



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DESCRIPCIÓN GEOMÉTRICA DE REACCIONES QUÍMICAS BASADA EN LA
INVARIANCIA DE LEGENDRE

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
DIEGO ANDRÉS TAPIAS GALINDO

DR. HERNANDO QUEVEDO CUBILLOS
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

MÉXICO D.F. JUNIO 2013



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.

Al Mar que me cubre y al Sol que me alumbra.

Agradecimientos

No es difícil agradecer cuando te han dado la mano y las herramientas para construir un futuro. Eso es lo que ha hecho México por mí, y me siento infinitamente agradecido.

Un trabajo como éste nunca es fruto del esfuerzo personal, sobre todo cuando contiene varios elementos de áreas consideradas un poco distantes de la química tradicional. Nunca hubiera sido posible la realización de este trabajo de no ser por la excelente dirección del Doctor Hernando Quevedo, y por la ayuda y orientación de mis compañeros del grupo de Geometrotermodinámica.

Agradezco al Doctor Quevedo no sólo su dirección, también su paciencia, su cordialidad, sus charlas amenas y su ayuda cuando la he necesitado. Debo decir que no sólo lo considero un gran físico sino una excelente persona.

Agradezco a todos los investigadores del grupo de GTD. Al Doctor Alberto Sánchez, quien me recibió calurosamente cuando llegué al grupo y me hizo sentir parte de él desde el primer día. Al Doctor César López, quien es un teórico impresionante, que me ha ayudado sobremanera y con mucha paciencia a entender la teoría. Al Doctor Francisco Nettel, quien es una gran persona, de la que he obtenido profundas ideas discutiendo sobre cualquier tema. Y a quien pronto será investigador, al estudiante de doctorado Alessandro Bravetti le agradezco su valiosa y desinteresada ayuda.

De manera afectuosa también debo mencionar a los primeros compañeros del gran grupo que ahora es, a José Luis Álvarez, Omar Jaimes, Antonio Ramírez, Édgar Valdés y Sasha Zaldívar, quienes han hecho mi estancia en México muy agradable y productiva. Agradezco muy especialmente a la persona que se encarga de que las cosas funcionen, a Trinidad Ramírez, es un hecho que sin su ayuda todo sería un caos.

Agradezco a mis sinodales, los Doctores: Renato Lemus, Tonatiuh Matos, Jacqueline Quintana, Milton Medeiros y Ricardo Gaitán por sus valiosos e interesantes comentarios sobre este trabajo.

Agradezco a los pocos pero buenos amigos que he hecho en este proceso, a la colonia colombiana, a Lore Campuzano, Angie Barragán, Sebas Dávila, Marce Agudelo y Eliana Arias, de quienes he aprendido a valorar la riqueza individual de las personas. A mis amigos mexicanos, especialmente a César Cuauhtémoc, David García, Andrea Arredondo, Mariana Jaber, Francisco Laez y Miguel Maya, con quienes he compartido mucho más que buenos momentos.

Agradezco a mi amigo de colegio, Felipe Ponce, las discusiones de termodinámica y matemáticas que desde hace mucho tiempo han sido un continuo estímulo para seguir trabajando. A mi amigo y compañero de pregrado, Wilson Parra, le agradezco las discusiones sobre termodinámica de procesos irreversibles.

También agradezco a mi pequeña familia, mi mamá y mis dos hermanas, por el inconmesurable apoyo que me han dado.

No hubiera podido realizar este trabajo sin el soporte del CONACyT, agradezco la Beca Nacional y la Beca Mixta otorgada a través del CVU N. 442828. También agradezco al Posgrado de Ciencias Químicas, al Instituto de Ciencias Nucleares y al Dr. Nelson Pinto Neto por apoyarme y permitirme realizar la estancia de investigación en el Centro Brasileiro de Pesquisas

Físicas (CBPF).

Finalmente, agradezco a la persona más importante de mi vida, a Marisol Bermúdez, su amor es lo que me permite seguir adelante.

Índice general

1. Introducción	2
I Termodinámica	4
2. Descripción general	6
3. Termodinámica de reacciones químicas	14
II Geometrotermodinámica (GTD)	20
4. Descripción general	22
5. Geometrotermodinámica de reacciones químicas	30
5.1. Métrica en distintas representaciones	31
5.2. Singularidad de coordenadas	33
5.3. Ecuaciones Geodésicas	35
III Aplicaciones	38
6. Geodésicas en sistemas químicos	40
6.1. A y B gases ideales.	42
6.1.1. Representación de la entropía	42
6.1.2. Representación de Massieu (entropía libre de Helmholtz)	46
6.2. A y B gases de van der Waals sin interacción	50
6.2.1. Representación de la entropía	50
6.2.2. Representación de Massieu (entropía libre de Helmholtz)	55

7. Conclusiones y perspectivas	62
A. Gas ideal	64
B. Gases de van der Waals - código en Maple	68
B.1. Representación de la entropía	68
B.2. Representación del potencial de Massieu ϕ	71
B.3. Análisis con la métrica de Ruppeiner	72

Capítulo 1

Introducción

Esta tesis tiene como objeto la aplicación del formalismo geométrico conocido como Geometrotermodinámica (GTD) al estudio de reacciones químicas. El interés en esta tarea reside en el hecho de encontrar y discernir la relación entre los resultados termodinámicos “clásicos” y el enfoque geométrico.

Para comprender en términos generales la idea de esta tesis, habrá que aludir a la necesidad de la teoría geométrica. Pues bien, la teoría geométrica más que una necesidad puede considerarse como la teoría detrás de la termodinámica, es famosa la frase de V. I. Arnold [Arn89]:

Every mathematician knows that it is impossible to understand any elementary course in thermodynamics. The reason is that thermodynamics is based -as Gibbs has explicitly proclaimed- on a rather complicated mathematical theory, on the contact geometry.

En este trabajo, en la primera parte del capítulo 4, veremos la manera en la que es aceptada la teoría matemática de la termodinámica, que básicamente es una reexpresión de la teoría “clásica”. Sin embargo, con el objeto de obtener una ganancia del formalismo geométrico se ha buscado caracterizar los sistemas termodinámicos de manera análoga a como se caracteriza el espacio-tiempo en relatividad, y esto es, dotando de una métrica a las variedades que corresponden a sistemas físicos, siendo el trabajo más importante el realizado por el Doctor H. Quevedo, al encontrar un conjunto de métricas que conducen a resultados equivalentes independientemente del potencial termodinámico utilizado, esto es, métricas que cumplen la invariancia de Legendre [Que07]. La introducción de una métrica permite analizar las variedades en términos de invariantes geométricos tales como el escalar de curvatura.

Mientras en la termodinámica clásica tenemos superficies de potencial, correspondientes a la gráfica que generan las variables naturales de algún potencial termodinámico vía una ecuación fundamental, en GTD tenemos variedades pseudo-Riemannianas parametrizadas con coordenadas que son variables naturales de algún potencial termodinámico. El principal reto es descubrir y formular la relación entre estas dos aproximaciones.

Algunos sistemas de prueba de la GTD han sido el gas ideal, el gas de Van der Waals, el modelo de Ising unidimensional y algunos agujeros negros [QV08]. El objeto de estudio de esta tesis son las reacciones químicas, consideradas desde el punto de vista de la termodinámica clásica, esto es, como procesos cuasiestáticos; lo que es una primera aproximación al análisis de procesos irreversibles.

Esta tesis está organizada en tres partes, con 6 capítulos principales. La primera parte está dedicada al área de la Termodinámica, que incluye una descripción general y su enfoque particular para el estudio de reacciones químicas. La segunda parte trata el campo de la Geometrotermodinámica, incluyendo igualmente una descripción general y la dirección a seguir para el estudio de reacciones químicas; los resultados más importantes están en esta parte, puesto que se encuentran las condiciones geométricas necesarias para nuestro cometido. Finalmente en la última parte, se estudia geoméricamente la reacción química $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando tanto A como B gases ideales o gases de van der Waals, reproduciendo resultados termodinámicos con geometría. Así, en este trabajo se logra establecer una relación entre el formalismo geométrico de la GTD y el formalismo termodinámico para sistemas cerrados en los que ocurre una reacción química, obteniendo de este modo una descripción geométrica de reacciones químicas basada en la invariancia de Legendre.

Parte I

Termodinámica

Capítulo 2

Descripción general

La termodinámica puede ser considerada como la ciencia que estudia las relaciones entre las propiedades macroscópicas de un sistema y sus cambios durante los procesos [Lev09]. Para describir termodinámicamente un sistema, básicamente utilizamos variables que guardan relación con magnitudes medibles o derivadas de éstas; pues bien, el primer reto es encontrar el número mínimo de variables independientes con las que se puede caracterizar el estado del sistema (valga la anotación que en este trabajo consideraremos sólo estados de equilibrio, o estados en los que podemos definir clara y unívocamente las variables termodinámicas). A través de los postulados que Callen propone para la termodinámica en su famoso libro [Cal85], podremos encontrar el camino para superar este reto. Examinemos el primer postulado ¹:

Postulado I. Los estados de equilibrio de sistemas simples son caracterizados completamente por los valores macroscópicos de energía interna U , volumen V , y número de moles n_1, n_2, \dots, n_r de sus componentes químicos.

Entendiendo por un sistema simple un sistema termodinámico macroscópicamente homogéneo, isotrópico, donde los efectos superficiales pueden ser despreciados; y con momento eléctrico y magnético igual a cero.

Naturalmente, la energía interna no es una variable que pueda ser medida en el laboratorio, así que de alguna manera necesitamos reexpresar este postulado en términos de variables empíricas; el primer paso para lograr esto es considerar el segundo postulado:

Postulado II. Existe una función llamada entropía (S) para cualquier sistema, definida para todos los estados de equilibrio [...]

¹En el libro de Callen, el número de moles está con la n mayúscula, nosotros seguiremos la convención de que n se refiere al número de moles mientras que N está reservado para el número de partículas.

En consecuencia, las variables de esta función S son U, V y n_i . La dependencia funcional de S con sus variables constituye la *ecuación fundamental* del sistema termodinámico, conocer la ecuación fundamental equivale a conocer el comportamiento del sistema termodinámico. Desde el punto de vista gibbsiano, un sistema está en equilibrio termodinámico si las siguientes relaciones son válidas:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_j} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_j} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, n_j} = -\frac{\mu_i}{T} \quad (2-1)$$

De este modo tenemos todas las variables termodinámicas que comunmente asociamos a un sistema simple. De manera general, la función S corresponde a un potencial termodinámico Φ ; las variables independientes U, V y n_i son denominadas variables extensivas E^a y las variables obtenidas como derivadas parciales respecto a las extensivas, $\frac{1}{T}$, $\frac{P}{T}$ y $-\frac{\mu_i}{T}$ son denominadas variables intensivas I^a . Esta definición es consistente con la noción de extensividad e intensividad que se maneja en termodinámica clásica, en general nosotros denominaremos las variables independientes de cualquier potencial como variables extensivas, sin que esto implique que así lo sean bajo la mirada de la termodinámica clásica.

Nótese que una forma equivalente de considerar los postulados I y II es:

Postulado I'. Los estados de equilibrio de sistemas simples son caracterizados completamente por los valores macroscópicos de entropía S , volumen V , y número de moles n_1, n_2, \dots, n_r de sus componentes químicos.

Postulado II'. Existe una función llamada energía interna U definida para todos los estados de equilibrio.

Ahora el potencial Φ es U , las variables extensivas E^a son S, V y n_i , y las variables intensivas I^a corresponden a $T, -P$ y μ_i . Formular los postulados de manera tal que las variables independientes correspondan a las variables que queremos controlar en el laboratorio lleva al concepto de transformación de Legendre.

En términos prácticos la transformación de Legendre, es la respuesta al siguiente problema: dada una función de la forma

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_r), \quad (2-2)$$

¿es posible construir funciones Y', Y'', \dots que satisfagan ²:

$$Y' = Y' \left(\frac{\partial Y}{\partial X_0}, X_1, \dots, X_r \right) \quad (2-3)$$

$$Y'' = Y'' \left(\frac{\partial Y}{\partial X_0}, \frac{\partial Y}{\partial X_1}, \dots, X_r \right) \quad (2-4)$$

$$Y^{r'} = Y^{r'} \left(\frac{\partial Y}{\partial X_0}, \frac{\partial Y}{\partial X_1}, \dots, \frac{\partial Y}{\partial X_r} \right) \quad (2-5)$$

tal que en el proceso de construcción no haya pérdida de la información original?

Las funciones primadas que satisfacen dichos requerimientos son las transformadas de Legendre de la función original Y , y son construídas del siguiente modo:

$$Y' = Y - \frac{\partial Y}{\partial X_0} X_0 \quad (2-6)$$

$$Y'' = Y - \frac{\partial Y}{\partial X_0} X_0 - \frac{\partial Y}{\partial X_1} X_1 \quad (2-7)$$

$$Y^{r'} = Y - \sum_{k=0}^r \frac{\partial Y}{\partial X_k} X_k \quad (2-8)$$

Con este concepto, y volviendo a los postulados, en general podemos englobar los postulados anteriores en uno sólo, a saber:

Los estados de equilibrio de sistemas simples son caracterizados completamente por los valores macroscópicos de variables extensivas E^a asociadas a un potencial termodinámico Φ , que resulta de una transformación de Legendre de S (o U) -incluida la transformación identidad-, que existe y está definido para todos los estados de equilibrio.

Es preciso mencionar que el cambio de potencial de S a U es conocido como cambio de representación, y no es una transformación de Legendre sino un rearrreglo de variables (de modo simple, un “despeje”). Es evidente que ninguna información termodinámica se pierde en este proceso.

Pues bien, tenemos que es posible obtener un potencial fundamental Φ para describir cualquier sistema termodinámico. Existen varias condiciones que debe cumplir dicho potencial, siendo las más importantes las condiciones de estabilidad. Básicamente éstas tienen que ver con la

²El apostrofe no corresponde a derivación, es una etiqueta.

foma de la hipersuperficie $\Phi = \Phi(E^a)$. Para una ecuación fundamental de la forma $S = S(U, V)$, las condiciones de estabilidad son expresadas mediante restricciones en la segundas derivadas parciales, a saber [Wei09]:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,n} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,n} \leq 0 \quad (2-9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \leq 0 \quad (2-10)$$

Este criterio nos dice que la matriz Hessiana de S es negativa semidefinida y por lo tanto que la función es globalmente cóncava, esto se aplica de manera general a un sistema con mayor número de variables termodinámicas: $S(U, V, n_1, \dots, n_k)$. El ejercicio análogo para las transformadas de Legendre de S (potenciales de Massieu) lleva a la conclusión de que Φ es cóncavo respecto a las variables que son naturales tanto para S como Φ , mientras que convexo respecto a las variables naturales exclusivas de Φ . Una situación análoga se establece para U y sus transformadas de Legendre ³.

Dado este marco teórico podemos centrarnos en el denominado “problema fundamental de la termodinámica clásica”; hemos hablado de sistemas simples cuyas propiedades termodinámicas están bien definidas, ahora pensemos en que ponemos dos o más sistemas simples en contacto térmico, y/o mecánico, y/o material, o aún más, que partimos de un sistema simple y de repente empezamos a observar un cambio en su composición (como en el caso de una reacción química). El problema es: ¿cuál es el estado de equilibrio final?

El poder del enfoque gibbsiano es dar respuesta a esa pregunta. El denominado “criterio de Gibbs” [Wei09], que regularmente es expresado a través del principio de máxima entropía, dice [Cal85] :

En un sistema termodinámico, el valor de equilibrio de cualquier parámetro interno es tal que maximiza la entropía para un valor dado de energía interna total. ⁴

La condición U_{total} constante experimentalmente es muy restrictiva, el poder de las transformaciones de Legendre y los cambios de representación reside en reexpresar este criterio para distintas condiciones. Su formulación conduce a los “principios extremales”, siendo el de máxima entropía uno de ellos, veamos los restantes [Cal85]:

³Para detalles ver [Cal85]

⁴Implícitamente se entiende que el volumen total es constante y por consiguiente el sistema es aislado (en su formulación Prigogine lo hace de manera explícita, ver por ejemplo el principio de máxima entropía del capítulo 5 de [PK98]).

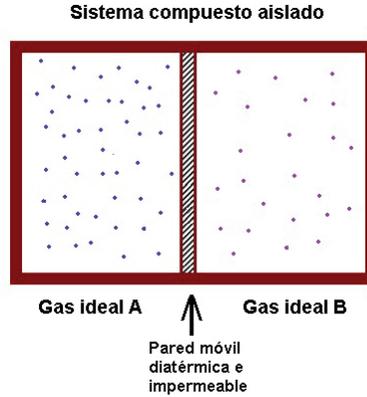


Figura 2-1: Gases ideales en contacto térmico y mecánico

- *Principio de mínima energía.* El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno es tal que minimiza la energía para un valor dado de entropía total.
- *Principio general para potenciales que son transformadas de Legendre de la energía.* El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno es tal que minimiza el potencial para un valor constante de las variables transformadas.
- *Principio general para potenciales que son transformadas de Legendre de la entropía.* El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno es tal que maximiza el potencial para un valor constante de las variables transformadas.

Para fijar ideas, en un sistema termodinámico en equilibrio, los valores de N_i (parámetros internos) minimizan la energía libre de Gibbs $G(T, P, N_i)$ a T y P constantes (variables transformadas). Se puede apreciar que el trabajo de Gibbs no es otra cosa que geometría analítica aplicada, y vale la pena ejemplificar su poder.

Considérense dos gases ideales A y B puestos en contacto térmico y mecánico a través de una pared diatérmica, impermeable a las partículas de cada gas, y móvil (figura 2-1); la idea es, dadas unas condiciones iniciales determinar el estado de equilibrio.

Partimos de la ecuación fundamental del gas ideal ([Cal85],[Tsc00]):

$$S(U, V, n) = ns_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right)^{-(c+1)} \right] \quad (2-11)$$

donde s_0, n_0, V_0 y U_0 son las respectivas magnitudes termodinámicas en un estado de referencia arbitrario. R es la constante universal de los gases, y c es el coeficiente relacionado con la capacidad calorífica a volumen constante ($C_{V,n} = cnR$). Para fines prácticos vamos a hacer

Gas	A	B
Número de moles	3	2
Volumen (L)	10	10
Temperatura (K)	100	200
Presión (atm)	2.46	3.28
Energía interna (J)	3741.3	4988.4

Tabla 2-1: Condiciones iniciales para los gases A y B

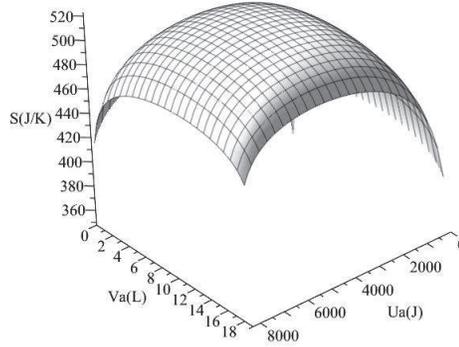


Figura 2-2: Superficie del potencial $S(U_A, V_A)$ para dos gases en contacto térmico y mecánico con las condiciones iniciales de la tabla 2-1

las siguientes suposiciones: $\frac{U_0}{n_0} = 1$, $\frac{V_0}{n_0} = 1$ y $s_0 = 0$, ya que la elección de estas constantes no cambia la esencia del problema. Considerando las constricciones del sistema, esto es, el sistema compuesto es aislado ($U_A + U_B = U = \text{constante}$), rígido ($V_A + V_B = V = \text{constante}$) y los gases no tienen interacción mutua; podemos expresar la ecuación fundamental total como:

$$S = S_A(U_A, V_A) + S_B(U_A, V_A) \quad (2-12)$$

$$\begin{aligned} S(U_A, V_A) &= cn_A R \ln \left(\frac{U_A}{n_A} \right) + n_A R \ln \left(\frac{V_A}{n_A} \right) \\ &+ cn_B R \ln \left(\frac{U - U_A}{n_B} \right) + n_B R \ln \left(\frac{V - V_A}{n_B} \right) \end{aligned} \quad (2-13)$$

Utilizando los valores numéricos de la tabla 2-1 y considerándolos gases monoatómicos $\left(c = \frac{3}{2} \right)$, podemos dibujar la superficie del potencial termodinámico S , ver figura 2-2.

