

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

TESIS

SOBRE LA GEOMETRIZACION DEL PUNTO CRITICO EN LA
T E R M O D I N A M I C A

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE MAESTRIA EN FISICA
PRESENTA:

JUAN GARCIA ORTEGA

15 de septiembre de 1989.

CONTENIDO.

1. INTRODUCCION.
2. LA CURVA γ .
3. ESTUDIO GEOMETRICO DE LA CURVA γ .
4. ESTUDIO GEOMETRICO DE LA SUPERFICIE TERMODINAMICA.
5. GEOMETRIA CERCA DEL PUNTO CRITICO.
6. PARAMETRIZACION DE LA SUPERFICIE TERMODINAMICA CERCA DEL PUNTO CRITICO.
7. DISCUSION.
8. AGRADECIMIENTO.
9. REFERENCIAS.

SOBRE LA GEOMETRIZACION DEL PUNTO CRITICO EN LA TERMODINAMICA

1. INTRODUCCION

Gibbs¹ fue el primer científico que utilizó la geometría para investigar el estado termodinámico de una sustancia en las variables entropía, volumen y energía. Entre sus conclusiones se encuentra el hecho de que la región cambio de fase de los fluidos puede ser representada en un sistema cartesiano ortogonal cuyas coordenadas son la entropía, el volumen y la energía, por una superficie reglada y que las transformaciones de fase a temperatura y presión constantes son las rectas que forman la superficie.

Piña y Mata² hacen un estudio geométrico del cambio de fase líquido-vapor de las sustancias puras de un solo componente en el espacio de Gibbs con coordenadas entropía, volumen y energía. Ellos deducen algunas desigualdades entre exponentes críticos al analizar la discontinuidad en el punto crítico. Destacan además el hecho de que las rectas que forman la superficie reglada son tangentes a una curva alabeada y calculan la triada de Frenet, la curvatura y la torsión para dicha curva.

En esta tesis preferimos tomar como variables del espacio, que llamamos de Gibbs, las cantidades adimensionales o densidades termodinámicas ρ , u y s , y sus correspondientes variables conjugadas $\tilde{\mu}$, \tilde{r} y \tilde{p} . Se encuentra la triada de frenet, la curvatura y la torsión en estas variables para la curva alabeada que llamamos arista de regresión. Se calculan las curvaturas principales y las

direcciones principales de la superficie termodinámica y se demuestra que en el punto crítico una de las direcciones principales tiene la misma dirección que el vector tangente a la arista de regresión.

Para poder integrar las ecuaciones que resultan se considera la parametrización de la ecuación de estado propuesta por Ho y Litster y se encuentran expresiones en términos de r y θ para la densidad de energía, la densidad de entropía y la presión.

2. CALCULO DE LA CURVA γ

Comenzaremos con la conocida relación de Gibbs para una sustancia pura de un solo componente

$$dU = TdS - PdV \quad (2.1)$$

donde U, S y V, son la energía, la entropía y el volumen molares respectivamente; T es la temperatura absoluta y P es la presión.

Del teorema de Euler para funciones homogéneas de primer orden se tiene el potencial químico o energía libre de Gibbs molar

$$\mu = U - TS + PV \quad (2.2)$$

Al diferenciar la ecuación (2.2) y sustituir la ecuación (2.1) en el resultado, se encuentra

$$d\mu = -SdT + VdP \quad (2.3)$$

Despejamos dS de la ecuación (2.1) y S de la ecuación (2.2) para obtener

$$dS = (1/T) dU + (P/T) dV \quad (2.4)$$

$$S = (1/T) U + (P/T) V - \mu/T \quad (2.5)$$

Basta obtener la diferencial de la ecuación (2.5) y restar el resultado de la ecuación (2.4) para llegar a una relación de Gibbs-Duhem

$$d(P/T) = -(U/V) d(1/T) + (1/V) d(\mu/T) \quad (2.6)$$

donde hemos despejado d(P/T).

Escribamos también la ecuación (2.5) con P/T despejada.

$$P/T = (S/V) + (1/V) \mu/T - (1/T) U/V \quad (2.7)$$

Si consideramos la diferencial de la cantidad S/V y sustituimos en ella las ecuaciones (2.4) y (2.5), se tiene

$$d(S/V) = (VdS - SdV)/V^2$$

$$d(S/V) = (V((1/T)dU + (P/T)dV)) / V^2 - ((1/T)U + (P/T)V - \mu/T)dV / V^2$$

$$d(S/V) = (1/T)(VdU - UdV) / V^2 + (1/V^2)(\mu/T)dV$$

$$d(S/V) = (1/T)d(U/V) - (\mu/T)d(1/V) \quad (2.8)$$

Más aun, podemos escribir las ecuaciones (2.7) y (2.8) sin dimensiones multiplicándolas por T_c/P_c , donde T_c, P_c y V_c son la temperatura, la presión y el volumen fijos medidos en el punto crítico. Se tiene

$$(P/T)(T_c/P_c) = (S/V)(T_c/P_c) + (V_c/V)(\mu/T)(T_c/P_c V_c) - (T_c/T)(U/V P_c) \quad (2.9)$$

$$d(S/V)(T_c/P_c) = (T_c/T)d(U/V P_c) - (\mu/T)(T_c/V_c P_c)d(V_c/V) \quad (2.10)$$

De esta manera conviene definir las densidades de masa, energía y entropía por

$$\rho = V_c/V \quad \hat{u} = U/V P_c \quad s = (S/V)(T_c/P_c) \quad (2.11)$$

respectivamente, así como las variables conjugadas correspondientes

$$\tilde{\mu} = (\mu/T)(T_c/V_c P_c) \quad \tilde{r} = -T_c/T \quad \tilde{p} = (P/T)(T_c/P_c) \quad (2.12)$$

Mediante estas definiciones las ecuaciones (2.9) y (2.10) se convierten en

$$\tilde{p} = s + \rho \tilde{\mu} + u \tilde{r} \quad (2.13)$$

$$ds = -\tilde{r} du - \tilde{\mu} d\rho \quad (2.14)$$

Ahora la ecuación (2.6) tomá la forma

$$d\tilde{p} = \rho d\tilde{\mu} + u d\tilde{r} \quad (2.15)$$

al diferenciar (2.13) y sustituir (2.14) en el resultado.

La ecuación (2.14) expresa la densidad de entropía en

términos de la densidad de volumen y la densidad de energía.

$$s = s(\rho, u) \quad (2.16)$$

Haremos uso de la notación $f_{x|yz}$ para designar la derivada parcial de $f(x,y,z)$ respecto de las variables que aparecen antes de la línea mientras que las demás después de la línea se mantienen constantes .

De la relación diferencial (2.14) resulta entonces

$$s_{\rho|u} = -\tilde{\mu} \quad s_{u|\rho} = -\tilde{\tau} \quad (2.17)$$

La ecuación (2.16) representa la superficie de estados de equilibrio termodinámico del sistema y puede escribirse en un espacio euclidiano con coordenadas cartesianas ρ, u y s , que llamaré espacio de Gibbs.

Si designamos por \underline{x} el vector de posición de un punto arbitrario de esta superficie en las coordenadas ρ y u

$$\underline{x}(\rho, u) = (\rho, u, s(\rho, u)) \quad (2.18)$$

donde $\underline{\quad}$ indica el caracter vectorial de la cantidad de que se trate.

Los vectores tangentes a las coordenadas son:

$$\underline{x}_{\rho} = \underline{x}_{\rho|u} = (1, 0, s_{\rho|u}) = (1, 0, -\tilde{\mu}) \quad (2.19)$$

$$\underline{x}_u = \underline{x}_{u|\rho} = (0, 1, s_{u|\rho}) = (0, 1, -\tilde{\tau}) \quad (2.20)$$

donde se ha sustituido la ecuación (2.17)

El vector unitario perpendicular a la superficie termodinámica es :

$$\hat{N}(\rho, u) = (\underline{x}_{\rho} \times \underline{x}_u) / (|\underline{x}_{\rho} \times \underline{x}_u|) = (\tilde{\mu}, \tilde{\tau}, 1) / (r^{1/2}) \quad (2.21)$$

$$\text{donde } r = \tilde{\mu}^2 + \tilde{\tau}^2 + 1 \quad (2.22)$$

y $\hat{\quad}$, $|\quad|$ representan respectivamente vectores unitarios y

magnitudes de vectores.

Existen valores de las coordenadas ρ y u para los cuales la superficie termodinámica presenta una rotura o discontinuidad. Estos puntos se conocen como cambio de fase líquido-vapor y son tales que las fases líquido y vapor coexisten con la misma temperatura, presión y potencial químico⁴ pero diferente ρ, u y s . Si designamos con L la fase líquida y con G la fase vapor, se tiene :

$$T_L = T_G \quad P_L = P_G \quad \mu_L = \mu_G$$

En las variables \tilde{T}, \tilde{P} y $\tilde{\mu}$ estas igualdades son

$$\tilde{T}_L = \tilde{T}_G \quad \tilde{P}_L = \tilde{P}_G \quad \tilde{\mu}_L = \tilde{\mu}_G \quad (2.23)$$

Estos puntos de discontinuidad se agrupan en una curva llamada curva de coexistencia y que se divide en dos curvas : la curva correspondiente a la fase líquida y la curva correspondiente a la fase vapor, cuyos vectores de posición designaremos por :

$$\underline{x}(\rho_L, u_L) = (\rho_L, u_L, s_L) \quad (2.24)$$

$$\underline{x}(\rho_G, u_G) = (\rho_G, u_G, s_G) \quad (2.25)$$

Estas dos ramas de la curva de coexistencia se unen en el punto crítico. Las variables extensivas molares volumen, energía y entropía de líquido y vapor son diferentes en general, excepto en el punto crítico, por lo que sus densidades tampoco son iguales en general.

$$\rho_L \neq \rho_G \quad u_L \neq u_G \quad s_L \neq s_G \quad (2.26)$$

Las variables que no son discontinuas \tilde{T}, \tilde{P} y $\tilde{\mu}$ resultan función de un solo parámetro de acuerdo con la regla de fases⁸ de Gibbs :

$f = r - m + 2 = 1$, donde r es el número de componentes, m el número de fases y f los grados de libertad del sistema. Se elige el parámetro \tilde{T} porque se puede medir con precisión experimentalmente.

De esta manera tenemos que a un punto sobre la fase líquida de

la curva de coexistencia, a la temperatura \tilde{T} le corresponde otro punto sobre la fase vapor de la curva de coexistencia a la misma temperatura \tilde{T} . Para ambos puntos de la curva de coexistencia, a cada valor de \tilde{T} le corresponde un valor de $\tilde{P}(\tilde{T})$ y un valor de $\tilde{\mu}(\tilde{T})$.

Los vectores de posición para las fases líquida y vapor de dicha curva los denotaremos por:

$$\underline{\alpha}_L(\tilde{T}) = \underline{x}(\rho_L(\tilde{T}), u_L(\tilde{T})) \quad (2.27)$$

$$\underline{\alpha}_G(\tilde{T}) = \underline{x}(\rho_G(\tilde{T}), u_G(\tilde{T})) \quad (2.28)$$

La discontinuidad de la superficie termodinámica para un valor fijo de \tilde{T} , la podemos representar por :

$$\Delta \underline{\alpha}(\tilde{T}) = \underline{\alpha}_L - \underline{\alpha}_G = (\rho_L - \rho_G, u_L - u_G, s_L - s_G) \quad (2.29)$$

donde hemos usado las ecuaciones (2.24) y (2.25).

El vector perpendicular a la superficie termodinámica sobre la curva de coexistencia toma la forma de:

$$\underline{N}_L(\tilde{T}) = (\tilde{\mu}_L, \tilde{T}_L, 1) \quad \underline{N}_G(\tilde{T}) = (\tilde{\mu}_G, \tilde{T}_G, 1) \quad (2.30)$$

que, de acuerdo con las ecuaciones (2.23) debe tenerse

$$\underline{N}_L = \underline{N}_G \quad (2.31)$$

para un valor fijo de \tilde{T} . Así que los planos que pasan por $\underline{\alpha}_L$ y por $\underline{\alpha}_G$, son paralelos o coinciden. (Ver figura 1).

Al realizar el producto escalar o interior de $\underline{N}(\tilde{T})$ con $\Delta \underline{\alpha}(\tilde{T})$,

$$\underline{N}(\tilde{T}) \cdot \Delta \underline{\alpha}(\tilde{T}) = \tilde{\mu}(\rho_L - \rho_G) + \tilde{T}(u_L - u_G) + s_L - s_G = \tilde{P}_L - \tilde{P}_G = 0 \quad (2.32)$$

donde se ha usado la ecuación (2.13). Por tanto la recta que pasa por $\underline{\alpha}_L(\tilde{T})$ y $\underline{\alpha}_G(\tilde{T})$ es ortogonal a $\underline{N}(\tilde{T})$ de tal manera que el plano tangente a la superficie pasa por $\underline{\alpha}_L$ y por $\underline{\alpha}_G$. Es decir, los planos tangentes no son paralelos sino que coinciden.

Para un valor fijo de \tilde{T} este plano tiene por ecuación:

$$\underline{N}(\tilde{T}) \cdot \underline{r} = \tilde{\mu}(\tilde{T}) \rho_L + \tilde{T} u_L + s_L = \tilde{P}(\tilde{T}) \quad (2.33)$$

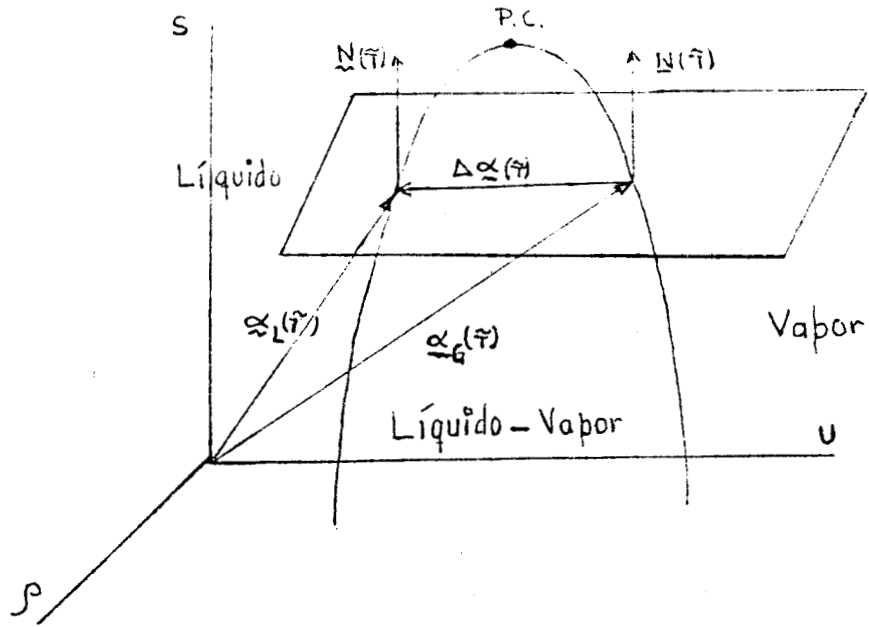


Fig. 1. Para dos puntos sobre la curva de coexistencia con el mismo valor del parámetro \tilde{T} , se encuentra que la discontinuidad tiene la misma dirección que la recta-característica que resulta de la intersección del plano tangente a la curva en ambos puntos y el plano infinitesimalmente próximo.

