

ANÁLISIS DE FLUIDOS DE VAN DER WAALS MEDIANTE LA
GEOMETROTERMODINÁMICA

JUAN JOSÉ GÓMEZ ROMERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2022

ANÁLISIS DE FLUIDOS DE VAN DER WAALS MEDIANTE LA
GEOMETROTERMODINÁMICA

JUAN JOSÉ GÓMEZ ROMERO

Trabajo de Grado para optar al título de
Físico

Director

Antonio Calixto Gutiérrez Piñeres
Doctorado ciencias naturales, Física

Codirector

Lenin Francisco Escamilla Herrera
Doctorado ciencias naturales, Física

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2022

DEDICATORIA

Este trabajo viene dedicado a mi mismo, no hay mejor decisión que hacer lo que te gusta.

AGRADECIMIENTOS

Para expresar mi gratitud a las personas que han creído en mí y han estado a mi lado en este proceso, las palabras que busco no existen. Sólo puedo dedicarles los frutos de mi esfuerzo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. Geometría riemanniana de contacto	28
1.1. Geometría de contacto	29
1.1.1. Contactomorfismos	32
1.1.2. Teorema de Darboux para variedades de contacto	34
1.1.3. Coordenadas canónicas y el grupo de Heisenberg	35
1.1.4. Variedades de Legendre	38
1.1.5. Estructura de contacto y sistemas diferenciales exteriores	38
1.2. Geometría riemanniana	42
1.2.1. Métrica y variedad riemanniana	42
1.2.2. Métrica inducida	44
1.2.3. Transporte paralelo y derivada covariante	44
1.2.4. Conexión afín y curvas geodésicas	46
1.2.5. Conexión métrica y conexión de Levi-Civita	47
1.2.6. Curvatura, torsión, tensor de Ricci y escalar de curvatura	49
1.3. Geometría riemanniana de contacto	50
1.3.1. Estructura métrica de las subvariedades de Legendre	51
1.4. Termodinámica geométrica	51
1.4.1. Subvariedades de Gibbs	52
1.4.2. Sistemas con cambios de fase	53
2. Geometrotermodinámica (GTD)	55
2.1. Punto de vista clásico	56

2.2. Espacios físicos	58
2.2.1. Espacio de fase termodinámico	59
2.2.2. Espacio de equilibrio termodinámico	60
2.3. Estructura métrica	61
2.3.1. Métricas inducidas	64
2.3.2. Origen estadístico	67
2.4. Longitud termodinámica	68
2.4.1. Procesos termodinámicos cuasi-estáticos	70
2.5. Gas ideal en el contexto de la GTD	72
2.5.1. Geodésicas termodinámicas	76
2.5.2. Estructura relativista	80
2.6. Otros sistemas físicos con curvatura nula	82
3. Fluido de Van der Waals	92
3.1. Parámetros de interacción intermolecular	94
3.2. Ecuación fundamental	99
3.2.1. Implicaciones de incluir los parámetros de VdW	104
3.2.2. Valores críticos	106
3.3. Representación reducida	110
3.4. Transiciones de Fase	112
4. Geometrotermodinámica de fluidos de Van der Waals	117
4.1. Espacios termodinámicos del fluido de Van der Waals	118
4.2. Estructura métrica	119
4.2.1. Métrica g^I	119
4.2.2. Métrica g^{II}	121
4.2.3. Métrica g^{III}	121
4.3. Singularidades de curvatura como transiciones de fase	123

4.3.1. Representación geométrica de las transiciones de fase de un fluido de Van der Waals	124
4.4. Procesos termodinámicos para un fluido de Van der Waals	128
4.5. Fluido de VdW desde las formulaciones hessianas de la termodinámica	129
5. CONCLUSIONES	134
BIBLIOGRAFÍA	137
ANEXOS	156

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Espacio de estados de equilibrios para un gas ideal en el formalismo GTD. Imagen adaptada de ¹ .	81
Figura 2. Potencial de Lennard-Jones representado en una gráfica de ϕ_{LJ}/ϕ_{min} contra r/r_0 . Imagen adaptada de ² .	95
Figura 3. Curva isoterma de un fluido de VdW en una gráfica de presión versus volumen (p-V). Se identifican las fases correspondientes a cada estado del sistema: entre los puntos $A - B$ se tiene un <i>gas puro</i> , se empieza a formar liquido en el punto C , en los puntos $G - H - I$ se tiene un <i>liquido puro</i> , a los trayectos con una disminución de volumen, $C - D$ y $F - G$, se les conoce como <i>regiones meta-estables</i> y al trayecto $D - E - F$ se le llama <i>región incondicionalmente inestable para la transición de fase</i> . Imagen adaptada de ³ .	107

-
- ¹ H. Quevedo, A. Sánchez y A. Vázquez. "Relativistic like structure of classical thermodynamics". En: *General Relativity and Gravitation* 47.4 (2015). DOI: 10.1007/s10714-015-1881-9.
- ² D. Johnston. *Advances in Thermodynamics of the van der Waals Fluid*. Morgan & Claypool Publishers, 2014. DOI: 10.1088/978-1-627-05532-1.
- ³ D. Johnston. *Advances in Thermodynamics of the van der Waals Fluid*. Morgan & Claypool Publishers, 2014. DOI: 10.1088/978-1-627-05532-1.

Figura 4. Curvas isothermas en una gráfica (p-V) de estados de equilibrio para un fluido de VdW. A la derecha se tiene la *zona de gas puro*, bajo la línea punteada se tiene la *zona de coexistencia de fases líquida-gas*, a la izquierda se tiene la *zona de líquido puro* y la línea punteada es la frontera entre todas las regiones. Cabe destacar que esta gráfica usa variables reducidas; sin embargo, esto no resulta en un impedimento para la representación de la construcción de Maxwell en un fluido de VdW, ya que se pretende evidenciar el carácter cualitativo de las isothermas p-V. Imagen adaptada de⁴. 108

Figura 5. A la izquierda, representación cualitativa del comportamiento de la curvatura R_{VdW}^I como una función de la energía reducida ϵ y el volumen reducido ω . A la derecha, comportamiento de R_{VdW}^I como una función únicamente del volumen reducido ω al fijar $\epsilon = 1$. 132

Figura 6. A la izquierda, representación cualitativa del comportamiento de la curvatura R_{VdW}^{II} como una función de la energía reducida ϵ y el volumen reducido ω . A la derecha, comportamiento de R_{VdW}^{II} como una función únicamente del volumen reducido ω al fijar $\epsilon = 1$. 133

⁴ D. Johnston. *Advances in Thermodynamics of the van der Waals Fluid*. Morgan & Claypool Publishers, 2014. DOI: 10.1088/978-1-627-05532-1.

LISTA DE TABLAS

pág.

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Aspectos adicionales en geometría de contacto	156
Anexo B. Cálculos adicionales para la geometrotermodinámica	169
Anexo C. Interfaz de animación de la dinámica del sistema	187

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DE FLUIDOS DE VAN DER WAALS MEDIANTE LA GEOMETROTERMODINÁMICA *

AUTOR: JUAN JOSÉ GÓMEZ ROMERO **

PALABRAS CLAVE: GEOMETROTERMODINÁMICA, ESTRUCTURA RIEMANNIANA DE CONTACTO, GAS IDEAL, FLUIDOS DE VAN DER WAALS, PROPIEDADES GEOMÉTRICAS.