Hay varias cosas que resaltar al respecto, primero la concavidad de la función S , la cual no sorprende dado que la ecuación fundamental (2-11) presenta ese comportamiento, de otra manera no sería aceptable. Segundo, la función $S(U_a, V_a)$ presenta un máximo, que de acuerdo al principio de máxima entropía corresponde al estado de equilibrio final. Y tercero, pensemos

en el par $(S(U_{A, inicial}, V_{A, inicial}), S(U_{A, final}, V_{A, final}))$; es claro que existe una infinidad de trayectorias que pueden conectarlo, todas ellas compatibles con las leyes de la termodinámica clásica (la única restricción que deben cumplir es: $S(U_A(\tau_2), V_A(\tau_2)) > S(U_A(\tau_1), V_A(\tau_1))$ con $\tau_2 > \tau_1$, siendo τ el parámetro de la curva).

Detrás de esta última observación está el hecho de cómo concebimos la evolución del sistema, si la pensamos como una curva en la superficie de potencial entonces estamos diciendo que el sistema evoluciona a través de estados de equilibrio, y aunque no son estados de equilibrio real -en todos los estados intermedios $T_A \neq T_B$ y/o $P_A \neq P_B$ - podemos suponerlos como tal si pensamos que cada punto de la curva corresponde a la situación en la que fijamos la pared intermedia, la volvemos adiabática y “medimos” tanto el volumen como la energía interna de cada uno; ésta es la idea de un proceso cuasiestático, que no es otra cosa que una sucesión densa de estados de equilibrio. La aproximación de cuasiestaticidad es la que nos permite hablar de las mismas funciones termodinámicas en procesos donde existe una dirección preferencial, o en otras palabras, que son irreversibles. La contraparte de esta aproximación es el tiempo, es decir, si suponemos que el proceso es realizable cuasiestáticamente llevaría un tiempo infinito, he aquí el gran problema de la termodinámica clásica.

Podemos hacer permeable la pared a ambos gases, y “pintar” su curva de evolución sobre la superficie de potencial $S(U_A, V_A, N_A, N_B)$, ésta es la aproximación cuasiestática al proceso de difusión. Yendo más lejos podríamos remover la pared, esperar a que se alcance el equilibrio termodinámico y agregar un gas C que reaccione tanto con A como con B. Si construimos la curva parametrizada $S(U_A(t), U_B(t), U_C(t), N_A(t), N_B(t), N_C(t))$ -siendo t un parámetro cualquiera- estamos haciendo una aproximación cuasiestática a la reacción química (más adelante simplificaremos el número de variables independientes a través de la variable avance de reacción ξ). La idea central de todo esto es que estamos suponiendo que en un proceso irreversible es posible determinar variables termodinámicas de equilibrio a lo largo del mismo.

En este trabajo hablaremos de la variedad de estados de equilibrio, en la cual por definición todas las variables termodinámicas están definidas para cualquier sistema (simple o compuesto), así que los procesos a considerar serán vistos desde el punto de vista cuasiestático.

Capítulo 3

Termodinámica de reacciones químicas

Consideremos la reacción general



donde los coeficientes a_1, a_2, \dots , corresponden a los coeficientes estequiométricos de los reactivos A_1, A_2, \dots , mientras que b_1, b_2, \dots , corresponden a los coeficientes estequiométricos de los productos B_1, B_2, \dots . Nótese que las especies no necesariamente se encuentran en la misma fase. En un sistema termodinámico cerrado, es decir, aquél que no puede intercambiar materia con los alrededores, la condición de equilibrio químico es [Lev09]:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (3-2)$$

donde los $\nu_i = -a_1, -a_2, \dots, b_1, b_2, \dots$, corresponden a los coeficientes estequiométricos de las especies involucradas (por convención el signo negativo corresponde a los reactivos), mientras que los $\mu_i = \mu_{A_1}, \dots, \mu_{B_1}, \dots$, representan el potencial químico de cada especie.

Es de esta ecuación que la expresión para la constante de equilibrio es deducida, que es prácticamente la expresión más importante para efectuar el análisis termodinámico de una reacción química, con esta condición analizamos el estado final del proceso (la reacción), puesto que está relacionada con los principios extremales que señalamos en el capítulo pasado. Sin embargo, considerados aquellos procesos que llevan al equilibrio como procesos cuasiestáticos, es de interés preguntarse por la “evolución” de los diferentes potenciales termodinámicos durante la reacción, puesto que esto nos permite entender mejor la aproximación al estado de equilibrio final

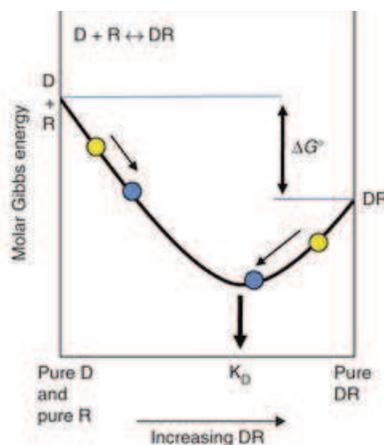


Figura 3-1: Energía libre de Gibbs en función de la “proporción de producto” para la reacción $D + R \rightleftharpoons DR$ (tomada de [RT11])

(recordar por ejemplo, la típica curva de la energía libre de Gibbs en función de la “proporción de producto” -más adelante formalizado como avance de reacción- mostrada en la figura 3-1).

Para zanjar este inconveniente, debemos encontrar la ecuación fundamental del sistema. En general, será la ecuación fundamental de un sistema multicomponente; para una reacción química escrita como (3-1), puede ser construída de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \Phi(E_{A_1}^a, E_{A_2}^a, \dots) &= \Phi_{A_1}(E_{A_1}^a) + \dots + \Phi_{B_1}(E_{B_1}^a) + \dots + \Phi_{A_1, A_2}(E_{A_1}^a, E_{A_2}^a) + \dots \\ &+ \Phi_{A_1, B_1}(E_{A_1}^a, E_{B_1}^a) + \dots + \Phi_{A_1, A_2, B_1}(E_{A_1}^a, E_{A_2}^a, E_{B_1}^a) + \dots \end{aligned} \quad (3-3)$$

donde las E_K^a (con $a = 1, \dots, m$) corresponden a las m variables extensivas asociadas a la representación Φ de la especie K . Debemos resaltar que con esta forma, tomamos en cuenta todas las posibles interacciones entre las especies, siendo la única suposición el hecho de que el término de interacción entre las especies A_j y A_k -por poner un ejemplo- sólo depende de las variables $E_{A_j}^a$ y $E_{A_k}^a$, suposición totalmente plausible. El hecho de que las especies estén involucradas en una reacción química implicará relaciones entre por lo menos una variable extensiva de las distintas especies, más adelante será claro este hecho.

Una manera de ilustrar esta forma de la ecuación fundamental, es considerando la expresión general que presenta para una mezcla de gases reales [PK98]. En la representación de la Energía Libre de Gibbs, la ecuación fundamental de un gas real es:

$$G_{real}(T, p, n) = G_{ideal}(T, p, n) + \int_0^p (V_{real} - V_{ideal}) dp \quad (3-4)$$

mientras que para una mezcla de gases reales A,B,..., se cumple:

$$\begin{aligned}
 G_{real}(T, p, n_A, n_B, \dots) &= G_{ideal}(T, p, n_A, n_B, \dots) + \int_0^p (V_{mezcla,real} - V_{mezcla,ideal}) dp \\
 &= G_{ideal}(T, p, n_A) + G_{ideal}(T, p, n_B) + \dots + \int_0^p (V_{mezcla,real} - V_{mezcla,ideal}) dp
 \end{aligned}
 \tag{3-5}$$

que es exactamente la forma de (3-3), con todos los términos de interacción iguales a cero a excepción del que contiene todas las especies. Siguiendo con este ejemplo, podemos ilustrar que pese a tener la forma de la ecuación fundamental, no resulta nada sencillo obtener explícitamente los términos. Sustituyamos en los términos ideales de la ecuación fundamental (3-5) la relación de Euler para G de un sistema monocomponente: $G = \mu n$.

$$G_{real}(T, p, n_A, n_B, \dots) = \mu_{A,ideal}(T, p)n_A + \mu_{B,ideal}(T, p)n_B + \dots + \int_0^p (V_{mezcla,real} - V_{mezcla,ideal}) dp
 \tag{3-6}$$

Como conocemos las funciones de los potenciales químicos ideales y el volumen ideal de la mezcla, sólo restaría determinar la forma funcional del volumen de mezcla real, de lo que hablaremos más adelante; antes, reescribamos esta ecuación de una forma más familiar. Utilizando los volúmenes molares parciales,

$$\bar{V}_i(T, p, n_A, n_B, \dots) = \frac{\partial V}{\partial n_i}
 \tag{3-7}$$

el volumen de mezcla satisface [Lev09]:

$$V_{mezcla,real}(T, p, n_A, n_B, \dots) = \sum_i n_i \bar{V}_i(T, p, n_A, n_B, \dots)
 \tag{3-8}$$

Si ahora consideramos el volumen ideal, $V_{mezcla,ideal} = \frac{(\sum_i n_i)RT}{p}$, la integral en (3-6) se reescribe de la siguiente manera:

$$\int_0^p (V_{mezcla,real} - V_{mezcla,ideal}) dp = \sum n_i RT \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp
 \tag{3-9}$$

Si reemplazamos en esta fórmula la expresión para los potenciales químicos ideales, a saber:

$$\mu_{i,ideal}(T, p_i) = \mu_i(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^0} \right)
 \tag{3-10}$$

-siendo p^0 la presión del estado de referencia, que es igual para todos los gases-, obtenemos:

$$G_{real}(T, p, n_A, n_B, \dots) = \sum_i n_i \left(\mu_i(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^0} \right) + RT \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \right) \quad (3-11)$$

$$G_{real}(T, p, n_A, n_B, \dots) = \sum_i n_i \left(\mu_i(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{\phi_i(T, p, n_A, n_B, \dots) p_i}{p^0} \right) \right) \quad (3-12)$$

Donde la función ϕ_i introducida a través de la definición

$$\ln \phi_i := \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (3-13)$$

es denominada coeficiente de fugacidad, y fue propuesta para que la forma del potencial químico real mantenga la del gas ideal, esto se ve fácilmente si se considera la relación de Euler para G , $G = \sum_i \mu_i n_i$, y se comparan (3-10) y (3-12). La expresión (3-12) es la que comunmente aparece en los libros de Fisicoquímica para G_{real} .

Volviendo a la expresión (3-6), se ve que el problema principal para obtener la ecuación fundamental es la evaluación de la integral, experimentalmente tendremos que determinar la dependencia del volumen de mezcla con la presión -para una composición y temperatura fija-, restar el volumen ideal e integrar. Si nuestro propósito es determinar los valores de la ecuación fundamental durante la evolución de una reacción química en fase gaseosa, tendremos que repetir este procedimiento para distintos valores de los n_i 's y T 's (que en principio son infinitos), hasta que la condición (3-2) sea satisfecha, sin duda una tarea ardua.

Las cosas se simplifican bastante si suponemos una expresión para el volumen de mezcla, es decir, adoptamos un modelo. Existen varios modelos de mezclas de gases (y líquidos), siendo la mayoría una extensión del virial o de la ecuación de estado de van der Waals que relaciona p y V , donde los nuevos parámetros o coeficientes son una combinación no necesariamente lineal de los parámetros individuales, la referencia [PO01] cuenta con un buen compendio de las posibles ecuaciones de estado de mezcla.

De cualquier modo, independientemente de lo difícil que sea, podemos suponer que siempre es posible obtener la ecuación fundamental del sistema, y podremos estudiar su comportamiento a lo largo de una reacción.

Para culminar esta parte, introduciremos matemáticamente el concepto de avance de reacción, ξ . Su definición viene dada por la relación diferencial:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (3-14)$$

Especificar el estado termodinámico del sistema a través de los valores de n_j es equivalente a dar el valor de ξ .

Parte II

Geometrotermodinámica (GTD)

Capítulo 4

Descripción general

Definamos un conjunto de puntos tal que cada punto corresponde a un estado de equilibrio termodinámico. La particularidad de este conjunto es la física que representa, pues puede ser parametrizado de manera continua con un número finito de parámetros. Esta propiedad particular, en términos muy simples corresponde a la definición de una variedad topológica [Sch80], siendo el número de parámetros necesarios la dimensión de la variedad. Esta estructura es una primera aproximación al denominado espacio de estados de equilibrio [Que07], y presenta dimensionalidad n para un sistema con n variables independientes E^a . El caracter con el que identificaremos esta variedad es \mathcal{E} .

En general, y remontándonos al capítulo 2, es posible asociar $2n + 1$ magnitudes a un sistema termodinámico con n grados de libertad: una correspondiente al potencial termodinámico Φ , n correspondientes a las variables extensivas asociadas a dicho potencial E^a , y n correspondientes a las intensivas I^a . Haciendo la deducción inversa a la del párrafo anterior también puede afirmarse que existe una variedad topológica de $2n + 1$ dimensiones asociada a un sistema termodinámico. Esta variedad es una primera aproximación al espacio fase termodinámico [Her83],[Mru85], y su existencia resulta relevante dado que es posible tratar de una manera sistemática las transformaciones de Legendre como cambios de coordenadas de la $2n + 1$ -variedad¹. El caracter con el que identificaremos esta variedad es \mathcal{T} .

El interés de la geometrotermodinámica reside en el estudio de las propiedades topológicas y geométricas que presentan estas dos variedades.

Hasta este punto, la discusión es muy general y pareciese que la variedad de estados de equilibrio es la misma para cada sistema termodinámico, correspondiendo al conjunto \mathbb{R}^n , puesto que allí podemos especificar unívocamente n variables termodinámicas; de manera equivalente

¹El espacio fase termodinámico no hace referencia ni tiene relación directa con el de la mecánica analítica.

para el espacio fase. Pues bien, es necesario agregar más estructura a estas variedades de forma tal que sea posible diferenciar cada sistema termodinámico.

Siguiendo el análisis de Hernández y Lacomba [HL98], identifiquemos \mathcal{T} con \mathbb{R}^{2n+1} , con coordenadas globales E^a , I^a y Φ ; ahora definamos la 1-forma Θ que satisface la condición de no integrabilidad

$$\Theta \wedge (d\Theta)^n \neq 0 \quad (4-1)$$

siendo \wedge el producto cuña entre formas diferenciales y d la derivada exterior. Si esto se cumple entonces Θ es expresada en términos de las coordenadas como:

$$\Theta = d\Phi - I_a dE^a \quad \text{Teorema de Darboux} \quad (4-2)$$

con $a = 1, \dots, n$; donde hemos usado la convención de suma de Einstein (índices repetidos en posiciones contrarias -arriba y abajo-, se suman sobre el intervalo de valores que pueden tomar), que se usará de ahora en adelante. Recuérdese que la derivada exterior de una función escalar (como las termodinámicas) coincide con la diferencial.

Se dice que la 1-forma Θ provee a la variedad \mathcal{T} de una estructura de contacto, en general siendo aplicable para cualquier variedad diferenciable \mathcal{M} en la que se satisfaga la condición 4-1, siendo en ese caso las coordenadas del teorema de Darboux, coordenadas locales. Esta estructura de contacto es la que permite definir la primera ley de la termodinámica y las condiciones de equilibrio en la variedad de estados de equilibrio.

La 1-forma Θ es invariante ante transformaciones de Legendre. Veamos lo que esto significa. Designemos a las coordenadas del espacio fase por $Z^A = \{E^a, I^a, \Phi\}$, una transformación de Legendre nos lleva del conjunto Z^A al conjunto tildado $\tilde{Z}^A = \{\tilde{E}^a, \tilde{I}^a, \tilde{\Phi}\}$ mediante las reglas:

$$\tilde{\Phi} = \Phi - I_k E^k, \quad \tilde{I}^k = -E^k, \quad \tilde{E}^l = E^l, \quad \tilde{E}^k = I^k, \quad \tilde{I}^l = I^l \quad (4-3)$$

donde $k \in I$ y $l \in J$, siendo I, J una descomposición disyunta de los índices $\{1, \dots, n\}$ de acuerdo al grado de la transformación que queremos, en particular $I = \emptyset$ corresponde a la transformación identidad. Esta es una forma compacta de reescribir las ecuaciones 2-6 del capítulo 2. Recordemos que una 1-forma es un tensor, y los tensores son objetos geométricos (funciones lineales en cada uno de sus argumentos) independientes del sistema de coordenadas. Así, ante un cambio de coordenadas el tensor no cambia, lo que se transforma son sus componentes.