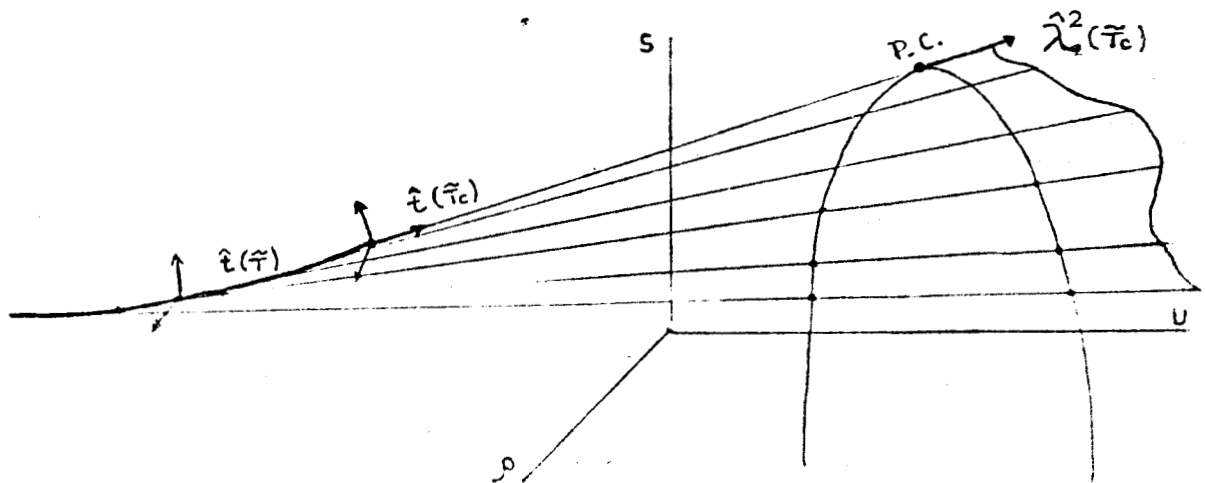


Fig. 2. La intersección del plano tangente a la curva de coexistencia, para un valor fijo de \tilde{T} , y dos planos infinitesimalmente próximos es un punto llamado punto característico, que a medida que cambia \tilde{T} determina una curva llamada curva de regresión.

El vector tangente a dicha curva y una de las direcciones principales de la superficie termodinámica tienen la misma dirección en el punto crítico.

$$\text{donde } \underline{r} = (\rho, u, s) \quad (2.34)$$

es un punto genérico sobre el plano y hemos usado la ecuación (2.13) en el punto (ρ_L, u_L, s_L) de tangencia, para escribir la ecuación (2.33).

Al variar el parámetro \tilde{t} la ecuación (2.33) nos da una familia monoparamétrica⁵ de planos que tienen como envolvente una superficie reglada cuyas rectas se encuentran en la intersección del plano (2.33) y el plano "infinitesimalmente próximo" en $\tilde{t} + d\tilde{t}$, por lo cual

$$\dot{\underline{N}}(\tilde{t}) \cdot \underline{r} = \dot{\hat{\mu}}(\tilde{t}) \rho_L + \dot{\hat{p}}(\tilde{t}) \quad (2.35)$$

que se obtiene al derivar la ecuación (2.33) respecto al parámetro \tilde{t} , operación que denotaremos con un punto encima de la literal.

Evaluando la relación de Gibbs-Duhem, ecuación (2.15), sobre la curva de coexistencia:

$$\dot{\hat{p}}(\tilde{t}) = \rho_L \dot{\hat{\mu}}(\tilde{t}) + u_L \quad (2.36)$$

$$\dot{\hat{p}}(\tilde{t}) = \rho_G \dot{\hat{\mu}}(\tilde{t}) + u_G \quad (2.37)$$

y comparando estos resultados con la ecuación (2.35), se deduce que la recta que forma la intersección de los planos (2.33) y (2.35) une los puntos (ρ_L, u_L, s_L) y (ρ_G, u_G, s_G) , por lo que estos puntos están sobre el plano (2.35).

Al hacer simultáneas las ecuaciones (2.33) y (2.35), se encuentra que:

$$\rho = (u - \dot{\hat{p}}) / (-\dot{\hat{\mu}}) \quad \rho = (s - [\tilde{p} - \tilde{t}\dot{\hat{p}}]) / (-[\dot{\hat{\mu}} - \tilde{t}\dot{\hat{\mu}}]) \quad (2.38)$$

determinando la forma simétrica de la recta.

$$\rho = (u - \dot{\hat{p}}) / (-\dot{\hat{\mu}}) = (s - [\tilde{p} - \tilde{t}\dot{\hat{p}}]) / (-[\dot{\hat{\mu}} - \tilde{t}\dot{\hat{\mu}}]) \quad (2.39)$$

cuyos números directores concuerdan con la dirección de

$$\Delta \underline{\alpha}(\tilde{t}) = (\rho_L - \rho_G, u_L - u_G, s_L - s_G)$$

En efecto, restando las ecuaciones (2.36) y (2.37) se

encuentra:

$$u_L - u_G = -\tilde{\mu}(\rho_L - \rho_G) \quad (2.40)$$

De la ecuación (2.33) evaluada sobre $\underline{\alpha}_L$ y $\underline{\alpha}_G$ y restando los resultados, se tiene

$$s_L - s_G = (\rho_L - \rho_G)[- \tilde{\mu} + \tilde{\tau}\tilde{\mu}] \quad (2.41)$$

al usar la ecuación (2.40). Luego

$$\Delta \underline{\alpha}(\tilde{\tau}) = (\rho_L - \rho_G)(1, -\tilde{\mu}, -[\tilde{\mu} - \tilde{\tau}\tilde{\mu}]) \quad (2.42)$$

La ecuación (2.42) es equivalente a las ecuaciones de Clausius-Clapeyron y pueden escribirse en la forma

$$-\tilde{\mu} = (u_L - u_G) / (\rho_L - \rho_G) \quad (2.43)$$

$$-\tilde{p} = (u_L \rho_G - u_G \rho_L) / (\rho_L - \rho_G) \quad (2.44)$$

Las rectas de la intersección de los planos dados por las ecuaciones (2.33) y (2.35) forman la envolvente de la familia monoparamétrica de planos tangentes a la curva de coexistencia. Esta envolvente es una superficie desarrollable que puede ser un cono, un cilindro o una superficie formada por rectas tangentes a una curva alabeada⁵.

En la referencia² se argumenta que esta superficie no puede ser un cono ni un cilindro, por lo que debe ser una superficie desarrollable cuyas rectas son tangentes a una curva alabeada llamada arista de regresión.

Los puntos de la arista de regresión están sobre los planos (2.33) y (2.35) y sobre el plano infinitesimalmente próximo al plano (2.35), por lo cual

$$\underline{N}(\tilde{\tau}) \cdot \underline{\Gamma} = \rho \tilde{\mu}(\tilde{\tau}) = \tilde{P}(\tilde{\tau}) \quad (2.45)$$

Despejando ρ de la ecuación (2.45) y sustituyéndola en las ecuaciones (2.38) se tiene:

$$\rho = \tilde{p}(\tilde{t}) / \tilde{\mu}(\tilde{t})$$

$$u = \hat{p} - (\tilde{p}/\tilde{\mu}) \hat{\mu}$$

$$s = \tilde{t}[(\tilde{p}/\tilde{\mu})\hat{\mu} - \hat{p}] - \tilde{\mu}(\tilde{p}/\tilde{\mu}) + \tilde{p} \quad (2.46)$$

Designando por $\chi(\tilde{t})$ el vector de posición de esta curva:

$$\chi(\tilde{t}) = (\tilde{p}/\tilde{\mu}, \hat{p} - (\tilde{p}/\tilde{\mu}) \hat{\mu}, \tilde{t}[(\tilde{p}/\tilde{\mu})\hat{\mu} - \hat{p}] - \tilde{\mu}(\tilde{p}/\tilde{\mu}) + \tilde{p}) \quad (2.47)$$

Las rectas tangentes a esta curva cortan a la curva de coexistencia en los puntos $\underline{\alpha}_L$ y $\underline{\alpha}_0$ para cada valor de \tilde{t} .

3. ESTUDIO GEOMETRICO DE LA CURVA γ

Se tiene el resultado de que una curva del espacio queda determinada de modo único por dos valores locales invariantes que son la curvatura y la torsión como funciones de la longitud de arco⁵.

Procedamos pues a calcular la triada de Frenet para la curva $\gamma(\tilde{t})$, ecuación (2.47)

Al derivar la ecuación (2.47) respecto del parámetro \tilde{t} ,

$$\dot{\gamma}(\tilde{t}) = \left(\frac{d}{d\tilde{t}} \left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{\mu}} \right), \left[\frac{d}{d\tilde{t}} \left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{\mu}} \right) \right] (-\dot{\tilde{\mu}}), \left[\frac{d}{d\tilde{t}} \left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{\mu}} \right) \right] (\tilde{t}\dot{\tilde{\mu}} - \dot{\tilde{\mu}}) \right)$$

y tomando como factor común la derivada tenemos el vector tangente a la curva

$$\dot{\gamma}(\tilde{t}) = \frac{d}{d\tilde{t}} \left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{\mu}} \right) (1, -\dot{\tilde{\mu}}, -(\tilde{t}\dot{\tilde{\mu}} - \dot{\tilde{\mu}})) \quad (3.1)$$

La magnitud de este vector es :

$$\|\dot{\gamma}(\tilde{t})\| = \left| \frac{d}{d\tilde{t}} \left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{\mu}} \right) \left([1 + \tilde{\mu}(\tilde{t})^2] - 2\tilde{t}\dot{\tilde{\mu}} + \dot{\tilde{\mu}}^2 [1 + \tilde{t}^2] \right)^{1/2} \right| \quad (3.2)$$

así es que el vector unitario en la dirección tangente a la curva tiene por ecuación

$$\hat{\gamma}(\tilde{t}) = \dot{\gamma} / \|\dot{\gamma}\| = (1, -\dot{\tilde{\mu}}, -[\tilde{t}\dot{\tilde{\mu}} - \dot{\tilde{\mu}}]) / R \quad (3.3)$$

donde

$$R = (1 + \dot{\tilde{\mu}}^2 - 2\tilde{t}\dot{\tilde{\mu}} + \dot{\tilde{\mu}}^2 [1 + \tilde{t}^2])^{1/2} \quad (3.4)$$

y $\hat{\gamma}$, $\|\cdot\|$, indican que se trata de un vector unitario y de su norma respectivamente.

Como $\|\dot{\gamma}\| = dL/d\tilde{t}$, donde L es la longitud de arco, se tiene

$$d\tilde{r}/dL = 1/\|\dot{\tilde{r}}\| = 1/(R \frac{d}{d\tilde{t}} [\tilde{r}/\tilde{\mu}]) \quad (3.5)$$

Derivando la ecuación (3.3) respecto de \tilde{t} .

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{r}} &= [R (0, -\dot{\tilde{\mu}}, \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}) - (1, -\dot{\tilde{\mu}}, -[\dot{\tilde{\mu}} - \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}]) \dot{R}] / R^2 \\ \dot{R} &= [\dot{\tilde{\mu}} \{\dot{\tilde{\mu}} [1 + \tilde{r}^2] - \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}\}] / R \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{r}} &= \{ (0, -1, \dot{\tilde{r}}) R^2 - (1, -\dot{\tilde{\mu}}, -[\dot{\tilde{\mu}} - \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}]) [\dot{\tilde{\mu}} [1 + \tilde{r}^2] - \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}] \} / R^3 \\ &= \{ -\dot{\tilde{\mu}} [1 + \tilde{r}^2] + \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}, -[1 + \tilde{\mu}^2] + \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}, \dot{\tilde{r}} + \dot{\tilde{\mu}} \dot{\tilde{\mu}} \} / R^3 \end{aligned} \quad (3.7)$$

La magnitud de $\dot{\tilde{r}}$ tiene por ecuación

$$\begin{aligned} \|\dot{\tilde{r}}\| &= \{ \dot{\tilde{\mu}} [t_1^2 + t_2^2 + t_3^2] \} / R^3 \quad \text{donde} \\ t_1^2 &= \{ -\dot{\tilde{\mu}} [1 + \tilde{r}^2] + \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}} \}^2 \\ t_2^2 &= \{ -[1 + \tilde{\mu}^2] + \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}} \}^2 \\ t_3^2 &= \{ \dot{\tilde{r}} + \dot{\tilde{\mu}} \dot{\tilde{\mu}} \}^2 \\ t_1^2 + t_2^2 + t_3^2 &= (1 + \tilde{\mu}^2 + \tilde{r}^2) \{ 1 + \tilde{\mu}^2 - 2\dot{\tilde{\mu}}\dot{\tilde{r}} - \dot{\tilde{\mu}}^2 [1 + \tilde{r}^2] \} = r R^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Así que

$$\|\dot{\tilde{r}}\| = (\tilde{\mu} r^{1/2}) / R^2 \quad (3.9)$$

Por lo tanto la normal unitaria a lo largo del vector dado por la ecuación (3.7) viene expresado por

$$\hat{n} = \dot{\tilde{r}} / \|\dot{\tilde{r}}\| = (-\dot{\tilde{\mu}} [1 + \tilde{r}^2] + \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}, -[1 + \tilde{\mu}^2] + \dot{\tilde{r}} \dot{\tilde{\mu}}, \dot{\tilde{r}} + \dot{\tilde{\mu}} \dot{\tilde{\mu}}) / r^{1/2} R \quad (3.10)$$

Usando la fórmula de Frenet,

$$d\hat{n}/dL = (d\hat{n}/d\tilde{t})(d\tilde{t}/dL) = k \hat{s} \quad (3.11)$$

encontramos que la curvatura k de la arista de regresión está dada por la ecuación

$$(\tilde{\mu} / R^3) \{ 1 / (R \frac{d}{d\tilde{t}} [\tilde{r}/\tilde{\mu}]) \} = (k) / (R r^{1/2}) \quad (3.12)$$

que resulta de sustituir las ecuaciones (3.5), (3.7) y (3.10) en la ecuación (3.11). Al despejar k de la ecuación (3.12) se tiene:

$$k = (\tilde{\mu} r^{1/2}) \{ 1 / (R^3 \frac{d}{d\tilde{t}} [\tilde{r}/\tilde{\mu}]) \} \quad (3.13)$$

Para encontrar el vector binormal a la curva, realizamos el

producto vectorial de \hat{t} con \hat{n}

$$\hat{b} = \hat{t} \times \hat{n} = 1/(R^2 r^{1/2}) \left(-\dot{\tilde{\mu}}[\tilde{\tau} + \tilde{\mu}\dot{\tilde{\mu}}] - [\tilde{\mu} - \tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}}] \{ [1 + \tilde{\mu}^2] - \tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}} \}, \right. \\ \left. -\tilde{\tau} - \tilde{\mu}\dot{\tilde{\mu}} + [\tilde{\mu} - \tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}}] \{ \dot{\tilde{\mu}}[1 + \tilde{\tau}^2] - \tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}} \}, \right. \\ \left. - \{ [1 + \tilde{\mu}^2] - \tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}} \} - \dot{\tilde{\mu}} \{ \dot{\tilde{\mu}}[1 + \tilde{\tau}^2] - \tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}} \} \right)$$

$$\hat{b} = 1/(R^2 r^{1/2}) (1 + \tilde{\mu}^2 - 2\tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}} + \dot{\tilde{\mu}}^2 [1 + \tilde{\tau}^2]) (-\tilde{\mu}, -\tilde{\tau}, -1)$$

Usando la ecuación (3.4) en esta última expresión

$$\hat{b} = (-\tilde{\mu}, -\tilde{\tau}, -1) r^{1/2} \quad (3.14)$$

Derivemos la ecuación (3.14) respecto de $\tilde{\tau}$,

$$\dot{\hat{b}} = (1/r) \{ r^{1/2} (-\dot{\tilde{\mu}}, -1, 0) - (-\tilde{\mu}, -\tilde{\tau}, -1) r^{1/2} \}$$

$$\text{donde } r^{1/2} = r^{-1/2} [\tilde{\tau} + \tilde{\mu}\dot{\tilde{\mu}}]$$

$$\dot{\hat{b}} = \{ -\dot{\tilde{\mu}} r, -\tilde{\tau}, 0 \} + \{ \tilde{\mu}, \tilde{\tau}, 1 \} (\tilde{\tau} + \tilde{\mu}\dot{\tilde{\mu}}) r^{-3/2}$$

Encontramos así la ecuación de la derivada de \hat{b} :

$$\dot{\hat{b}} = (-\dot{\tilde{\mu}}[1 + \tilde{\tau}^2] + \tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}}, -[1 + \tilde{\mu}^2] + \tilde{\tau}\dot{\tilde{\mu}}, \tilde{\tau} + \tilde{\mu}\dot{\tilde{\mu}}) r^{-3/2} \quad (3.15)$$

al sustituir la expresión para r de la ecuación (2.22).

