



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES GEOMÉTRICAS DEL PUNTO
CRÍTICO DE LA TRANSICIÓN DE FASE
LÍQUIDO-VAPOR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

DANIELA OLASCOAGA RODRÍGUEZ

TUTOR:

DR. VÍCTOR MANUEL ROMERO ROCHÍN

Ciudad de México, CDMX 2020





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.

Agradecimientos

Resumen

En el presente trabajo se muestra un estudio geométrico de la superficie de entropía, como función de la energía y número de partículas por unidad de volumen, dentro de la vecindad del punto crítico partiendo de argumentos termodinámicos.

A partir del tensor de curvatura fue posible hallar las dos curvaturas principales de la superficie de entropía, como función de la energía y número de partículas por unidad de volumen, dada la concavidad de la función entropía. Posteriormente se encontraron las curvaturas gaussiana y media que son función de las curvaturas principales. Uno de los resultados más importante de esta investigación fue que en el punto crítico la curvatura gaussiana es cero, lo que nos permite concluir que localmente el punto crítico se comporta como un plano en una de sus direcciones al menos.

Dado el análisis, previamente mencionado, se utilizó el modelo de van der Waals como ejemplo para calcular las propiedades geométricas para la superficie de entropía dentro de la vecindad del punto crítico. Además se realizó la construcción de la curva de coexistencia, isothermas, isoquímicas y curva espinodal para ver como es el comportamiento cercano al punto crítico.

Por último se hizo una conexión entre el modelo de van der Waals y el modelo de Landau que permitió mostrar las similitudes que se tienen entre dichos modelos, además de los exponentes críticos que son iguales para ambas teorías.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	II
1. Introducción	1
2. Propiedades termodinámicas de las transiciones de fase	5
2.1. Leyes de la Termodinámica	6
2.2. Relación Fundamental	7
2.3. Propiedades de la función entropía $s = s(e, n)$	8
2.4. Transiciones de fase de primer y segundo orden	11
3. Propiedades geométricas de la entropía $s = s(e, n)$ en la vecindad del punto crítico	15
3.1. Curvaturas de la superficie $s = s(e, n)$	15
3.2. Vector normal a la superficie $s = s(e, n)$	19
3.3. Plano tangente	21
3.4. La curvatura gaussiana es cero en el punto crítico	21
4. Entropía y propiedades críticas del fluido de van der Waals	27
4.1. Valores del punto crítico	29
4.2. Superficie de entropía y curva de coexistencia	30
4.3. Curvaturas de a superficie de entropía en el modelo de van der Waals	38
4.4. Curva espinodal	42
4.5. Relación Gibbs-Duhem	47

5. Conexión entre la teoría de van der Waals y la teoría de Landau en la cercanía del punto crítico	50
5.1. Teoría de Landau	52
5.2. Teoría Van der Waals y su conexión con la Teoría de Landau	54
5.3. Fenómenos críticos	55
5.3.1. Van der Waals	56
5.3.2. Teoría de Landau	58
6. Conclusiones y comentarios finales	60

Índice de figuras

2.1.	Diagrama de fases $pvsT$. La línea naranja representa la coexistencia entre las fases <i>Sólido-Gas</i> . La línea verde es la coexistencia para las fases <i>Sólido-Líquido</i> . Finalmente, la línea azul es la coexistencia para las fases <i>Líquido-Gas</i> , la cual termina en el <i>punto crítico</i> .	12
2.2.	Isotermas en diagramas p vs T y p vs n . Se muestran diferentes isotermas que cumplen con $T_1 < T_t < T_2 < T_c$, donde se ha nombrado T_t a la temperatura del punto triple y T_c corresponde a la temperatura del punto crítico. Debe notarse que las isotermas del diagrama p vs n son obtenidas de forma cualitativa.	13
3.1.	La figura es una proyección de la superficie $s = s(e, n)$ sobre el plano $n - e$. Las curvas s_i con $i = 1, 2, 3, c$ son los ejemplos de curvas isentropicas y \hat{n} denotan las normales en esos puntos. Las regiones de coexistencia tienen los mismo códigos de color que los diagramas de fase de la figura 2.2. El punto crítico se indica con un punto rojo.	20
4.1.	Superficie de entropía para el modelo de van Der Waals. Dejando correr la energía, e , en el intervalo $(-1,5, 1,5)$ y el número de partículas, n , dentro del intervalo $(0, 1,5)$, para así garantizar que una vecindad cercana al punto crítico	31

4.2.	Curva de coexistencia para las fases líquido y vapor, en una vecindad cercana al punto crítico. La curva azul representa la fase vapor. La curva naranja representa la fase líquido. Finalmente, el punto rojo representa el punto crítico.	33
4.3.	Superficie de entropía con línea de coexistencia y punto crítico	34
4.4.	Isoterma para $T = 0,89$, obtenida con la función <i>ParametricPlot3D</i> de <i>Mathematica</i> . Tomando a n como el parámetro libre de $(0, 1,5)$	35
4.5.	Isoquímica con $\mu = -4,04989$	36
4.6.	Superficie de entropía con la línea de coexistencia y las isothermas e isoquímicas encontradas. Las líneas continuas (azul, roja y rosa) representan a las isothermas, las líneas punteadas representan a las isoquímicas. En particular, las líneas rojas, punteadas y continuas, muestran la isoterma e isoquímica de la temperatura crítica	37
4.7.	Curvaturas principales de la superficies. La línea azul es λ_1 y la línea roja es λ_2	39
4.8.	Curvatura principal λ_1 , con n el parámetro libre tomado de $0,001$ a $0,6$	40
4.9.	Curvatura media para diferentes valores de temperatura, la línea roja muestra a la $T_c = 1$, la línea azul para, $T = 1,2$, y la línea naranja está dada para, $T = 0,89$	41
4.10.	Curvatura Gaussiana para diferentes valores de temperatura, la línea roja muestra a la $T_c = 1$, la línea azul es a $T = 1,2$ y la línea naranja está dada a $T = 0,89$	42
4.11.	Zona prohibida para el fluido de van der Waals en el diagrama p vs n	43
4.12.	Curvatura gaussiana para $T = 0,89$	44
4.13.	Resolviendo para $n = 1,49$	45
4.14.	Resolviendo para $n = 0,615$	45
4.15.	Superficie de entropía para la ecuación de van der Waals. La línea magenta representa a la curva espinodal, el punto rojo es el punto crítico y la línea azul-naranja, representa a la curva de coexistencia.	46
4.16.	Superficie para la presión, p	48

ÍNDICE DE FIGURAS

vii

4.17. Línea de coexistencia y punto crítico	48
4.18. Superficie de presión, la línea azul representa la curva de coexistencia y el punto rojo es el punto crítico . .	49

Capítulo 1

Introducción

El objetivo de esta investigación es analizar las propiedades geométricas de la superficie de entropía, de un fluido químicamente puro, en la vecindad del punto crítico y conectarlas con *la Hipótesis de Escalamiento*. Esta hipótesis fue introducida por Widom en 1965 [1] e indica que el comportamiento crítico del fluido está caracterizado por exponentes universales, que a su vez describen la forma en la que divergen tanto la compresibilidad isotérmica como la capacidad calorífica a volumen constante, en el límite en el que el fluido se aproxima al punto crítico. Con la necesidad de querer demostrar dicha hipótesis nace una teoría conocida como *Grupo de Renormalización*[2, 3] que se basa en la vecindad del punto crítico y nos dice que existen fluctuaciones generando correlaciones en todas las escalas de longitud dando así un ruptura de la simetría interna. Sin embargo, estudios recientes dan una visión completamente termodinámica como demostración de la hipótesis de escalamiento [4]. La relevancia de la hipótesis de escalamiento y el Grupo de Renormalización han tenido un impacto muy fuerte en la física y en la física y la química de las transiciones de fase en la materia condensada así como en el área de sistemas complejos y física de altas energías tal y como se muestran en las referencias [5, 6, 7, 8].

A partir de analizar la termodinámica de una sustancia químicamente pura en químicamente pura en equilibrio, se sabe que las propiedades termodinámicas están completamente descritas si se conoce la relación fundamental del sistema [9], la cual puede estar dada por la entropía de la sustancia, como función de su energía, el núme-

ro de partículas que lo conforman y el volumen que confina dicha sustancia. Es importante recordar que la entropía es una cantidad extensiva [10], es decir, puede escribirse como $S = Vs \left(\frac{E}{V}, \frac{N}{V} \right)$, donde s es la entropía por unidad de volumen. A lo largo de este trabajo se estarán utilizando la energía $e = \frac{E}{V}$ y el número de partículas, por unidad de Volumen $n = \frac{N}{V}$, o sea, la densidad de partículas.

Uno de los aspectos más importantes que se tienen dentro de la termodinámica es el de las *transiciones de fase* de las diferentes fases que presenta una sustancia pura, es decir, líquido, sólido y vapor. En particular en esta tesis nos enfocaremos al estudio de una transición de líquido y vapor en la vecindad del punto crítico.

La relevancia de tener diagramas de fase para diferentes tipos de sustancias puras es que nos permite conocer el comportamiento de diferentes curvas que caracterizan a la transición, como lo son, la *curva de coexistencia* entre las fases líquido-vapor y las *isotermas e isoquímicas* al rededor del punto crítico.

De lo anterior usando resultado empíricos sobre el diagrama de fases y aplicando las leyes de la termodinámica se puede describir la forma general de la superficie entropía, como función de la energía y número de átomos, todos por unidad de volumen. En particular, se pueden visualizar los estados de coexistencia así como la región de los estados inestables al rededor de la transición líquido-vapor y del punto crítico, que es el punto donde termina dicha transición.

Las leyes de la termodinámica implican que la superficie de entropía $s = s(e, n)$ es una superficie concava para todo valor de e y n uno de los aspectos importantes a estudiar en esta tesis. Desde una perspectiva geométrica, sabemos que en cada punto de una superficie podemos calcular sus *Curvaturas Principales*, denotadas por λ_1 y λ_2 mismas que nos permitirá definir la *Curvatura Media* $H = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ y *Curvatura Gaussiana* $G = \lambda_1 \lambda_2$ en dicho punto. Dado que una es una superficie concava las curvatura Gaussiana de la superficie de entropía se vuelve cero. Es decir, dicha superficie localmente es plana en el punto crítico. Como discutiremos en esta tesis tal propiedad implica que la compresibilidad isotérmica diverge en el punto crítico.

Basados en la Hipótesis de Escalamiento y Grupo de Renormalización esperamos que la superficie de entropía tenga propiedades geométricas universales para todos los fluidos químicamente puros. En esta tesis, estudiando primero una superficie de entropía arbitraria que presenta una transición de fase que termina en un punto crítico, demostramos primero la superficie se vuelve necesariamente plana en el punto crítico implicando la esperada divergencia de la compresibilidad isotérmica como una propiedad universal. Es decir, las propiedades críticas son consecuencia de que la superficie de entropía pierde su concavidad en el punto crítico haciéndose plana localmente. Este resultado es la base del estudio publicado en

Sin embargo, como bien sabemos no se conoce la forma de la función entropía para ninguna sustancia real hasta el día de hoy. Por lo tanto, a pesar de que el modelo de van Der Waals de un fluido no describe de manera correcta la transición de fase, sí nos permite hacer un estudio geométrico completamente detallado de la superficie de entropía, $s = s(e, n)$ en la vecindad del punto crítico. Recordamos aquí que van Der Waals en 1873 corrigió la ecuación de estado del gas ideal precisamente para describir la transición de fase líquido-vapor. El siguiente aspecto importante de esta tesis es el calcular explícitamente las propiedades geométricas y analizar con detalle el comportamiento de las curvaturas principales de la superficie de entropía en la vecindad del punto crítico.

Un colorario y completez del presente estudio, aludiendo a la validez de la hipótesis de escalamiento, es la relación precisa entre el modelo de van Der Waals de la transición líquido vapor de un fluido y la transición ferromagnética-paramagnética en el modelo de campo medio y no dan lugar a los valores correctos de los exponentes críticos, aunque sí permiten realizar una descripción completa del fenómeno crítico. Además de mostrar la forma explícita de la hipótesis de escalamiento en el modelo de van Der Waals, el presente estudio indica que la descripción de la superficie s en términos de la energía e por unidad de volumen y la densidad de partículas n da lugar de manera natural a la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen en términos de n y T . Esta expresión da lugar a las variables termodinámicas análogas entre los modelos. En particular contrario a lo que se indica en algunas referencias, el campo magnético H no es el análogo del potencial químico μ si no una relación

de μ y T .

En el capítulo 2 se realiza un breve resumen de las propiedades termodinámicas de las transiciones de fase.

En el capítulo 3 se estudia tensor de curvatura para la superficie de la entropía, que al resolverlo permite encontrar las curvaturas gaussianas y media, así como las direcciones principales del sistema. Realizando un análisis a la curva de coexistencia, se puede encontrar el vector normal a la superficie de entropía que al aplicarle las propiedades de equilibrio termodinámico, se encuentra el valor del determinante del tensor de curvatura el cuál es cero en el punto crítico, estableciendo restricciones sobre el comportamiento de las direcciones principales. Los resultados aquí expuestos son generales, por lo que en los siguientes capítulos se realizará un estudio específico para el caso de Van der Waals

En el capítulo 4 se muestra que utilizando el fluido de Van der Waals para dar una primera aproximación de cómo se observa la superficie de entropía y la curva de coexistencia, se analiza como es el comportamiento de las isothermas, isoquímicas y la curva espinodal que cruzan la curva de coexistencia sobre la superficie de entropía y, en especial, se estudia como es el comportamiento en la vecindad del punto crítico.

En el capítulo 5 se muestran las similitudes que existen entre la teoría de Van der Waals y el modelo de Landau. Del análisis termodinámico a las teorías, anteriormente mencionadas, se pueden calcular los exponentes críticos para la capacidad calorífica y compresibilidad isotérmica, donde se intentará dar la conexión geométrica que hay detrás de dichos exponentes.

Finalmente, en el capítulo 6 se dan las conclusiones obtenidas del presente trabajo y algunos comentarios finales.

Capítulo 2

Propiedades termodinámicas de las transiciones de fase

El objeto de estudio de la termodinámica son las propiedades de los sistemas macroscópicos, tanto para los estados de equilibrio, así como condiciones alcanzar dicho estado. Estudia como es el cambio de la energía de un sistema con sus alrededores en forma de calor y trabajo. Este capítulo está basado en Fermi, Landau, Lifshitz, Callen y las notas del curso de Termodinámica de Romero-Rochín

Se entiende por sistema macroscópico a un cuerpo constituido por un número enorme de átomos y moléculas. El número de Avogadro es un punto de referencia para el número de átomos de un sistema macroscópico y está dado por $N_0 \approx 6,022 \times 10^{23}$.