Vamos a escribir la 1-forma Θ en el sistema Z^A como:

$$\Theta = \Theta_A(Z^B)dZ^A = d\Phi - I_a dE^a \quad (4-4)$$

En el sistema tildado, de acuerdo a la ley de transformación de tensores, Θ toma la forma:

$$\Theta = \Theta_A(Z^B(\tilde{Z}^C)) \frac{\partial Z^A}{\partial \tilde{Z}^B} d\tilde{Z}^B \quad (4-5)$$

Para evaluar las derivadas parciales conviene reescribir las relaciones (4-3) como:

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \tilde{E}^k \tilde{I}_k, \quad E^k = -\tilde{I}^k, \quad E^l = \tilde{E}^l, \quad I^k = \tilde{E}^k, \quad I^l = \tilde{I}^l, \quad (4-6)$$

Dada la forma de Θ , las derivadas parciales de nuestro interés son:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{\Phi}} &= 1, & \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{E}^k} &= -\tilde{I}^k, & \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{I}^k} &= -\tilde{E}^k \\ & & \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{E}^l} &= 0, & \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{I}^l} &= 0 \\ \frac{\partial E^k}{\partial \tilde{\Phi}} &= 0, & \frac{\partial E^k}{\partial \tilde{E}^h} &= 0, & \frac{\partial E^k}{\partial \tilde{I}^h} &= -\delta_h^k \\ & & \frac{\partial E^l}{\partial \tilde{E}^m} &= \delta_m^l, & \frac{\partial E^l}{\partial \tilde{I}^m} &= 0 \end{aligned}$$

Con $h \in I$, $m \in J$, y δ_a^b la delta de Kronecker. De este modo, la ecuación (4-5) se reescribe como:

$$\begin{aligned} \Theta &= d\tilde{\Phi} - \tilde{I}_k d\tilde{E}^k - \tilde{E}^k d\tilde{I}_k - \tilde{E}^k(-1)d\tilde{I}_k - \tilde{I}_l d\tilde{E}^l \\ &= d\tilde{\Phi} - \tilde{I}_k d\tilde{E}^k - \tilde{I}_l d\tilde{E}^l \\ &= d\tilde{\Phi} - \tilde{I}_a d\tilde{E}^a \end{aligned} \quad (4-7)$$

con $a = 1, \dots, n$. Así, al cambiar de representación Θ preserva su forma. Este es el significado de la invariancia ante transformaciones de Legendre, y garantiza que independientemente de las coordenadas elegidas, la estructura de contacto es la misma.

Ahora bien, ya esclarecida la estructura del espacio fase, viramos nuestra atención a la variedad de equilibrio \mathcal{E} . Como lo señala Mrugala [Mru78], el espacio de estados de equilibrio es una subvariedad integral de \mathcal{T} ; la manera en la que expresa Quevedo esta propiedad es [Que07]:

primero, existe un mapeo

$$\varphi : \mathcal{E} \longrightarrow \mathcal{T} \quad (4-8)$$

$$\varphi : E^a \longrightarrow (\Phi(E^a), E^a, I^a(E^b)) \quad (4-9)$$

es decir un encaje (“embedding”) de \mathcal{E} en \mathcal{T} , que como se ve depende de la ecuación fundamental (empezamos a particularizar). Y segundo, el encaje es tal que se satisface la condición

$$\varphi^*(\Theta) = 0 \quad (4-10)$$

donde φ^* es el “pullback” de φ . En coordenadas esta condición toma la forma:

$$\varphi^*(\Theta) = \varphi^*(d\Phi - I_a dE^a) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E^a} - I_a \right) dE^a = 0. \quad (4-11)$$

lo que implica que:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial E^a} = I_a \quad (4-12)$$

que son las condiciones de equilibrio termodinámico (2-1). Nótese a su vez que esto implica que la primera ley de la termodinámica, vista como $d\Phi - I_a dE^a = 0$ es satisfecha en cualquier punto de la variedad \mathcal{E} .

Ésta es la teoría matemática detrás de la termodinámica clásica. La Geometrotermodinámica continua esta teoría y propone métricas en el espacio fase \mathcal{T} -y por consiguiente en \mathcal{E} - que resultan invariantes ante transformaciones de Legendre.

La invariancia de Legendre a nivel de la métrica, al igual que con Θ , quiere decir que ésta preserva la forma después de una transformación de Legendre, y por consiguiente los resultados geométricos no dependen del potencial termodinámico escogido. En general lo que se pide es que si G es una métrica del espacio fase \mathcal{T} que en coordenadas Z^A tiene la forma:

$$G = G_{AB}(Z^C) dZ^A \otimes dZ^B \quad (4-13)$$

siendo \otimes el producto tensorial, entonces en coordenadas \tilde{Z}^A , resulta equivalente encontrar sus componentes mediante la regla de transformación:

$$G = \frac{\partial Z^A}{\partial \tilde{Z}^D} \frac{\partial Z^B}{\partial \tilde{Z}^E} G_{AB}(Z^C(\tilde{Z}^F)) d\tilde{Z}^D \otimes d\tilde{Z}^E \quad (4-14)$$

que simplemente haciendo el cambio de nombre $Z^A = \tilde{Z}^A$ en (4-13) -recuérdese que A es un

índice mudo-.

Introducir una métrica permite proponer una relación entre propiedades macroscópicas y geométricas, la cual ha mostrado ser consistente y útil en varios sistemas termodinámicos [QR12], especialmente en aquellos en que no se puede hacer experimentación directa -en esencia, agujeros negros [Que08]-.

Las relaciones entre geometría y termodinámica propuestas por la GTD, y verificadas en los casos hasta ahora estudiados son :

- Existe una correspondencia entre la interacción termodinámica ² y la curvatura de la variedad de estados de equilibrio \mathcal{E} .
- Las transiciones de fase del sistema termodinámico de estudio corresponden a singularidades de curvatura de la variedad.
- Existe una correspondencia entre las geodésicas de la variedad de estados de equilibrio y los procesos termodinámicos cuasiestáticos.

De la primera relación se deduce que la variedad de estados de equilibrio de un sistema termodinámico ideal presenta curvatura igual a cero. La segunda relación establece las condiciones geométricas para detectar una transición de fase. Mientras que la tercera permite estudiar procesos termodinámicos como curvas que localmente hacen extrema la distancia entre dos puntos de la variedad de estados de equilibrio.

En este momento es preciso hacer hincapié en una cuestión. Como se ha mencionado, el ingrediente adicional de la geometrotermodinámica es proveer a la variedad de contacto con una estructura Riemanniana (estrictamente pseudo-Riemanniana), lo cual significa dar una métrica (no necesariamente positiva definida). Esta estructura como ya se mencionó es invariante de Legendre, sin embargo en general no es invariante ante cambios de representación, y éste es un tema que está siendo investigado actualmente, la no invariancia ante cambios de representación implica que pueden obtenerse resultados geométricos diferentes si se parte de la representación de la entropía o de la energía. En este trabajo decidimos usar S y sus transformadas de Legendre como ecuaciones fundamentales, por el hecho de que es en éstas que la GTD ha validado sus hipótesis.

Particularmente para el estudio de un sistema termodinámico con reacción química, partiremos de la métrica propuesta por H. Quevedo para un sistema multicomponente [VS10]; en la

²Esto es, el término de potencial intermolecular en el Hamiltoniano del sistema es distinto de cero.

variedad \mathcal{E} toma la forma:

$$\begin{aligned}
g_\Phi &= \Lambda \left\{ \left(E^1 \frac{\partial \Phi}{\partial E^1} \right)^{2k+1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial (E^1)^2} dE^1 \otimes dE^1 + \left(E^2 \frac{\partial \Phi}{\partial E^2} \right)^{2k+1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial (E^2)^2} dE^2 \otimes dE^2 \right. \\
&+ \sum_{i=1}^m \left(n_i \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)^{2k+1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i^2} dn_i \otimes dn_i \\
&+ \left[\left(E^1 \frac{\partial \Phi}{\partial E^1} \right)^{2k+1} + \left(E^2 \frac{\partial \Phi}{\partial E^2} \right)^{2k+1} \right] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^1 \partial E^2} dE^1 \otimes dE^2 \\
&+ \sum_{i=1}^m \left[\left(E^1 \frac{\partial \Phi}{\partial E^1} \right)^{2k+1} + \left(n_i \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)^{2k+1} \right] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^1 \partial n_i} dE^1 \otimes dn_i \\
&+ \left. \sum_{i=1}^m \left[\left(E^2 \frac{\partial \Phi}{\partial E^2} \right)^{2k+1} + \left(\xi \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)^{2k+1} \right] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^2 \partial n_i} dE^2 \otimes dn_i \right\} \quad (4-15)
\end{aligned}$$

donde E^1 y E^2 son las variables extensivas asociadas al potencial Φ . Esta métrica es invariante ante cualquier transformación de Legendre. La geometría de algunos sistemas termodinámicos de un sólo componente se ha estudiado a n constante usando esta métrica, con la asignación $\Lambda = -1$ y $k = -1$. En el apéndice A se realiza el análisis geométrico del gas ideal utilizando esta métrica.

Llegados a este punto, es preciso discutir los resultados geométricos de interés que se pueden obtener a partir de la métrica, concretamente son: la curvatura de la variedad y las curvas geodésicas.

En términos simples, una geodésica es la generalización de una línea recta en el espacio Euclideo a espacios curvos. Recordemos las dos principales propiedades de las líneas rectas en el espacio Euclideo [EL06]:

- Es la curva de más corta longitud que une dos puntos
- Su vector tangente siempre apunta en la misma dirección (la dirección de la curva).

En una variedad pseudo-Riemanniana, las propiedades de la geodésica se leen:

- Es la curva que hace extrema la distancia entre dos puntos.
- Es la curva que transporta paralelamente su propio vector tangente.

La primera condición nos dice que la geodésica hace estacionaria la distancia entre dos puntos, la segunda implica que hemos definido una manera de conectar distintos espacios tangentes de la variedad. En geometrotermodinámica al igual que en la teoría de Einstein de la relatividad general consideramos variedades sin torsión, con conexión de Levi-Civita, lo cual implica

que ambas propiedades de las geodésicas son equivalentes, de lo contrario tendríamos que hablar de geodésicas métricas y geodésicas afines [EL06]. Considerando esto, dado un sistema de coordenadas E^a , las ecuaciones que satisfacen las geodésicas son:

$$\frac{d^2 E^a}{d\tau^2} + \Gamma^a_{bc} \frac{dE^b}{d\tau} \frac{dE^c}{d\tau} = 0, \quad (4-16)$$

con

$$\Gamma^a_{bc} = \frac{1}{2} g^{ad} \left(\frac{\partial g_{db}}{\partial E^c} + \frac{\partial g_{dc}}{\partial E^b} - \frac{\partial g_{bc}}{\partial E^d} \right) \quad (4-17)$$

los símbolos Γ^a_{bc} son los símbolos de Christoffel, las cantidades g_{ab} son las componentes de la métrica, mientras que g^{ab} las de su inversa, recuérdese que se está usando la convención de suma de Einstein. El parámetro τ es conocido como parámetro afín y para geodésicas no-nulas es proporcional (mediante una transformación lineal) a la longitud de la curva. Naturalmente en el espacio Euclídeo, usando coordenadas cartesianas, los símbolos de Christoffel son iguales a cero, de tal forma que la solución de la ecuación diferencial es una línea recta.

El tensor de curvatura, en coordenadas x^a , es definido como [EL06]:

$$R^a_{bcd} = \frac{\partial \Gamma^a_{bd}}{\partial x^c} - \frac{\partial \Gamma^a_{bc}}{\partial x^d} + \Gamma^a_{ec} \Gamma^e_{bd} - \Gamma^a_{ed} \Gamma^e_{bc}. \quad (4-18)$$

Regularmente, para resaltar las identidades que satisface, se trabaja con la versión covariante de éste, es decir:

$$R_{abcd} = g_{ae} R^e_{bcd} \quad (4-19)$$

En general, este tensor tiene $\frac{N^2(N^2-1)}{12}$ componentes independientes, siendo N la dimensión de la variedad. En dos dimensiones, su componente independiente es directamente proporcional al escalar de curvatura R , vía la fórmula:

$$R_{1212} = \frac{1}{2} R(\det[g_{ab}]) \quad (4-20)$$

siendo $\det[g_{ab}]$, el determinante del tensor métrico. De este modo en variedades 2-dimensionales, la información de la curvatura se obtiene directamente del escalar, calculado como:

$$R = g^{ab} g^{cd} R_{abcd} \quad (4-21)$$

Capítulo 5

Geometrotermodinámica de reacciones químicas

En esta sección planteamos las bases para aplicar nuestro formalismo a una reacción química.

En general, la variedad de estados de equilibrio de un sólo componente es una variedad 3-dimensional. Naturalmente, si tenemos un sistema con m componentes, estaremos trabajando en una variedad $3m$ -dimensional. Sin embargo, podemos hacer una reducción considerable de la dimensión si tenemos en cuenta la ecuación para el avance de reacción 3-14. Puesto que los n_i 's pueden ser expresados en términos de una sola variable, reducimos la dimensión a $2m + 1$.

Ahora bien, en nuestro tratamiento consideraremos sistemas donde la temperatura es homogénea, esto implica que $\frac{1}{T_1} = \dots = \frac{1}{T_m} = \frac{1}{T}$. Si esto se cumple se deduce que existe una única energía como variable termodinámica debido a las condiciones de equilibrio (considerar por ejemplo (2-1)), y así, hemos reducido la dimensión de la variedad a $m + 2$ dimensiones. A nivel general esta es la máxima reducción a la que podemos llegar.

Particularmente en este trabajo nos centraremos en reacciones en fase gaseosa en sistemas cerrados (aquellos que no permiten el intercambio de materia con los alrededores), en las que considerando la propiedad física de que los gases tienden a ocupar el volumen del contenedor se cumple que: $V_1 = \dots = V_m = V$. Retomando la discusión del párrafo anterior esto significa que tenemos una única presión como variable termodinámica, con lo que reducimos la dimensión a 3.

Es un hecho en geometría que la complejidad del cálculo computacional depende del número de dimensiones, de tal manera que si tenemos una métrica en 3 dimensiones, el caso más general -y normal para el tipo de métricas de la GTD- es que todas sus componentes sean distintas de cero, lo que equivaldría a trabajar con 18 símbolos de Christoffel independientes en el cálculo de

las ecuaciones geodésicas, algo que puede impedir el hecho de obtener resultado alguno en una computadora estándar. Por este motivo usaremos una condición adicional, dado que estamos considerando reacciones en fase gaseosa vamos a fijar de antemano el volumen, con lo que V deja de ser una variable termodinámica; la idea de esto es que así como en \mathbb{R}^3 en coordenadas cartesianas la condición $z = \text{constante}$ define un plano, la condición V constante define una subvariedad de \mathcal{E} , que para fines prácticos será nuestra nueva variedad de estados de equilibrio. Es importante considerar el hecho de si concretamente el valor que le demos a V es crucial en los resultados geométricos obtenidos, como será evidente más adelante, este valor juega un rol secundario en los resultados de interés.

Detengámonos en un detalle, fijar la coordenada V nos permite trabajar con una variedad de dimensión 2, esto quiere decir que podemos describir el estado del sistema con dos coordenadas, pero debemos ser cuidadosos con su elección, por ejemplo, si estamos en la representación del potencial de Massieu-Planck $\zeta(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, \xi)$ (también llamado entropía libre de Gibbs), la condición V constante no implica $\frac{1}{T}$ constante, $\frac{P}{T}$ constante, ni ξ constante; aunque sí implique una relación entre ellas que finalmente lleve a expresar una en términos de las otras dos. Considerando que buscamos simplificar los cálculos, ésta representación sería una mala elección para trabajar (el caso es análogo a la localización de un punto sobre un círculo en \mathbb{R}^2 , una vez fijado el radio del círculo, en coordenadas polares el punto queda perfectamente determinado por el valor de θ ; mientras que en coordenadas cartesianas seguimos necesitando el valor de x y y , pese a la relación funcional entre ambas). En este caso, es más simple restringirnos a las representaciones que tengan como variable el volumen, a saber, la entropía $S(U, V, \xi)$ y su transformada de Legendre, el potencial de Massieu $\phi(\frac{1}{T}, V, \xi)$ -también llamado entropía libre de Helmholtz-.

5.1. Métrica en distintas representaciones

Considerando las ya mencionadas condiciones $\Lambda = -1$, $k = -1$, la métrica (4-15) se reduce a:

$$g_{\Phi} = - \left\{ \left(E^1 \frac{\partial \Phi}{\partial E^1} \right)^{-1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial (E^1)^2} dE^1 \otimes dE^1 + \left(\xi \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right)^{-1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} d\xi \otimes d\xi + \left[\left(E^1 \frac{\partial \Phi}{\partial E^1} \right)^{-1} + \left(\xi \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right)^{-1} \right] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^1 \partial \xi} dE^1 \otimes d\xi \right\} \quad (5-1)$$

con $\Phi = S, \phi$; y $E^1 = U, \frac{1}{T}$. Utilicemos relaciones termodinámicas para obtener explícita-

mente las componentes matriciales de la métrica.

- **En la representación de la entropía.**

Partimos de la primera ley a V constante:

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i}{T}d\xi \quad (5-2)$$

Calculamos las segundas derivadas:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,\xi} &= \left(\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial U}\right)_{V,\xi} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,\xi} = -\frac{1}{T^2 C_{V,\xi}} \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{U,V} &= -\left(\frac{\partial \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i \nu_i}{T}}{\partial \xi}\right)_{U,V} = -\sum_{i=1}^m \nu_i \left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial \xi}\right)_{V,U} \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial \xi}\right)_V &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{V,U} \end{aligned} \quad (5-3)$$

$$(5-4)$$

donde $C_{V,\xi}$ es la capacidad calorífica a V y ξ constante. Tomando en cuenta estas relaciones, la matriz asociada a la métrica (5-1) toma la forma:

$$g_S = \begin{pmatrix} \frac{1}{TUC_{V,\xi}} & \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{V,U} \\ \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{V,U} & \frac{1}{U - \xi \sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i} \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i}{\partial \xi}\right)_{V,U} \end{pmatrix} \quad (5-5)$$

- **En la representación de la entropía libre de Helmholtz (potencial de Massieu).**

Partimos de la primera ley a V constante:

$$d\phi = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i}{T}d\xi \quad (5-6)$$

Calculamos las segundas derivadas:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)^2} \right)_{V,\xi} &= \left(\frac{\partial(-U)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right)_{V,\xi} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}{\partial U}\right)_{V,\xi}} = T^2 C_{V,\xi} \\ \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} \right)_{\frac{1}{T},V} &= -\left(\frac{\partial \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{T} \nu_i}{\partial \xi} \right)_{\frac{1}{T},V} = -\sum_{i=1}^m \nu_i \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial \xi} \right)_{V,\frac{1}{T}} \\ \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \left(\frac{1}{T}\right) \partial \xi} \right)_V &= \left(\frac{\partial(-U)}{\partial \xi} \right)_{V,\frac{1}{T}} \end{aligned}$$

Ahora la matriz asociada a la métrica (5-1) toma la forma:

$$g_\phi = \begin{pmatrix} \frac{T^3 C_{V,\xi}}{U} & -\frac{\frac{T}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,\frac{1}{T}}}{U + \xi \sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i} \\ \frac{\frac{T}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,\frac{1}{T}}}{U + \xi \sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i} & T \sum_{i=1}^m \nu_i \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial \xi}\right)_{V,\frac{1}{T}} \end{pmatrix} \quad (5-7)$$

En ambos casos se puede comprobar que el elemento de línea $ds^2 = g_{ab}dE^a dE^b$ es adimensional.

5.2. Singularidad de coordenadas

Vale la pena mencionar que siempre se puede hacer una transformación de coordenadas a un sistema tal que la métrica presente una forma más sencilla, sin embargo la interpretación física de las nuevas coordenadas en general resulta complicada y muchas veces infructuosa, nosotros estamos usando solamente coordenadas físicas y la transformación entre un sistema y otro es a través de una transformación de Legendre. Hacer la distinción es muy importante porque en geometría tenemos dos tipos de propiedades: las dependientes de las coordenadas y las geométricas como tal, que son independientes del sistema de coordenadas usado. Veamos una ilustración de ambas.