La dirección de la derivada de la binormal es la misma que la dirección de la normal; el factor escalar que iguala estos dos vectores es $R r^{-1/2}$. Es decir,

$$\dot{\hat{b}} = \hat{n} (R r^{-1/2}), \quad (3.16)$$

De acuerdo con la fórmula de Frenet para la binormal,

$$d\hat{b}/dL = (d\hat{b}/d\tilde{\tau}) (d\tilde{\tau}/dL) = -\tau \hat{n} \quad (3.17)$$

donde τ es la torsión de la curva cuya ecuación es fácil de obtener al sustituir las ecuaciones (3.5), (3.10) y (3.15) en la ecuación (3.17). Se encuentra

$$\tau = - \left\{ \frac{d}{d\tilde{\tau}} \left[\frac{\tilde{\tau}}{\tilde{\mu}} \right] r \right\}^{-1} \quad (3.18)$$

4. ESTUDIO GEOMETRICO DE LA SUPERFICIE TERMODINAMICA

Del mismo modo en que una curva queda completamente determinada por las cantidades invariantes curvatura y torsión, una superficie queda unívocamente determinada⁵ por ciertas formas cuadráticas invariantes llamadas primera y segunda formas fundamentales de la superficie.

Procedamos al cálculo de estas formas para la superficie denotada en la ecuación (2.18), con vectores tangentes a las coordenadas ρ y u dados por las ecuaciones (2.19) y (2.20) y con vector unitario perpendicular expresado por la ecuación (2.21).

La primera forma fundamental para esta superficie toma la forma:

$$I(\rho, u) = (1 + \tilde{\mu}^2) (d\rho)^2 + 2\tilde{\mu} \tilde{\tau} d\rho du + (1 + \tilde{\tau}^2) (du)^2 \quad (4.1)$$

donde

$$\underline{x}_\rho \cdot \underline{x}_\rho = 1 + \tilde{\mu}^2 \quad (4.2)$$

$$\underline{x}_\rho \cdot \underline{x}_u = \tilde{\mu} \tilde{\tau} \quad (4.3)$$

$$\underline{x}_u \cdot \underline{x}_u = 1 + \tilde{\tau}^2 \quad (4.4)$$

La matriz de coeficientes de la primera forma fundamental es:

$$G(\rho, u) = \begin{pmatrix} \underline{x}_\rho \cdot \underline{x}_\rho & \underline{x}_\rho \cdot \underline{x}_u \\ \underline{x}_u \cdot \underline{x}_\rho & \underline{x}_u \cdot \underline{x}_u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \tilde{\mu}^2 & \tilde{\mu} \tilde{\tau} \\ \tilde{\mu} \tilde{\tau} & 1 + \tilde{\tau}^2 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

y su determinante

$$\det G(\rho, u) = 1 + \tilde{\mu}^2 + \tilde{\tau}^2 = r \quad (4.6)$$

Obtenemos las segundas derivadas del vector de posición de la superficie representada por la ecuación (2.18)

$$\underline{x}_{\rho\rho} = (0, 0, (s_{\rho|u})_{\rho|u}) = (0, 0, -\tilde{\mu}_{\rho|u}) \quad (4.7)$$

$$\underline{x}_{\rho u} = (0, 0, (s_{\rho|u})_{u|\rho}) = (0, 0, -\tilde{\mu}_{u|\rho}) = \underline{x}_{u\rho} \quad (4.8)$$

$$\underline{x}_{uu} = (0, 0, (s_{u|\rho})_{u|\rho}) = (0, 0, -\tilde{\tau}_{u|\rho}) \quad (4.9)$$

En la ecuación (4.9) se hace uso de la relación de Maxwell

$$\tilde{\mu}_{u|\rho} = \tilde{\tau}_{\rho|u} \quad (4.10)$$

En adelante escribiremos $(s_{\rho|u})_{\rho|u} = s_{\rho\rho}$ y de manera similar las demás derivadas parciales, para simplificar la notación.

La segunda forma fundamental se expresa por :

$$II(\rho, u) = -r^{-1/2} \{ \tilde{\mu}_{\rho|u} (d\rho)^2 + 2\tilde{\mu}_{u|\rho} d\rho du + \tilde{\tau}_{u|\rho} (du)^2 \} \quad (4.11)$$

donde

$$\underline{x}_{\rho\rho} \cdot \hat{n} = -r^{-1/2} \tilde{\mu}_{\rho|u} \quad (4.12)$$

$$\underline{x}_{\rho u} \cdot \hat{n} = -r^{-1/2} \tilde{\mu}_{u|\rho} \quad (4.13)$$

$$\underline{x}_{uu} \cdot \hat{n} = -r^{-1/2} \tilde{\tau}_{u|\rho} \quad (4.14)$$

De esto se obtienen las componentes de la segunda forma fundamental

$$B(\rho, u) = \begin{pmatrix} \underline{x}_{\rho\rho} \cdot \hat{n} & \underline{x}_{\rho u} \cdot \hat{n} \\ \underline{x}_{u\rho} \cdot \hat{n} & \underline{x}_{uu} \cdot \hat{n} \end{pmatrix} = -r^{-1/2} \begin{pmatrix} \tilde{\mu}_{\rho|u} & \tilde{\mu}_{u|\rho} \\ \tilde{\tau}_{\rho|u} & \tilde{\tau}_{u|\rho} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

que es una matriz simétrica debido a la ecuación (4.10) y cuyo determinante

$$\det B(\rho, u) = \{ \tilde{\mu}_{\rho|u} \tilde{\tau}_{u|\rho} - \tilde{\mu}_{u|\rho} \tilde{\tau}_{\rho|u} \} (1/r) \quad (4.16)$$

puede escribirse como

$$\det B(\rho, u) = (1/r) \tilde{\mu}_{\rho|\tilde{\tau}} \tilde{\tau}_{u|\rho} \quad (4.17)$$

al usar el método de los jacobianos en la ecuación (4.16).

Otras dos cantidades que son importantes en el estudio de superficies y que están determinadas por la primera y por la

segunda formas fundamentales son las curvaturas principales y las direcciones principales.

La curvatura normal a la superficie en un punto sobre una curva de la superficie⁵ está dada por el cociente entre la segunda forma fundamental y la primera forma fundamental

$$k_n = \frac{-r^{-1/2} \{ \tilde{\mu}_{\rho|u} (d\rho)^2 + 2\tilde{\mu}_{u|\rho} d\rho du + \tilde{r}_{u|\rho} (du)^2 \}}{(1+\tilde{\mu}^2) (d\rho)^2 + 2\tilde{\mu} \tilde{r} d\rho du + (1+\tilde{r}^2)(du)^2} \quad (4.18)$$

depende de la dirección $\lambda_{(1)} = d\rho(L)/dL$ y $\lambda_{(2)} = du(L)/dL$, de la curva $\rho = \rho(L)$, $u = u(L)$ que se ha parametrizado con la longitud de arco L .

Nos ocuparemos de determinar aquellas direcciones sobre la superficie termodinámica que maximizan la ecuación (4.18).

Como $\hat{\lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_{(1)} \\ \lambda_{(2)} \end{bmatrix}$ es un vector unitario, k_n debe maximizarse con la ligadura

$$\hat{\lambda}^t G \hat{\lambda} = 1 \quad (4.19)$$

donde t indica el transpuesto del vector $\hat{\lambda}$.

Introduciendo un multiplicador de Lagrange Λ , la ecuación a resolver toma la forma:

$$B \hat{\lambda} = \Lambda G \hat{\lambda} \quad (4.20)$$

por lo que el valor propio, solución de la ecuación (4.20) es un valor extremo de la curvatura normal.

Si multiplicamos por $\hat{\lambda}^t$ la ecuación anterior y usamos la ecuación (4.19) se encuentra que

$$\Lambda = k \quad (4.21)$$

Así que las direcciones $\hat{\lambda}$ que dan los valores extremos de k_n son las soluciones de

$$(B - k G) \hat{\lambda} = 0 \quad (4.22)$$

Este sistema homogéneo tiene soluciones distintas de la solución cero, si y sólo si los valores de k satisfacen la ecuación

$$\det (B - k G) = 0 \quad (4.23)$$

Esta ecuación tiene dos raíces, k_1 y k_2 , a las cuales les corresponden dos direcciones diferentes $\hat{\lambda}^1$ y $\hat{\lambda}^2$, soluciones de la ecuación (4.22) las cuales son las direcciones que hacen extremal la curvatura normal. Los valores k_1 y k_2 serán llamados curvaturas principales.

Al sustituir las componentes de las matrices B y G dadas por las ecuaciones (4.15) y (4.5) respectivamente, se tiene

$$\begin{vmatrix} -r^{-1/2} \{\tilde{\mu}_{\rho|u}\} - k(1 + \tilde{\mu}^2) & -r^{-1/2} \{\tilde{\mu}_{u|\rho}\} - k \tilde{\mu} \tilde{\tau} \\ -r^{-1/2} \{\tilde{\mu}_{u|\rho}\} - k \tilde{\mu} \tilde{\tau} & -r^{-1/2} \{\tilde{\tau}_{u|\rho}\} - k(1 + \tilde{\tau}^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.24)$$

la cual es equivalente a la ecuación cuadrática

$$r k^2 + r^{-1/2} \{\tilde{\mu}_{\rho|u}\} (1 + \tilde{\tau}^2) - 2\tilde{\mu}\tilde{\tau}\tilde{\mu}_{u|\rho} + \tilde{\tau}_{u|\rho} (1 + \tilde{\mu}^2) k + r^{-1/2} \{\tilde{\mu}_{\rho|\tilde{\tau}u|\rho}\} = 0 \quad (4.25)$$

Las raíces de la ecuación (4.25) resultan ser

$$k_1 = -(1/2)r^{-3/2} \{\tilde{\mu}_{\rho|u}\} (1 + \tilde{\tau}^2) - 2\tilde{\mu}\tilde{\tau}\tilde{\mu}_{u|\rho} + \tilde{\tau}_{u|\rho} (1 + \tilde{\mu}^2) + [(\alpha/4)r^{-3} \{\tilde{\mu}_{\rho|u}\} (1 + \tilde{\tau}^2) - 2\tilde{\mu}\tilde{\tau}\tilde{\mu}_{u|\rho} + \tilde{\tau}_{u|\rho} (1 + \tilde{\mu}^2)]^2 - r^{-2} \{\tilde{\mu}_{\rho|\tilde{\tau}u|\rho}\}]^{1/2} \quad (4.26)$$

$$k_2 = -(1/2)r^{-3/2} \{\tilde{\mu}_{\rho|u}\} (1 + \tilde{\tau}^2) - 2\tilde{\mu}\tilde{\tau}\tilde{\mu}_{u|\rho} + \tilde{\tau}_{u|\rho} (1 + \tilde{\mu}^2) - [(\alpha/4)r^{-3} \{\tilde{\mu}_{\rho|u}\} (1 + \tilde{\tau}^2) - 2\tilde{\mu}\tilde{\tau}\tilde{\mu}_{u|\rho} + \tilde{\tau}_{u|\rho} (1 + \tilde{\mu}^2)]^2 - r^{-2} \{\tilde{\mu}_{\rho|\tilde{\tau}u|\rho}\}]^{1/2} \quad (4.27)$$

La curvatura gaussiana K es el producto de las curvaturas principales y es también el cociente de $\det B$ y $\det G^5$

$$K = k_1 \cdot k_2 = r^{-2} \{\tilde{\mu}_{\rho|\tilde{\tau}u|\rho}\} \quad (4.28)$$

La curvatura media H es la semisuma de las curvaturas principales

$$2H = k_1 + k_2 = -r^{-3/2} \left\{ \tilde{\mu}_{\rho|u} (1 + \tilde{T}^2) - 2\tilde{\mu}\tilde{T}\tilde{\mu}_{u|\rho} + \tilde{T}_{u|\rho} (1 + \tilde{\mu}^2) \right\} \quad (4.29)$$

Al sustituir los valores máximos de la curvatura normal dados por las ecuaciones (4.26) y (4.27) en la ecuación (4.24) y denotando las componentes de la matriz G por $G=(g_{\alpha\beta})$ y las componentes de la matriz B por $B=(b_{\alpha\beta})$, con $\alpha, \beta=1,2$, se tienen los siguientes sistemas para las direcciones principales:

$$(b_{\alpha\beta} - k_i g_{\alpha\beta}) \lambda_{(\beta)}^i = 0 \quad i=1,2 \quad (\text{sin sumar en } i) \quad (4.30)$$

donde se aplica la convención de suma de Einstein para índices repetidos como se explica en seguida: si en alguna expresión aparece algún índice dos veces, entenderemos que se está sumando respecto a dicho índice para todos los valores admisibles del mismo..