El equilibrio termodinámico se obtiene cuando las propiedades físicas no varían en el tiempo para condiciones externas constantes. El estado final del sistema no presenta cambios en propiedades observables. Al no haber flujos de cantidades extensivas en equilibrio, también se puede especificar dicho estado como aquel en el que la temperatura T , presión p y el potencial químico μ son las mismas en todo el cuerpo

2.1. Leyes de la Termodinámica

La primera ley de la termodinámica establece que el cambio en la energía interna de un sistema es igual a la suma del trabajo y del calor que intercambia con los alrededores, satisfaciendo el principio de conservación de la energía

$$\Delta E = Q + W. \quad (2.1)$$

En el caso de la segunda ley de la termodinámica se puede enunciar de dos formas diferentes:

- *Postulado de Kelvin-Planck* .- Toda transformación cíclica, cuya única finalidad sea absorber calor de un cuerpo o fuente térmica a una temperatura dada y convertirlo íntegramente en trabajo, es imposible.
- *Postulado de Clausius* .- Toda transformación cíclica cuya única finalidad sea transferir una cierta cantidad de calor de un cuerpo frío a uno caliente, es imposible.

Para procesos reversibles es posible escribir de forma combinada la primera ley y la segunda ley de la termodinámica, en términos de los cambios diferenciales de las variables extensivas energía E , entropía S , volumen V y número de átomos N

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.2)$$

donde T , p y μ son la temperatura, presión y potencial químico respectivamente y son cantidades las cantidades intensivas del sistema. Recordemos que la entropía es la variable de estado relacionada con el intercambio de calor $dS = \frac{dQ}{T}$. Para esta tesis, como veremos más adelante, las propiedades que nos interesan son, (1) la entropía como función de E , V , N es una relación fundamental, (2) en un sistema cerrado la entropía alcanza su máximo valor en equilibrio y (3) la entropía es una función cóncava de sus variables naturales

Finalmente, la tercera ley de la termodinámica establece que a temperatura a cero la entropía también es cero y, al mismo tiempo, que es imposible alcanzar el cero absoluto. Esto tiene como consecuencia que las temperaturas deben ser siempre positivas.

2.2. Relación Fundamental

Es posible conocer toda la termodinámica de un sistema a partir de una relación fundamental.

Una relación fundamental es la entropía como función de la energía, el volumen y el número de partículas, es decir, $S = S(E, V, N)$. En este caso, el cambio de entropía se puede escribir como

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN \quad (2.3)$$

La primera ley, en su forma diferencial (2.2), se puede escribir en términos de la entropía, obteniendo

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (2.4)$$

tal que se identifica

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{dS}{dE} \right)_{V,N} \quad (2.5)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{dS}{dV} \right)_{E,N} \quad (2.6)$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{dS}{dN} \right)_{E,V} \quad (2.7)$$

Dada la extensividad de la entropía, esta puede ser escrita como función de dos variables, es decir, se puede expresar como

$$S(E, V, N) = V s(e, n), \quad (2.8)$$

donde $s = \frac{S}{V}$, $e = \frac{E}{V}$ y $n = \frac{N}{V}$ son la entropía, energía y número de partículas por unidad de volumen, respectivamente.

A partir de la extensividad de la entropía, ecuación, la primera ley de la termodinámica, puede reescribirse como

$$ds = \frac{1}{T} de - \frac{\mu}{T} dn, \quad (2.9)$$

de donde se obtienen que el cambio de densidad de entropía respecto a la densidad de energía y densidad de partículas está dado por

$$\left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)_n = \frac{1}{T} \quad (2.10)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial n}\right)_e = -\frac{\mu}{T} \quad (2.11)$$

La presión puede calcularse por medio de la relación de Euler

$$p = Ts - e + \mu n \quad (2.12)$$

2.3. Propiedades de la función entropía $s = s(e, n)$

En términos de la entropía la segunda ley de la termodinámica establece que el equilibrio termodinámico de un sistema cerrado se da cuando la entropía alcanza su valor máximo, por lo tanto, dicho estado es el más estable. La consecuencia más importante de este enunciado, para los propósitos de esta tesis, es que la densidad de entropía $s = s(e, n)$ es una función cóncava de sus variables. En esta sección se revisaran algunas propiedades generales de la función entropía $s = s(e, n)$.

Recordemos que una función de m variables es cóncava si los eigenvalores de la matriz de las segundas derivadas parciales son todos negativos. Para el caso de una función de 2 variables, dicha conclusión se traduce en las siguientes condiciones para la función $s = s(e, n)$

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)_n < 0 \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2}\right)_e - \frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)_n} < 0 \quad (2.14)$$

A partir de estas dos condiciones de concavidad, se sigue que también se obedece

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2}\right)_e < 0 \quad (2.15)$$

Una consecuencia muy importante de la concavidad de la entropía es que nos indica que las susceptibilidades del sistema son necesariamente positivas, dichas susceptibilidades son, la capacidad calorífica C_v y la compresibilidad isotérmica κ_T dadas por

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.16)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (2.17)$$

Las restricciones que se dan sobre κ_T y C_v permiten asegurar que el estado del sistema es estable. Sin importar la perturbación que sufra el sistema, este siempre debe regresar al estado de máximo en entropía. Estas restricciones están dadas por $C_v > 0$ y $\kappa_T > 0$ y como se mostrará a continuación estas son consecuencia directa de la concavidad de la entropía. Debe notarse que en la ecuación (2.8) se quitó la dependencia en V , por lo que la capacidad calorífica también puede obtenerse en términos de la densidad n .

De la ecuación (2.9) se pueden obtener la segundas derivadas para la entropía

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial e} \right)_n \quad (2.18)$$

donde, c_n es el calor específico por unidad de volumen a n constante

$$\left(\frac{\partial T}{\partial e} \right)_n = \frac{1}{\left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_n} = \frac{1}{c_n} \quad (2.19)$$

con $c_n = C_v$ la capacidad calorífica a densidad constante.

Ahora, por la ecuación (2.13), se puede decir que

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n = -\frac{1}{T^2 c_n} < 0 \quad (2.20)$$

Debido a que $T^2 > 0$, se puede concluir que $c_n > 0$.

Por otro lado, la compresibilidad isotérmica está dada por (2.17) y tiene formas análogas, que están dadas por

$$\kappa_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T \quad (2.21)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T \quad (2.22)$$

A partir de la ecuación (2.14) se puede mostrar que $\kappa_T > 0$ como veremos a continuación

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right)_e - \frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right)^2}{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n} < 0. \quad (2.23)$$

Sustituyendo los valores de las derivadas para la entropía se tiene que

$$\left(\frac{\partial}{\partial n} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \right)_e - \frac{\left(\frac{\partial}{\partial e} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \right) \left(\frac{\partial}{\partial n} \frac{1}{T} \right)}{\left(\frac{\partial}{\partial e} \frac{1}{T} \right)_n} < 0, \quad (2.24)$$

realizando la derivada de $\frac{1}{T}$

$$-\left(\frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial e} \right)_n - \frac{\left(-\frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial e} \right)_n \left(-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_e \right)}{-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial e} \right)_n} < 0. \quad (2.25)$$

Usando la identidad de Jacobi se puede reemplazar

$$\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_e}{\left(\frac{\partial T}{\partial e} \right)_n} = - \left(\frac{\partial e}{\partial n} \right)_T. \quad (2.26)$$

Por lo que la ecuación (2.14) queda de la forma

$$-\left(\frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial n} \right)_e - \left(\frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial e} \right)_n \left(\frac{\partial e}{\partial n} \right)_T < 0 \quad (2.27)$$

, si se define $u = \frac{\mu}{T}$, tal que, $u = u(T, n)$ se puede decir

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_e + \left(\frac{\partial u}{\partial e} \right)_n \left(\frac{\partial e}{\partial n} \right)_T \quad (2.28)$$

entonces, se obtiene que

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_e - \left(\frac{\partial \mu}{\partial e}\right)_n \left(\frac{\partial e}{\partial n}\right)_T < 0 \quad (2.29)$$

Notamos que la derivada de lado izquierdo es a T constante, por lo que podemos escribir

$$\left(-\frac{\partial \mu T}{\partial n}\right)_T = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T < 0. \quad (2.30)$$

Por lo tanto, usando el hecho que $T > 0$,

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T > 0 \quad (2.31)$$

De la expresión (2.35) de la compresibilidad isotérmica concluimos que $\kappa_T > 0$

Estas restricciones tienen un papel importante en el estudio de las transiciones de fase en la vecindad del punto crítico.

2.4. Transiciones de fase de primer y segundo orden

El hecho empírico del cambio de líquido a vapor o líquido a sólido o sólido a vapor se conoce como *transición de fase*. Se entiende por fase a los estados líquido, vapor y sólido para una sustancia pura normal. Las transiciones de fase pueden clasificarse en dos grupos: primer orden, son aquellas cuyas variables extensivas son discontinuas, S , E , V , N ó s , e y n , en la transición. A la discontinuidad en la entropía se le conoce como el calor latente de la transición. Por otro lado se tienen a las transiciones de segundo orden, misma que también se les conoce como continuas o críticas y se dan cuando las variables extensivas son continuas en la transición, pero sus derivadas muestran singularidades, por ejemplo, se tienen divergencias en algunos casos. Debe mencionarse que las variables intensivas, T , p y μ , son siempre continuas. A partir de esta última condición se concluye que existe equilibrio termodinámico entre fases, que es conocida como *coexistencia de fases*.

En las transiciones de fase de segundo orden se da una violación de las restricciones sobre las susceptibilidades c_n , C_v , κ_T , ya que, estas típicamente divergen. Matemáticamente esto implica que en el punto crítico puede ocurrir que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial e}\right)_n &= 0 \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T &= 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

Los diagramas de fase son una herramienta útil para localizar las fases de una sustancia. Estos diagramas pueden encontrarse a partir de hechos empíricos, es decir, mediciones en un laboratorio. También es posible hacer la construcción cualitativa de los diagramas de fases a partir de las restricciones dadas por las leyes de la termodinámica.

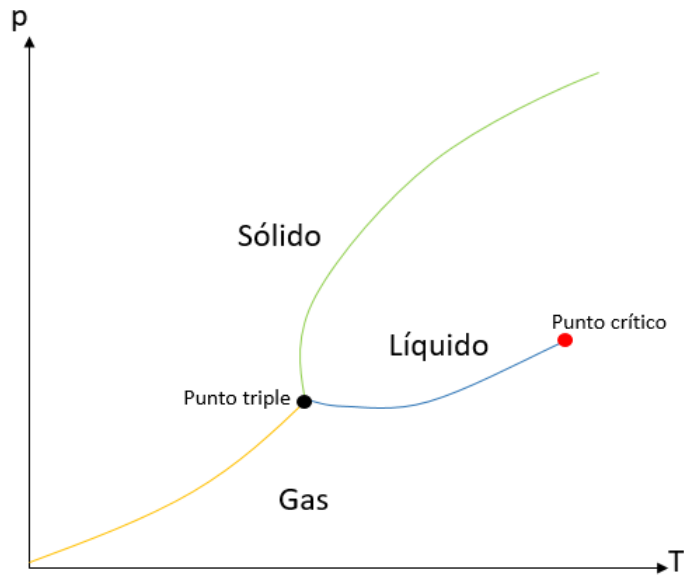


Figura 2.1: Diagrama de fases p vs T . La línea naranja representa la coexistencia entre las fases *Sólido-Gas*. La línea verde es la coexistencia para las fases *Sólido-Líquido*. Finalmente, la línea azul es la coexistencia para las fases *Líquido-Gas*, la cual termina en el *punto crítico*.

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de fases p vs T , para una

sustancia pura que no tiene fases superfluidas. Las líneas naranja, azul y verde representan la coexistencia de fases dada para dos fases. Las transiciones de fase de primer orden se dan en la línea de coexistencia de fases. El punto triple se obtiene cuando las fases sólido, líquido y gas coexisten de forma simultánea. El punto crítico se da al final de la transición de fase *líquido-gas*. Un hecho importante que se tiene en las transiciones de fase para sustancias puras es que en el punto crítico se cumple $\kappa_T \rightarrow \infty$, $c_n \rightarrow \infty$, es decir, se da una transición de fase de segundo orden.

A partir de diagramas empíricos p vs T , figura 2.1, se puede inferir como es el diagrama p vs n , que se muestra en la figura 2.2, donde se puede estudiar como es el comportamiento de las isotermas de forma explícita, usando las propiedades de concavidad de la entropía. Dicho diagrama funciona como guía para la construcción de la superficie $s = s(e, n)$ y sus propiedades geométricas, como se verá en el siguiente capítulo.

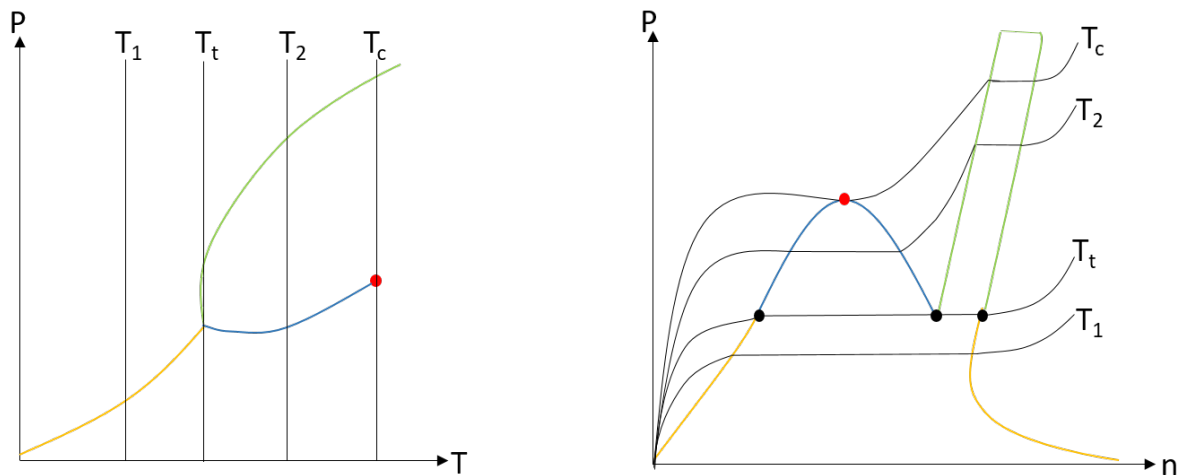


Figura 2.2: Isotermas en diagramas p vs T y p vs n . Se muestran diferentes isotermas que cumplen con $T_1 < T_t < T_2 < T_c$, donde se ha nombrado T_t a la temperatura del punto triple y T_c corresponde a la temperatura del punto crítico. Debe notarse que las isotermas del diagrama p vs n son obtenidas de forma cualitativa.

Como se mencionó anteriormente, en la curva de coexistencia es

posible encontrar dos fases distintas igualmente estables, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Dado que las fases están en equilibrio termodinámico entre ellas, se cumple que las cantidades intensivas son iguales en las curvas de coexistencia, por ejemplo, $T_{liq} = T_{gas}$, $p_{liq} = p_{gas}$ y $\mu_{liq} = \mu_{gas}$.

