_B T} \right] \exp \left[\frac{nR}{k_B} \ln(v) \right], \quad (3.15)$$

donde se ha utilizado la regla de L'Hospital para calcular el límite. La expresión (3.15) se puede describir en la forma,

$$\lim_{(a,b) \rightarrow (0,0)} \frac{Z^N}{N!} = \exp \left[-\frac{\varphi(T)}{k_B T} \right] v^N, \quad (3.16)$$

donde hemos considerado que: $N = \frac{nR}{k_B}$. Ahora, aplicando al relación (3.13) obtenemos el valor de la función φ , dado por la expresión:

$$\varphi(T) = -\frac{3Nk_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right), \quad (3.17)$$

Finalmente para obtener de forma completa la energía libre de Helmholtz sustituimos la relación (3.17) en la ecuación (3.9) para obtener,

$$F^{SRK} = - \left[nRT \left[\ln v + \ln \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] + \frac{na\bar{\alpha}(T)}{v} \frac{\ln \left(1 + \frac{b}{v} \right)}{\frac{b}{v}} \right] - \frac{3Nk_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \quad (3.18)$$

Esta última ecuación se puede poner en la forma,

$$F^{SRK} = -Nk_B T \ln(v - b) + \frac{Nk_B a \bar{\alpha}(T)}{Rb} \ln \left(\frac{v + b}{v} \right) - \frac{3Nk_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \quad (3.19)$$

donde hemos utilizado la relación $Nk_B = nR$. Definiendo la densidad $f^{SRK} = \frac{F}{N}$ tenemos que,

$$f^{SRK} = -k_B T \ln(v - b) + \frac{k_B a \bar{\alpha}(T)}{Rb} \ln\left(\frac{v + b}{v}\right) - \frac{3k_B T}{2} \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) \quad (3.20)$$

Cuando los parámetros a y b tienden a cero en la expresión (3.20) se recupera la energía libre de Helmholtz para el gas ideal (ver apéndice B), como era de esperarse, puesto que en estos parámetros están involucradas las características esenciales del gas real, que son sus dimensiones (volumen) y la interacción termodinámica.

3.4. Capacidad calorífica y funciones de respuesta para el gas de SRK

Calculamos la capacidad calorífica C_v^{SRK} , a volumen constante, para los gases reales que cumplen con el modelo de SRK mediante la relación (2.36), que, utilizando la ecuación (3.4), se puede poner en la forma :

$$C_v^{SRK} = T \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2} \right)_v = -T \left(\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T^2} \right)_v. \quad (3.21)$$

Usando (3.20) obtenemos

$$C_v^{SRK} = \frac{3}{2} k_B - \frac{a \bar{\beta} k_B}{2 T_C R b} \ln\left(\frac{v + b}{v}\right) \left\{ \bar{\beta} + \frac{1}{T_r^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \bar{\beta} (1 - T_r^{\frac{1}{2}}) \right] \right\}. \quad (3.22)$$

Cuando se considera $\lim_{(a,b) \rightarrow (0,0)} C_v^{SRK}$ la ecuación (3.22) recuperamos la capacidad calorífica del gas ideal. La figura 2.1 muestra la gráfica de la capacidad calorífica como función de la temperatura para el gas Helio 4.

3.4. CAPACIDAD CALORÍFICA Y FUNCIONES DE RES-PUESTA PARA EL GAS DE SRK27

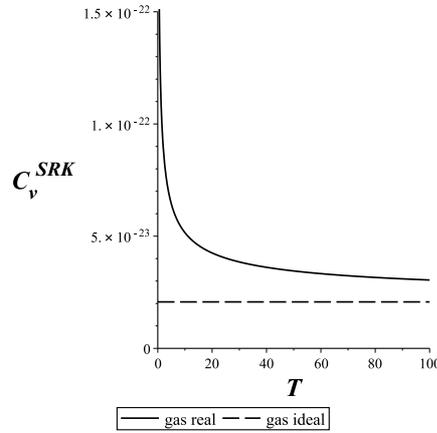


Figura 3.1: Capacidad calorífica C_v^{SRK} como una función de la temperatura T con $R = 8.314 JK^{-1}$, $a = 0.42748 \frac{R^2 T_C^{\frac{5}{2}}}{P_C}$, $b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C}$ y los valores para el gas Helio 4 (4H): $T_C = 5.3K$, $\omega = -0.387$ y $P_C = 0.23 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$ [41][42].

De acuerdo con las ecuaciones (2.44) y (2.46), la compresibilidad isotérmica κ_T y el coeficiente de expansión térmica α_p , para el gas Soave–Redlich–Kwong, están dados por las siguientes expresiones:

$$\kappa_T = \frac{v(v+b)^2(v-b)^2}{\left[RTv^2(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2\right]}, \quad (3.23)$$

$$\alpha_p = \frac{(v-b)(v+b) \left[Rv(v+b) - a\alpha_T(v-b) \right]}{\left[RTv^2(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2 \right]}. \quad (3.24)$$

Para mayor detalle, ver el apéndice D. De acuerdo con la clasificación de Ehrenffest, las transiciones de fase de segundo orden tienen lugar en los puntos donde los coeficientes κ_T y α_p divergen, es decir, los puntos que cumplen con la ecuación,

$$a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2 - RT(v+b)^2 = 0. \quad (3.25)$$

Las figuras 2.2 muestran a κ_T y α_p como funciones de la temperatura T y

los puntos donde tienen lugar las transiciones de fase de segundo orden para el gas de helio 4 (1.4^0K).

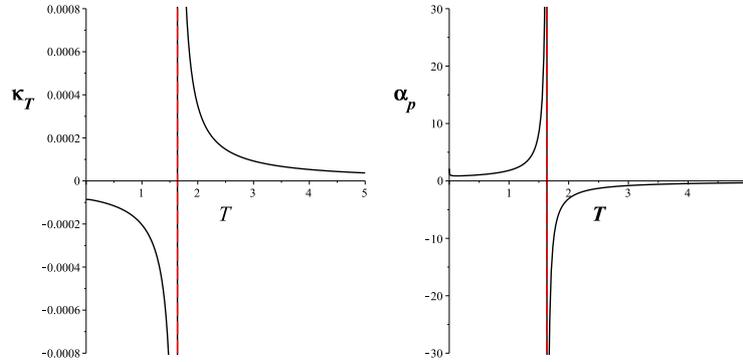


Figura 3.2: Compresibilidad Isotérmica κ_T (izquierda) y coeficiente de expansión térmica α_p (derecha) como una función de la temperatura T con $R = 8.314JK^{-1}$, $a = 0.42748 \frac{R^2 T_C^{\frac{5}{2}}}{P_C}$, $b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C}$ y los valores para el gas Helio: (4H): $T_C = 5.3K$, $\omega = -0.387$ y $P_C = 0.23 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$ [41][42].

Por otra parte el Helio 4 presenta una conducta única a bajas temperaturas (próximas a 4^0K). Cuando esta substancia, en la fase vapor, se comprime exotérmicamente a temperaturas comprendidas entre 5.25^0K y 2.18^0K se condensa en una fase líquida llamada He I. Pero si se reduce más dicha temperatura resulta una fase distinta, también líquida, llamada He II. Por tanto la transición de fase encontrada se encuentra en dicho intervalo [43] [?].

3.5. Inestabilidad

De acuerdo con la sección 2.8 el sistema termodinámico de gas real modelado por la función fundamental de SRK será estable si cumple con las siguiente condiciones,

$$\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T^2} > 0, \quad \frac{\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T^2} \frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial v^2} - \left[\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T \partial v}\right]^2}{\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T^2}} > 0, \quad \frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial v^2} > 0. \quad (3.26)$$

Utilizando la expresión (3.20) obtenemos explícitamente los siguiente valores para la relaciones (3.26),

$$SC_1 = \frac{2T a k_B \bar{\alpha}_{TT} \ln\left(\frac{v+b}{b}\right) - 3k_B R b}{2T R b} > 0, \quad (3.27)$$

$$SC_2 = \frac{g(T, v)}{R b (v-b)^2 (v+b)^2 \left[2T a \bar{\alpha}_{TT} \ln\left(\frac{v+b}{b}\right) - 3R b\right]} > 0, \quad (3.28)$$

$$g = k_B \left\{ \left[2T a \bar{\alpha}_{TT} \ln\left(\frac{v+b}{b}\right) - 3R b\right] \left[T R b (v+b)^2 - a \bar{\alpha} (v-b)^2\right] - 2T (v-b)^2 \left[a \bar{\alpha}_T (v-b) - R b (v+b)\right]^2 \right\}, \quad (3.29)$$

$$SC_3 = \frac{k_B R b T (v+b)^2 - k_B a \bar{\alpha} (v-b)^2}{R b (v-b)^2 (v+b)^2} > 0, \quad (3.30)$$

donde los subíndices T indican derivada con respecto a la temperatura y están dadas por las expresiones

$$\bar{\alpha} = \left[1 + \bar{\beta} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}}\right)\right]^2, \quad (3.31)$$

$$\bar{\alpha}_T = \bar{\beta} \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{T T_C}}, \quad (3.32)$$

$$\bar{\alpha}_{TT} = \frac{\bar{\beta}}{2T} \left[\bar{\beta} + \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{T T_C}}\right], \quad (3.33)$$

y,

$$\bar{\beta} = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2. \quad (3.34)$$

La figura 3.3 muestra un análisis numérico de los criterios de estabilidad para el caso del gas de Helio (4H).