Desarrollamos el sistema representado por la ecuación (4.30)

$$(b_{11} - k_1 g_{11}) \lambda_{(1)}^1 + (b_{12} - k_1 g_{12}) \lambda_{(2)}^1 = 0 \quad (4.31a)$$

$$(b_{21} - k_1 g_{21}) \lambda_{(1)}^1 + (b_{22} - k_1 g_{22}) \lambda_{(2)}^1 = 0 \quad (4.31b)$$

Si despejamos $\lambda_{(2)}^1$ de la ecuación (4.31b), por ejemplo, en términos de $\lambda_{(1)}^1$

$$\lambda_{(2)}^1 = - \left[\frac{b_{21} - k_1 g_{21}}{b_{22} - k_1 g_{22}} \right] \lambda_{(1)}^1 \quad (4.32)$$

que al sustituir los valores correspondientes de la primera y la segunda formas fundamentales se convierte en

$$\lambda_{(2)}^1 = \left[\frac{\tilde{\mu}_{u|\rho} + r^{1/2} k_1 \tilde{\mu}\tilde{T}}{\tilde{T}_{\tilde{\mu}|\rho} + r^{1/2} k_1 (1 + \tilde{T}^2)} \right] \lambda_{(1)}^1 \quad (4.33)$$

realizando el mismo proceso en la ecuación (4.30) encontramos $\lambda_{(2)}^2$ en términos de $\lambda_{(1)}^2$.

$$\lambda_{(2)}^2 = \left[\frac{\tilde{\mu}_{u|\rho} + r^{1/2} A_2 \tilde{\mu}^{\tilde{T}}}{\tilde{T} \tilde{\mu}_{|\rho} + r^{1/2} A_2 (1 + \tilde{T}^2)} \right] \lambda_{(1)}^2 \quad (4.34)$$

Las componentes de estos vectores son

$$\hat{\lambda}^1 = \left[\begin{array}{c} \lambda_{(1)}^1 \\ \left[\frac{\tilde{\mu}_{u|\rho} + r^{1/2} A_2 \tilde{\mu}^{\tilde{T}}}{\tilde{T} \tilde{\mu}_{|\rho} + r^{1/2} A_2 (1 + \tilde{T}^2)} \right] \lambda_{(1)}^1 \end{array} \right] \quad (4.35)$$

$$\hat{\lambda}^2 = \left[\begin{array}{c} \lambda_{(1)}^2 \\ \left[\frac{\tilde{\mu}_{u|\rho} + r^{1/2} A_2 \tilde{\mu}^{\tilde{T}}}{\tilde{T} \tilde{\mu}_{|\rho} + r^{1/2} A_2 \tilde{\mu}^{\tilde{T}}} \right] \lambda_{(1)}^2 \end{array} \right] \quad (4.36)$$

Al normalizar $\hat{\lambda}^1$

$$1 = \|\hat{\lambda}^1\|^2 = \left[1 + \left[\frac{\tilde{\mu}_{u|\rho} + r^{1/2} A_2 \tilde{\mu}^{\tilde{T}}}{\tilde{T} \tilde{\mu}_{|\rho} + r^{1/2} A_2 (1 + \tilde{T}^2)} \right]^2 \right] \lambda_{(1)}^2 \quad (4.37)$$

$$1 = [\lambda_{(1)}^1]^2 \frac{\left[\tilde{T} \tilde{\mu}_{|\rho} + r^{1/2} A_2 (1 + \tilde{T}^2) \right]^2 + \left[\tilde{\mu}_{u|\rho} + r^{1/2} A_2 \tilde{\mu}^{\tilde{T}} \right]^2}{\left[\tilde{T} \tilde{\mu}_{|\rho} + r^{1/2} A_2 (1 + \tilde{T}^2) \right]^2}$$

Despejando $\lambda_{(1)}^1$,

$$\lambda_{(1)}^1 = \pm \frac{\tilde{T} \tilde{\mu}_{|\rho} + r^{1/2} A_2 (1 + \tilde{T}^2)}{\left\{ r^{-1} [\tilde{T}^2 \tilde{\mu}_{|\rho} + \tilde{\mu}_{u|\rho}^2] + 2r^{-1/2} [(1 + \tilde{T}^2) \tilde{T} \tilde{\mu}_{|\rho} + \tilde{\mu}^{\tilde{T}} \tilde{\mu}_{u|\rho}] A_2 + \right.} \quad (4.38)$$

$$\left. + [(1 + \tilde{T}^2) + (\tilde{\mu}^{\tilde{T}})^2] A_2^2 \right\}^{1/2}}$$

En forma análoga se tiene de la normalización de $\hat{\lambda}^2$,

$$\lambda_{(4)}^2 = \pm \frac{\tilde{r} \tilde{\mu} | \rho + r^{-1/2} k_2 (1 + \tilde{r}^2)}{\left\{ r^{-1} [\tilde{r}^2_{u|\rho} + \tilde{\mu}^2_{u|\rho}] + 2r^{-1/2} [(1 + \tilde{r}^2) \tilde{r}_{u|\rho} + \tilde{\mu} \tilde{r} \tilde{\mu}_{u|\rho}] k_2 + \right.}$$

$$\left. + [(1 + \tilde{r}^2) + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2] k_2^2 \right\}^{1/2} \quad (4.39)$$

Vamos a demostrar ahora la perpendicularidad entre las direcciones $\hat{\lambda}^1$ y $\hat{\lambda}^2$.

Tomando la diferencia entre las curvaturas principales se tiene la expresión:

$$k_2 - k_1 = -2 \{ (4r^B)^{-1} [\tilde{\mu}_{u|\rho} (1 + \tilde{r}^2) - 2\tilde{\mu} \tilde{r} \tilde{\mu}_{u|\rho} + \tilde{r}_{u|\rho} (1 + \tilde{\mu}^2)]^2 -$$

$$- r^{-2} \tilde{\mu}_{\rho|\tilde{r}} \tilde{r}_{u|\rho} \}^{1/2} \quad (4.40)$$

que en general es diferente de cero. Un punto donde las dos curvaturas son iguales se llama ombligo. Sólo para la esfera y el plano todos sus puntos tienen dos curvaturas iguales. En lo que sigue supongo $k_2 - k_1 \neq 0$.

Al multiplicar la ecuación (4.22) por $(\hat{\lambda}^1)^t$, $(\hat{\lambda}^1)^t_B \hat{\lambda}^2 = k (\hat{\lambda}^1)^t_G \hat{\lambda}^2 = k (\hat{\lambda}^1)^t_G \hat{\lambda}^2$ donde hemos usado la igualdad $(\hat{\lambda}^1)^t_B = k_1 (\hat{\lambda}^1)^t_G$. Al restar estas expresiones se tiene $(k_2 - k_1) (\hat{\lambda}^1)^t_G \hat{\lambda}^2 = 0$ (4.41)

De las ecuaciones (4.22) y (4.40) se concluye que si $k_2 \neq k_1$ (4.42)

$$(\hat{\lambda}^1)^t_G \hat{\lambda}^2 = 0$$

luego $\hat{\lambda}^1$ y $\hat{\lambda}^2$ son ortogonales.

5. GEOMETRIA DEL PUNTO CRITICO

El comportamiento termodinámico de los fluidos en la vecindad del punto crítico es de excepcional importancia por que desaparecen las condiciones de estabilidad termodinámica. Esta estabilidad está relacionada con el hecho de ser negativa definida la matriz de coeficientes de la segunda forma fundamental, la cual se anula en el punto crítico lo que implica que en ese punto desaparezca la estabilidad.

El punto crítico es un punto terminal sobre la curva de coexistencia que separa la rama líquida de la rama vapor. En este punto tanto las densidades termodinámicas ρ, u, s ; como las variables conjugadas correspondientes $\tilde{P}, \tilde{T}, \tilde{\mu}$, son iguales en las dos fases de coexistencia por lo que las fases ya no pueden distinguirse y la curva de coexistencia termina.

En el punto crítico ciertas cantidades termodinámicas tales como $\tilde{\mu}_T/\rho, \tilde{P}_T/\rho, u/\tilde{T}, \tilde{T}/\mu/\rho$, etc. permanecen finitas mientras que otras tales como c_v, k_T, c_p , etc. divergen como cierta potencia de $\Delta\tilde{T}$.⁶

La manera en que estas cantidades divergen puede depender de la trayectoria por la cual nos acercamos al punto crítico. Las principales trayectorias son: la curva de coexistencia, la isócara crítica y la isoterma crítica.

Usaremos como variable independiente la desviación $\Delta\tilde{T}$ de la temperatura respecto de su valor en el punto crítico que es

$$\tilde{T}_c = -T_c / T_c = -1. \text{ Asi } \Delta\tilde{T} = \tilde{T} - \tilde{T}_c = \tilde{T} + 1. \text{ Luego}$$

$$\Delta\tilde{T} = \tilde{T} + 1$$

(5.1)

La compresibilidad isotérmica diverge a lo largo de la curva

de coexistencia y de la isócora crítica con exponente γ como

$$k_T \sim |\Delta \tilde{T}|^{-\gamma} \quad (\gamma \approx 1.2) \quad (5.2)$$

mientras que el calor específico a volumen constante diverge con exponente α como⁶

$$C_V \sim |\Delta \tilde{T}|^{-\alpha} \quad (\alpha \approx 0.2) \quad (5.3)$$

La discontinuidad de la densidad tiende a cero con el exponente β respecto de su valor de equilibrio como

$$\rho \sim |\Delta \tilde{T}|^{-\beta} \cdot \rho_c \quad (\beta = 0.3) \quad (5.4)$$

de modo que su derivada respecto de la temperatura diverge como

$$\frac{d}{d\tilde{T}} \rho \sim |\Delta \tilde{T}|^{\beta-1} \quad (5.5)$$

Los exponentes α, β, γ están limitados por la desigualdad de Rushbrooke⁶

$$\gamma + 2\beta + \alpha \geq 2 \quad (5.6)$$

Expresemos ahora todas las primeras derivadas parciales en que se relacionan de manera importante las variables termodinámicas ρ, u, \tilde{T} , y $\tilde{\mu}$ en función de tres de ellas: $C_V, k_T, \tilde{\mu}_T/\rho$ tienden a un límite

$$\tilde{\mu}_T/\rho = f_1 \quad (5.7)$$

es una cantidad finita en el límite $\Delta \tilde{T} \rightarrow 0$

Por definición $C_V = u_{T|v}$ y $k_T = (-1/v)v_{P|T}$. En términos de las densidades termodinámicas y sus variables conjugadas correspondientes, ecuaciones (2.11) y (2.12), respectivamente,

$$C_V = (v P_c u)_{T|v} = v P_c u_{T|v} = v P_c \tilde{T}^2 / (\rho T_c) u_{T|\rho} \quad (5.8)$$

De manera similar,

$$k_T = -(1/v)v_{P|T} = -(\rho/v_c)(v_c/\rho)_{P|T} = -(\tilde{T}/\rho)\rho_{P|\tilde{T}}$$

y de la ecuación (2.15) para \tilde{T} constante, $d\tilde{P} = \rho d\tilde{\mu} = (T_c/(T P_c))dP$

Luego

$$k_T = -(T_c/(P_c \rho)) \rho_{\tilde{\mu}|\tilde{T}} \quad (5.9)$$

Despejando $\tilde{T}_{u|\rho}$ y $\tilde{\mu}_{\rho|\tilde{T}}$ de las ecuaciones (5.8) y (5.9) respectivamente,

$$\tilde{T}_{u|\rho} = (v_c p_c / T_c) \tilde{T}^2 / (\rho C_v) \quad (5.10)$$

$$\tilde{\mu}_{\rho|\tilde{T}} = -\tilde{T} / (\rho^2 p_c k_c) \quad (5.11)$$

Usando las ecuaciones (5.2) y (5.3) se tiene

$$\tilde{T}_{u|\rho} = f_2 |\Delta\tilde{T}|^\alpha \quad (5.12)$$

$$\tilde{\mu}_{\rho|\tilde{T}} = f_3 |\Delta\tilde{T}|^\gamma \quad (5.13)$$

donde f_2 y f_3 son cantidades finitas en el límite $\Delta\tilde{T} \rightarrow 0$.

Podemos calcular las demás derivadas termodinámicas en términos de las tres derivadas expresadas por las ecuaciones (5.7), (5.12) y (5.13)

$$\rho_{\tilde{T}|\tilde{\mu}} = \frac{\partial \rho, \tilde{\mu}}{\partial \rho, \tilde{T}} \frac{\partial \rho, \tilde{T}}{\partial \tilde{T}, \tilde{\mu}} = -\tilde{\mu}_{\tilde{T}|\rho} \rho_{\tilde{\mu}|\tilde{T}} = -\tilde{\mu}_{\tilde{T}|\rho} \tilde{\mu}_{\rho|\tilde{T}} = -(f_1 / f_2) |\Delta\tilde{T}|^{-\gamma} \quad (5.14)$$

donde se ha usado la notación usual para jacobianos.

De la diferencial $d\tilde{f} = \rho d\tilde{\mu} + u d\tilde{T}$ encontramos la relación de Maxwell

$$\rho_{\tilde{T}|\tilde{\mu}} = u_{\tilde{\mu}|\tilde{T}} \text{ de donde} \quad (5.15)$$

$$u_{\tilde{\mu}|\tilde{T}} = -(f_1 / f_2) |\Delta\tilde{T}|^{-\gamma}$$

Usando la composición $u = u(\tilde{T}, \tilde{\mu})$ y $u = u(\tilde{T}, \rho)$ y la regla de la cadena, se encuentra

$$u_{\tilde{T}|\tilde{\mu}} = u_{\tilde{T}|\rho} \tilde{T}_{\tilde{\mu}} + u_{\rho|\tilde{T}} \rho_{\tilde{T}|\tilde{\mu}} = u_{\tilde{T}|\rho} + u_{\rho|\tilde{T}} \rho_{\tilde{T}|\tilde{\mu}} \text{ donde } u_{\tilde{T}|\rho} = 1/\tilde{T}_{u|\rho}$$

y para evaluar $u_{\tilde{T}|\tilde{\mu}}$ construimos la función f

$$\tilde{f} = s + \tilde{T}u \quad (5.16)$$

con diferencial $d\tilde{f} = -\tilde{\mu} d\rho + u d\tilde{T}$ (5.17)

Se ha sustituido ds de la ecuación (2.14). De la expresión (5.17)

se encuentra la relación de Maxwell:

$$u_{\rho|\tilde{r}} = -\tilde{\mu}_{\tilde{r}|\rho} = -f_1 \quad (5.18)$$

Al sustituir las ecuaciones (5.12), (5.14) y (5.18) en la expresión para $u_{\tilde{r}|\tilde{\mu}}$,

$$u_{\tilde{r}|\tilde{\mu}} = |\Delta\tilde{r}|^{-\alpha} / f_2 + (f_1^2 / f_3) |\Delta\tilde{r}|^{-\gamma} \quad (5.19)$$

por ser $\gamma > \alpha$ ésta diverge como $|\Delta\tilde{r}|^{-\gamma}$.

Usando el método de los jacobianos ,

$$\tilde{r}_{\rho|u} = -u_{\rho|\tilde{r}} \tilde{r}_{u|\rho} = f_1 f_2 |\Delta\tilde{r}|^\alpha \quad (5.20)$$

Haciendo los cambios $u \longrightarrow \tilde{\mu}$ y $\tilde{\mu} \longrightarrow u$ en la ecuación para

$u_{\tilde{r}|\tilde{\mu}}$

$$u_{\tilde{r}|\tilde{\mu}} = u_{\tilde{r}|\rho} + u_{\rho|\tilde{r}} \rho_{\tilde{r}|\tilde{\mu}} = f_1 \left(1 + (f_3 / (f_1^2 f_2)) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} \right) \quad (5.21)$$

donde hemos usado el hecho de que $\rho_{\tilde{r}|u} = 1/\tilde{r}_{\rho|u}$

Mediante jacobianos tenemos

$$\tilde{\mu}_{\rho|u} = \tilde{\mu}_{\tilde{r}|u} \tilde{r}_{\rho|\tilde{\mu}} = f_1^2 f_2 |\Delta\tilde{r}|^\alpha \left(1 + (f_3 / (f_1^2 f_2)) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} \right) \quad (5.22)$$

al sustituir las ecuaciones (5.20) y (5.21). Esta cantidad diverge como $|\Delta\tilde{r}|^{-\alpha}$.

