

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"EL METODO VECTORIAL EN LA  
TERMODINAMICA CLASICA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A:

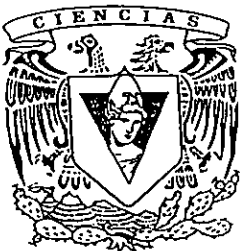
RAMOS ELIZALDE ANGEL JESUS

DIRECTOR DE TESIS: DR. GERARDO CARMONA RUIZ

MEXICO, D. F.

2000

28/754





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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO



M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "El Método Vectorial en la Termodinámica Clásica".

realizado por RAMOS ELIZALDE ANGEL JESUS

con número de cuenta 8351410-4 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

- Director de Tesis Propietario DR. GERARDO CARMONA RUIZ
- Propietario DR. MARCOS LEY KOO
- Propietario DR. ROSALIO FERNANDO RODRIGUEZ ZEPEDA
- Suplente DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA
- Suplente DR. FERNANDO MATIAS MORENO YNTRIAGO

*M. Leykoo*  
*Fernando Zepeda*  
*Luis Felipe del Castillo Davila*  
*Fernando Matias Moreno Yntriago*

*Patricia Gordstein*  
Consejo Departamental de Fisica

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORCA  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Fisica  
Coordinador de Licenciatura

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gerardo Carmona Ruiz, Director de esta tesis, por su enorme paciencia y desinteresada e invaluable ayuda.

A los Srs. miembros de la Comisión Dictaminadora, Dr. Marcos Ley Koo, Dr. Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda, Dr. Luis Felipe Del Castillo Dávila y Dr. Fernando Matías Moreno Yntriago, por sus valiosas observaciones y sugerencias, encaminadas a mejorar en lo posible este trabajo.

A la Universidad.

## DEDICATORIA

A mi Madre; a mis Abuelos.

## INDICE

|   |    |
|---|----|
| I. RESUMEN  | 1  |
| II. INTRODUCCION  | 3  |
| III. ANTECEDENTES   | 9  |
| 1. INTRODUCCION   | 9  |
| 2. MARCO HISTORICO  | 9  |
| 3. TERMODINAMICA Y GEOMETRIA  | 12 |
| 4. EXISTENCIA DE UNA METRICA  | 13 |
| IV. LA TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO Y LA ESTABILIDAD                            | 17 |
| 1. LA TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO  | 17 |
| 2. CONDICIONES DE EQUILIBRIO DE UN SISTEMA<br>TERMODINAMICO                     | 19 |
| 3. FORMULACION ALTERNATIVA: LA REPRESENTACION DE<br>LA ENTROPIA                 | 26 |
| 4. PARAMETROS INTENSIVOS EN LA REPRESENTACION<br>DE LA ENERGIA                  | 30 |
| 5. ESTABILIDAD INTRINSECA DE LOS SISTEMAS DE UN SOLO<br>COMPONENTE              | 32 |
| 6. ESTABILIDAD MUTUA DE LOS SISTEMAS DE UN<br>SOLO COMPONENTE                   | 37 |
| 7. ESTABILIDAD DE UN SISTEMA GENERAL  | 40 |
| V. EL METODO VECTORIAL PARA EL SISTEMA DE UN SOLO<br>COMPONENTE Y UNA SOLA FASE | 43 |
| 1. EL ESPACIO VECTORIAL PARA UN SISTEMA SIMPLE DE                               |    |

|  |     |
|--|-----|
| UN SOLO COMPONENTE Y UNA SOLA FASE                                 | 43  |
| 2. BASES EN EL ESPACIO $\mathbb{R}_2$                              | 51  |
| 3. ANGULOS Y LONGITUDES  | 53  |
| 4. LOS PRODUCTOS ESCALARES BASICOS                                 | 54  |
| 5. EVALUACION DE DERIVADAS   | 59  |
| 6. CAMBIO DE BASE  | 67  |
| 7. RELACIONES ENTRE FUNCIONES DE RESPUESTA                         | 74  |
| 8. REPRESENTACION GRAFICA DE LOS VECTORES DE $\mathbb{R}_2$        | 79  |
| <br>   |     |
| VI. GENERALIZACION DEL METODO VECTORIAL                            | 93  |
| <br>   |     |
| 1. BASES PARA LA GENERALIZACION                                    | 93  |
| 2. CONSTRUCCION DE UNA METRICA TERMODINAMICA                       | 99  |
| 3. DIMENSION Y DEPENDENCIA LINEAL                                  | 100 |
| 4. VECTORES "TERMODINAMICOS" Y GEOMETRIA                           | 103 |
| 5. VARIABLES COMPLEMENTARIAS Y VECTORES<br>COMPLEMENTARIOS         | 107 |
| 6. TEORIA GENERAL DE TRANSFORMACIONES EN $\mathbb{R}_r$            | 110 |
| <br>   |     |
| VII. DISCUCION DE RESULTADOS                                       | 115 |
| <br>   |     |
| VIII. CONCLUSIONES   | 121 |
| <br>   |     |
| APENDICE   | 123 |
| <br>   |     |
| CALCULO DE LOS PRODUCTOS ESCALARES DE LA<br>TABLA 1 DEL CAPITULO V | 123 |
| <br>   |     |
| REFERENCIAS  | 127 |

## I. PRESENTACION

Este trabajo de tesis tiene dos propósitos fundamentales: uno es mostrar la forma en que puede construirse el método vectorial de la Termodinámica propuesto por Weinhold, y el otro, aplicar tal método a un sistema simple de una sola fase y una sola componente.

Con el fin de cumplir con los propósitos mencionados, el presente trabajo se desarrollará de acuerdo al esquema siguiente:

1. Como marco teórico básico, se hace un recuento de los principios de la Termodinámica del equilibrio, dando especial atención a los criterios de equilibrio y estabilidad.

2. Se establece una relación entre los principios de la Termodinámica del equilibrio, para un sistema simple, de una sola fase y una sola componente, con un espacio Euclideo bidimensional. Tal relación se obtiene asociando a cada una de las diferenciales de las variables del sistema, las cuales son la entropía, el volumen, la temperatura y la presión, con un vector del espacio vectorial. De este modo se obtiene un espacio vectorial "termodinámico".

Se muestra entonces que los criterios de estabilidad del sistema constituyen una elección adecuada de producto escalar en el espacio vectorial termodinámico. Esto se debe a que tales criterios consisten en que las segundas derivadas de la función fundamental  $U$  del sistema son siempre positivas, requisito principal del producto escalar en un espacio Euclideo.

Una vez que se cuenta con el producto escalar apropiado, se observa que los principios de la Termodinámica del equilibrio quedan representados por las propiedades métricas del espacio



Euclídeo.

Con esta base, ahora es posible obtener el producto escalar entre los vectores del espacio vectorial. Tales productos vectoriales fundamentales resultan estar directamente determinados por propiedades termodinámicas del sistema, como son: capacidades caloríficas, compresibilidades y módulos de dilatación volumétrica y térmico.

3. Una vez establecidos los productos escalares básicos del sistema, en base a ellos se muestran procedimientos para evaluar derivadas parciales de interés termodinámico.

4. Se intercambian los papeles de las variables intensivas  $T$  y  $P$  con los de las variables extensivas  $S$  y  $V$  en el espacio vectorial, interpretando tal intercambio como un cambio de base. Esta operación se utiliza como un modo complementario de obtener derivadas parciales termodinámicas.

5. Se obtienen una serie de igualdades termodinámicas utilizando las desigualdades de Schwartz y Bessel.

6. Se usan diagramas en los cuales los "vectores termodinámicos" se representan como segmentos dirigidos y se determinan algunas características del sistema según la posición que guarden estos vectores en los diagramas.

7. Por último, se extiende la construcción hecha para el sistema simple de una sola fase y una sola componente a un sistema general...

## II. INTRODUCCION.

En Termodinámica, el sistema más simple es el de una sola fase y una sola componente. Es con este tipo de sistema con el que se inicia el estudio de la Termodinámica.

La descripción de un sistema simple se hace por medio de una ecuación, llamada ecuación fundamental, que en la representación de la energía es de la forma

$$U = U(S, V, N) \quad (1)$$

donde  $U$  es la energía interna del sistema, y  $S$ ,  $V$  y  $N$ , llamadas variables extensivas, son la entropía, el volumen y el número de moles  $N$ , respectivamente. Las variables intensivas del sistema, las cuales son  $T$ , la temperatura,  $P$ , la presión, y  $\mu$ , el potencial químico, se definen respectivamente como

$$T = \left[ \frac{\partial U}{\partial S} \right]_{V, N} \quad (2.a)$$

$$-P = \left[ \frac{\partial U}{\partial V} \right]_{S, N} \quad (2.b)$$

$$\mu = \left[ \frac{\partial U}{\partial N} \right]_{S, V} \quad (2.c)$$

Algo que es importante mencionar es que la descripción termodinámica se ocupa de estados particulares del sistema, denominados "estados de equilibrio".<sup>1</sup>

Con las definiciones hechas de  $T$ ,  $P$  y  $\mu$ , la ecuación fundamental implica la existencia de las relaciones

$$T = T(S, V, N) \quad (3.a)$$

$$P = P(S, V, N) \quad (3.b)$$

$$\mu = \mu(S, V, N) \quad (3.c)$$

denominadas "ecuaciones de estado".

En adición a la existencia de la función  $U$ , y en base a la observación termodinámica, se acepta el principio de que la energía  $U$  es mínima en un estado de equilibrio.

Posteriormente se pone atención en las propiedades de la función  $U$ . Para un sistema al cuál se le divide en una serie de subsistemas con energías  $U_i$ , la energía total  $U$  del sistema es la suma de las energías de los subsistemas, es decir

$$U = \sum U_i \quad (4)$$

La consecuencia directa de este hecho es que la función  $U$  resulta ser una función homogénea de primer grado con respecto a las

---

<sup>1</sup>Las cuestiones referentes a los estados de equilibrio se tratan en el capítulo siguiente

variables extensivas. Para el sistema simple, esto significa que

$$\lambda U(S,V,N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \quad (5)$$

lo cuál permite ponerla en una forma particular, llamada forma de Euler:

$$U = TS - PV + \mu N \quad (6)$$

Ya puesta de esta forma la U, es posible escribir una relación diferencial entre los parámetros intensivos T, P y N, denominada ecuación de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (7)$$

Todas estas ideas forman la estructura básica de la descripción de la Termodinámica del Equilibrio. Esta estructura permite hacer algunas deducciones y conclusiones importante. Esto es así: si en un principio no se conoce la ecuación fundamental del sistema, es posible obtenerla a partir de las ecuaciones de estado conocidas. Si sólo se dispone de dos de ellas, una tercera ecuación de estado puede obtenerse integrando la ecuación de Gibbs-Duhem. Estas tres ecuaciones de estado se sustituyen en la ecuación de Euler, obteniéndose como resultado la ecuación fundamental

$$U = U(S,P,N) \quad (8)$$

Se supone que la función U, función de las variables extensivas S, V y N, contiene toda la información termodinámica del sistema sin pérdidas, en otras funciones de los conjuntos de variables T, V, N, ó S, P, N e incluso T, P, N. Esta posibilidad la ofrece un cambio de variable por medio de las transformadas de

Legendre. Tales transformaciones dan como resultado la obtención de los potenciales G, H y F, que son los potenciales de Gibbs, de Helmholtz y la Entalpia, respectivamente.

La existencia de los potenciales G, H y F tiene una consecuencia termodinámica importante. Del cálculo diferencial se sabe que si una función

$$Z = Z(X, Y) \quad (9)$$

esta definida y sus segundas derivadas parciales son continuas en cierto intervalo, entonces en ese intervalo, las derivadas cruzadas son iguales

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X} \quad (10)$$

En el caso de los potenciales, todas estas relaciones que se generan por la igualdad de sus derivadas parciales mixtas correspondientes, forman el conjunto de las llamadas "relaciones de Maxwell", que son útiles en la evaluación de expresiones termodinámicas que comprenden derivadas parciales.

La importancia del cálculo de derivadas parciales en Termodinámica proviene del hecho de que tales derivadas relacionan variables de estado o funciones de respuesta (o ambas a la vez) y que tales relaciones generalmente contienen información física relevante del sistema. Solo por citar alguna, la derivada

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_V$$

conduce a la importante relación

$$c_v = c_p - T v \alpha^2 / \kappa_T$$

Es esta importancia del cálculo de derivadas parciales la que ha llevado a idear diversas técnicas de cálculo para tales derivadas. El método de Weinhold es una propuesta reciente. Con este método es posible obtener derivadas parciales de un modo sistemático y simple.

Como se mencionó en la presentación, uno de los objetivos de este trabajo de tesis es presentar el método vectorial de Weinhold y sus aplicaciones al cálculo de derivadas parciales para un sistema de una sola fase y una sola componente.

Sin embargo, antes de hacer la exposición de la construcción y aplicaciones del método, es importante mencionar de forma breve su contenido y principios.

La idea fundamental del método es la de trasladar el lenguaje de la Termodinámica a lenguaje geométrico. Esto se logra identificando un producto escalar, en un espacio Euclideo, con los principios de la Termodinámica. A partir de aquí, todos los resultados de la termodinámica tendrán una representación geométrica. De modo que a su vez todos los objetos geométricos tendrán por consiguiente un significado físico preciso. En los siguientes capítulos se tratarán estas cuestiones con detalle.



### III. ANTECEDENTES.

#### 1. INTRODUCCION.

La propuesta de una representación geométrica de la Termodinámica en un espacio vectorial, se encuentra en un artículo escrito por Weinhold en la revista Physics Today en el año de 1976, en el cual el autor expone las bases físicas de esta y hace hincapié en el aparato matemático requerido para su construcción. En este artículo la presentación es meramente descriptiva. La exposición completa de la representación la hace Weinhold en una serie de artículos en el Journal of Chemical Physics en los años de 1975 y 1976.

En este capítulo se hará una revisión tanto de las ideas a partir de las cuales surge tal representación geométrica, como de su esencia, con el fin de tener el marco necesario para comprender su construcción y sus aplicaciones.

#### 2. MARCO HISTORICO.

Los primeros intentos por dar una explicación de los fenómenos caloríficos, llevaron a la formulación, a principios del siglo XVIII, de la hipótesis del calórico. Esta hipótesis sostenía que el calor era una sustancia o fluido, llamado calórico, que se transmitía de los cuerpos más calientes a los menos calientes.

Sin embargo, más tarde, se llegó a entender por completo la idea de que el calor es una forma de energía y no una sustancia o un fluido. El primero en mencionarlo y mostrar evidencia al respecto fué Benjamín Thompson, conocido como Conde Rumford de Baviera, en un escrito del año de 1795.



Posteriormente, a principios del siglo XIX, Julius Mayer, James Joule y Hermann Von Helmholtz, expusieron la idea de que el calor y la energía mecánica son formas equivalentes de energía. Con ello además quedó establecido el principio más fundamental que es el de la conservación de la energía.

Poco después, en la segunda mitad del mismo siglo, Kelvin, Planck y Clausius establecieron otro principio importante, que se conoce como la segunda ley de la Termodinámica. Todas estas ideas conformaron las bases teóricas de esta ciencia.

El desarrollo moderno de la Termodinámica comienza con Gibbs. En su formulación no sigue el orden histórico citado arriba, sino que más bien parte de conceptos fundamentales, como lo es la existencia de una función que representa la energía interna de un sistema termodinámico, y el principio de que esta función tiene un valor mínimo en un estado de equilibrio de dicho sistema. Todas las consecuencias posteriores de la Termodinámica se obtienen a partir de este principio.

Este punto de vista ha servido a autores como Tisza para construir una formulación de la Termodinámica en base a postulados. En su libro "Generalized Thermodynamics" dice que en él "se presentan todos los avances conseguidos hasta el momento en la formulación deductiva de la Termodinámica"<sup>1</sup>. El llama así, formulación deductiva, a su formulación de la Termodinámica en términos de postulados, a la cuál a la vez llama MTE (Macroscopic Thermodynamics of Equilibrium).

En la citada obra de Tisza, mucho del material aparece como tema de investigación original. Callen es el primer autor en ponerlo en forma didáctica en su libro de texto<sup>2</sup>. Es importante

---

<sup>1</sup>Tisza, L. (1977). Véase en particular la Introducción.

<sup>2</sup>Callen, H. B. (1981)

notar lo siguiente: no es la única forma de exponer la Termodinámica en términos de postulados, pues si bien Tisza y Callen proponen un cierto conjunto de postulados, algunos autores presentan otros con algunas diferencias.<sup>3</sup>

Otros trabajos ponen énfasis en temas específicos de la Termodinámica, dándoles un nuevo enfoque o haciendo una reformulación en particular. En la primera década del siglo XX, el ingeniero griego Caratheodory construyó un tratamiento de la 2a Ley de la Termodinámica en términos de un postulado que tiene que ver con "estados inaccesibles". Este postulado viene a sustituir los enunciados de Kelvin y Clausius de la 2a. Ley. Dicho método es completamente matemático y se enfoca "al comportamiento de sistemas, coordenadas, ecuaciones de estado, sus procesos y propiedades, más que a motores y frigoríficos".<sup>4</sup>

Un problema que es importante en Termodinámica es el cálculo de derivadas termodinámicas. En la solución de tal problema se han propuesto diversos métodos, como el de los Jacobianos que contiene como caso particular el de las relaciones de Maxwell.

En el año de 1925, Percy Williams Bridgeman<sup>5</sup>, publicó unas tablas en las cuales se encuentran fórmulas para calcular derivadas parciales.

Una de las formulaciones más recientes, y sobre la cuál trata esta tesis, es el método geométrico de Weinhold, el cuál,

---

<sup>3</sup>Como ejemplo puede verse el libro de Modell y Reid (1974), en especial el Capítulo 2.

<sup>4</sup>Zemansky, M. W. (1973). Sec. 8.7. Para una exposición del método de Caratheodory, puede verse el libro de Adkins (1983), citado en la bibliografía, en el Capítulo 6.

<sup>5</sup>Dichas tablas pueden consultarse en los libros de Modell y Reid (1974) Capítulo 6 y de Jui Sheng Hsieh (1975) Capítulo 2.

aunque tiene gran utilidad como método de cálculo de derivada parciales, tiene su importancia fundamental en el hecho de que "el tratamiento del citado autor se fundamenta en la construcción de un espacio métrico a partir de la definición del producto escalar entre los elementos del espacio vectorial de las diferenciales de las variables de estado. El tratamiento de Weinhold permite el establecimiento de una estructura métrica intrínseca del espacio Gibbsiano"<sup>6</sup>.

### 3. TERMODINAMICA Y GEOMETRIA.

El concepto de geometrización en Termodinámica -afirma Weinhold- se encuentra sugerido fuertemente en el desarrollo de Gibbs. Dado que la energía interna  $U$  de un sistema depende de las variables extensivas  $S, V, N_1, N_2, \dots, N_c$ , entonces es posible representar en un sistema cartesiano multidimensional, cuyos ejes son nombrados según las variables extensivas, a  $U$  como una superficie en este espacio multidimensional, llamado espacio de Gibbs.

Distinta a esta representación geométrica, a la cuál se le denominará "representación tradicional", se pretende construir una representación geométrica alternativa. La idea en la que se basa dicha representación alternativa es la siguiente: la representación geométrica tradicional no atiende al hecho básico de la geometría, que es el de medir ángulos y longitudes. La propuesta de Weinhold consiste en desarrollar una representación cuya característica fundamental sea la de poder medir ángulos y longitudes, y que estos objetos tengan un significado físico. La forma de conseguir esto es: trasladar los principios de la Termodinámica a lenguaje geométrico, en particular, la propuesta es construir la representación deseada en un espacio Euclídeo.

---

<sup>6</sup>Criado-Sancho, Manuel (1983). Capítulo 7.

Ahora, la cuestión fundamental es cómo trasladar los principios de la Termodinámica a lenguaje geométrico. La respuesta a esta cuestión se da en el momento en que se busca la manera de medir ángulos y longitudes. La forma de hacer tales mediciones en un espacio Euclídeo es por medio de una métrica. La forma de definir una métrica adecuada hará ver que esta surge directamente de los principios de la Termodinámica, con los cuál entoces los principios físicos se traducen en condiciones matemáticas.

#### 4. EXISTENCIA DE UNA METRICA.

Para poder entender cuál es el papel de la métrica en la representación geométrica de Weinhold, es importante identificar las ideas sobre las cuales se basa su construcción.

Se ha mencionado ya que la representación geométrica parte de trasladar los principios de la Termodinámica a lenguaje geométrico. El primer paso para hacerlo, consiste en asociar las variables de un sistema simple, esto es, la entropía  $S$ , el volumen  $V$  y los números de moles  $N_1, N_2, \dots, N_c$ , con los vectores de un espacio Euclídeo abstracto, de dimensión  $C+2$ . Hasta aquí, tales vectores carecen de significado físico por sí mismos.

En este punto, la cuestión es: si lo que se desea es poder medir ángulos y longitudes, para poder hacerlo ¿qué características deben poseer los vectores mencionados?

Para poder medir longitudes en un espacio Euclídeo, es necesario contar con una norma. Pero una norma es inducida por la métrica, la cuál a su vez es inducida por el producto escalar. De modo que para que exista una norma y una métrica, es necesario que exista primero un producto escalar.

Entonces, contestando la pregunta acerca de las

características de los vectores "termodinámicos". la respuesta es: deben poder formar un producto escalar. De paso, el producto escalar, además de permitir medir longitudes, permitirá medir también ángulos.

Sin entrar en detalles sobre la manera de calcular tal producto escalar (lo cuál se hará a su debido tiempo), lo que importa es saber si en el espacio de los vectores termodinámicos es posible encontrar un producto escalar con significado físico.

Es importante recordar que en un espacio Euclídeo la distancia debe ser siempre positiva o al menos cero, pero nunca negativa.. Por lo tanto, el producto escalar necesariamente debe ser no negativo. Este es el requisito fundamental del producto escalar que se está buscando.