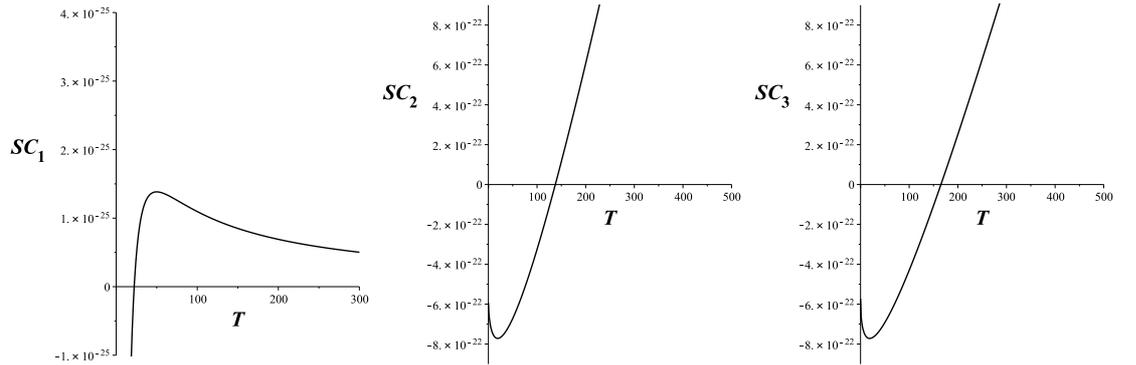


Figura 3.3: Criterios de estabilidad SC_1 (izquierda), SC_2 (centro) y SC_3 (derecha), como una funciones de la temperatura T con $R = 8.314JK^{-1}$, $a = 0.42748 \frac{R^2 T_C^{\frac{5}{2}}}{P_C}$, $b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C}$ y los valores para el gas Helio (4H): $T_C = 5.3K$, $\omega = -0.387$ y $P_C = 0.23 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$ [41][42].

En estas gráficas se puede observar que hay valores críticos que separan los estados estables de los no estables del sistema termodinámico. Es decir, el gas helio 4, de acuerdo con el modelo de SRK, no siempre es estable. Los valores crítico de temperatura para el caso particular del gas (4H) son:

$$T_1 = 22.17268647 K, \quad T_2 = 137.5889525 K, \quad T_3 = 165.2482498 K. \quad (3.35)$$

Estas temperaturas puede ser consideradas como como valores crítico donde tiene lugar transiciones de fase.

Por tanto, este análisis termodinámico nos indica que mediante el modelo de SRK es posible determinar la estabilidad de los gases reales estudiados, y de esta manera poder encontrar puntos críticos donde puede haber transiciones de fase diferentes de las que se puede encontrar con el criterio de Ehrenfest.

Capítulo 4

Geometrotermodinámica

4.1. Introducción

En este capítulo, presentaremos el formalismo de la Geometrotermodinámica (GTD) [18]. Describiremos sus propiedades fundamentales y mostraremos cómo describe geoméricamente las propiedades de un sistema termodinámico como son la interacción termodinámica y las transiciones de fase.

4.2. Espacios en GTD

La Geometrotermodinámica se basa en dos variedades Riemannianas, de las cuales una es subvariedad de la otra. A la primera variedad considerada se le da el nombre de espacio fase, y la denotaremos con la letra \mathcal{T} . Esta variedad tiene coordenadas $Z^A = \{\Phi, E^a, I^a\}$ con $a = 1 \dots n$, mediante las cuales se pueden definir diferentes cantidades geométricas. La primera de ellas se conoce como la uno forma de Gibbs y se escribe de la siguiente manera:

$$\Theta = d\Phi - \delta_{ab} I^a dE^b, \quad (4.1)$$

donde δ_{ab} es la delta de Kronecker. La siguiente cantidad geométrica que se define es aquella que permite medir distancias en esta variedad, y que le da su característica Riemanniana, a esta métrica se le denota con la letra G . El conjunto de elementos \mathcal{T} , Θ y G reciben el nombre de *variedad Riemanniana*

de contacto, y representa una estructura auxiliar necesaria para implementar de manera consistente las propiedades termodinámicas del sistema en estudio. Es en este espacio donde se incorpora la invarianza de Legendre al solicitar que sus coordenadas Z^A cumplan con las transformaciones (2.20), ver apéndice C. La figura 4.1 muestra esquemáticamente la variedad Riemanniana de contacto con sus componentes.

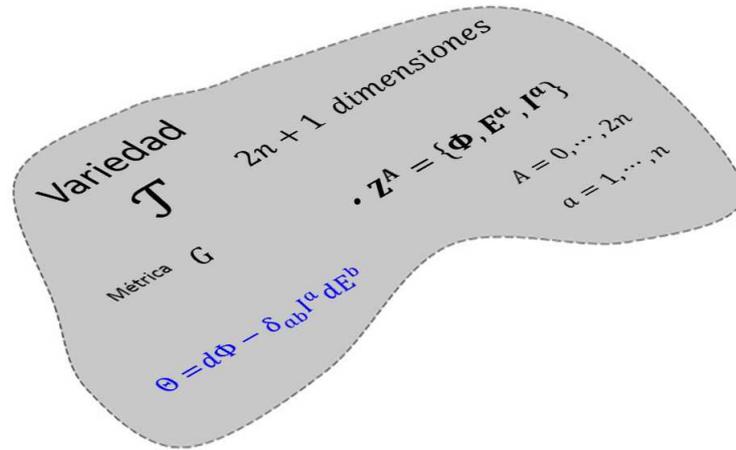


Figura 4.1: La figura muestra esquemáticamente la variedad Riemanniana de contacto

El siguiente ingrediente que formaliza la GTD es una variedad Riemanniana \mathcal{E} , que es un subespacio del espacio \mathcal{T} . Esta nueva variedad \mathcal{E} recibe el nombre de espacio de estados de equilibrio termodinámico, debido a que es en esta variedad donde los sistemas en equilibrio termodinámico existen y sus propiedades pueden ser investigadas. Otro punto a destacar dentro de este formalismo es la manera de pasar o proyectar elementos del espacio \mathcal{T} al espacio \mathcal{E} . Para ello se define una función o mapeo φ como

$$\varphi : \mathcal{E} \longrightarrow \mathcal{T}, \quad (4.2)$$

de tal manera que existe la función pullback φ^* que proyecta o mapea elementos del espacio cotangente de \mathcal{T} al espacio cotangente de \mathcal{E} . En el caso

de la una forma de Gibbs (4.1) tenemos que en GTD se debe cumplir

$$\varphi^*(\Theta) = 0, \quad (4.3)$$

lo que implica que

$$\begin{aligned} \varphi^*(\Theta) &= \varphi^*(d\Phi - \delta_{ab}I^a dE^b), \\ &= d\Phi - \delta_{ab}I^a dE^b, \\ &= 0, \quad \Rightarrow \quad d\Phi = \delta_{ab}I^a dE^b. \end{aligned} \quad (4.4)$$

La ecuación (4.4) se identifica con la primera ley de la Termodinámica e implica las siguientes condiciones de equilibrio termodinámico.

$$\frac{\partial\Phi}{\partial E^a} = \delta_{ab}I^b, \quad (4.5)$$

Por otra parte si proyectamos la métrica G del espacio \mathcal{T} al espacio de equilibrio termodinámico \mathcal{E} obtendremos,

$$\varphi^*(G) = 0g, \quad (4.6)$$

La figura 4.2 esquematiza la proyección del espacio \mathcal{T} al espacio \mathcal{E}

4.3. Métricas en GTD

Al incorporar la *invariancia de Legendre* en la estructura geométrica del espacio fase y en el espacio de estados de equilibrio termodinámico, se logra que los resultados obtenidos en GTD no dependan de la elección del potencial termodinámico o ecuación fundamental usado para su descripción.

El punto de partida en GTD es construir una métrica invariante de Legendre en el espacio \mathcal{T} y proyectarla al espacio de equilibrio termodinámico para obtener una métrica igualmente invariante de Legendre en \mathcal{E} [18]. Esta será de la siguiente forma:

$$g = g_{ab}dx^a dx^b, \quad (4.7)$$

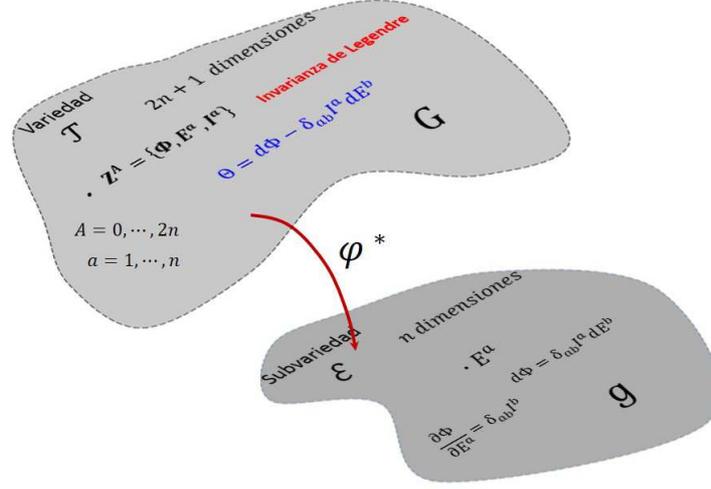


Figura 4.2: Espacio fase \mathcal{T} y espacio de equilibrio termodinámico \mathcal{E}

donde las x^a son las coordenadas en \mathcal{E} , y g_{ab} son las componentes de la métrica que, en general, son funciones de las coordenadas x^a . Por consiguiente, el espacio de estados de equilibrio termodinámico se convierte en una variedad Riemanniana, cuyas propiedades geométricas se relacionan con las propiedades del correspondiente sistema termodinámico que se está estudiando.