Una propiedad dependiente del sistema de coordenadas es la “rectitud”. Una línea recta en un sistema de coordenadas, puede ser curva en otro. Por ejemplo, considérese que estamos en \mathbb{R}^2 y usamos coordenadas polares. Una línea recta en coordenadas polares cumple la ecuación

$r = a\theta + b$, donde a y b son constantes. Si ahora efectuamos la transformación a coordenadas cartesianas, la ecuación de la “recta” satisface: $(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} = a \arctan\left(\frac{y}{x}\right) + b$, que evidentemente no puede ser puesta en la forma $y = mx + b$.

Una propiedad geométrica por ejemplo, es ser una geodésica, puesto que independientemente del sistema de coordenadas que usemos, la curva geodésica hace la longitud un extremal. Volviendo a \mathbb{R}^2 con la métrica del espacio Euclidiano, sabemos que una recta en coordenadas cartesianas es una curva geodésica, si ahora transformamos a coordenadas polares la recta deja de ser recta, pero la curva como tal sigue siendo una geodésica. En general, los objetos geométricos son independientes del sistema de coordenadas, por ejemplo un vector, si bien sus componentes dependen del sistema de coordenadas la flecha como tal que nos imaginamos para representarlo no depende de qué coordenadas usemos. Los tensores son los objetos geométricos por excelencia.

Sin embargo, si hablamos de variedades que corresponden a sistemas físicos, es interesante indagar si existen propiedades que prevalecen sólomente en las coordenadas con sentido físico. Un buen ejemplo de este caso es el horizonte del agujero negro de Schwarzschild. A los pocos meses de publicada la teoría general de Einstein, Schwarzschild encontró una solución exacta de las ecuaciones de campo. En este contexto encontrar una solución quiere decir encontrar una métrica, y en consecuencia una geometría, la solución de Schwarzschild representa la geometría del espacio-tiempo vacío (variedad 4-dimensional) alrededor de un objeto esférico masivo. He aquí la métrica en coordenadas esféricas (de acuerdo a la simetría del problema):

$$ds^2 = c^2 \left(1 - \frac{2GM}{c^2 r}\right) dt^2 - \left(1 - \frac{2GM}{c^2 r}\right)^{-1} dr^2 - r^2 d\theta^2 - r^2 \sin^2 \theta d\phi^2 \quad (5-8)$$

Nótese que en $r = \frac{2GM}{c^2}$, la segunda componente de la métrica presenta una divergencia y tenemos lo que se conoce como “singularidad de coordenadas”, que como su nombre lo dice, es una patología debido al sistema de coordenadas usado. Este radio, conocido como radio de Schwarzschild (r_S) tiene mucho sentido físico, los objetos masivos que presentan un radio menor a éste son conocidos como agujeros negros, y r_S es llamado el horizonte del agujero negro, una manera de entender el porqué del nombre es el hecho de que si un fotón es emitido a $r < r_S$ nunca podrá escapar de esta región. Lo más relevante del horizonte es que las regiones que separa se caracterizan por cambios de signo en la primera y segunda componente diagonal de la métrica, una vez cruzado r_S los signos se invierten: en términos relativistas quiere decir que la coordenada t pasa de ser “time-like” a “space-like”, y lo contrario con la coordenada r .

Esta discusión debe ser trasladada a la métrica propuesta para analizar el espacio de estados de equilibrio \mathcal{E} . En este caso tenemos una métrica que está construída de acuerdo a la simetría del problema (invariancia de Legendre), así que si queremos hacer una analogía con el caso anteriormente discutido es necesario dilucidar la o las singularidades de coordenadas que permanecen usando distintas coordenadas físicas (distintas representaciones). Una rápida comparación de (5-5) y (5-7) nos dice que las singularidades que prevalecen se dan en los siguientes casos:

- $U = 0$
- $\sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i = 0$

La primera opción carece de sentido físico, la segunda es ¡la condición de equilibrio termodinámico (3-2)! Nótese que esta singularidad permanece en cualquier potencial termodinámico y es independiente de la reducción de dimensionalidad de la $2m + 1$ - variedad descrita al comienzo del capítulo. En general, la singularidad corresponderá a la componente $g_{\Phi, \xi\xi}$ de la métrica. Examinada a detalle, podemos ver que el numerador de esta componente que corresponde a la segunda derivada de cualquier potencial respecto al avance de reacción, tiene signo definido de acuerdo a las condiciones de estabilidad termodinámica (2-9). Por su parte, el denominador, presenta un cambio de signo después de satisfacer la condición de equilibrio, esto es por el hecho fácilmente verificable que el potencial como superficie cóncava respecto a ξ presenta una derivada parcial continua que cambia de signo una vez superado el máximo.

Recapitulando, tenemos una singularidad de coordenadas y un cambio de signo en la componente diagonal de una coordenada una vez superada la singularidad. Físicamente “atravesar” la singularidad corresponde a violar las leyes de la termodinámica. Dadas estas propiedades y haciendo la analogía con la geometría de Schwarzschild hemos decidido llamar a la región de la variedad que satisface la condición de equilibrio (3-2): “horizonte químico”.

5.3. Ecuaciones Geodésicas

Ya que hemos caracterizado geoméricamente el equilibrio termodinámico, procedemos a analizar trayectorias en la variedad 2-dimensional \mathcal{E} , que corresponderían a la evolución de un sistema químico. Como se ilustró en el capítulo 2, en principio existen infinitas trayectorias que conectan un punto con el de equilibrio, sin embargo nuestra situación es un poco distinta, y la diferencia debe ser resaltada: en el ejemplo existía un máximo global de la entropía puesto que U_{total} era fija -además existían infinitas trayectorias por el hecho de ser V_a una variable-, en

nuestra variedad consideramos que la condición de equilibrio químico conduce a una solución de la forma $U_{total}(\xi)$ o $\frac{1}{T}(\xi)$, por lo que decimos que la condición de equilibrio corresponde a toda una región y no a un sólo punto, si en la representación de S fijamos U_{total} , el punto de equilibrio es uno sólo, correspondiente al máximo de entropía de acuerdo a los principios extremales; lo mismo aplica para $\frac{1}{T}$ en el potencial de Massieu ϕ .

Como se mencionó en el capítulo anterior, en geometría diferencial resulta de interés analizar aquellas trayectorias que extremizan la longitud. Dada una curva $E^a(\tau)$ en una variedad pseudo-Riemanniana, la longitud de la misma es calculada como:

$$L = \int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \left(\left| g_{ab} \frac{dE^a(\tau)}{d\tau} \frac{dE^b(\tau)}{d\tau} \right| \right)^{\frac{1}{2}} d\tau \quad (5-9)$$

Con s igual a la distancia a lo largo de la curva. Las geodésicas no-nulas (aquellas en las que L es distinto de cero) son las curvas que satisfacen $\delta L = 0$ manteniendo τ_1 y τ_2 fijo. Se puede comprobar que al estudiar la solución de esta condición se obtienen las ecuaciones (4-16) vía las ecuaciones de Euler-Lagrange, con el parámetro afín τ proporcional a s . En el caso de geodésicas nulas, se obtienen las mismas ecuaciones (4-16) pero con un razonamiento distinto, caracterizándolas como aquellas curvas que hacen extrema la acción cuyo Lagrangiano es $g_{ab} \dot{E}^a(\tau) \dot{E}^b(\tau)$. Con el ánimo de distinguir el uso de métricas con sentido termodinámico, en GTD la ecuación (5-9) define la “longitud termodinámica”. El significado físico de ésta es un tema de investigación.

Retomando la relación propuesta por la GTD entre procesos cuasiestáticos y geodésicas, el estudio geométrico de reacciones químicas adquiere sentido, puesto que toda solución del sistema de ecuaciones diferenciales geodésico (4-16) con condiciones iniciales físicamente válidas, correspondería a una reacción química. Como ejemplo de la relación propuesta, en el apéndice A se demuestra que las ecuaciones geodésicas para el gas ideal cumplen la relación $PV^k = constante$, siendo así, isothermas, adiabatas, isocoras o isobaras -procesos familiares en la termodinámica-.

Antes de proceder al análisis particular, tiene sentido preguntarse si dadas unas condiciones iniciales, el sistema (4-16) tiene solución y es única.

El teorema de existencia y unicidad de geodésicas, en variedades con conexión lineal (tal como la de Levi-Civita) se lee [Lee97]:

Teorema 1 *Sea M una variedad diferenciable. Entonces para cada $p \in M$ y $X \in T_p M$ existe un $\epsilon > 0$ y una geodésica $\gamma : (-\epsilon, \epsilon) \rightarrow M$ tal que $\gamma(0) = p$ y $\dot{\gamma}(0) = X$.*

Básicamente este teorema responde afirmativamente nuestra pregunta, bajo la condición de

que la variedad \mathcal{E} sea diferenciable. Veamos qué es esto.

Una variedad diferenciable se caracteriza por tener asociada un atlas, que no es otra cosa que un conjunto de cartas de coordenadas que cubren la variedad tal que la relación entre cualquier par de cartas (llamado mapa de transición) es un difeomorfismo. Dado que \mathcal{E} depende del sistema (mediante la ecuación fundamental en la función de encaje (4-8)), para cada sistema particular se debe estudiar la posible estructura diferenciable. En el caso más sencillo en el que la variedad pueda ser cubierta mediante una sola asignación de coordenadas (como en el caso del gas ideal), la compatibilidad entre cartas es trivialmente satisfecha y la variedad es diferenciable [Lee00].

Podemos combinar la física detrás de la variedad \mathcal{E} junto con su construcción geométrica (ecuación (4-8)) para suponer que en las regiones con sentido termodinámico, que son las de nuestro interés, la variedad es diferenciable. Es decir, dado que la ecuación fundamental está bien comportada cuando las coordenadas E^a toman valores con sentido físico -por construcción-, es suficiente el uso de una carta de coordenadas (las termodinámicas) para cubrir la “parte física” de la variedad. La presencia de singularidades de coordenadas parecería ser un condicional a nuestra suposición, sin embargo, nótese que tenemos la libertad para hacer un cambio de coordenadas en esta región tal que la relación entre la carta de coordenadas termodinámica y la nueva sea un difeomorfismo, por lo que nuestra suposición permanece válida.

En el próximo capítulo estudiaremos las geodésicas de sistemas químicos particulares, mostrando que para unas condiciones iniciales experimentalmente razonables, el sistema de ecuaciones diferenciales geodésico tiene solución y es única, y en consecuencia podemos en principio simular cualquier trayectoria termodinámica mediante curvas geodésicas.

Parte III

Aplicaciones

Capítulo 6

Geodésicas en sistemas químicos

En las dos partes anteriores de este trabajo, hemos discutido la termodinámica y la geometrotermodinámica de reacciones químicas. En la primera parte enmarcamos nuestro estudio de reacciones químicas como procesos cuasiestáticos, puesto que supusimos que a lo largo del proceso podíamos asignar funciones termodinámicas de equilibrio. También planteamos la manera general de construir la ecuación fundamental de cualquier sistema termodinámico demostrando su complejidad en el caso de una reacción en fase gaseosa. Mientras que en la segunda parte, demostramos que la variedad $3m$ -dimensional correspondiente a m sustancias reaccionantes puede ser reducida a una variedad 2-dimensional si consideramos reacciones en fase gaseosa a volumen constante donde la temperatura esté bien definida (algo común en el enfoque experimental). También acuñamos el término “horizonte químico” -en analogía con el agujero negro de Schwarzschild- a la región de la variedad que satisface la condición de equilibrio químico, puesto que corresponde a una singularidad de coordenadas. Finalmente, propusimos que toda geodésica con condiciones iniciales físicamente válidas corresponde a una reacción química, considerando que siempre existe solución del sistema de ecuaciones geodésico para dichas condiciones.

En este capítulo resolveremos las ecuaciones geodésicas para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando A y B gases ideales y gases de van der Waals sin interacción mutua, estos casos ilustran el procedimiento a seguir para analizar sistemas más complejos. En ambos casos consideraremos la representación de la entropía S y la del potencial de Massieu ϕ .

Antes de proceder, señalaremos que el objeto de resolver las ecuaciones geodésicas es con el ánimo de obtener curvas sobre la superficie de potencial $\Phi(E^1, E^2)$ que correspondan a proceso cuasiestáticos. Recordamos que nuestra aproximación a la termodinámica de reacciones químicas está basada en la cuasiestaticidad. Esto significa que dado un punto inicial sobre la superficie de potencial $-\Phi(E^1(0), E^2(0))$ -, cualquier curva que conecte dicho punto con uno que

satisfaga la condición de equilibrio corresponde a una reacción química llevada a cabo de manera cuasiestática. A estas curvas, las llamaremos trayectorias termodinámicas.

En la representación de la entropía las ecuaciones geodésicas a resolver son:

$$\frac{d^2}{d\tau^2}U(\tau) + \Gamma_{UU}^U \left(\frac{d}{d\tau}U(\tau) \right)^2 + 2\Gamma_{U\xi}^U \left(\frac{d}{d\tau}U(\tau) \right) \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right) + \Gamma_{\xi\xi}^U \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right)^2 = 0, \quad (6-1)$$

$$\frac{d^2}{d\tau^2}\xi(\tau) + \Gamma_{\xi\xi}^\xi \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right)^2 + 2\Gamma_{U\xi}^\xi \left(\frac{d}{d\tau}U(\tau) \right) \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right) + \Gamma_{UU}^\xi \left(\frac{d}{d\tau}U(\tau) \right)^2 = 0. \quad (6-2)$$

donde los símbolos de Christoffel dependen de la métrica a través de la ecuación (4-17), y a su vez las componentes de la métrica dependen de la ecuación fundamental de acuerdo a la ecuación (5-1).

Por facilidad, en la representación del potencial de Massieu ϕ , vamos a renombrar la coordenada $\frac{1}{T}$ como β , en ese caso las ecuaciones se ven así:

$$\frac{d^2}{d\tau^2}\beta(\tau) + \Gamma_{\beta\beta}^\beta \left(\frac{d}{d\tau}\beta(\tau) \right)^2 + 2\Gamma_{\beta\xi}^\beta \left(\frac{d}{d\tau}\beta(\tau) \right) \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right) + \Gamma_{\xi\xi}^\beta \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right)^2 = 0, \quad (6-3)$$

$$\frac{d^2}{d\tau^2}\xi(\tau) + \Gamma_{\xi\xi}^\xi \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right)^2 + 2\Gamma_{\beta\xi}^\xi \left(\frac{d}{d\tau}\beta(\tau) \right) \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right) + \Gamma_{\beta\beta}^\xi \left(\frac{d}{d\tau}\beta(\tau) \right)^2 = 0. \quad (6-4)$$

En general, de este sistema de ecuaciones es difícil obtener una solución analítica, aún más con las métricas de trabajo en GTD, por lo que el análisis subsecuente es numérico. Para integrar estas ecuaciones usamos el programa Maple16.

Especificar un dato inicial, por ejemplo, para el sistema geodésico (6-3)-(6-4), corresponde a dar valores a $\xi(0)$, $\beta(0)$, $\dot{\xi}(0)$ y $\dot{\beta}(0)$. Para $\xi(0)$, analizaremos dos casos, cuando partimos exclusivamente de A para generar B y vice-versa, esto es $\xi(0) = \text{moles iniciales de A o B}$, según corresponda. Ahora bien, en principio $\dot{\xi}(0)$ puede tomar cualquier valor, trabajaremos en un intervalo de 10^{-3} - 10^{-2} mol por unidad de τ , con signo positivo cuando empezamos del lado izquierdo de acuerdo a la física del problema -valores pequeños inspirados en la idea de cuasiestaticidad-. Para $\beta(0)$ decidimos un valor de $\frac{1}{300}K^{-1}$, que es experimentalmente fácil de alcanzar; y como primer paso nos centraremos exclusivamente en el estudio de $\dot{\beta}(0) = 0$. En la representación de S tomamos los mismos valores de $\xi(0)$ y $\dot{\xi}(0)$, y la energía interna la calculamos con base en las consideraciones para β y ξ , esto es: $U(0) = U(\beta(0), \xi(0))$. Finalmente por la misma razón esgrimida para $\dot{\beta}(0)$ consideraremos $\dot{U}(0) = 0$.

6.1. A y B gases ideales.

6.1.1. Representación de la entropía

Termodinámica

Considerar A y B gases ideales, básicamente consiste en sumar sus ecuaciones fundamentales de acuerdo a (3-3). En primera instancia tenemos:

$$S(U_A, V_A, U_B, V_B, n_a, n_b) = n_A s_{0,A} + n_A R \ln \left[\left(\frac{U_A}{U_{0,A}} \right)_A^c \left(\frac{V_A}{V_{0,A}} \right) \left(\frac{n_A}{n_{0,A}} \right)^{-(c_A+1)} \right] \\ + n_B s_{0,B} + n_B R \ln \left[\left(\frac{U_B}{U_{0,B}} \right)_B^c \left(\frac{V_B}{V_{0,B}} \right) \left(\frac{n_B}{n_{0,B}} \right)^{-(c_B+1)} \right] \quad (6-5)$$

Donde $s_{0,i}$, $n_{0,i}$, $V_{0,i}$ y $U_{0,i}$ son las respectivas magnitudes termodinámicas de la especie i en un estado de referencia arbitrario. R es la constante universal de los gases, y c_i es el coeficiente relacionado con la capacidad calorífica a volumen constante ($C_{V,n_i} = c_i n_i R$).

Ahora bien, dado que $T_A = T_B = T$ usamos las ecuaciones de estado $U_i = c_i n_i R T_i$ y el hecho de que $U_{Total} = U_A + U_B = U$ para obtener las siguientes expresiones: $U_A = \frac{U c_A n_A}{c_A n_A + c_B n_B}$ y $U_B = \frac{U c_B n_B}{c_A n_A + c_B n_B}$. En cuanto al número de moles, introducimos la variable avance de reacción ξ , en ese caso, las variables n_A y n_B quedan expresadas como:

$$n_A = n_{A,0} + \xi \quad (6-6)$$

$$n_B = n_{B,0} - \xi \quad (6-7)$$

siendo $n_{A,0}$ y $n_{B,0}$ las moles iniciales de las especies involucradas. Supondremos que A y B se encuentran en un contenedor de volumen igual a 20 L. Sin pérdida de generalidad, los valores de $n_{0,i}$ y $V_{0,i}$ serán igualados a 1 (unidades correspondientes). Por su parte, los valores de $U_{0,i}$ y $s_{0,i}$ dependen de la identidad de cada gas [Tsc00], nuestra elección de esas constantes es arbitraria pero marcada por el hecho de resaltar diferencias; éstas, junto con las constantes faltantes están especificadas en la tabla 6-1.