Ahora bien, en Termodinámica se sabe que las variaciones de las variables intensivas con respecto de las variables extensivas nunca son negativas. De hecho, esta propiedad de las variables intensivas son en realidad el criterio de estabilidad de un sistema termodinámico, como se mostrará en el capítulo siguiente.

Bajo estas circunstancias se tiene que: por un lado se busca un producto escalar adecuado para la representación geométrica de la termodinámica; por otro lado se sabe que las derivadas de las variables intensivas con respecto de las variables extensivas nunca son negativas. Entonces de aquí se concluye que el producto escalar apropiado es aquél que se puede definir en términos de tales derivadas.

Por lo tanto, entonces, se cuenta ya con un producto escalar en base al cuál pueda construirse la representación deseada, y que además tiene un contenido físico, el cuál es de hecho el principio fundamental de la Termodinámica, ya que los criterios de estabilidad de un sistema son consecuencia directa del principio de máxima entropía. Este principio de máxima entropía

se establece en la llamada "representación de la entropía" (de la cuál se hablará en el capítulo siguiente) en la que la entropía depende de la energía del sistema, su volumen y su número de moles. Entonces, aunque se ha hablado de la representación geométrica de la termodinámica en el marco dentro del cuál  $U$  depende de la entropía del sistema, su volumen y su número de moles, marco denominado "representación de la energía", los criterios de estabilidad obtenidos en la representación de la entropía son válidos también en la representación de la energía, ya que como se verá en el capítulo siguiente, ambas representaciones son equivalentes.

Con lo expuesto hasta aquí, quedan establecidas ya las bases para la construcción de la representación geométrica, lo cual se hará inmediatamente después de hacer una sinopsis de los principios de la Termodinámica del equilibrio.



## IV. LA TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO Y LA ESTABILIDAD

En este capítulo se hace una presentación de los principios fundamentales de la Termodinámica del equilibrio y la estabilidad, principios sobre los cuales se basa la construcción del método vectorial.

### 1. LA TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO

En Termodinámica, la descripción parte de considerar un sistema simple, el cuál se define como "aquél sistema que es homogéneo, isótropo, desprovisto de carga y químicamente inerte, que es lo suficientemente grande como para que puedan despreciarse los efectos de superficie, y que no está afectado por campos eléctricos, magnéticos, ni gravitatorios<sup>1</sup>". Los estados del sistema que son el foco de atención de la descripción termodinámica son los estados de equilibrio.

Los estados de equilibrio están definidos por ciertas cantidades, llamadas parámetros extensivos, que son:  $U$ , la energía interna del sistema.  $V$ , el volumen del mismo, y  $N_1, N_2, \dots, N_c$  que son los números de moles de los componentes químicos que lo forman. De modo entonces, es que se podrá decir que un sistema termodinámico está en equilibrio si para el estado en el que se encuentre sus parámetros extensivos están bien definidos.<sup>2</sup>

La observación termodinámica indica el uso de una función de las cantidades  $U, V$  y  $N_1, N_2, \dots, N_c$  como la forma más apropiada para determinar los estados de equilibrio de un sistema. Esta función

---

<sup>1</sup>Véase Callen (1981). Pág. 8.

<sup>2</sup>Ib. Secc. 1.4.



es la entropía  $S$ , de modo que

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c) \quad (1)$$

La relación que da la entropía como función de los parámetros extensivos se denomina relación fundamental. La importancia de la función  $S$  proviene del hecho de poseer las siguientes propiedades:

- (1) Los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de ligaduras internas, son aquellos que maximizan la entropía respecto al conjunto de los estados de equilibrio ligados.
- (2) La entropía es una función monótonamente creciente de la energía interna  $U$ , para  $V, N_1, N_2, \dots, N_c$  constantes.
- (3) La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a los subsistemas constituyentes
- (4) La entropía de un sistema simple es una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos. Esta propiedad es un requisito de la propiedad (3) de aditividad.
- (5) La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_c} = 0 \quad (2)$$

La propiedad (4) se expresa en forma matemática como

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_c) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_c) \quad (3)$$

Dadas las propiedades (1) a (5) de la entropía, el conocimiento de la relación fundamental (1) de un sistema particular, toda la información termodinámica imaginable concerniente al sistema puede deducirse a partir de ella.

Respecto a las propiedades anteriormente citadas, en particular la propiedad (1) puede señalarse como aquella que va a jugar un papel preponderante en el desarrollo de la Termodinámica, pues en base a ella se obtendrán todas las condiciones de equilibrio y estabilidad.

## 2. CONDICIONES DE EQUILIBRIO DE UN SISTEMA TERMODINAMICO

Ahora se establecerán las condiciones bajo las cuales un sistema termodinámico se encuentra en equilibrio, utilizando para ello la propiedad de extremal de la función S, esto es, cuando  $dS = 0$ .

Antes de proceder a establecer dichas condiciones, es necesario primero tener definidas ciertas cantidades útiles, llamadas "parámetros intensivos". De la ecuación fundamental

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_c) \quad (4)$$

la diferencial primera es

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_c} dV + \sum_{j=1}^c \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, \dots, N_k} dN_j \quad (5)$$

Las derivadas parciales reciben la identificación siguiente

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} \equiv \frac{1}{T} \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_c} \equiv \frac{P}{T} \quad (7)$$

$$\sum_{j=1}^c \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U, V, \dots, N_k} \equiv - \sum_{j=1}^c \frac{\mu_j}{T} \quad (8)$$

donde T es la temperatura, P la presión y  $\mu_j$  el j-ésimo potencial químico.

El principio extremal de la entropía permite obtener condiciones de equilibrio de los siguientes tipos: térmico, mecánico y químico. Antes de mostrar cada uno de ellos, es conveniente mencionar que en la deducción de las condiciones de equilibrio, intervienen ciertos procesos, los cuales se mencionan como "procesos virtuales". Se debe entender por proceso virtual "una variación infinitesimal en la configuración de un sistema, como resultado de cualquier cambio infinitesimal arbitrario  $\delta q_i$  de las coordenadas, compatible con las fuerzas y ligaduras impuestas al sistema en un instante dado t<sup>3</sup>". En lenguaje sencillo, un proceso virtual es aquél que se considera que puede suceder sin necesidad de que realmente suceda.

a) Equilibrio térmico. Considérese un sistema compuesto aislado, constituido por dos sistemas simples separados por una pared rígida e impermeable a la materia, pero que permita el intercambio de calor. Los volúmenes y número de moles de cada uno de los sistemas simples están fijados, pero las energías  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  pueden variar libremente, sometidas únicamente a la condición de conservación

---

<sup>3</sup>Goldstein (1953). Pág. 20.

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} \quad (9)$$

impuesta por el aislamiento del sistema compuesto, considerado como un todo. Suponiendo que el sistema ha alcanzado el equilibrio, de acuerdo al principio fundamental de entropía máxima, los valores de  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  son tales que maximizan la entropía. Por consiguiente, de acuerdo con la condición matemática usual para un valor extremo, se llega a la conclusión de que, en el estado de equilibrio, una transferencia virtual infinitesimal de energía del sistema 1 al sistema 2 no producirá variación alguna en la entropía del sistema global, esto es

$$dS = 0 \quad (10)$$

La aditividad de la entropía para los dos subsistemas da la relación

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots) \quad (11)$$

Cuando  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  varían por una transferencia virtual de energía, la variación de entropía es

$$dS = \left[ \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right]_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}} dU^{(1)} + \left[ \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right]_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}} dU^{(2)} \quad (12)$$

o bien, empleando la definición de temperatura

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \quad (13)$$

Por la condición de conservación, ec.(9), se tiene

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad (14)$$

de donde

$$dS = \left[ \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} \quad (15)$$

La condición de equilibrio, ec.(10) exige que  $dS$  se anule para valores cualesquiera de  $dU$ , por lo que

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (16)$$

o

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (17)$$

que es el requisito físico de que ambas temperaturas (del sistema 1 y del sistema 2) sean iguales.

b) Equilibrio mecánico. Considérese el mismo sistema del inciso anterior, pero ahora los sistemas simples separados por una pared diatérmica móvil que es impermeable al paso de materia. Los valores de los números de moles son fijos y constantes, pero los valores de  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  pueden variar, sometidos únicamente a la condición de cierre

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} \quad (18)$$

y los valores de  $V^{(1)}$  y  $V^{(2)}$  pueden variar igualmente, sometidos

Únicamente a la condición de cierre

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{constante} \quad (19)$$

El principio extremal requiere que no se produzca cambio alguno en la entropía como resultado de procesos virtuales infinitesimales consistentes en la transmisión de calor a través de la pared y el desplazamiento de ésta.

Entonces

$$dS = 0 \quad (20)$$

donde

$$\begin{aligned}
 dS = & \left[ \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right]_{V^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}} dU^{(1)} + \left[ \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right]_{U^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}} dV^{(1)} \\
 & + dS = \left[ \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right]_{V^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}} dU^{(2)} \\
 & + \left[ \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right]_{U^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}} dV^{(2)} \quad (21)
 \end{aligned}$$

Por las condiciones de cierre

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (22)$$

y

$$dV^{(2)} = -dV^{(1)}$$

de donde

$$dS = \left[ \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[ \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} = 0 \quad (23)$$

dado que esta expresión tiene que anularse para valores arbitrarios e independientes de  $dU^{(1)}$  y  $dV^{(1)}$ , se tendrá

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \quad (24)$$

y

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \quad (25)$$

las cuales implican las condiciones físicas de igualdad de presión y temperatura de los dos subsistemas simples:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (26)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} \quad (27)$$

c) Equilibrio con respecto al intercambio de materia. De igual modo que en los casos de los dos incisos anteriores, se considera un sistema compuesto aislado, compuesto de dos sistemas simples. Los sistemas simples están separados ahora por una pared rígida y diatérmica, permeable a un tipo de sustancia ( $N_1$ ) e impermeable a todas las restantes ( $N_2, \dots, N_c$ ). En estas condiciones, la variación virtual de entropía en el proceso virtual apropiado es

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dN_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dN_1^{(2)} \quad (28)$$

y las condiciones de cierre exigen

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (29)$$

y

$$dN_1^{(2)} = -dN_1^{(1)} \quad (30)$$

de donde

$$dS = \left[ \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} - \left[ \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dN_1^{(1)} \quad (31)$$

Como  $dS$  tiene que anularse para valores arbitrarios tanto de  $dU^{(1)}$  como de  $dN_1^{(1)}$ , se encuentran como condiciones de equilibrio

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (32)$$

y

$$\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (33)$$

de donde

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (34)$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} \quad (35)$$

Hasta aquí se han expuesto las consecuencias de extremo para la función  $S$ , que son las condiciones de equilibrio de un



sistema. Las consecuencias de que  $S$  sea máxima en tal estado de equilibrio, esto es, que  $d^2S < 0$ , se expondrán más adelante, y se verá que estas tienen que ver con la estabilidad de dicho estado.

### 3. FORMULACION ALTERNATIVA: LA REPRESENTACION DE LA ENERGIA

Si bien la descripción termodinámica tiene su formulación más natural en términos de la ecuación fundamental (1), formulación que se denomina "representación entrópica", es posible hacerlo también en términos de la energía interna  $U$ , como función de las cantidades  $S, V, N_1, N_2, \dots, N_c$

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_c) \quad (36)$$

A esta formulación se le denomina "representación de la energía".

La representación de la energía es completamente equivalente a la representación de la entropía. Esto puede verse a partir de las siguientes observaciones: primero, el hecho de que la entropía sea una función uniforme, continua y diferenciable, implica que  $S$  puede invertirse con respecto de la energía y que la energía es una función uniforme, continua y diferenciable de  $S, V, N_1, N_2, \dots, N_c$ . Esto es, de la función (1) puede obtenerse en forma unívoca  $U$  en la forma (36). La segunda observación consiste en la afirmación de que el principio de máxima entropía implica un principio de mínima energía (y a la inversa). Esto es, en forma precisa, se afirma que los dos principios siguientes son equivalentes

*Principio de la entropía máxima.* El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace máxima la entropía para el valor dado de la energía interna total.

*Principio de la energía mínima.* El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace mínima

la energía para el valor dado de la entropía total.

Para demostrar la equivalencia de los dos criterios extremales, lo que se hace es demostrar que si la energía no fuese mínima, la entropía no podría ser máxima en el equilibrio.

Supóngase que la energía no tuviese el valor mínimo posible compatible con la entropía dada. Retírese energía del sistema en forma de trabajo, manteniéndose la entropía constante. A continuación devuélvase esta energía al sistema en forma de calor. La energía del sistema aumentará necesariamente, de acuerdo con la relación cuasiestática  $dQ = TdS$ . El sistema recuperará su energía original, pero con una entropía mayor. Como esto es incompatible con el requerimiento de que el estado original sea el estado de entropía máxima, se ha llegado a una inconsistencia que demuestra que el estado de equilibrio original es el estado de energía mínima para la entropía dada.

La equivalencia de los principios de entropía máxima y energía mínima tiene una representación gráfica esclarecedora. Para obtener tal representación, considérese nuevamente el sistema compuesto propuesto en los incisos a), b) y c) del apartado anterior, para el cuál la energía total  $U$  es

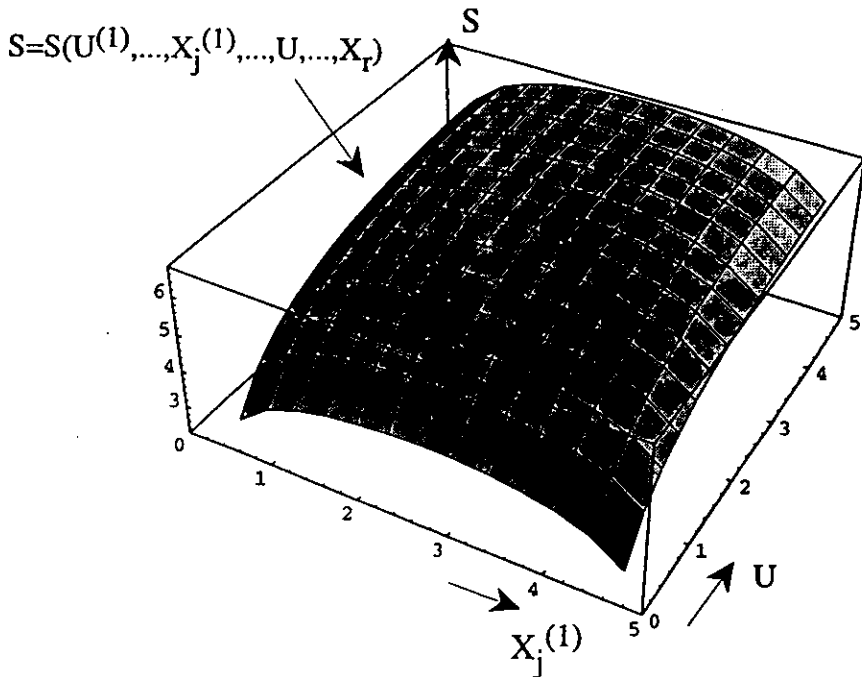
$$U = U^{(1)} + U^{(2)} \quad (37)$$

y la entropía total es

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} \quad (38)$$

Entonces, se puede hacer una gráfica de  $S$  como función de la energía total  $U$  y de los parámetros intensivos del subsistema 1, siendo estos  $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_c^{(1)}$ . La gráfica se dibuja con tan solo tres ejes:  $S$ ,  $U$  y  $X_i^{(1)}$  (debido a las limitaciones obvias para trazar un sistema coordenado de más de tres ejes), donde  $X_i^{(1)}$  designa a cualquiera de los  $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_c^{(1)}$ .

de tal modo que la gráfica presenta el siguiente aspecto

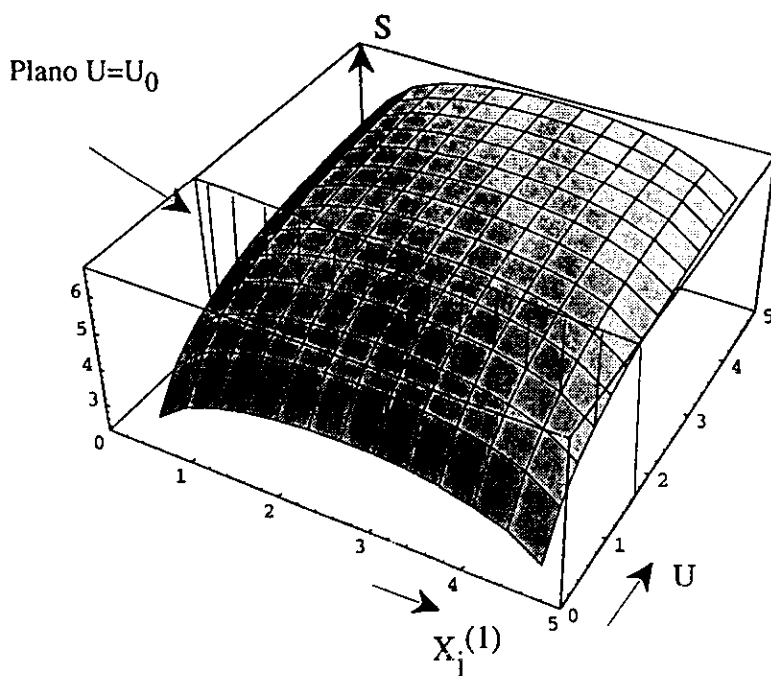


Es importante notar que la construcción de la superficie está determinada por las propiedades de las funciones  $S$  y  $U$ , a saber, que  $\partial S / \partial U > 0$  y de que  $U$  es una función, continua y uniforme de  $S$

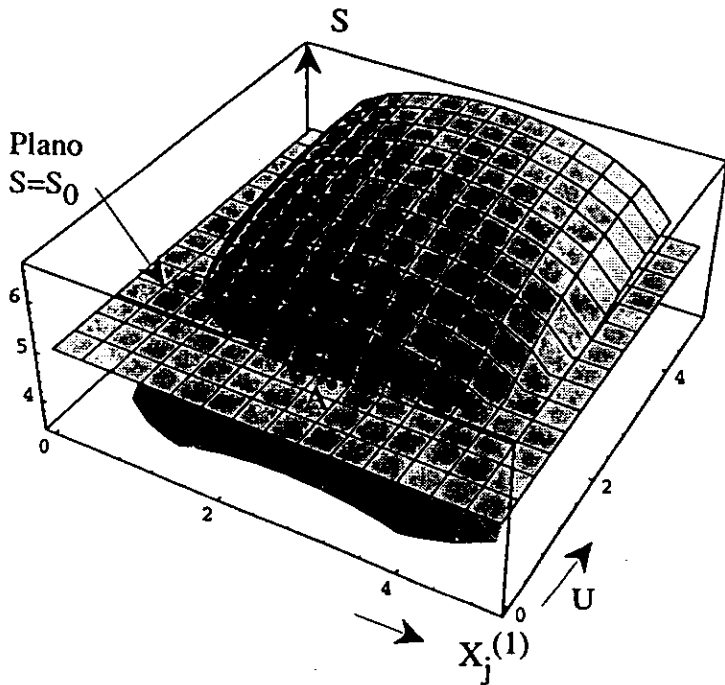
En el siguiente diagrama se representa un estado particular de equilibrio del sistema, en el cual la energía es  $U = U_0$ , es decir, la energía total del sistema es constante. Esta es la

condición de cierre. De esta forma, la representación geométrica de dicha condición de cierre es el requerimiento de que el estado del sistema se encuentre en plano  $U = U_0$  de la figura. Entonces el punto de equilibrio del sistema para  $U$  constante debe estar en la curva de intersección de de la superficie y el plano  $U = U_0$ .

Con esta  $U_0$ , y si el parámetro  $X_j^{(1)}$  no está sometido a ninguna ligadura, el estado de equilibrio es aquel estado particular que maximiza la entropía a lo largo de la curva permitida; esto es, el estado identificado por el punto A.



En la siguiente gráfica, se hace pasar por el punto de equilibrio A el plano  $S = S_0$ , el cuál determina una curva de intersección con la superficie fundamental. Esta curva está constituida por un conjunto de estados de entropía constante, y el estado de equilibrio A es el estado que minimiza la energía a lo largo de esta curva.



#### 4. PARAMETROS INTENSIVOS EN LA REPRESENTACION DE LA ENERGIA

En la representación energética, como se ha mencionado, la ecuación fundamental es

$$U = (S, V, N_1, N_2, \dots, N_c) \quad (39)$$

cuya diferencial primera es

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_c} dV +$$

$$\sum_{j=1}^c \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_k} dN_j \quad (40)$$

Ahora, a las derivadas parciales se les designa como

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} \equiv T \quad (41)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_c} \equiv -P \quad (42)$$

$$\sum_{j=1}^c \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_k} \equiv \mu \quad (43)$$

Que son, respectivamente la temperatura  $T$ , la presión  $P$  y el potencial químico  $\mu$ .

Para un sistema simple de un solo componente, se acostumbra generalmente utilizar todas las cantidades en forma molar, esto es: la relación fundamental (36), por ser una función homogénea de primer orden, se puede escribir como

$$U/N = U(S/N, V/N, N/N) \quad (44)$$

de donde

$$U/N = U(S/N, V/N, 1) \quad (45)$$

y haciendo

$$U/N \equiv u, \quad S/N \equiv s \quad \text{y} \quad V/N \equiv v \quad (46)$$

se tiene la ecuación fundamental por mol

$$u = u(s, v) = U(s, v, 1) \quad (47)$$

donde  $u$  es la energía por mol,  $s$  la entropía por mol y  $v$  el volúmen por mol. Y entonces

$$T = (\partial u / \partial s)_v \quad (48)$$

y también

$$-P = (\partial u / \partial v)_s \quad (49)$$

Es esta forma de la ecuación fundamental la que se va a utilizar en la sección siguiente

## 5. ESTABILIDAD INTRINSECA DE LOS SISTEMAS DE UN SOLO COMPONENTE

A continuación se presentan los criterios de estabilidad en el equilibrio para un sistema termodinámico simple.