Los objetos geométricos más importantes en una variedad Riemanniana son los símbolos de Christoffel, que se definen por

$$\Gamma^a_{bc} = \frac{1}{2} g^{ad} \left(\frac{\partial g_{db}}{\partial x^c} + \frac{\partial g_{cd}}{\partial x^b} - \frac{\partial g_{bc}}{\partial x^d} \right), \quad (4.8)$$

y el tensor de curvatura

$$R^a_{bcd} = \frac{\partial \Gamma^a_{bd}}{\partial x^c} - \frac{\partial \Gamma^a_{bc}}{\partial x^d} + \Gamma^a_{ec} \Gamma^e_{bd} - \Gamma^a_{ed} \Gamma^e_{bc}, \quad (4.9)$$

los cuales serán utilizados a lo largo de la tesis para investigar las propiedades del espacio de estados de equilibrio.

Además del tensor de curvatura, también es posible construir el tensor de Ricci

$$R_{ab} = g^{cd} R_{acbd}, \quad (4.10)$$

y el escalar de curvatura

$$R = g^{ab} R_{ab}. \quad (4.11)$$

En GTD, el tensor de curvatura es una medida de la interacción termodinámica, es decir, si el tensor de curvatura es cero indicaría la ausencia de interacción termodinámica, y sería diferente de cero para sistemas con interacción termodinámica. Por tal motivo, la curvatura en el espacio de estados de equilibrio termodinámico se llama *Curvatura termodinámica*. En este trabajo utilizaremos las siguientes métricas,

$$G^I = \left(d\Phi - I_a dE^a \right)^2 + (\delta_{ab} E^a I^b) (\delta_{cd} dE^c dI^d), \quad (4.12)$$

$$G^{II} = \left(d\Phi - I_a dE^a \right)^2 + (\delta_{ab} E^a I^b) (\eta_{cd} dE^c dI^d), \quad (4.13)$$

ambas métricas son invariantes ante transformaciones totales de Legendre [25]. Si proyectamos las métrica (4.12) y (4.13) al espacio de equilibrio termodinámico \mathcal{E} [44], se obtiene la siguientes métricas

$$\varphi^*(G^I) = g^I = \left(E^a \frac{\partial \Phi}{\partial E^a} \right) \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^c \partial E^d} dE^c dE^d \right), \quad (4.14)$$

$$\varphi^*(G^{II}) = g^{II} = \left(E^c \frac{\partial \Phi}{\partial E^c} \right) \left(\eta_{ab} \delta^{bc} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^c \partial E^d} dE^a dE^d \right), \quad (4.15)$$

donde $\delta_{ab} = \text{diag}(1, 1, \dots, 1)$ y $\eta_{ab} = \text{diag}(-1, 1, \dots, 1)$ y $\Phi = E^c \frac{\partial \Phi}{\partial E^c}$ es la identidad de Euler.

La métrica (4.14) y (4.15) quedan completamente determinada si el potencial termodinámico Φ es conocido. Por tanto, la GTD puede ser aplicada a cualquier sistema termodinámico donde Φ pueda ser especificado. En esta tesis aplicaremos lo expuesto en este capítulo a los gases reales descritos por el modelo de SRK.

Capítulo 5

GTD del Gas de Soave–Redlich–Kwong

5.1. Introducción

En este capítulo aplicaremos la GTD al gas real descrito por la ecuación fundamental de Soave–Redlich–Kwong. Calcularemos sus métricas termodinámicas y analizaremos sus propiedades termodinámicas mediante la geometría que se obtiene de éstas.

5.2. La métricas del gas de Soave–Redlich–Kwong

Para calcular la métricas del gas real de Soave–Redlich–Kwong vamos a considerar la energía libre de Helmholtz (3.20). Para el espacio fase vamos a considerar una variedad Riemanniana de cinco dimensiones con coordenadas

$$Z^A = \{f^{SRK}, T, v, -s, -p\}. \quad (5.1)$$

Con estas coordenadas la uno forma de Gibbs está dada por la ecuación:

$$\Theta = df^{SRK} + sdT + pdv. \quad (5.2)$$

Con esta información las métricas del espacio \mathcal{T} (4.12) y (4.13) toman la forma

$$G^I = \Theta^2 + (Ts + vp)(-dTds - dvdp), \quad (5.3)$$

$$G^{II} = \Theta^2 + (Ts + vp)(-dTds + dvdp). \quad (5.4)$$

Ahora, proyectamos la uno forma de Gibbs (5.2) al espacio de equilibrio termodinámico \mathcal{E} y aplicamos la condición (4.3) para obtener la ecuación:

$$df^{SRK} = -sdT - pdv. \quad (5.5)$$

La ecuación (5.5) es equivalente a la primera ley de la Termodinámica e implica las siguientes condiciones de equilibrio termodinámico:

$$-s = \frac{\partial f^{SRK}}{\partial T}, \quad -p = \frac{\partial f^{SRK}}{\partial v}. \quad (5.6)$$

Proyectando las métricas (5.3) y (5.4) o calculando directamente la relaciones (4.14) y (4.15) se obtiene la siguientes métricas termodinámica:

$$g_{GTD}^I = f^{SRK} \left[\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T^2} dT^2 + 2 \frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T \partial v} dT dv + \frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial v^2} dv^2 \right], \quad (5.7)$$

$$g_{GTD}^{II} = f^{SRK} \left[- \frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T^2} dT^2 + \frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial v^2} dv^2 \right]. \quad (5.8)$$

Para calcular explícitamente los coeficientes de las métricas (5.7) y (5.8) utilizamos la ecuación fundamental (3.20), con la cual obtenemos, para las segundas derivadas,

$$\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T^2} = \frac{k_B a \bar{\alpha}_{TT}}{Rb} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) - \frac{3k_B}{2T}, \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial T \partial v} = \frac{k_B a \bar{\alpha}_T}{Rb(v+b)} - \frac{k_B}{(v-b)}, \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial^2 f^{SRK}}{\partial v^2} = \frac{k_B T}{(v-b)^2} - \frac{k_B a \bar{\alpha}}{Rb(v+b)^2}, \quad (5.11)$$

con f^{SRK} dada por la expresión (3.20) y los subíndices T indicando derivación con respecto a la temperatura T , considerando la ecuación (2.13) tenemos que,

$$\bar{\alpha}_T = \bar{\beta} \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{TT_C}}. \quad (5.12)$$

$$\bar{\alpha}_{TT} = \frac{\bar{\beta}}{2T} \left[\bar{\beta} + \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{TT_C}} \right]. \quad (5.13)$$

También es posible mostrar que se cumple con la identidad de Euler:

$$f^{SRK} = T \frac{\partial f^{SRK}}{\partial T} + v \frac{\partial f^{SRK}}{\partial v}. \quad (5.14)$$

5.3. Curvatura del gas de SRK

En esta sección calcularemos los escalares de curvatura R_{GTD}^I y R_{GTD}^{II} de los espacio de equilibrio termodinámico \mathcal{E}^I y \mathcal{E}^{II} descritos por las métricas (5.7) y (5.8). Esto lo haremos mediante la expresión (4.11) y el programa algebraico de computación Maple 18.

5.3.1. Curvatura R_{GTD}^I

Utilizando la métrica (5.7) y el programa algebraico de computación Maple 18, obtenemos la siguiente expresión para escalar de curvatura R_{GTD}^I :

$$R_{GTD}^I = \frac{2R^2 b^2 T (v-b)^2 (v+b)^2 \mathcal{R}^I(T, v)}{f^{SRK} \left\{ [2T a \bar{\alpha}_{TT} \ln\left(\frac{v+b}{b}\right) - 3Rb] [TRb(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(v-b)^2] - 2T(v-b)^2 [a\bar{\alpha}_T(v-b) - Rb(v+b)] \right\}^2}, \quad (5.15)$$

donde \mathcal{R}^I es diferente de cero en aquellos puntos donde el denominador se hace cero, y es demasiado extensa para escribirse en forma compacta. Para analizar el comportamiento de este escalar de curvatura hacemos un análisis numérico. La figura 5.1 muestra como cambia el escalar de curvatura R_{GTD}^I con la temperatura T y el volumen v .