Si formamos la función g definida por:

$$\tilde{g} = s + \tilde{\mu}\rho \quad (5.23)$$

y obtenemos su diferencial sustituyendo ds de la ecuación (2.14)

$$d\tilde{g} = \rho d\tilde{\mu} - \tilde{r}du, \quad (5.24)$$

se encuentra la relación de Maxwell $\rho_{u|\tilde{\mu}} = -\tilde{r}_{\tilde{\mu}|u}$ cuya relación inversa

$$u_{\rho|\tilde{\mu}} = \tilde{\mu}_{\tilde{r}|u} = -f_1 \left(1 + (f_3 / (f_1^2 f_2)) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} \right) \quad (5.25)$$

es finita en el límite $|\Delta\tilde{r}| \longrightarrow 0$.

De la ecuación (2.14) se tiene la relación de Maxwell

$$\tilde{\mu}_{u|\rho} = \tilde{r}_{\rho|u} = f_1 f_2 |\Delta\tilde{r}|^\alpha \quad (5.26)$$

En términos de estas cantidades los componentes de la matriz de la Segunda Forma Fundamental son:

$$B(\Delta\tilde{r}) = \frac{f_2 |\Delta\tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} \begin{pmatrix} f_1^2 (1 + (f_3 / (f_1^2 f_2)) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha}) & f_1 \\ & 1 \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

donde hemos sustituido las ecuaciones (5.22), (5.26) y (5.12) en la ecuación (4.16). La ecuación (5.27) muestra que todos los componentes de la matriz de la segunda forma fundamental tienden a cero como $|\Delta\tilde{r}|^\alpha$.

Para la curvatura gaussiana K , tenemos, de acuerdo con la ecuación (4.29),

$$K(\Delta\tilde{r}) = (f_2 f_3 / r^2) |\Delta\tilde{r}|^{\alpha+\gamma} \quad (5.28)$$

que tiende a cero como $|\Delta\tilde{r}|^{\alpha+\gamma}$. De la expresión (4.30), se tiene la curvatura media:

$$2H(\Delta\tilde{r}) = -(f_2 |\Delta\tilde{r}|^\alpha / r^{3/2}) \{1 + \tilde{\mu}^2 - 2\tilde{\mu}\tilde{r}_1 + (1 + \tilde{r}^2) f_1^2 (1 + (f_3 / (f_1^2 f_2)) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha})\} \quad (5.29)$$

que tiende a cero como $|\Delta\tilde{r}|^\alpha$, por lo que la curvatura gaussiana tiende más rápidamente a cero que la curvatura media.

Definiendo nuevas cantidades finitas por:

$$f_4 = -(f_2 / r^{3/2}) (1 + \tilde{\mu}^2 - 2\tilde{\mu}\tilde{r}_1 + (1 + \tilde{r}^2) f_1^2) \quad (5.30)$$

$$f_5 = -((1 + \tilde{r}^2) / r^{3/2}) f_3 \quad (5.31)$$

$$f_6 = f_2 f_3 / r^2 \quad (5.32)$$

y sustituyendo adecuadamente estas cantidades en las ecuaciones (5.28) y (5.29)

$$K(\Delta\tilde{r}) = f_6 |\Delta\tilde{r}|^{\alpha+\gamma} \quad (5.33)$$

$$2H(\Delta\tilde{r}) = f_4 |\Delta\tilde{r}|^\alpha + f_5 |\Delta\tilde{r}|^\gamma \quad (5.34)$$

encontramos que las curvas principales dadas por las raíces de la ecuación (4.28) $A^2 - 2HA + K = 0$, son

$$A_1 = \frac{|\Delta\tilde{r}|^\alpha}{2} \left\{ f_4 + f_5 |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \left[f_4^2 \left[1 + 2 \left(\frac{f_5}{f_4} - \frac{2f_6}{f_4^2} \right) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \left(\frac{f_5^2}{f_4^2} \right) |\Delta\tilde{r}|^{2(\gamma-\alpha)} \right]^{1/2} \right\} \quad (5.35)$$

$$A_2 = \frac{|\Delta\tilde{r}|^\alpha}{2} \left\{ f_4 + f_5 |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} - \left[f_4^2 \left[1 + 2 \left(\frac{f_5}{f_4} - \frac{2f_6}{f_4^2} \right) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \left(\frac{f_5^2}{f_4^2} \right) |\Delta\tilde{r}|^{2(\gamma-\alpha)} \right]^{1/2} \right\} \quad (5.36)$$

que coinciden con (4.26) y (4.27).

Al desarrollar las expresiones encerradas en paréntesis en potencias de $|\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha}$,

$$A_1 = f_4 |\Delta\tilde{r}|^\alpha \left\{ 1 + \left(\frac{f_5 - f_6/f_4}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \frac{f_6}{f_4^2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{2(\gamma-\alpha)} + \dots \right\} \quad (5.37)$$

$$A_2 = -\frac{f_6}{f_4} |\Delta\tilde{r}|^\alpha \left\{ 1 - \frac{1}{f_4} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots \right\} \quad (5.38)$$

Los términos dominantes son :

$$A_1 = f_4 |\Delta\tilde{r}|^\alpha \quad (5.39)$$

$$A_2 = \left(\frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^\alpha \quad (5.40)$$

de donde una curvatura principal va más rápidamente a cero que la otra.

Utilizando las ecuaciones (5.12), (5.26), (5.35) y (5.36) podemos escribir las direcciones principales, ecuaciones (4.42) y (4.43) en términos de $(\Delta\tilde{r})$.

$$\begin{aligned} & \frac{\tilde{r}_{u|\rho}}{r^{1/2}} + (1+\tilde{r}^2) k_1 = \\ & = \frac{f_2 |\Delta\tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} + (1+\tilde{r}^2) f_4 |\Delta\tilde{r}|^\alpha \left\{ 1 + \left(\frac{f_5 - f_6 / f_4}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \frac{f_6}{f_4} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{2\gamma-\alpha} + \dots \right\} = \\ & = \frac{f_2 |\Delta\tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} \left\{ f_7 + f_8 |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (5.41)$$

donde

$$f_7 = 1 + \frac{(1+\tilde{r}^2)}{r^{-1/2}} + \frac{f_4}{f_2} \quad ; \quad f_8 = \left(\frac{1+\tilde{r}^2}{r^{-1/2}} \right) \left(\frac{f_5 - f_6 / f_4}{f_2} \right) \quad (5.42)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\tilde{r}_{u|\rho}}{r^{1/2}} + (1+\tilde{r}^2) k_1 \right]^2 + \left[\frac{\tilde{\mu}_{u|\rho}}{r^{1/2}} + \tilde{\mu} \tilde{r} k_1 \right]^2 = \frac{f_2^2 |\Delta\tilde{r}|^{2\alpha}}{r} + \frac{f_1^2 f_2^2}{r} |\Delta\tilde{r}|^{2\alpha} + \\ & + 2 \left[f_4 |\Delta\tilde{r}|^\alpha + \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^\gamma + \frac{f_6}{f_4} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{2\gamma-\alpha} \right] \\ & \quad \left[\frac{f_2^2 |\Delta\tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} (1+\tilde{r}^2) + \frac{f_1^2 f_2^2}{r^{1/2}} |\Delta\tilde{r}|^\alpha \tilde{\mu} \tilde{r} \right] + \\ & + \left[f_4^2 |\Delta\tilde{r}|^{2\alpha} + 2f_4 \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma+\alpha} + \dots \right] \left[(1+\tilde{r}^2)^2 + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2 \right] = \end{aligned}$$

$$= \frac{f_2^2 |\Delta\tilde{r}|^{2\alpha}}{r} - (1+f_1^2) +$$

$$+ \frac{2f_2^2 |\Delta\tilde{r}|}{r} \left[f_4 |\Delta\tilde{r}|^\alpha + \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^\gamma + \frac{f_6}{f_4} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{2\gamma-\alpha} \right]$$

$$+ \left[\frac{(1+\tilde{r}^2) + \tilde{\mu} \tilde{r}}{r^{-1/2} f_2} \right] + \left[f_4^2 |\Delta\tilde{r}|^{2\alpha} + 2f_4 \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta\tilde{r}|^{\gamma+\alpha} + \dots \right] \left[(1+\tilde{r}^2)^2 + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2 \right] =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{f_2^2 |\Delta \tilde{r}|^{2\alpha}}{r} \left\{ 1 + f_1^2 + 2 \left[\frac{(1+\tilde{r}^2) + \tilde{\mu} \tilde{r} f_1}{r^{-1} f_2} \right] \left[f_4 + \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots \right] + \right. \\
&+ \left. \left[\frac{(1+\tilde{r}^2) + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2}{r^{-1/2} f_2} \right] (f_4) \left[f_4 + 2 \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots \right] \right\} = \\
&\left[\frac{\tilde{r} u | \rho}{r^{1/2}} + (1+\tilde{r}^2) k_1 \right]^2 + \left[\frac{\tilde{\mu} u | \rho}{r^{1/2}} + \tilde{\mu} \tilde{r} k_1 \right]^2 = \frac{f_2^2 |\Delta \tilde{r}|^{2\alpha}}{r} [f_9 + f_{10} |\Delta \tilde{r}| + \dots]
\end{aligned} \tag{5.43}$$

donde

$$f_9 = 1 + f_1^2 + \frac{f_4}{r^{-1/2} f_2} \left\{ [2(1+\tilde{r}^2) + \tilde{\mu} \tilde{r} f_1] + [(1+\tilde{r}^2) + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2] \left(\frac{f_4}{f_2} \right) \right\} \tag{5.44}$$

$$f_{10} = \frac{2}{r^{-1/2} f_2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) \left\{ [(1+\tilde{r}^2) + \tilde{\mu} \tilde{r} f_1] + [(1+\tilde{r}^2) + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2] \left(\frac{f_4}{f_2} \right) \right\} \tag{5.45}$$

Así que

$$\lambda_{(4)}^1 = \frac{f_7 + f_8 |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha}}{\left\{ f_9 + f_{10} |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots \right\}^{1/2}} \tag{5.46}$$

Haciendo un desarrollo en el denominador de la ecuación (5.46) en potencias de $\gamma-\alpha$ se tiene la cantidad:

$$\lambda_{(4)}^1 = \frac{f_7 + f_8 |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha}}{f_9 + f_{10} |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots} \tag{5.47}$$

que se mantiene finita en el punto crítico, $\Delta \tilde{r} \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned}
\lambda_{(4)}^1 = \frac{f_7}{f_9} = \frac{1 + \frac{(1+\tilde{r}^2)}{r^{-1/2}} + \frac{f_4}{f_2}}{1 + f_1^2 + \frac{f_4}{r^{-1/2} f_2} \left\{ [2(1+\tilde{r}^2) + \tilde{\mu} \tilde{r} f_1] + [(1+\tilde{r}^2) + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2] \left(\frac{f_4}{f_2} \right) \right\}}
\end{aligned} \tag{5.48}$$

Para encontrar la componente $\lambda_{(4)}^2$, desarrollamos el numerador

y el denominador de la ecuación (4.43)

$$\begin{aligned} & \frac{\tilde{r} u | \rho}{r^{1/2}} + (1 + \tilde{r}^2) k_2 = \\ & = \frac{f_2 |\Delta \tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} + (1 + \tilde{r}^2) \frac{f_6}{f_4} |\Delta \tilde{r}|^\alpha - (1 + \tilde{r}^2) \frac{f_6}{f_4^2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma - \alpha} \dots = \\ & = \frac{f_2 |\Delta \tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} \left\{ 1 + \frac{(1 + \tilde{r}^2) f_6}{r^{-1/2} f_2 f_4} |\Delta \tilde{r}|^{\gamma - \alpha} - \frac{(1 + \tilde{r}^2) f_6}{r^{-1/2} f_2 f_4^2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma - \alpha} \dots \right\} \end{aligned}$$

(5.49)

El denominador toma la forma

$$\begin{aligned} & \frac{f_2^2 (1 + f_1^2)}{r} |\Delta \tilde{r}|^{2\alpha} + 2 \left[\frac{f_2 |\Delta \tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} (1 + \tilde{r}^2) + \frac{f_1 f_2}{r^{1/2}} |\Delta \tilde{r}|^\alpha \tilde{\mu} \tilde{r} \right] \\ & \quad \left[\frac{f_6}{f_4} |\Delta \tilde{r}|^\gamma - \frac{f_6}{f_4^2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma - \alpha} + \dots \right] + \\ & + [(1 + \tilde{r}^2)^2 + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2] \left[\frac{f_6}{f_4} |\Delta \tilde{r}|^\gamma - \frac{f_6}{f_4^2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma - \alpha} + \dots \right]^2 = \\ & = \frac{f_2^2 (1 + f_1^2)}{r} |\Delta \tilde{r}|^{2\alpha} + \frac{2f_2 [(1 + \tilde{r}^2) + \tilde{\mu} \tilde{r} f_1]}{r^{1/2}} |\Delta \tilde{r}|^\alpha \\ & \quad \left[\frac{f_6}{f_4} |\Delta \tilde{r}|^\gamma - \frac{f_6}{f_4^2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma - \alpha} + \dots \right] + [(1 + \tilde{r}^2)^2 + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2] \\ & \quad \left[\frac{f_6^2}{f_4^2} |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma} - 2 \frac{f_6^2}{f_4^3} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma - \alpha} + \frac{f_6^2}{f_4^2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right)^2 |\Delta \tilde{r}|^{4\gamma - 2\alpha} + \dots \right] = \\ & = \frac{f_2^2 (1 + f_1^2)}{r} |\Delta \tilde{r}|^{2\alpha} + \frac{2f_2}{r^{1/2}} [(1 + \tilde{r}^2) + \tilde{\mu} \tilde{r} f_1] \frac{f_6}{f_4} |\Delta \tilde{r}|^{\gamma + \alpha} - \\ & - \frac{2f_2}{r^{1/2}} [(1 + \tilde{r}^2) + \tilde{\mu} \tilde{r} f_1] \frac{f_6}{f_4^2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma} + \dots + [(1 + \tilde{r}^2) + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2] \frac{f_6^2}{f_4^2} |\Delta \tilde{r}|^{2\alpha} - \\ & - 2[(1 + \tilde{r}^2)^2 + (\tilde{\mu} \tilde{r})^2] \frac{f_6^2}{f_4^3} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{2\gamma - \alpha} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + [(1+\tilde{r}^2)^2 + (\tilde{\mu}\tilde{r})^2] \frac{f_6^2}{f_4^4} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4}\right)^2 |\Delta\tilde{r}|^{4\gamma-2\alpha} + \dots = \\
& = \frac{f_2^2 (1+f_1^2)}{r} |\Delta\tilde{r}|^{2\alpha} \left\{ 1 + f_1 + \frac{2}{r^{-1/2} f_2} [(1+\tilde{r}^2) + \tilde{\mu}\tilde{r}f_1] \frac{f_6}{f_4} |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} - \right. \\
& \left. - \frac{2r}{f_2^2} [(1+\tilde{r}^2)^2 + (\tilde{\mu}\tilde{r})^2] \frac{f_6^2}{f_4^3} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4}\right) |\Delta\tilde{r}|^{3(\gamma-\alpha)} + \dots \right\} + \dots \quad (5.50)
\end{aligned}$$