Así como las condiciones de equilibrio se obtuvieron de la propiedad extremal de la entropía, la cuál se expresa en forma matemática como  $dS = 0$ , las condiciones de estabilidad se obtienen del hecho de ser máxima la entropía en tal estado de equilibrio. Esta propiedad se expresa como  $d^2S < 0$ .

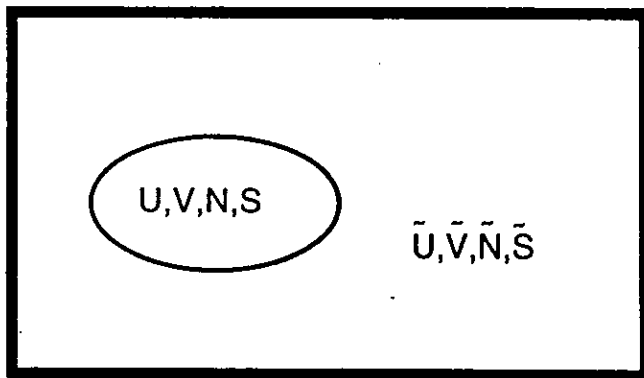
El análisis que se presenta se hace dentro del marco de la representación energética, pues los resultados obtenidos son los requeridos en forma directa en la presentación del método vectorial.

La técnica empleada consiste en observar la estabilidad intrínseca (o interna) del sistema simple y aislado.

Considérese un sistema simple de un solo componente con energía  $U'$ , entropía  $S'$ , volumen  $V'$  y número de moles  $N'$ . Ahora el sistema se divide en dos regiones separadas por medio de una superficie cerrada, la cual se encontrará completamente en el interior del sistema. Dentro de tal superficie están contenidos  $N$  moles de materia. Esta cantidad de materia dentro de la superficie constituye un subsistema del sistema original. La materia al exterior de este subsistema constituye otro subsistema, al cual se le denominará "subsistema complementario". La "superficie" que separa ambos subsistemas es diatérmica y no rígida, pero restrictiva con respecto al número de moles. Con el fin de efectuar algunas operaciones con las cantidades en cuestión, se supondrá que

$$N \ll N' \quad (50)$$

La figura siguiente representa la situación descrita arriba.



En la representación energética y usando cantidades molares, se puede escribir

$$U' = Nu(s, v) + \tilde{N} \tilde{u}(\tilde{s}, \tilde{v}) \quad (51)$$



donde  $u$ ,  $s$  y  $v$  son los parámetros molares del subsistema y  $\tilde{u}$ ,  $\tilde{s}$  y  $\tilde{v}$  los del subsistema complementario. Los números de moles son  $N' = N + \tilde{N}$ . La condición de cierre para el volumen es

$$Nv + \tilde{N}\tilde{v} = V, \quad (52)$$

Entonces, para una variación virtual del volumen de los subsistemas

$$N dv + \tilde{N} d\tilde{v} = 0 \quad (53)$$

Para aplicar el principio de energía mínima, la entropía debe mantenerse constante

$$Ns + \tilde{N}\tilde{s} = S' \quad (54)$$

de modo que, nuevamente para una variación virtual de la entropía

$$N ds + \tilde{N} d\tilde{s} = 0 \quad (55)$$

Bajo la suposición dada por (50), se encuentra que

$$|d\tilde{v}| \ll |dv| \quad (56)$$

y

$$|d\tilde{s}| \ll |ds| \quad (57)$$

Ahora, al considerar variaciones virtuales de entropía y volumen a través de la superficie imaginaria, estas variaciones producen en consecuencia una variación virtual  $\Delta U'$  en la energía del sistema. Esta variación de la energía puede desarrollarse en una serie de Taylor al rededor del punto de equilibrio, quedando

$$\Delta U' = N[du + d^2u + du^3 + \dots] + \tilde{N}d\tilde{u} \quad (58)$$

en esta expresión se han despreciado los términos de orden mayor

al primero en el desarrollo de  $\tilde{u}$ . Esto se debe a las condiciones expresadas en las desigualdades (56) y (57).

En el desarrollo (58)

$$du = (\partial u / \partial s) ds + (\partial u / \partial v) dv = T ds - P dv \quad (59)$$

$$d^2 u = (1/2!) \left[ u_{ss} (ds)^2 + 2u_{sv} ds dv + u_{vv} (dv)^2 \right] \quad (60)$$

$$du^3 = (1/3!) \left[ (\partial^3 u / \partial s^3) (ds)^3 + 3(\partial^3 u / (\partial s)^2 \partial v) (ds)^2 dv + \dots \right] \quad (61)$$

$$d\tilde{u} = (\partial \tilde{u} / \partial \tilde{s}) d\tilde{s} + (\partial \tilde{u} / \partial \tilde{v}) d\tilde{v} = \tilde{T} d\tilde{s} - \tilde{P} d\tilde{v} \quad (62)$$

en donde

$$u_{ss} = \partial^2 u / \partial s^2 = \partial T / \partial s \quad (63)$$

$$u_{sv} = u_{vs} = \partial^2 u / \partial s \partial v = -(\partial P / \partial s) = \partial T / \partial v \quad (64)$$

$$u_{vv} = \partial^2 u / \partial v^2 = -(\partial P / \partial v) \quad (65)$$

En este punto es donde deben aplicarse los principios termodinámicos. Como el sistema está en un punto de equilibrio, entonces la energía total  $U'$  debe estar en un mínimo y por lo tanto los términos de primer orden deben anularse, esto es  $Ndu + Ndu''$  debe ser igual a cero.

Si el estado de equilibrio es estable, entonces es necesario que los términos de segundo orden sean positivos, esto es

$$d^2 u = (1/2!) \left[ u_{ss} (ds)^2 + 2u_{sv} ds dv + u_{vv} (dv)^2 \right] > 0 \quad (66)$$

para todos los pares posibles de valores  $ds$  y  $dv$ , excepto para el par trivial  $ds = dv = 0$ . Una cantidad como la que se encuentra entre los corchetes se conoce como "forma cuadrática homogénea" (esto es, que todos los términos del polinomio son del mismo grado) de las variables  $ds$  y  $dv$ . Una forma cuadrática que cumple con la condición de ser siempre positiva se denomina "definida positiva".

Para poder tener mayor información a partir de la forma cuadrática (66) es necesario reescribirla de tal forma que no tenga términos cruzados, ya que una forma cuadrática como  $A^2\zeta_1^2 + B^2\zeta_2^2$  es definida positiva si  $A$  y  $B$  son positivas y no nulas.

A fin de eliminar el término cruzado de la ec. (66), es posible sustituir a  $ds$  por  $dT$  usando para ello la expresión

$$dT = u_{ss} ds + u_{sv} dv \quad (67)$$

de donde

$$du^2 = (1/2!) \left[ (1/u_{ss})(dT)^2 + (u_{vv} - u_{sv}^2/u_{ss})(dv)^2 \right] \quad (68)$$

por lo tanto, la forma (68) será definida positiva si ambos coeficientes de las diferenciales  $(dT)^2$  y  $(dv)^2$  son positivas y no nulas. En particular se observa que

$$u_{ss} \equiv (\partial T / \partial s)_v = T/c_v > 0 \quad (69)$$

Sin embargo, en vez de utilizar la expresión (67) para eliminar el término cruzado, es posible utilizar

$$dP = -u_{sv} ds - u_{vv} dv \quad (70)$$

con lo cual se obtiene ahora la condición

$$u_{vv} \equiv -(\partial P / \partial v)_\mu > 0 \quad (71)$$

Como no hay alguna condición específica acerca de la elección de cuál variable se debe utilizar para reducir la forma cuadrática (68), entonces se concluye que es necesario que siempre se estén cumpliendo las condiciones (69) y (71) ambas a la vez. Esta conclusión será importante cuando se aplique a los criterios de estabilidad para sistemas generales.

## 6. ESTABILIDAD MUTUA DE LOS SISTEMAS DE UN SOLO COMPONENTE

En la sección anterior se obtuvieron los criterios necesarios para que un sistema simple sea estable consigo mismo. Ahora se presentara el caso en el cual dos sistemas simples interactúan a través de una pared no restrictiva, obteniéndose los criterios de estabilidad mutua. Este estado de estabilidad mutua nuevamente es consecuencia del principio de energía mínima, con tal que cada uno de de los subsistemas sea intrínsecamente estable consigo mismo.

Considérense dos subsistemas simples de un solo componente que forman parte de un sistema compuesto dado. Cada uno de los subsistemas se designan por los superíndices 1 y 2. Se supone que la pared que los separa es diatérmica y no restrictiva respecto al volumen. La variación de la energía en un proceso virtual es

$$\Delta U = N^{(1)}(du^{(1)} + d^2u^{(1)} + \dots) + N^{(2)}(du^{(2)} + d^2u^{(2)} + \dots) \quad (72)$$

las cantidades  $du^{(1)}, du^{(2)}, d^2u^{(1)}, d^2u^{(2)}, \dots$  están dadas por expresiones análogas a las ecs. (63), (64) y (65). Los términos de primer orden  $N^{(1)}du^{(1)} + N^{(2)}du^{(2)}$  determinan el estado de equilibrio, y los términos de segundo orden  $N^{(1)}d^2u^{(1)} + N^{(2)}d^2u^{(2)}$  determinan la estabilidad. Con la condición de cierre

$$N^{(1)} dv^{(1)} + N^{(2)} dv^{(2)} = 0 \quad (73)$$

y la restricción de entropía constante

$$N^{(1)} ds^{(1)} + N^{(2)} ds^{(2)} = 0 \quad (74)$$

los términos de segundo orden toman la forma

$$d^2U = N^{(1)} d^2u^{(1)} + N^{(2)} d^2u^{(2)} = \frac{(N^{(1)})^2}{2} \left[ \frac{u_{ss}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{N^{(2)}} \right] (ds^{(1)})^2 +$$

$$2 \left[ \frac{u_{sv}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{sv}^{(2)}}{N^{(2)}} \right] ds^{(1)} dv^{(1)} + \left[ \frac{u_{vv}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{vv}^{(2)}}{N^{(2)}} \right] (dv^{(1)})^2 \quad (75)$$

Esta expresión es una forma cuadrática homogénea en las variables  $ds$  y  $dv$ , y la condición de estabilidad mutua es que esta forma cuadrática sea definida positiva. Por analogía con las ecs. (68) y (69), los criterios de estabilidad son

$$\frac{u_{ss}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{N^{(2)}} > 0 \quad (76)$$

$$\left[ \frac{u_{ss}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{N^{(2)}} \right] \left[ \frac{u_{vv}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{vv}^{(2)}}{N^{(2)}} \right] - \left[ \frac{u_{sv}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{sv}^{(2)}}{N^{(2)}} \right]^2 > 0 \quad (77)$$

Los criterios de estabilidad intrínseca de los dos subsistemas implican

$$\frac{u_{ee}^{(1)}}{N^{(1)}} > 0, \quad \frac{u_{ee}^{(2)}}{N^{(2)}} > 0 \quad (78)$$

$$\frac{u_{ee}^{(1)} u_{vv}^{(1)}}{N^{(1)} N^{(1)}} - \left[ \frac{u_{ev}^{(1)}}{N^{(1)}} \right]^2 > 0, \quad \frac{u_{ee}^{(2)} u_{vv}^{(2)}}{N^{(2)} N^{(2)}} - \left[ \frac{u_{ev}^{(2)}}{N^{(2)}} \right]^2 > 0. \quad (79)$$

Las ecuaciones (78) y (79) implican a su vez las ecuaciones (76) y (77). La ecuación (78) implica a la ecuación (76). Queda únicamente por demostrar (77). A partir de la identidad algebraica

$$(A_1 + A_2)(C_1 + C_2) - (B_1 + B_2)^2 \equiv \left[ 1 + \frac{A_1}{A_2} \right] (A_2 C_2 - B_2^2) +$$

$$\left[ 1 + \frac{A_2}{A_1} \right] (A_1 C_1 - B_1^2) + (A_1 B_2 - A_2 B_1)^2 / A_1 A_2 \quad (80)$$

Si se identifica A con  $u_{ee}/N$ , B con  $u_{ev}/N$  y C con  $u_{vv}/n$ , el primer miembro de la identidad se convierte en la expresión de la ec. (77), mientras que el segundo miembro es evidentemente positivo de acuerdo con las ecs. (78) y (79). De este modo queda demostrada la desigualdad de la ec. (77).

Ha quedado entonces demostrado que la estabilidad del estado de equilibrio mutuo de dos sistemas simples de un solo componente está garantizada por la estabilidad intrínseca de los

sistemas individuales. Todos los aspectos importantes del problema de la estabilidad termodinámica están incluidos, por consiguiente, en los criterios de estabilidad intrínseca.

## 7. ESTABILIDAD DE UN SISTEMA GENERAL

Finalmente se presentarán los criterios de estabilidad intrínseca de un sistema general. Aquí se presentarán solamente los resultados, para ver la demostración de los mismos se recomienda el libro de Callen <sup>4</sup>.

Para un sistema general se tiene

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_{c+1}) \quad (81)$$

y definiendo

$$u \equiv U/X_1, \quad x_0 = S/X_1, \quad \text{y} \quad x_j = X_j/X_1 \quad (82)$$

la ecuación fundamental se convierte en

$$u = u(x_0, x_1, \dots, x_{i-1}) \quad (83)$$

Entonces los criterios de estabilidad serán

$$\begin{aligned} u_{00} &> 0 \\ u \left[ P_0 \right]_{ii} &> 0 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ u \left[ P_0, P_1, \dots, P_i \right]_{ii} &> 0 \end{aligned} \quad (84)$$

---

<sup>4</sup>Op. cit. Cap. 8. Sec. 8.4

donde el símbolo

$$u\left[P_0, P_1, \dots, P_i\right] \quad (85)$$

define la transformada de Legendre de  $u$  con respecto a las variables  $P_0, P_1, \dots, P_i$ .

Aquí el punto importante es el hecho de que el primer criterio de estabilidad consiste en que  $u_{00} > 0$ . Ahora bien, el proceso de encontrar los criterios de estabilidad del sistema, no impone restricción sobre cuál de las  $x_i$  deban elegirse para iniciar dicho proceso, por lo tanto, para cualquier  $x_i$  debe cumplirse necesariamente que

$$u_{ii} > 0 \quad (86)$$

Un ejemplo de esto se encontró cuando se determinaron los criterios de estabilidad intrínseca de un sistema simple. En dicha determinación primero se procedió a iniciarlo con la variable  $v$ ; otro modo de hacerlo fué iniciando con la variable  $s$ , en ambos casos se obtuvo un resultado como el expresado en (86).





## V. EL METODO VECTORIAL PARA EL SISTEMA DE UN SOLO COMPONENTE Y UNA SOLA FASE

Este capítulo tiene como propósito cumplir con los objetivos planteados por este trabajo de tesis : primero, mostrar la forma de construir una representación geométrica de la Termodinámica en un espacio vectorial Euclídeo, utilizando para ello un sistema simple de una sola fase y un solo componente químico; segundo, mostrar las aplicaciones de tal representación.

### 1. EL ESPACIO VECTORIAL PARA UN SISTEMA SIMPLE DE UN SOLO COMPONENTE Y UNA SOLA FASE

La intención fundamental de la representación geométrica de la Termodinámica a construir, es la de poder medir ángulos y longitudes, y que estas mediciones tengan un significado físico. Es claro que esto puede lograrse de una manera directa en un espacio vectorial Euclídeo si se cuenta con un producto escalar apropiado, ya que dado un producto escalar, a partir de él, se pueden medir tales ángulos y longitudes.

De acuerdo a lo dicho anteriormente, los pasos necesarios para construir la representación geométrica en el caso del sistema que ocupa a este capítulo son: primero, elegir un espacio vectorial adecuado y segundo, definir un producto escalar; hecho esto, queda explorar las posibles aplicaciones de la representación.

Como la representación hace uso de un espacio vectorial, será apropiado llamarla de aquí en adelante "método vectorial".

Antes de proceder a hacer la elección del espacio vectorial y del producto escalar, se presentarán los principios fundamentales de la termodinámica, principios que son la base de la construcción del método vectorial.

En primer lugar, se supone que la relación fundamental (molar)  $u = u(s, v)$  es una función regular: continua y derivable, y por lo tanto

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv \quad (1)$$

con lo cual se definen las variables intensivas T y P, que son, respectivamente, la temperatura y la presión

$$T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad \text{y} \quad -P = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \quad (2)$$

y entonces, la ec. (1) se escribe como

$$du = Tds - Pd v$$

Si las ecs. (2) también poseen la propiedad de ser funciones regulares, derivables y continuas, y siendo también funciones de s y v, se puede obtener las diferenciales de ambas, las cuales son

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v ds + \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s dv, \quad (3)$$

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial s} \right)_v ds + \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s dv \quad (4)$$

Aquí es conveniente mencionar lo siguiente: dada la función  $u = u(s, v)$ , a las variables s y v se les llamará variables

conjugadas, del mismo modo como se hace con las variables  $p$  y  $q$  de la función Hamiltoniana  $\mathcal{H}(p,q)$ . A las derivadas parciales que aparecen en (3) y (4) usualmente se les da el nombre de "funciones de respuesta".

También, la función  $u$  tiene la propiedad de ser una función "de punto", esto es, que la forma en que la energía cambie entre dos valores no depende del mecanismo físico que se haya utilizado para lograrlo. En términos matemáticos,  $u$  tiene una diferencial exacta, lo cual se expresa como

$$\frac{\partial u}{\partial S \partial V} = \frac{\partial u}{\partial V \partial S} \quad (5)$$

ó, en términos de variables intensivas

$$\frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{\partial P}{\partial S} \quad (6)$$

Por último, en un estado estable de equilibrio, como se vió en la sección 5 del capítulo anterior, el requisito sobre la función  $u$  es que

$$u_{SS} > 0, \quad u_{VV} > 0 \quad (7)$$

ó, nuevamente, en términos de variables intensivas

$$\left( \frac{\partial^2 u}{\partial S^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0 \quad (8)$$

y

$$\left( \frac{\partial^2 u}{\partial V^2} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S > 0 \quad (9)$$

Ahora se procederá a hacer la asociación entre Termodinámica y Geometría, con lo cuál se inicia la construcción del método vectorial.

Elección de un espacio vectorial. Para construir un espacio vectorial, lo primero que se necesita es contar con una base, esto es, un conjunto de vectores linealmente independientes que generen el espacio. El número de vectores linealmente independientes determina el tamaño del espacio vectorial que generan, es decir, su dimensión.

En Termodinámica se sabe que un sistema de un solo componente y una sola fase, tiene dos variables intensivas que pueden variar una con independencia de la otra. En términos termodinámicos, el sistema tiene dos grados de libertad. De modo tal es que una posibilidad es asociar tales variables con vectores de un espacio vectorial abstracto  $\mathbb{M}_2$  ( $\mathbb{M}$  denota el espacio vectorial y el subíndice la dimensión).

Elección de un producto escalar. Tal como se ha venido diciendo, la elección de un producto escalar debe ser tal que en él se expresen los principios básicos de la Termodinámica. Entonces, se propone un producto escalar de la siguiente forma: si se asocia a cada diferencial de T y -P con vectores en  $\mathbb{M}_2$  de la forma

$$dT \rightarrow |T\rangle \quad \text{y} \quad dP \rightarrow |-P\rangle \quad (10)$$

el producto escalar se define por:

$$\langle T|T\rangle = \left[ \frac{\partial T}{\partial S} \right]_V \quad \langle T|-P\rangle = \left[ \frac{\partial T}{\partial V} \right]_S \quad (11)$$

$$\langle -P|T\rangle = -\left[\frac{\partial P}{\partial s}\right]_v \quad \langle -P|-P\rangle = -\left[\frac{\partial P}{\partial v}\right]_s \quad (12)$$

tal producto escalar debe interpretarse así: el bra  $\langle |$  significa siempre la variable que se deriva y el ket  $| \rangle$  la variable complementaria de la variable del bra, y que es la variable con respecto a la que se deriva.

Con tal definición de producto escalar, se observa que:

$$\langle T|T\rangle > 0, \quad \text{y} \quad \langle -P|-P\rangle > 0 \quad (13)$$

como consecuencia de las expresiones (8) y (9). Esto significa que tal producto escalar nunca es negativo.

También se observa que tal producto escalar posee la propiedad de ser simétrico, lo cual se verifica por ejemplo para

$$\langle T|-P\rangle = \langle -P|T\rangle \quad (14)$$

dada la condición (6) para la ecuación fundamental u.

Por último, usando la misma asociación (10) para las  $ds$  y  $dv$ , o sea

$$ds \rightarrow |S\rangle \quad \text{y} \quad dv \rightarrow |V\rangle \quad (15)$$

las ecuaciones termodinámicas (3) y (4) adoptarán la forma vectorial.

$$|T\rangle = \lambda_1 |S\rangle + \mu_1 |V\rangle \quad (16)$$

y

$$|-P\rangle = \lambda_2 |S\rangle + \mu_2 |V\rangle \quad (17)$$

siendo naturalmente los coeficientes de las ecs. (17) y (18)

$$\lambda_1 = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \quad \mu_1 = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

$$\lambda_2 = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad \mu_2 = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (18)$$

Las ecuaciones vectoriales (16) y (17) permiten ver que tiene sentido formar productos como por ejemplo

$$\langle T|T\rangle = \lambda_1 \langle T|S\rangle + \mu_1 \langle T|V\rangle \quad (19)$$

quedando únicamente por definir quienes son  $\langle T|S\rangle$  y  $\langle T|V\rangle$ , lo cual se hará más adelante.