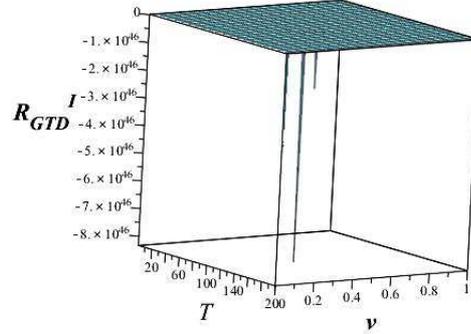


Figura 5.1: Escalar de curvatura R_{SRK}^{GTD} como función de la temperatura T y el volumen v con $R = 8.314 JK^{-1}$, $a = 0.42748 \frac{R^2 T_C^{\frac{5}{2}}}{P_C}$, $b = 0.08664 \frac{R T_C}{P_C}$ y los valores para el gas Helio: (^4H) : $T_C = 5.3K$, $\omega = -0.387$ y $P_C = 0.23 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$ [41][42].

Un comportamiento más detallado del escalar de curvatura R_{GTD}^I lo podemos llevar a cabo considerando un volumen constante, como lo muestra la figura 5.2. En estas gráficas podemos observar que tenemos dos singularidades, una de ellas corresponde al valor de la temperatura para el cual la energía libre de Helmholtz es cero y por tanto esta singularidad no tiene interpretación física (gráfica de la izquierda). La segunda singularidad corresponden a una de las temperaturas crítica ($T_2 = 137.5889525 K$) encontradas al analizar los criterios de estabilidad, sección 3.5 (gráfica de la derecha). Entonces de acuerdo con la GTD, estas singularidades de curvatura corresponde a transiciones de fase de primer orden, ya que la métrica que se utilizó para calcular el escalar de curvatura es la que detecta dicho orden de transición de fase.

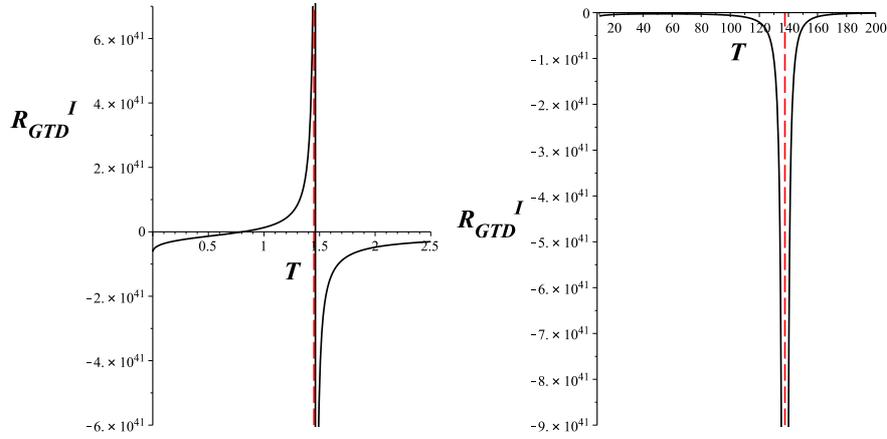


Figura 5.2: Escalar de curvatura R_{GTD}^I como función de la temperatura T , en los intervalos donde se encuentran las singularidades. Para estas gráficas hemos considerado: $R = 8.314 JK^{-1}$, $a = 0.42748 \frac{R^2 T_C^{\frac{5}{2}}}{P_C}$, $b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C}$ y los valores para el gas Helio: $({}^4H)$: $T_C = 5.3K$, $\omega = -0.387$ y $P_C = 0.23 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$ [41][42]. .

5.3.2. Curvatura R_{GTD}^{II}

Utilizando la métrica (5.8) y el programa algebraico de computación Maple 18, obtenemos la siguiente expresión para escalar de curvatura R_{GTD}^{II} :

$$R_{GTD}^{II} = \frac{2R^4 b^2 T^2 v^4 (v-b)^4 (v+b)^4 \mathcal{R}^{II}(T, v)}{k_B^4 f^{SRK} \left[2aT\bar{\alpha}_{TT} \ln\left(\frac{v+b}{b}\right) + 3Rb \right]^2 \left[\bar{\alpha}a(b-v)^2(b+2v) - RTv^2(v+b)^2 \right]^2} \quad (5.16)$$

donde \mathcal{R}^{II} es diferente de cero en aquellos puntos donde el denominador se hace cero, y tiene la forma,

$$\mathcal{R}^{II}(T, v) = \mathcal{N}_1(T, v) + \mathcal{N}_2(T, v) + \mathcal{N}_3(T, v) + \mathcal{N}_4(T, v),$$

donde,

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_1(T, v) &= \frac{2ak_B^3\bar{\alpha}_{TT}}{vR(v+b)} \left[\frac{a\bar{\alpha}_{TT}}{Rb} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \frac{3}{2T} \right] \left[\frac{T}{(b-v)^3} + \frac{a\bar{\alpha}(3v^2+3vb+b^2)}{Rv^3(v+b)^3} \right], \\
\mathcal{N}_2(T, v) &= -\frac{k_B^3}{v^4R^2(v+b)^4(v-b)^4} \left[\frac{a\bar{\alpha}_{TT}}{Rb} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \frac{3}{2T} \right] \times \\
&\quad \times \left[a\bar{\alpha}_T(b-v)(b^2+bv-2v^2) + Rv^2(b+v)^2 \right]^2, \\
\mathcal{N}_3(T, v) &= -\frac{k_B^3a^2\bar{\alpha}_{TT}^2}{v^2R^2(v+b)^2} \left[\frac{T}{(b-v)^2} - \frac{a\bar{\alpha}_T(b+2v)}{Rv^2(v+b)^2} \right], \\
\mathcal{N}_4(T, v) &= -k_B \left[\frac{a\bar{\alpha}(b+2v)}{Rv^2(v+b)^2} - \frac{T}{(b-v)^2} \right] \left[\frac{a\bar{\alpha}_T(b+2v)}{Rv^2(v+b)^2} - \frac{1}{(b-v)^2} \right] \times \\
&\quad \times \left[\frac{a\bar{\alpha}_{TTT}}{Rb} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) - \frac{3}{2T^2} \right],
\end{aligned}$$

en estas expresiones el subíndice T indica derivada con respecto a la temperatura T . Explícitamente estas cantidades son:

$$\bar{\alpha}_T = \bar{\beta} \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{TT_C}}. \quad (5.17)$$

$$\bar{\alpha}_{TT} = \frac{\bar{\beta}}{2T} \left[\bar{\beta} + \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{TT_C}} \right], \quad (5.18)$$

$$\bar{\alpha}_{TTT} = -\frac{3\bar{\beta}}{4T^2} \left[\frac{\bar{\beta}}{T_C} + \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{TT_C}} \right], \quad (5.19)$$

junto con la ecuación (2.13). Este resultado indica que para los gases que cumplen con el modelo de Soave–Redlich–Kwong existe interacción termodinámica, puesto que la curvatura es distinta de cero, como se espera para un gas real.

Ahora bien, de acuerdo con la clasificación de Ehrenfest [17] (sección 2.8) tendremos una transición de fase de orden n en los puntos donde las derivadas de ese orden presenten divergencias o discontinuidades. En el modelo del gas real de Soave–Redlich–Kwong, de acuerdo con la ecuación (5.16), el escalar de curvatura R_{SRK}^{GTD} presenta singularidades en los puntos para los cuales se cumplen las ecuaciones siguiente:

$$f^{SRK} = 0 \quad (5.20)$$

$$\frac{a\bar{\beta}}{T_c T} \left[\bar{\beta} + \left(\frac{\bar{\alpha}}{T_r} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \ln \left(\frac{v+b}{b} \right) + 3Rb = 0, \quad (5.21)$$

$$\bar{\alpha}a(b-v)^2(b+2v) - RTv^2(v+b)^2 = 0, \quad (5.22)$$

$$(5.23)$$

donde hemos utilizado la ecuación (5.18). Analizando estas ecuaciones observamos lo siguiente:

1. Los puntos (T, v) que cumplen la ecuación (5.20) son aquellos para los que no existe la ecuación fundamental y por tanto tampoco una métrica termodinámica. Por tanto las soluciones a esta ecuación no se pueden considerar como física.
2. Los puntos (T, v) que cumplen la ecuación (5.21) se encuentran en el campo de los números complejos, o podemos decir que no tiene solución en el campo de los números reales, por tanto, tampoco se pueden considerar como físicos.
3. Los puntos (T, v) que cumplen la ecuación (5.22) puede tener soluciones en el campo real, y estos puntos son donde tiene lugar las singularidades que, de acuerdo con la GTD, tendrán una interpretación física.

La figura 5.3 ilustra el comportamiento de la curvatura para el gas de Helio 4. En esta gráfica se puede apreciar la única singularidad física de este escalar. La Figura 5.4 muestra la curvatura como función de la temperatura. En esta gráfica se puede observar la temperatura a la que tiene lugar la singularidad del escalar para el caso particular del gas helio 4.

De este análisis podemos concluir que la variedad de estados de equilibrio termodinámico para gases reales representados por el modelo de SRK presenta singularidades de curvatura que puede representar características físicas de estos sistemas termodinámicos.