DESCRIPCIÓN:

Durante los últimos años, la geometría y la topología diferencial han tenido una amplia lista de aplicaciones en física, química, e ingeniería; donde las propiedades de los sistemas han sido representadas por medio de conceptos geométricos como: variedades, métricas, conexiones, fibrados tangentes, entre otros. Esta representación ha sido implementada extensivamente en el contexto de la termodinámica. En el presente trabajo de grado se usa la formulación invariante de Legendre denominada geometrotermodinámica (GTD) para estudiar las propiedades de un fluido de Van der Waals reducido por medio de argumentos puramente geométricos, con el propósito de presentar un punto de vista novedoso para el estudio de sistemas termodinámicos. En primer lugar, se realiza una revisión bibliográfica de la geometría riemanniana de contacto, la cual es usada para representar los postulados empíricos de la termodinámica mediante estructuras geométricas. Seguido de esto, se construye el formalismo de la GTD, donde se enfatiza en la interpretación física de los elementos geométricos. Adicionalmente, se demuestra que la GTD posee una estructura relativista inherente y se discuten las limitaciones del formalismo al momento de exhibir las propiedades físicas de un sistema. Con tal de identificar las propiedades termodinámicas que sí se ven reflejadas en la formulación se estudian los fluidos de Van der Waals, los cuales son construidos a partir de un potencial de Lennard-Jones y por medio de un tratamiento estadístico se halla su ecuación fundamental reducida, en la cual se encuentra toda la información termodinámica del sistema sin necesidad de precisar los parámetros de VdW. Luego, usando la ecuación fundamental se desarrolla el análisis de los fluidos

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Antonio Calixto Gutiérrez Piñeres, Doctorado ciencias naturales, Física. Codirector: Lenin Francisco Escamilla Herrera, Doctorado ciencias naturales, Física.

de VdW en el contexto de la GTD, donde se demuestra que las condiciones para las transiciones de fase están descritas por medio de las singularidades de curvatura. Los resultados obtenidos son contrastados con los presentados por otras formulaciones geométricas, demostrando que la GTD es el formalismo más completo para el estudio de sistemas termodinámicos. Finalmente, se reafirman las ventajas obtenidas al usar este nuevo punto de vista de la termodinámica junto a las posibilidades que presenta para estudiar sistemas que no han sido estudiados desde la formulación clásica y generar ecuaciones de estado para los mismos.

ABSTRACT

TITLE: REVISITING THE VAN DER WAALS FLUID BY MEANS OF THE GEOMETROTHERMODYNAMICS FORMALISM *

AUTHOR: JUAN JOSÉ GÓMEZ ROMERO **

KEYWORDS: LEGENDRE INVARIANCE, CURVATURE SINGULARITIES, THERMODYNAMICAL PROPERTIES, GEOMETRIC THERMODYNAMICS, PHASE TRANSITIONS.

DESCRIPTION:

Geometrothermodynamics is a modern geometrical formulation of classical thermodynamics, which has the virtue of being Legendre invariant. With this formalism, an innovative perspective is archived for the study of thermodynamical properties by relating them directly with purely geometrical concepts. A detailed study of a collection of physical systems was conducted in this context in order to evince its utility, limitations, and implementation method. Above all, the Van der Waals fluid is highlighted by its phase transitions, which are found to be given by the curvature singularities of the thermodynamical equilibrium space. These findings suggest that the formalism can be used to analyze a collection of previously unstudied systems in classical thermodynamics.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Antonio Calixto Gutiérrez Piñeres, Doctorado ciencias naturales, Física. Codirector: Lenin Francisco Escamilla Herrera, Doctorado ciencias naturales, Física.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha popularizado el uso de las representaciones geométricas de la termodinámica, las cuales se caracterizan por relacionar directamente las propiedades de los sistemas con elementos puramente geométricos. Esto con el propósito de dar un punto de vista novedoso a una de las ramas de la física más influyentes en el desarrollo humano. Con tal de asociar apropiadamente ambos conceptos, es necesario precisar la naturaleza de la relación entre la física y las matemáticas. Esta última ha sido un tema de discusión durante siglos¹, en el cual incluso se ha llegado a comparar dicha relación con una simbiosis. La existencia e importancia de esta puede ser evidenciada a través de momentos históricos para ambas disciplinas, como el uso de la geometría diferencial usada para describir la relatividad general² y la concepción de las series de Fourier para el estudio de la ecuación de calor³.

Como se mencionó, en la actualidad se presenta un creciente interés en una expresión específica de esta relación, la cual tiene como principal objetivo la *geometrización de la física*. Gracias a ello, en el último siglo, la geometría y la topología diferencial han tenido una amplia lista de aplicaciones en física, química, e ingeniería⁴.

¹ E. P. Wigner. "The unreasonable effectiveness of mathematics in the natural sciences". En: *Communications on Pure and Applied Mathematics* 13.1 (1960), págs. 1-14. DOI: 10.1002/cpa.3160130102; V. I. Arnol'd. "Mathematics and physics: mother and daughter or sisters?" En: *Physics-Uspokhi* 42.12 (1999), págs. 1205-1217. DOI: 10.1070/ps1999v042n12abeh000673.

² A. Einstein y M. Grossmann. "Entwurf einer verallgemeinerten Relativitätstheorie und einer Theorie der Gravitation. I. Physikalischer Teil von Albert Einstein. II. Mathematischer Teil von Marcel Grossmann." En: *Zeitschrift für Mathematik und Physik* 62 (1913), 225-261.

³ J.B.J. Fourier. *Théorie analytique de la chaleur*. Manuscripta; History of science, 18th and 19th century. Chez Firmin Didot, père et fils, 1822.

⁴ T. Frankel. *The Geometry of Physics: An Introduction*. 3.^a ed. Cambridge University Press, 2011.

Por ejemplo, en la descripción de las cuatro interacciones fundamentales conocidas hasta el momento por medio de conceptos como: variedades, métricas, conexiones, fibrados tangentes, entre otros. De manera más precisa, en 1915, Einstein⁵ propone un principio para entender la física del campo gravitacional al relacionar la intensidad del mismo con la curvatura del espacio. En 1953, Yang y Mills⁶ usan el concepto de fibrado principal, con el espacio-tiempo de Minkowski y el grupo de simetrías $U(1)$ como la fibra estándar, para demostrar que el tensor de Faraday, y por ende el campo electromagnético, puede ser interpretado como la curvatura del fibrado. Y hoy en día⁷, es usual describir a las interacciones débiles y fuertes como la curvatura de un fibrado principal con una variedad base de Minkowski y con la fibra estándar $SU(2)$ y $SU(3)$, respectivamente.

Bajo este punto de vista moderno de la *geometrización de la física*, la construcción de cualquier teoría física parte de encontrar un conjunto apropiado M conformado por todos los posibles estado de un sistema, a este se le llama *espacio de estados del sistema*. Este debe de ser dotado de una estructura geométrica, usualmente definida por medio de un tensor, campo vectorial o covectorial, una conexión, entre otros. Adicionalmente, se halla un grupo de transformaciones que preserva la estructura geométrica de M , el cual es conocido como *el grupo de simetrías*. Por medio de esta construcción, cualquier teoría física puede ser tratada como una rama de la geometría, en el sentido más general de la palabra⁸.

Es de principal interés usar dicha representación para describir a las teorías físicas

⁵ Einstein y Grossmann, ver n. 2.

⁶ C. N. Yang y R. L. Mills. "Conservation of Isotopic Spin and Isotopic Gauge Invariance". En: *Physical Review* 96.1 (oct. de 1954), págs. 191-195. DOI: 10.1103/physrev.96.191.

⁷ P. H. Frampton. *Gauge Field Theories*. 3.^a ed. Wiley-VCH, sep. de 2008.