Dadas las observaciones anteriores, el producto escalar definido por medio de (11) y (12), posee todas las propiedades del producto escalar de un espacio vectorial Euclideo, las cuales son, para dos vectores  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  cualesquiera

$$a') \langle A|A\rangle \geq 0 \quad (= 0 \text{ si } |A\rangle = 0)$$

$$b') \langle A|B\rangle = \langle B|A\rangle$$

$$c') \langle A|\lambda A_1 + \mu A_2\rangle = \lambda \langle A|A_1\rangle + \mu \langle A|A_2\rangle$$

La ec. (13) es un ejemplo de la propiedad a'), así como la ec. (14) es ejemplo para la propiedad b') y finalmente la ec. (19) lo es de la propiedad c').

Respecto a la condición a'), para el producto escalar como se ha definido en (10) y (11), se tendrá que, por ejemplo

$$\langle T|T \rangle = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_v = 0 \quad (20)$$

en el caso particular para el cual  $|T\rangle=0$ . Dicho de otra forma,  $|T\rangle=0$  implica  $\langle T|T \rangle = 0$ . Lo mismo será cierto para  $|-P\rangle$ ,  $|V\rangle$  y  $|S\rangle$ . Para ver que esto es así, en el caso de  $|T\rangle$ , sea la ecuación de Gibbs-Duhem

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (21)$$

para el sistema simple de una sola fase y un solo componente. Se sabe que en este caso existen dos variables intensivas que pueden variar independientemente una de la otra, es decir, el sistema posee dos grados de libertad. Si se tuviera  $dT = 0$ , entonces la ecuación quedaría reducida a

$$d\mu = vdP \quad (22)$$

y entonces se tendría un solo grado de libertad, es decir una sola variable libre de variación independiente. Ahora, considérese Jacobiano

$$\frac{\partial (T, -P)}{\partial (s, v)} = -T_s P_v + P_s T_v \quad (23)$$

(los subíndice denotan derivación parcial). Si solo existe una variable independiente, en este caso  $-P$ , según (22), entonces el Jacobiano (23) debe ser igual a cero, ya que este hecho implica la dependencia de  $T$  y  $-P$  entre sí. Sin embargo, si el Jacobiano referido es distinto de cero, ello implica en este caso la independencia entre sí de las variables  $T$  y  $-P$ , y la consecuente



existencia de dos variables independientes, como lo expresa la ec. (22). Pero para que el Jacobiano sea cero, existen dos posibilidades, una es que, siendo

$$-T_s P_v + P_s T_v = 0 \quad (24)$$

se tenga que

$$T_s/T_v = P_s/P_v \quad (25)$$

Ahora, como se ha supuesto que  $dT = 0$ ,

$$dT = T_s ds + T_v dv = 0 \quad (26)$$

y entonces

$$T_s/T_v = - dv/ds \quad (27)$$

lo cual, sustituido en (25), da

$$- dv/ds = P_s/P_v \quad (28)$$

que es

$$P_s ds + P_v dv = 0 \quad (29)$$

o lo que es lo mismo

$$dP = 0 \quad (30)$$

contrario a la suposición hecha en un principio de que  $dP$  no era igual a cero, lo cual se estableció en (22). La otra posibilidad para que el Jacobiano (23) sea cero, es que tanto  $T_s$  como  $T_v$  sean cero también, lo cual confirma la afirmación. Aunque el argumento solo consideró a  $dT$ , el mismo puede usarse para las otras

variables.

En las secciones siguientes se analizan algunas de las aplicaciones del método vectorial, utilizando para ello las propiedades geométricas del espacio Euclídeo  $\mathbb{M}_2$ .

## 2. BASES EN EL ESPACIO $\mathbb{M}_2$

En esta sección se abordarán algunas cuestiones referentes a los papeles de las variables  $s$  y  $v$  y  $T$  y  $P$  como vectores base del espacio  $\mathbb{M}_2$ .

Ahora, dentro del marco geométrico, tanto a  $T$  como a  $P$  se les denominará "variables de campo". Con respecto a la nomenclatura establecida en la sección anterior, es necesario hacer la siguiente aclaración, si se invierten los papeles de las variables  $s$  y  $v$  con los de las variables  $T$  y  $P$ , de forma tal que siendo ahora  $T$  y  $P$  las variables independientes y  $s$  y  $v$  las variables dependientes, entonces  $T$  y  $P$  serán las variables conjugadas. Por otro lado,  $T$  y  $s$  seguirán siendo variables complementarias, lo mismo que  $P$  y  $v$ . Hecha la aclaración correspondiente, se pasará a la consideración de las bases en el espacio  $\mathbb{M}_2$ .

De las ecs.(16) y (17)

$$|T\rangle = \lambda_1 |S\rangle + \mu_1 |V\rangle \quad (31)$$

$$|-P\rangle = \lambda_2 |S\rangle + \mu_2 |V\rangle \quad (32)$$

=1

$$\lambda_1 \mu_2 - \mu_1 \lambda_2 \neq 0 \quad (33)$$

pueden obtenerse expresiones vectoriales para  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$

$$|S\rangle = \lambda_1 |T\rangle + \mu_1 |-P\rangle \quad (34)$$

$$|V\rangle = \lambda_2 |T\rangle + \mu_2 |-P\rangle \quad (35)$$

de este modo, ahora se pueden considerar a los vectores  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$  como vectores base del espacio  $\mathbb{R}_2$ , y de las relaciones (34) y (35) considerar a  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$  como vectores de otra base. Nótese entonces que las definiciones dadas por las expresiones (10), (11) y (12) de la sección anterior, se hicieron considerando a  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$  como los vectores de la base del espacio vectorial termodinámico, aún sin mencionarlo.

Las ecs. (34) y (35) definen el conjunto de derivadas parciales

$$\left[ \frac{\partial s}{\partial T} \right]_{-P}, \quad - \left[ \frac{\partial s}{\partial P} \right]_{T}, \quad \left[ \frac{\partial v}{\partial T} \right]_{-P}, \quad - \left[ \frac{\partial v}{\partial P} \right]_{T} \quad (36)$$

Estas pueden interpretarse a la luz de la definición dada en (11) y (12), como los productos vectoriales respectivos, en este caso para las variables  $s$  y  $v$  :

$$\langle S|S\rangle, \quad \langle S|V\rangle, \quad \langle V|S\rangle \quad \text{y} \quad \langle V|V\rangle \quad (37)$$

En este otro conjunto de productos vectoriales,  $T$  es la complementaria de  $s$ , y  $P$  la complementaria de  $v$ .

Ahora, una cuestión importante es ver como se relacionan ambas bases en el sentido del producto escalar. Atendiendo a las relaciones de complementareidad, los productos escalares entre los vectores de una base y los de la otra son:

$$\langle S|T\rangle = \left[ \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{v}} \right]_{\mathbf{v}} = 1 \quad \langle S|-P\rangle = \left[ \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{v}} \right]_{\mathbf{s}} = 0$$

$$\langle V|T\rangle = \left[ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{s}} \right]_{\mathbf{v}} = 0 \quad \langle V|-P\rangle = \left[ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}} \right]_{\mathbf{s}} = 1 \quad (38)$$

Los conjuntos (11), (12), (37) y (38) permiten ahora calcular todos los productos escalares posibles entre cualesquier par de vectores de entre las dos bases.

### 3. ANGULOS Y LONGITUDES

Una vez definido el producto escalar, la medición de longitudes y ángulos se puede hacer directamente de las expresiones

$$|A| = \langle A|A\rangle^{1/2} \quad (39)$$

y

$$\cos \theta_{AB} = \frac{\langle A|B\rangle}{|A| |B|} \quad (40)$$

Entonces, directamente de (39), para el conjunto  $|\mathbf{s}\rangle$  y  $|\mathbf{v}\rangle$

$$|S| = \langle S|S\rangle^{1/2} \quad (41)$$

$$|V| = \langle V|V\rangle^{1/2} \quad (42)$$

y para el conjunto  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$

$$|T| = \langle T|T\rangle^{1/2} \quad (43)$$

$$|-P| = \langle -P | -P \rangle^{1/2} \quad (44)$$

y de (40)

$$\cos \theta_{SV} = \frac{\langle S | V \rangle}{|S| |V|} = \cos \theta_{VS} \quad (45)$$

$$\cos \theta_{TP} = \frac{\langle T | -P \rangle}{|T| |-P|} = \cos \theta_{PT} \quad (46)$$

En la sección siguiente se verá que el producto escalar, tal como se ha definido, está directamente relacionado con magnitudes termodinámicas del sistema, tales como compresibilidades, capacidades caloríficas y módulo de dilatación volumétrica. De este modo, el producto escalar adquiere un significado físico preciso, y por lo tanto también la longitud de los vectores y el ángulo entre ellos, lo cual es el propósito fundamental de la representación geométrica. Así es entonces, que se establece la relación entre Termodinámica y Geometría.

Con las ideas desarrolladas hasta aquí, se procederá ahora a hacer las aplicaciones de método vectorial.

#### 4. LOS PRODUCTOS ESCALARES BASICOS

Para un sistema de un solo componente y una sola fase, existen dos variables intensivas independientes, es decir, el sistema posee dos grados de libertad. Este número de grados de libertad puede determinarse directamente de la regla de las fases de Gibbs. Esta regla afirma que el número de grados de libertad

de un sistema es

$$r = c - \nu + 2 \quad (47)$$

donde  $c$  es el número de componentes químicos del sistema (en moles) y  $\nu$  es el número de fases del mismo.

Dado que el sistema en cuestión tiene dos grados de libertad, entonces este se asocia a un espacio vectorial bidimensional, esto es, al espacio vectorial  $\mathbb{R}_2$ .

A partir de la función potencial

$$u = u(s, v) \quad (48)$$

las funciones de campo generadas son

$$T = \left[ \frac{\partial u}{\partial s} \right]_v \quad (49)$$

$$-P = \left[ \frac{\partial u}{\partial v} \right]_s \quad (50)$$

la temperatura  $T$  y la presión  $-P$  respectivamente.

Con el fin de construir los productos escalares básicos para este sistema, es necesario considerar algunas propiedades termodinámicas importantes. Estas son: las capacidades caloríficas  $c_v$  y  $c_p$ , las compresibilidades isotérmica  $\kappa_T$  y adiabática  $\kappa_s$ , el coeficiente de dilatación volumétrica  $\beta$  y, aunque menos conocido pero también útil, el coeficiente de

variación de calor a volumen constante  $\Gamma_v$ . Estas cantidades, llamadas funciones de respuesta, están definidas del modo siguiente:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } c_v &= T \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_v & \text{b) } c_p &= T \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_p \\
 \text{c) } \alpha_T &= (-1/v) \left[ \frac{\partial v}{\partial P} \right]_T & \text{d) } \alpha_S &= (-1/v) \left[ \frac{\partial v}{\partial P} \right]_S \\
 \text{e) } \beta &= (1/v) \left[ \frac{\partial v}{\partial T} \right]_p & \text{f) } \Gamma_v &= T \left[ \frac{\partial S}{\partial P} \right]_v
 \end{aligned} \tag{51}$$

Con estas cantidades, es posible ya establecer los productos escalares básicos del sistema. Esto se hace con ayuda de los conjuntos (11), (12) (37) y (38). Así, por ejemplo, si se quiere evaluar el producto

$$\langle T | T \rangle \tag{52}$$

entonces, la complementaria de T será s. Por lo tanto, utilizando la primera de las expresiones (11), se tiene que

$$\langle T | T \rangle = (\partial T / \partial S)_v \tag{53}$$

Ahora, de las ecs. (51) se encuentra que

$$(\partial T / \partial S)_v = T / c_v \tag{54}$$

con lo cual se obtiene finalmente

$$\langle T|T\rangle = T/c_v \quad (55)$$

Del mismo modo entonces, pueden obtenerse todos los productos posibles entre las diferentes funciones de campo y las variables extensivas. Los cálculos se efectúan en el apéndice que se encuentra al final de esta tesis. Aquí sólo se presentan los resultados en la siguiente tabla

|              | $ T\rangle$   | $ -P\rangle$     | $ S\rangle$    | $ V\rangle$    |
|--------------|---------------|------------------|----------------|----------------|
| $ T\rangle$  | $T/c_v$       | $-T/\Gamma_v$    | 1              | 0              |
| $ -P\rangle$ | $-T/\Gamma_v$ | $1/\sqrt{\pi_s}$ | 0              | 1              |
| $ S\rangle$  | 1             | 0                | $c_p/T$        | $\sqrt{\beta}$ |
| $ V\rangle$  | 0             | 1                | $\sqrt{\beta}$ | $\sqrt{\pi_T}$ |

Tabla 1. Productos escalares básicos.

Ahora, de acuerdo al álgebra lineal, puede establecerse la matriz Grammiana

$$\mathcal{G} = \begin{bmatrix} \langle T|T\rangle & \langle T|-P\rangle \\ \langle -P|T\rangle & \langle -P|-P\rangle \end{bmatrix} \quad (56)$$

La cuál es la matriz Grammiana de la base  $|T\rangle$ ,  $|-P\rangle$ , y cuya inversa  $\mathcal{G}^{-1}$  será la Grammiana de la base  $|S\rangle$ ,  $|V\rangle$

$$\mathcal{G}^{-1} = \begin{bmatrix} \langle S|S\rangle & \langle S|V\rangle \\ \langle V|S\rangle & \langle V|V\rangle \end{bmatrix} \quad (57)$$

usando la tabla de los productos escalares básicos



$$\mathfrak{Y} = \begin{bmatrix} T/c_v & -T/\Gamma_v \\ -T/\Gamma_v & 1/vx_s \end{bmatrix} \quad (58)$$

y

$$\mathfrak{Y}' = \begin{bmatrix} c_p/T & v\beta \\ v\beta & vx_T \end{bmatrix} \quad (59)$$

Si se invierte la matriz  $\mathfrak{Y}'$ , se obtiene

$$(\mathfrak{Y}')^{-1} = \mathfrak{Y} = G \begin{bmatrix} vx_T & -v\beta \\ -v\beta & c_p/T \end{bmatrix} \quad (60)$$

donde  $G$  es el determinante de la matriz  $\mathfrak{Y}$ , es decir,  $G = \det|\mathfrak{Y}|$ . Comparando término a término con los elementos de la matriz (58), se obtienen las ecuaciones

$$G = \frac{T/c_v}{vx_T} = \frac{T/\Gamma_v}{v\beta} = \frac{1/vx_s}{c_p/T} \quad (61)$$

de las cuales se siguen las identidades

$$c_v x_T = \beta \Gamma_v = c_p x_s = T/vG \quad (62)$$

que también serán útiles posteriormente.

### 5. EVALUACION DE DERIVADAS

Hasta aquí se han establecido ya los elementos principales para el estudio de un sistema homogéneo y con una sola fase presente. En base a la seis propiedades fundamentales (51), se han encontrado los productos escalares que relacionan a las funciones de campo T y -P con las variables extensivas s y v. Estos productos escalares se han reconocido como los productos escalares básicos del sistema, según los conjuntos (11), (12), (37) y (38). En esta parte se hará uso de ellos en la evaluación de derivadas de interés para el sistema en cuestión.

Según lo antes dicho, el problema a resolver es evaluar una cierta derivada termodinámica

$$D = \left[ \frac{\partial X}{\partial Y} \right]_Z \quad (63)$$

donde X, Y y Z son determinadas variables de estado. Para el caso en que  $r=2$  se tienen dos funciones de campo, T y -P y dos funciones conjugadas s y v. Se identificarán las variables complementarias por medio de una barra encima; así

$$\bar{T}=s \quad \text{y} \quad -\bar{P}=v$$

Por otro lado, es fácil notar el carácter mutuo de la complementareidad de variables, el cuál tiene como consecuencia directa que, por ejemplo

$$\overline{(\bar{T})}=T \quad (64)$$

Ahora, para las funciones T y -P se puede introducir una notación cómoda y útil, como medio de identificación únicamente: el símbolo  $\sim$  denotará a las variables consideradas conjugadas, de

modo que

$$-\tilde{P}=T \quad \text{y} \quad \tilde{T}=-P \quad (65)$$

igualmente, para las variables conjugadas  $s$  y  $v$ :

$$\tilde{S}=V \quad \text{y} \quad \tilde{V}=S \quad (66)$$

De este modo, el conjunto (38), puede escribirse para cualquier variable  $Z$  como

$$\langle Z | Z \rangle = 1 \quad (67)$$

$$\langle Z | \tilde{Z} \rangle = 0 \quad (68)$$

Con esta notación se tiene la siguiente relación para las funciones de campo y las variables extensivas:

| $Z$ | $\tilde{Z}$ | $Z$ | $\tilde{Z}$ |
|-----|-------------|-----|-------------|
| T   | S           | -P  | V           |
| -P  | V           | T   | S           |
| S   | T           | V   | -P          |
| V   | -P          | S   | T           |

Tabla 2. Relación entre las funciones de campo y las variables extensivas del sistema, en términos de variables conjugadas y complementarias.

Se puede ahora proceder a encontrar la forma de cualquier derivada. Esto es posible ya que la matriz Grammiana y su inversa contienen toda la información acerca de los productos escalares posibles entre los cuatro vectores  $|S\rangle$ ,  $|V\rangle$ ,  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$ . Entonces, cualquier derivada puede calcularse en términos de las seis cantidades (51) y aún reducirse en términos de solo tres, dada la dependencia que exista entre ellas [ec.(62)].

Para calcular la derivada (63), es necesario considerar como primer paso la expresión

$$dZ = \lambda dx + \mu dy \quad (69)$$

a partir de la cual la derivada buscada es

$$\mathcal{D} = \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial Y} \end{pmatrix} = - \frac{\mu}{\lambda} \quad (70)$$

La representación geométrica de la ec.(69) es

$$|Z\rangle = \lambda |X\rangle + \mu |Y\rangle \quad (71)$$

de modo que el cálculo de la derivada  $\mathcal{D}$  es equivalente al cálculo geométrico de  $\lambda$  y  $\mu$ . A continuación se exponen las formas en que esto puede hacerse

a) Puede elegirse un vector  $|\tilde{Z}\rangle$  y, por las relaciones de (67) y (68) al hacerse el producto  $\langle \tilde{Z} | \tilde{Z} \rangle$  se obtiene

$$0 = \lambda \langle \tilde{X} | \tilde{Z} \rangle + \mu \langle \tilde{Y} | \tilde{Z} \rangle \quad (72)$$

de donde la derivada buscada es

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial Y} \end{pmatrix}_Z = \frac{\langle X | \tilde{Z} \rangle}{\langle Y | \tilde{Z} \rangle} \quad (73)$$

b) Si no es posible encontrar un vector  $|\tilde{Z}\rangle$  adecuado, la evaluación puede hacerse eligiendo vectores  $|\tilde{X}\rangle$  e  $|\tilde{Y}\rangle$  y haciendo los productos para uno y otro

$$\langle \tilde{X} | \tilde{Z} \rangle = \lambda \langle \tilde{X} | \tilde{X} \rangle + \mu \langle \tilde{X} | \tilde{Y} \rangle \quad (74)$$

$$\langle \tilde{Y} | \tilde{Z} \rangle = \lambda \langle \tilde{Y} | \tilde{X} \rangle + \mu \langle \tilde{Y} | \tilde{Y} \rangle \quad (75)$$

y la derivada en este caso es

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial Y} \end{pmatrix}_Z = - \frac{\langle X | \tilde{Y} \rangle \langle \tilde{X} | \tilde{Z} \rangle}{\langle Y | \tilde{X} \rangle \langle \tilde{Y} | \tilde{Z} \rangle} \quad (76)$$

c) En el caso en que  $Z$  pueda representarse como combinación lineal de  $X$  e  $Y$ , es posible elegir a estas variables en forma arbitraria como conjugadas, es decir

$$\tilde{X} = Y \quad \text{e} \quad \tilde{Y} = X \quad (77)$$

de modo que (76) se reduce a

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial Y} \end{pmatrix}_Z = - \frac{\langle \tilde{Y} | \tilde{Z} \rangle}{\langle \tilde{X} | \tilde{Z} \rangle} \quad (78)$$

Sin embargo, en esta forma de evaluar la derivada  $\mathcal{D}$  es necesario definir específicamente las variables conjugadas  $X$  e  $Y$  de acuerdo a la elección hecha para los campos elegidos en (66)

d) La forma mas general de obtener la derivada  $\mathcal{D} = -\mu/\lambda$  a partir de la ec.(71) es la siguiente: se eligen dos vectores  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  cualesquiera, correspondientes a las variables termodinámicas  $A$  y  $B$ , y se forman los productos

$$\langle A|Z\rangle = \lambda \langle A|X\rangle + \mu \langle A|Y\rangle \quad (79)$$

$$\langle B|Y\rangle = \lambda \langle B|X\rangle + \mu \langle B|Y\rangle \quad (80)$$

que resolviéndose para  $\lambda$  y  $\mu$  dan

$$\begin{pmatrix} \lambda \\ \mu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle A|X\rangle & \langle A|Y\rangle \\ \langle B|X\rangle & \langle B|Y\rangle \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \langle A|Z\rangle \\ \langle B|Z\rangle \end{pmatrix} \quad (81)$$

con la única condición de que

$$\langle A|X\rangle \langle B|Y\rangle - \langle A|Y\rangle \langle B|X\rangle \neq 0 \quad (82)$$

y entonces la derivada buscada es

$$\left. \frac{\partial X}{\partial Y} \right|_Z = \frac{\langle X|A\rangle \langle B|Z\rangle - \langle X|B\rangle \langle A|Z\rangle}{\langle Y|A\rangle \langle B|Z\rangle - \langle Y|B\rangle \langle A|Z\rangle} \quad (83)$$