Sustituyendo las ecuaciones (5.49) y (5.50) en la ecuación (4.43),

$$\lambda_{(1)}^2 = \frac{1 + f_{11} |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} - \dots}{1 + f_1^2 |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} - \dots} \quad (5.51)$$

donde se han definido

$$f_{11} = \frac{(1+\tilde{r}^2)}{r^{-1/2} f_2 f_4} \frac{f_6}{f_4} \quad \text{y} \quad f_{12} = \frac{2}{r^{-1/2} f_2} [(1+\tilde{r}^2) + \tilde{\mu}\tilde{r}f_1] \frac{f_6}{f_4} \quad (5.52)$$

En el límite $\Delta\tilde{r} \rightarrow 0$,

$$\lambda_{(1)}^2 = \frac{1}{1 + f_1^2} \quad (5.53)$$

que también se mantiene finita

Expresando $\hat{\lambda}^1$ y $\hat{\lambda}^2$ en la base $\underline{x}_\rho, \underline{x}_u$, se tiene

$$\begin{aligned}
\hat{\lambda}^1 &= \lambda_{(1)}^1 \underline{x}_\rho + \lambda_{(2)}^1 \underline{x}_u = \lambda_{(1)}^1 (1, 0, -\tilde{\mu}) + \lambda_{(2)}^1 (0, 1, -\tilde{r}) = \\
&= \lambda_{(1)}^1 \left(1, \frac{-\tilde{\mu}_u |\rho|^{r^{1/2}} - \tilde{\mu}\tilde{r}k_1}{\tilde{r}_u |\rho|^{r^{1/2}} + (1+\tilde{r}^2)k_1}, -\tilde{\mu}-\tilde{r} \left[\frac{-\tilde{\mu}_u |\rho|^{-r^{1/2}} \tilde{\mu}\tilde{r}k_1}{\tilde{r}_u |\rho|^{r^{1/2}} + (1+\tilde{r}^2)k_1} \right] \right) \quad (5.54)
\end{aligned}$$

al usar las ecuaciones (2.19), (2.20) y (4.40)

En términos de $\Delta\tilde{r}$ encontramos que

$$-\frac{\tilde{\mu}_u |\rho|}{r^{1/2}} - \tilde{\mu}\tilde{r}k_1 = -\frac{f_1 f_2 |\Delta\tilde{r}|}{r^{1/2}} - \tilde{\mu}\tilde{r}f_4 |\Delta\tilde{r}|^\alpha \left\{ 1 + \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4}\right) \frac{1}{f_4} |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots \right\}$$

$$= \frac{f_2 |\Delta \tilde{r}|}{r^{1/2}} \left\{ -f_1 - \frac{\tilde{\mu} \tilde{r} f_4}{r^{1/2} f_2} - \frac{\tilde{\mu} \tilde{r}}{r^{1/2} f_2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} \right\} \quad (5.55)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (5.41) y (5.55) podemos reescribir la ecuación (5.54) como sigue :

$$\hat{\lambda}^1 = \lambda^1_{(1)} \left(1, \frac{-f_1 - \tilde{\mu} \tilde{r}^{1/2} f_4 / f_2 + f_{18} |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots}{f_7 + f_8 |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots} \right) \cdot \left[\frac{-\tilde{\mu} \tilde{r}^{1/2} f_4 / f_2 + f_{18} |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots}{f_7 + f_8 |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots} \right] \quad (5.56)$$

$$f_{18} = \frac{\tilde{\mu} \tilde{r}}{r^{-1/2} f_2} \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) \quad (5.57)$$

Cuando $\Delta \tilde{r} \rightarrow 0$,

$$\hat{\lambda}^1 = \frac{f_7}{f_4} \left(1, \frac{-f_1 - \tilde{\mu} \tilde{r}^{1/2} f_4 / f_2}{f_7} \cdot \left[\frac{-f_1 - \tilde{\mu} \tilde{r}^{1/2} f_4 / f_2}{f_7} \right] \right) \quad (5.58)$$

Para la otra dirección principal $\hat{\lambda}^2$, tenemos

$$\hat{\lambda}^2 = \lambda^2_{(1)} \left(1, \frac{-\tilde{\mu}_u |\rho| / r^{1/2} - \tilde{\mu} \tilde{r} k_2}{\tilde{r}_u |\rho| / r^{1/2} + (1 + \tilde{r}^2) k_2} \cdot \left[\frac{-\tilde{\mu}_u |\rho| / r^{1/2} - \tilde{\mu} \tilde{r} k_2}{\tilde{r}_u |\rho| / r^{1/2} + (1 + \tilde{r}^2) k_2} \right] \right) \quad (5.59)$$

En términos de $\Delta \tilde{r}$,

$$\begin{aligned} -\frac{\tilde{\mu}_u |\rho|}{r^{1/2}} - \tilde{\mu} \tilde{r} k_2 &= -\frac{f_1 f_2 |\Delta \tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} - \frac{f_6}{\tilde{\mu} \tilde{r} f_4} |\Delta \tilde{r}|^\gamma \left\{ 1 - \left(f_5 - \frac{f_6}{f_4} \right) \frac{1}{f_4} |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots \right\} \\ &= \frac{f_2 |\Delta \tilde{r}|^\alpha}{r^{1/2}} \left\{ -f_1 - f_{14} |\Delta \tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots \right\} \quad (5.60) \end{aligned}$$

donde

$$f_{14} = -\frac{\tilde{\mu}\tilde{r}}{r^{-1/2} f_2} \left(\begin{matrix} f_1 \\ f_4 \end{matrix} \right) \quad (5.61)$$

Al sustituir las ecuaciones (5.49) y (5.60) en la ecuación (5.59),

$$\hat{\lambda}^2 = \lambda_{(2)}^2 \left(1, \frac{-f_1 + f_{14} |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots}{1 + f_{14} |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots} \left[-\tilde{\mu} - \tilde{r} \left[\frac{-f_1 + f_{14} |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots}{1 + f_{14} |\Delta\tilde{r}|^{\gamma-\alpha} + \dots} \right] \right] \right) \quad (5.62)$$

que en el límite $|\Delta\tilde{r}| \rightarrow 0$,

$$\hat{\lambda}^2 = \pm \frac{1}{1 + f_1^2} \left(1, -f_1, -\tilde{\mu} + \tilde{r} f_1 \right) \quad (5.63)$$

De la definición de $f_1 = \tilde{\mu}_{\tilde{r}}|_{\rho}$, observamos que nos conviene encontrar la derivada de $\tilde{\mu}$ respecto de \tilde{r} , que toma la forma $\frac{d\tilde{\mu}}{d\tilde{r}} = \tilde{\mu}_{\tilde{r}}|_{\rho} + \tilde{\mu}_{\rho}|_{\tilde{r}} \frac{d\rho}{d\tilde{r}}$. Al usar las ecuaciones (5.5), (5.13) y (5.18), se

tiene $\frac{d\tilde{\mu}}{d\tilde{r}} = f_1 + f_2 |\Delta\tilde{r}|^{\gamma+\beta-1}$ que en el límite $|\Delta\tilde{r}| \rightarrow 0$, nos queda

$\frac{d\tilde{\mu}}{d\tilde{r}} = f_1$. luego la ecuación (5.63) es:

$$\hat{\lambda}^2 = \pm \frac{1}{1 + \hat{\mu}^2} \left(1, -\hat{\mu}, -\tilde{\mu} + \tilde{r} \hat{\mu} \right) \quad (5.64)$$

Comparando las ecuaciones (3.3) y (5.64) concluimos que en punto crítico la dirección principal $\hat{\lambda}^2$ y el vector tangente a la curva $\chi(\tilde{r})$, $\hat{\xi}$, tienen la misma dirección. (Ver fig. 8a.2)

6. PARAMETRIZACION DE LA SUPERFICIE

TERMODINAMICA

Ho y Litster⁷ parametrizan la superficie termodinámica en la vecindad del punto crítico con ayuda de los parámetros r y θ similares a coordenadas polares.

Aunque el modelo de Ho y Litster es muy sencillo, es una buena representación del comportamiento experimental de muchas sustancias cerca del punto crítico⁸.

El modelo de Ho y Litster consiste en suponer

$$\tilde{r} = r (1 - b^2 \theta^2) + \tilde{r}_c \quad (6.1)$$

$$\rho = r^{\beta} k \theta + \rho_c \quad (6.2)$$

$$\tilde{\mu} = r^{\beta \delta} a \theta (1 - \theta^2) + \tilde{\mu}_c \quad (6.3)$$

donde b , k y a son tres constantes características de la sustancia considerada.

El comportamiento singular en el punto crítico queda determinado por el comportamiento cuando $r \rightarrow 0$, pues en este caso tendremos $\tilde{r} \rightarrow \tilde{r}_c = -1$, $\rho \rightarrow \rho_c = 1$ y $\tilde{\mu} \rightarrow (\tilde{\mu}_c, P_c, V_c)$.

De las ecuaciones (5.16) y (5.17), que repetiremos aquí,

$$\tilde{f} = s + u \tilde{r} \quad (6.4)$$

$$d\tilde{f} = -\tilde{\mu} d\rho + u d\tilde{r} \quad (6.5)$$

se tiene:

$$-\tilde{\mu} = \tilde{f}_{\rho|\tilde{r}} \quad u = \tilde{f}_{\tilde{r}|\rho} \quad (6.6)$$

Para encontrar una expresión para la densidad de energía, u , en términos de r y de θ haremos uso de la relación de Maxwell

$$\tilde{f}_{r\theta} = \tilde{f}_{\theta r} \quad (6.7)$$

Usaremos regla de la cadena en la expresión que se forma de la

ecuación (6.5) y de la definición de \tilde{r} , ρ y $\tilde{\mu}$:

$$\tilde{f} = \tilde{f}(\rho(r, \theta), \tilde{r}(r, \theta)) \quad (6.8)$$

para encontrar las cantidades

$$\tilde{f}_{r|\theta} = \tilde{f}_{\rho|\tilde{r}} \rho_{r|\theta} + \tilde{f}_{\tilde{r}|\rho} \tilde{r}_{r|\theta} \quad (6.9)$$

$$\tilde{f}_{\theta|r} = \tilde{f}_{\rho|\tilde{r}} \rho_{\theta|r} + \tilde{f}_{\tilde{r}|\rho} \tilde{r}_{\theta|r} \quad (6.10)$$

Derivando parcialmente las ecuaciones (6.9) y (6.10) respecto de θ y de r respectivamente encontramos:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{r\theta} &= (\tilde{f}_{\rho|\tilde{r}} \rho_{r|\theta} + \tilde{f}_{\tilde{r}|\rho} \tilde{r}_{r|\theta})_{\theta|r} = \\ &= \tilde{f}_{\rho\theta} \rho_{r|\theta} + \tilde{f}_{\rho|\tilde{r}} \rho_{r\theta} + \tilde{f}_{\tilde{r}\theta} \tilde{r}_{r|\theta} + \tilde{f}_{\tilde{r}|\rho} \tilde{r}_{r\theta} \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{\theta r} &= (\tilde{f}_{\rho|\tilde{r}} \rho_{\theta|r} + \tilde{f}_{\tilde{r}|\rho} \tilde{r}_{\theta|r})_{r|\theta} = \\ &= \tilde{f}_{\rho r} \rho_{\theta|r} + \tilde{f}_{\rho|\tilde{r}} \rho_{\theta r} + \tilde{f}_{\tilde{r}r} \tilde{r}_{\theta|r} + \tilde{f}_{\tilde{r}|\rho} \tilde{r}_{\theta r} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Al sustituir las ecuaciones (6.6) en las ecuaciones (6.11) y (6.12) de manera adecuada,

$$\tilde{f}_{r\theta} = -\tilde{\mu}_{\theta|r} \rho_{r|\theta} - \tilde{\mu}_{r|\theta} \rho_{r\theta} + u_{\theta|r} \tilde{r}_{r|\theta} + u \tilde{r}_{r\theta} \quad (6.13)$$

$$\tilde{f}_{\theta r} = -\tilde{\mu}_{r|\theta} \rho_{\theta|r} - \tilde{\mu}_{\theta r} \rho_{\theta r} + u_{r|\theta} \tilde{r}_{\theta|r} + u \tilde{r}_{\theta r} \quad (6.14)$$

Si derivamos parcialmente las ecuaciones (6.1) a (6.3)

obtenemos:

$$\tilde{r}_{r|\theta} = (1-b^2\theta^2) \quad ; \quad \rho_{r|\theta} = \beta k r^{\beta-1} \theta \quad ; \quad \tilde{\mu}_{r|\theta} = \beta \delta a r^{\beta\delta-1} \theta (1-\theta^2) \quad (6.15)$$

$$\tilde{r}_{\theta|r} = -2b^2 r \theta \quad ; \quad \rho_{\theta|r} = k r^{\beta} \quad ; \quad \tilde{\mu}_{\theta|r} = a r^{\beta\delta} (1-3\theta^2) \quad (6.16)$$

$$\tilde{r}_{r\theta} = -2b^2 \theta; \rho_{r\theta} = \beta k r^{\beta-1} \quad (6.17)$$

$$\tilde{r}_{\theta r} = -2b^2 \theta \quad ; \quad \rho_{\theta r} = \beta k r^{\beta-1} \quad (6.18)$$

Con ayuda de la ecuación (6.3) y las ecuaciones (6.15) a (6.18) escribamos las ecuaciones (6.13) y (6.14) en la forma:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{r\theta} &= -a r^{\beta\delta} (1-3\theta^2) \beta k r^{\beta-1} \theta - [r^{\beta\delta} a \theta (1-\theta^2) + \tilde{\mu}_c] \beta k r^{\beta-1} + \\ &\quad + u_{\theta|r} (1-b^2\theta^2) + u (-2b^2\theta) \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{\theta r} &= \beta \delta a r^{\beta\delta-1} \theta (1-\theta^2) k r^{\beta} - [r^{\beta\delta} a \theta (1-\theta^2) + \tilde{\mu}_c] \beta k r^{\beta-1} + \\ &\quad + u_{r|\theta} (-2b^2 r \theta) + u (-2b^2 \theta) \end{aligned} \quad (6.20)$$

La relación de Maxwell, ecuación (6.7), nos permite igualar las ecuaciones (6.19) y (6.20). Así

$$\begin{aligned}
 -a r^{\beta\delta}(1-3\theta^2)\beta k r^{\beta-1}\theta - [r^{\beta\delta}a\theta(1-\theta^2) + \tilde{\mu}_c]\beta k r^{\beta-1} + \\
 + u_{\theta|r}(1-b^2\theta^2) + u(-2b^2r\theta) = \\
 = -\beta\delta a r^{\beta\delta-1}\theta(1-\theta^2) k r^{\beta} - [r^{\beta\delta}a\theta(1-\theta^2) + \tilde{\mu}_c]\beta k r^{\beta-1} + \\
 + u_{r|\theta}(-2b^2r\theta) + u(-2b^2\theta)
 \end{aligned}$$

y cancelando términos iguales de ambos lados de la igualdad, nos queda:

$$\begin{aligned}
 -a r^{\beta\delta}(1-3\theta^2)\beta k r^{\beta-1}\theta + u_{\theta|r}(1-b^2\theta^2) = \\
 = -\beta\delta a r^{\beta\delta-1}\theta(1-\theta^2) k r^{\beta} + u_{r|\theta}(-2b^2r\theta)
 \end{aligned}$$

Ordenemos la expresión anterior para llegar a una ecuación en derivadas parciales con variable dependiente u.

$$(2b^2r\theta)u_{r|\theta} + (1-b^2\theta^2)u_{\theta|r} = -\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}\theta[(\delta-1)+(3-\delta)\theta^2] \quad (6.21)$$

Esta es una ecuación diferencial parcial lineal de primer orden en la variable u.