La relación de Euler $E = TS - pV + \mu N$. por unidad de volumen se tiene que, para las fases líquido y gas,

$$\begin{aligned} e_{liq} &= T_{liq}s_{liq} - p_{coex} + \mu_{liq}n_{liq} \\ e_{gas} &= T_{gas}s_{gas} - p_{coex} + \mu_{gas}n_{gas} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Haciendo la resta de las dos expresiones anteriores se obtiene

$$e_{liq} - e_{gas} = T(s_{liq} - s_{gas}) + \mu(n_{liq} - n_{gas}), \quad (2.34)$$

A N constante, la entropía S_{gas} es mayor que S_{liq} , debido a que el calor latente $Q = T(s_{gas} - s_{liq})$ es positivo. La diferencia entre las entropías multiplicadas por la temperatura se conoce como *calor latente* y se cumple que $s_{liq} \neq s_{gas}$. Además también se tiene $n_{liq} - n_{gas} \neq 0$, por tanto, se cumplen las condiciones de que las variables extensiva, en este caso por unidad de volumen, son discontinuas.

$$\begin{aligned} e_{liq} &\neq e_{gas} \\ s_{liq} &\neq s_{gas} \\ n_{liq} &\neq n_{gas} \end{aligned} \quad (2.35)$$

En el punto crítico dichas diferencias se hacen cero, es decir, la transición es continua.

Capítulo 3

Propiedades geométricas de la entropía $s = s(e, n)$ en la vecindad del punto crítico

Para una sustancia químicamente pura la entropía $s = s(e, n)$, como función de la energía y el número de partículas, por unidad de volumen, describe todas las propiedades termodinámicas del sistema para conectar las propiedades geométricas de dicha superficie con las propiedades termodinámicas del fluido en cuestión.

Dada la concavidad de $s(e, n)$ se tiene que las curvaturas principales en cada punto de la superficie son negativas, es decir, la matriz de las segundas derivadas respecto a sus variables es negativa definida. Además, como ya se mencionó, en el capítulo anterior, desde una perspectiva empírica se tiene que en el punto crítico $c_n \rightarrow \infty$ y $\kappa_T \rightarrow \infty$, lo que geoméricamente significa que la superficie $s = s(e, n)$ es plana en ese punto. Estas propiedades serán estudiadas en detalle en este capítulo y se mostrará que son consecuencias naturales de la propiedad de equilibrio de la coexistencia de fases.

3.1. Curvaturas de la superficie $s = s(e, n)$

Cuando se tiene una superficie se sabe que en cada punto de ella se pueden hallar dos direcciones perpendiculares entre ellas, llamadas direcciones principales, tales que, localmente, la superficie se

puede aproximar por dos circunferencias a lo largo de dichas direcciones. A los inversos de los radios de cada circunferencia se les llama *curvaturas principales*

Se puede tomar un punto arbitrario en la superficie, de la forma, $r_0 \equiv (e_0, n_0) \equiv 0$. Realizando un desarrollo de Taylor a segundo orden, alrededor de dicho punto, se tiene que

$$s(e, n) = s(e_0, n_0) + \left. \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right) \right|_0 (e - e_0) + \left. \left(\frac{\partial s}{\partial n} \right) \right|_0 (n - n_0) + \frac{1}{2} \left[\left. \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right) \right|_0 (e - e_0)^2 + \left. \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right) \right|_0 (e - e_0)(n - n_0) + \left. \left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right) \right|_0 (n - n_0)^2 \right] + \dots \quad (3.1)$$

Se puede reescribir (3.1) en términos del gradiente y del tensor de segundas derivadas que, por sencillez se denominará "tensor de curvatura"¹ como

$$s(e_0, n_0) + \nabla s|_0 \cdot (\bar{r} - \bar{r}_0) + \frac{1}{2} (\bar{r} - \bar{r}_0)^T \cdot \tilde{K} \cdot (\bar{r} - \bar{r}_0) \quad (3.2)$$

donde, \tilde{K} es el tensor de curvatura de $s(e, n)$ en el punto r_0 y está definido por

$$\tilde{K}(\bar{r}_0) = \begin{pmatrix} \left. \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right) \right|_0 & \left. \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right) \right|_0 \\ \left. \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right) \right|_0 & \left. \left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right) \right|_0 \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

es decir, está definido a partir de las segundas derivadas de la superficie $s(e, n)$. Además, como \tilde{K}_{r_0} es una matrix real simétrica, sabe que sus eigenvalores son reales. Estos pueden hallarse calculando el determinante $\det(\tilde{K} - \lambda_1) = 0$.

esto da lugar a una ecuación secular de segundo grado, cuyas soluciones son los eigenvalores de \tilde{K} que están dado por

¹Estrictamente, el tensor de curvatura es el producto del inverso del tensor métrico por el tensor de segundas derivadas. El tensor de segundas derivadas coincide con el de curvatura si rotamos los ejes, tal que el punto r_0 sea un máximo o mínimo local.

$$\Rightarrow \lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right)_e \right) \pm \left[\left(\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right)_e \right)^2 + 4 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

A estos eigenvalores, a lo largo de la tesis, se denominarán como *curvaturas principales* (vea pie de página anterior) y están dados en el punto $r_0 = (e_0, n_0)$ de la superficie de la entropía $s = s(e, n)$. Como ya argüimos a partir de la segunda ley de la termodinámica sabe que $s(e, n)$ es cóncava, por lo que las curvaturas principales son negativas, es decir, $\lambda_1 < 0$ y $\lambda_2 < 0$

Si se define $\beta = \frac{1}{T}$ y $\alpha = \frac{\mu}{T}$, la primera ley de la termodinámica, en términos de la entropía, se puede escribir como

$$ds = \beta de - \alpha dn. \quad (3.5)$$

A partir de este punto se supondrá que siempre se puede adimensionalizar la entropía usando la constante de Boltzmann, la energía y la temperatura, con algún parámetro molecular. De la ecuación (3.5) se pueden obtener las segundas derivadas de la entropía, es decir, se encuentran las susceptibilidades del sistema, que están dadas por

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n = \left(\frac{\partial \beta}{\partial e} \right)_n = -\frac{1}{\beta^2 C_n} \quad (3.6)$$

donde c_n es la capacidad calorífica a densidad constante y que es el mismo que a volumen constante. Se introduce el concepto de compresibilidad isoenergética, que está dada por

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right)_e = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial n} \right)_e = -\frac{1}{n^2 \kappa_e}. \quad (3.7)$$

Debe notarse que la compresibilidad isonergética cumple también con ser una cantidad positiva, que se da como consecuencia de las condiciones de máximo en la entropía.

CAPÍTULO 3. PROPIEDADES GEOMÉTRICAS DE LA ENTROPÍA $s = s(e, n)$ EN LA VECINDAD DEL P

En el capítulo anterior se estudiaron las condiciones de máximo en entropía, a partir de dichas condiciones, (2.13) y (2.14), se puede decir que

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2}\right)_e - \frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)_n} = -\frac{1}{\kappa_\beta n^2} \quad (3.8)$$

donde se identifica a la compresibilidad isotérmica κ_β como,

$$\kappa_\beta = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \alpha}\right)_\beta. \quad (3.9)$$

Por lo tanto se tiene la siguiente relación entre las susceptibilidades,

$$-\frac{1}{n^2 \kappa_e} - \frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}\right)^2}{-\frac{1}{\beta^2 C_n}} = -\frac{1}{\kappa_\beta n^2} \quad (3.10)$$

Y de lo anterior, se encuentra que el cuadrado de la derivada cruzada es

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}\right)^2 = \frac{T^2}{C_n} \left(\frac{1}{\kappa_e} - \frac{1}{\kappa_\beta n^2}\right) \quad (3.11)$$

A partir de las ecuaciones (3.6), (3.7) y (3.11) se puede reescribir a los valores propios en términos de estas nuevas variables, obteniendo

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\beta^2 C_n} - \frac{1}{n^2 \kappa_e}\right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\beta^2}{C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e}\right)^2 - \frac{4}{\beta^2 n^2 C_n \kappa_\beta}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\beta^2 C_n} - \frac{1}{n^2 \kappa_e}\right) - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\beta^2}{C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e}\right)^2 - \frac{4}{\beta^2 n^2 C_n \kappa_\beta}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Como ya se mencionó anteriormente, estos valores propios obtenidos del tensor de curvatura tienen un significado geométrico. λ_1 y λ_2 definen las curvaturas principales de la superficie. A partir de las curvaturas principales se pueden definir dos tipos de curvaturas de la superficie, estas son la *curvatura Gaussiana*, que es el determinante del tensor de curvatura y está dada por el producto de las curvaturas principales,

$$G = \det|\vec{K}| = \lambda_1\lambda_2 \quad (3.14)$$

y la *curvatura media* que es la traza del tensor de curvatura,

$$H = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2). \quad (3.15)$$

combinando la expresiones anteriores se halla que,

$$G = \frac{1}{C_n\beta^2\kappa_\beta n^2} \quad (3.16)$$

y

$$H = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta^2 C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right). \quad (3.17)$$

De los cálculos, anteriormente mostrados, se encontró que las curvaturas principales de la superficie tienen signo negativo bien definido, lo que es consistente con la propiedad de concavidad. A partir de esto se sigue que la curvatura media tiene signo negativo bien definido, ya que es la suma de las curvaturas principales. Finalmente, la curvatura gaussiana tiene signo positivo, esto se debe a que es el producto de las curvaturas principales

$$H < 0 \quad y \quad K > 0. \quad (3.18)$$

3.2. Vector normal a la superficie $s = s(e, n)$

Tomando la intersección de la superficie $s = s(e, n)$ con un plano a entropía constante se obtiene una curva que se denomina curva

isentropica.

La figura 3.1 muestra la superficie $s = s(e, n)$, en forma de curvas de nivel en el plano $n - e$. Se indican, además, las curvas de coexistencia, consistentes con los diagramas de fase de figura 2.2.

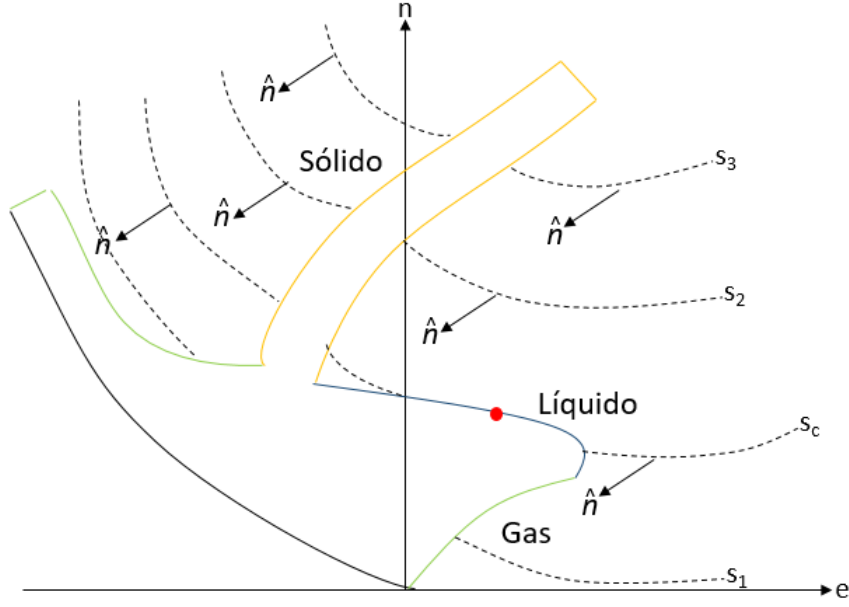


Figura 3.1: La figura es una proyección de la superficie $s = s(e, n)$ sobre el plano $n - e$. Las curvas s_i con $i = 1, 2, 3, c$ son los ejemplos de curvas isentropicas y \hat{n} denotan las normales en esos puntos. Las regiones de coexistencia tienen los mismo códigos de color que los diagramas de fase de la figura 2.2. El punto crítico se indica con un punto rojo.

El vector normal a la superficie está dado por

$$\vec{n} = \nabla f(e, n, s) \quad (3.19)$$

con $f = s - s(e, n)$ a partir de la definición dada, se encuentra que el vector normal a la superficie $s(e, n)$ es entonces

$$\vec{n} = (-\beta, \alpha, 1) \quad (3.20)$$

Por lo que el vector normal está en términos de la temperatura y potencial químico del sistema.

3.3. Plano tangente

El plano tangente a una superficie es aquel que pasa por un punto, arbitrario de la superficie, y que contiene todas las rectas tangentes en dicho punto.

Para una superficie definida como $z = z(x, y)$ la ecuación del plano tangente en un punto arbitrario $P(x_0, y_0, z_0)$ está dado por

$$z - z_0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y (x - x_0) + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x (y - y_0) \quad (3.21)$$

De la ecuación (3.21) se tiene que el plano tangente a la superficie $s = s(e, n)$ en un punto arbitrario (e_0, n_0, s_0) es de la forma

$$s - s_0 = \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right)_n (e - e_0) + \left(\frac{\partial s}{\partial n} \right)_e (n - n_0) \quad (3.22)$$

$$s - s_0 = \beta(e - e_0) - \alpha(n - n_0). \quad (3.23)$$

3.4. La curvatura gaussiana es cero en el punto crítico

En esta sección se mostrará uno de los resultados más importantes de esta tesis, que es que la condición de equilibrio en la curva de coexistencia implica que la curvatura gaussiana es cero en el punto crítico, esto a su vez implica que la compresibilidad isotérmica siempre diverge en el punto crítico, mientras que la capacidad calorífica puede o no diverger.

Tomando el diagrama de fases n vs e que se muestra en la figura 3.1 y a partir de los hechos empíricos se tiene que sobre la curva de coexistencia entre las fases líquido y gas, indicada con la curva azul en la figura 3.1, se cumple, como ya se discutió en el capítulo

anterior,

$$s_{liq} - s_{gas} \neq 0, \quad (3.24)$$

$$e_{liq} - e_{gas} \neq 0, \quad (3.25)$$

$$n_{liq} - n_{gas} \neq 0. \quad (3.26)$$

Además, en la fase líquido se tiene una temperatura β_{liq} y un potencial químico α_{liq} . Análogamente, para la fase gas se tiene una temperatura β_{gas} y un potencial químico α_{gas} . Entonces, para cada par de estados en coexistencia sobre la curva de coexistencia y por las condiciones de equilibrio se cumple que

$$\beta_{liq} = \beta_{gas}, \quad (3.27)$$

$$p_{liq} = p_{gas}, \quad (3.28)$$

$$\alpha_{liq} = \alpha_{gas}. \quad (3.29)$$

Tomando los vectores normales a las curvas isentrópicas, que se obtuvo en la ecuación (3.20), se tiene que en toda la curva de coexistencia, y en particular muy cerca del punto crítico, se cumple

$$\vec{n}_{liq} = \vec{n}_{gas} \quad (3.30)$$

En la curva de coexistencia del diagrama n vs e figura 3.1, el punto rojo es el punto crítico donde se puede hacer un desplazamiento infinitesimalmente hacia δs y $-\delta s$ respecto al punto. Realizando un desarrollo de Taylor a primer orden alrededor del punto crítico, se obtiene

$$\vec{n}_{liq} = \vec{n}_c + \left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial s} \right|_c \delta s \quad (3.31)$$

$$\vec{n}_{gas} = \vec{n}_c - \left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial s} \right|_c \delta s \quad (3.32)$$

Como se debe cumplir la ecuación (3.30) se tiene

$$\vec{n}_c - \vec{n}_c + 2 \left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial s} \right|_c \delta s = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial s} \right|_c = 0 \quad (3.33)$$

Es decir, la derivada de la normal a lo largo de la curva de coexistencia en cero en el punto crítico.