⁸ Frankel, ver n. 4.

con mayor rango de aplicabilidad. Por ejemplo, la termodinámica, la cual es una de las ramas más generales de la física y con uno de los campos de acción más extensos, desde sistemas confinados en el laboratorio hasta sistemas astrofísicos a gran escala. La termodinámica es una disciplina construida a partir de resultados empíricos, los cuales dieron lugar a una colección de postulados conocidos como las leyes de la termodinámica⁹. Por su origen experimental, estos postulados son tan generales que, a la fecha, no se conoce ningún sistema físico que no los cumpla¹⁰. Este amplio rango de aplicaciones, y la efectividad presentada en cada una de ellas, constituye la principal motivación para buscar una generalización de las leyes de la termodinámica desde un punto de vista geométrico. Por esta razón, la geometría diferencial ha sido implementada extensivamente en la termodinámica, lo cual ha permitido estudiar las propiedades termodinámicas de una gran cantidad de sistemas físicos por medio de fundamentos geométricos. Estas formulaciones han mostrado ser de especial importancia como una representación alternativa y una herramienta adicional para investigar la estabilidad y otros aspectos de los sistemas termodinámicos¹¹.

Con tal de obtener una descripción geométrica de la termodinámica, se han realizado diversos planteamientos a partir de distintas estructuras geométricas. Las

⁹ H. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2.^a ed. Wiley, 1991.

¹⁰ L Landau y E Lifshitz. *Statistical Physics, Third Edition, Part 1: Volume 5 (Course of Theoretical Physics, Volume 5)*. 3.^a ed. Butterworth-Heinemann, 1980.

¹¹ K. Huang. *Introduction to Statistical Physics*. 2.^a ed. Routledge, 2009; Callen, ver n. 9.

primeras formulaciones nacen a manos de Gibbs¹², Caratheodory¹³ y Rao¹⁴, con el estudio de sistemas termodinámicos en equilibrio por medio de hipersuperficies y formas diferenciales. Tiempo después, en la década de 1970, sus estudios fueron llevados por Hermann¹⁵ y Mrugala¹⁶ hacia una formulación geométrica cuyos elementos básicos son el espacio de fase termodinámico y su estructura natural de contacto. Contemporáneamente, Weinhold¹⁷ y Ruppeiner¹⁸, inspirados por los trabajos de Rao en geometría de la información¹⁹ y la teoría de fluctuaciones presentada por Landau et. al.²⁰, desarrollan una formulación geométrica alternativa la cual introduce una estructura métrica *ad hoc* al espacio de estados de equilibrio, la

¹² J.W. Gibbs. *The Collected Works of J. Willard Gibbs, Volume I: Thermodynamics*. Yale University Press, 1928.

¹³ C. Carathéodory. "Untersuchungen Über die Grundlagen der Thermodynamik". En: *Mathematische Annalen* 67.3 (1909), págs. 355-386. DOI: 10.1007/bf01450409.

¹⁴ C. R. Rao. "Information and accuracy attainable in the estimation of statistical parameters". En: *Bulletin of Calcutta Mathematical Society* 21 (1945), págs. 81-91; S. Amari. *Differential-Geometrical Methods in Statistics*. New York, United States: Springer Publishing, 2012.

¹⁵ R. Hermann. *Geometry, physics, and systems (Pure and applied mathematics, 18)*. M. Dekker, 1973.

¹⁶ R. Mrugala. "Geometrical formulation of equilibrium phenomenological thermodynamics". En: *Reports on Mathematical Physics* 14.3 (1978), págs. 419-427. DOI: 10.1016/0034-4877(78)90010-1; R. Mrugala. "Submanifolds in the thermodynamic phase space". En: *Reports on Mathematical Physics* 21.2 (1985), págs. 197-203. DOI: 10.1016/0034-4877(85)90059-x.

¹⁷ F. Weinhold. "Metric geometry of equilibrium thermodynamics. III. Elementary formal structure of a vector?algebraic representation of equilibrium thermodynamics". En: *The Journal of Chemical Physics* 63.6 (1975), págs. 2488-2495. DOI: 10.1063/1.431636.

¹⁸ G. Ruppeiner. "Thermodynamics: A Riemannian geometric model". En: *Physical Review A* 20.4 (1979), págs. 1608-1613. DOI: 10.1103/physreva.20.1608; G. Ruppeiner. "Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory". En: *Reviews of Modern Physics* 67.3 (1995), págs. 605-659. DOI: 10.1103/revmodphys.67.605.

¹⁹ Rao, ver n. 14.

²⁰ Landau y Lifshitz, ver n. 10.

cual está dada por el hessiano de la ecuación fundamental del sistema termodinámico. Respecto a esto, se destaca que los planteamientos de Weinhold y Ruppeiner son independientes, esto ya que se desarrollan en distintas representaciones fundamentales de la termodinámica. Sin embargo, se ha probado que ambos tratamientos son conformemente equivalentes²¹. De todas las formulaciones de la termodinámica geométrica, la de Ruppeiner ha sido la más estudiada, desde el análisis de las propiedades geométricas del espacio de estados de equilibrio²², la interpretación de la longitud termodinámica inducida por la métrica hessiana²³, su aplicación a sistemas termodinámicos simples²⁴, hasta su estructura riemanniana²⁵. Pero, a pesar de su popularidad en la comunidad científica, se han hallado varias inconsistencias en las propiedades termodinámicas que describen, principalmente en el caso de agu-

-
- ²¹ R. Mrugala. "On equivalence of two metrics in classical thermodynamics". En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 125.2 (1984), págs. 631-639.
- ²² T. Feldmann y col. "Thermodynamic lengths and intrinsic time scales in molecular relaxation". En: *The Journal of Chemical Physics* 83.11 (1985), págs. 5849-5853. DOI: 10.1063/1.449666; R. Gilmore. "Thermodynamic partial derivatives". En: *The Journal of Chemical Physics* 75.12 (1981), págs. 5964-5966. DOI: 10.1063/1.442019.
- ²³ P. Salamon y col. "The significance of Weinhold's length". En: *The Journal of Chemical Physics* 73.2 (1980), págs. 1001-1002. DOI: 10.1063/1.440217; P. Salamon, J. Nulton y E. Ihrig. "On the relation between entropy and energy versions of thermodynamic length". En: *The Journal of Chemical Physics* 80.1 (1984), págs. 436-437. DOI: 10.1063/1.446467; P. Salamon, J. D. Nulton y R. S. Berry. "Length in statistical thermodynamics". En: *The Journal of Chemical Physics* 82.5 (1985), págs. 2433-2436. DOI: 10.1063/1.448337.
- ²⁴ J. D. Nulton y P. Salamon. "Geometry of the ideal gas". En: *Physical Review A* 31.4 (1985), págs. 2520-2524. DOI: 10.1103/physreva.31.2520; M. Santoro. "Thermodynamic length in a two-dimensional thermodynamic state space". En: *The Journal of Chemical Physics* 121.7 (2004), págs. 2932-2936. DOI: 10.1063/1.1774156; M. Santoro. "Weinhold length in an isentropic ideal and quasi-ideal gas". En: *Chemical Physics* 310.1-3 (2005), págs. 269-272. DOI: 10.1016/j.chemphys.2004.10.042; M. Santoro. "Weinhold's length in an isochoric thermodynamic system with constant heat capacity". En: *Chemical Physics* 313.1-3 (2005), págs. 331-334. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.01.025.
- ²⁵ Ruppeiner, "Thermodynamics: A Riemannian geometric model", ver n. 18; G. Hernández y E. A. Lacomba. "Contact Riemannian geometry and thermodynamics". En: *Differential Geometry and its Applications* 8.3 (1998), págs. 205-216.

jeros negros²⁶. Por ejemplo, para el caso del agujero negro de Kerr, se presentan singularidades de curvatura las cuales no tienen un significado físico²⁷. Estas inconsistencias han sido asociadas recientemente al carácter no invariante de Legendre de las métricas usadas²⁸.