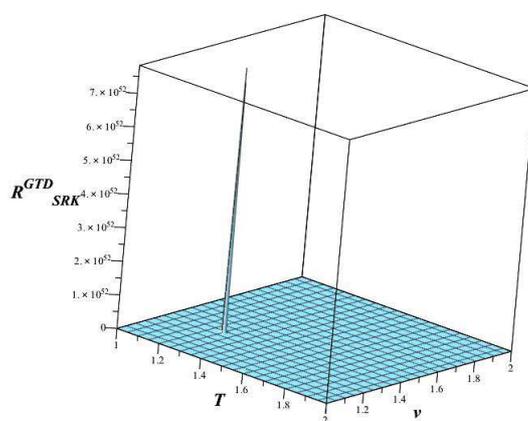


Figura 5.3: Escalar de curvatura R_{SRK}^{GTD} como función de la temperatura T y el volumen v con $R = 8.314 JK^{-1}$, $a = 0.42748 \frac{R^2 T_C^{\frac{5}{2}}}{P_C}$, $b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C}$ y los valores para el gas Helio: (^4H) : $T_C = 5.3K$, $\omega = -0.387$ y $P_C = 0.23 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$ [41][42].

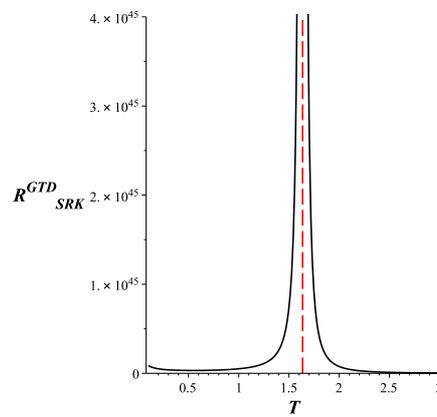


Figura 5.4: Escalar de curvatura R_{SRK}^{GTD} como una función de la temperatura T con $R = 8.314 JK^{-1}$, $a = 0.42748 \frac{R^2 T_C^{\frac{5}{2}}}{P_C}$, $b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C}$ y considerando los siguientes valores para el Helio: (4H): $T_C = 5.3K$, $\omega = -0.387$ y $P_C = 0.23 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$ [41][42].

Capítulo 6

Conclusiones

En esta tesis se estudio la Geometrotermodinámica (GTD) de los gases reales modelados por la ecuación de estado de Soave–Redlich—Kwong. Para poder llevar a cabo este propósito fue necesario deducir el potencial termodinámico que describe este sistema físico y utilizar las métricas de la GTD que son invariantes ante transformaciones totales de Legendre. El trabajo realizado durante esta investigación nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones y resultados:

1. Es posible obtener la ecuación fundamental o potencial termodinámico de un sistema termodinámico a partir del conocimiento de sólo una ecuación de estado mediante la aplicación de un principio de correspondencia que permita, bajo consideraciones particulares, recobrar la ecuación fundamental o potencial termodinámico del sistema más simple, el gas ideal. Esto se mostró en la sección 3.3
2. Para llevar a cabo un estudio físico adecuado de un sistema termodinámico es necesario verificar que exista consistencia en las unidades físicas de las cantidades a utilizar en dicho estudio. En nuestro caso en el apéndice A se verificó que el potencial termodinámico estuviera dado en las unidades adecuadas.
3. Se calcularon la capacidad calorífica C_v^{SRK} , el coeficiente de expansión térmica $\bar{\alpha}_p$ y el coeficiente de compresibilidad isotérmica κ_T para los gases reales modelados por la ecuación de estado de SRK. Ecuaciones (3.22), (3.23), (3.24) y el apéndice D.

4. Se estudió la estabilidad de los gases reales descritos por la ecuación de estado de SRK, sección 3.5, encontrándose que existen valores críticos que separan los estados estables de los no estables, , ecuación (3.35). Por tanto concluimos que mediante el modelo de SRK es posible determinar la estabilidad de los gases reales estudiados, y de esta manera poder encontrar puntos críticos donde puede haber transiciones de fase, puntos que pueden ser diferentes de las que se puede encontrar con el criterio de Ehrenfest.
5. La información termodinámica de los gases reales descritos por la ecuación de estado de SRK se geometriza mediante una variedad Riemanniana de estados de equilibrio \mathcal{E} definida a través de la métricas invariante de Legendre (5.7) y (5.8).
6. Las métricas (5.7) y (5.8) describen correctamente la interacción termodinámica de los gases reales descritos por el modelo de Soave–Redlich–Kwong al encontrarse que sus respectivos escalares de curvatura, (5.15) y (5.16), para este modelo, son diferentes de cero.

Modelo de Soave–Redlich–Kwong

Termodinámica	Geometrotermodinámica
Sí hay interacción termodinámica	El escalar de curvatura es diferente de cero

7. Las transiciones de fase de primer orden de los gases reales descrito por el modelo de SRK están representadas por singularidades del escalar de curvatura (5.15).

8. Las transiciones de fase de segundo orden de los gases reales descrito por el modelo de SRK están representadas por singularidades del escalar de curvatura (5.16).

Modelo de Soave–Redlich–Kwong

Funciones de respuesta	Escalar de curvatura
$\alpha_P = \frac{(v-b)(v+b) [Rv(v+b) - a\bar{\alpha}_T(v-b)]}{[RTv^2(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2]}$ $\kappa_T = \frac{v(v+b)^2(v-b)^2}{[RTv^2(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2]}$	$R_{GTD}^{II} = \frac{2R^4 b^2 T^2 v^4 (v-b)^4 (v+b)^4 \mathcal{R}^{II}(T,v)}{k_B^4 f^{SRK} \left[2aT\bar{\alpha}_{TT} \ln\left(\frac{v+b}{b}\right) + 3Rb \right]^2 \left[\bar{\alpha}a(b-v)^2(b+2v) - RTv^2(v+b)^2 \right]^2}$

Finalmente, podemos concluir que el formalismo de la Geometrotermodinámica, que tiene como bases fundamentales la *Geometría Diferencial* y la *Invariancia de Legendre*, es consistente para analizar gases reales descritos por el modelo de Soave-Redlich-Kwong.

Apéndice A

Sistema Internacional de Unidades (SI)

En el SI, las variables y constantes que se utilizaron en este trabajo tienen las siguientes unidades:

- Energía libre de Helmholtz F :

$$\left[F \right]_U = \text{Joules} . \quad (\text{A.1})$$

- Volumen v :

$$\left[v \right]_U = \text{metro}^3 . \quad (\text{A.2})$$

- Presión p :

$$\left[p \right]_U = \frac{N}{\text{metro}^2} . \quad (\text{A.3})$$

- Temperatura T :

$$\left[T \right]_U = \text{Kelvin} = K . \quad (\text{A.4})$$

- Entropía s :

$$\left[s \right]_U = \frac{\text{Joule}}{K}. \quad (\text{A.5})$$

- Constante de Boltzman $k_B = 1.3806504 \times 10^{-23} \frac{\text{Joules}}{K}$:

$$\left[k_B \right]_U = \frac{\text{Joules}}{K}. \quad (\text{A.6})$$

- Constante universal de los gases $R = 8.314 JK^{-1} mol^{-1}$:

$$\left[R \right]_U = JK^{-1}. \quad (\text{A.7})$$

- Constante de los gases reales $a = 0.42747 \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$:

$$\left[a \right]_U = \left[\frac{R^2 T_C^2}{P_C} \right]_U = \frac{J^2 K^{-2} K^2}{Nm^{-2}} = \frac{J^2 m^2}{N}. \quad (\text{A.8})$$

- Constante de los gases reales $b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C}$:

$$\left[b \right]_U = \left[\frac{RT_C}{P_C} \right]_U = \frac{JK^{-1}K}{Nm^{-2}} = \frac{J}{Nm^{-2}} \frac{Nm}{Nm^{-2}} = m^3. \quad (\text{A.9})$$

- La masa m

$$\left[m \right]_U = Kg. \quad (\text{A.10})$$

- La constante de Planck h

$$\left[h \right]_U = J \cdot s. \quad (\text{A.11})$$

Ahora bien, la expresión explícita de f^{RK} para el modelo de Soave-Redlich-Kwong es

$$f^{SRK} = -k_B T \ln(v - b) + \frac{k_B a \bar{\alpha}(T)}{Rb} \ln\left(\frac{v + b}{v}\right) - \frac{3k_B T}{2} \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) \quad (\text{A.12})$$

la cual se puede poner en la forma:

$$f^{SRK} = -k_B T \left\{ \ln(v - b) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) \right\} + \frac{k_B a \bar{\alpha}(T)}{Rb} \ln\left(\frac{v + b}{v}\right) \quad (\text{A.13})$$

$$f^{SRK} = -k_B T \ln \left[(v - b) \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{k_B a \bar{\alpha}(T)}{Rb} \ln\left(\frac{v + b}{v}\right) \quad (\text{A.14})$$

Entonces, de acuerdo con las convenciones de las unidades antes mencionadas, tenemos que

▪

$$\left[k_B T \right]_U = \left[\frac{J}{K} \right] [K] = J,$$

▪

$$\left[\frac{k_B a \bar{\alpha}(T)}{Rb} \right]_U = \frac{\left[\frac{J}{K} \right] \left[\frac{J^2 m^2}{N} \right] [1]}{\left[J K^{-1} \right] \left[\frac{J}{N m^{-2}} \right]} = J.$$