Para encontrar las líneas características de esta ecuación resolvemos el sistema de ecuaciones^o

$$\frac{dr}{(2b^2r\theta)} = \frac{d\theta}{(1-b^2\theta^2)} = \frac{du}{-\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}\theta[(\delta-1)+(3-\delta)\theta^2]} \quad (6.22)$$

La solución de la ecuación

$$\frac{dr}{(2b^2r\theta)} = \frac{d\theta}{(1-b^2\theta^2)} \quad (6.23)$$

se encuentra separando variables e integrando

$$\frac{1}{2b^2} \int \frac{dr}{r} = - \frac{1}{2b^2} \int \frac{dw}{w}, \text{ donde } w=1-b^2\theta^2 \text{ y } -\frac{dw}{2b^2} = \theta d\theta.$$

Luego $\ln r = -\ln(1-b^2\theta^2) + \ln c$ es la solución de la ecuación y $\ln c$ es una constante de integración.

Al exponenciar la solución se tiene

$$r (1-b^2\theta^2) = c_1 \quad (8.24)$$

Para resolver la ecuación

$$\frac{d\theta}{(1-b^2\theta^2)} = \frac{du}{-\beta x a r^{\beta(\delta+1)-1} \theta [(\delta-1)+(3-\delta)\theta^2]} \quad (8.25)$$

despejamos r de la ecuación (8.24) y elevamos el resultado a la potencia $\beta(\delta+1)-1$.

$$r^{\beta(\delta+1)-1} = c_1 (1-b^2\theta^2)^{\beta(\delta+1)-1} \quad (8.26)$$

donde hemos definido $C_1 = c_1^{\beta(\delta+1)-1}$

Si se sustituye la ecuación (8.26) en la ecuación (8.25) y se separan variables, la expresión que se encuentra tiene la forma:

$$C_1 \beta x a [(\delta-1)(1-b^2\theta^2)^{-\beta(\delta+1)} \theta d\theta + (3-\delta)(1-b^2\theta^2)^{-\beta(\delta+1)} \theta^3 d\theta] = -du \quad (8.27)$$

Las integrales que aparecen en el lado izquierdo de la ecuación anterior se realizan efectuando el sencillo cambio de variable como se mostró más arriba. Así

$$\int (1-b^2\theta^2)^{-\beta(\delta+1)} \theta d\theta = -\frac{1}{2b^2} \int w^{-\beta(\delta+1)} dw = \frac{1}{2b^2} \frac{(1-b^2\theta^2)^{-\beta(\delta+1)+1}}{-\beta(\delta+1)-1} \quad (8.28)$$

$$\begin{aligned} \int (1-b^2\theta^2)^{-\beta(\delta+1)} \theta^3 d\theta &= -\frac{1}{2b^4} \int w^{-\beta(\delta+1)} (1-w) dw = \\ &= -\frac{1}{2b^4} \int w^{-\beta(\delta+1)} dw + \frac{1}{2b^4} \int w^{-\beta(\delta+1)+1} dw \\ &= \frac{1}{2b^4} \frac{(1-b^2\theta^2)^{-\beta(\delta+1)+1}}{-\beta(\delta+1)+1} + \\ &+ \frac{1}{2b^4} \frac{(1-b^2\theta^2)^{-\beta(\delta+1)+2}}{-\beta(\delta+1)+2} \end{aligned} \quad (8.29)$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.28) y (6.29) en la integración de la ecuación (6.27), y usando la ecuación (6.26)

$$\frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}}{2b^2[\beta(\delta+1)-1]} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-\beta)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\beta-\delta)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} + u = C_2 \quad (6.30)$$

donde C_2 es una nueva constante de integración.

De las ecuaciones $F(u, r, \theta) = C_1$ y $G(u, r, \theta) = C_2$ de las características viene la solución general de una ecuación como (6.21) en la forma $H(F(u, r, \theta), G(u, r, \theta)) = 0$ (6.30a)

Como en la ecuación (6.24) de una de las características no aparece la variable u , es trivial despejar u de (6.30a) en la forma

$$G(u, r, \theta) = h(F(-, r, \theta)) \quad (6.30b)$$

donde la rayita recalca que F en este caso particular no es función de u y donde h es cualquier función decente de F . En forma explícita de (6.24) y (6.30) encuentro

$$u = -\frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}}{2b^2[\beta(\delta+1)-1]} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-\beta)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\beta-\delta)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} + h(r(1-b^2\theta^2)) \quad (6.31)$$

Es claro que la ecuación (6.31) satisface a la ecuación (6.21)

En efecto, $h_{r(1-b^2\theta^2)} [r(1-b^2\theta^2)]_{r|\theta} = (1-b^2\theta^2) h_{r(1-b^2\theta^2)}$ y $h_{r(1-b^2\theta^2)} [r(1-b^2\theta^2)]_{\theta|r} = (-2b^2r\theta) h_{r(1-b^2\theta^2)}$. Así que al sustituir estas expresiones en la ecuación (6.21)

$$(2b^2r\theta)(1-b^2\theta^2) h_{r(1-b^2\theta^2)} + (1-b^2\theta^2) (-2b^2r\theta) h_{r(1-b^2\theta^2)} = 0. \quad (6.32)$$

lo que implica que h es solución de la ecuación (6.21) en su forma homogénea.

Veamos ahora que el otro término de u satisface la ecuación (6.21) en su forma no homogénea. Derivando parcialmente la ecuación

Sustituyendo las ecuaciones (6.28) y (6.29) en la integración de la ecuación (6.27), y usando la ecuación (6.26)

$$\frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}}{2b^2[\beta(\delta+1)-1]} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-\beta)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\beta-\delta)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} + u = C_2 \quad (6.30)$$

donde C_2 es una nueva constante de integración.

De las ecuaciones $F(u, r, \theta) = C_1$ y $G(u, r, \theta) = C_2$ de las características viene la solución general de una ecuación como (6.21) en la forma $H(F(u, r, \theta), G(u, r, \theta)) = 0$ (6.30a)

Como en la ecuación (6.24) de una de las características no aparece la variable u , es trivial despejar u de (6.30a) en la forma

$$G(u, r, \theta) = h(F(-, r, \theta)) \quad (6.30b)$$

donde la rayita recalca que F en este caso particular no es función de μ y donde h es cualquier función decente de F . En forma explícita de (6.24) y (6.30) encuentro

$$u = \frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}}{2b^2[\beta(\delta+1)-1]} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-\beta)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\beta-\delta)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} + h(r(1-b^2\theta^2)) \quad (6.31)$$

Es claro que la ecuación (6.31) satisface a la ecuación (6.21)

En efecto, $h_{r(1-b^2\theta^2)} [r(1-b^2\theta^2)]_{r|\theta} = (1-b^2\theta^2) h_{r(1-b^2\theta^2)}$ y $h_{r(1-b^2\theta^2)} [r(1-b^2\theta^2)]_{\theta|r} = (-2b^2r\theta) h_{r(1-b^2\theta^2)}$. Así que al sustituir estas expresiones en la ecuación (6.21)

$$(2b^2r\theta)(1-b^2\theta^2) h_{r(1-b^2\theta^2)} + (1-b^2\theta^2) (-2b^2r\theta) h_{r(1-b^2\theta^2)} = 0. \quad (6.32)$$

lo que implica que h es solución de la ecuación (6.21) en su forma homogénea.

Veamos ahora que el otro término de u satisface la ecuación (6.21) en su forma no homogénea. Derivando parcialmente la ecuación

(B.31),

$$u_{r|\theta} = \frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-2}}{2b^2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-\beta)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\beta-\delta)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \quad (B.33)$$

$$u_{\theta|r} = \frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} (\beta-\delta)\theta \quad (B.34)$$

Si se sustituyen las ecuaciones (B.33) y (B.34) en la ecuación (B.21),

$$\begin{aligned} (2b^2 r \theta) u_{r|\theta} + (1-b^2 \theta^2) u_{\theta|r} &= \\ &= -\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-\beta)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\beta-\delta)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \theta - \\ &\quad - \beta k a r^{\beta(\delta+1)-1} \frac{(\beta-\delta)\theta(1-b^2 \theta^2)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} = \\ &= -\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-\beta)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\beta-\delta)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(\delta-\beta)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} + \frac{(\beta-\delta)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \theta = \\ &= -\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1} \left\{ (\delta-1) + \left[\frac{[\beta(\delta+1)-1]}{[\beta(\delta+1)-2]} - \frac{1}{[\beta(\delta+1)-2]} \right] (\beta-\delta)\theta^2 \right\} \theta \\ &= -\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1} \{ (\delta-1) + (\beta-\delta)\theta^2 \} \theta \quad (B.35) \end{aligned}$$

se concluye que (B.31) es la solución de (B.21).

La forma más sencilla que puede tener la función h compatible con el hecho de que u sea un polinomio de segundo grado en θ es: $h(r(1-b^2 \theta^2)) = C$ donde C es una constante arbitraria. Con esta elección de h , la ecuación (B.31) se convierte en

$$u = - \frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}}{2b^2[\beta(\delta+1)-1]} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-a)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\delta-a)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} + C \quad (6.36)$$

En el punto crítico, es decir, en el límite $r \rightarrow 0$,

$$u = C = u_0 \quad (6.37)$$

Calcularemos ahora las curvaturas principales y las direcciones principales de la superficie termodinámica en los parámetros r y θ . La ecuación de la superficie (2.16) toma la forma:

$$s = s(\rho(r, \theta), u(r, \theta)) \quad (6.38)$$

El vector de posición de la superficie es

$$\underline{x}(r, \theta) = (\rho(r, \theta), u(r, \theta), s(r, \theta)) \quad (6.39)$$

con vectores tangentes a los parámetros r y θ dados por:

$$\underline{x}_r = \underline{x}_r|_{\theta} = (\rho_r|_{\theta}, u_r|_{\theta}, s_r|_{\theta}) \quad (6.40)$$

$$\underline{x}_\theta = \underline{x}_\theta|r = (\rho_\theta|r, u_\theta|r, s_\theta|r) \quad (6.41)$$

y donde de acuerdo con la ecuación (6.38),

$$s_r|_{\theta} = s_\rho|_{\theta} \rho_r|_{\theta} + s_u|_{\theta} u_r|_{\theta} \quad (6.42)$$

$$s_\theta|r = s_\rho|_{\theta} \rho_\theta|r + s_u|_{\theta} u_\theta|r \quad (6.43)$$

Si se utilizan las expresiones $s_\rho|_{\theta} = -\tilde{\mu}$, $s_u|_{\theta} = -\tilde{T}$; las ecuaciones (6.1) y (6.3), las ecuaciones (6.15) y (6.16) y las ecuaciones (6.33) y (6.34), se encuentra

$$s_r|_{\theta} = - \left[r^{\beta\delta} a \theta (1-\theta^2) + \tilde{\mu}_c \right] (\beta k r^{\beta-1} \theta) + \left[r (1-b^2\theta^2) + \tilde{T}_c \right]$$

$$\left[\frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-2}}{2b^2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-a)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\delta-a)\theta^2}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \right]$$

(6.44)

$$s_{r|\theta} = - \left[r^{\beta\delta} a\theta (1-\theta^2) + \tilde{\mu}_c \right] (k r^\beta) + \left[r (1-b^2\theta^2) + \tilde{r}_c \right] \left[\frac{\beta k a r^{\beta(\delta+1)-1}}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} (\delta-b)\theta \right] \quad (8.45)$$

De esta manera tenemos la diferencial de la densidad de entropía en función de los parámetros r y θ .

$$ds = s_{r|\theta} dr + s_{\theta|r} d\theta \quad (8.46)$$

donde s y s están dadas por (8.44) y (8.45).

Es claro que esta diferencial es exacta.