Entonces, desarrollando en términos de sus variables

$$\left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial s} \right|_c = \left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial e} \right|_c \frac{\partial e}{\partial s} + \left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial n} \right|_c \frac{\partial n}{\partial s} = 0$$

con

$$\left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial e} \right|_c = \left(-\frac{\partial \beta}{\partial e}, \frac{\partial \alpha}{\partial e}, 0 \right) \Big|_c$$

y

$$\left. \frac{\partial \vec{n}}{\partial n} \right|_c = \left(-\frac{\partial \beta}{\partial n}, \frac{\partial \alpha}{\partial n}, 0 \right) \Big|_c$$

sustituyendo, se obtiene

$$\left(-\frac{\partial \beta}{\partial e}, \frac{\partial \alpha}{\partial e}, 0 \right) \Big|_c \frac{\partial e}{\partial s} + \left(-\frac{\partial \beta}{\partial n}, \frac{\partial \alpha}{\partial n}, 0 \right) \Big|_c \frac{\partial n}{\partial s} = 0 \quad (3.34)$$

Esta expresión se puede escribir de forma matricial, de la siguiente manera.

$$\left(\begin{array}{cc} -\frac{\partial \beta}{\partial e} & -\frac{\partial \beta}{\partial n} \\ \frac{\partial \alpha}{\partial e} & \frac{\partial \alpha}{\partial n} \end{array} \right) \Big|_c \left(\begin{array}{c} \frac{\partial e}{\partial s} \\ \frac{\partial n}{\partial s} \end{array} \right) = 0 \quad (3.35)$$

donde, $\frac{\partial e}{\partial s} \neq 0$ e $\frac{\partial n}{\partial s} \neq 0$. Esto nos dice que no existe la inversa de la matriz, obteniendo de esta forma que el determinante es igual a

cero en el punto crítico.

Por otro lado, identificando las entradas de la matriz de la ecuación (3.35) se tiene que son las segundas derivadas de $s(e, n)$, por lo que se recupera al tensor de curvatura en el punto crítico dado por

$$\tilde{K}_c = \left(\begin{array}{cc} -\frac{\partial\beta}{\partial e} & -\frac{\partial\beta}{\partial n} \\ \frac{\partial\alpha}{\partial e} & \frac{\partial\alpha}{\partial n} \end{array} \right) \Big|_c \quad (3.36)$$

Obteniendo entonces que el $\det|\tilde{K}_c| = 0$, de donde se sigue que

$$G = \det|\tilde{K}| = \lambda_1\lambda_2 = 0 \quad (3.37)$$

Es decir, se obtiene que la curvatura gaussiana en el punto crítico es cero. De esto se obtienen dos casos:

- Sin pérdida de generalidad se puede tomar $\lambda_1 = 0$ y $\lambda_2 \neq 0$

$$\Rightarrow \lambda_1 = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\beta^2 C_n} - \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{\beta^2 C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right)^2 + \frac{4}{\beta^2 C_n n^2 \kappa_\beta} \right]^{\frac{1}{2}} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\beta^2 C_n} - \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right) = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{\beta^2 C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right)^2 - \frac{4}{\beta^2 C_n n^2 \kappa_\beta} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Elevando al cuadrado se tiene que

$$\left(\frac{1}{\beta^2 C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right)^2 = \left(\frac{1}{\beta^2 C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right)^2 - \frac{4}{\beta^2 C_n n^2 \kappa_\beta}$$

Por tanto

$$\frac{4}{\beta^2 C_n n^2 \kappa_\beta} = 0 \quad (3.38)$$

Que dice que o la compresibilidad isotérmica diverge o el calor específico diverge o ambos. β y n son la temperatura y densidad en el punto crítico. Ahora se mostrará que se obtiene que, en general,

$$\frac{1}{C_n} \neq 0$$

y

$$\frac{1}{\kappa_\beta} = 0$$

Como se supuso desde el inicio que $\lambda_2 \neq 0$ y sustituyendo (3.38) se tiene que

$$\lambda_2 = - \left(\frac{1}{\beta^2 C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right) \neq 0 \quad (3.39)$$

Si se supone que

$$\frac{1}{C_n} = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{\kappa_e} \neq 0 \quad (3.40)$$

De la ecuación (3.10) se tiene una relación para κ_β y κ_e dada por

$$-\frac{1}{n^2 \kappa_e} - \frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right)^2}{-\frac{1}{\beta^2 C_n}} = -\frac{1}{\kappa_\beta n^2} \quad (3.41)$$

como se quiere que se cumpla (3.40) y, por segunda ley, el lado derecho tiene que ser negativo, se tendría que hallar que $\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right)_c \sim \frac{1}{C_n}$ para que

$$-\frac{1}{\kappa_\beta} \sim -\frac{1}{\kappa_e} \quad (3.42)$$

Estas condiciones requieren una forma muy restringida para la función de entropía $s(e, n)$ cerca del punto crítico. Por otro lado, si $\frac{1}{C_n} \neq 0$, es decir, se tendría que la capacidad calorífica no diverge haciendo que $\frac{1}{\kappa_\beta} = 0$ fuera solución. Este caso se cumple para *van Der Waals* y la *Teoría de Landau* como se verá en el capítulo 5.

- Se supone ahora que $\lambda_1 = 0$ y $\lambda_2 = 0$

$$\Rightarrow \lambda_2 = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\beta^2 C_n} - \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right) - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{\beta^2 C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right)^2 + \frac{4}{\beta^2 C_n n^2 \kappa_\beta} \right]^{\frac{1}{2}} = 0$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\beta^2 C_n} - \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{\beta^2 C_n} + \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right)^2 + \frac{4}{\beta^2 C_n n^2 \kappa_\beta} \right]^{\frac{1}{2}} = 0$$

Sumando las expresiones se tiene que

$$\left(-\frac{1}{\beta^2 C_n} - \frac{1}{n^2 \kappa_e} \right) = 0 \quad (3.43)$$

Por lo que, se tiene que en este caso sí se cumple que $\frac{1}{C_n} = 0$, $\frac{1}{\kappa_e} = 0$, $\frac{1}{\kappa_\beta} = 0$ que es el caso que se presenta en todos los fluidos reales de sustancias puras.

En el siguiente capítulo se abordará el fluido de van der Waals, como un ejemplo analítico donde se pueden calcular todas las propiedades aquí descritas. Más adelante, por completez, se tocará el problema de los exponentes críticos de dicho modelo.

Capítulo 4

Entropía y propiedades críticas del fluido de van der Waals

La ecuación de gas ideal no permite describir las transiciones de fase ya que dicha ecuación dice que para toda presión p y temperatura T dadas, el sistema es siempre uniforme.

En 1873 J.D van der Waals hizo algunas correcciones a la ecuación de gas ideal donde tomó en cuenta, de manera aproximada, las interacciones entre átomos. En esta corrección van der Waals propone que el efecto de las interacciones altera a la presión y volumen del sistema. Por un lado, nota que existen volúmenes efectivos, es decir, toma en cuenta el volumen aproximado de cada átomo, lo que no permite que los átomos tengan todo el volumen disponible. Y, por otro, también toma en cuenta que si los átomos sienten fuerzas atractivas entre sí hace que la presión en las paredes disminuya dando lugar a una presión efectiva. Considerando lo anterior, se obtiene que la ecuación de van der Waals está dada por [9]

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - a\frac{N^2}{V^2} \quad (4.1)$$

donde, a es una constante positiva que toma en cuenta las interacciones repulsivas entre los átomos y b es aproximadamente 4 veces el volumen de cada átomo y representa una interacción repulsiva entre ellos.

En este capítulo se analizarán las propiedades geométricas de la superficie $s = s(e, n)$, tomando como ejemplo la ecuación de estado de van der Waals. Para este análisis es necesario conocer a la entropía como función de su energía y número de partículas por unidad de volumen.

Partimos de la energía libre de Helmholtz, para el fluido de van der Waals que está dada por [?]

$$F(N, V, T) = -NkT \left\{ \ln \left(\frac{V - Nb}{N\lambda_T^3} \right) + 1 \right\} - N \frac{N}{V} a \quad (4.2)$$

donde, λ_T es la longitud de onda térmica de de Broglie y es de la forma

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (4.3)$$

Por lo que, la energía de Helmholtz por unidad de volumen está dada por

$$f = -nkT \left[\ln \left(\frac{1 - nb}{n} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 \right] - an^2. \quad (4.4)$$

Recordando que la *relación de Euler* para la energía libre de Helmholtz está dada por, $f = e - Ts$, tomando derivadas y sustituyendo el valor de e se obtiene que

$$df = -sdT - \mu dn$$

de donde se obtiene el valor de la entropía a partir de

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_n. \quad (4.5)$$

A partir de la ecuación (4.4) se obtiene que la entropía por unidad de volumen está dada por

$$s(n, T) = nk \left[\ln \left(\frac{1 - nb}{n\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (4.6)$$

Por conveniencia expresaremos las cantidades termodinámicas de manera adimensional y apropiada para el estudio de la geometría de la entropía, realizaremos un breve paréntesis para calcular los valores críticos de dichas variables termodinámicas. Más adelante también haremos uso de estos resultados en el punto crítico.

4.1. Valores del punto crítico

Partiendo de la expresión para la presión que está dada por

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2}{V^2}a \quad (4.7)$$

las condiciones del punto crítico se definen a partir de las condiciones en el punto de inflexión, esto es

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0, \quad (4.8)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = - \frac{NkT}{(V - Nb)^2} + 2 \frac{N^2 a}{V^3} = 0, \quad (4.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right) = 2 \frac{NkT}{(V - Nb)^3} - 6 \frac{N^2 a}{V^4} = 0. \quad (4.10)$$

Resolviendo estas dos ecuaciones obtenemos el volumen crítico,

$$V_c = 3Nb \quad (4.11)$$

y la temperatura crítica kT_c

$$kT_c = \frac{8a}{27b}. \quad (4.12)$$

Entonces, sustituyendo V_c y kT_c en la ecuación (4.7) se obtiene la expresión para la presión en el punto crítico

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (4.13)$$

Para los siguientes cálculos se harán variables reducidas, por lo que se tomará $\tilde{T} = \frac{kT}{kT_c}$, $\tilde{n} = \frac{n}{n_c}$, $\tilde{f} = \frac{f}{n_c kT_c}$. De esta forma se tiene

que el punto crítico se da para $\tilde{T} = 1$ y $\tilde{n} = 1$, $\tilde{e} = \frac{3}{8}$.

De lo anterior reescribimos (4.4) en términos de las variables reducidas, quitando las tildes para hacer más ligera la notación

$$f(n, T) = -nT \left[\ln \left(\frac{3-n}{n} \right) + \frac{3}{2} \ln(T) + c_0 \right] - \frac{9}{8}nb^2 \quad (4.14)$$

con, $c_0 = 1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi b^{\frac{2}{3}} mkT_c}{h^2} \right)$ y la entropía, $s(n, T)$, queda como

$$s(n, T) = \frac{3n}{2} + n \left[\ln \left(\frac{3-n}{n} \right) + \frac{3 \ln(T)}{2} + c_0 \right]. \quad (4.15)$$

4.2. Superficie de entropía y curva de coexistencia

En la sección anterior se encontraron las expresiones para la entropía como función del número de partículas por unidad de volumen y la temperatura, $s(n, T)$, sin embargo la función de interés es la entropía como función de la energía y del número de partículas por unidad de volumen, $s(e, n)$. Para encontrar dicha función se tiene que la relación de Euler para la energía está dada por $e = f + Ts$, por lo que la energía es de la forma

$$e(T, n) = -\frac{3}{8}n(3n - 4T) \quad (4.16)$$

de donde se obtiene que la temperatura está dada por

$$T(e, n) = \frac{2e}{3n} + \frac{3n}{4} \quad (4.17)$$

por lo que, sustituyendo el valor de (4.17) en (4.15) se obtiene a la entropía como función de la energía y el número de partículas por unidad de volumen,

$$s(e, n) = n \left(c_0 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2e}{3n} + \frac{3n}{4} \right) + \ln \left(\frac{3-n}{n} \right) \right) + \frac{3n}{2}. \quad (4.18)$$

Tomando la ecuación (4.18) y con ayuda de la herramienta *Mathematica* se encuentra cómo es la superficie de entropía en una vecindad cercana al punto crítico, para el modelo de van Der Waals, que se muestra en la figura 4.1.

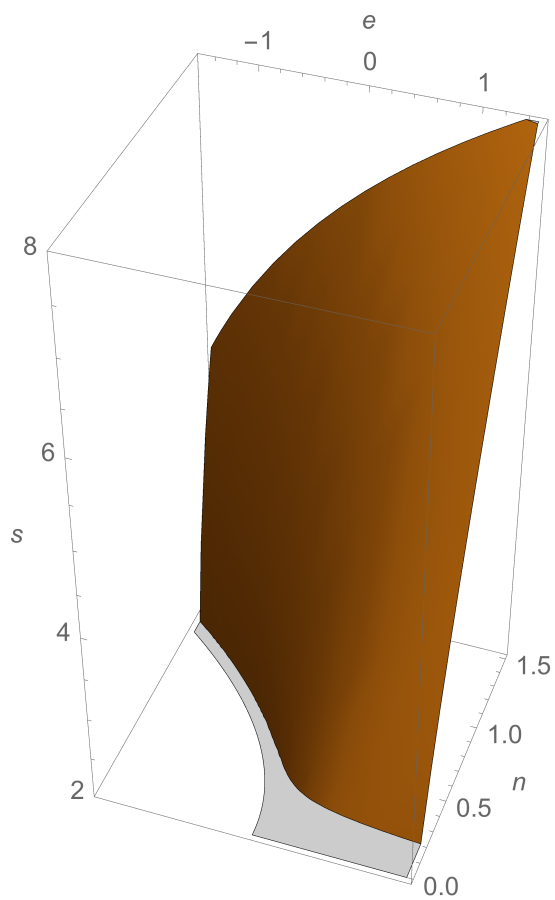


Figura 4.1: Superficie de entropía para el modelo de van Der Waals. Dejando correr la energía, e , en el intervalo $(-1,5, 1,5)$ y el número de partículas, n , dentro del intervalo $(0, 1,5)$, para así garantizar que una vecindad cercana al punto crítico

Una vez encontrada la superficie de entropía resulta de interés ver como es el comportamiento de la *curva de coexistencia* y el *punto crítico* dentro de dicha superficie. Para realizar la construcción de la línea de coexistencia se debe recordar que la condición de *coexistencia* entre fases es que, para una temperatura, T , dada, se tienen dos valores diferentes para las densidades, dadas por, n_ℓ y n_g , tal que sus presiones y potenciales químicos son iguales. Es decir, se cumple que entre estas dos fases hay equilibrio termodinámico. Dicho de otra forma se cumple que

$$\begin{aligned} p(n_\ell, T) &= p(n_g, T,) \\ \mu(n_\ell, T) &= \mu(n_g, T), \end{aligned} \quad (4.19)$$

A partir de lo anterior se quiere encontrar ecuaciones para la presión y el potencial químico que ayuden a la construcción de la línea de coexistencia. Tomando la ecuación (4.14) se puede encontrar el potencial químico en términos de estas nuevas variables dado por

$$\mu(n, T) = \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_T = -\frac{3nt}{n-3} + \frac{6T}{n-3} - T \ln \left(\frac{3}{n} - 1 \right) - \frac{9n}{4} - \frac{3}{2}T \ln(T), \quad (4.20)$$

también, recordando que la presión por unidad de volumen se puede encontrar a partir de tomar $p = -f(n, t) + n\mu(n, T)$, por lo que se obtiene que la presión está dada por

$$p = -\frac{3n(3n^2 - 9n + 8T)}{8(n-3)}. \quad (4.21)$$

De las ecuaciones (4.20) y (4.34) se pueden calcular numéricamente las raíces del sistema de ecuaciones (4.19), encontrando así valores para el número de partículas de las fases líquido y vapor. Sustituyendo el valor encontrado en las expresiones de la energía, ecuación (4.16) y entropía, ecuación (4.18), permite realizar la construcción de la curva de coexistencia, que se muestra en la figura 4.2.