Entonces, de acuerdo con (A.15), las unidades de f^{SRK} son:

$$\begin{aligned}
\left[f^{SRK} \right]_U &= \left[-k_B T \right]_U \left[\ln \left[(v-b) \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right]_U + \\
&+ \left[\frac{k_B a \bar{\alpha}(T)}{Rb} \right]_U \left[\ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \right]_U \\
\left[f^{SRK} \right]_U &= \left[k_B T \right]_U \left[(v-b) \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]_U + \\
&+ \left[\frac{k_B a \bar{\alpha}(T)}{Rb} \right]_U \left[\frac{v+b}{v} \right]_U \\
\left[f^{SRK} \right]_U &= J \left[m^3 \left(\frac{kgJ}{J^2 s^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + J \left[\left(\frac{m^3}{m^3} \right) \right] \\
\left[f^{SRK} \right]_U &= J \left[m^3 \left(\frac{kg}{J s^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + J \\
\left[f^{SRK} \right]_U &= J \left[m^3 \left(\frac{kg}{Nm s^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + J \\
\left[f^{SRK} \right]_U &= J \left[m^3 \left(\frac{kg}{Kg m^2 s^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + J \\
\left[f^{SRK} \right]_U &= J \left[m^3 \left(\frac{1}{m^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + J \\
\left[f^{SRK} \right]_U &= J \left[m^3 \left(\frac{1}{m^3} \right) \right] + J \\
\left[f^{SRK} \right]_U &= J + J = J
\end{aligned}$$

Por tanto la energía libre de Helmholtz f^{SRK} tiene como unidades Joules (J), como lo indica la Termodinámica clásica.

Apéndice B

Función de partición para el gas ideal

De acuerdo con [39] la función de partición para $N = 1$ ¹ se obtiene mediante la expresión:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^3} \int d^3r \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T} \right] dp_x dp_y dp_z, \\ &= \frac{v}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{p_x^2}{2mk_B T} \right] \exp \left[-\frac{p_y^2}{2mk_B T} \right] \exp \left[-\frac{p_z^2}{2mk_B T} \right] dp_x dp_y dp_z, \\ &= \frac{8v}{h^3} \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{p_x^2}{2mk_B T} \right] \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{p_y^2}{2mk_B T} \right] \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{p_z^2}{2mk_B T} \right] dp_x dp_y dp_z, \\ &= \frac{8v}{h^3} \left[\frac{1}{2} \sqrt{2\pi mk_B T} \right] \left[\frac{1}{2} \sqrt{2\pi mk_B T} \right] \left[\frac{1}{2} \sqrt{2\pi mk_B T} \right], \\ &= \frac{v}{h^3} \left(2\pi mk_B T \right)^{\frac{3}{2}}, \\ &= v \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \tag{B.1}$$

Por tanto, la función de partición para un sistema N partículas no distinguibles que no están interactuando (gas ideal) está dada por la expresión,

¹Página 170 de [39]

$$\frac{Z_{id}^N}{N!} = Z^N, \quad (\text{B.2})$$

de donde obtenemos,

$$\frac{Z_{id}^N}{N!} = v^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}. \quad (\text{B.3})$$

También de la mecánica estadística sabemos que la energía libre de Helmholtz F está dada por la expresión

$$F = -N k_B T \ln Z, \quad (\text{B.4})$$

donde k_B representa la constante de Boltzman y Z a la función de partición. Entonces, para el caso del gas idel, sutituyendo la función de partición (B.3) en la ecuación (B.4) obtenemos la energía libre de Helmholtz para el gas ideal.

$$\begin{aligned} F^{id} &= -N k_B T \ln \frac{Z_{id}^N}{N!}, \\ &= -k_B T \ln \left[v^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right], \\ &= -N k_B T \left[\ln v + \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$F^{id} = -N k_B T \left[\ln v + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right], \quad (\text{B.5})$$

de donde obtenemos la densidad,

$$f^{id} = -k_B T \left[\ln v + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right]. \quad (\text{B.6})$$

Apéndice C

Invariancia de Legendre

C.1. Potenciales Termodinámicos

Consideremos la transformación de Legendre para los potenciales termodinámicos y las métricas[48]

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \delta_{kl} \tilde{E}^k \tilde{I}^l \quad ; \quad E^i = -\tilde{I}^i \quad ; \quad E^j = \tilde{E}^j; \quad I^i = \tilde{E}^i; \quad I^j = \tilde{I}^j. \quad (\text{C.1})$$

Donde $i \cup j$ es cualquier disposición de conjuntos ajenos de índices $\{1, \dots, n\}$, y $k, l, = 1, \dots, i$. En particular, para $i = \{1, \dots, n\}$ e $i = \emptyset$, se obtiene la transformación total de Legendre y la identidad, respectivamente. Vamos a mostrar qué significa esto a través de un ejemplo.

Consideremos las variables U, S, V, T y p . Entonces, la transformación de Legendre será

$$(U, S, V, T, p) \longrightarrow (\tilde{U}, \tilde{S}, \tilde{V}, \tilde{T}, \tilde{p}), \quad (\text{C.2})$$

con las siguientes posibilidades:

- Transformación de Legendre parcial: $i = \{1\}$, $j = \{2\}$, $i \cup j = \{1, 2\}$ y $k, l = \{1\}$, entonces

$$\begin{aligned} E^a &= \{S, V\} & ; & & I^a &= \{T, -p\} \\ \tilde{E}^a &= \{\tilde{S}, \tilde{V}\} & ; & & \tilde{I}^a &= \{\tilde{T}, -\tilde{p}\} \\ \Phi &= U & ; & & \tilde{\Phi} &= \tilde{U}_1, \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

entonces,

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \tilde{E}^1 \tilde{I}^1 \quad \Rightarrow \quad U = \tilde{U}_1 - \tilde{S} \tilde{T}, \quad (\text{C.4})$$

y

$$\begin{aligned} E^1 &= -\tilde{I}^1 & \Rightarrow & S = -\tilde{T}, \\ E^2 &= \tilde{E}^2 & \Rightarrow & V = \tilde{V}, \\ I^2 &= \tilde{E}^1 & \Rightarrow & T = \tilde{S}, \\ I^2 &= \tilde{I}^2 & \Rightarrow & -p = -\tilde{p}. \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Usando las relaciones (C.5) en (C.4) obtenemos,

$$U = \tilde{U}_1 + T(-S), \quad (\text{C.6})$$

de donde obtenemos

$$\tilde{U}_1 = U - TS. \quad (\text{C.7})$$

Si definimos $\tilde{U}_1 = F$, obtenemos la energía libre de Helmholtz:

$$F = U - TS. \quad (\text{C.8})$$

- Transformación de Legendre parcial: $i = \{2\}$, $j = \{1\}$, $i \cap j = \emptyset$ y $k, l = \{2\}$. Entonces,

$$\begin{aligned} E^a &= \{S, V\} & ; & & I^a &= \{T, -p\} \\ \tilde{E}^a &= \{\tilde{S}, \tilde{V}\} & ; & & \tilde{I}^a &= \{\tilde{T}, -\tilde{p}\} \\ \Phi &= U & ; & & \tilde{\Phi} &= \tilde{U}_2, \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

entonces,

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \tilde{E}^2 \tilde{I}^2 \quad \Rightarrow \quad U = \tilde{U}_2 + \tilde{V} \tilde{p}, \quad (\text{C.10})$$

y

$$\begin{aligned} E^2 &= -\tilde{I}^2 & \Rightarrow & \quad V = \tilde{p}, \\ E^1 &= \tilde{E}^1 & \Rightarrow & \quad S = \tilde{S}, \\ I^2 &= \tilde{E}^2 & \Rightarrow & \quad -p = \tilde{V}, \\ I^1 &= \tilde{I}^1 & \Rightarrow & \quad T = \tilde{T}. \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Usando las relaciones (C.11) en (C.10) obtenemos

$$U = \tilde{U}_2 + (-p)V, \quad (\text{C.12})$$

de donde obtenemos,

$$\tilde{U}_2 = U + pV. \quad (\text{C.13})$$

Si definimos $\tilde{U}_1 = H$, obtenemos la entalpía:

$$H = U + pV. \quad (\text{C.14})$$

- Transformación de Legendre total: $i = \{1, 2\}$, $j = \emptyset$, $i \cup j = \{1, 2\}$ y $k, l = \{1, 2\}$, entonces

$$\begin{aligned} E^a &= \{S, V\} & ; & \quad I^a = \{T, -p\} \\ \tilde{E}^a &= \{\tilde{S}, \tilde{V}\} & ; & \quad \tilde{I}^a = \{\tilde{T}, -\tilde{p}\} \\ \Phi &= U & ; & \quad \tilde{\Phi} = \tilde{U}_3, \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

entonces,

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \tilde{E}^1 \tilde{I}^1 - \tilde{E}^2 \tilde{I}^2 \quad \Rightarrow \quad U = \tilde{U}_3 - \tilde{S} \tilde{T} + \tilde{V} \tilde{p}, \quad (\text{C.16})$$