En efecto, expresando las ecuaciones (8.44) y (8.45) en potencias de θ ,

$$s_{r|\theta} = \frac{\beta k a}{2b^2} \{(\delta-1) + \frac{(\delta-b)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \} r^{\beta(\delta+1)-1} r^{\beta(\delta+1)-2} - \beta k \tilde{\mu}_c r^{\beta-1} \theta - \beta k a \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-b)\beta(\delta+1)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right\} \right] r^{\beta(\delta+1)-1} \theta^2 + \frac{\beta k a [\beta(\delta+1)-1]}{2b^2 [\beta(\delta+1)-2]} (\delta-b) r^{\beta(\delta+1)-2} \theta^2 + \beta k a \left\{ 1 + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\delta-b)}{2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} r^{\beta(\delta+1)-1} \theta^4 \quad (8.47)$$

$$s_{\theta|r} = -k \tilde{\mu}_c r^{\beta-1} - k a \left\{ 1 + \frac{\beta(\delta-b)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right\} r^{\beta(\delta+1)} \theta - \beta k a \frac{(\delta-b)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} r^{\beta(\delta+1)-1} \theta + k a \left\{ 1 - \frac{\beta(\delta-b)}{[\beta(\delta+1)-2]} \right\} r^{\beta\delta+\beta} \theta^3 \quad (8.48)$$

Al derivar parcialmente (8.47) respecto de θ y (8.48) respecto de r se tiene

$$(s_{r|\theta})_{\theta|r} = s_{r\theta} = -\beta k \tilde{\mu}_c r^{\beta-1} - 2\beta k a \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-b)\beta(\delta+1)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right\} \right] r^{\beta(\delta+1)-1} \theta - \frac{\beta k a [\beta(\delta+1)-1]}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} (\delta-b) r^{\beta(\delta+1)-2} \theta + 4\beta k a \left\{ 1 + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\delta-b)}{2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} r^{\beta(\delta+1)-1} \theta^3 \quad (8.49)$$

$$\begin{aligned}
(s_{\theta|r})_{r|\bar{\theta}} &= -\beta k \tilde{\mu}_c r^{\beta-1} - \beta(\delta+1)ka \left\{ 1 + \frac{\beta(\delta-3)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} r^{\beta(\delta+1)-1} \theta - \\
&\quad - \beta ka \frac{(\beta(\delta+1)-1)(3-\delta)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} r^{\beta(\delta+1)-2} \theta + \beta(\delta+1)ka \left\{ 1 - \frac{\beta(3-\delta)}{\beta(\delta+1)-2} \right\} r^{\beta\delta+\beta-1} \theta^3
\end{aligned} \tag{B.50}$$

Es fácil probar las siguientes igualdades

$$\begin{aligned}
-2\beta ka \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-3)\beta(\delta+1)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \right] &= \\
= -\beta k \tilde{\mu}_c r^{\beta-1} - \beta(\delta+1)ka \left\{ 1 + \frac{\beta(\delta-3)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} &\tag{B.51}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+ 4\beta ka \left\{ 1 + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\delta-3)}{2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} = \\
= \beta k \tilde{\mu}_c r^{\beta-1} - \beta(\delta+1)ka \left\{ 1 + \frac{\beta(\delta-3)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} &\tag{B.52}
\end{aligned}$$

de donde

$$s_{r\theta} \stackrel{!}{=} s_{\theta r} \tag{B.53}$$

Para encontrar la entropía integramos la ecuación (B.47) respecto de r . El resultado es:

$$\begin{aligned}
s &= \frac{\beta ka}{2b^2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \left[\frac{r^{\beta\delta+\beta}}{\beta\delta+\beta} - \frac{r^{\beta\delta+\beta-1}}{\beta\delta+\beta-1} \right] - \tilde{\mu}_c r^{\beta} \theta - \\
&\quad - \beta ka \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-3)\beta(\delta+1)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \right] \frac{r^{\beta\delta+\beta}}{\beta\delta+\beta} \theta^2 + \\
&\quad + \frac{\beta ka}{2b^2} \frac{1}{[\beta(\delta+1)-2]} (\delta-3) r^{\beta\delta+\beta-1} \theta^2 + \\
&\quad + \beta ka \left\{ 1 + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\delta-3)}{2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \frac{r^{\beta\delta+\beta}}{\beta\delta+\beta} \theta^4 + \phi(\theta)
\end{aligned} \tag{B.54}$$

donde $\phi(\theta)$ es una constante de integración que puede ser determinada derivando (B.54) respecto de θ e igualando el

resultado con la ecuación (6.48). Se encuentra:

$$s_{\theta|r} = -k\tilde{\mu}_c r^\beta \theta -$$

$$\begin{aligned} & -2\beta ka \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-3)\beta(\delta+1)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \right] \frac{r^{\beta\delta+\beta}}{\beta\delta+\beta} \theta + \\ & + \frac{\beta ka}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} (\delta-3) r^{\beta\delta+\beta-1} \theta + \\ & + 4\beta ka \left\{ 1 + \frac{[\beta(\delta+1)-1](\delta-3)}{2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \frac{r^{\beta\delta+\beta}}{\beta\delta+\beta} \theta^3 + \phi(\theta) \theta|r = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} s_{\theta|r} = & -k\tilde{\mu}_c r^\beta - ka \left\{ 1 + \frac{\beta(\delta-3)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} r^{\beta(\delta+1)} \theta - \\ & -\beta ka \frac{(\delta-3)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} r^{\beta(\delta+1)-1} \theta + ka \left\{ 1 - \frac{\beta(\delta-3)}{\beta(\delta+1)-2} \right\} r^{\beta\delta+\beta} \theta^3 \end{aligned}$$

De las ecuaciones (6.51) y (6.52) concluimos que $\phi(\theta)_{\theta|r} = 0$, de

donde

$$\phi(\theta) = \text{Constante} = s_0 \quad (6.55)$$

En el límite cuando $r \rightarrow 0$,

$$s = \phi(\theta) = s_0 \quad (6.56)$$

La presión puede calcularse mediante la ecuación (1.13),

$$d\tilde{r} = \rho d\tilde{\mu} + u d\tilde{r} \quad (6.57)$$

Donde

$$d\tilde{\mu} = \beta\delta a r^{\beta\delta-1} (\theta - \theta^3) dr + a r^{\beta\delta} (1 - 3\theta^2) d\theta \quad (6.58)$$

$$d\tilde{r} = (1 - b^2 \theta^2) dr + (-2b r \theta) d\theta \quad (6.59)$$

Sustituimos las ecuaciones (6.58) y (6.59), así como las expresiones para ρ y u , en la ecuación (6.57)

$$\begin{aligned} d\tilde{r} = & \left(c - \frac{\beta ka}{2b^2} \left\{ (\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2[\beta(\delta+1)-2]} \right\} \frac{r^{\beta(\delta+1)-1}}{[\beta(\delta+1)-1]} + \beta\delta a r^{\beta\delta-1} \theta + \right. \\ & \left. + [k\beta\delta a r^{\beta(\delta+1)-1} \frac{\beta ka(\delta-3) r^{\beta(\delta+1)-1}}{2b^2[\beta(\delta+1)-2]} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\beta ka}{2} \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) \frac{r^{\beta(\delta+1)-1}}{\beta(\delta+1)-1} - cb^2 \left] \theta^2 - \beta \delta ar^{\beta\delta-1} \theta^3 + \right. \\
& + \left. [-k\beta \delta ar^{\beta(\delta+1)-1} + \frac{\beta ka(3-\delta)r^{\beta(\delta+1)-1}}{2[\beta(\delta+1)-2]} \right] \theta^4 + \\
& + (ar^{\beta\delta} + [kar^{\beta(\delta+1)} + (k\beta a) \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) + \frac{r^{\beta(\delta+1)}}{\beta(\delta+1)-1} - 2cb^2 r] \theta - \\
& - 3ar^{\beta\delta} \theta^2 + [k\beta a \frac{(3-\delta)r^{\beta(\delta+1)}}{\beta(\delta+1)-1} - 3kar^{\beta(\delta+1)}] \theta^3) d\theta \quad (8.60)
\end{aligned}$$

De la ecuación (8.60) se deducen las derivadas parciales de la presión:

$$\begin{aligned}
\tilde{p}_r |_{\theta} = & c - \frac{\beta ka}{2b^2} \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) \frac{r^{\beta(\delta+1)-1}}{[\beta(\delta+1)-1]} + \beta \delta ar^{\beta\delta-1} \theta + \\
& + \left([k\beta \delta a - \frac{\beta ka(3-\delta)}{2b^2 [\beta(\delta+1)-2]} + \frac{\beta ka}{2} \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) \frac{1}{\beta(\delta+1)-1} \right] \\
& \left. r^{\beta(\delta+1)-1} - cb^2 \right) \theta^2 - \beta \delta ar^{\beta\delta-1} \theta^3 + \\
& + \left. [-k\beta \delta a + \frac{\beta ka(3-\delta)}{2[\beta(\delta+1)-2]} \right] r^{\beta(\delta+1)-1} \theta^4 \quad (8.81)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{p}_{\theta} |_r = & ar^{\beta\delta} + \left([ka + (k\beta a) \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) + \frac{1}{\beta(\delta+1)-1}] r^{\beta(\delta+1)} - 2cbr \right) \theta - \\
& - 3ar^{\beta\delta} \theta^2 + \left(k\beta a \frac{(3-\delta)}{\beta(\delta+1)-1} - 3ka \right) r^{\beta(\delta+1)} \theta^3 \quad (8.82)
\end{aligned}$$

Por supuesto que, la diferencial de la presión es exacta. En efecto, derivando parcialmente la ecuación (8.81) respecto de θ y la ecuación (8.82) respecto de r ,

$$\begin{aligned}
\tilde{F}_{r|\theta} \theta|_r &= (\beta \delta a) r^{\beta \delta - 1} + 2 \left[(k \beta \delta a) - \frac{k \beta a (3 - \delta)}{2 b^2 [\beta (\delta + 1) - 2]} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{k \beta a}{2} \left((\delta - 1) + \frac{(\delta - 3)}{b^2 [\beta (\delta + 1) - 2]} \right) \frac{1}{[\beta (\delta + 1) - 1]} \right] r^{\beta (\delta + 1) - 1} - c b^2 \theta - \\
&\quad - 3 (\beta \delta a) r^{\beta \delta - 1} \theta^2 + \left[-k \beta a \delta + \frac{k \beta a (3 - \delta)}{2 [\beta (\delta + 1) - 2]} \right] 4 r^{\beta (\delta + 1) - 1} \theta^3
\end{aligned} \tag{6.83}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{F}_{\theta|r} r|\theta &= (\beta \delta a) r^{\beta \delta - 1} + (-2 c b^2 + \left[(k \beta a) - \left((\delta - 1) + \frac{(\delta - 3)}{b^2 [\beta (\delta + 1) - 2]} \right) + \frac{1}{\beta (\delta + 1) - 1} \right] + \\
&\quad + k a [\beta (\delta + 1) r^{\beta (\delta + 1) - 1} \theta - 3 (\beta \delta a) r^{\beta \delta - 1} \theta^2 \\
&\quad + \left[-3 k a + \frac{k \beta a (3 - \delta)}{\beta (\delta + 1) - 2} \right] \beta (\delta + 1) r^{\beta (\delta + 1) - 1} \theta^3
\end{aligned} \tag{6.84}$$

Con un poco de paciencia se demuestra que

$$\begin{aligned}
2 \left[k \beta \delta a - \frac{k \beta a (3 - \delta)}{2 b^2 [\beta (\delta + 1) - 2]} + \frac{k \beta a}{2} \left((\delta - 1) + \frac{(\delta - 3)}{b^2 [\beta (\delta + 1) - 2]} \right) \frac{1}{\beta (\delta + 1) - 1} \right] &= \\
= \left[k \beta a \left((\delta - 1) + \frac{(\delta - 3)}{b^2 [\beta (\delta + 1) - 2]} \right) \frac{1}{\beta (\delta + 1) - 1} + k a \right] \beta (\delta + 1) &\tag{6.85}
\end{aligned}$$

y

$$4 \left[-k \beta a \delta + \frac{k \beta a (3 - \delta)}{2 [\beta (\delta + 1) - 2]} \right] = \left[-3 k a + \frac{k \beta a (3 - \delta)}{\beta (\delta + 1) - 2} \right] \beta (\delta + 1) \tag{6.86}$$

$$\text{y por lo tanto: } \tilde{F}_{r|\theta} \theta|_r = \tilde{F}_{\theta|r} r|\theta \tag{6.67}$$

Al integrar la ecuación (6.81) se tiene

$$\begin{aligned} \tilde{p} = & cr - \frac{k\beta a}{2b^2} \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) \frac{r^{\beta(\delta+1)-1}}{[\beta(\delta+1)-1]\beta(\delta+1)} + ar^{\beta\delta}\theta + \\ & + \left[k\beta a - \frac{k\beta a (\delta-3)}{2b^2 [\beta(\delta+1)-2]} + \frac{k\beta a}{2} \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) \frac{1}{\beta(\delta+1)-1} \right] \frac{r^{\beta(\delta+1)}}{\beta(\delta+1)} - \\ & - cb^2 r \theta^2 - ar^{\beta\delta} \theta^3 + \left[-k\beta\delta a + \frac{k\beta a (\delta-3)}{2[\beta(\delta+1)-2]} \right] \frac{r^{\beta(\delta+1)}}{\beta(\delta+1)} \theta^4 + \psi(\theta) \end{aligned} \quad (8.68)$$

Si derivamos la ecuación (8.68) respecto de θ y comparamos el resultado con la ecuación (8.62), se deduce que $\frac{d\psi}{d\theta} = 0$ al usar las identidades (8.65) y (8.66).

$$\text{Así que } \psi = \text{constante} = \tilde{p}_0 \quad (8.69)$$

$$\text{En el punto crítico, } r \rightarrow 0, \quad \tilde{p} = \tilde{p}_0 \quad (8.70)$$

El determinante de la matriz de coeficientes de la primera forma fundamental de la superficie termodinámica es:

$$\det g(r, \theta) = \det g(\rho, u) \left[(\rho, u)_{(r, \theta)} \right]^2 = (1 + \mu + \tau) \left[(\rho, u)_{(r, \theta)} \right]^2 \quad (8.71)$$

donde $(\rho, u)_{(r, \theta)} = \frac{\partial(\rho, u)}{\partial(r, \theta)}$ es el jacobiano de la transformación

$$(\rho, u)_{(r, \theta)} = \begin{vmatrix} \rho_{r|\theta} & \rho_{\theta|r} \\ u_{r|\theta} & u_{\theta|r} \end{vmatrix} = \rho_{r|\theta} u_{\theta|r} - \rho_{\theta|r} u_{r|\theta} \quad (8.72)$$

Con ayuda de las ecuaciones (8.15), (8.16), (8.33) y (8.34) podemos escribir la ecuación (8.72) en la forma:

$$\begin{aligned}
 (p, u)_{(r, \theta)} &= \frac{k^2 \beta a}{2b^2} \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) r^{\beta(\delta+2)-2} + \\
 &+ \frac{k^2 \beta^2 a}{2b^2} (\delta-2) r^{\beta(\delta+2)-2} \theta^2
 \end{aligned} \tag{8.73}$$

Mediante la sustitución de las ecuaciones (8.1), (8.3) y (8.73) en (8.71) se obtiene

$$\begin{aligned}
 \det G(r, \theta) &= (1 + [r^{\beta\delta} a(\theta - \theta^B) + \mu_0]^2 + [r(1-b\theta)]^2) * \\
 &* \left(\frac{k^2 \beta a}{2b^2} \left((\delta-1) + \frac{(\delta-3)}{b^2 [\beta(\delta+1)-2]} \right) r^{\beta(\delta+2)-2} + \frac{k^2 \beta^2 a}{2b^2} (\delta-2) r^{\beta(\delta+2)-2} \theta^2 \right)
 \end{aligned} \tag{8.74}$$

que tiende a cero cuando r tiende a cero, es decir, en el punto crítico debido a que el jacobiano de la transformación se anula en el punto crítico.

7. DISCUSION

Siguiendo las ideas de Gibbs encontramos que la discontinuidad de la superficie de estados de equilibrio termodinámico está cubierta por rectas que unen dos puntos de la curva de coexistencia, uno de la fase líquida y el otro de la fase vapor, para un mismo valor de \tilde{r} y que estas rectas forman una superficie desarrollable.

Los planos tangentes a la curva de coexistencia en puntos de la fase líquida y de la fase vapor, para un valor fijo de la temperatura, infinitesimalmente próximos se intersectan en una curva que llamamos arista de regresión.

Una de las direcciones principales de la superficie termodinámica coincide en dirección con la dirección del vector tangente a la arista de regresión en el punto crítico. Este hecho, que es en sí el aporte fundamental de esta tesis, marca la posibilidad de obtener información de lo que le acontezca al sistema en el punto crítico analizando la curva de regresión lejos del punto crítico.

Al parametrizar la superficie de estados de equilibrio termodinámico con los parámetros r y θ , se encuentran expresiones explícitas para la energía, la entropía y la presión.

8. AGRADECIMIENTO.

Deseo dar las gracias al Dr. E. Piña G. por haberme introducido en este tema, por la dirección que dio al mismo y por la valiosa ayuda que me brindó a través de todo este trabajo.

Asimismo agradezco el apoyo que he recibido por parte de mis amigos, ya sea con críticas constructivas o auxilio técnico.