Como anteriormente se mencionó, uno de los objetivos es construir la superficie de entropía para el modelo de van Der Waals. Se puede graficar la expresión (4.16) donde la zona de interés es cerca del punto crítico. De lo anterior se obtiene la figura 4.3. donde se

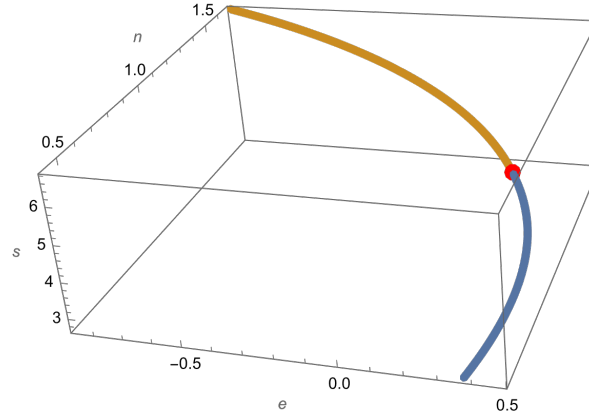


Figura 4.2: Curva de coexistencia para las fases líquido y vapor, en una vecindad cercana al punto crítico. La curva azul representa la fase vapor. La curva naranja representa la fase líquido. Finalmente, el punto rojo representa el punto crítico.

muestra la superficie de entropía con la línea de coexistencia de fases, líquido-vapor y el punto crítico de van der Waals.

Se quiere ver como es el comportamiento de las isothermas e isoquímicas cuando cruzan la línea de coexistencia alrededor del punto crítico. Para ello se construyen isothermas e isoquímicas para $T < T_c$, $T = T_c$ y $T > T_c$.

Para hacer la construcción de las isothermas que cruzan a la línea de coexistencia se toma un valor fijo de temperatura alrededor de la temperatura crítica que está dada por $T_c = 1$. Este valor es sustituido en la ecuación de la energía, dada por la ecuación (4.16). De esta energía obtenida se sustituye en la ecuación (4.18), para la entropía, por lo que al graficarla se obtiene la figura 4.4 que nos muestra a una isoterma para $T < T_c$.

Para la construcción de la isoquímica se necesita una ecuación para la temperatura tal que sea función del potencial químico y el número de partículas, dicha ecuación se puede obtener a partir de la expresión (4.20), obteniendo

$$T(n, \mu) = \frac{\mu - \frac{9n}{4}}{\frac{6-3n}{n-3} - \ln\left(\frac{3}{n} - 1\right) - \ln(t)^{\frac{3}{2}}}. \quad (4.22)$$

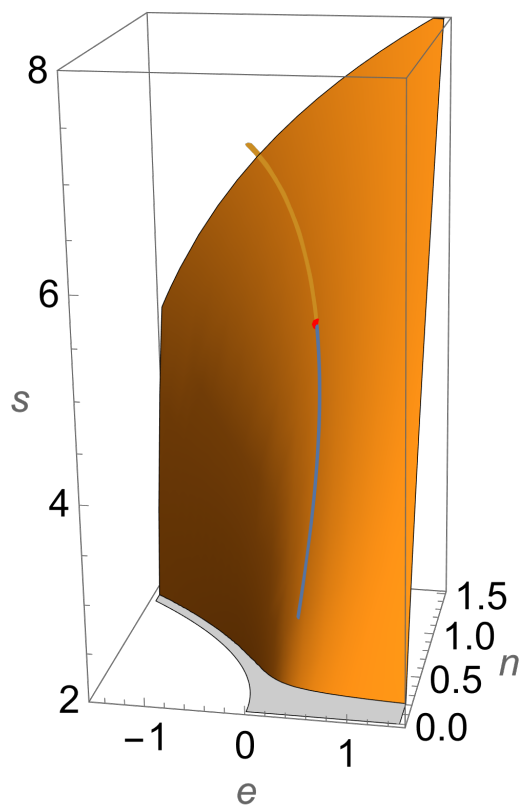


Figura 4.3: Superficie de entropía con línea de coexistencia y punto crítico

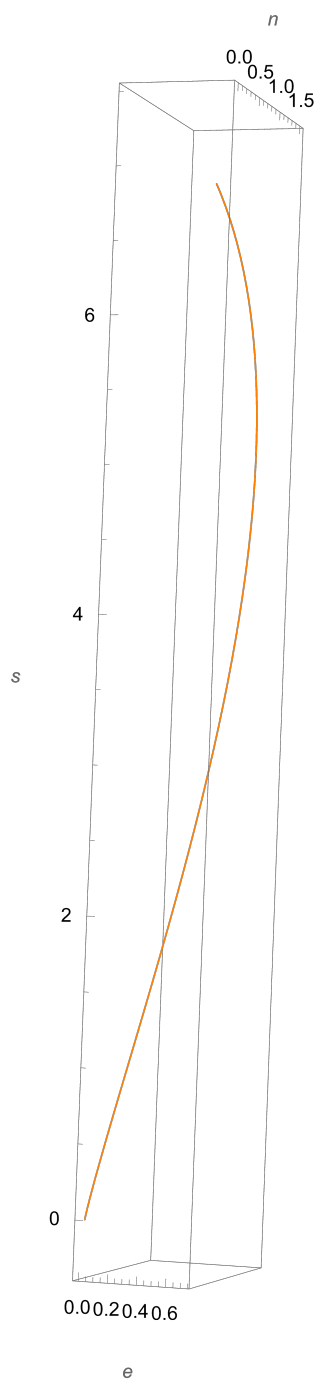


Figura 4.4: Isotherma para $T = 0,89$, obtenida con la función *ParametricPlot3D* de *Mathematica*. Tomando a n como el parámetro libre de $(0, 1,5)$

Utilizando la misma temperatura para la construcción de la isoterma se puede conocer a la isoquímica, tal que cumpla con estar asociada a dicha isoterma.

Se calcula un valor para μ . Este valor encontrado para μ permite resolver de manera numérica a la ecuación (4.22). Lo anterior permite realizar la construcción de la isoquímica para $T < T_c$ que se muestra en la figura 4.3.

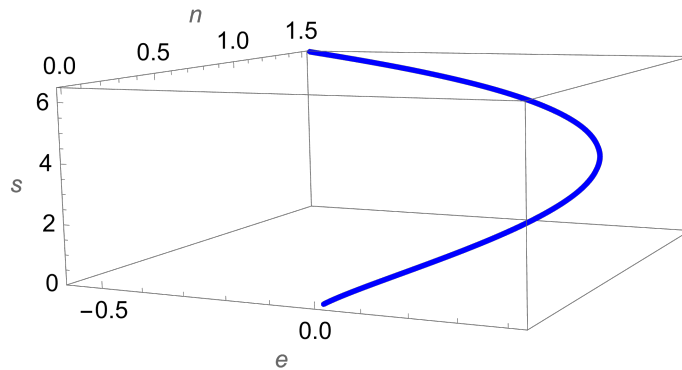


Figura 4.5: Isoquímica con $\mu = -4,04989$

Uniendo las figuras anteriores se puede obtener la figura 4.6 donde se muestra a la superficie de entropía y la línea de coexistencia para las fases de líquido y vapor. De esta forma se puede analizar el comportamiento de las isothermas e isoquímicas cercanas al punto crítico.

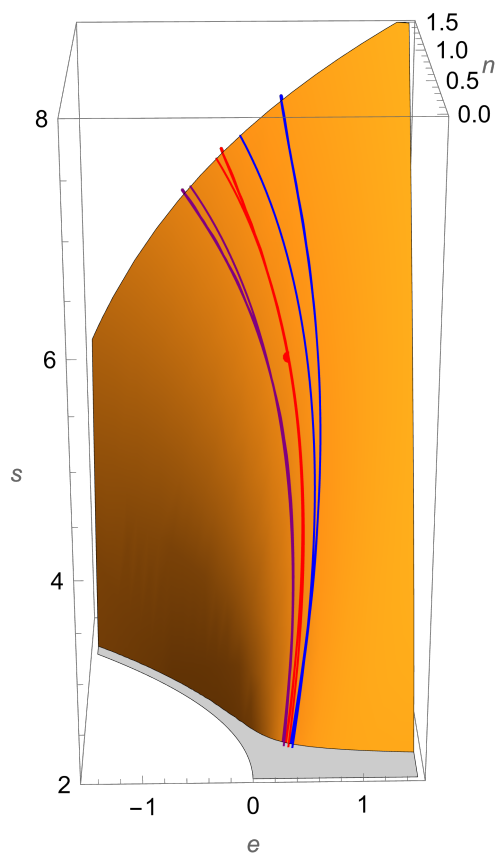


Figura 4.6: Superficie de entropía con la línea de coexistencia y las isothermas e isoquímicas encontradas. Las líneas continuas (azul, roja y rosa) representan a las isothermas, las líneas punteadas representan a las isoquímicas. En particular, las líneas rojas, punteadas y continuas, muestran la isoterma e isoquímica de la temperatura crítica

4.3. Curvaturas de a superficie de entropía en el modelo de van der Waals

A partir de la entropía encontrada en la ecuación (4.18) se pueden calcular las curvaturas para el fluido de van der Waals estudiadas en el capítulo anterior. Para ello se calculan las entradas del tensor de curvatura \tilde{K} , que están dadas por las segundas derivadas de la entropía, esto es,

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right) = -\frac{2}{3n\left(\frac{2e}{3n} + \frac{3n}{4}\right)^2} \quad (4.23)$$

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2}\right) = \frac{3(-64e^2(n^2 - 6n + 15) + 288e(n^2 - 6n + 6)n^2 + 81(n^2 - 6n + 3)n^4)}{2(n-3)^2n(8e + 9n^2)^2} \quad (4.24)$$

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}\right) = \frac{12(8e - 9n^2)}{(8e + 9n^2)^2}. \quad (4.25)$$

En el capítulo anterior se encontraron las expresiones de los valores propios mismos que representan las curvaturas principales de la superficie $s(e, n)$, éstos estaban dados por

$$\Rightarrow \lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\left(\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right)_e \right) \pm \left[\left(\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right)_e \right)^2 + 4 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.26)$$

Por lo que, al substituir los valores de las segundas derivadas para van der Waals se obtiene que las curvaturas principales de la superficie están dadas por

$$\begin{aligned} \lambda_1 = & \frac{1}{4} \left(3 \left[\left(-64e^2((n-6)n + 15) + 288en^2((n-6)n + 6) + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. n^2(n(n(81(n-6)n + 307) - 384) + 576)) \right)^2 + 256(n-3)^4(8en - 9n^3)^2 \right] / \right. \\ & \left. \left((n-3)^4n^2(8e + 9n^2)^4 \right)^{1/2} + \frac{54n}{8e + 9n^2} + \frac{96(9e - 2)n}{(8e + 9n^2)^2} + \right. \\ & \left. \frac{2}{n-3} - \frac{6}{(n-3)^2} - \frac{5}{n} \right) \quad (4.27) \end{aligned}$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{4} \left(-3 \left[(-64e^2((n-6)n+15) + 288en^2((n-6)n+6) + n^2(n(n(81(n-6)n+307) - 384) + 576))^2 + 256(n-3)^4(8en - 9n^3)^2 \right] / \left((n-3)^4 n^2 (8e + 9n^2)^4 \right)^{1/2} + \frac{54n}{8e + 9n^2} + \frac{96(9e - 2)n}{(8e + 9n^2)^2} + \frac{2}{n-3} - \frac{6}{(n-3)^2} - \frac{5}{n} \right) \quad (4.28)$$

Si se realiza una gráfica de las curvaturas principales, cercanas al punto crítico, se puede obtener la figura 4.7. En dicha figura es posible observar que la curvatura principal correspondiente a λ_1 toca al cero en 3 puntos, y de estos puntos los más interesantes se dan en 0,6 y 1, como se muestra en la figura 4.8. En estos dos puntos muestran que el de la compresibilidad isotérmica se vuelve cero para la curva espinodal, punto 0,6, y el punto crítico, que corresponde a 1, por lo que muestra una consistencia con la teoría general expuesta en el capítulo anterior.

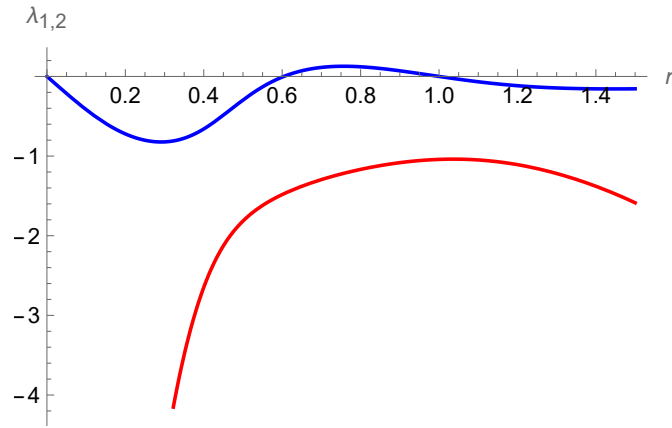


Figura 4.7: Curvaturas principales de la superficies. La línea azul es λ_1 y la línea roja es λ_2

También se puede observar en la figura 4.7 que la curvatura asociada a λ_2 es siempre negativa, tal y como se esperaba debido a la concavidad de la entropía. Para la curvatura asociada a λ_1 se tiene que es negativa, pero en una vecindad en el eje n tomada de 0,6 a 1 se tiene que la curvatura se vuelve positiva, contradiciendo la concavidad de la entropía, sin embargo, este resultado se tiene debido

a que en esta vecindad se va de la curva espinodal al punto crítico, es decir, se pasa por la zona inestable del modelo de Van der Waals, por lo que no hay una contradicción con lo esperado.