Ahora se mostrará como pueden usarse estos resultados para calcular algunas derivadas de interés. Estas se han tomado de los problemas propuestos por Zemansky en el capítulo dedicado a sistemas homogéneos.<sup>1</sup>

a')  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s$ . Esta derivada se puede evaluar directamente usando la ec.(73), haciendo  $X=P$ ,  $Y=T$  y  $Z=s$  e identificando variables complementarias y conjugadas según la Tabla 2. De modo que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s &= - \frac{\langle -P | \tilde{S} \rangle}{\langle T | \tilde{S} \rangle} \\ &= - \frac{\langle -P | -P \rangle}{\langle T | -P \rangle} \\ &= - \frac{1}{v\kappa_s} \left( \frac{1}{-T/\Gamma_v} \right) \end{aligned} \quad (84)$$

teniendo en cuenta la igualdad (62)  $\Gamma_v/\kappa_s = C_v/\beta$  y ordenando términos, se obtiene

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = \frac{c_v}{v\beta T} \quad (85)$$

---

<sup>1</sup>Véase Zemansky (1973), Cap. 11.

b')  $\left[ \frac{\partial v}{\partial T} \right]_s$ . La evaluación de esta derivada se hará por medio de la ec. (76). Aunque se puede resolver del mismo modo que la derivada anterior, es decir por medio de la ec. (73), de este otro modo se muestra otra posibilidad de solución. Eligiendo  $|X\rangle = |-P\rangle$  y  $|Y\rangle = |T\rangle$ , entonces

$$\left[ \frac{\partial v}{\partial T} \right]_s = - \frac{\langle V | \tilde{T} \rangle \langle \tilde{V} | S \rangle}{\langle T | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{T} | S \rangle} = - \frac{\langle V | V \rangle \langle T | S \rangle}{\langle T | T \rangle \langle V | S \rangle}$$

$$= - \frac{v^*_{T(1)}}{(T/c_v) v \beta} = - \frac{c_v^*_{T(1)}}{T \beta} \quad (86)$$

c') Coeficiente de Joule-Thomson  $\left[ \frac{\partial T}{\partial P} \right]_H$ . En este caso se tiene que como

$$dH = T ds + v dP \quad (87)$$

el vector  $|H\rangle$  asociado a H es combinación lineal de los vectores  $|T\rangle$  y  $|P\rangle$

$$|H\rangle = T |S\rangle - V |-P\rangle \quad (88)$$

Entonces, si se eligen a V y -P como variables complementarias, el coeficiente de Joule-Thomson puede evaluarse en forma apropiada por medio de la ec. (76)



$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\langle -\bar{P} | H \rangle}{\langle \bar{T} | H \rangle} = \frac{\langle V | H \rangle}{\langle S | H \rangle} = \frac{T \langle V | S \rangle - V \langle V | -P \rangle}{T \langle S | S \rangle - V \langle S | -P \rangle}$$

$$= \frac{T(v\beta) - v(1)}{T(c_p/T) - v(0)} = \frac{v}{c_p} (T\beta - 1) \quad (89)$$

d') Coeficiente de Joule  $\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$ . Aquí también es fácil ver que es aplicable el método general (ec. 83). Entonces, se puede hacer la elección  $A=T$  y  $B=-P$ , según lo indicado en esa sección. Ahora bien, como:

$$du = Tds - PdV \quad (90)$$

el vector  $|U\rangle$  asociado a  $u$  es una combinación lineal de los vectores  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$

$$|U\rangle = T|S\rangle - P|V\rangle \quad (91)$$

con esto, el cálculo de la derivada conduce, de acuerdo a la ec.(83), a la expresión

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{\langle T | T \rangle \langle -P | U \rangle + \langle T | -P \rangle \langle T | U \rangle}{\langle V | T \rangle \langle -P | U \rangle + \langle V | -P \rangle \langle T | U \rangle} \quad (92)$$

el cálculo de los productos  $\langle -P | U \rangle$  y  $\langle T | U \rangle$  da

$$\langle -P | U \rangle = T \langle -P | S \rangle + P \langle P | V \rangle = T(0) + P(1) = P \quad (93)$$

$$\langle T | U \rangle = T \langle T | S \rangle - P \langle P | V \rangle = T(1) - P(0) = T \quad (94)$$

sustituyendo estos resultados en (92) y haciendo los demás productos, queda

$$\left[ \frac{\partial T}{\partial v} \right]_u = \frac{(TP/c_v) - (T^2/\Gamma_v)}{T} \quad (95)$$

Usando la igualdad  $\Gamma_v/\kappa_s = c_v/\beta$  y reorganizando términos, se obtiene finalmente

$$= \frac{P}{c_v} - \frac{T\beta}{c_v \kappa_T}$$

esto es

$$\left[ \frac{\partial T}{\partial v} \right]_u = - \frac{1}{c_v} \left[ \frac{T\beta}{\kappa_T} - P \right] \quad (96)$$

## 6. CAMBIO DE BASE

Hasta ahora, toda la formulación del método vectorial ha sido hecha dentro del marco de la "representación de la energía", en la cual se asocia al sistema termodinámico en cuestión, una ecuación de la forma

$$u = u(s, v) \quad (97)$$

donde  $s$  y  $v$  son las variables extensivas. La función  $u$  puede derivarse, obteniéndose las "variables de campo"  $T$  y  $-P$

$$T = \left[ \frac{\partial U}{\partial s} \right]_v \quad \text{y} \quad -P = \left[ \frac{\partial U}{\partial v} \right]_s \quad (98)$$

En esta representación de la energía, de hecho, las variables que pueden controlarse, o que son variables independientes, son  $s$  y  $v$ , y las variables que responden a cambios de estas, o que son variables dependientes, son  $T$  y  $-P$ ; es decir, en esta representación pueden medirse las derivadas

$$\left[ \frac{\partial T}{\partial s} \right]_v, \quad \left[ \frac{\partial T}{\partial s} \right]_s, \quad \left[ \frac{\partial(-P)}{\partial s} \right]_v, \quad \text{y} \quad \left[ \frac{\partial(-P)}{\partial s} \right]_s.$$

sin embargo ¿que pasa con derivadas como  $(\partial s / \partial T)_v$  u otras en las cuales se cambie el papel de las variables extensivas y las variables de campo?. El método vectorial permite resolver este tipo de problemas por medio de un cambio de base.

Dentro del marco geométrico puede considerarse a  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$  como los "vectores base" de la descripción. Ahora bien, con la definición del producto escalar es posible encontrar cierto tipo de derivadas. Si se hace la elección de una nueva base, puede encontrarse una transformación que permita a la vez encontrar nuevos productos escalares, y que finalmente permita también encontrar derivadas que en la base anterior tal vez no sea posible hacerlo.

Para poder ver cómo se pueden efectuar estos cambios de base y apartir de estos obtener información sobre otras derivadas parciales se procederá del modo siguiente. A partir de las diferenciales de las funciones

$$T = T(s,v) \quad y \quad P = P(s,v) \quad (99)$$

que son

$$dT = \left[ \frac{\partial T}{\partial s} \right]_v ds + \left[ \frac{\partial T}{\partial v} \right]_s dv, \quad dP = \left[ \frac{\partial P}{\partial s} \right]_v ds + \left[ \frac{\partial P}{\partial v} \right]_s dv \quad (100)$$

la cuales, en la sección 1, fueron identificadas como los productos escalares

$$\langle T|T \rangle, \quad \langle T|-P \rangle, \quad \langle -P|T \rangle \quad y \quad \langle -P|-P \rangle \quad (101)$$

de modo que las ecs. (100) pueden escribirse, en forma vectorial, como

$$|T\rangle = \langle T|T \rangle |S\rangle + \langle T|-P \rangle |V\rangle \quad (102)$$

$$|-P\rangle = \langle -P|T \rangle |S\rangle + \langle -P|-P \rangle |V\rangle \quad (103)$$

ó, en forma matricial

$$\begin{bmatrix} |T\rangle \\ |-P\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle T|T \rangle & \langle T|-P \rangle \\ \langle -P|T \rangle & \langle -P|-P \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |S\rangle \\ |V\rangle \end{bmatrix} \quad (104)$$

Por lo tanto, de aquí se observa que la matriz que relaciona a los vectores  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$  con  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$  es la matriz Grammiana definida en la expresión (56).

Como  $\det \mathcal{G} \neq 0$ , según (61), esta se puede invertir para obtener a  $|S\rangle$  y  $|-P\rangle$  en términos de  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$ . Pero  $\mathcal{G}^{-1}$  es la ec. (57), por lo tanto, se tiene que

$$\begin{pmatrix} |S\rangle \\ |V\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle S|S\rangle & \langle S|V\rangle \\ \langle V|S\rangle & \langle V|V\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |T\rangle \\ |-P\rangle \end{pmatrix} \quad (105)$$

De modo que esta inversión puede interpretarse como el cambio de base, de la original  $|S\rangle$ ,  $|V\rangle$  a la nueva base  $|T\rangle$ ,  $|-P\rangle$ .

Con este resultado, puede procederse ahora a encontrar otras derivadas, considerando un nuevo conjunto de vectores base y efectuando la transformación necesaria.

Ahora, es posible usar las ecuaciones matriciales (104) y (105) para encontrar bases diferentes. Una elección adecuada podría ser tomar a  $|-P\rangle$  y  $|V\rangle$  como vectores de la nueva base, ya que experimentalmente es posible que sea más fácil controlar a estas dos variables. Por lo tanto, la transformación debe ser de la forma

$$\begin{pmatrix} S \\ T \end{pmatrix} = \mathcal{A} \begin{pmatrix} V \\ -P \end{pmatrix} \quad (106)$$

en donde la matriz  $\mathcal{A}$  contiene las derivadas que se están buscando y constituye de hecho la Grammiana de la nueva base. La ec. (106) se ha escrito utilizando la notación:

$$|S\rangle \rightarrow S, \quad |T\rangle \rightarrow T, \quad |V\rangle \rightarrow V, \quad |-P\rangle \rightarrow -P \quad (107)$$

notación que se mantendrá durante todo este apartado con el fin de simplificar la escritura.

Para encontrar  $\mathcal{A}$  es necesario conocer la relación entre las funciones de campo y las variables extensivas originales.

$$\begin{bmatrix} S \\ V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ -P \end{bmatrix} \quad (108)$$

donde, también para simplificar, los elementos de  $\mathcal{G}^{-1}$  se han identificado por las letras a, b y c. De este modo  $a=C_p/T$ ,  $b=V\beta$  y  $c=1/V\alpha_T$ . De la anterior ecuación matricial se tiene que

$$S=aT+B(-P) \quad (109)$$

y

$$V=bT+c(-P) \quad (110)$$

resolviendo estas ecuaciones para S y T en términos de V y -P, se tiene

$$S=(a/b)V + [b^2-ac]/b (-P) \quad (111)$$

$$T=(1/b)V - (c/b)(-P) \quad (112)$$

o en forma matricial

$$\begin{bmatrix} S \\ T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a/b & b^2-ac/b \\ 1/b & -c/b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V \\ -P \end{bmatrix} \quad (113)$$

de donde, la nueva matriz Grammiana es

$$\mathcal{G}' = \mathcal{A} = \begin{bmatrix} a/b & b^2-ac/b \\ 1/b & -c/b \end{bmatrix} \quad (114)$$

por lo tanto, los nuevos productos escalares para la nueva matriz Grammiana  $\mathcal{G}'$  serán

$$\langle S|S\rangle = \begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial V} \\ \frac{\partial S}{\partial P} \end{pmatrix}_P = \frac{a}{b} = \frac{C_P/T}{V\beta} \quad (115)$$

$$\langle S|T\rangle = \begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial P} \end{pmatrix}_V = \frac{b^2 - ac}{b} = \frac{(V\beta)^2 - (C_P/T)(1/V\alpha_T)}{V\beta} \quad (116)$$

$$\langle T|S\rangle = \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial V} \end{pmatrix}_P = \frac{1}{b} = \frac{1}{V\beta} \quad (117)$$

$$y \quad \langle T|T\rangle = \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial P} \end{pmatrix}_V = -\frac{c}{b} = -\frac{(1/V)\alpha_T}{V\beta} \quad (118)$$

Si ahora se desea tener a  $|T\rangle$  y  $|V\rangle$  como vectores base, otra vez de las ecs. (109) y (110) se tiene que

$$S = \left[ (ac - b^2)/c \right] T + (b/c)V \quad (119)$$

$$-P = (-b/c)T + (1/c)V \quad (120)$$

que en forma matricial queda como

$$\begin{pmatrix} S \\ -P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ac-b^2 & b/c \\ -b/c & 1/c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T \\ V \end{pmatrix} \quad (121)$$

y entonces ahora

$$\mathcal{Y}' = \mathcal{A} = \begin{pmatrix} ac-b^2 & b/c \\ -b/c & 1/c \end{pmatrix} \quad (122)$$

Nuevamente, los productos escalares obtenidos de la matriz  $\mathcal{Y}'$  son

$$\langle S | S \rangle = \begin{pmatrix} \partial S \\ \partial T \end{pmatrix} = ac-b^2 = \frac{C_p}{TV\alpha_T} - V^2\beta^2 \quad (123)$$

$$\langle S | V \rangle = \begin{pmatrix} \partial S \\ \partial V \end{pmatrix} = \frac{b}{c} = \frac{V\beta}{1/V\alpha_T} \quad (124)$$

$$\langle -P | S \rangle = \begin{pmatrix} \partial P \\ \partial T \end{pmatrix}_V = -\frac{b}{c} = -\frac{V\beta}{1/V\alpha_T} \quad (125)$$

$$\langle -P | -P \rangle = \begin{pmatrix} \partial P \\ \partial V \end{pmatrix}_T = \frac{1}{c} = V\alpha_T \quad (126)$$



## 7. RELACIONES ENTRE FUNCIONES DE RESPUESTA.

En la representación geométrica, las propiedades del espacio métrico también son útiles en el estudio del sistema termodinámico en cuestión. Las desigualdades de Schwartz y Bessel permiten encontrar algunas relaciones entre las funciones de respuesta del sistema, consistentes en ciertas desigualdades e igualdades.

En base a la desigualdad de Schwartz

$$\langle A|B \rangle^2 \leq \langle A|A \rangle \langle B|B \rangle \quad (127)$$

donde  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  son dos vectores cualesquiera, se pueden obtener las siguientes desigualdades

a) Con  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$ :

$$\langle T|-P \rangle \leq \langle T|T \rangle \langle -P|-P \rangle \quad (128)$$

$$T^2 / \Gamma_v^2 \leq \frac{T}{c_v} \frac{1}{v \alpha_0}$$

$$\delta \frac{1}{\Gamma_v^2} \leq \frac{1}{c_v v \alpha_0 T} \quad (129)$$

b) Con  $|T\rangle$  y  $|S\rangle$ :

$$\langle T|S \rangle^2 \leq \langle T|T \rangle \langle S|S \rangle \quad (130)$$

$$1 \leq \frac{T}{c_v} \frac{c_p}{T}$$

$$\text{ó } 1 \leq \frac{c_p}{c_v} \quad (131)$$

c) Con  $|-P\rangle$  y  $|V\rangle$

$$\langle -P|V\rangle^2 \leq \langle -P|-P\rangle \quad (132)$$

$$1 \leq \frac{1}{v x_s} v x_T$$

$$\text{ó } 1 \leq \frac{x_T}{x_s} \quad (133)$$

d) Con  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$

$$\langle S|V\rangle^2 \leq \langle S|S\rangle \langle V|V\rangle \quad (134)$$

$$v^2 \beta^2 \leq \frac{c_p}{T} v x_T$$

$$\delta \quad \beta^2 \leq \frac{c_p \beta_T}{T_V} \quad (135)$$

La desigualdad de Bessel

$$\langle A|A \rangle \geq \sum_i \langle u_i|A \rangle^2 \quad (136)$$

se hace igualdad en el caso de que los  $|u_i\rangle$ , que son vectores ortonormales, generen el espacio vectorial en cuestión. Es fácil ver de la tabla de los productos escalares básicos, que  $|T\rangle$  y  $|V\rangle$  y  $|-P\rangle$  y  $|V\rangle$  son ortogonales entre sí. Por lo tanto solo es necesario normalizarlos para proceder a utilizar la desigualdad de Bessel. (Hay que tener presente que de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección anterior, es posible elegir cualquier par de variables como base del espacio vectorial de la representación termodinámica)

Si se usan primero  $|T\rangle$  y  $|V\rangle$  como vectores base, para normalizarlos se hace

$$|t\rangle = \frac{|T\rangle}{\langle T|T \rangle^{1/2}} \quad \text{y} \quad |v\rangle = \frac{|V\rangle}{\langle V|V \rangle^{1/2}} \quad (137)$$

que queda

$$|t\rangle = \frac{|T\rangle}{(T/c_v)^{1/2}} \quad \text{y} \quad |v\rangle = \frac{|V\rangle}{(v \kappa_T)^{1/2}} \quad (138)$$

entonces, haciendo  $|S\rangle = |A\rangle$  en la desigualdad de Bessel, ec.(127).

y  $|t\rangle$  y  $|v\rangle$  los  $|u_i\rangle$

$$\langle S|S\rangle = \langle t|S\rangle^2 + \langle v|S\rangle^2 \quad (139)$$

$$\frac{c_p}{T} = \frac{1}{T/c_v} \langle T|S\rangle^2 + \frac{1}{v^2 x_T} \langle V|S\rangle^2$$

efectuando los productos restantes y reduciendo términos

$$c_p = c_v + \frac{v\beta^2 T}{x_T} \quad (140)$$

Ahora, eligiendo a  $|-P\rangle = |A\rangle$

$$\langle -P|-P\rangle = \langle t|-P\rangle^2 + \langle v|-P\rangle^2 \quad (141)$$

$$\frac{1}{v^2 x_S} = \frac{1}{T/c_v} \langle T|-P\rangle^2 + \frac{1}{v^2 x_T} \langle V|-P\rangle^2$$

quedando finalmente

$$\frac{1}{x_S} = \frac{vc_v T}{\Gamma_v^2} + \frac{1}{x_T} \quad (142)$$

Si ahora se eligen a  $|-P\rangle$  y a  $|S\rangle$  como los vectores base, al normalizarlos se obtiene

$$|-P\rangle = \frac{|-P\rangle}{(1/V\kappa_S)^{1/2}} \quad \text{y} \quad |S\rangle = \frac{|S\rangle}{(c_P/T)^{1/2}} \quad (143)$$

entonces, haciendo  $|V\rangle = |A\rangle$

$$\langle V|V\rangle = \langle -P|T\rangle^2 + \langle S|V\rangle^2 \quad (144)$$

$$v\kappa_T = v\kappa_T \langle -P|V\rangle^2 + (T/c_P) \langle S|V\rangle^2$$

de donde

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{Tv\beta^2}{c_P} \quad (145)$$

Finalmente, haciendo  $|T\rangle = |A\rangle$

$$\langle T|T\rangle = \langle -P|T\rangle^2 + \langle S|T\rangle^2 \quad (146)$$

$$\frac{T}{c_V} = v\kappa_S \langle -P|T\rangle^2 + \frac{T}{c_P} \langle S|T\rangle^2$$

obteniéndose

$$\frac{1}{c_V} = \frac{V\kappa_S T}{\Gamma_V^2} + \frac{1}{c_P} \quad (147)$$

## 8. REPRESENTACION GRAFICA DE LOS VECTORES DE $\Pi_2$ .

Con la representación geométrica establecida, es posible explorar algunas propiedades de los vectores termodinámicos por medio de diagramas vectoriales, utilizando para ello la representación tradicional de los vectores como segmentos dirigidos. De este modo, para cada estado de equilibrio, se podrá representar en un diagrama a los vectores correspondientes a las variables tanto extensivas como las de campo. Como se mencionó en un principio, se espera que en la representación geométrica objetos tales como ángulos, distancias y longitudes tengan un significado físico. Por lo tanto, al hacer un diagrama que contenga a los vectores  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$ , así como a los vectores  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$  deberá ser posible deducir propiedades del sistema de estos a partir de la interpretación de tales diagramas.

Primero es necesario ver que características tendrán tales diagramas vectoriales. En el caso del sistema simple del cual se está tratando, se tiene que la dimensión del espacio vectorial asociado es  $r=2$ , de modo que todos los vectores que surjan de la representación geométrica, se encontrarán en un espacio bidimensional, esto es, en un plano. También se ha hecho mención de que tanto los vectores asociados a las variables de campo como los vectores asociados a las variables extensivas en general no son ortogonales entre sí respectivamente. Es fácil ver, utilizando la tabla de productos básico de la sección 4 de este capítulo, que tanto  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$  como  $|-P\rangle$  y  $|T\rangle$  no son ortogonales entre sí (ya que su producto escalar no es cero). Entonces, por ejemplo, a un cierto estado de equilibrio cualquiera, pudiera corresponderle un diagrama vectorial como el de la figura 1. Lo que también es importante notar, es que  $|V\rangle$  y  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$  y  $|S\rangle$  siempre serán ortogonales entre sí (lo cual puede verse otra vez de la citada Tabla 1 de la sección 4).

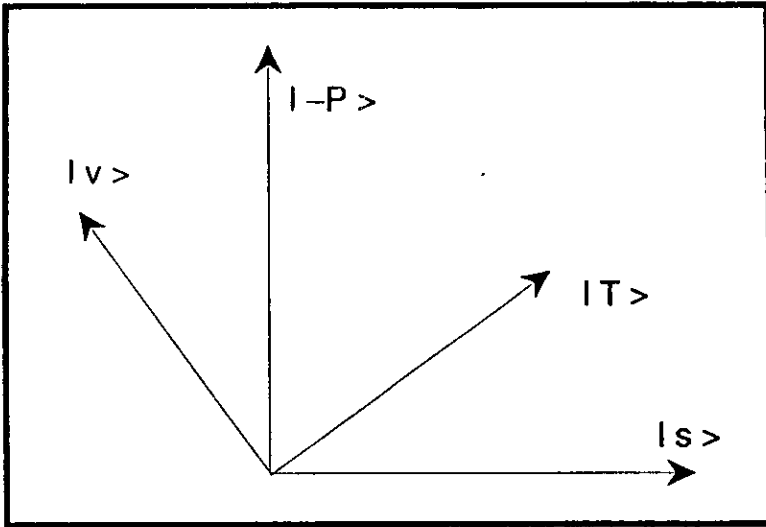


Fig. 1. Los vectores  $|S\rangle$ ,  $|V\rangle$ ,  $|-P\rangle$  y  $|T\rangle$ .