Un aspecto muy importante al construir una formulación geométrica de la termodinámica, es que esta sea consistente y derivable desde consideraciones estadísticas o desde la teoría de fluctuaciones termodinámicas, de tal manera que sea coherente con todas las representaciones de la teoría. Es bien sabido que tanto la estructura Riemanniana como la de contacto usadas en la termodinámica geométrica surgen de manera natural por medio de un tratamiento puramente fenomenológico y también por medio de uno estadístico²⁹, donde este último permite relacionar las

²⁶ J. E. Åman, I. Bengtsson y N. Pidokrajt. "Geometry of Black Hole Thermodynamics". En: *General Relativity and Gravitation* 35.10 (2003), págs. 1733-1743. DOI: 10.1023/a:1026058111582; J. E. Åman y N. Pidokrajt. "Geometry of higher-dimensional black hole thermodynamics". En: *Physical Review D* 73.2 (2006). DOI: 10.1103/physrevd.73.024017; J. E. Åman y col. "Thermodynamic geometries of black holes". En: *The Eleventh Marcel Grossmann Meeting* (2008). DOI: 10.1142/9789812834300\{ }0182; Amari, *Differential-Geometrical Methods in Statistics*, ver n. 14; J. Shen y col. "Thermodynamic geometry and critical behavior of black holes". En: *International Journal of Modern Physics A* 22.01 (2007), págs. 11-27. DOI: 10.1142/s0217751x07034064; R. Cai y J. Cho. "Thermodynamic curvature of the BTZ black hole". En: *Physical Review D* 60.6 (1999). DOI: 10.1103/physrevd.60.067502; S. Bellucci y B. N. Tiwari. "Thermodynamic geometry and Hawking radiation". En: *Journal of High Energy Physics* 2010.11 (2010). DOI: 10.1007/jhep11(2010)030; A. J. M. Medved. "A commentary on Ruppeiner metrics for black holes". En: *Modern Physics Letters A* 23.26 (2008), págs. 2149-2161. DOI: 10.1142/s0217732308027333; H. Quevedo. "Geometrothermodynamics of black holes". En: *General Relativity and Gravitation* 40.5 (2008), págs. 971-984. DOI: 10.1007/s10714-007-0586-0; B. Mirza y M. Zamaninasab. "Ruppeiner geometry of RN black holes: flat or curved?" En: *Journal of High Energy Physics* 2007.06 (2007), pág. 059.

²⁷ Shen y col., ver n. 26.

²⁸ H. Quevedo. "Geometrothermodynamics". En: *Journal of Mathematical Physics* 48.1 (2007), pág. 013506. DOI: 10.1063/1.2409524.

²⁹ V. Pineda-Reyes y col. "Reparametrizations and metric structures in thermodynamic phase space". En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 563 (2021), pág. 125464. DOI: 10.1016/j.physa.2020.125464; A. Bravetti, C.S. Lopez-Monsalvo y F. Nettel. "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics". En: *Annals of Physics* 361 (2015), págs. 377-400. DOI:

métricas de Ruppeiner y Weinhold con la métrica de información de Fisher-Rao³⁰ por medio de transformaciones de Legendre de las variables termodinámicas adecuadas. Gracias a esta derivación estadística, se puede afirmar que las métricas Hessianas tienen su origen en la geometría de la información usada para estudiar las fluctuaciones termodinámicas³¹, lo cual permite tener una interpretación física bien definida de los componentes geométricos de la formulación.

Al tener dos formulaciones principales de la termodinámica geométrica, una con la estructura de contacto y otra con la estructura riemanniana, surge el deseo de tener una única representación. Con esta aspiración, varios intentos de unificación se han llevados a cabo³², los cuales resultaron en métricas no invariantes de Legendre (y por ende con las mismas inconsistencias de las formulaciones hessianas) o en métricas con un término de corrección que les otorgaba la invariancia de Legendre. Es hasta 2007, a manos de Quevedo³³, que se incluye la invariancia de Legendre como una propiedad de la propia estructura geometría. Esto al dotar la variedad de contacto con un conjunto de métricas invariantes de Legendre, lo que resulta en una estructura riemanniana de contacto, a esta nueva formulación se le conoce como *geometrotermodinámica* (GTD). Uno de los principales objetivos de la representa-

10.1016/j.aop.2015.07.010.

³⁰ S. Amari. *Information Geometry and Its Applications (Applied Mathematical Sciences, 194)*. 1st ed. 2016. Springer, 2016.

³¹ Ruppeiner, "Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory", ver n. 18; G. Ruppeiner. "Erratum: Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory". En: *Reviews of Modern Physics* 68.1 (1996), págs. 313-313. DOI: 10.1103/revmodphys.68.313.

³² P. Salamon, E. Ihrig y R. S. Berry. "A group of coordinate transformations which preserve the metric of Weinhold". En: *Journal of Mathematical Physics* 24.10 (1983), págs. 2515-2520. DOI: 10.1063/1.525629; R. Mrugala y col. "Statistical approach to the geometric structure of thermodynamics". En: *Physical Review A* 41.6 (1990), págs. 3156-3160. DOI: 10.1103/physreva.41.3156; Hernández y Lacomba, ver n. 25.

³³ Quevedo, "Geometrothermodynamics", ver n. 28.

ción GTD es lograr una interpretación física clara de los elementos geométricos, al tener una relación directa entre la curvatura del espacio de estado de equilibrio y la presencia de interacción termodinámica en el sistema.

De esta manera, por medio de la GTD, se logra estudiar un sistema termodinámico desde el espacio de estados de equilibrio (subvariedad de Legendre) por medio de un lenguaje geométrico, con el espacio de fase termodinámico (variedad de contacto) como un espacio auxiliar para cambiar de potencial termodinámico sin afectar las propiedades físicas del sistema, lo cual coincide con una de las principales propiedades de la termodinámica clásica³⁴: las características del sistema termodinámico son independientes del potencial que se use para su descripción.

Desde su publicación, la GTD se ha aplicada a diversos sistemas físicos. Desde los sistemas de laboratorio más simples como los gases³⁵, hasta agujeros negros³⁶, e

³⁴ Callen, ver n. 9.

³⁵ H. Quevedo y col. "Phase transitions in geometrothermodynamics". En: *General Relativity and Gravitation* 43.4 (2010), págs. 1153-1165. DOI: 10.1007/s10714-010-0996-2; H. Quevedo y col. "Curvature as a measure of thermodynamic interaction". En: *Journal of the Korean Physical Society* 57.3(1) (2010), págs. 646-650. DOI: 10.3938/jkps.57.646; J. L. Álvarez, H. Quevedo y A. Sánchez. "Unified geometric description of black hole thermodynamics". En: *Physical Review D* 77.8 (2008). DOI: 10.1103/physrevd.77.084004; H. Quevedo, M. N. Quevedo y A. Sánchez. "Geometrothermodynamics of van der Waals systems". En: *Journal of Geometry and Physics* 176 (2022), pág. 104495. DOI: 10.1016/j.geomphys.2022.104495; A. Aviles y col. "Extending the generalized Chaplygin gas model by using geometrothermodynamics". En: *Physical Review D* 86.6 (2012). DOI: 10.1103/physrevd.86.063508; H. B. Benaoum, O. Luongo y H. Quevedo. "Extensions of modified Chaplygin gas from Geometrothermodynamics". En: *The European Physical Journal C* 79.7 (2019). DOI: 10.1140/epjc/s10052-019-7086-8; H. Quevedo y col. "The geometry of thermodynamics". En: *AIP Conference Proceedings* (2008). DOI: 10.1063/1.2902782; H. Quevedo y col. "Phase transitions in geometrothermodynamics". En: *General Relativity and Gravitation* 43.4 (2010), págs. 1153-1165. DOI: 10.1007/s10714-010-0996-2; A. Bravetti y col. "Representation invariant Geometrothermodynamics: Applications to ordinary thermodynamic systems". En: *Journal of Geometry and Physics* 81 (2014), págs. 1-9. DOI: 10.1016/j.geomphys.2014.03.001; H. Quevedo y D. Tapias. "Geometric description of chemical reactions". En: *Journal of Mathematical Chemistry* 52.1 (2013), págs. 141-161. DOI: 10.1007/s10910-013-0250-8.