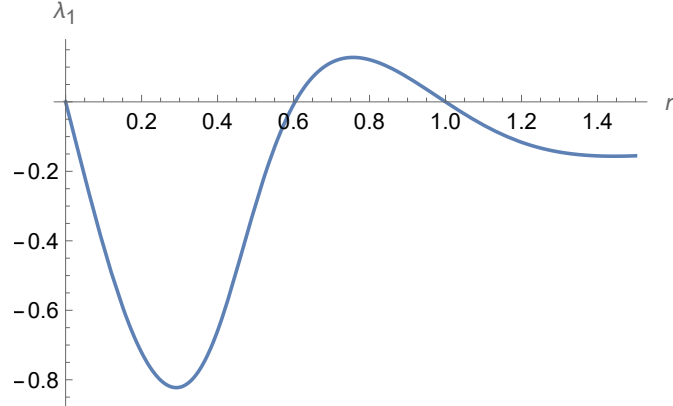


Figura 4.8: Curvatura principal λ_1 , con n el parámetro libre tomado de 0,001 a 0,6

Por otro lado, es importante recordar que los valores propios del tensor de curvatura no sólo muestran las curvaturas principales de la superficie, también, permiten definir dos curvaturas, *curvatura gaussiana* y *curvatura media*. Por lo que, para el modelo de Van der Waals, la curvatura gaussiana está dada por

$$G = \frac{864(8e - 3n^2(n^2 - 6n + 6))}{(n - 3)^2(8e + 9n^2)^3}, \quad (4.29)$$

y la curvatura media es de la forma

$$H = \frac{3}{4(n - 3)^2 n (8e + 9n^2)^2} \left(-64e^2 (n^2 - 6n + 15) + 288en^2 (n^2 - 6n + 6) + n^2 (81n^4 - 486n^3 + 179n^2 + 384n - 576) \right) \quad (4.30)$$

Ya que se conoce cuanto valen las curvaturas media y gaussiana resulta interesante ver su comportamiento geométrico para diferentes temperaturas.

Graficando la curvatura media, figura 4.9, se logra observar que esta se mantiene negativa cuando se toma la temperatura crítica,

línea roja y tiene un comportamiento similiar para temperaturas $T > T_c$, línea azul y $T < T_c$, línea naranja.

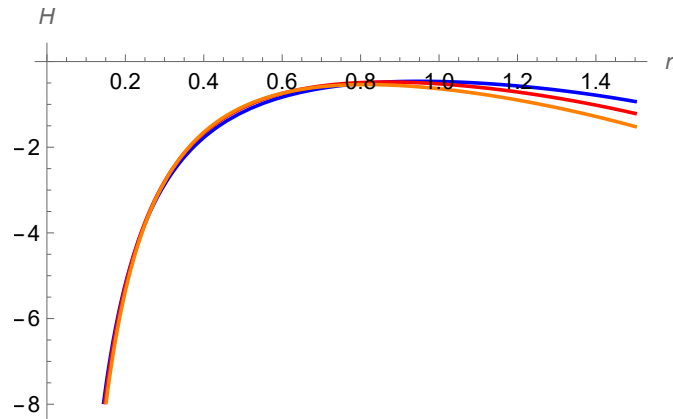


Figura 4.9: Curvatura media para diferentes valores de temperatura, la línea roja muestra a la $T_c = 1$, la línea azul para, $T = 1,2$, y la línea naranja está dada para, $T = 0,89$

En la figura 4.10 se muestra el comportamiento que tiene la curvatura gaussiana. Se puede notar que esta curvatura tienen un comportamiento más interesante conforme cambiamos las temperaturas. Aquí, de manera análoga a la curvatura media, se tomaron diferentes temperaturas $T > T_c$, línea azul, donde se puede observar que la curvatura es en todo momento positiva, tal y como se discutió en el capítulo anterior.

Para $T = T_c$, línea roja, se logra apreciar que la curvatura es positiva, pero cuando entra a la curva espinodal, en 0,6, y en el punto crítico se vuelve cero. Y pasando el punto crítico continúa positiva.

Finalmente, para $T < T_c$, línea naranja, se tiene que la curvatura inicia positiva, luego la curvatura se vuelve negativa en una vecindad, cuando la curvatura cercana a la curva espinodal, para después volver a ser positiva, es decir, se tiene un cambio de curvatura en la vecindad de 0,61 a 1,49.

De los resultados gráficos, mostrados anteriormente, se logró notar que $\lambda_1 = 0$ cuando toca al punto crítico y a la curva espinodal. A

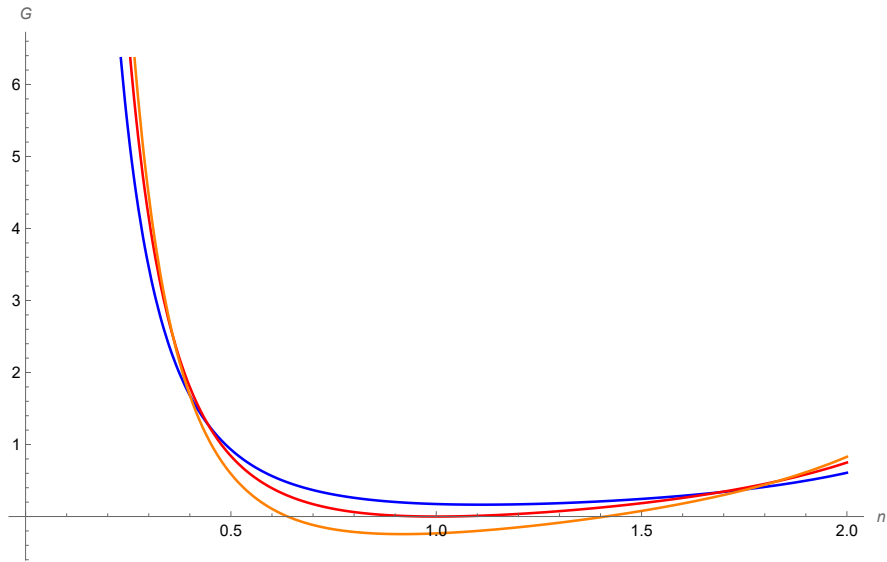


Figura 4.10: Curvatura Gaussiana para diferentes valores de temperatura, la línea roja muestra a la $T_c = 1$, la línea azul es a $T = 1,2$ y la línea naranja está dada a $T = 0,89$

partir de esto y por definición de la curvatura gaussiana se tiene que esta también es cero cuando está en la curva espinodal y en el punto crítico. Esto permite decir que en la superficie de entropía, para el modelo de Van der Waals, cuando se tiene al punto crítico y a la curva espinodal, cumple con tener una de sus curvaturas principales y la curvatura gaussiana iguales a cero. Cuando se tiene curvatura igual a cero se define al lugar geométrico como un plano. Por lo que se puede decir que en el punto crítico y en la curva espinodal la superficie de entropía es localmente un plano.

4.4. Curva espinodal

Como se menciono anteriormente, la ecuación de van der Waals permite estudiar las transiciones de fase de una sustancia pura normal. De lo anterior se logró encontrar que para temperaturas por debajo de la temperatura crítica se encuentran estados que son metaestables o inestables, como se muestra en la figura 4.11. Se entiende por estado metaestables a los estados que no son completamente estables tal que, cualquier fluctuación externa sobre el sistema pro-

voca que éstos pasen al estado estable más cercano. Un ejemplo de estados metaestables son el gas subenfriado, donde los parámetros pertenecen a un estado líquido, pero sus propiedades pertenecen a un estado gaseoso. Un líquido supercalentado, que es un estado donde los parámetros pertenecen a un estado gaseoso pero sus propiedades describen a un estado líquido.

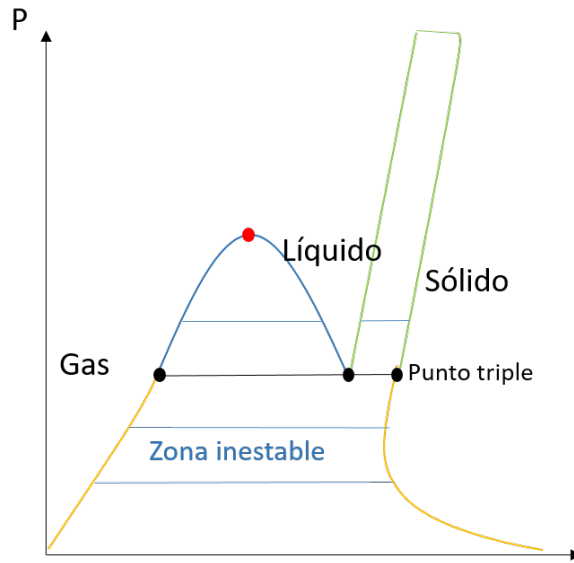
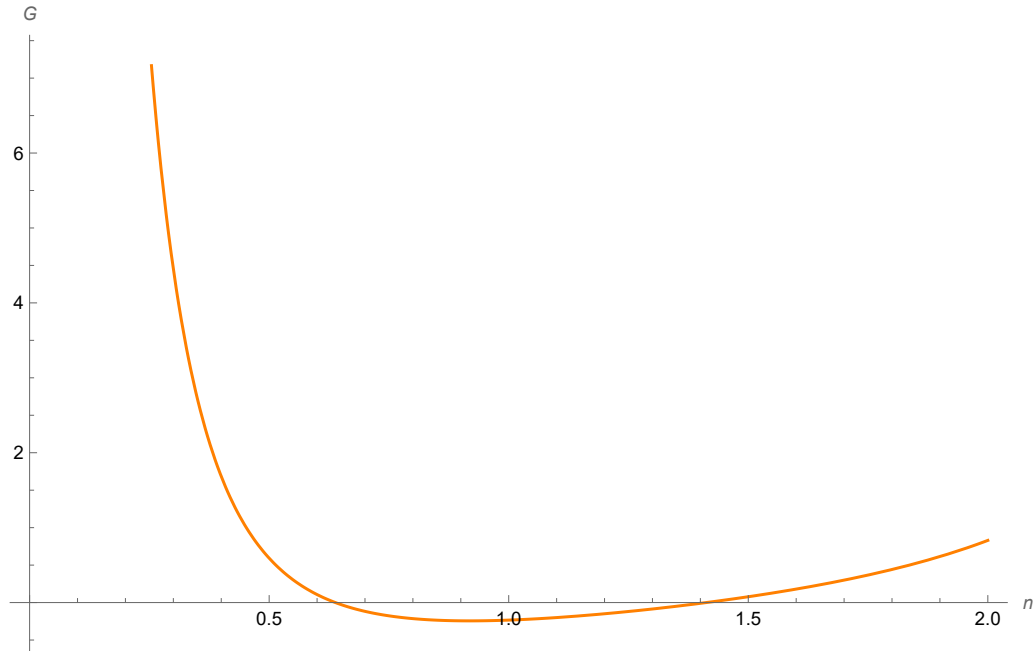


Figura 4.11: Zona prohibida para el fluido de van der Waals en el diagrama p vs n

Por otro lado, los estados inestables son aquellos estados “prohibidos” del sistema ya que en estos se viola la segunda ley, esto se puede dar cuando la pendiente es negativa para la compresibilidad isotérmica.

Dentro de los diagramas de fase existe una curva llamada *curva espinodal*, dicha curva se encuentra por debajo de la línea de coexistencia y divide a los estados metaestables e inestables.

En la sección anterior se encontró que para la curva espinodal una de las curvaturas principales, λ_1 , y la curvatura gaussiana se vuelve cero. A partir de tener la curvatura gaussiana para $T < T_c$, se puede hacer la construcción para la curva espinodal completa.

Figura 4.12: Curvatura gaussiana para $T = 0,89$

En la figura 4.12 se puede obtener que la curvatura gaussiana se vuelve cero en 0,61 y 1,49. Tomando como referencia estos valores se puede resolver numéricamente la ecuación de curvatura gaussiana para van der Waals cuando ésta es cero. De lo anterior, es posible hacer la construcción para la curva espinodal ya que se resuelve cuando se esta en la zona donde $T < T_c$.

La unión de las figuras 4.13 y 4.14 da la curva espinodal. En la sección 4.2 se mostró como es la superficie de entropía para la ecuación de van der Waals. También, se encontró la curva de coexistencia y algunas de las isothermas e isoquímicas del sistema, en la figura 4.14 se muestran todas las curvas previamente mencionadas.

La isoterma e isoquímica, líneas azules, cuando pasan por debajo de la curva espinodal se puede observar que las curvas no sólo se cruzan en los puntos donde se encuentran el inicio del estado líquido y vapor, también se tocan en puntos por debajo de dicha curva.

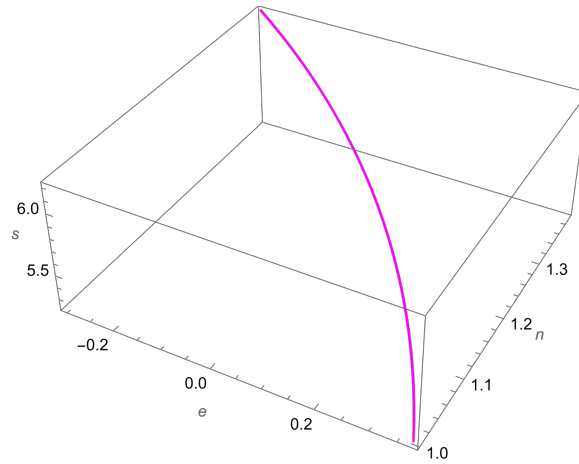


Figura 4.13: Resolviendo para $n = 1,49$.

Lo anterior resulta ser una violación a la segunda ley, es decir, se encuentran en la zona de los estados inestables o zona prohibida, ya que es aquí donde la ecuación de estado de van der Waals pierde analiticidad, por lo que con ésta ecuación no es posible describir que es lo que pasa dentro de estas zonas.