A partir de la definición general de la longitud de un vector

$$|A| = \langle A|A \rangle^{1/2}$$

se tiene que

$$\begin{aligned}
 |-P| &= \frac{1}{(v \kappa_S)^{1/2}} & |S| &= (c_P/T)^{1/2} \\
 |V| &= (v \kappa_T)^{1/2} & |T| &= (T/c_V)^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{148}$$

También, usando la conocida relación

$$\cos \theta_{AB} = \frac{\langle A|B \rangle}{|A| |B|}$$

y en base a los productos escalares básicos (Tabla 1 ) y las ecs. (148), se encuentra que los cosenos de los ángulos entre los diferentes vectores son

$$\begin{aligned} \cos \theta_{-PV} &= \left[ \frac{x_S}{x_T} \right]^{1/2} & \cos \theta_{VS} &= \beta \left[ \frac{TV}{C_P x_T} \right]^{1/2} \\ \cos \theta_{-PT} &= - \left[ \frac{\beta TV x_S}{x_T} \right]^{1/2} & \cos \theta_{ST} &= \left[ \frac{C_V}{C_P} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (149)$$

Con esta información puede procederse ahora a examinar el aspecto de los vectores según el estado de equilibrio en cuestión y a dar una interpretación física al diagrama vectorial.

Se puede empezar el análisis partiendo de la posición en la cual coinciden los vectores  $|T\rangle$  y  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$  y  $|-P\rangle$ . En esta posición entonces, se obtienen los siguientes valores para los cosenos de los ángulos



$$\begin{aligned} \cos \theta_{-PV} &= \left[ \frac{\kappa_S}{\kappa_T} \right]^{1/2} = 1 & \cos \theta_{VS} &= \beta \left[ \frac{TV}{C_P \kappa_T} \right]^{1/2} = 0 \\ \cos \theta_{-PT} &= - \left[ \frac{\beta TV \kappa_S}{\kappa_T} \right]^{1/2} = 0 & \cos \theta_{ST} &= \left[ \frac{C_V}{C_P} \right]^{1/2} = 1 \end{aligned} \quad (150)$$

De los cosenos de los ángulos  $\theta_{ST}$  y  $\theta_{-PV}$  puede verse inmediatamente que

$$C_V = C_P \quad (151)$$

y que

$$\kappa_S = \kappa_T \quad (152)$$

esto es: tanto las capacidades caloríficas como las compresibilidades son iguales entre sí.

Respecto a los resultados que muestran los cosenos de los ángulos  $\theta_{VS}$  y  $\theta_{-PT}$ , para interpretarse, puede pensarse primero que tanto T como V no son cero. Además, según los resultados previos, tanto  $C_P$  como  $\kappa_T$  son finitos y distintos de cero. Por lo tanto, la única posibilidad es que

$$\beta = 0 \quad (153)$$

Para determinar las longitudes relativas entre los vectores  $|P\rangle$  y  $|V\rangle$  y  $|S\rangle$  y  $|T\rangle$  se hará uso de las ecs. (148) y de los resultados (151) y (152) del modo siguiente: sin perder generalidad, puede suponerse que tanto v como  $\kappa_S$  y  $\kappa_T$  son mayores

que 1. (Que  $\kappa_S$  y  $\kappa_T$  sean mayores que 1 se cumple para diversas sustancias). Con tales hipótesis, se tiene que

$$\frac{1}{(v\kappa_T)} < 1 \quad (154)$$

ó

$$\frac{1}{(v\kappa_T)^{1/2}} < (v\kappa_T)^{1/2}$$

de esta desigualdad y en virtud de (148) y (152) se llega a que

$$|-P| < |V| \quad (155)$$

Esta comparación es válida, ya que se trata de la longitud de vectores, esto es, de números.

Usando el mismo tipo de razonamiento, puede ahora determinarse el tamaño relativo de los vectores  $|T\rangle$  y  $|S\rangle$ . Sin embargo, aquí deben considerarse dos posibilidades

$$c_p/T > 1 \quad (156)$$

ó

$$c_p/T < 1 \quad (157)$$

dependiendo de que  $c_p$  sea mayor o menor que T, respectivamente

Si  $c_p/T$  es mayor que 1, entonces

---

Véase Zemansky (1973), Cap. 11.

$$\frac{c_p/T}{(c_p/T)^{1/2}} > \frac{1}{(c_p/T)^{1/2}}$$

y por lo tanto

$$(c_p/T)^{1/2} > \frac{1}{(c_p/T)^{1/2}} = \frac{1}{(c_v/T)^{1/2}}$$

[La igualdad se sigue de (151)]. Por medio de las definiciones de las longitudes de los vectores  $|S\rangle$  y  $|T\rangle$ , ecs. (149), se concluye que

$$|S| > |T| \quad (158)$$

En el segundo caso, cuando  $c_p/T$  es menor que 1

$$\frac{c_p/T}{(c_p/T)^{1/2}} < \frac{1}{(c_p/T)^{1/2}}$$

o

$$(c_p/T)^{1/2} < \frac{1}{(c_p/T)^{1/2}} = \frac{1}{(c_p/T)^{1/2}}$$

de donde

$$|S| < |T| \quad (159)$$

Con estos resultados, los diagramas posibles para los vectores termodinámicos son los siguientes

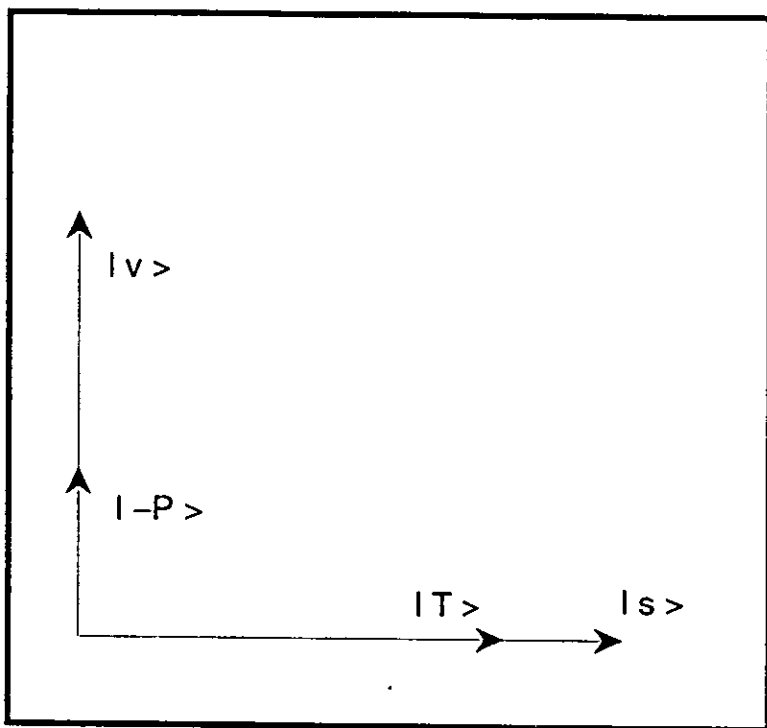


Fig. 2. Los vectores  $|S\rangle$ ,  $|T\rangle$ ,  $|-P\rangle$  y  $|V\rangle$  para el caso  $c_p > T$ .

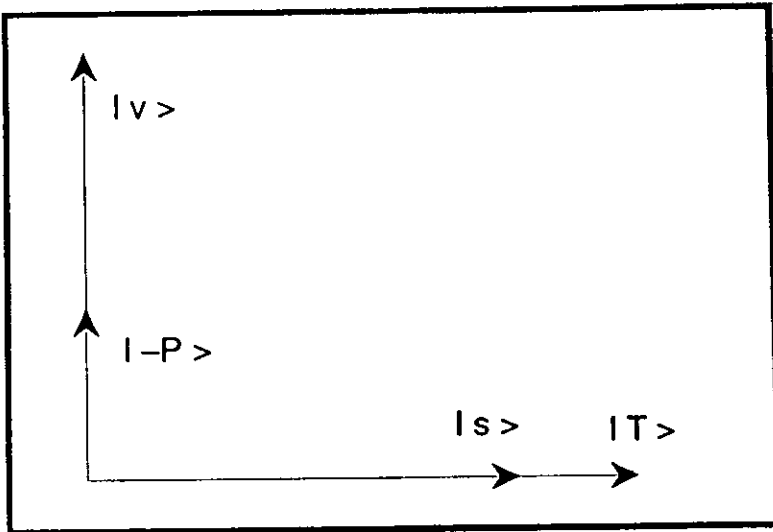


Fig. 3. Los vectores  $|S\rangle$ ,  $|T\rangle$ ,  $|-P\rangle$  y  $|V\rangle$  para el caso  $c_p < T$ .

Respecto al tamaño relativo entre los vectores  $|-P\rangle$  y  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$  y  $|S\rangle$  y entre los vectores  $|V\rangle$  y  $|T\rangle$  y  $|V\rangle$  y  $|S\rangle$  no es posible establecer alguna relación que permita hacer una comparación entre ellos, ya que no hay información que permita hacerlo como en el caso de los vectores  $|-P\rangle$  y  $|V\rangle$  y  $|T\rangle$  y  $|S\rangle$ , en cuyo caso tal información la proveían los resultados (151) y (152). Sin embargo, esto no representa un hueco demasiado profundo en el análisis, ya que solo resta algo de precisión a los diagramas vectoriales, pero la información física que se requiere para interpretarlos sí es suficiente.

Para saber como se comportan los vectores conforme los ángulos cambian, ahora se considera una posición posterior, determinada por un giro de  $90^\circ$  entre los vectores  $|S\rangle$  y  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$  y  $|V\rangle$ . Dada la posición relativa que ocupan ahora los

vectores, los cosenos de los ángulos son

$$\begin{aligned} \cos \theta_{-PV} &= \left[ \frac{\kappa_S}{\kappa_T} \right]^{1/2} = 0 & \cos \theta_{VS} &= \beta \left[ \frac{Tv}{c_P \kappa_T} \right]^{1/2} = 1 \\ \cos \theta_{-PT} &= - \left[ \frac{\beta Tv \kappa_S}{\kappa_T} \right]^{1/2} = 1 & \cos \theta_{ST} &= \left[ \frac{c_V}{c_P} \right]^{1/2} = 0 \end{aligned} \quad (160)$$

De las expresiones para  $\cos \theta_{ST}$  y  $\cos \theta_{-PV}$  queda claro que

$$c_V/c_P = 0 \quad (161)$$

y que

$$\kappa_S/\kappa_T = 0 \quad (162)$$

Como  $c_V$  y  $\kappa_S$  no son cero en general, puede entonces concluirse que ambas son infinitas, esto es

$$c_P \rightarrow \infty \quad (163)$$

y también

$$\kappa_T \rightarrow \infty \quad (164)$$

Del resultado

---

Véase Zemansky (1973), Cap. 11.

$$\beta \left[ \frac{Tv}{C_P \kappa_T} \right]^{1/2} = 1$$

se tiene que

$$\beta^2 = \left[ \frac{C_P \kappa_T}{Tv} \right] \quad (165)$$

Ya que de tanto  $c_p$  como de  $\kappa_T$  se afirma que son infinitas, se esperaría que  $\beta^2$  y por lo tanto también  $\beta$  lo fuera. Esto puede verse más claro a partir de la expresión para  $\cos \theta_{-PT}$ . Como

$$\left[ \frac{\beta Tv \kappa_S}{\kappa_T} \right]^{1/2} = 1$$

entonces resulta que

$$\beta Tv \kappa_S / \kappa_T = 1 \quad (166)$$

de donde, despejando  $\beta$

$$\beta = \frac{1}{Tv(\kappa_S/\kappa_T)} \quad (167)$$

como  $(\kappa_S/\kappa_T)$  tiende a cero conforme  $\theta_{-PV}$  tiende a los  $90^\circ$  [por ec. (162)],  $\beta$  por lo tanto tiende a infinito, como se esperaba.

En cuanto al tamaño relativo de los vectores, ocurre que independientemente de cual haya sido este en la posición anterior, ya que tanto  $C_p$  como  $\kappa_T$  tienden a infinito en la posición actual, los vectores  $|V\rangle$  y  $|S\rangle$  quedan indefinidos, mientras que  $|T\rangle$  y  $|-P\rangle$ , al depender de  $c_v$  y  $\kappa_s$ , que permanecen finitos, son los únicos vectores bien definidos. En base a estas consideraciones, la representación gráfica de los vectores toma la siguiente forma

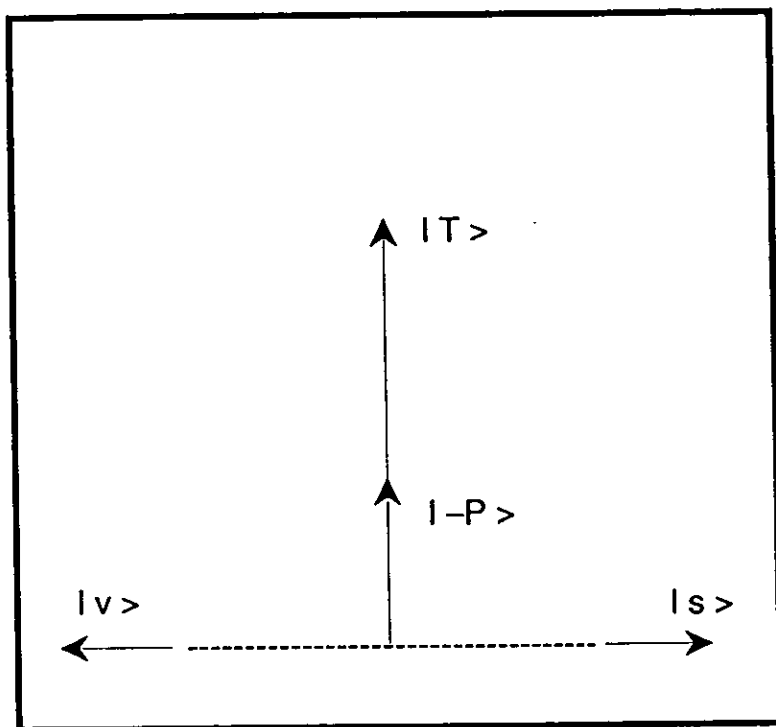
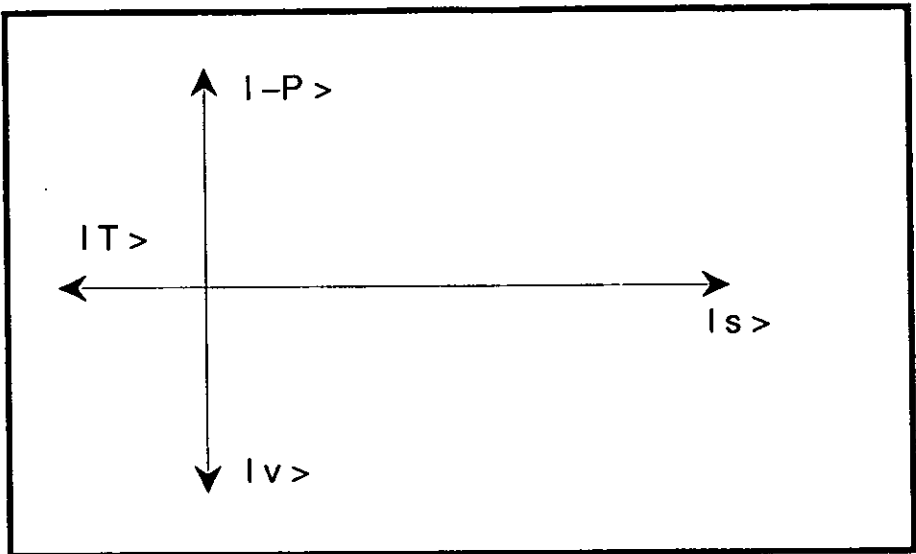


Fig. 4. Diagrama vectorial para cuando  $|-P\rangle$  y  $|T\rangle$  forman un ángulo de  $0^\circ$  y  $|V\rangle$  y  $|S\rangle$  uno de  $180^\circ$ .



Dado el carácter periódico de la función coseno, el comportamiento de los parámetros  $\beta$ ,  $\alpha_S$ ,  $\alpha_T$ ,  $c_S$  y  $c_T$  se repite para ángulos de  $90^\circ$  y  $180^\circ$  entre los vectores  $|P\rangle$  y  $|S\rangle$  y de  $270^\circ$  y  $360^\circ$  entre  $|V\rangle$  y  $|T\rangle$ . Lo mismo sucede con el tamaño relativo de los vectores. De acuerdo con esto, el diagrama vectorial para el primer caso es

a)



b)

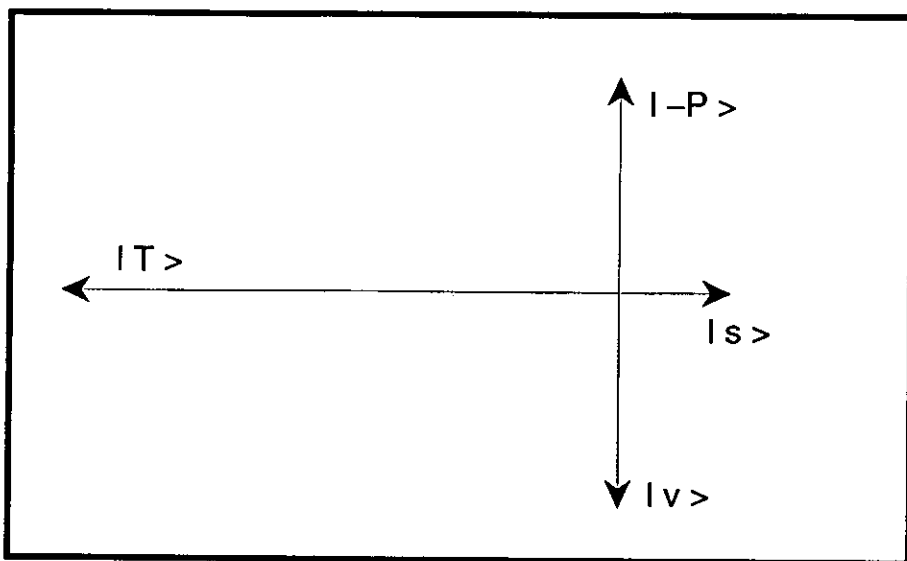


Fig. 5. Diagrama vectorial para el caso en el que los vectores  $|-P\rangle$  y  $|S\rangle$  forman un ángulo de  $90^\circ$  y los vectores  $|V\rangle$  y  $|T\rangle$  uno de  $270^\circ$ . a) caso en el que  $|S\rangle$  es mayor que  $|T\rangle$ . b) caso en el que  $|S\rangle$  es menor que  $|T\rangle$ .

en el cual se consideran los casos en que  $|S| > |T|$  y  $|S| < |T|$ . Además, nuevamente

$$c_v = c_p$$

$$x_s = x_t$$

y

$$\beta = 0$$

Para el segundo caso, el diagrama correspondiente es

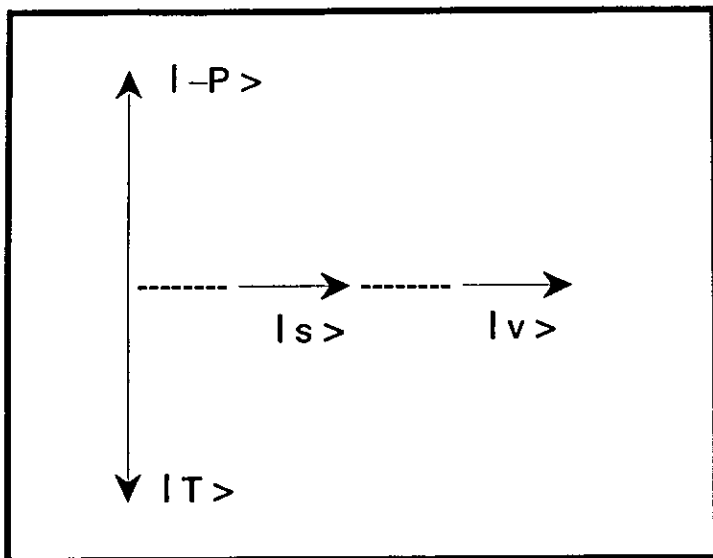


Fig. 6. Diagrama vectorial para el caso en el que los vectores  $| -P \rangle$  y  $| S \rangle$  forman un ángulo de  $180^\circ$  y los vectores  $| V \rangle$  y  $| T \rangle$  uno de  $360^\circ$ .

con los resultados de que tanto  $| S \rangle$  como  $| V \rangle$  se hacen infinitos al hacerlo también  $c_p$ ,  $\alpha_T$  y  $\beta$ .

De este modo, hasta aquí se han obtenido los resultados más sobresalientes de la representación gráfica de los vectores termodinámicos.

## VI. GENERALIZACION DEL METODO VECTORIAL

Ahora que se ha visto la forma de construir el método vectorial en el caso particular de un sistema simple, puede procederse a hacer la generalización a un sistema con un número cualquiera de variables extensivas. El propósito de poner este capítulo en este lugar es el de presentar el método tal y como ha sido formulado por Weinhold. Sin embargo, con la exposición hecha en el capítulo anterior, el lector encontrará una ayuda para poder hacer una mejor apreciación de él.

### 1. BASES PARA LA GENERALIZACION

#### A. La Termodinámica para un Sistema General.

Un sistema termodinámico puede ser caracterizado por un número determinado de variables,  $r+1$ , dado por la regla de las fases de Gibbs. Entonces, en la "representación de energía" se asocia con el sistema una ecuación fundamental de la forma

$$U = U(X_1, X_2, \dots, X_r, X_{r+1}) \quad (1)$$

donde  $U$  es la energía interna del sistema, la cual se expresa como función de las  $X_i$  variables extensivas de estado.