³⁶ A. Vázquez, H. Quevedo y A. Sánchez. "Thermodynamic systems as extremal hypersurfaces". En: *Journal of Geometry and Physics* 60.12 (2010), págs. 1942-1949. DOI: 10.1016/j.geomphys.

incluso se ha planteado para modelos cosmológicos³⁷. Gracias a estas aplicaciones

2010.08.001; A. Sánchez. "Geometrothermodynamics of black holes with a nonlinear source". En: *General Relativity and Gravitation* 53.7 (2021). DOI: 10.1007/s10714-021-02843-x; H. Quevedo, M. N. Quevedo y A. Sánchez. "Geometrothermodynamics of black hole binary systems". En: *International Journal of Modern Physics D* 29.08 (2020), pág. 2050053. DOI: 10.1142/s0218271820500534; H. Quevedo, M. N. Quevedo y A. Sánchez. "Quasi-homogeneous black hole thermodynamics". En: *The European Physical Journal C* 79.3 (2019). DOI: 10.1140/epjc/s10052-019-6745-0; Y. Hu, J. Chen e Y. Wang. "Geometrothermodynamics of Van der Waals black hole". En: *General Relativity and Gravitation* 49.12 (2017). DOI: 10.1007/s10714-017-2309-5; H. Quevedo. "Black hole geometrothermodynamics". En: *Journal of Physics: Conference Series* 831 (2017), pág. 012005. DOI: 10.1088/1742-6596/831/1/012005; Q. Gan, J. Chen e Y. Wang. "Thermodynamics and geometrothermodynamics of regular black hole with nonlinear electrodynamics". En: *Chinese Physics B* 25.12 (2016), pág. 120401. DOI: 10.1088/1674-1056/25/12/120401; A. Sánchez. "Geometrothermodynamics of black holes in Lorentz noninvariant massive gravity". En: *Physical Review D* 94.2 (2016). DOI: 10.1103/physrevd.94.024037; H. Quevedo, M. N. Quevedo y A. Sánchez. "Einstein-Maxwell-dilaton phantom black holes: Thermodynamics and geometrothermodynamics". En: *Physical Review D* 94.2 (2016). DOI: 10.1103/physrevd.94.024057; H. Quevedo, M. N. Quevedo y A. Sánchez. "Geometrothermodynamics of phantom AdS black holes". En: *The European Physical Journal C* 76.3 (2016). DOI: 10.1140/epjc/s10052-016-3949-4; A. Sánchez. "Geometric description of black hole thermodynamics with homogeneous fundamental equation". En: *Journal of Physics: Conference Series* 654 (2015), pág. 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/654/1/012006; H. Quevedo, M. N. Quevedo y A. Sánchez. "Thermodynamics and geometrothermodynamics of Born-Infeld black holes with cosmological constant". En: *International Journal of Modern Physics D* 24.11 (2015), pág. 1550092. DOI: 10.1142/s0218271815500923; S. H. Hendi y R. Naderi. "Geometrothermodynamics of black holes in Lovelock gravity with a nonlinear electrodynamics". En: *Physical Review D* 91.2 (2015). DOI: 10.1103/physrevd.91.024007; A. Bravetti y col. "Geometrothermodynamics of higher dimensional black holes". En: *General Relativity and Gravitation* 45.8 (2013), págs. 1603-1617. DOI: 10.1007/s10714-013-1549-2; A. Bravetti y col. "Geometrothermodynamics of Myers-Perry Black Holes". En: *Advances in High Energy Physics* 2013 (2013), págs. 1-11. DOI: 10.1155/2013/549808; S. Taj, H. Quevedo y A. Sánchez. "Geometrothermodynamics of five dimensional black holes in Einstein-Gauss-Bonnet theory". En: *General Relativity and Gravitation* 44.6 (2012), págs. 1489-1523. DOI: 10.1007/s10714-012-1351-6; Y. Han y G. Chen. "Thermodynamics, geometrothermodynamics and critical behavior of (2+1)-dimensional black holes". En: *Physics Letters B* 714.2-5 (2012), págs. 127-130. DOI: 10.1016/j.physletb.2012.06.068; M. Akbar y col. "Thermodynamic geometry of charged rotating BTZ black holes". En: *Physical Review D* 83.8 (2011). DOI: 10.1103/physrevd.83.084031.

³⁷ C. Gruber y H. Quevedo. "Geometrothermodynamic model for the evolution of the Universe". En: *Journal of Cosmology and Astroparticle Physics* 2017.07 (2017), págs. 032-032. DOI: 10.1088/1475-7516/2017/07/032; A. Bravetti y O. Luongo. "Dark energy from geometrothermodynamics". En: *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics* 11.08 (2014), pág. 1450071. DOI: 10.1142/s0219887814500716; H. Quevedo y M. N. Quevedo. "Cosmological applications of geometrothermodynamics". En: *Gravitation and Cosmology* 20.3 (2014), págs. 208-213. DOI: 10.1134/s020228931403013x; H. Quevedo y col. "Geometrothermodynamics in Hoava-Lifshitz gravity". En: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 45.5 (2012), pág. 055211. DOI:

se ha logrado determinar que el carácter invariante de Legendre de la GTD contribuye a una descripción más completa de los sistemas termodinámicos, dándole así una ventaja sobre otros formalismos.

Con base en lo anterior, al momento de hacer una descripción geométrica de los sistemas físicos, es esencial relacionar las propiedades del sistema con los elementos de la estructura escogida. Para estudiar esta conexión en formulaciones geométricas de la termodinámica, es usual analizar los sistemas más simples: los gases ideales³⁸ y de Van der Waals³⁹; esto con tal de tener una primera interpretación del formalismo y así extender su aplicabilidad a sistemas más complejos. Al profundizar en el significado de las características geométricas del sistema, es posible dar un punto de vista innovador de las propiedades termodinámicas del mismo en ramas de la física donde no es claro su significado. Lo cual motiva el desarrollo de herramientas matemáticas para mejorar la comprensión que se tiene de los sistemas termodinámicos.

Por esta razón, el presente trabajo de grado consiste en el estudio de los gases ideales y de Van der Waals como herramientas para relacionar las propiedades geométricas de la GTD con características termodinámicas. A partir de esto, se busca caracterizar los fluidos de tipo Van der Waals desde una perspectiva geométrica por medio de la formulación GTD. Cabe mencionar que el presente no es un trabajo original, ya que los fluidos de Van der Waals han sido estudiados previamente bajo el contexto de la GTD⁴⁰. Por ello, el enfoque que toma el trabajo se centra en la

10.1088/1751-8113/45/5/055211.

³⁸ G G. Láng. "Some remarks concerning the thermodynamics of the simple ideal gas and related mathematical background". En: *ChemTexts* 2.3 (2016). DOI: 10.1007/s40828-016-0028-2.

³⁹ D. Johnston. *Advances in Thermodynamics of the van der Waals Fluid*. Morgan & Claypool Publishers, 2014. DOI: 10.1088/978-1-627-05532-1.

⁴⁰ Quevedo, Quevedo y Sánchez, "Geometrothermodynamics of van der Waals systems", ver n. 35;

familiarización con los elementos teóricos del formalismo y su aplicación a sistemas termodinámicos bien conocidos, además de estudiar las propiedades físicas que pueden ser representadas por medio de este formalismo.