Gas	A	B
Moles iniciales (mol)	1	0
Constante "c"	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$
Entropía molar estándar (J/mol-K)	1	2
Energía interna estandar (J)	1	2

Tabla 6-1: Condiciones para los gases A y B

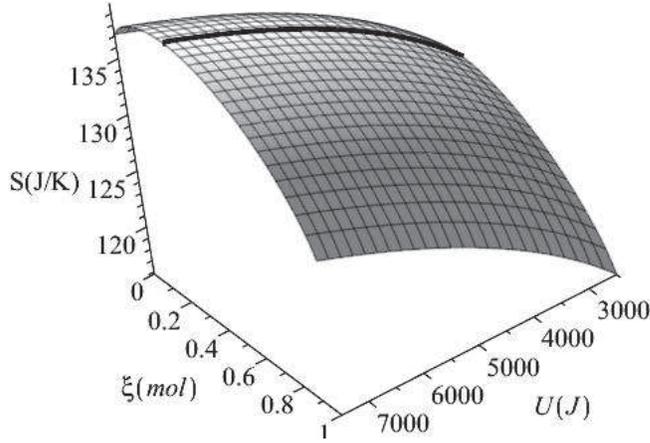


Figura 6-1: Superficie del potencial $S(U, \xi)$ y curva de equilibrio químico (resaltada) para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$ considerando A y B gases ideales

Una vez usados esos valores, la ecuación fundamental se reduce a:

$$S(U, \xi) = 1 + \xi + R (1 - \xi) \ln \left(\frac{20U}{1 - \xi} \right) + R \xi \ln \left(\frac{5\sqrt{2}U^{3/2}}{\xi} \right) \quad (6-8)$$

en unidades de Joule/Kelvin.

Es de nuestro interés encontrar el conjunto de puntos que satisfacen la condición de equilibrio químico (3-2). Para esto, calculamos $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_U$ e igualamos a cero. La solución de esta ecuación es:

$$U = U, \xi = 0.2850716606 \quad (6-9)$$

La gráfica de la superficie $S(U, \xi)$ y la curva solución se encuentra en la figura 6-1, el intervalo para U corresponde al rango de temperaturas $200 K - 600 K$, mientras que el intervalo para ξ es de 0 a 1 mol.

Nótese que el corte $U = \text{constante}$ genera una curva cóncava (S vs. ξ) que intersecta en un punto la curva de equilibrio -el máximo- de acuerdo al principio extremal para S (ver figura 6-2). Así, si fijamos U tenemos una trayectoria termodinámica definida para la evolución del sistema, que estará contenida en una curva del tipo 6-2, esto es, parte de un punto sobre dicha curva y la sigue de manera monótonamente creciente hasta alcanzar el máximo. Sin embargo, si U no es fija, entonces dado un punto inicial de la superficie 6-1, existen infinitas trayectorias que lo conectan con cualquier punto que satisfaga la condición de equilibrio (3-2). Desde el

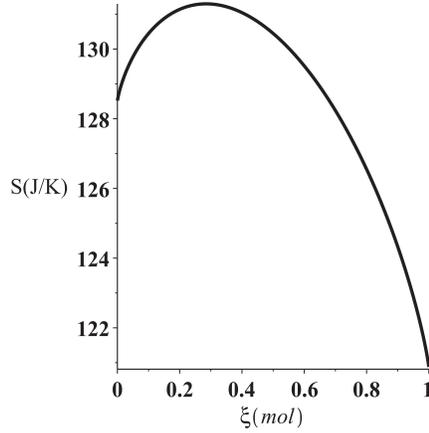


Figura 6-2: Corte de la superficie 6-1 a $U = \frac{3}{2} \cdot 8.314 \cdot 300 J$

punto de vista de la GTD demostraremos que podemos reproducir la trayectoria generada por el corte U constante con una geodésica, esto lo haremos después de la siguiente consideración.

A partir de la ecuación para U -obtenida a través de las ecuaciones de estado-

$$U = c(1 - \xi)RT + c\xi RT = cRT \quad (6-10)$$

se tiene que $\frac{\partial U}{\partial \xi} = 0$, lo que significa que las variables U y ξ no se encuentran acopladas mediante relaciones termodinámicas, lo que se debe cumplir en cada punto de una trayectoria termodinámica. Dicho esto, pasemos a la GTD.

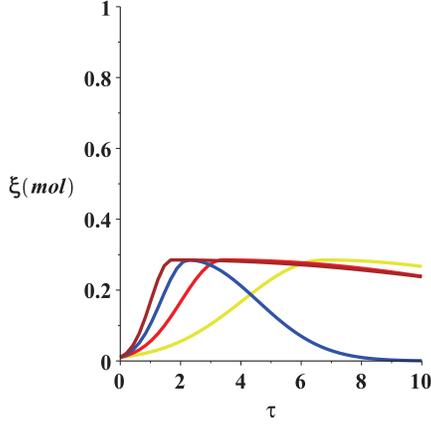
Geometrotermodinámica

La métrica 5-5 calculada a partir de la ecuación fundamental (6-8) se reduce a:

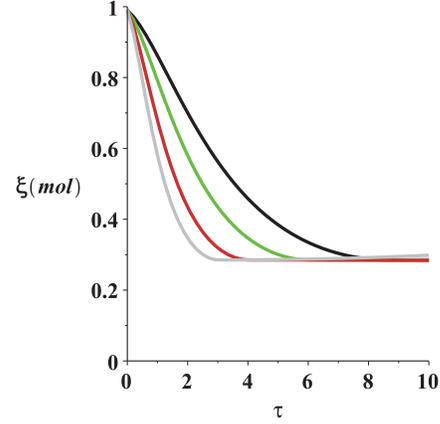
$$g_S^{ig} = \frac{dU^2}{U^2} + \frac{Rd\xi^2}{\xi^2(1-\xi)[1 - R\ln(2\sqrt{2}\xi) + R\ln(1-\xi)]} \quad (6-11)$$

que corresponde a la métrica de un espacio plano¹. Esto se ve fácilmente si se observa que cada componente sólo depende de una variable, así es posible definir unas nuevas variables tildes tal que: $d\tilde{U}^2 = \frac{dU^2}{U^2}$ y $d\tilde{\xi}^2 = \frac{Rd\xi^2}{\xi^2(1-\xi)[1 - R\ln(2\sqrt{2}\xi) + R\ln(1-\xi)]}$, en las cuales la métrica toma la forma euclideana: $\tilde{g}_S = d\tilde{U}^2 + d\tilde{\xi}^2$. Es verificada así la relación entre curvatura

¹Nótese que las condiciones $\xi = 0$ y $\xi = 1$ también conducen a una singularidad de coordenadas, esto podría ser interesante para formular la hipótesis de que la región con sentido físico en la variedad se encuentra acotada por singularidades de coordenadas, sin embargo, esto no es algo que se pueda generalizar fácilmente, sólo es resaltado por el hecho de que en las condiciones geodésicas numéricamente ponemos un valor cercano a cero mas no cero (igual con 1)



(a) Solución numérica de la ecuación geodésica (6-13) para $\xi(0) = 0.01$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$



(b) Solución numérica de la ecuación geodésica (6-13) para $\xi(0) = 0.99$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$

Figura 6-3: Comportamiento de las soluciones geodésicas en la representación de la entropía para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$ con condiciones iniciales $U(0) = \frac{3}{2} \cdot 8.314 \cdot 300J$ y $\dot{U}(0) = 0$, considerando A y B gases ideales (perfil $\xi(\tau)$).

e interacción termodinámica, pues un espacio plano indica ausencia de interacción.

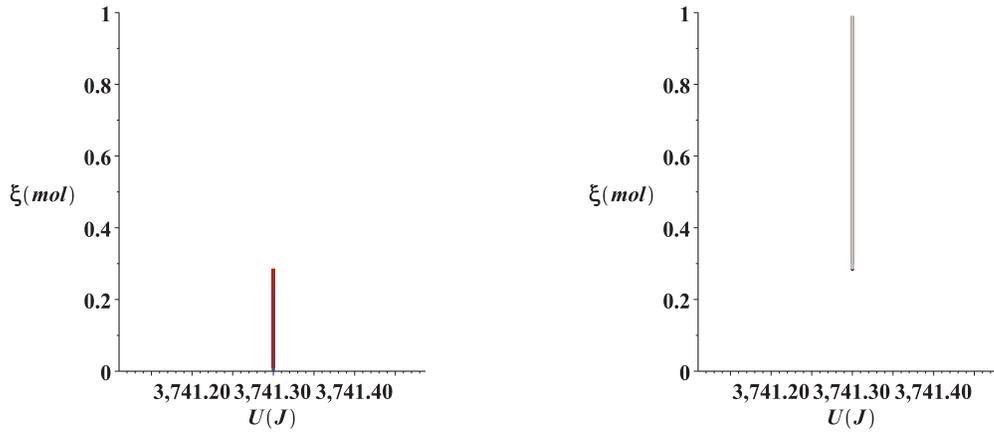
Hecho esto, se procede a calcular los símbolos de Christoffel para resolver las ecuaciones geodésicas. El cálculo muestra que las únicas componentes distintas a cero son Γ_{UU}^U y $\Gamma_{\xi\xi}^\xi$. Introduciendo sus valores en el sistema de ecuaciones 6-1-6-2, tenemos:

$$\frac{d^2}{d\tau^2}U(\tau) - \frac{1}{U} \left(\frac{d}{d\tau}U(\tau) \right)^2 = 0, \quad (6-12)$$

$$\frac{d^2}{d\tau^2}\xi(\tau) + \frac{R - (2 - 3\xi) \left(1 - R \ln \frac{2\sqrt{2}\xi}{1-\xi} \right)}{2\xi(1-\xi) \left(1 - R \ln \frac{2\sqrt{2}\xi}{1-\xi} \right)} \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \right)^2 = 0. \quad (6-13)$$

que no son otra cosa que dos ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden independientes. En este caso, los cambios en la energía interna total son independientes del cambio en el avance de reacción, recuperando así el resultado termodinámico (ver (6-10)). Con la condición inicial $\dot{U}(0) = 0$, la ecuación (6-12) es satisfecha idénticamente, y sólo se presenta evolución a lo largo de la coordenada ξ . Las soluciones de las ecuaciones geodésicas para diferentes condiciones iniciales están en las figuras 6-3 y 6-4.

Como se ve, las curvas pierden el patrón que seguían justo en la condición de equilibrio (6-9), esto se debe a la singularidad de coordenadas que es encontrada por el integrador numérico. Nótese que a pesar de las diferentes curvas $\xi(\tau)$ obtenidas, la imagen de éstas en las coordenadas que describen la variedad es la misma (figura 6-4), lo que corresponde exactamente a trayectorias



(a) Imagen de las curvas de la figura 6-3a en las coordenadas de la variedad \mathcal{E} en la representación de la entropía

(b) Imagen de las curvas de la figura 6-3b en las coordenadas de la variedad \mathcal{E} en la representación de la entropía

Figura 6-4: Solución del sistema de ecuaciones geodésico (6-12) y (6-13) para las condiciones iniciales analizadas en las figuras 6-3a y 6-3b

termodinámicas a U constante. Es decir, si mapeamos cualquier curva de la figura 6-4 en la superficie del potencial S (figura 6-1) reproduciremos la figura 6-2 desde nuestras condiciones iniciales hasta el máximo. Es claro que si jugamos con valores para $\dot{U}(0)$ obtendremos diferentes trayectorias sobre la superficie del potencial $S(U, \xi)$ que corresponderán a la reacción química llevada a cabo a diferentes condiciones.

6.1.2. Representación de Massieu (entropía libre de Helmholtz)

Termodinámica

Para calcular la ecuación fundamental hacemos uso de la transformación de Legendre parcial:

$$\begin{aligned}\phi &= S - \frac{1}{T}U \\ &= \frac{p}{T}V - \sum_i \frac{\mu_i}{T}n_i\end{aligned}\quad (6-14)$$

Considerando la idealidad tenemos que:

$$\begin{aligned}\phi(\beta, V, n_A, n_B) &= \phi_A(\beta, V, n_A) + \phi_B(\beta, V, n_B) \\ &= \frac{p_A}{T}V + \frac{p_B}{T}V - \frac{\mu_A}{T}n_A - \frac{\mu_B}{T}n_B\end{aligned}\quad (6-15)$$

Y partiendo de la representación de la entropía calculamos las funciones:

$$\mu_i(U_i, V, n_i) = -T \frac{\partial S_i}{\partial n_i} \quad (6-16)$$

$$p_i(U_i, V, n_i) = T \frac{\partial S_i}{\partial V} \quad (6-17)$$

$$(6-18)$$

Finalmente, usamos la relación $U_i = \frac{c_i R n_i}{\beta}$ y obtenemos nuestro potencial en las variables deseadas. Una vez hecho esto, la ecuación fundamental toma la forma:

$$\phi(\beta, V, n_A, n_B) = \sum_{i=A,B} n_i \left\{ s_{0,i} + R \ln \left[\left(\frac{\beta_0^i}{\beta} \right)^c \left(\frac{n_i}{n_{0,i}} \right)^{-1} \left(\frac{V}{V_0^i} \right) \right] - cR \right\}. \quad (6-19)$$

Finalmente considerando las constantes de la tabla 6-1 (debidamente transformadas cuando fuere el caso) se tiene que:

$$\phi(\beta, \xi) = 44.9 - 7.6\xi + R \ln \left(\frac{1}{\beta^{3/2}(1-\xi)} \right) + R\xi \ln \left(\frac{1-\xi}{\xi} \right) \quad (6-20)$$

por simplicidad las constantes han sido redondeadas. Nuevamente calculamos las condiciones de equilibrio para corroborar la invariancia de Legendre, en este caso resolvemos la ecuación $\left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_\beta = 0$; naturalmente la solución encontrada es:

$$\beta = \beta, \xi = 0.2850716606 \quad (6-21)$$

La superficie junto con la curva solución, para los mismos valores de T que los usados anteriormente se encuentra en la gráfica 6-5.

Geometrotermodinámica

La métrica en esta representación es:

$$g_\phi^{ig} = \frac{d\beta^2}{\beta^2} - \frac{R d\xi^2}{\xi^2(1-\xi)[1 + R \ln(2\sqrt{2}\xi) - R \ln(1-\xi)]}. \quad (6-22)$$

De nuevo, una métrica correspondiente a un espacio plano. Los símbolos de Christoffel distintos a cero son $\Gamma_{\beta\beta}^\beta$ y $\Gamma_{\xi\xi}^\xi$; ahora el sistema de ecuaciones diferenciales a satisfacer es:

$$\frac{d^2}{d\tau^2} \beta(\tau) - \frac{1}{\beta} \left(\frac{d}{d\tau} \beta(\tau) \right)^2 = 0, \quad (6-23)$$

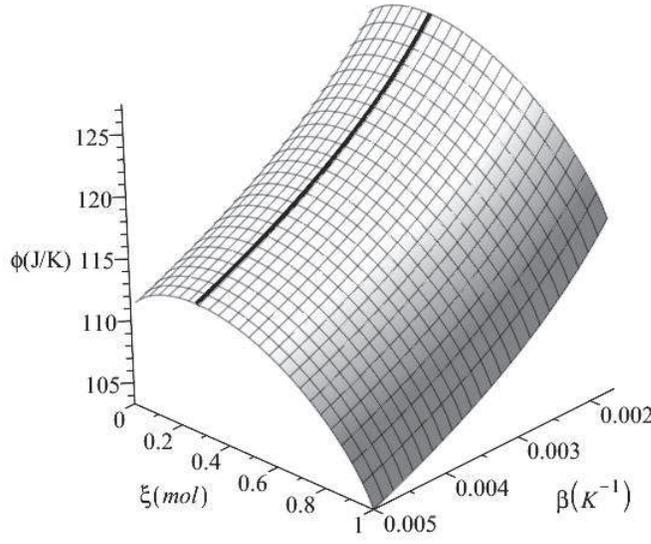


Figura 6-5: Superficie del potencial $\phi(\beta, \xi)$ y curva de equilibrio químico (resaltada) para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando A y B gases ideales

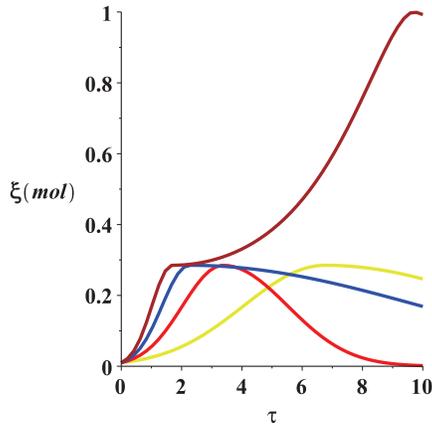
$$\frac{d^2}{d\tau^2}\xi(\tau) - \frac{R + (2 - 3\xi) \left(1 + R \ln \frac{2\sqrt{2}\xi}{1-\xi}\right)}{2\xi(1-\xi) \left(1 + R \ln \frac{2\sqrt{2}\xi}{1-\xi}\right)} \left(\frac{d}{d\tau}\xi(\tau)\right)^2 = 0. \quad (6-24)$$

De nuevo se ve que las ecuaciones diferenciales son independientes, de acuerdo a (6-10) la condición $\dot{U}(0) = 0$ es equivalente a $\dot{\beta}(0) = 0$, así nuestras restricciones son las mismas en distintos potenciales.

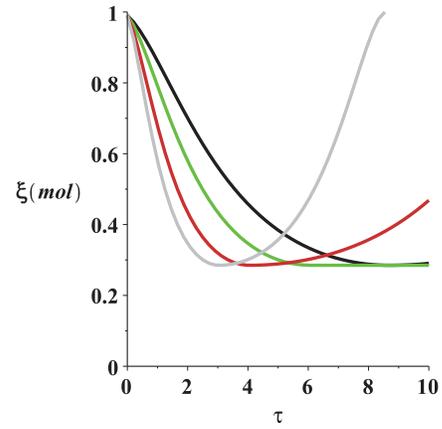
Resolvimos las ecuaciones geodésicas para las mismas condiciones iniciales de la representación anterior; las soluciones están en las figuras 6-6 y 6-7.

Una comparación detallada entre 6-3a y 6-6a (y 6-3b y 6-6b) nos lleva a la conclusión de que las curvas son las mismas antes de la singularidad de coordenadas, que es donde tienen sentido físico -he ahí una manera de comprobar la invariancia de Legendre en términos geométricos-. De acuerdo a la invariancia también es de esperarse que el comportamiento desplegado en la figura 6-4 corresponda a la figura 6-7 en otro sistema de coordenadas, lo que es fácilmente comprobado e implica que las trayectorias termodinámicas obtenidas a β constante son recuperada mediante curvas geodésicas.

Finalmente, respecto a la curva café de la figura 6-6a que “atraviesa” la singularidad, todo lo que hay que decir es que si bien esto es posible numéricamente, lo que tiene sentido es su comportamiento hasta el equilibrio que es el compatible con las leyes de la termodinámica, hasta ahí se ha considerado esta curva para construir la gráfica 6-7a.