Como  $U$  es una función homogénea de 1er. grado, es posible multiplicar tanto a  $U$  como a las variables extensivas por  $1/X_{r+1}$

$$U/X_{r+1} = U(X_1/X_{r+1}, \dots, X_r/X_{r+1}, 1)$$

y escribir

$$u = U/X_{r+1} = u(x_1, x_2, \dots, x_r) \quad (2)$$

donde  $x_1 = X_1/X_{r+1}, \dots, x_r = X_r/X_{r+1}$ . Esta forma de la ecuación fundamental es la que permite aplicar los criterios de estabilidad vistos en el capítulo IV, de ahí su importancia.

La función (2) es generalmente bastante regular como para aplicarse a ella las operaciones comunes del cálculo diferencial. Entonces (2) puede derivarse, de modo que se pueden obtener sucesivamente sus derivadas parciales, a las cuales se les da el nombre de "variables de campo"  $R_i$

$$R_i = \partial u / \partial x_i \quad (3)$$

De modo que entonces cada una de las variables extensivas  $x_i$  está asociada con una variable de campo  $R_i$ , y se denominarán variables complementarias. Al conjunto de las  $x_i$  se les nombra "variables conjugadas".

Las  $R_i$  generalmente también son derivables, y entonces junto con la condición de que la función de energía interna está definida y es continua (condición de ser "regular") en el conjunto de los puntos del espacio termodinámico de interés, se tiene que la función  $u$  es una diferencial exacta, lo cual se expresa como

$$\left. \frac{\partial R_i}{\partial x_j} \right|_{\xi} = \left. \frac{\partial R_j}{\partial x_i} \right|_{\xi} \quad (4)$$

El subíndice  $\xi$  indica el punto, en el espacio de Gibbs en donde se evalúan las derivadas, el cual a su vez corresponde a un estado particular de equilibrio en cuestión. El otro punto importante es la observación concerniente a estados de

equilibrio, como consecuencia del principio de existencia de extremo. Esto es, la observación de que la energía es minimizada a entropía constante en un estado de equilibrio. Ahora bien, los estados de equilibrio de interés son aquellos que son estables. Esta condición física de estabilidad del sistema, lleva a la condición matemática para la función  $u$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \bigg|_{\xi} = \frac{\partial R_1}{\partial x} \bigg|_{\xi} \geq 0 \quad (5)$$

## B. Elementos para la descripción termodinámica

La ecuación (2) es suficiente para hacer una descripción completa de un sistema termodinámico. El siguiente paso consiste en identificar las propiedades termodinámicas esenciales de la función para un estado de equilibrio dado. Al hacer tal identificación queda establecido cuales son los elementos necesarios a tomar en cuenta para la construcción de la representación geométrica.

Siguiendo las ideas de Gibbs, se puede señalar la condición de estabilidad (5) como el criterio característico para un estado de equilibrio termodinámico. De este modo, una vez identificado tal criterio para definir un estado de equilibrio, se está ya en posibilidad de determinar cuales deben ser las características del método de descripción termodinámico que se pretende construir. Para ello se procede del modo siguiente: se observa que las condiciones (4) y (5) implican a lo mucho las primeras derivadas de las variables de campo  $R_1$  (y consecuentemente la segunda derivada de  $u$ ). Por lo tanto,

entonces es adecuado restringir la atención a aquellas propiedades que se refieren solo a este hecho de las funciones  $R_i$ . Del mismo modo, para otras propiedades usuales de interés termodinámico (como compresibilidades, capacidades caloríficas, etc.), es también necesario tener en cuenta solo aquellas propiedades funcionales de las variables de campo que tienen que ver con sus primeras derivadas. Esto significa que el espacio de las funciones de campo, para propósitos termodinámicos, tiene una estructura más simple de lo que podría suponerse.

Otras propiedades generales de las variables de campo se analizarán a continuación. Dado que las  $R_i$ 's son las derivadas de la función (2), por lo tanto estas  $R_i$ 's también son funciones de las  $x_i$ 's. Es decir

$$R_i = R_i(x_1, x_2, \dots, x_r), \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (6a)$$

Tales relaciones se reconocen como las ecuaciones de estado del sistema. Puede esperarse que esta relación esté sujeta solo a la condición de independencia

$$\frac{\partial(R_1, R_2, \dots, R_r)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_r)} \neq 0 \text{ en } \xi \quad (6b)$$

En el caso más general, la relación entre las  $R_i$ 's y las  $x_i$ 's puede ser de la forma

$$dR_i = \sum_{j=1}^r a_{ij} dx_j \quad (7)$$

donde

$$a_{ij} = \frac{\partial R_i}{\partial x_j} \Big|_z \quad (8)$$

La ecuación (7) permite formar un coeficiente vectorial  $a_i$

$$a_i = \begin{pmatrix} a_{i1} \\ a_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ a_{ir} \end{pmatrix} \quad (9)$$

el cual se puede usar en forma meramente simbólica para denotar el campo  $R_i$  como el campo que se relaciona con las  $x_i$ ,s por medio de una ecuación como la (7), del modo siguiente

$$R_{a_i} = x_i \quad (10)$$

en forma única.

Si  $\lambda$  y  $\mu$  son escalares arbitrarios, es fácil ver que

$$dR_{\lambda a_i + \mu a_j} = \lambda dR_{a_i} + \mu dR_{a_j} \quad (11)$$

Esta relación es consecuencia de aplicar la notación definida en (11) a la relación (7) y simplemente expresa el carácter lineal de la diferencial de una función en el caso particular de las



variables de campo  $R_i$ , propiedad que será útil en la construcción geométrica.

### C. Conclusiones

En resumen, las observaciones claves del equilibrio termodinámico en las que debe basarse la construcción del método vectorial son:

a) La observación de que las propiedades de un sistema en equilibrio pueden ser asociadas con derivadas primarias (específicamente, las  $r$  independientes diferenciales de campo  $R_i$ ) de la función  $U$  la cual (i) involucra solo un pequeño y determinado número  $r$  de variables de campo independientes y (ii) debe ser lo suficientemente regular para aplicar el cálculo diferencial común.

b) la observación de que la función de energía interna  $u$  satisface los requisitos de ser una diferencial exacta

$$\left. \frac{\partial R_i}{\partial x_j} \right|_{\xi} = \left. \frac{\partial R_j}{\partial x_i} \right|_{\xi}$$

c) La observación de que en un estado de equilibrio estable, la segunda derivada de  $u$  (la primera derivada de las  $R_i$ 's), nunca es negativa

$$\left. \frac{\partial R_1}{\partial x_1} \right|_{\xi} \geq 0$$

## 2. CONSTRUCCION DE UNA METRICA TERMODINAMICA

El siguiente paso es construir la estructura matemática básica que represente adecuadamente los principios básicos de la termodinámica para lo cual dicha estructura deberá estar provista de una métrica.

Primero, es necesario establecer que el requisito clave para un espacio métrico abstracto  $\mathbb{M}_r$  de dimensión  $r$  es que deba ser posible para cualquier par de vectores  $|\mathcal{R}_i\rangle$  y  $|\mathcal{R}_j\rangle$ , formar un producto escalar  $\langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_j \rangle$  teniendo las propiedades

$$a') \quad \langle \mathcal{R}_i | \lambda \mathcal{R}_j + \mu \mathcal{R}_k \rangle = \lambda \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_j \rangle + \mu \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_k \rangle$$

$$b') \quad \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_j \rangle = \langle \mathcal{R}_j | \mathcal{R}_i \rangle$$

$$c') \quad \langle \mathcal{R}_i | \mathcal{R}_i \rangle \geq 0 \quad (= 0 \text{ ssi } |\mathcal{R}_i\rangle = 0)$$

En particular, el axioma a') requiere que tenga sentido el formar el vector

$$|\lambda \mathcal{R}_j + \mu \mathcal{R}_k\rangle = \lambda |\mathcal{R}_j\rangle + \mu |\mathcal{R}_k\rangle \quad (12)$$

para cualesquier par de vectores  $|\mathcal{R}_j\rangle$  y  $|\mathcal{R}_k\rangle$  y escalares reales  $\lambda$  y  $\mu$ .

Un espacio abstracto teniendo las propiedades a')-c') es matemáticamente isomorfo al correspondiente espacio Euclídeo de  $r$  dimensiones.

Ahora es ya posible establecer la equivalencia de los

principios termodinámicos a)-c) (sección II.C) y los axiomas matemáticos a')-c') por la asociación de cada una de las diferenciales de campo de  $r_i$  con un vector de  $\mathbb{M}_r$

$$dR_i \Leftrightarrow |x_i\rangle \quad (13)$$

Con el producto escalar definido por

$$\langle x_i | x_j \rangle \equiv \frac{\partial R_i}{\partial X_j} \Big|_f \quad (14)$$

En esta ecuación,  $x_j$  representa la variable extensiva complementaria de  $R_j$  en el sentido de la ecuación (3).

Con la identificación hecha a través de la ecuación (14) del producto escalar, puede reconocerse que la observación hecha en a) de la sección C anterior, la cual se sigue de (11), conduce a (12) y entonces el axioma de distributividad a') vale. La correspondencia entre b) y b') y c) y c') se puede ver fácilmente.

### 3. DIMENSION Y DEPENDENCIA LINEAL.

En la representación geométrica, un sistema en equilibrio consistente de "c" componentes químicos independientes y "v" fases, se asocia con un espacio métrico abstracto  $\mathbb{M}_r$  de dimensión r

$$r = c - v + 2 \quad (15)$$

De este modo, para un sistema con ecuación fundamental como la (2), con  $r$  variables extensivas y  $r$  variables de campo complementarias, la representación geométrica permite asociarle  $r$  vectores del espacio Euclídeo.

Ahora bien, para las  $r+1$  variables extensivas  $X_i$  de la ec. (1), y sus correspondientes campos conjugados  $R_i$ , se obtiene la relación de Gibbs-Duhem [ec. (II.7)],

$$\sum_{i=1}^{r+1} R_i dX_i = 0$$

la cual permite ver que el sistema posee  $r$  campos que pueden variar independientemente, hecho que se demuestra en Termodinámica<sup>1</sup>.

La condición de independencia de los  $r$  campos, al traducirse al lenguaje geométrico, significa que los vectores asociados con ellos, son linealmente independientes. Es este número de vectores linealmente independientes el que determina la dimensión, lo cual es consistente con la relación (15).

Los vectores del espacio  $\mathbb{M}_r$  están identificados por las relaciones (13) y (14). Aunque esta identificación hace aparecer a los vectores en una forma abstracta, estos sin embargo son, de acuerdo a lo mencionado en el párrafo anterior, isomorfos a un espacio Euclídeo de dimensión  $r$ , y por lo tanto exhiben ciertas propiedades que son características de tales espacios, las cuales se van ahora a mencionar.

---

<sup>1</sup>Véase Callen, pág. 161.

Si se elige una colección de  $n$  vectores del espacio Euclideo, la dimensión de la variedad generada está determinada por el rango de la matriz Grammiana asociada  $G^{(n)}$

$$\dim \{ |R_i\rangle, i=1,2,\dots,n \} = \text{rango } \mathcal{G}^{(n)} \quad (16)$$

cuyos elementos son los productos escalares entre los  $|R_i\rangle$

$$(\mathcal{G}^{(n)})_{ij} = \langle R_i | R_j \rangle \quad (17)$$

El determinante Grammiano asociado  $G^{(n)}$

$$G^{(n)} = \det | \mathcal{G}^{(n)} | \quad (18)$$

mide el grado de independencia o independencia lineal entre los vectores  $|R_i\rangle$ . Por lo tanto, el Grammiano se anula

$$G^{(n)} = 0 \quad (19)$$

si y solo si el número  $n$  de vectores excede la dimensión de la variedad

$$n > \text{rango } (\mathcal{G}^{(n)}) \quad (20)$$

y entonces es posible encontrar coeficientes  $q_1$ , no todos cero, tales que

$$\sum_{i=1}^n q_i |R_i\rangle = 0 \quad (21)$$

Si la ec. (21) es multiplicada sucesivamente por  $\langle R_j |$ ,  $j=1,2,\dots,n$ , se obtiene un conjunto de ecuaciones lineales, las

cuales pueden escribirse en forma matricial como

$$\mathcal{G}^{(n)} \mathbf{q} = 0 \quad (22)$$

Así entonces, el vector  $\mathbf{q} = \{q_i\}$  de coeficientes en (22) puede verse como un vector propio nulo de la matriz singular  $\mathcal{G}^{(n)}$ . La dimensión  $r$  del espacio completo  $\mathbb{M}_r$  impone la condición

$$\text{rango} (\mathcal{G}^{(n)}) \leq r = \dim (\mathbb{M}_r). \quad (23)$$

para cualquier  $n$ . Si  $n > r$ ,  $\mathcal{G}^{(n)}$  debe tener por lo menos  $n-r$  valores propios nulos correspondientes a vectores propios también nulos que satisfagan (22).

#### 4. VECTORES "TERMODINAMICOS" Y GEOMETRIA.

Hasta aquí se han establecido los aspectos matemáticos necesarios para efectuar la correspondencia entre la descripción clásica de la Termodinámica y un espacio vectorial  $\mathbb{M}_r$ , a fin de dar significado geométrico a ciertas expresiones termodinámicas. Se establecieron los requisitos que debe cubrir el espacio  $\mathbb{M}_r$ , los cuales están expresados en las propiedades métricas a'), b') y c') de la sección 2, y se estableció también la conexión básica entre formalismo termodinámico y geometría abstracta: la identificación del producto escalar en  $\mathbb{M}_r$  con la variación de las funciones de campo, a las cuales se les denominará de aquí en adelante "funciones de respuesta" del sistema, esto es:

$$\langle R_i | R_j \rangle = (\partial R_i / \partial R_j)_X \quad (24)$$

donde  $X$  representa el conjunto de variables del argumento de  $R_i$

que permanecen "constantes" durante el proceso de derivación. De modo que con la identificación (24) la geometría abstracta de  $\mathbb{M}_r$  es consistente con los principios de la Termodinámica del equilibrio. Así, las leyes de la Termodinámica aparecen como "reglas de geometría" en la representación abstracta. Se espera entonces, que las deducciones hechas ( y con validez) en  $\mathbb{M}_r$ , al ser interpretadas a través de (24), conduzcan a resultados consistentes con las leyes de la Termodinámica.

Ahora, se establecerán otras propiedades de los vectores de  $\mathbb{M}_r$ . En primer término, y dado el carácter Euclideo de  $\mathbb{M}_r$ , puede asociarse con cada vector  $|R_i\rangle$  una "longitud"  $|R_i|$  en la forma usual

$$|R_i| = \langle R_i | R_i \rangle^{1/2} \quad (25)$$

También, el "ángulo"  $\theta_{ij}$  entre vectores  $|R_i\rangle$  y  $|R_j\rangle$  se encuentra en forma usual

$$\cos \theta_{ij} = \langle R_i | R_j \rangle / |R_i| |R_j| \quad (26)$$

En virtud del modo en que se ha definido el producto escalar [ec. (15)], las longitudes y ángulos definidos, exhiben todas las características Euclidianas esperadas, incluyendo la desigualdad de Bessel

$$\langle R_i | R_i \rangle \geq \sum_j \langle u_j | R_i \rangle^2 \quad (27)$$

y la desigualdad de Schwartz

$$\langle R_i | R_j \rangle \leq |R_i| |R_j| \quad (28)$$

También, de forma común, se dirá que los vectores  $|R_i\rangle$  y  $|R_j\rangle$  son ortogonales si  $\langle R_i | R_j \rangle = 0$ . En conclusión, los teoremas, terminología y métodos de trabajo de la geometría Euclídeana pueden ser llevados por completo e intactos al campo de la Termodinámica abstracta.

Con base en la ec. (24) puede asignarse una interpretación física a las distancias y ángulos arriba definidos: la longitud de  $|R_i\rangle$  mide la respuesta del sistema a un cambio en el parámetro extensivo asociado  $X_i$ , esto es, qué tanto ajusta el sistema su valor en  $R_i$  en respuesta a un cambio pequeño en  $X_i$ . El ángulo  $\theta_{ij}$  entre vectores  $|R_i\rangle$  y  $|R_j\rangle$  mide qué tanto las diferentes respuestas están acopladas, esto es, qué tanto un pequeño cambio en  $X_j$  produce un cambio en  $R_i$  y viceversa. Estos parámetros métricos de  $\mathfrak{M}_r$  tienen un significado termodinámico intrínseco, puesto que están únicamente asociados con propiedades físicas medibles del sistema particular en discusión. Debe notarse que las longitudes en  $\mathfrak{M}_r$  dependen de las unidades físicas en las cuales las respuestas asociadas están medidas, pero los ángulos de "acoplamiento"  $\theta_{ij}$  no.

En la sección 3 se vio que la dimensión del subespacio generado por un conjunto seleccionado de  $n$  vectores  $|R_i\rangle$  está dado por el rango de la matriz Grammiana asociada  $\mathfrak{G}^{(n)}$ , cuyos elementos son los productos escalares entre los  $|R_i\rangle$ . Cualquier matriz Grammiana  $G^{(r+1)}$  de  $r+1$  vectores es entonces singular en el espacio  $r$ -dimensional de  $\mathfrak{M}_r$  y el correspondiente Grammiano  $G^{(r+1)}$  se anula

$$G^{(r+1)} = \det|\mathfrak{G}^{(r+1)}| = 0 \quad (29)$$

La ec. (29) expresa la necesidad geométrica de dependencia lineal entre cualesquier  $r+1$  vectores en un espacio  $r$ -dimensional.



Cuando se tienen  $r$  campos de referencia  $R_i$  (en asociación con variables extensivas de referencia  $X_i$ ), los correspondientes vectores  $|R_i\rangle$  forman un conjunto linealmente independiente de vectores, y por lo tanto la matriz Grammiana  $\mathcal{G}^{(r)}$  de los productos  $\langle R_i | R_j \rangle$  es una matriz no singular, y se denota como  $G$ :

$$(\mathcal{G}_{ij}) = \langle R_i | R_j \rangle = (\partial R_i / \partial X_j)_x \quad , i, j = 1, 2, \dots, r \quad (30.a)$$

$$\text{rango } (\mathcal{G}) = r \quad (30.b)$$

$$g = \det |\mathcal{G}| \neq 0 \quad (30.c)$$

Los vectores de referencia  $|R_i\rangle$  generan el espacio  $r$ -dimensional, y por lo tanto forman una base para  $\mathbb{M}_r$ . Un elemento cualquiera de este espacio, denotado  $|R_\alpha\rangle$ , puede representarse entonces como

$$|R_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^r \alpha_i |R_i\rangle \quad (31)$$

con "componentes"  $\alpha_i$  las cuales proveen una identificación única  $\alpha$  para el elemento en el conjunto de vectores  $|R_i\rangle$  de la base

$$\alpha_i = (\partial R_\alpha / \partial R_i)_x \quad (32)$$

de modo que entonces puede definirse un producto escalar general para dos vectores  $|R_\alpha\rangle$  y  $|R_\beta\rangle$  en vista de (30.a) y (31)

$$\langle R_\beta | R_\alpha \rangle = \beta^t G \alpha \quad (33)$$

donde el signo  $t$  denota el vector  $\alpha$  transpuesto. Es conveniente pensar que una operación como la (33) se efectúa entre un vector  $|R_\alpha\rangle$  como el definido por la expresión (31) y un vector  $\langle \beta |$

definido por

$$\langle R_j | = \sum_{i=1}^r \beta_i \langle R_i |$$

Entonces, el conocimiento de la matriz Grammiana  $G$  para los vectores de referencia  $|R_i\rangle$  es suficiente para determinar todos los productos escalares posibles en  $\mathbb{M}_r$  y de ese modo especificar la geometría termodinámica completamente.

La matriz Grammiana es simétrica debido a la propiedad  $\langle R_i | R_j \rangle = \langle R_j | R_i \rangle$

$$g^t = g \quad (34)$$

Debido a esta simetría, puede también verse que no más de  $r(r+1)/2$  elementos de  $G$  son independientes. Esto nuevamente establece que no más de  $r(r+1)/2$  funciones de respuesta independientes necesitan ser medidas experimentalmente para caracterizar completamente la geometría del sistema.

##### 5. VARIABLES COMPLEMENTARIAS Y VECTORES COMPLEMENTARIOS.

Aunque los ejes de referencia  $|R_i\rangle$  en general no son ortogonales, puede construirse un conjunto asociado de vectores "complementarios"  $|\bar{R}_i\rangle$ , los cuales son biortogonales a los  $|R_i\rangle$

$$\langle \bar{R}_i | R_j \rangle = \delta_{ij} \quad (35)$$

Tales vectores pueden encontrarse cuando  $g$  es no singular ( $\det |g| \neq 0$ ) y tienen la forma explícita

$$|\bar{R}_i\rangle = \sum_{j=1}^r (\mathcal{G}^{-1})_{ij} |R_j\rangle \quad (36)$$

El vector complementario  $|\bar{R}_i\rangle$  puede ser asociado en la forma propuesta según (13) con una correspondiente variable termodinámica  $\bar{R}_i$ ; de este modo, la variable  $\bar{R}_i$  puede considerarse "complementaria" a  $R_i$  en el sentido de (3)

$$R_i = (\partial U / \partial \bar{R}_i)_{\bar{R}} \quad (37)$$

Entonces, la variable  $\bar{R}_i$  se comporta, en un sentido diferencial, tal y como lo hace la variable extensiva de referencia  $x_i$

$$d\bar{R}_i = dx_i \quad i=1,2,\dots,r. \quad (38)$$

y entonces los símbolos  $x_i$  y  $\bar{R}_i$  son esencialmente intercambiables en toda expresión en la que se involucren cambios del parámetro extensivo.