En este sentido, el capítulo 1 se dedica a una revisión bibliográfica de las estructuras matemáticas en las cuales se basa la construcción de la GTD, la geometría riemanniana de contacto. Primero, se hace una breve descripción de la geometría de contacto. Seguido de esto, se presentan los elementos de interés de la geometría riemanniana. Y con lo anterior, se construye la noción de geometría riemanniana de contacto. Finalmente, se presenta una primera construcción de la termodinámica geométrica usando los conceptos desarrollados durante el capítulo. Adicionalmente, se realiza una breve discusión sobre el origen estadístico de estas estructuras desde la teoría de fluctuaciones termodinámicas y se presentan temas especializados que poseen un gran potencial para el estudio de sistemas termodinámicos: las variedades sasakianas para estudiar transformaciones de calibre, y la dinámica de contacto para generar ecuaciones de estado y describir sistemas con evolución temporal.

En el capítulo 2, se construye el formalismo de la GTD, donde se parte por definir los espacios termodinámicos a usar junto con sus correspondientes estructuras geométricas. Seguido a esto, se hace un desarrollo y derivación de las métricas invariantes de Legendre de la GTD de tal manera que la curvatura de estas describa la interacción termodinámica del sistema. Posteriormente, se hace un estudio de las longitudes relacionadas a cada una de las métricas y sus curvas geodésicas en el espacio de estado de equilibrio termodinámico, además de exponer las condicio-

H. Quevedo y M. Quevedo. "Fundamentals of Geometrothermodynamics". En: *Electronic Journal of Theoretical Physics* 2 (nov. de 2011); Quevedo, "Geometrothermodynamics", ver n. 28; Quevedo y col., "The geometry of thermodynamics", ver n. 35; Quevedo y col., "Phase transitions in geometrothermodynamics", ver n. 35; Bravetti y col., "Representation invariant Geometrothermodynamics: Applications to ordinary thermodynamic systems", ver n. 35.

nes bajo las que una geodésica puede ser considerada un proceso termodinámico. Después, se realiza un análisis de los gases ideales desde el punto de vista de la GTD, en el cual se estudia su espacio de estados de equilibrio y sus geodésicas termodinámicas y se demuestra la existencia de una estructura relativista inherente a la formulación GTD. Finalmente, se estudia una colección de sistemas simples con tal de identificar las características físicas que pueden, y las que no pueden, ser representadas por medio de la curvatura GTD, con tal de hallar los límites de representación de esta formulación.

En el capítulo 3, se hace una descripción de los fluidos de Van der Waals (VdW) con el propósito de estudiar sus propiedades geométricas desde la GTD, al ser este el sistema más simple que generaliza el modelo del gas ideal. Primero, se usa un potencial de Lennard-Jones para exponer el origen de los parámetros a y b del modelo, y mediante un tratamiento estadístico se hallan tanto la ecuación fundamental entrópica como las ecuaciones de estado del fluido. Además, se realiza una discusión de los efectos que tienen los parámetros de VdW en las propiedades físicas de un gas ideal. Luego, se eliminan los parámetros a y b de la ecuación fundamental al usar la ley de estados correspondientes y escribir el sistema en su representación reducida. Finalmente, se hallan las condiciones necesarias para la aparición de las transiciones de fase de primer y segundo orden por medio de la ecuación fundamental reducida y el criterio de Ehrenfest, con las cuales va a ser caracterizado un fluido de VdW.

Finalmente, en el capítulo 4 se realiza un estudio de los fluidos de Van der Waals en su representación reducida con tal de describir las propiedades termodinámicas del mismo por medio de elementos puramente geométricos. Inicialmente, se definen los espacios termodinámicos asociados a los fluidos de VdW reducidos, con esto se definen las estructuras métricas de la GTD para dichos sistemas. Debido a la complejidad de las expresiones para hallar las curvaturas de estas métricas, se utiliza

un desarrollo general para un sistema termodinámico homogéneo con dos grados de libertad en el contexto de la GTD, el cual es parte de un artículo no publicado de la autoría de Hernando Quevedo⁴¹. Gracias a los resultados de Quevedo se consiguen las condiciones de divergencia de cada una de las métricas GTD y se analiza su significado físico al usar la ecuación fundamental de los fluidos de Van der Waals reducidos. Adicionalmente, se hace una breve discusión sobre las curvas geodésicas de este tipo de sistemas y el como se visualizan los cambios de fase en un proceso termodinámico cuasi-estático. Finalmente, se analizan los fluidos de VdW desde las formulaciones de Weinhold y Ruppeiner con tal de comparar sus resultados con los obtenidos en la GTD, de tal manera que pueda ser identificada la formulación más completa para la descripción de dichos sistemas.

⁴¹ quevedo@nucleares.unam.mx

1. Geometría riemanniana de contacto

Como fue mencionado en la introducción, la geometría diferencial posee un amplio abanico de aplicaciones en la física teórica moderna; de las cuales se destaca el uso de la geometría de contacto, riemanniana y riemanniana de contacto para la representación de la termodinámica, donde la última mencionada es el pilar matemático sobre el cual se establece la geometrotermodinámica. Por esta razón, basado en una colección de artículos realizados en décadas recientes⁴², el primer capítulo del presente trabajo de grado se dedica a realizar una revisión bibliográfica de las estructuras geométricas usadas para el estudio de la termodinámica.

Para empezar, se analizan los aspectos necesarios para la construcción de la geometría de contacto y de la geometría riemanniana. Seguido de ello, se presentan las diferentes formas de relacionar ambas estructuras en una misma variedad, centrandó el interés en la geometría riemanniana de contacto debido a su uso en la geometrotermodinámica. Finalmente, se realiza una primera construcción de la termodinámica geométrica con los elementos matemáticos presentados a lo largo del capítulo. Adicionalmente, en el apéndice (A.4.) se presenta una breve discusión del origen estadístico de las estructuras matemáticas usadas en la termodinámica geométrica.

⁴² Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 29; Ruppeiner, "Thermodynamics: A Riemannian geometric model", ver n. 18; R. Mrugala y col. "Contact structure in thermodynamic theory". En: *Reports on Mathematical Physics* 29.1 (1991), págs. 109-121. DOI: 10.1016/0034-4877(91)90017-h; R. Mrugala. "On contact and metric structures on thermodynamic spaces". En: *RIMS Kokyuroku* 1142 (ene. de 2000); Frankel, ver n. 4; M. Nakahara. *Geometry, Topology and Physics (Graduate Student Series in Physics)*. CRC Press, 2003.

1.1. Geometría de contacto

Históricamente, la geometría de contacto debe su nacimiento a la búsqueda de una extensión de la geometría simpléctica⁴³ para variedades de dimensión impar⁴⁴, debido a que la última mencionada es únicamente válida para variedades de dimensión par; dicha búsqueda se generó por el amplio rango de aplicaciones de la geometría simpléctica, y en especial por las ventajas obtenidas en la mecánica clásica al usar dicha estructura. Debido a su importancia histórica y estrecha relación con la geometría de contacto, se dedica el apéndice (A.1.) para una breve descripción de la geometría simpléctica, con el fin de aprovechar las similitudes entre ambas estructuras al momento de estudiar la geometría de contacto.

Sea M una $(2n + 1)$ -variedad, TM su fibrado tangente, $\Omega^1(M)$ sus 1-formas y $\mathcal{F}(M)$ las funciones diferenciables sobre la variedad. A una distribución de hiperplanos transversalmente orientables $\mathcal{D} \subset TM$, donde transversalmente orientable implica que todo elemento perteneciente a la distribución \mathcal{D} puede ser representado por el kernel de una 1-forma diferencial $\Theta \in \Omega^1(M)$ ($\mathcal{D} = \text{Ker}(\Theta)$)⁴⁵, se le denomina *distribución de contacto* o *estructura de contacto* cuando es máximamente no integrable. Para estudiar la integrabilidad de los hiperplanos $\xi \in \mathcal{D}$ que conforman la distribución se usa el *teorema de integrabilidad de Frobenius*.