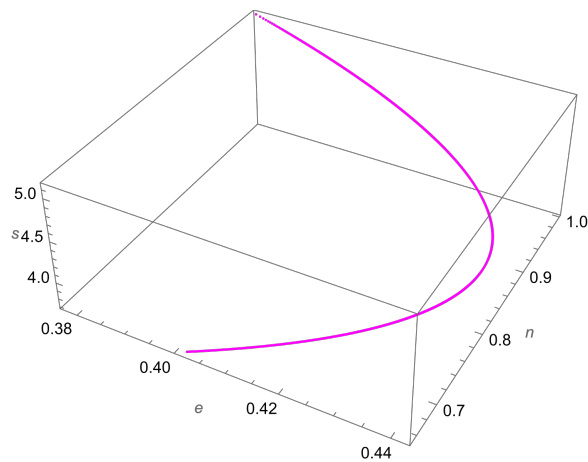


Figura 4.14: Resolviendo para $n = 0,615$

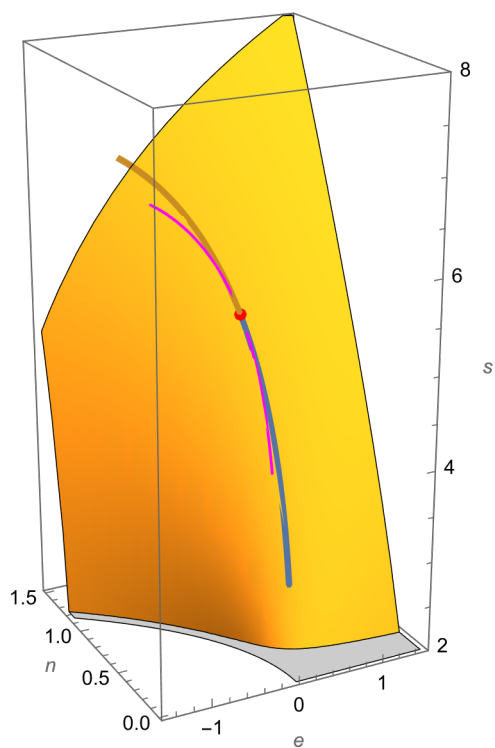


Figura 4.15: Superficie de entropía para la ecuación de van der Waals. La línea magenta representa a la curva espinodal, el punto rojo es el punto crítico y la línea azul-naranja, representa a la curva de coexistencia.

4.5. Relación Gibbs-Duhem

Dentro de la termodinámica existen diferentes potenciales termodinámicos que permiten conocer toda la información del sistema con diferentes variables termodinámicas. Uno de estos potenciales es la *relación Gibbs-Duhem*, que permite trabajar con las variables intensivas del sistema, es decir, se tiene

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0. \quad (4.31)$$

Tomando la anterior expresión por unidad de volumen y despejando a la presión, p , se obtiene que

$$dp = sdT + nd\mu, \quad (4.32)$$

es decir, se tiene una equivalencia entre las variables $s = s(e, n)$ y $p = p(\mu, T)$, lo anterior permite trabajar en el espacio $p(\mu, T)$ de forma análoga a trabajar en el espacio $s(e, n)$.

En la sección 4 se encontró una expresión para el potencial químico μ como función del número de partículas n y la temperatura T , dada por

$$\mu(n, T) = -ct - \frac{3t}{n-3} - t \ln\left(\frac{3}{n} - 1\right) - \frac{9n}{4} - \frac{3}{2}t \ln(t). \quad (4.33)$$

Cuando se escribe a la presión como unidad de volumen se obtiene

$$p(n, T) = -\frac{3n(3n^2 - 9n + 8t)}{8(n-3)}. \quad (4.34)$$

Con ayuda de la herramienta *Python* se puede resolver la ecuación (5.20) utilizando el método de bisección, tomando $c = 3$. Como soluciones se encuentran diferentes valores para n . A partir de las n 's encontradas estas se sustituyen en la ecuación (4.34), para así poder obtener a la presión de la forma $p = p(\mu, T)$. Finalmente, se gráfica $p(\mu, T)$ obteniendo la superficie para la presión, figura 4.15.

Como se quiere ver las analogías entre $s(e, n)$ y $p(\mu, T)$ se busca como es la línea de coexistencia y el punto crítico. Para la curva de coexistencia se utiliza el mismo método que se explico en la sección 4.2 y para el punto crítico se toma (μ_c, T_c, p_c) , obteniendo la figura

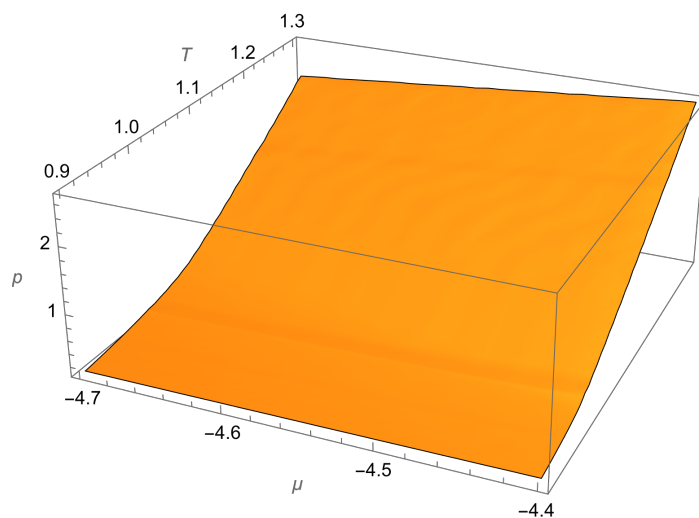


Figura 4.16: Superficie para la presión, p .

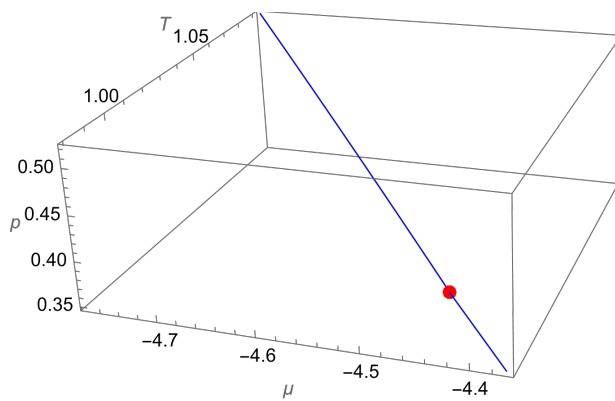


Figura 4.17: Línea de coexistencia y punto crítico

4.16.

Juntando las figuras 4.15 y 4.16 se obtiene como es el comportamiento de la línea de coexistencia cuando se encuentra en la superficie de presión, tal y como se muestra en la figura 4.17

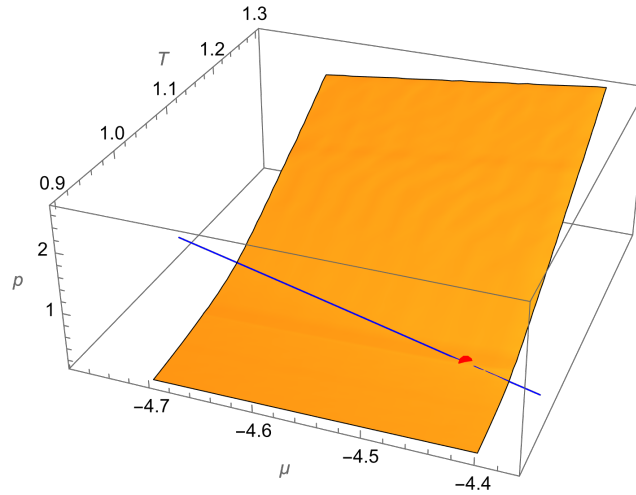


Figura 4.18: Superficie de presión, la línea azul representa la curva de coexistencia y el punto rojo es el punto crítico

Capítulo 5

Conexión entre la teoría de van der Waals y la teoría de Landau en la cercanía del punto crítico

Como se mencionó en la introducción, el propósito de este capítulo es, por un lado, realizar analogía correcta entre los modelos de campo medio de van der Waals y de Landau de los sistemas magnéticos; y, por otro, el mostrar explícitamente que se tiene una forma del modelo de van der Waals que obedece escalamiento.

Los materiales magnéticos son sistemas termodinámicos cuya relación puede expresarse como,

$$E = E(S, V, N, M), \quad (5.1)$$

donde la magnetización del material es de la forma $\vec{M} = M\hat{e}$, con M constante en todo el cuerpo y \hat{e} una dirección arbitraria.

De esta manera es posible escribir la primera ley de la termodinámica, de forma diferencial,

$$dE = Tds - pdV + \mu dN + HdM \quad (5.2)$$

donde HdM es el trabajo magnético hecho sobre el material, con H el campo magnético externo.

La relación de Euler para materiales magnéticos se define de la forma

$$E = TS + HM - pV + \mu N \quad (5.3)$$

Para el caso de la energía libre de Helmholtz se tiene que está dada por

$$F = E - TS \quad (5.4)$$

por tanto, de forma diferencial es

$$dF = -SdT + HdM - pdV + \mu dN \quad (5.5)$$

De igual forma que se vio en el capítulo anterior, a partir de tener la energía libre de Helmholtz del sistema magnético, es posible conocer las cantidades termodinámicas involucradas. Se tiene que el campo magnético externo estará dado por

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T = H \quad (5.6)$$

Además, F cumple con ser concava en T y convexa en M . A partir de la convexidad se cumple que la susceptibilidad magnética es positiva,

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)_T > 0 \quad (5.7)$$

La relación fundamental en términos de la energía libre de Helmholtz se define como $F = F(T, M, V, N)$ y esta contiene toda la termodinámica del sistema.

De lo anterior y por la extensividad de F se sabe que la energía de Helmholtz por unidad de volumen está dada por $F = Vf(T, n, m)$, es decir, de forma diferencial se tiene que

$$df = -sdT + Hdm \quad (5.8)$$

usualmente se considera un material sólido con $n = cte$, por lo que las únicas variables son m y T

5.1. Teoría de Landau

Del estudio de la termodinámica de los materiales magnéticos se encontró que el ferromagnetismo es también una fase de la materia de forma análoga a cualquier fase de los fluidos. Más aún, se encontró que existe una transición de fase de segundo orden entre las fases paramagnéticas y ferromagnéticas. Es decir, existe una temperatura crítica, T_c , tal que, cuando el material se encuentra por encima de dicha temperatura, $T > T_c$, se comporta como un material paramagnético, esto quiere decir que en ausencia de un campo magnético externo H , la magnetización del material es cero $M = 0$. Aquí la única forma de tener magnetización en el material es sólo si el campo magnético externo es distinto de cero.

Para temperaturas por debajo de la temperatura crítica, $T \leq T_c$, el material se vuelve ferromagnético, es decir, el material se magnetiza de forma espontánea en ausencia de campo externo, esto es, la magnetización es distinto de cero $M \neq 0$, incluso cuando el campo externo, H , es cero. A esta temperatura crítica se le conoce como *temperatura de Curie* y es característica para cada material.

Landau propuso un modelo que es capaz de describir la *transición de fase paramagnetismo-ferromagnetismo*. Dicho modelo fue utilizado como inspiración para otras teorías que ayudaron a una mejor comprensión y un mejor estudio para las transiciones críticas, así como el concepto de *rompimiento espontáneo de la simetría*.

En este modelo se quiere estudiar $F = Vf(m, T)$ cerca del punto crítico. Haciendo la fuerte suposición de que $f(m, T)$ es analítica en el punto crítico Landau encontró que se podía realizar una expansión de Taylor a segundo orden alrededor de dicho punto, de donde se obtiene que

$$f(m, T) = f(m_c, T_c) - s_c(T - T_c) + H_c(m - m_c) - \frac{C_m}{T_c}(T - T_c)^2 + a_0(T - T_c)(m - m_c)^{\frac{5}{2}} + b_0(m - m_c)^4 \quad (5.9)$$

donde se debe cumplir $b_0 > 0$ para poder garantizar que se tiene un mínimo estable para F . Sin pérdida de generalidad, se escoge $a_0 > 0$ sé que la entropía en el punto crítico es positiva $s_c > 0$ y por

concavidad en T , $C_m > 0$

Como se mencionó anteriormente, el desarrollo de Taylor se realiza en la vecindad del punto crítico, por lo que, se tiene que $H = H_c = 0$, $m = 0 \equiv m_c$ y $T = T_c$. Además, debe notarse que no se pueden tener elementos lineales para la magnetización, m , en la ecuación (5.9). Lo anterior se debe a que m es un vector, por lo que, su Hamiltoniano debe ser invariante rotaciones direcciones, esto quiere decir que para un valor dado de m , la energía libre debe valer lo mismo para $-m$. Si hubiera un término lineal en la magnetización diría que existe una dirección particular donde se da la magnetización, sin embargo, esto no es así, sólo puede ser función de m con potencias pares, es decir,

$$f(m, T) = f_c - s_c(T - T_c) - \frac{C_m}{T_c}(T - T_c)^2 + \frac{a_0}{2}(T - T_c)m^2 + \frac{b_0}{4}m^4 \quad (5.10)$$

A partir de la ecuación (5.8) se tiene que el campo magnético está dado por

$$H = \left(\frac{\partial f}{\partial m} \right)_T \quad (5.11)$$

por lo que, se obtiene que

$$H = a_0(T - T_c)m + b_0m^3 \quad (5.12)$$

Ahora, se quieren ver cuales son las soluciones de la ecuación (5.12). Cuando se considera el caso $T > T_c$ y tomando $H = 0$ se tiene que la única solución se da cuando $m = 0$

Y haciendo tender a la temperatura crítica la magnetización m es muy pequeña, obteniendo,

$$m(H, T) = \frac{H}{a_0(T - T_c)}. \quad (5.13)$$

Por otro lado, viendo el caso $T < T_c$ se obtiene que $a_0(T - T_c) < 0$, entonces, tomando $H = 0$ se tiene que de la ecuación (5.12)

$$m [a_0(T - T_c) + b_0m^2] = 0 \quad (5.14)$$

donde se tienen las soluciones $m = 0$ que no es estable pues la susceptibilidad se hace negativa y

$$m = \pm \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{b_0}}$$

Es decir, hay dos soluciones posibles. En la vida real sólo se toma una, indicando que hay rompimiento espontáneo de la simetría. Más abajo discutiremos las propiedades críticas de este modelo.

5.2. Teoría Van der Waals y su conexión con la Teoría de Landau

En el capítulo y secciones anteriores se mostraron dos de los modelos más conocidos y utilizados para describir las transiciones de fase de un material. Por un lado se tiene el modelo de van der Waals que permite describir la transición de fase *líquido-vapor* y por otro lado el modelo de Landau con el que se puede estudiar la transición de fase *ferromagnético-paramagnético*. Es posible encontrar similitudes muy profundas entre dichos modelos. A lo largo de esta sección se mostrarán las aproximaciones necesarias y las similitudes que se tienen entre ambos.

Reescribamos la energía libre de Helmholtz para van der Waals por unidad de volumen, dada por

$$f = -nkT \left[\ln \left(\frac{1 - nb}{n} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 \right] - an^2. \quad (5.15)$$

Recordemos que el punto crítico está dado por $n_c = \frac{1}{3b}$ y $kT = \frac{8a}{27b}$. Lo que se desea ahora es desarrollar la ecuación hasta cuarto orden en $\Delta n = n - n_c$ y segundo orden en $\Delta T = T - T_c$. Por conveniencia usamos variables reducidas, vea la ecuación (4.16 pdf), con $n_c = 1$ y $T_c = 1$. Se obtiene,

$$f(1, 1) \approx f_c - s_c \Delta T + \mu_c \Delta n - (c_0 + \ln(2)) \Delta n \Delta T - \frac{3}{4} \Delta T^2 + \frac{9}{8} \Delta n^2 \Delta T + \frac{27}{32} \Delta n^4 \quad (5.16)$$

Donde, se tiene que la entropía evaluada en el punto crítico está dada por

$$s_c = \frac{3}{2} + c_0 + \ln(2) \quad (5.17)$$

y el potencial químico es

$$\mu_c = - \left(\frac{3}{4} + c_0 + \ln(2) \right). \quad (5.18)$$

Es importante decir que en la ecuación (??) los coeficientes de los términos Δn^3 , $\Delta n^3 \Delta T$ y $\Delta n^2 \Delta T^2$ al ser evaluados en el punto crítico éstos son cero.