y

$$\begin{aligned} E^1 &= -\tilde{I}^1 & \Rightarrow & S = -\tilde{T}, \\ E^2 &= -\tilde{I}^2 & \Rightarrow & V = \tilde{p}, \\ I^1 &= \tilde{E}^1 & \Rightarrow & T = \tilde{S}, \\ I^2 &= \tilde{E}^2 & \Rightarrow & -p = \tilde{V}. \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Usando las relaciones (C.17) en (C.16) obtenemos

$$U = \tilde{U}_3 - T(-S) + (-p)V, \quad (\text{C.18})$$

de donde obtenemos,

$$\tilde{U}_2 = U - TS + pV, \quad (\text{C.19})$$

si definimos $\tilde{U}_1 = G$, obtenemos la energía libre de Gibbs:

$$G = U - TS + pV. \quad (\text{C.20})$$

- Identidad: $i = \emptyset$, $j = \{1, 2\}$, $i \cup j = \{1, 2\}$ y $k, l = \emptyset$, entonces

$$\begin{aligned} E^a &= \{S, V\} & ; & & I^a &= \{T, -p\} \\ \tilde{E}^a &= \{\tilde{S}, \tilde{V}\} & ; & & \tilde{I}^a &= \{\tilde{T}, -\tilde{p}\} \\ \Phi &= U & ; & & \tilde{\Phi} &= \tilde{U}_4, \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

entonces,

$$\Phi = \tilde{\Phi} \quad \Rightarrow \quad U = \tilde{U}_4, \quad (\text{C.22})$$

y

$$\begin{aligned} E^1 &= \tilde{E}^1 & \Rightarrow & S = \tilde{S}, \\ E^2 &= \tilde{E}^2 & \Rightarrow & V = \tilde{V}, \\ I^1 &= \tilde{I}^1 & \Rightarrow & T = \tilde{T}, \\ I^2 &= \tilde{I}^2 & \Rightarrow & -p = -\tilde{p}. \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

C.2. Métrica GTD

Consideremos la invariancia ante transformaciones totales de Legendre, esto es,

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \delta_{kl} \tilde{E}^k \tilde{I}^l \quad ; \quad E^i = -\tilde{I}^i \quad ; \quad I^i = \tilde{E}^i, \quad (\text{C.24})$$

con

$$i = \{1, \dots, n\} \quad ; \quad j = \emptyset \quad ; \quad i \cup j = \{1, 2\} \quad ; \quad k, l = \{1, \dots, n\}. \quad (\text{C.25})$$

Primero mostremos la invariancia de la uno forma Θ :

$$\begin{aligned} \Theta &= d\Phi - \delta_{ab} I^a dE^b, \\ &= d\left[\tilde{\Phi} - \delta_{kl} \tilde{E}^k \tilde{I}^l\right] - \delta_{kl} I^k dE^l, \\ &= d\tilde{\Phi} - \delta_{kl} \tilde{E}^k d\tilde{I}^l - \delta_{kl} \tilde{I}^l d\tilde{E}^k - \delta_{kl} I^k dE^l. \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

Aplicando (C.24) obtenemos

$$\begin{aligned} \Theta &= d\tilde{\Phi} - \delta_{kl} \tilde{E}^k d\tilde{I}^l - \delta_{kl} \tilde{I}^l d\tilde{E}^k - \delta_{kl} \tilde{E}^k d(-\tilde{I}^l), \\ &= d\tilde{\Phi} - \delta_{kl} \tilde{E}^k d\tilde{I}^l - \delta_{kl} \tilde{I}^l d\tilde{E}^k + \delta_{kl} \tilde{E}^k d\tilde{I}^l, \\ &= d\tilde{\Phi} - \delta_{kl} \tilde{I}^l d\tilde{E}^k, \\ &= \tilde{\Theta}. \end{aligned} \quad (\text{C.27})$$

Por tanto, la uno forma es invariante ante una transformación total de Legendre.

C.2.1. Métrica G^I

Vamos a mostrar que la métrica G^I es invariante ante una transformación total de Legendre.

$$\begin{aligned} G^I &= \Theta^2 + (\delta_{ab}E^a I^b)(\delta_{cd}dE^c dI^d) \\ &= \Theta^2 + \left(\delta_{kl}E^k I^l\right)\left(\delta_{kl}dE^k dI^l\right). \end{aligned} \quad (C.28)$$

Aplicando (C.24) obtenemos

$$\begin{aligned} G^I &= \tilde{\Theta}^2 + \left[\delta_{kl}(-\tilde{I}^k)\tilde{E}^l\right]\left[\delta_{kl}d(-\tilde{I}^k)d\tilde{E}^l\right], \\ &= \tilde{\Theta}^2 + \left(\delta_{kl}\tilde{I}^k\tilde{E}^l\right)\left(\delta_{kl}d\tilde{I}^k d\tilde{E}^l\right), \\ &= \tilde{\Theta}^2 + \left(\delta_{ab}\tilde{I}^a\tilde{E}^b\right)\left(\delta_{cd}d\tilde{I}^c d\tilde{E}^d\right), \\ &= \tilde{G}^I. \end{aligned} \quad (C.29)$$

Por tanto, la métrica es invariante ante una transformación total de Legendre.

C.2.2. Métrica G^{II}

Análogamente:

$$\begin{aligned} G^{II} &= \Theta^2 + \left(\delta_{ab}E^a I^b\right)\left(\eta_{cd}dE^c dI^d\right), \\ &= \Theta^2 + \left(\delta_{kl}E^k I^l\right)\left(\eta_{kl}dE^k dI^l\right). \end{aligned} \quad (C.30)$$

Aplicando (C.24) obtenemos

$$\begin{aligned}
G^{II} &= \tilde{\Theta}^2 + \left[\delta_{kl}(-\tilde{I}^k)\tilde{E}^l \right] \left[\eta_{kl}d(-\tilde{I}^k)d\tilde{E}^l \right], \\
&= \tilde{\Theta}^2 + \left(\delta_{kl}\tilde{I}^k\tilde{E}^l \right) \left(\eta_{kl}d\tilde{I}^kd\tilde{E}^l \right), \\
&= \tilde{\Theta}^2 + \left(\delta_{ab}\tilde{I}^a\tilde{E}^b \right) \left(\eta_{cd}d\tilde{I}^cd\tilde{E}^d \right), \\
&= \tilde{G}^{II}.
\end{aligned} \tag{C.31}$$

Por tanto, la métrica es invariante ante una transformación total de Legendre.

Apéndice D

Cálculo de κ_T y α_P

De acuerdo con la Termodinámica clásica, el coeficiente de expansión térmica α_P y el coeficiente de compresibilidad isotérmica κ_T están definidos como

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{D.1})$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T, \quad (\text{D.2})$$

porque hemos considerado el volumen por mol $v = \frac{V}{n}$. Para calcular los coeficientes α_P y κ_T utilizaremos la siguiente ecuación de estado:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\bar{\alpha}(T)}{v(v+b)}. \quad (\text{D.3})$$

- Para calcular el coeficiente α derivamos de manera implícita la ecuación de estado (D.3) con respecto a T , manteniendo la presión p constante, de la siguiente manera:

$$\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a\bar{\alpha}(T)}{v(v+b)} \right) \right]_p, \quad (\text{D.4})$$

de donde obtenemos

$$0 = \frac{Rv(v+b) - a\bar{\alpha}_T(v-b)}{v(v-b)(v+b)} - \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_p \left[\frac{RTv^2(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2}{v^2(v-b)^2(v+b)^2} \right], \quad (\text{D.5})$$

despejando $\left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_p$ de (D.5) obtenemos,

$$\left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_p = \frac{v(v-b)(v+b) [Rv(v+b) - a\bar{\alpha}_T(v-b)]}{[RTv^2(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2]}. \quad (\text{D.6})$$

Entonces, de acuerdo con (D.1), el coeficiente de expansión térmica tiene la siguiente forma:

$$\alpha_P = \frac{(v-b)(v+b) [Rv(v+b) - a\bar{\alpha}_T(v-b)]}{[RTv^2(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2]}. \quad (\text{D.7})$$

- Para calcular el coeficiente κ_T derivamos de manera explícita la ecuación de estado (D.3) con respecto a v , manteniendo la temperatura T constante, de la siguiente manera:

$$\left[\frac{\partial p}{\partial v} \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a\bar{\alpha}(T)}{v(v+b)} \right) \right]_T. \quad (\text{D.8})$$

Realizando las operaciones llegamos a la expresión

$$\left[\frac{\partial p}{\partial v} \right]_T = \frac{[-RTv^2(v+b)^2 + a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2]}{v^2(v+b)^2(v-b)^2}. \quad (\text{D.9})$$

Considerando la siguiente propiedad de las derivadas parciales:

$$\left[\frac{\partial v}{\partial p} \right]_T = \frac{1}{\left[\frac{\partial p}{\partial v} \right]_T}, \quad (\text{D.10})$$

sustituyendo la ecuación (D.9) en la ecuación (D.10) obtenemos

$$\left[\frac{\partial v}{\partial p} \right]_T = \frac{v^2(v+b)^2(v-b)^2}{\left[-RTv^2(v+b)^2 + a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2 \right]}. \quad (\text{D.11})$$

Utilizando esta expresión en la relación (D.2) obtenemos el coeficiente de compresibilidad isotérmica κ_T :

$$\kappa_T = \frac{v(v+b)^2(v-b)^2}{\left[RTv^2(v+b)^2 - a\bar{\alpha}(2v+b)(v-b)^2 \right]}. \quad (\text{D.12})$$

De acuerdo con la clasificación de Ehrenfest, las transiciones de fase de segundo orden ocurren donde las segundas derivadas de la energía libre de Gibbs \mathcal{G} divergen. Considerando la primera ley de la Termodinámica,

$$d\mathcal{G} = -s dT + v dp, \quad (\text{D.13})$$

que implica las siguientes condiciones de equilibrio termodinámico:

$$s = - \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right]_p, \quad (\text{D.14})$$

$$v = \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p} \right]_T. \quad (\text{D.15})$$

Sustituyendo la relación (D.15) en las ecuaciones (D.1) y (D.2) para α_p y κ_T obtenemos

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p} \right]_T \right)_p, \quad (\text{D.16})$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p} \right]_T \right)_T. \quad (\text{D.17})$$

Por tanto α_p y κ_T son segundas derivadas de la energía libre de Gibbs, por lo cual sus divergencias implicarán transiciones de fase de segundo orden.