⁴³ La geometría simpléctica es una de las ramas de la matemática que surge, o presenta un avance exponencial, debido a la búsqueda de una herramienta matemática apropiada para la descripción de una teoría física; en este caso, la mecánica clásica inspira dicho avance.

⁴⁴ D. E. Blair. *Riemannian Geometry of Contact and Symplectic Manifolds*. 1.^a ed. Birkhäuser Boston, 2002.

⁴⁵ V. I. Arnold, A. Weinstein y K. Vogtmann. *Mathematical Methods of Classical Mechanics (Graduate Texts in Mathematics, Vol. 60)* (Graduate Texts in Mathematics, 60). 2nd. Springer, 1989.

Teorema de integrabilidad de Frobenius⁴⁶: Un hiperplano $\xi \in TM$ es integrable si y solo si sus secciones son cerradas bajo los corchetes de Lie. Lo cual permite escribir la condición de máxima integrabilidad como

$$\begin{aligned}\Theta([X, Y]) &= 0 \\ \implies d\Theta(X, Y) &= \mathcal{L}_X(\Theta(Y)) - \mathcal{L}_Y(\Theta(X)) + \Theta([X, Y]) = 0 \\ \implies (\Theta \wedge (d\Theta)^n)_\xi &= 0.\end{aligned}$$

donde $\Theta(\xi) = 0$, \mathcal{L} es la derivada de Lie, d representa la derivada exterior y X, Y son secciones de ξ ($\Theta(X) = \Theta(Y) = 0$).

Gracias a este teorema se tiene una relación entre la integrabilidad de los hiperplanos y la degeneración de la 1-forma Θ . Sea Θ la 1-forma asociada a una distribución de hiperplanos $\mathcal{D} = Ker(\Theta)$, se dice que la distribución es máximamente no integrable si y solo si

$$\Theta \wedge (d\Theta)^n \neq 0, \tag{1}$$

donde esta condición está relacionada a la no degeneración de $d\Theta$ en \mathcal{D} , $((d\Theta)^n)_\mathcal{D} \neq 0$. Gracias a esta condición se puede afirmar que $d\Theta$ asegura la orientabilidad e integrabilidad de M al describir una forma de volumen no nula en la distribución y además induce una estructura simpléctica en cada elemento de \mathcal{D} ⁴⁷.

De esta manera, al cumplir con la condición (1), \mathcal{D} es llamada una *estructura de contacto*, Θ es conocida como la *forma de contacto* para \mathcal{D} y a la pareja (M, \mathcal{D}) se le conoce como una *variedad de contacto*⁴⁸. Y como se mencionó al principio

⁴⁷ A.C. da Silva. *Lectures on Symplectic Geometry*. New York, United States: Springer Publishing, 2004.

⁴⁸ H. Geiges. *An Introduction to Contact Topology*. Cambridge University Press, 2009; F. Dillen y L.

del capítulo, esta clase de estructuras solo se presenta en variedades de dimensión impar⁴⁹.

Es importante recalcar que, en algunos libros como el de Blair⁵⁰ se usa la pareja (M, Θ) para definir una variedad de contacto en lugar de (M, \mathcal{D}) . Sin embargo, esto no es totalmente preciso ya que se tiene toda una clase de equivalencia de 1-formas la cual genera una misma distribución de contacto, $[\Theta] = \{\alpha \in \Omega^1(M) : \alpha = h\Theta, h \in \mathcal{F}(M), h \neq 0\}$.

Sean $\mathcal{X}(M)$ los campos vectoriales en la variedad M y $i : \mathcal{X} \times \Omega^n \rightarrow \Omega^{n-1}$ el producto interno entre una forma diferencial y un campo vectorial. Para toda forma de contacto Θ existe un campo vectorial asociado $Y = Y_\Theta : M \rightarrow TM$, llamado el *campo vectorial de Reeb* de Θ , tal que cumple con las condiciones

$$i(Y)d\Theta = 0, \quad \Theta(Y) = 1, \quad (2)$$

donde $i(Y)d\Theta = d\Theta(Y, \cdot)$. Su primera condición indica que Y está orientado en la única dirección nula de la forma $d\Theta$ y la segunda es una condición de normalización. Gracias a las características (2), se tiene que el flujo asociado al campo vectorial de Reeb Y preserva la forma de contacto Θ , lo cual puede ser representado por medio de la derivada de Lie como

$$\mathcal{L}_Y\Theta = d(i(Y)\Theta) + i(Y)d\Theta = d(1) + 0 = 0, \quad (3)$$

y por ende también preserva la estructura de contacto \mathcal{D} .

Verstraelen. *Handbook of Differential Geometry*. 1.^a ed. North Holland, 2006.

⁴⁹ D. McDuff y D. Salamon. *Introduction to Symplectic Topology (Oxford Graduate Texts in Mathematics)*. Oxford University Press, 2017.

⁵⁰ Blair, ver n. 44.

1.1.1. Contactomorfismos Sea (M, \mathcal{D}) una variedad de contacto. Se conoce como *difeomorfismo de contacto* o *contactomorfismo* a todo difeomorfismo $\Psi : M \rightarrow M$ que preserva la distribución de contacto \mathcal{D} , lo cual es equivalente a la condición⁵¹

$$\Psi^*(\Theta) = h\Theta, \quad (4)$$

donde $h \in \mathcal{F}(M)$ es una función no nula. Lo cual indica que un contactomorfismo tiene la capacidad de llevar cada hiperplano de la estructura de contacto \mathcal{D} en M a un hiperplano perteneciente a la misma estructura de contacto. Por esta razón, al grupo de todos los contactomorfismos de M se les va a denotar por $Cont(M, \mathcal{D})$, donde su operación de grupo es la composición de difeomorfismos usual⁵². Un ejemplo de contactomorfismos, los cuales son centrales en el estudio de la física teórica, son las transformaciones de Legendre, tanto parciales como totales. Este último grupo de transformaciones es necesario para una descripción completa de la termodinámica en un lenguaje geométrico, debido a que representan la invariancia de las propiedades físicas respecto a los potenciales termodinámicos; el uso y características de este subgrupo de contactomorfismos es desarrollado a profundidad en capítulos posteriores.

Con tal de profundizar en el estudio de las propiedades de los contactomorfismos, se usa una *isotopía de contacto*. La cual se define como una familia de contactomorfismos suaves $\Psi_t : M \rightarrow M$ tales que

$$\Psi_t^*\Theta = h_t\Theta, \quad \Psi_0 = id_M. \quad (5)$$

⁵¹ McDuff y Salamon, ver n. 49; B. Aebischer y col. *Symplectic Geometry: An Introduction based on the Seminar in Bern, 1992 (Progress in Mathematics, 124)*. Softcover reprint of the original 1st ed. 1994. Birkhäuser, 2012.

⁵² McDuff y Salamon, ver n. 49.

Se toma la suposición de que dichos contactomorfismos son generados por una familia de campos vectoriales $X_t : M \rightarrow TM$ por medio de la ecuación diferencial

$$\frac{d}{dt}\Psi_t = X_t \circ \Psi_t.$$

De esta manera, se les llama *campo vectorial de contacto* a los campos X_t cuya acción sobre la forma de contacto pueda ser escrita como

$$\mathcal{L}_{X_t}\Theta = g_t\Theta, \tag{6}$$

donde g_t es una función no nula en la variedad dada por $g_t = dh_t/dt$. Con lo anterior, es sencillo ver que Y es un campo vectorial de contacto y que los corchetes de Lie de dos campos vectoriales de contacto resultan en otro campo vectorial de contacto, lo que permite afirmar que el espacio de campos vectoriales de contacto generan el álgebra de Lie de $Cont(M, \mathcal{D})$ ⁵³.