El vector complementario  $|\bar{R}_i\rangle$  puede entonces ser identificado con la correspondiente variable extensiva  $x_i$

$$dx_i \leftrightarrow |X_i\rangle = |\bar{R}_i\rangle \quad , i=1,2,\dots,r. \quad (39)$$

del mismo modo como  $|R_i\rangle$  se relaciona con la correspondiente variable de campo  $R_i$  en (13).

Las relaciones de biortogonalidad (35) ponen de manifiesto la gran simetría que hay entre los vectores de campo  $|R_i\rangle$  y los

vectores complementarios  $|\bar{R}_i\rangle$  en el formalismo geométrico. La simetría es también vista en relaciones de la forma

$$|\bar{R}_i\rangle = |R_i\rangle \quad (40)$$

la cual exhibe el carácter "mutuo" de la complementareidad de vectores

El producto escalar entre dos vectores complementarios resulta ser entonces

$$\langle \bar{R}_i | \bar{R}_j \rangle = (\partial X_i / \partial R_j)_R \quad (41)$$

en forma paralela a la ec. (14). En la base complementaria de los  $|\bar{R}_i\rangle$ , los papeles de las variables complementarias  $X_i$  y  $R_i$  se encuentran invertidos, y entonces se encuentran ahora funciones de respuesta en las cuales los campos  $R_i$  juegan el papel de variables independientes.

El producto escalar entre vectores complementarios puede también evaluarse de las ecs. (30.a) y (36) de la forma

$$\langle \bar{R}_i | \bar{R}_j \rangle = (\mathcal{G}^{-1} \mathcal{G} \mathcal{G}^{-1})_{ij} = (\mathcal{G}^{-1})_{ij} \quad (42)$$

Se puede definir la matriz complementaria  $\bar{\mathcal{G}}$  (que se usará en el párrafo siguiente) como

$$\bar{\mathcal{G}} = \mathcal{G}^{-1} = (\mathcal{G}^{-1})^t \quad (43)$$

Esta igualdad es consecuencia de la ec. (34). De modo que (42) da por resultado la "complementaria" de (30.a)

$$(\bar{\mathcal{G}})_{ij} = \langle \bar{R}_i | \bar{R}_j \rangle = \langle \partial X_i / \partial R_j \rangle_{\mathbb{R}} \quad 1, j = 1, 2, \dots, r. \quad (44)$$

Aunque  $\mathbb{M}_r$  fue inicialmente construida a partir de las variables de campo  $R_i$ , la introducción de los vectores complementarios  $|\bar{R}_i\rangle = |X_i\rangle$  permite manejar en una forma casi simétrica las variables de campo y las variables extensivas dentro del formalismo geométrico. Sin embargo, existe una asimetría fundamental del formalismo, entre estos dos tipos de variables. Por ejemplo, si se elige una  $X_{r+1}$  y  $R_{r+1}$  como su campo complementario, será posible encontrar un vector  $|R_{r+1}\rangle$  representando a  $R_{r+1}$  en  $\mathbb{M}_r$ , pero es obvio que no puede hacerse lo mismo para el correspondiente vector de  $X_{r+1}$ , dado que la matriz inversa que se requiere en la ec. (36) para su construcción, no existe, como lo muestra la ec. (29).

## 6. TEORIA GENERAL DE TRANSFORMACIONES EN $\mathbb{M}_r$

Hasta aquí la discusión se ha circunscrito a un conjunto específico de campos y variables extensivas de referencia. Sin embargo, ecuaciones como la (31) dejan ver la posibilidad de tratar tipos más generales de variaciones termodinámicas. Tal ecuación puede interpretarse como una transformación de un sistema de referencia a otro, es decir, como un cambio de base. De modo que entonces las transformaciones entre variables termodinámicas corresponden a transformaciones vectoriales ordinarias en espacios Euclídeos, y son entonces tratadas de manera simple y sistemática en el formalismo geométrico.

En la sección 6 del capítulo anterior se trataron estos cambios de base, en el contexto del estudio del sistema simple de una sola fase. En esa sección se hizo notar la conveniencia de

tales cambios de base. Ahora se hará la generalización correspondiente y se mencionarán algunos resultados importantes.

A fin de desarrollar tales propiedades de transformación de  $\mathbb{M}_r$ , se consideran entonces las transformaciones simultáneas de los  $r$  campos de referencia  $R_i$ , las cuales son generadas por alguna matriz real arbitraria (no singular)  $\mathcal{A}_{r \times r}$ .

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1r} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2r} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ a_{r1} & a_{r2} & \dots & a_{rr} \end{pmatrix}, \det |\mathcal{A}| \neq 0 \quad (45)$$

cuyo  $i$ -ésimo renglón es denotado por  $a_i$

$$(\mathcal{A})_{ij} = (a_i)_j \quad (46)$$

Las variables de campo transformadas, generadas por esta matriz son denotadas por  $R_{a_i}$  [recuérdese la ec. (31)] y toman la forma

$$R_{a_i} = \sum_{j=1}^r (a_i)_j R_j, \quad i=1,2,\dots,r \quad (47)$$

Los campos de referencia  $R_i$  y los campos transformados  $R_{a_i}$  pueden ser agrupados en vectores columna  $\mathcal{R}$  y  $\mathcal{R}_{\mathcal{A}}$ , respectivamente

$$\mathcal{R} = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_r \end{bmatrix}, \quad \mathcal{R}_A = \begin{bmatrix} R_{a_1} \\ R_{a_2} \\ \vdots \\ R_{a_r} \end{bmatrix} \quad (48)$$

de tal modo que la transformación global toma la forma

$$\mathcal{R}_A = \mathcal{A}\mathcal{R} \quad (49)$$

Con esta notación, por ejemplo, las ecs. (36) se pueden escribir [usando la ec. (43)]

$$\bar{\mathcal{R}} = \bar{\mathcal{G}}\mathcal{R} \quad (50.a)$$

esto es

$$\bar{\mathcal{R}} = \mathcal{R}\bar{\mathcal{G}} \quad (50.b)$$

donde  $\bar{\mathcal{R}}$  es el vector columna de las variables conjugadas  $\bar{\mathcal{R}}_i$

$$\bar{\mathcal{R}} = \begin{bmatrix} \bar{\mathcal{R}}_1 \\ \bar{\mathcal{R}}_2 \\ \vdots \\ \bar{\mathcal{R}}_r \end{bmatrix} \quad (51)$$

Dado un conjunto  $\mathcal{R}_{\mathcal{A}}$  de variables de campo transformadas, puede ahora darse una expresión para las variables de campo conjugadas  $\bar{\mathcal{R}}_{a_i}$ , coherente con todo el desarrollo anterior, de la forma

$$R_{a_i} = \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial U}{\partial \bar{R}_{a_i}} \end{array} \right]_{\bar{\mathcal{R}}_{\mathcal{A}}} \quad i=1,2,\dots,r \quad (52)$$

Las consideraciones que condujeron a las ecs. (36) y (50) ahora dan

$$\bar{\mathcal{R}}_{\mathcal{A}} = \mathcal{G}_{\mathcal{A}} \mathcal{R}_{\mathcal{A}} \quad (53)$$

donde  $\bar{\mathcal{R}}_{\mathcal{A}}$  es el vector columna de los  $\bar{R}_{a_i}$ 's y  $\mathcal{G}_{\mathcal{A}}$  es la matriz Grammiana para las variables de campo transformadas

$$(\mathcal{G}_{\mathcal{A}})_{ij} = \langle R_{a_i} | R_{a_j} \rangle \quad i,j=1,2,\dots,r \quad (54)$$

La ec. (33) muestra que esta matriz Grammiana transformada es simplemente

$$\mathcal{G}_{\mathcal{A}} = \mathcal{A} \mathcal{G} \mathcal{A}^t \quad (55)$$

Si ahora se introduce la matriz  $\bar{\mathcal{A}}$  complementaria

$$\bar{\mathcal{A}} \equiv (\mathcal{A}^{-1})^t = (\mathcal{A}^t)^{-1} \quad (56)$$

entonces la relación de complementareidad (56) para matrices



resulta tener las siguientes propiedades, que pueden verse fácilmente [ver ec. (40)]

$$\overline{\overline{\mathcal{A}}} = \mathcal{A} \quad (57)$$

$$(\overline{\mathcal{A}} \overline{\mathcal{B}}) = \overline{\mathcal{A}\mathcal{B}} \quad (58)$$

La propiedad (58) permite ahora fácilmente reescribir ecuaciones en su forma "complementaria", por ejemplo, la ec. (55) puede reescribirse

$$\overline{\mathcal{G}}_{\mathcal{A}} = \overline{\mathcal{A}} \overline{\mathcal{G}} \overline{\mathcal{A}}^{-1} \quad (59)$$

Por último, y para complementar, se menciona ahora que el producto escalar entre las variables transformadas tiene una forma completamente análoga a las ecuaciones correspondientes (30.a), (35) y (41) cuando este se expresa en términos del formalismo diferencial ordinario, de modo que

$$\langle R_{a_i} | R_{a_j} \rangle = \left[ \frac{\partial R_{a_i}}{\partial \overline{R}_{a_j}} \right]_{\overline{\mathcal{R}}_{\mathcal{A}}} = (\mathcal{G}_{\mathcal{A}})_{ij} \quad (60.a)$$

$$\langle \overline{R}_{a_i} | \overline{R}_{a_j} \rangle = \left[ \frac{\partial \overline{R}_{a_i}}{\partial R_{a_j}} \right]_{\mathcal{R}_{\mathcal{A}}} = (\mathcal{G}_{\mathcal{A}})_{ij} \quad (60.b)$$

$$\langle \overline{R}_{a_i} | R_{a_j} \rangle = \delta_{ij} \quad (60.c)$$

## VII. DISCUSION DE RESULTADOS.

De acuerdo al orden en que se establecieron los objetivos al principio de este trabajo, es como se hará la discusión de los resultados obtenidos.

El primer objetivo consistió en exponer la construcción del método vectorial. Tal construcción tuvo como parte medular la física del equilibrio y la estabilidad de un sistema termodinámico. Todas las propiedades de la ecuación fundamental de un sistema termodinámico (las cuales se expusieron en el Capítulo IV), llevan finalmente al establecimiento de los criterios de estabilidad. Es en este conjunto de principios básicos sobre los cuales se efectúa la construcción del método vectorial, ya que resultan ser por sí mismos adecuados para utilizarse como una estructura métrica. Una vez construido el método, todos los resultados posteriores se obtienen utilizando las propiedades geométricas de los espacios vectoriales Euclídeos.

El segundo objetivo consistió en mostrar las aplicaciones del método vectorial.

Para empezar (sección 5, Cap. V), se abordó la cuestión de la evaluación de derivadas parciales. Aquí pudo observarse como a partir de una ecuación simple y general como la ec. (71) pudieron deducirse una serie de resultados que permitieron resolver con relativa facilidad ciertas derivadas particulares, desde una muy sencilla hasta otras dos que requieren un trabajo más laborioso usando otros métodos.

Posteriormente (sección 6), se estudió el intercambio del

papel en la representación geométrica entre los pares de variables conjugadas. De los resultados obtenidos al respecto, puede mencionarse el siguiente hecho:

En una transformación la cual sólo se intercambian los papeles de los pares conjugados, la matriz de transformación se considera como la nueva matriz Grammiana  $\mathcal{G}'$  correspondiente a la nueva base. es decir, es la matriz de transformación misma. Entonces, con esta nueva matriz Grammiana  $\mathcal{G}'$ , es posible determinar un conjunto de derivadas parciales complementario al que ofrece el cálculo directo en términos de variables extensivas e intensivas tal y como se definen en (48), (49) y (50) de la sección 4 del Capítulo V.

Vista la cantidad de derivadas parciales que pueden encontrarse por medio de la transformación descrita, es importante notar también lo siguiente: como se ha mencionado antes, una forma común de evaluar derivadas parciales es la de utilizar las relaciones de Maxwell, sin embargo, una derivada como

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P$$

no existe en su conjunto. No obstante, habiendo utilizado las transformaciones correspondientes a un "cambio de base", se puede ver que de este modo sí puede evaluarse tal derivada, cuyo resultado está dado por las ec. (115).

En la sección 7 la idea central que se maneja es la siguiente: dado que se trata de un método vectorial con el que se está trabajando, es posible entonces utilizar expresiones

vectoriales (como son las de Schwartz y Bessel) en las que intervengan los vectores termodinámicos; al hacer esto así, se llega finalmente a expresiones que relacionan a las diversas funciones de respuesta. Con esto como objetivo, se verifica que los requisitos matemáticos (expresiones vectoriales) se traducen en expresiones físicas correctas (relaciones entre funciones de respuesta), lo cual fue una de las afirmaciones hechas en la presentación del método. Como ejemplo de esto se tiene a la ec. (131), de la cual se deduce que

$$C_v \leq C_p$$

resultado bien establecido en Termodinámica.<sup>1</sup> De igual modo se encuentra que, según (133)

$$\kappa_S \leq \kappa_T$$

También, si en la ec.(105) se utilizan las definiciones de  $\beta$  y  $\kappa_T$ , se llega a la expresión

$$C_p - C_v = -T \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P^2 \left[ \frac{\partial P}{\partial V} \right]_T$$

que puesta en esta forma permite hacer conclusiones termodinámicas importantes.<sup>2</sup>

La última sección del Capítulo V se dedicó al estudio de diagramas vectoriales. El uso de diagramas en los cuales se

<sup>1</sup>Véase Zemansky (1973), pág. 298.

<sup>2</sup>Ver Zemansky (1973), pág. 297.

representa a los vectores termodinámicos como segmentos dirigidos presenta otro tipo de resultados. En primer lugar lo que se hizo fue obtener el comportamiento de las funciones de respuesta en función de la posición de los vectores termodinámicos. En segundo lugar, los resultados obtenidos son más de tipo cualitativo que cuantitativo.

Para determinar el significado que pudieran tener los resultados con respecto a las funciones de respuesta se hará una consideración caso por caso. El primer diagrama (Figs. 2 y 3) muestra a los vectores  $|S\rangle$  y  $|T\rangle$  y  $|V\rangle$  y  $|-P\rangle$  a un ángulo de  $0^\circ$ . En esta posición se obtienen las ecs. (151), (152) y (153). Existe en la naturaleza al menos un estado con estas características, que es el del agua a  $4^\circ\text{C}$ . a cuya temperatura la densidad es máxima y su coeficiente de dilatación volumétrica es cero.<sup>3</sup>

El segundo diagrama (Fig. 4), pretende mostrar a los vectores  $|T\rangle$  y  $|S\rangle$  y  $|V\rangle$  y  $|-P\rangle$  cuando tienden a formar un ángulo de  $90^\circ$ . En este caso se determinó que tanto  $C_p$  como  $\kappa_T$  y  $\beta$  tienden las tres a infinito [Ecs. (163), (164) y (167)]. Otra vez, en la naturaleza se observa este comportamiento cuando una sustancia se "acerca" al punto crítico.

Después, tal y como se indicó en el mismo capítulo, los resultados se reproducen conforme los ángulos entre los vectores "base" aumentan en múltiplos de los ángulos de los dos primeros casos.

De las consideraciones anteriores, se desprenden las

---

<sup>3</sup>Véase Zemansky (1973), Cap. 11. pág. 298.

siguientes conclusiones:

Que cada diagrama vectorial representa un estado específico de un sistema.

Que de cada diagrama es posible obtener información con respecto al comportamiento de las funciones de respuesta del sistema.

Que en lo que respecta a estados del sistema, las repeticiones periódicas de resultados corresponden a estados con las mismas características.

Finalmente, de todo lo anterior se puede agregar que:

Conociendo alguna de las  $\kappa_T$  ó  $\kappa_S$  y alguna de las  $C_p$  ó  $C_v$  puede obtenerse la otra, por medio de la ecuación adecuada del conjunto (149). También, una vez que se obtienen algunos de estos parámetros, puede obtenerse el valor de  $\beta$ . Aquí es importante notar que tanto las compresibilidades como las capacidades caloríficas no dependen de  $V$  y  $T$ , en tanto que  $\beta$  sí.

Es posible seguir la evolución del sistema, es decir, conocer los valores precisos de las funciones de respuesta, entre dos estados de referencia, en función de solo  $V$  y  $T$ .



## VIII. CONCLUSIONES.

Respecto a los objetivos definidos al principio de este trabajo y que consisten en la exposición de la construcción del método vectorial por medio de un sistema simple, y la posterior aplicación del método al mismo sistema, se pueden mencionar las siguientes conclusiones: en la construcción del método vectorial se aprecia que la traducción de lenguaje termodinámico a lenguaje geométrico se logra de una manera completamente natural. A lo largo de la exposición se resaltó siempre el hecho de que los principios de la Termodinámica se presentan por sí mismos como una estructura métrica. De tal modo es que nunca hubo la necesidad de recurrir a procedimientos complicados o artificiales para la construcción, y sí por el contrario siempre se obtuvieron resultados sencillos y de interpretación también sencilla y directa. Esta puede considerarse la mayor importancia del método vectorial desde el punto de vista tanto conceptual como práctico.

En cuanto a las aplicaciones, puede decirse que en efecto, el método vectorial provee una forma simple y sistemática para evaluar derivadas parciales, ofreciendo además diversas alternativas para hacerlo.

Por otro lado, también se observa que el método vectorial puede hacerse extensivo para abordar otro tipo de problemas, como en su caso lo fue el análisis de diagramas de vectores termodinámicos, el cual permitió deducir el comportamiento de las funciones de respuesta en algunos casos específicos.

Además de las conclusiones acerca de los resultados obtenidos, este trabajo permite ver que el método vectorial es una herramienta que merece atención para poder apreciar su



potencial. Dicho de otro modo, el método vectorial debe considerarse como fuente de una rica posibilidad de investigación, pues queda por delante aplicarlo a temas como sistemas complejos o sistemas específicos. Pero quizás el objeto de investigación inmediato sea el de poder encontrar un procedimiento adecuado para determinar el comportamiento de los vectores termodinámicos dada una ecuación fundamental particular. Ello requeriría tal vez el uso de la geometría diferencial. Con tal herramienta entonces podría hacerse un análisis más preciso y minucioso que el que se ha hecho en este trabajo.

## APENDICE

### CALCULO DE LOS PRODUCTOS VECTORIALES DE LA TABLA 1 DEL CAPITULO V

El cálculo de los productos escalares de la Tabla 1 del Capítulo V, se basa en las definiciones de producto escalar dadas por medio de las expresiones 11, 12, 37 y 38 del Capítulo V y las cantidades V.51 de la a) a la f) siguientes:

$$a) \quad C_v = T \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_v \qquad b) \quad C_p = T \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_p$$

$$c) \quad \kappa_T = (-1/V) \left[ \frac{\partial V}{\partial P} \right]_T \qquad \kappa_S = (-1/V) \left[ \frac{\partial V}{\partial P} \right]_S \qquad (1)$$

$$e) \quad \beta = (1/V) \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \qquad f) \quad \Gamma_v = T \left[ \frac{\partial S}{\partial P} \right]_v$$

De lo anterior, los productos son entonces:

$$\langle -P | T \rangle = (-\partial P / \partial S)_v = -1 / (\partial S / \partial P)_v = -1 / (\Gamma_v / T) = -T / \Gamma_v$$

por 1.f)

$$\langle -P | -P \rangle = (-\partial P / \partial V)_S = -1 / (\partial V / \partial P)_S = 1 / \kappa_S V$$

por 1.d)

$$\langle -P | S \rangle = (-\partial P / \partial T)_{-p} = 0$$

por V.51

$$\langle -P | V \rangle = (-\partial P / \partial P)_T = 1$$

por V.51

$$\langle T | T \rangle = (\partial T / \partial S)_V = 1 / (\partial S / \partial T)_V = 1 / (C_V / T) = T / C_V$$

por 1.a)

$$\langle T | -P \rangle = \langle -P | T \rangle = -T / C_V$$

por simetría del producto escalar.

$$\langle T | S \rangle = (\partial T / \partial T)_{-P} = 1$$

por V.51

$$\langle T | V \rangle = (-\partial T / \partial P)_T = 0$$

por V.51

$$\langle V | T \rangle = (\partial V / \partial S)_V = 0$$

por V.51

$$\langle V | -P \rangle = (\partial V / \partial V)_S = 1$$

por V.51

$$\langle V | S \rangle = (\partial V / \partial T)_{-P} = V\beta$$

por 1.e)

$$\langle V | V \rangle = (-\partial V / \partial P) = -(-V\alpha_T) = V\alpha_T$$

1.c)

$$\langle S|T\rangle = (\partial S/\partial S)_V = 1$$

por V.51

$$\langle S|-P\rangle = (-\partial S/\partial V)_S = 0$$

por V.51

$$\langle S|S\rangle = (\partial S/\partial T)_{-P} = C_P/T$$

1.b)

$$\langle S|V\rangle = \langle V|S\rangle = V\beta$$

por simetría del producto escalar.



## REFERENCIAS.

1. Adkins, C. J. (1983). Equilibrium Thermodynamics. Cambridge University Press, U. K.
2. Callen, H. B. (1981). Termodinámica. Editorial AC. Madrid, España.
3. Criado-Sancho, Manuel. (1983). Introducción Conceptual a la Termodinámica Química. Ed. Ac. Madrid, España.
4. Hsieh, Jui Sheng. (1975) Principles of Thermodynamics. Mc Graw Hill, USA.
5. Iribarren. I. L. (1973). Topología de Espacios Métricos. Editorial Limusa. México.
6. Modell, Michael y Robert C. Reid. (1974) Thermodynamics and its Applications. Prentice Hall Inc. USA.
7. Tisza, Laszlo. Generalized Thermodynamics. (1977) The M.I.T. Press, USA.
8. Weinhold, F. (1975). J. Chem. Phys. 63, 2479, 2484, 2488, 2496.
9. --- (1976). Physics Today. 29, 23.
10. --- (1976). J. Chem. Phys. 65, 559.
11. Zemansky, M. W. (1973). Calor y Termodinámica. Editorial Aguilar. Madrid, España.