Se puede notar que la ecuación (5.16) cumple con tener la forma de energía libre de Landau, salvo una diferencia muy importante que no es tomada en cuenta en la literatura (cita Fisher), veamos. Por un lado la analogía es que el parámetro de orden m de Landau es ahora Δn . Por otro lado, en la teoría de Landau no hay término lineal en m pues el campo crítico es $H_c = 0$ en la teoría de van der Waals sí existen términos lineales en Δn , lo que indica la analogía de H con el potencial químico μ , como se hace en la literatura, es incorrecta. En las siguiente sección esto se hará más claro al calcular los exponentes críticos.

Notamos que la energía libre de van der Waals se puede reescribir como

$$f(n, T) = f_c - s_c \Delta T + (\mu_c - (c_0 + \ln(2)) \Delta T) \Delta n - \frac{3}{4} \Delta T^2 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{\Delta n^2}{\Delta T} - \frac{9}{8} \left(\frac{\Delta n^2}{\Delta T} \right)^2 \right) \quad (5.19)$$

que muestra explícitamente que la energía libre de van der Waals obedece escalamiento.

5.3. Fenómenos críticos

Como se ha mostrado en las secciones anteriores, uno de los puntos más interesantes dentro de las transiciones de fases es el *punto crítico* ya que en dicho punto se cumple con tener una transición continua, sin embargo, en una vecindad alrededor de él se puede observar un comportamiento en las propiedades físicas donde éstas son diferentes al resto de los puntos de la transición. Se denominó *fenómenos críticos* al conjunto de comportamientos que se tienen

dentro de una vecindad muy cercana al punto crítico.

El estudio de los fenómenos críticos ha sido una rama de gran interés dentro de la física, ya que en ella se encontró un comportamiento muy complejo donde ninguno de los modelos utilizados para el estudio de las transiciones de fase era capaz de describir de forma precisa. Sin embargo, dentro de los modelos de van der Waals y Landau se encontraron diferentes parámetros que cumplen con ser iguales entre ellos dando así universalidad, aunque el por qué sigue siendo una pregunta abierta en la actualidad. A lo largo de esta sección se mostrarán los exponentes críticos para los modelos de Van der Waals y Landau hallando que son los mismos, pero también identificando la línea del rompimiento de la simetría en van der Waals.

5.3.1. Van der Waals

En la vecindad del punto crítico se pueden calcular los exponentes críticos para el modelo de Van der Waals. De la ecuación (5.16) se tiene que el potencial químico está dado por

$$\mu = \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_T = \mu_c - c_0 \Delta T + \frac{9}{4} \Delta n \Delta T + \frac{27}{8} \Delta n^3 \quad (5.20)$$

Esta expresión nos permite identificar a la línea donde ocurre el rompimiento de la simetría, es decir, cuando $\Delta n = 0$ para $\Delta T > 0$ y $\Delta < 0$. Esto nos da

$$\mu = \mu_c - c_0 \Delta T. \quad (5.21)$$

En el modelo de Landau, esta línea corresponde a $m = 0$ y campo $H = H_c = 0$. El rompimiento espontáneo de la simetría ocurre a lo largo de la línea descrita por (ref 5.25 pdf), por lo que al sustituirla en (5.24) nos da,

$$0 = \frac{9}{4} \Delta n \Delta T + \frac{27}{8} \Delta n^3 \quad (5.22)$$

Por lo tanto, tienen dos casos:

- $\Delta T > 0 \Rightarrow \Delta n = 0$

- $\Delta T < 0 \Rightarrow \Delta n = 0$ ó $\Delta n \neq 0$

$$\Rightarrow \frac{9}{4}\Delta T + \frac{27}{8}\Delta n^2 = 0$$

Análogo a la teoría de Landau, la solución $\Delta n = 0$ es inestable pues la compresibilidad isotérmica se hace negativa. Por lo tanto las únicas soluciones de (5.26) son

$$\Rightarrow \Delta n = \pm \left(\frac{2}{3}|\Delta T|\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.23)$$

de donde se tiene que el primer exponente crítico es $\beta = \frac{1}{2}$

Nuevamente, tomando la ecuación (5.20) y tomando como referencia la isoterma crítica se tiene que $\Delta T = 0$

$$\mu - \mu_c \approx \frac{27}{8}\Delta n^3 \quad (5.24)$$

Por lo que, el segundo exponente crítico está dado por $\delta = 3$.

Recordando que la capacidad calorífica está dada por

$$c_v = - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right) \Big|_c \quad (5.25)$$

De la ecuación (5.16) se tiene que

$$c_v = \frac{3}{2} \quad (5.26)$$

entonces, para $\Delta T > 0$ se cumple que el tercer exponente crítico está dado por $\alpha = 0$

Observamos que, como se insiste en la literatura, los exponentes de Landau y van der Waals son los mismos, ilustrando el fenómeno de la universalidad. Sin embargo, lo que hallamos aquí es el señalar la correcta línea del rompimiento espontáneo de la simetría. La explicación de que los exponentes son los mismos se debe a que en ambas teorías se supone que la energía libre es analítica en el punto crítico. A esta aproximación se le conoce también como la teoría de campo medio.

5.3.2. Teoría de Landau

La teoría de Landau es la base del estudio de los fenómenos críticos y nos permite identificar a los exponentes críticos.

Primero estudiamos al parámetro de orden como función de la temperatura. Para ello, sea $H = 0$ y $T < T_c$, es decir, se tiene que la magnetización $m \neq 0$

$$m = \pm \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{b_0}} \quad (5.27)$$

Por lo que, se cumple cuando $T \rightarrow T_c$ en la curva de coexistencia, la magnetización tiende a cero y que

$$\Rightarrow m \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.28)$$

nos define el exponente $\beta = \frac{1}{2}$.

Por otro lado, recordando que la susceptibilidad magnética está dada por

$$\chi_m = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad (5.29)$$

de la ecuación (5.12) se obtiene

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{1}{a_0(T - T_c + 3b_0m^2)}, \quad (5.30)$$

tomando, $H = 0$ y $T > T_c$ se cumple $m = 0$, sustituyendo en (5.30), se cumple

$$\Rightarrow \chi_m \sim (T - T_c)^{-1}, \quad (5.31)$$

Observamos que la susceptibilidad diverge cuando $T \rightarrow T_c$ y define el exponente $\gamma = 1$.

Finalmente, de la ecuación (5.12) cuando se toma la isoterma crítica, es decir, $T = T_c$ se obtiene como m y H se acercan al punto crítico

$$H = b_0m^3 \quad (5.32)$$

$$\Rightarrow H \sim m^3, \quad (5.33)$$

obteniendo de esta forma al exponente $\delta = 3$.

Los exponentes críticos anteriormente mostrados, para el modelo de Landau y van der Waals, son obtenidos de forma teórica, sin embargo, al ser medidos experimentalmente se encontró que tenían valores diferentes dados por: $-0,2 < \alpha < 0,2$, $0,3 < \beta < 0,4$, $1,2 < \gamma < 1,4$ y $4 < \delta < 5$. Esta diferencia entre los valores teóricos y experimentales se puede deber a que la energía libre de Helmholtz pierde analiticidad alrededor del punto crítico.

El tener valores teóricos iguales, para ambos modelos, permite hablar de una *clase de universalidad* respecto a su comportamiento dentro de una vecindad alrededor del punto crítico. Es decir, se tiene que los fluidos y sistemas magnéticos se comportan de forma similar cuando se encuentran muy cercanos al punto crítico.

Capítulo 6

Conclusiones y comentarios finales

El estudio de las propiedades geométricas para las superficies permitió conocer como es el *tensor de curvatura* para la superficie de entropía por unidad de volumen $s(e, n)$, dicho tensor tiene como eigenvalores dos raíces, las cuales son las *curvaturas principales*. Se encontró que estas curvaturas tienen signo negativo bien definido, lo cual era de esperarse dada la concavidad de la función de entropía. Una vez obtenidas las curvaturas principales fue posible conocer dos de las curvaturas más que se tienen en la superficie $s(e, n)$, conocidas como *curvatura gaussiana*, que está dada por el producto de las curvaturas principales que es positiva. Y *curvatura media*, que es un medio de la suma de las curvaturas principales, que tiene signo negativo bien definido.

Uno de los resultados más importantes que se obtuvo en este trabajo fue mostrar que la curvatura gaussiana es cero en el punto crítico, lo cual permite decir que la compresibilidad isotérmica siempre diverge en el punto crítico, mientras que la capacidad calorífica puede o no diverger.

Tomando el modelo de van der Waals como un ejemplo analítico de las propiedades geométricas estudiadas en el capítulo 3 se obtuvo como es la superficie de entropía para dicho modelo. Además se logró visualizar la curva de coexistencia para las fases líquido-vapor, el punto crítico, isothermas e isoquímicas para temperaturas $T = T_c$,

$T < T_c$ y $T > T_c$.

También, se calcularon los valores de las curvaturas principales para el modelo de van der Waals y se pudo observar como era el comportamiento geométrico que tienen. Se encontró que la curvatura principal λ_2 se mantiene negativa en todo momento, mientras que la curvatura λ_1 tiene un cambio de curvatura cuando se encuentra dentro de la zona inestable, además, se encontró que es cero en el punto crítico y en la curva espinodal.

Conociendo los valores de las curvaturas principales para el modelo de van der Waals fue posible obtener los valores de las curvaturas gaussianas y media y ver gráficamente como era su comportamiento. Como era de esperarse, se encontró que la curvatura media tiene signo negativo bien definido para temperaturas $T = T_c$, $T < T_c$ y $T > T_c$. Para la curvatura gaussiana se obtuvo que es cero en el punto crítico y en la curva espinodal, además, se logró observar que la curvatura tiene signo positivo bien definido, excepto cuando se cruza la zona metaestable, donde se presenta un cambio en el signo de la curvatura, esto debido a la pérdida de analiticidad en dicha zona. A partir de tomar la curvatura gaussiana para $T = 0,89$ se hizo la construcción de la curva espinodal.

Finalmente, de la *relación Gibbs-Duhem* se encontró una analogía entre $s(e, n)$ y $p(\mu, n)$, de lo anterior se pudo realizar una gráfica para la superficie de presión y se hizo la construcción de la curva de coexistencia y el punto crítico.

En el último capítulo se logró mostrar las similitudes que se tienen entre el modelo de van der Waals y el modelo de Landau. Se encontró que a partir de la energía libre de Helmholtz para van der Waals es posible llegar a la energía libre para Landau. Aunque en la literatura siempre se señala que la relación entre estas teorías es que la magnetización m es la cantidad análoga a la diferencia de densidad a la crítica, Δn , es nuestra opinión que es incorrecta la analogía entre el campo magnético H y el potencial químico μ . Esto se debe a que la línea crítica en la teoría de Landau es $H = 0$, mientras que en la teoría de van der Waals no es $\mu = \mu_c$, como se afirma en la literatura, sino $\mu = \mu_c - c_0 \Delta T$, con $c_0 = \dots$, una constante que

depende de los coeficientes a y b de la teoría de van der Waals. En la parte final del capítulo se calcularon los exponentes críticos para ambos modelos, corroborando la universalidad que se tiene para los exponentes críticos, lo que nos dice que se tiene un comportamiento similar, en el punto crítico, entre la transición de fases *líquido-vapor* y *paramagnético-ferromagnético*.

A lo largo del trabajo se realizó un estudio geométrico de la superficie de entropía como función de la energía y número de partículas por unidad de volumen. Dicho análisis permitió dar un enfoque diferente a lo que se muestra en los libros de texto y complementa la teoría estudiada hasta ahora, ya que se utilizaron argumentos completamente termodinámicos. También se pudo extender a la superficie de entropía de van der Waals y se obtuvo una información más completa acerca de la vecindad del punto crítico y la geometría que describe. El presente trabajo puede extenderse a un enfoque nuevo y diferente para la explicación de la hipótesis de escalamiento.

Bibliografía

- [1] Widom, B. «*Equation of State in the Neighborhood of the Critical Point*» J.Chem. Phys. 1965, 43, 3898
- [2] Kadanoff, L.P. «*Scaling Laws for Ising Models near T_c* » Physics 1966,2,263-272.
- [3] Wilson, K.G.; Kogut J. «*The renormalization group and the ϵ expansion*». Phys. Rep 1973, 12, 75-199
- [4] Romero-Rochín Víctor «*Derivation of the Critical Point Scaling Hypothesis Using Thermodynamics Only*». Entropy. 2020, 22, 502.
- [5] Fisher, M. «*The theory of critical phenomena*». Rep. Prog. Phys. 1967, 30, 615.
- [6] Ma,S.K. «*Modern theory of critical phenomena*»; Perseus Publishing: Cambridge, MA, USA, 1976.
- [7] Pelisseto, A; Vicari, A. «*Critical phenomena and renormalization-group theory*». Phys. Rep. 2002, 3658, 549-727.
- [8] Amit,D.J.; Martin-Mayor, V. «*Field Theory, the renormalization group and critical phenomena graphs to computers*», 3rd ed; World Scientific Publishing: Singapore, 2005.
- [9] Notas del curso de Termodinámica del Dr. Víctor Manuel Romero-Rochín.
- [10] Garcia-Colín Scherer Leopoldo (2002) «*Introducción a la termodinámica clásica*», 3era. ed.
- [11] Herbert B. Callen (1985) «*Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*», 2nd.ed.

- [12] Manuel Mendoza-López, Víctor Romero-Rochín, «*Entropy geometric construcción of a pure substance with normal, superfluid and supersolid phases*», Rev, Mex Fis, 62, 586-595 (2016).
- [13] G.E. Weatherburn, M.A.,D.Sc., LL.D. (1955) «*Differential geometry of three dimensions*», 2nd.ed.
- [14] Manfredo P. do Carmo, (1995) «*Geometría diferencial de curvas y superficies*», 3ra.ed.
- [15] Zemansky W. Mark, Dittman H. Richard (1985) «*Calor y termodinámica.*», 6ta.ed.
- [16] Salinas A. R. Sílvio (2008) «*Introdução à física estatística*» 2da.ed.
- [17] Sears W. Francis; Salinger L. Gerhard. (1978) «*Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística*», 1era.ed.
- [18] Fermi Enrico «*Termodinámica*», traducido por Esther Rosenblatt, 5ta ed., Buenos Aires, 1985
- [19] Víctor Romero Rochín «*Nonexistence of equilibrium states at absolute negative temperatures*», Phys. Rev. E88, 022144, 28 August 2013.
- [20] Juan Carlos Obeso- Jureidini, Daniela Olascoaga and Victor Romero-Rochín, «*Thermodynamic Derivation on Scaling at the Liquid-Vapor Critical Point*», 23(6), 7220