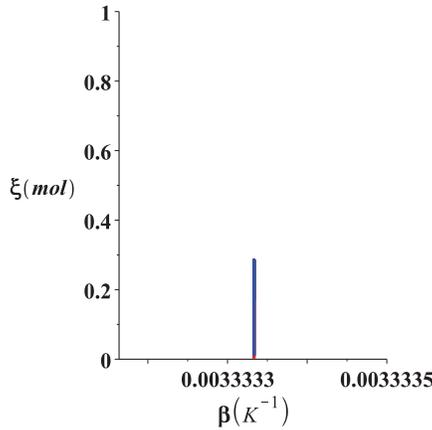


(a) Solución numérica de la ecuación geodésica (6-24) para $\xi(0) = 0.01$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$

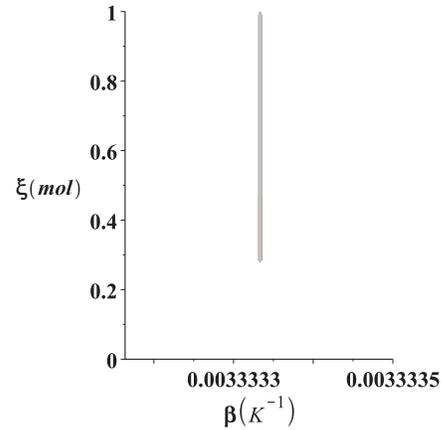


(b) Solución numérica de la ecuación geodésica (6-24) para $\xi(0) = 0.99$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$

Figura 6-6: Comportamiento de las soluciones geodésicas en la representación de la entropía para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$ con condiciones iniciales $\beta(0) = \frac{1}{300}K^{-1}$ y $\dot{\beta}(0) = 0$, considerando A y B gases ideales (perfil $\xi(\tau)$).



(a) Imagen de las curvas de la figura 6-6a en las coordenadas de la variedad \mathcal{E} en la representación del potencial de Massieu ϕ



(b) Imagen de las curvas de la figura 6-6b en las coordenadas de la variedad \mathcal{E} en la representación del potencial de Massieu ϕ

Figura 6-7: Solución del sistema de ecuaciones geodésico (6-23) y (6-24) para las condiciones iniciales analizadas en las figuras 6-6a y 6-6b

6.2. A y B gases de van der Waals sin interacción

Recordemos la famosa ecuación de estado de un gas de van der Waals:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (6-25)$$

Pues bien, el caso de gases de van der Waals sin interacción corresponde a valores del parámetro a idénticos para los gases A y B (por simplicidad haremos lo mismo con b). Este caso, es el de una mezcla en el que las interacciones A–B son idénticas a las interacciones A–A y B–B.

6.2.1. Representación de la entropía

Termodinámica

Nuevamente la ecuación fundamental toma la forma:

$$S(U_A, U_B, V, n_A, n_B) = S_A(U_A, V, n_A) + S_B(U_B, V, n_B) . \quad (6-26)$$

La ecuación fundamental de cada gas de van der Waals viene dada por [Cal85]:

$$S_i(U_i, V_i, n_i) = n_i s_{0,i} + n_i R \ln \left[\left(\frac{U_i}{n_i} + \frac{an_i}{V_i} \right)^{c_i} \left(\frac{V_i}{V_{0,i}} \right) \left(\frac{n_i}{n_{0,i}} \right)^{-(c_i+1)} \right] + n_i R \ln \left(1 - \frac{n_i b}{V_i} \right) \quad (6-27)$$

En este caso, la relación entre la energía interna de cada gas y la energía total $U = U_A + U_B$ es:

$$U_i(U, \xi) = \frac{c_i n_i}{\sum_{j=A,B} c_j n_j} \left(U + \frac{a}{V} \sum_{j=A,B} n_j^2 \right) - \frac{a}{V} n_i^2 . \quad (6-28)$$

Los valores de a y b asignados son: $a = 506 \text{ J L mol}^{-2}$, $b = 0.050 \text{ L mol}^{-1}$, los cuales son razonables para gases reales [Lid10]. Considerando lo discutido para gases ideales y las condiciones de la tabla 6-1, la ecuación fundamental del sistema es:

$$\begin{aligned} S(U, \xi) = & -2.8 - 7.6\xi + 12.5 \ln \left(a \left(\xi^2 - a\xi + \frac{1}{2} \right) + 10U \right) + R(1 - \xi) \ln \left(\frac{1 - \frac{b}{20} + \frac{b\xi}{20}}{1 - \xi} \right) \\ & + R\xi \ln \left(\frac{1 - \frac{b\xi}{20}}{\xi} \right) \end{aligned} \quad (6-29)$$

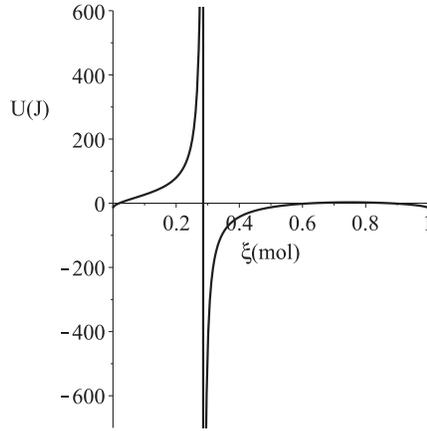


Figura 6-8: Solución de la condición de equilibrio químico (3-2) para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando A y B gases de van der Waals sin interacción mutua en la representación de la entropía

De nuevo las constantes han sido redondeadas. De igual manera a como procedimos en los casos anteriores calculamos la solución de la condición de equilibrio. En este caso la forma funcional de la solución $U(\xi)$ es mucho más complicada que en el caso de gases ideales, por lo que resulta más ilustrativo graficarla que escribir su forma funcional, la función está en la figura 6-8. Es interesante que exista una asíntota en la gráfica, al igual que soluciones sin sentido físico, no obstante, se garantiza que para una energía interna positiva y finita existe un valor asociado de ξ . Su gráfica junto con la superficie de potencial se encuentra en la figura 6-9 para el intervalo de U “experimental” estimado (temperaturas entre 200 y 600 K).

Con conocimiento previo del comportamiento geodésico, nuestro propósito no es hacer cortes a U constante para reproducir dicha(s) trayectoria(s) mediante GTD. Como lo señalamos al principio de este capítulo estudiaremos el sistema de ecuaciones geodésico con la condición inicial $\dot{U}(0)$, y después generaremos las trayectorias termodinámicas sobre la superficie de potencial 6-9.

En este caso, el cambio de ξ está relacionado con U , veamos la ecuación para la energía total:

$$U = \frac{cR}{\beta} - \frac{a}{V}(2\xi^2 - 2\xi + 1) \quad (6-30)$$

Este acoplamiento debería ser reflejado por las ecuaciones geodésicas. Prosigamos al análisis basado en la GTD.

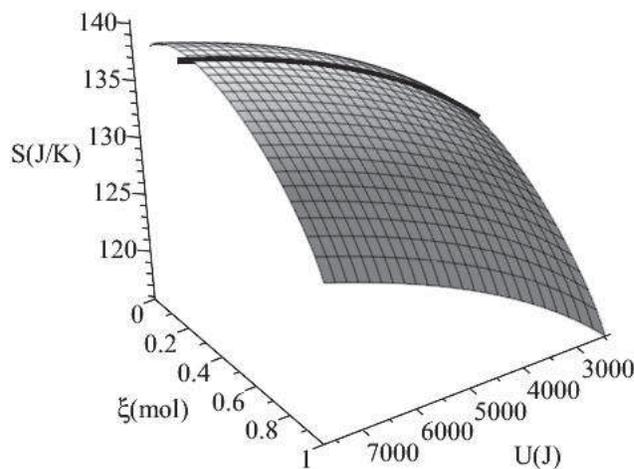


Figura 6-9: Superficie del potencial $S(U, \xi)$ y curva de equilibrio químico (resaltada) para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando A y B gases de van der Waals

Geometrotermodinámica

De nuevo dicho análisis es un poco más complicado que para los gases ideales, la métrica g_S^{vdw} tiene todas sus componentes distintas a cero y no es sencilla de expresar, en el apéndice B se incluye la hoja de cálculo que se usó para obtenerla.

Todos los símbolos de Christoffel son distintos a cero, por lo que la solución de las ecuaciones geodésicas (6-1)-(6-2) resulta mucho más complicada. A diferencia de los gases ideales, la curvatura es distinta de cero como reflejo de la interacción termodinámica de cada gas, la gráfica del escalar de curvatura en términos de las coordenadas se encuentra en la figura 6-10. Resalta la anomalía que se encuentra en todo el intervalo de U para valores de ξ muy cercanos. Un análisis más detallado nos dice que ésta anomalía es una singularidad de curvatura para los valores que satisfacen la condición de equilibrio. El significado de esto es objeto de investigación, puesto que el hecho que se presente en este sistema y no en el caso de los gases ideales nos impide concluir que el estado de equilibrio de un sistema químico corresponda a una singularidad de curvatura. Por el momento, la GTD ha propuesto las singularidades de curvatura como transiciones de fase, inspirada por la idea de que la región que presenta una singularidad de este tipo corresponde a aquella en la que la geometría falla (como ocurre con la termodinámica clásica en las transiciones de fase); en este caso se puede proponer la región de equilibrio como aquella en la que la geometría falla por el hecho de que toda vecindad de cualquier punto de dicha región contiene puntos no físicos.

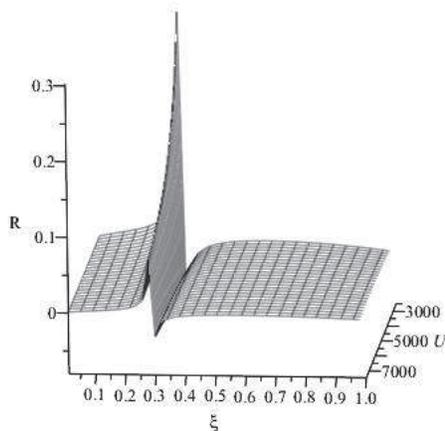


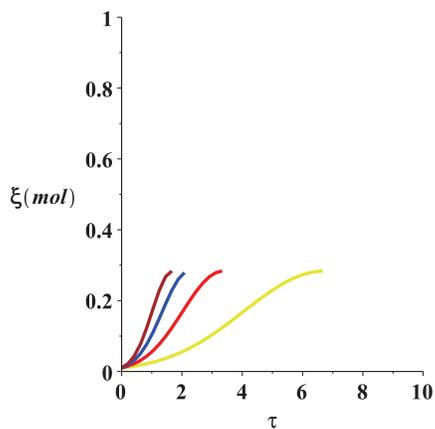
Figura 6-10: Escalar de curvatura (R) en función de las coordenadas de la variedad U , ξ para la reacción química $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando A y B gases de van der Waals sin interacción mutua

Dado que ningún símbolo de Christoffel se hace cero, y en general cada uno depende tanto de ξ como de U , el sistema de ecuaciones geodésico (6-1) - (6-2) es acoplado, lo que tiene sentido de acuerdo al análisis de la ecuación (6-30). Las soluciones geodésicas son desplegadas en las figuras 6-11 y 6-12; es resaltable que las curvas $\xi(\tau)$ y $U(\tau)$ no pueden ser continuadas una vez alcanzan la condición de equilibrio; esta incompletitud geodésica es característica de las singularidades de curvatura.

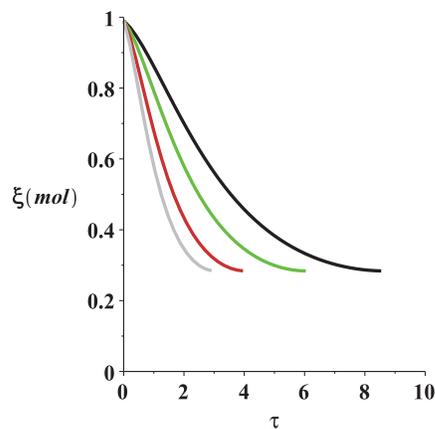
Para calcular las soluciones, la condición inicial $\dot{U}(0) = 0$ fue impuesta para una energía interna $U(0) = 3716 J$. Este valor se obtuvo al redondear el resultado de la sustitución de $\xi(0)$, y $\beta(0) = \frac{1}{300}$ en la ecuación (6-30) ².

Es interesante analizar a detalle la evolución de U , pues indicaría que el punto de equilibrio final depende de la velocidad inicial de ξ , sin embargo es confuso que en la figura 6-11c tres curvas terminen prácticamente en el mismo valor de U . Creemos que por razones numéricas se presenta este comportamiento, pues si se detalla en el intervalo de energías considerado que es solución de la condición de equilibrio (figura 6-8, cerca de la asíntota), un cambio en ξ del orden de 10^{-5} genera un cambio de decenas en U , así, cuando el programa resuelve las ecuaciones geodésicas, trunca el valor numérico de ξ en un límite en el que es altamente probable que se presente este comportamiento. El hecho de que la imagen de las curvas en la variedad sea la misma (hasta la incompletitud geodésica de alguna curva -figura 6-12-), nos permite decir que donde termina la primera curva geodésica se ha alcanzado el equilibrio termodinámico.

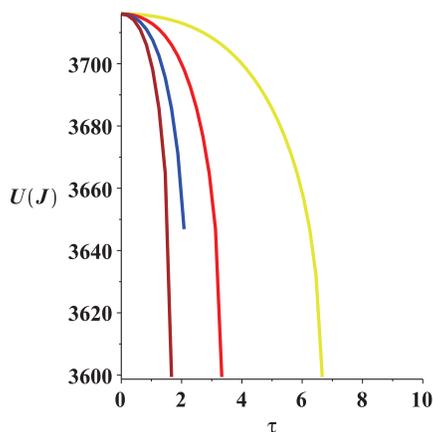
²Al ser obtenido mediante un redondeo, estrictamente no corresponde a la condición $\beta(0) = \frac{1}{300}$ sino $\beta(0) = \frac{1}{299.9598316}$.



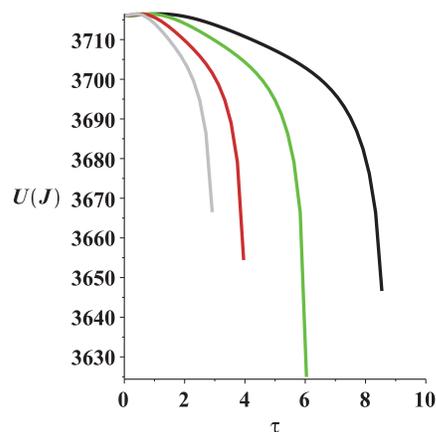
(a) Solución numérica del sistema de ecuaciones geodésico (6-1), (6-2) para $\xi(0) = 0.01$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$ (perfil $\xi(\tau)$)



(b) Solución numérica del sistema de ecuaciones geodésico (6-1), (6-2) para $\xi(0) = 0.99$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$ (perfil $\xi(\tau)$)

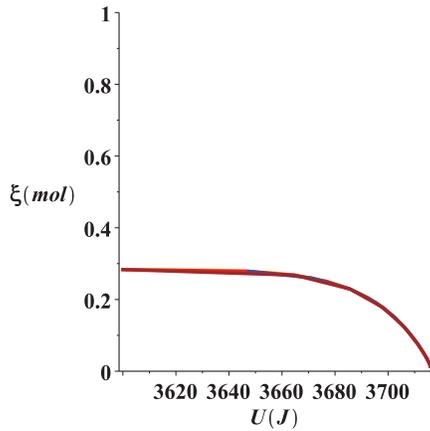


(c) Solución numérica del sistema de ecuaciones geodésico (6-1), (6-2) para $\xi(0) = 0.01$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$ (perfil $U(\tau)$)

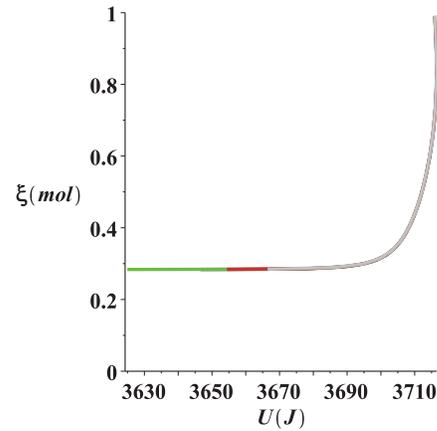


(d) Solución numérica del sistema de ecuaciones geodésico (6-1), (6-2) para $\xi(0) = 0.99$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$ (perfil $U(\tau)$)

Figura 6-11: Comportamiento de las soluciones geodésicas en la representación de la entropía para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, con condiciones iniciales $U(0) = 3716 J$ y $\dot{U}(0) = 0$, considerando A y B gases de van der Waals sin interacción mutua.



(a) Imagen de las curvas de las figuras 6-11a y 6-11c en las coordenadas de la variedad \mathcal{E} en la representación de la entropía



(b) Imagen de las curvas de las figuras 6-11b y 6-11c en las coordenadas de la variedad \mathcal{E} en la representación de la entropía

Figura 6-12: Solución del sistema de ecuaciones geodésico (6-1) y (6-2) para las condiciones iniciales analizadas en la figura 6-11

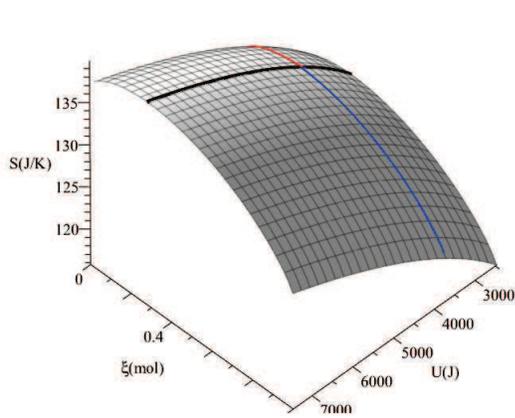
A diferencia del caso de los gases ideales, la condición $\dot{U}(0) = 0$ no cae dentro de una curva del tipo 6-2, puesto que la condición U constante no es mantenida a lo largo de la geodésica, sin embargo, genera curvas físicamente válidas (trayectorias termodinámicas) que conectan el punto inicial y el de equilibrio. El mapeo de las curvas de la figura 6-12 a la superficie de potencial $S(U, \xi)$ es mostrado en la figura 6-13 -valga anotar, que las curvas de 6-12 son consideradas hasta la terminación de la primera curva geodésica de acuerdo a la discusión del párrafo anterior-. Así, de nuevo obtenemos una relación entre las curvas geodésicas y los procesos cuasiestáticos.

Físicamente, la relevancia del comportamiento seguido por la trayectoria termodinámica (por ejemplo, una disminución de la energía interna debido a $\dot{U}(0) = 0$) no es fácil de argumentar, y sólo se podrá poner en términos físicos en la medida en que se logre interpretar el significado de la “longitud termodinámica”.