Bibliografía

- [1] Euclides. (1982) *Los elementos*, Gredos S.A., Madrid, 1982.
- [2] Newton, I., and Rada García, E. (2011). *Principios matemáticos de la filosofía natural*. Madrid: Alianza.
- [3] Osserman, R. (2011). *Poetry of the universe*. New York: Anchor Books.
- [4] Alexandrov, A., Kolomogorov, A., and Lavrent'ev, M. (1963). *Mathematics*. Cambridge, Mass.: M.I.T. Press.
- [5] Weinberg, S. (1972). *Gravitation and Cosmology: Principles and Applications of the General Theory of Relativity*. New York: John Wiley and Sons.
- [6] B. Riemann, traducción de R. Dedekind. (2020). *Sobre las Hipótesis que sirven de fundamento a la Geometría*. Recuperado 23 febrero 2020, de <http://casanchi.com/ref/riemann03.htm>.
- [7] Schutz, B. (2018). *A first course in general relativity*. Cambridge [etc.]: Cambridge University Press.
- [8] J.W. Gibbs. (1873) *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.
- [9] García Colín, L., y Velasco, R. (1991). *Josiah Willard Gibbs (1st ed.)*. México: Colegio Nacional.
- [10] F. Weinhold. (1975) *Metric Geometry of equilibrium*, J. Chem. Phys. **63**, 2479-2483.

- [11] F. Weinhold. (1975) *Metric geometry of equilibrium thermodynamics. II. Scaling, homogeneity, and generalized Gibbs Duhem relations*, J. Chem. Phys. **63**, 2484-2487.
- [12] F. Weinhold. (1975) *Metric geometry of equilibrium thermodynamics. III. Elementary formal structure of a vector-algebraic representation of equilibrium thermodynamics*, J. Chem. Phys. **63**, 2488-2495.
- [13] F. Weinhold. (1975) *Metric geometry of equilibrium thermodynamics. IV. Vector-algebraic evaluation of thermodynamic derivatives*, J. Chem. Phys. **63**, 2496-2501.
- [14] F. Weinhold. (1976) *Metric geometry of equilibrium thermodynamics. V. Aspects of heterogeneous equilibrium*, J. Chem. Phys. **65**, 559-564.
- [15] G. Ruppeiner. (1979) *Thermodynamics: A Riemannian geometric model*, Phys. Rev. A **20**, 1608.
- [16] Álvarez, J.L., Quevedo, H. and Sánchez, A. (2008) *Unified geometric description of black hole thermodynamics*, Phys. Rev. D, **77**, 084004.
- [17] Callen, H.B. (1985) *Termodinámica*, editorial AC, Madrid .
- [18] Quevedo, H. (2007) *Geometrothermodynamics*, J. Math. Phys., **48**, 013506.
- [19] Quevedo, H. and Sánchez, A. (2008) *Geometrothermodynamics of asymptotically anti-de Sitter black holes*, JHEP **09**, 034.
- [20] Quevedo, H. and Sánchez, A. *Geometric description of BTZ black holes thermodynamics*, Phys. Rev. D **79**.
- [21] Quevedo, H. and Sánchez, A., *Geometrothermodynamics of black holes in two dimensions*, Phys. Rev. D **79**, 87504 (2009).
- [22] Vázquez, A., Quevedo, H and Sánchez, A. (2010) *Thermodynamic systems as extremal hypersurfaces*, International Journal of Geometry and Physics **60**, 1942-1949.
- [23] Quevedo, A., Sánchez, A., Taj, S. and Vázquez, A. (2010) *Curvature as a Measure of the thermodynamic Interaction*, Journal of the Korean Physical Society, **57**, 646-650 .

- [24] Vázquez, A., Quevedo, H. and Sánchez, A. (2010) *Thermodynamic systems as extremal hypersurfaces*, Journal of Geometry and Physics, **60**, 1942-1949 .
- [25] Snchez, A. (2016) *Geometrothermodynamics of black holes in Lorentz non-invariant massive gravity*, Phys. Rev. D **94**, 024037.
- [26] Ramdharee, S. Muzenda, E. and Belaid, N. (2013) *A Review of the Equations of State and their Applicability in Phase Equilibrium Modeling* International Conference on Chemical and Environmental Engineering, April 15-16, Johannesburg (South Africa).
- [27] Redlich, Otto; Kwong, J. N. S. (1949). *On The Thermodynamics of Solutions*. Chem. Rev. **44** (1), 233-244.
- [28] Yarbrough, L. (1979) *Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids*, Equations of State in Engineering, Advances in Chemical, **182**, K.C. Chao and Robert L. Robinson, ed, American Chemical Society Washington, D. C. , 385-435.
- [29] Spear, R. R., Robinson, Jr. R. L. and Chao, K. C. (1969). *Critical States of Mixtures and Equations of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **8**, 2-8.
- [30] Chueh, P. L. and Prausnitz, J. M. (1967a). *Vapour-Liquid Equilibria at High Pressures. Vapour-Phase Fugacity Coefficients in Nonpolar and Quantum-Gas Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **6**, 492-498.
- [31] Chueh, P. L. and Prausnitz, J. M. (1967b). *Vapour -Liquid Equilibria at High Pressures. Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures*, AIChE J., **13**, 1099- 1107.
- [32] Deiters, U. K. and Pegg, I. L., (1989). *Systematic Investigation of the Phase Behaviour in Binary Fluid Mixtures. I. Calculations Based on the Redlich-Kwong Equation of State*, J. Chem. Phys. **90**, 6632-6641.
- [33] Slater, J. C. (1939) *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill, New York, p. 187.
- [34] Guevara-Rodríguez, F. de J. (2011) *Ecuacion de estado cúbica para un fluido simple* . Revista Mexicana de Física **57** (2) 125132.

- [35] Soave, G. (1972) *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, Chem. Eng. Sci, **27**, 1197-1203.
- [36] M.W. Zemansky, M.W. (1985) *Calor y Termodinámica*, McGraw-Hill, México.
- [37] Carmona, G. (2010) *Termodinámica Clásicas*, Facultad de Ciencias, UN-AM.
- [38] Duque, P.R. y Gracia-Fadrique, J. (2015) *Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado*, Educación Química, **26**, 187-194.
- [39] W. Greiner, L. Neise, and H. Stocker, (1997) *Thermodynamics and statistical mechanics*, Springer Verlag, New York.
- [40] Ramdharee, S., Muzenda, E. and Belaid, M. (2013) *A Review of the Equations of State and their Applicability in Phase Equilibrium Modeling*, International Conference on Chemical and Environmental Engineering, Johannesburg (South Africa).
- [41] Elaboración propia. Maple 18.
- [42] Martínez, I. (N.D.) *Thermal data. Academic web-site*. Recuperado 24 noviembre 2019, de <http://webserver.dmt.upm.es/isidoro/>
- [43] Aguilar Peris, J. (1976). *Termodinámica y mecánica estadística*, Valencia, España.
- [44] Quevedo, H., Quevedo, M., and Sánchez, A. (2017) *Homogeneity and thermodynamic identities in geometrothermodynamics*, The European Physical Journal C, 77(3)
- [45] M. B. Oliveira, V. Ribeiro, A. T. Queimada, and J. A. P. Coutinho *Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of gE Models, Cubic EoS, EoS-gE and Association EoS* Ind. Eng. Chem. Res., vol. 50, pp. 2348–2358, 2011.
- [46] Peng, Ding-Yu; Robinson, Donald B., *A New Two-Constants Equation of State*, Ind. Eng. Chem., Fundam. 1976, 15(1), 59-64.
- [47] Murdock, James W. (1993). *Fundamental fluid mechanics for the practicing engineer*, CRC Press, pp. 25-27, ISBN 0-8247-8808-7.

- [48] V. I. Arnold, *Mathematical methods of classical mechanics*, Springer Verlag, New York, (1980).