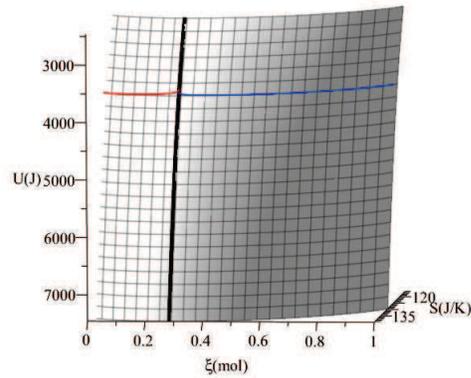
6.2.2. Representación de Massieu (entropía libre de Helmholtz)

Termodinámica

Para construir la ecuación del tipo (6-15), se parte de las relaciones (6-16) y de la ecuación fundamental del gas de van der Waals (6-27). Una vez hecho esto, y disponiendo de los valores



(a) Vista en 3-D



(b) Vista superior

Figura 6-13: Trayectorias termodinámicas sobre la superficie de potencial $S(U, \xi)$ generadas por las curvas geodésicas de la figura 6-12, con diferentes condiciones iniciales: $\xi(0) = 0.01$ (línea roja), y $\xi(0) = 0.99$ (línea azul)

ya discutidos para las constantes, se calcula la ecuación fundamental, a saber:

$$\begin{aligned} \phi(\beta, \xi) = & 1 + \xi + R(2.3 - 1.04\xi) + R(1 - \xi) \ln(20 - b + \xi b) - 1.5R \ln(\beta) \\ & + R \ln\left(\frac{1}{1 - \xi}\right) + 0.1\xi a \beta \left(\xi - 1 + \frac{0.05}{\xi}\right) + \xi R \ln\left(\frac{20 - \xi b}{\xi(1 - \xi)}\right) \end{aligned} \quad (6-31)$$

donde a y b tienen el mismo valor que en la sección pasada. La solución de equilibrio $\beta(\xi)$ se encuentra en la figura 6-14 -para resaltar graficamos el término proporcional a U que es $\frac{1}{\beta}$ -, nótese el mismo comportamiento comparado a $U(\xi)$. La superficie del potencial y la solución de equilibrio están graficados en la figura 6-15. No se realizó ningún cambio en los intervalos.

De igual modo que en la anterior representación, no ahondaremos en un corte particular, después del análisis geodésico volveremos a la superficie 6-15.

Geometrotermodinámica

La métrica no presenta componentes iguales a cero, para el lector interesado en el apéndice B se encuentra la hoja de cálculo.

Nuevamente todos los símbolos de Christoffel son distintos a cero y el sistema de ecuaciones geodésicas resulta acoplado, tal como se esperaba. Por su parte, el escalar de curvatura también es distinto de cero, su comportamiento en el intervalo de β de $600^{-1} - 200^{-1} K^{-1}$ es desplegado en la figura 6-16. Nótese que es exactamente la misma figura (6-10) descrita en otro sistema de coordenadas, otra prueba de la invariancia de Legendre.

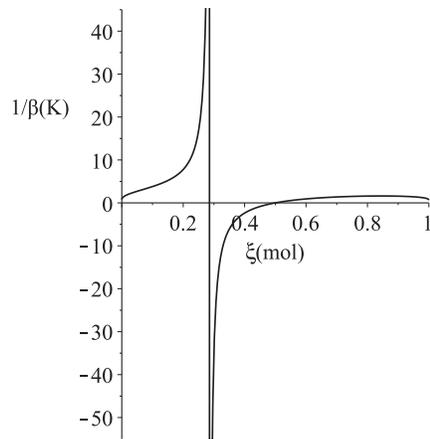


Figura 6-14: Solución de la condición de equilibrio químico (3-2) para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando A y B gases de van der Waals sin interacción mutua en la representación del potencial de Massieu ϕ

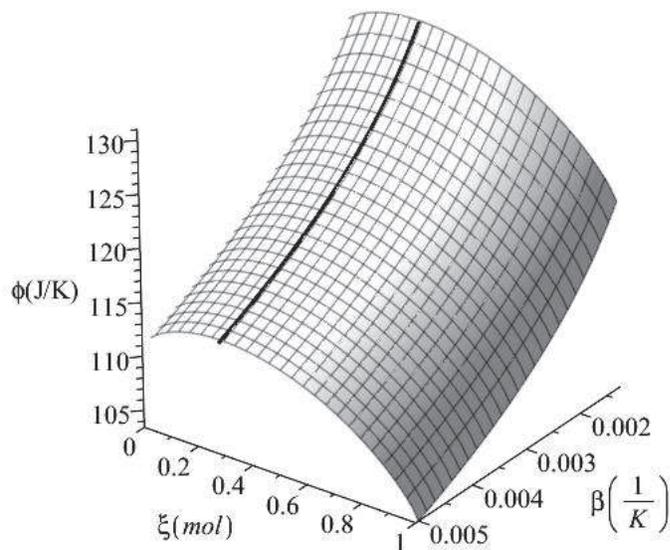


Figura 6-15: Superficie del potencial $\phi(\beta, \xi)$ y curva de equilibrio químico (resaltada) para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando A y B gases de van der Waals

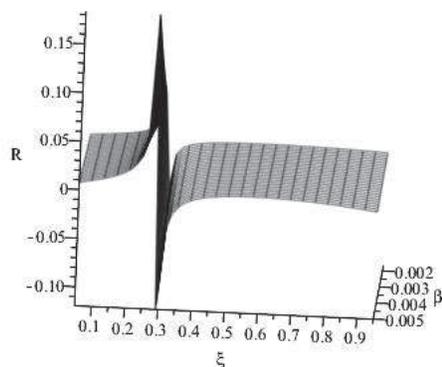


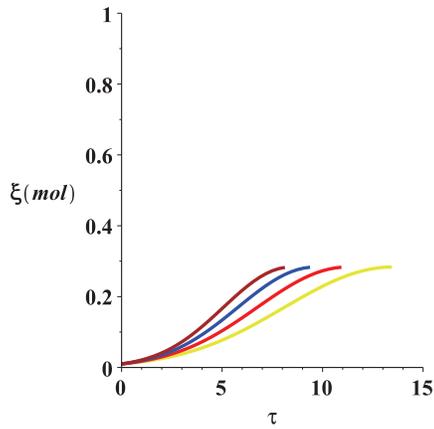
Figura 6-16: Escalar de curvatura (R) en función de las coordenadas de la variedad β, ξ para la reacción química $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, considerando A y B gases de van der Waals sin interacción mutua

Las soluciones de las ecuaciones geodésicas (6-4) y (6-3) son desplegadas en las figuras 6-17 y 6-18. Es de resaltar el comportamiento de las figuras 6-17c y 6-17d, de nuevo se tiene una diferencia numérica en el valor de β final, cuyo análisis es totalmente equivalente al realizado en la sección anterior para la evolución de U . Sin embargo, a diferencia del caso de los gases ideales, las curvas obtenidas en esta representación no corresponden a las de la representación S expresadas en otro sistema de coordenadas, ya que las condiciones iniciales para las geodésicas no son equivalentes, es decir, $\dot{U}(0) = 0$ no implica $\dot{\beta}(0) = 0$ y vice-versa, como es fácilmente verificable mediante la ecuación 6-30.

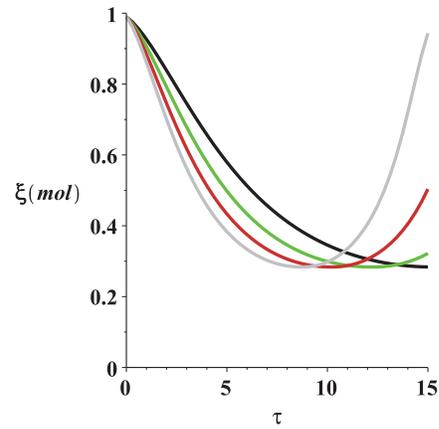
De igual manera que sucede con la condición $\dot{U}(0) = 0$, la condición $\dot{\beta}(0) = 0$ no es mantenida a lo largo de las curvas, sin embargo, esto no impide la obtención de curvas físicamente válidas. En la figura 6-19 se muestran las trayectorias termodinámicas obtenidas sobre la superficie de potencial $\phi(\beta, \xi)$.

Con este análisis culminamos la aplicación de la descripción geométrica a las reacciones químicas. Para culminar quisiéramos señalar un último detalle.

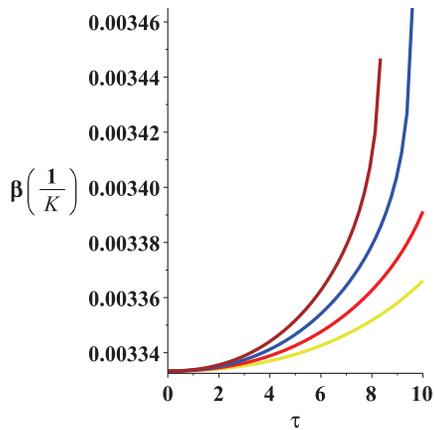
Podemos afirmar que en general cualquier curva geodésica con condiciones iniciales razonables corresponderá a una evolución cuasiestática de una reacción química -la condición de que \mathcal{E} sea diferenciable no parece en términos prácticos muy restrictiva-. Plantear lo contrario, esto es, que toda evolución cuasiestática corresponde a una geodésica, es algo que dicho así es falso. Puede que sea necesaria más de una geodésica para mantener una condición experimental dada, por ejemplo, si quisiéramos modelar geoméricamente la reacción entre gases de van der



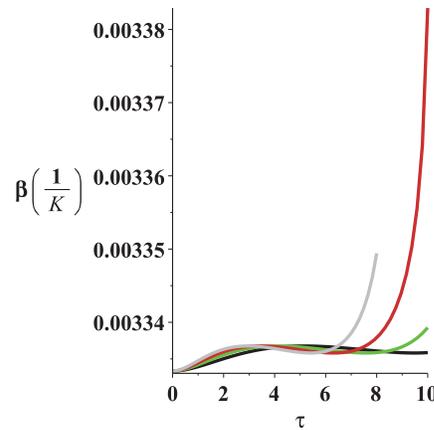
(a) Solución numérica del sistema de ecuaciones geodésico (6-1), (6-2) para $\xi(0) = 0.01$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$ (perfil $\xi(\tau)$)



(b) Solución numérica del sistema de ecuaciones geodésico (6-1), (6-2) para $\xi(0) = 0.99$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$ (perfil $\xi(\tau)$)

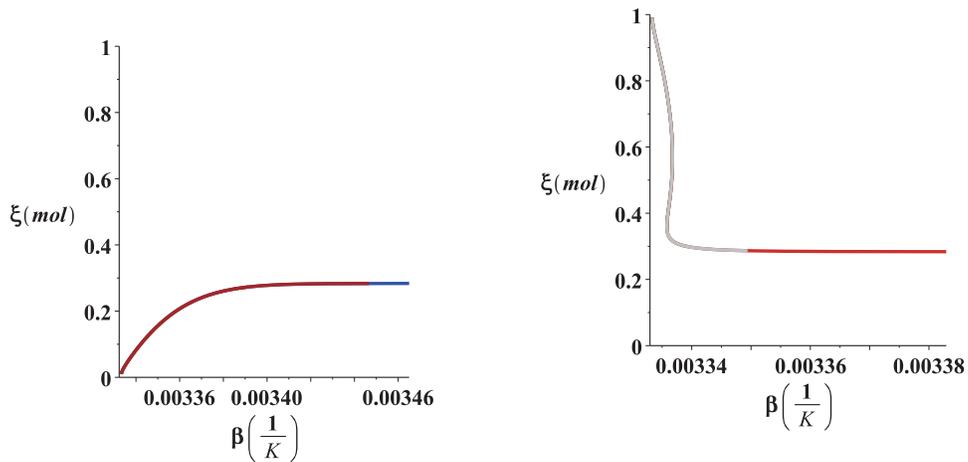


(c) Solución numérica del sistema de ecuaciones geodésico (6-1), (6-2) para $\xi(0) = 0.01$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$ (perfil $\beta(\tau)$)



(d) Solución numérica del sistema de ecuaciones geodésico (6-1), (6-2) para $\xi(0) = 0.99$ y diferentes velocidades iniciales $\dot{\xi}(0)$ (perfil $\beta(\tau)$)

Figura 6-17: Comportamiento de las soluciones geodésicas en la representación de la entropía para la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$, con condiciones iniciales $\beta(0) = \frac{1}{300} K^{-1}$ y $\dot{\beta}(0) = 0$, considerando A y B gases de van der Waals sin interacción mutua

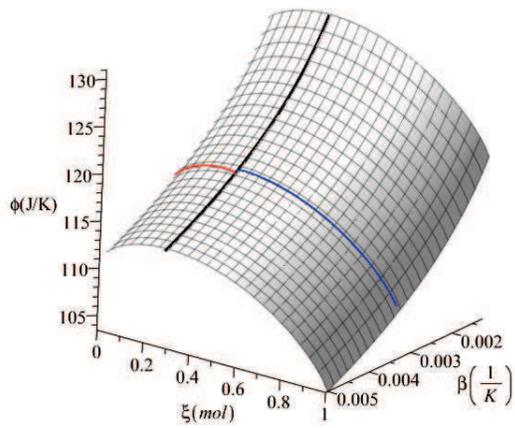


(a) Imagen de las curvas de la figura 6-17a y 6-17c en las coordenadas de la variedad \mathcal{E} en la representación del potencial de Massieu ϕ

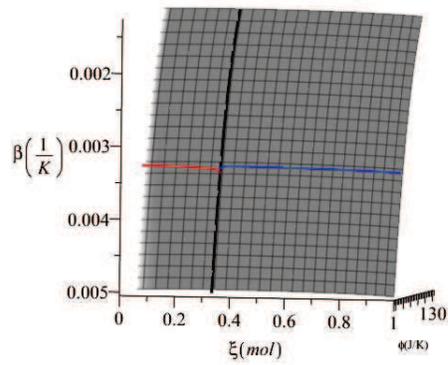
(b) Imagen de las curvas de las figuras 6-17b y 6-17d en las coordenadas de la variedad \mathcal{E} en la representación del potencial de Massieu ϕ

Figura 6-18: Solución del sistema de ecuaciones geodésico (6-4) y (6-3) para las condiciones iniciales analizadas en las figuras 6-17

Waals a T constante, sólo podríamos lograrlo si imponemos la condición $\dot{\beta} = 0$ tantas veces como sea necesario en una curva que a “pedazos” sea geodésica. De este modo, tenemos que toda reacción química vista desde el punto de vista cuasiestático corresponde geoméricamente a una geodésica o a una “piecewise-geodesic”.



(a) Vista en 3-D



(b) Vista superior

Figura 6-19: Trayectorias termodinámicas sobre la superficie de potencial $\phi(\beta, \xi)$ generadas por las curvas geodésicas de la figura 6-18, con diferentes condiciones iniciales: $\xi(0) = 0.01$ (línea roja), y $\xi(0) = 0.99$ (línea azul)

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

Nuestros resultados indican que a nivel general la variedad de estados de equilibrio \mathcal{E} de un sistema químico cerrado de m componentes donde la temperatura es homogénea es $(m + 2)$ -dimensional; siendo el estado de equilibrio químico una singularidad de coordenadas en cualquier potencial termodinámico que sea una transformada de Legendre de S y que no intercambie el papel de las variables $\sum_{i=1}^m \frac{\mu_i \nu_i}{T}$ y ξ . Particularmente nuestro trabajo se centró en analizar reacciones en fase gaseosa, donde demostramos que la variedad puede ser reducida a 2-dimensiones considerando V constante.

Partiendo de la geometría invariante de Legendre propuesta por la GTD, encontramos que existe una relación entre las reacciones químicas, consideradas como procesos cuasiestáticos y las geodésicas de \mathcal{E} .

Desde el punto de vista de la termodinámica clásica, podemos considerar las reacciones químicas como procesos cuasiestáticos, los cuales son curvas sobre la superficie de potencial $\Phi(E^1, E^2)$ generada por el sistema químico, que comienzan en cualquier punto y terminan en la condición de equilibrio (Φ corresponde a un potencial termodinámico general, y E^a 's a sus variables extensivas asociadas). Denominamos estas curvas como trayectorias termodinámicas.

Nuestros resultados, desde el punto de vista de la GTD, sugieren que toda geodésica con condiciones iniciales físicamente razonables en la variedad de estados de equilibrio \mathcal{E} asociada al sistema químico, corresponde a una trayectoria termodinámica. Así, para unas condiciones iniciales determinadas, reproducimos la trayectoria termodinámica seguida por la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$ a temperatura constante, cuando A y B son gases ideales; y generamos trayectorias menos familiares pero físicamente válidas cuando A y B son considerados gases de van der Waals.

Sabemos que la aproximación cuasiestática a una reacción química es a fin de cuentas

una mala aproximación, sin embargo, el hecho de haberla reproducido geoméricamente es un estímulo y un primer paso para abordar geoméricamente los procesos irreversibles, siendo uno de los principales retos, la descripción geométrica de reacciones químicas fuera del equilibrio.

Apéndice A

Gas ideal

En este capítulo haremos la geometrotermodinámica del gas ideal en la representación de la entropía.

Considérese un gas ideal con n constante. De acuerdo a (2-11) su ecuación fundamental viene dada por:

$$S(U, V) = ns_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right)^{-(c+1)} \right] \quad (\text{A-1})$$

Partiendo de esta ecuación fundamental calcularemos las componentes de la métrica. Básicamente la métrica de trabajo es la misma (4-15), adaptada al hecho de que n es constante, y el sistema es monocomponente. Siendo así, la métrica se reduce a:

$$g_\Phi = \Lambda \left\{ \left(E^1 \frac{\partial \Phi}{\partial E^1} \right)^{2k+1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial (E^1)^2} d(E^1)^2 + \left(E^2 \frac{\partial \Phi}{\partial E^2} \right)^{2k+1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial (E^2)^2} d(E^2)^2 \right. \\ \left. + \Lambda \left[\left(E^1 \frac{\partial \Phi}{\partial E^1} \right)^{2k+1} + \left(E^2 \frac{\partial \Phi}{\partial E^2} \right)^{2k+1} \right] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^1 \partial E^2} dE^1 dE^2 \right\}$$

En general Λ es función de las coordenadas, y k cualquier entero. Básicamente la razón para hacer la asignación de ambas variables es simplicidad y experiencia. De igual modo que a lo largo del trabajo, se considerará $\Lambda = -1$ y $k = -1$. Con estas consideraciones podemos calcular las componentes de la métrica. En términos de las magnitudes termodinámicas, en general tenemos:

$$g_S = \begin{pmatrix} \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,n}}{\left(U\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}\right)} & \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_n}{\left(U\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}\right)} \\ \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_n}{\left(U\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}\right)} & -\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,n}}{\left(V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}\right)} \end{pmatrix} = \quad (\text{A-2})$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{TUC_{V,n}} & \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,n} \\ \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,n} & T \left(\frac{\partial \left(\frac{p}{T}\right)}{\partial V}\right)_{n,U} \end{pmatrix} \quad (\text{A-3})$$

Evaluando para la ecuación A-1:

$$g_S = \begin{pmatrix} \frac{1}{U^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{V^2} \end{pmatrix} \quad (\text{A-4})$$

La cual corresponde a un espacio plano. El siguiente paso es calcular los símbolos de Christoffel.

Para esto necesitamos la métrica inversa:

$$g_S^{-1} = \begin{pmatrix} U^2 & 0 \\ 0 & V^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A-5})$$

Como muestra de cálculo consideraremos el símbolo Γ_{UU}^U . Recordemos la fórmula general (4-17):

$$\Gamma_{bc}^a = \frac{1}{2} g^{ad} \left(\frac{\partial g_{db}}{\partial E^c} + \frac{\partial g_{dc}}{\partial E^b} - \frac{\partial g_{bc}}{\partial E^d} \right) \quad (\text{A-6})$$

En nuestro caso se obtiene:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{UU}^U &= \frac{1}{2}g^{UU} \left(\frac{\partial g_{UU}}{\partial U} \right) \\
&= \frac{1}{2}U^2 \left(\frac{-2}{U^3} \right) \\
&= -\frac{1}{U}
\end{aligned} \tag{A-7}$$

Del mismo modo se calculan las demás componentes, obteniéndose que la única diferente a cero es Γ_{VV}^V con valor igual a: $-\frac{1}{V}$. Una vez hecho esto, planteamos las ecuaciones geodésicas, a saber:

$$\frac{d^2}{d\tau^2}U(\tau) - \frac{1}{U} \left(\frac{d}{d\tau}U(\tau) \right)^2 = 0, \tag{A-8}$$

$$\frac{d^2}{d\tau^2}V(\tau) - \frac{1}{V} \left(\frac{d}{d\tau}V(\tau) \right)^2 = 0, \tag{A-9}$$

Dos ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden. Es fácilmente verificable que su solución viene dada por:

$$U(\tau) = U(0) \exp(a\tau) \tag{A-10}$$

$$V(\tau) = V(0) \exp(b\tau) \tag{A-11}$$

Así, en este caso obtenemos una solución analítica de las ecuaciones geodésicas. Para indagar el significado de estas curvas podemos jugar con las velocidades iniciales y relacionar las curvas obtenidas a algún proceso termodinámico. Una manera diferente de hacer esto es preguntándose cuales son los procesos cuasiestáticos más relevantes para un sistema de un sólo componente. La respuesta nos lleva a los procesos politrópicos [Rol06], que son aquellos que siguen una ecuación del tipo $pV^k = cte$. En este grupo caen las isotermas, adiabatas, isobaras o isocoras del gas ideal. ¿Tendrá esto relación con las ecuaciones geodésicas?

De las ecuaciones de estado del gas ideal tenemos: $U = cnRT = cpV$. Esto nos lleva a reexpresar la condición de los procesos politrópicos como $\frac{U}{c}V^{k-1} = cte$. o $UV^{k'} = cte$. Sustituyendo las ecuaciones geodésicas, obtenemos la condición $a + k'b = 0$. Puesto que a y b son parámetros arbitrarios siempre podemos satisfacer dicha condición. Así, se cumple que para cada proceso politrópico existe una geodésica que representa su trayectoria.

Apéndice B

Gases de van der Waals - código en Maple

En este capítulo está el código utilizado en **Maple** para calcular las métricas en la que se consideran A y B gases de van der Waals (aunque en general sólo es cambiar la ecuación fundamental), junto con una muestra del proceso llevado a cabo para obtener la solución numérica a las ecuaciones geodésicas.

B.1. Representación de la entropía

```
>> S := N*S0-c*N*R*ln(c*R*T0)+c*N*R*ln(U/N+a*N/V)+N*R*ln(V*(N/N0)^(-1)/V0)+N*R*ln(1-N*b/V);
> SSSS := N[e]*S0[e]-c*N[e]*R*ln(c*R*T0[e])+
c*N[e]*R*ln((N[e]*(U+a*(N[e]^2+N[f]^2)/V)/(N[e]+N[f])-a*N[e]^2/V)/N[e]+a*N[e]/V)
+N[e]*R*ln(V*(N[e]/N0)^(-1)/V0)+N[e]*R*ln(1-N[e]*b/V)+N[f]*S0[f]
-c*N[f]*R*ln(c*R*T0[f])+
c*N[f]*R*ln((N[f]*(U+a*(N[e]^2+N[f]^2)/V)/(N[e]+N[f])-a*N[f]^2/V)/N[f]
+a*N[f]/V)+N[f]*R*ln(V*(N[f]/N0)^(-1)/V0)+N[f]*R*ln(1-N[f]*b/V);
> SSS := eval(SSSS, [V = 20, S0[e] = 1, S0[f] = 2, V0 = 1]);
> SS := subs({N[e] = N[e0]-xi, N[f] = N[f0]+xi}, SSS);
> S := eval(SS, [N[e0] = 1, N[f0] = 0, c = 3/2,
T0[e] = 1/(1.5*8.314), T0[f] = 2/(1.5*8.314), R = 8.314, N0 = 1, a = 506, b = 0.5e-1]);
> SU := diff(S, U);

‘S&xi;’ := diff(S, xi);
```

```

SUU := diff(S, U, U);

'S&xi;&xi;' := diff(S, xi, xi);

'SU&xi;' := diff(S, xi, U);

> with(tensor);
> coord := [U, xi];
%Métrica
> g_compts := array(symmetric, sparse, 1 .. 2, 1 .. 2);
>
> g_compts[1, 1] := simplify(-(U*SU)^(-1)*SUU);
> > g_compts[1, 2] := simplify(-(1/2)*(1*'SU&xi;')*((U*SU)^(-1)+(xi*'S&xi;')^(-1)));
> g_compts[2, 2] := simplify(-(xi*'S&xi;')^(-1)*'S&xi;&xi;');
> g := create([-1, -1], eval(g_compts));
%Christoffel
> ginv := invert(g, 'detg');
> D1g := d1metric(g, coord);
> D2g := d2metric(D1g, coord);
> Cf1 := Christoffel1(D1g);
>
> Cf2 := Christoffel2(ginv, Cf1);
>
> christ[1, 1, 1] := get_compts(Cf2)[1, 1, 1];

christ[1, 1, 2] := get_compts(Cf2)[1, 1, 2];

christ[1, 2, 2] := get_compts(Cf2)[1, 2, 2];
> christ[2, 2, 2] := get_compts(Cf2)[2, 2, 2];

christ[2, 1, 2] := get_compts(Cf2)[2, 1, 2];

```

```

christ[2, 1, 1] := get_compts(Cf2)[2, 1, 1];
>
> d := eval(christ[1, 1, 1], [U = U(t), xi = xi(t)]);

e := eval(christ[1, 1, 2], [U = U(t), xi = xi(t)]);

f := eval(christ[1, 2, 2], [U = U(t), xi = xi(t)]);
> g := eval(christ[2, 2, 2], [U = U(t), xi = xi(t)]);

h := eval(christ[2, 1, 2], [U = U(t), xi = xi(t)]);

i := eval(christ[2, 1, 1], [U = U(t), xi = xi(t)]);

%Ecuaciones geodésicas
> ec := diff(U(t), t, t)+d*(diff(U(t), t))^2+
2*e*(diff(U(t), t))*(diff(xi(t), t))+
f*(diff(xi(t), t))^2;
> ec2 := simplify(diff(xi(t), t, t)+g*(diff(xi(t), t))^2+
2*h*(diff(xi(t), t))*(diff(U(t), t))
+i*(diff(U(t), t))^2);
>
%Gráficos

with(plots);

with(DEtools);

with(PDEtools);
> PC2 := DEplot({ec = 0, ec2 = 0}, [U(t), xi(t)], t = 0 .. 10, xi = 0 .. 1,
[[U(0) = 300*((1/2)*(3*8.314))-506*(1/20), (D(U))(0) = 0,
xi(0) = 0.1e-1, (D(xi))(0) = 0.1e-1]],
scene = [t, xi], font = [TIMES, BOLD, 16]);

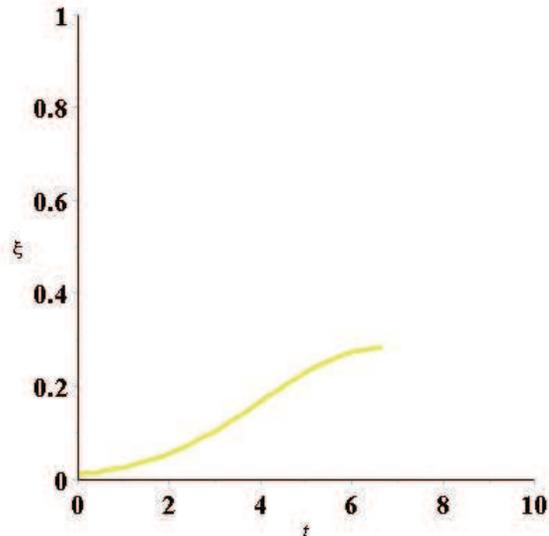
```

```
display(PC2);
```

Resultado del código:

```
display(PC2)
```

```
Warning, plot may be incomplete, the following error(s) were issued:  
cannot evaluate the solution further right of 6.7284444, probably a singularity
```



B.2. Representación del potencial de Massieu ϕ

```
> S := N*S0-c*N*R*ln(c*R*T0)+c*N*R*ln(U/N+a*N/V)+N*R*ln(V*(N/NO)^(-1)/V0)+N*R*ln(1-N*b/V);  
> nu := -T*(diff(S, N));  
> mu := simplify(eval(nu, U = c*N*R*T-N^2*a/V));  
> muu := simplify(eval(nu, U = c*N*R*T-N^2*a/V));  
> mu[e] := subs([T0 = T0[e], N = N[e], S0 = S0[e]], mu);  
>  
> mu[f] := subs([T0 = T0[f], N = N[f], S0 = S0[f]], muu);  
> P := T*(diff(S, V));  
> P[e] := T*(-N[e]^2*a/(V^2*T)+N[e]*R/V+N[e]^2*R*b/(V^2*(1-N[e]*b/V)));  
> P[f] := T*(-N[f]^2*a/(V^2*T)+N[f]*R/V+N[f]^2*R*b/(V^2*(1-N[f]*b/V)));  
> FFFFF := simplify(-(mu[e]*N[e]+mu[f]*N[f]-(P[e]+P[f])*V)/T);  
>  
>  
> FFFF := subs([T = 1/beta, T0[e] = 1/beta0[e], T0[f] = 1/beta0[f]], FFFFF);  
> FFF := eval(FFFF, [V = 20, V0 = 1, c = 3/2, a = 506, b = 0.5e-1, S0[e] = 1, S0[f] = 2]);
```

```

> FF := subs({N[e] = N[e0]-xi, N[f] = N[f0]+xi}, FFF);
> Fe := eval(FF, [N[e0] = 1, N[f0] = 0, R = 8.314, NO = 1]);
> psi := eval(Fe, [beta0[e] = 1.5*8.314, beta0[f] = (2/(1.5*8.314))^( -1)]);
>
> with(tensor);
> '&psi;b' := diff(psi, beta);

'&psi;p' := diff(psi, xi);

'&psi;bb' := diff(psi, beta, beta);

'&psi;pp' := diff(psi, xi, xi);

'&psi;bp' := diff(psi, xi, beta);
> coord := [beta, xi];
> g_compts := array(symmetric, sparse, 1 .. 2, 1 .. 2);
> g_compts[1, 1] := simplify(-(beta*'&psi;b')^(-1)*'&psi;bb');
> g_compts[1, 2] := simplify(-(1/2)*((beta*'&psi;b')^(-1)+(xi*'&psi;p')^(-1))*'&psi;bp');
> g_compts[2, 2] := simplify(-(xi*'&psi;p')^(-1)*'&psi;pp');
> g := create([-1, -1], eval(g_compts));

```

B.3. Análisis con la métrica de Ruppeiner

Una de las métricas más extendidas, y popular por mucho tiempo en el análisis termodinámico de agujeros negros, es la métrica de Ruppeiner, definida como el negativo del Hessiano en la representación de la entropía [ÁP08]. El principal problema de esta métrica -al igual que la de Weinhold [Wei09]- es que privilegia una representación, puesto que no es invariante de Legendre. Demostraremos esto para la reacción considerada, en el caso en que A y B son gases de van der Waals.

En componentes matriciales, $g^{Ruppeiner}$ se ve como:

$$g^R = \begin{pmatrix} -\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & -\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial \xi} \\ -\frac{\partial^2 S}{\partial \xi \partial U} & -\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \end{pmatrix} \quad (\text{B-1})$$

Usando las relaciones para las segundas derivadas de (5-4), la métrica (B-1) se transforma en:

$$g^R = \begin{pmatrix} \frac{1}{T^2 C_{V,\xi}} & \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{V,U} \\ \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{V,U} & \sum_{i=1}^m \nu_i \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial \xi} \right)_{V,U} \end{pmatrix} \quad (\text{B-2})$$

Es fácil darse cuenta de que en esta geometría el estado de equilibrio termodinámico no corresponde a una singularidad de coordenadas. Considerando la ecuación fundamental (6-29) y las relaciones del capítulo 4, calculamos el escalar de curvatura en el programa Maple16. La expresión resultante para R es:

$$R = \frac{5.02 \times 10^{-10}(2.55 \times 10^9 \xi^3 - 3.83 \times 10^9 \xi^2 + 1.91 \times 10^9 \xi - 3.19 \times 10^8)}{(2\xi - 1)^3} \quad (\text{B-3})$$

Con una singularidad a ξ igual a 1/2. No ahondaremos en el significado físico de este resultado.

Como sabemos, la invariancia de Legendre debe conducir al mismo valor de R en otra(s) representación(es) que sean una transformada de Legendre de S módulo un cambio de coordenadas; es claro que si hacemos una transformada de Legendre que no cambie el rol de ξ , la singularidad a ξ igual a 1/2 debe permanecer. Como lo hicimos a lo largo del escrito, consideraremos la representación del potencial de Massieu ϕ .

Si $g^{Ruppeiner}$ fuera invariante de Legendre, en la representación de Massieu correspondería al negativo del Hessiano del potencial ϕ . Esto es:

$$g_\phi^R = \begin{pmatrix} -\frac{\partial^2 \phi}{\partial \beta^2} & -\frac{\partial^2 \phi}{\partial \beta \partial \xi} \\ -\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi \partial \beta} & -\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} \end{pmatrix} \quad (\text{B-4})$$

Introduciendo la ecuación fundamental en la representación de ϕ , (6-31), calculamos en el programa el escalar de curvatura R . En este caso, su expresión no es sencilla de escribir de modo compacto, por lo que construimos su gráfica, que es desplegada en la figura B-1. Inmediatamente

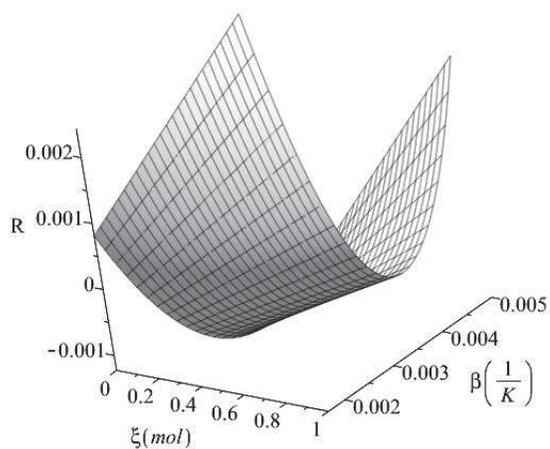


Figura B-1: Escalar de curvatura en la representación de ϕ para la métrica de Ruppeiner tomada como (B-4)

resalta la ausencia de la singularidad a ξ igual a $1/2$. De esta manera ponemos en evidencia la falencia de la geometría de Ruppeiner para describir reacciones químicas de una manera invariante, que fue el objeto de este trabajo.

Bibliografía

- [ÅP08] J. E. Åman and N. Pidokrajt, *Ruppeiner Geometry of Black Hole Thermodynamics*, EAS Publications Series (A. Oscoz, E. Mediavilla, and M. Serra-Ricart, eds.), EAS Publications Series, vol. 30, 2008, pp. 269–273.
- [Arn89] V.I. Arnold, *Contact geometry: The geometrical method of Gibb’s thermodynamics*, Proceedings of the Gibbs Symposium: Yale University, May 15-17, 1989.
- [Cal85] Herbert. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*, John Wiley & Sons, 1985.
- [EL06] M. Hobson, G. Efstathiou and A. Lasenby, *General relativity. An introduction for physicists*, Cambridge University Press, 2006.
- [Her83] Robert Hermann, *Geometry, physics and systems*, Marcel Dekker, 1983.
- [HL98] Gerardo Hernández and Ernesto A. Lacomba, *Contact Riemannian geometry and thermodynamics*, Differential Geometry and its Applications **8** (1998), no. 3, 205 – 216.
- [Lee97] John M. Lee, *Riemannian Manifolds: An introduction to curvature*, Springer, 1997.
- [Lee00] John M Lee, *Introduction to Smooth Manifolds*, Springer, 2000.
- [Lev09] Ira N. Levine, *Physical chemistry*, 6th ed., Mc Graw Hill, 2009.
- [Lid10] D.R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2010.
- [Mru78] R. Mrugała, *Geometrical formulation of equilibrium phenomenological thermodynamics*, Reports on Mathematical Physics **14** (1978), no. 3, 419 – 427.
- [Mru85] R. Mrugała, *Submanifolds in the thermodynamic phase space*, Reports on Mathematical Physics **21** (1985), no. 2, 197 – 203.

- [PK98] Ilya Prigogine and Dilip Kondepudi, *Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures*, John Wiley and Sons, 1998.
- [PO01] John M. Prausnitz, Bruce E. Poling and John P. O’Connell, *The properties of gases and liquids*, 5 ed., Mc Graw Hill, 2001.
- [QR12] H. Quevedo and A. Ramirez, *A geometric approach to the thermodynamics of the van der Waals system*, ArXiv e-prints (2012).
- [Que07] Hernando Quevedo, *Geometrothermodynamics*, Journal of Mathematical Physics **48** (2007), no. 1, 013506.
- [Que08] Hernando Quevedo, *Geometrothermodynamics of black holes*, General Relativity and Gravitation **40** (2008), 971–984 (English).
- [QV08] Hernando Quevedo and Alejandro Vazquez, *The geometry of thermodynamics*, AIP Conference Proceedings **977** (2008), no. 1, 165–172.
- [Rol06] Kurth C. Rolle, *Termodinámica*, 6th ed., Pearson, 2006.
- [RT11] Ana M. Rossi and Colin W. Taylor, *Analysis of protein-ligand interactions by fluorescence polarization*, Nature Protocol **6** (2011), no. 3, 365–387.
- [Sch80] Bernard F. Schutz, *Geometrical methods of mathematical physics*, Cambridge University Press, 1980.
- [Tsc00] Nicolas W. Tschoegl, *Fundamentals of equilibrium and steady-state thermodynamics*, Elsevier, 2000.
- [VS10] Hernando Quevedo, Alejandro Vásquez and Alberto Sánchez, *Thermodynamic systems as extremal hypersurfaces*, Journal of Geometry and Physics **60** (2010), 1942–1949.
- [Wei09] Frank Weinhold, *Classical and geometrical theory of chemical and phase thermodynamics*, John Wiley and Sons, Inc., 2009.