Gracias al resultado anterior, se puede usar el campo vectorial de Reeb de Θ para determinar si un campo $X : M \rightarrow TM$ es un campo vectorial de contacto. De esta manera, X es llamado un campo vectorial de contacto si y solo si existe una función $H : M \rightarrow \mathbb{R}$ tal que

$$i(X)\Theta = H, \quad i(X)d\Theta = (i(Y)dH)\theta - dH, \tag{7}$$

donde la función H es única para cada campo vectorial $X = X_H : M \rightarrow TM$; lo cual permite definir una relación uno a uno entre las funciones $H : M \rightarrow \mathbb{R}$ y los campos vectoriales de contacto $X : M \rightarrow TM$ ⁵⁴. Por ejemplo, el campo vectorial de Reeb

⁵³ McDuff y Salamon, ver n. 49; Mrugala, "On contact and metric structures on thermodynamic spaces", ver n. 42; Blair, ver n. 44.

⁵⁴ McDuff y Salamon, ver n. 49.

corresponde a la función $H(q) = 1 \forall q \in M$. Al estudiar la relación entre funciones y campos vectoriales de contacto, se tiene como consecuencia de (7) que el grupo $Cont(M, \xi)$ es de dimensión infinita y por medio de (6) se puede demostrar que su álgebra de Lie también va a estar dada por el espacio de funciones $H : M \rightarrow \mathbb{R}$ con los corchetes de Poisson de la geometría de contacto; los cuales se definen por medio de los corchetes de Lie de los campos vectoriales de contacto como

$$\begin{aligned} \{F, G\} &:= \Theta([X_F, X_G]) \\ &= dF(X_G) - dG(X_F) + d\Theta(X_F, X_G) \\ &= dF(X_G) - dG(Y) \cdot F, \end{aligned}$$

donde $F, G : M \rightarrow \mathbb{R}$ son funciones y X_F, X_G son los campos vectoriales asociados a cada función⁵⁵.

1.1.2. Teorema de Darboux para variedades de contacto Una de las propiedades que hereda la geometría de contacto de la geometría simpléctica es su carácter local. Este es de gran utilidad al momento de escoger una representación coordinada para una variedad de contacto, ya que es posible usar el teorema de localidad de Darboux⁵⁶, el cual se encuentra definido formalmente en el apéndice (A.1). El teorema de Darboux, en geometría de contacto, afirma que todas las variedades de contacto con la misma dimensión son localmente contactomorfas; es decir, sus formas de contacto están relacionadas por medio de contactomorfismos. Esto permite escribir localmente toda estructura de contacto por medio de la forma de contacto canónica al escoger de forma adecuada las coordenadas locales

⁵⁵ McDuff y Salamon, ver n. 49.

⁵⁶ McDuff y Salamon, ver n. 49.

$$\{x_0, x_1, \dots, x_n, p^1, \dots, p^n\},$$

$$\Theta = dx_0 - p^1 dx_1 - \dots - p^n dx_n. \quad (8)$$

A este nuevo conjunto de coordenadas se le conoce como *coordenadas canónicas* o *coordenadas de Darboux*⁵⁷ y generan el álgebra de Lie del grupo de Heisenberg de dimensión n , como se demuestra en la siguiente subsección⁵⁸.

1.1.3. Coordenadas canónicas y el grupo de Heisenberg Al usar la forma de contacto canónica, es posible escribir un conjunto de $2n$ campos vectoriales Q^k y P_k ($k = 1, \dots, n$) tales que generen la distribución de contacto $\mathcal{D} = \text{gen}\{Q^k, P_k\}$, y por ello cumplen con las condiciones $\Theta(X_k) = \Theta(Q^k) = 0 \forall k$. Estos campos vectoriales pueden ser escritos localmente usando las coordenadas de Darboux

$$Q^k = \frac{\partial}{\partial x_k} - p^k \frac{\partial}{\partial x_0}, \quad (9)$$

$$P_k = \frac{\partial}{\partial p^k}. \quad (10)$$

De igual manera, al usar las coordenadas de Darboux se puede escribir de manera única al campo vectorial de Reeb como

$$Y = \frac{\partial}{\partial x_0}, \quad (11)$$

donde es sencillo verificar que se cumplen las condiciones (2) y (3). Es gracias a estas características que puede relacionarse el campo vectorial de Reeb con una

⁵⁷ D. Kramer y col. *Exact Solutions of Einstein's Equations (Cambridge Monographs on Mathematical Physics)*. 1.ª ed. Cambridge University Press, 1981.

⁵⁸ A. Bravetti, C.S. Lopez-Monsalvo y F. Nettel. "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics". En: *Annals of Physics* 361 (2015), págs. 377-400. DOI: 10.1016/j.aop.2015.07.010.

distribución unidimensional $L_Y = \text{gen}\{Y\} \subset TM$ dual a la distribución de contacto, de tal suerte que se genere una fragmentación natural del fibrado tangente TM

$$TM = L_Y \oplus \mathcal{D}, \quad (12)$$

donde L_Y es llamado *subespacio vertical* y a \mathcal{D} se le conoce como el *subespacio horizontal*. Aprovechando la fragmentación natural de TM , es posible escribir una base no holonómica para este espacio de la siguiente manera

$$TM = \text{gen}\{Y, Q^k, P_k\} = \text{gen}\left\{\frac{\partial}{\partial x_0}, \frac{\partial}{\partial x_k} - p^k \frac{\partial}{\partial x_0}, \frac{\partial}{\partial p^k}\right\} \quad k = 1, \dots, n, \quad (13)$$

donde por su carácter no holonómico se tiene que los elementos generadores cumplen con las siguientes relaciones de conmutación

$$[Q_k, P^j] = \delta_k^j Y, \quad [Y, Q_k] = [Y, P^k] = [Q_j, Q_k] = [P^j, P^k] = 0. \quad (14)$$

Estas relaciones definen el álgebra de Lie del enésimo *grupo de Heisenberg* \mathcal{H}_n ⁵⁹. Por ello, a la base $\{Y, Q_k, P_k\}$ se le conoce como la *base de Heisenberg* de TM . Este resultado es de gran importancia para los estudios relacionas con cuantización, ya que permite tener una relación física con las relaciones de incertidumbre usadas en mecánica cuántica⁶⁰. Adicionalmente, la primera relación de conmutación en (14) muestra que la estructura de contacto es no involutiva, lo cual significa de manera

⁵⁹ P. Woit. *Quantum Theory, Groups and Representations: An Introduction*. 1st ed. 2017. Springer, 2017.

⁶⁰ S.G. Rajeev. "Quantization of contact manifolds and thermodynamics". En: *Annals of Physics* 323.3 (2008), págs. 768-782. DOI: 10.1016/j.aop.2007.05.001.

geométrica que la distribución de contacto es máximamente no integrable⁶¹.

Es importante recalcar que el campo vectorial de Reeb no es invariante bajo el cambio de la forma de contacto, su primera condición en (2) indica que este debe de ser reescalado y su segunda condición muestra la posibilidad de tener un cambio en su dirección bajo la acción de los contactomorfismos. La importancia de estos cambios está en que, en general, la fragmentación del fibrado tangente no es invariante bajo la acción de los contactomorfismos; únicamente se presenta invariancia bajo el subgrupo de *contactomorfismos estrictos*, estos se caracterizan por tener $h = 1$ en la condición (4), a los cuales se les clasifica como el grupo de simetrías del fibrado tangente de una variedad de contacto.

Otro resultado muy importante que se consigue de la fragmentación de TM es el poder interpretar a las coordenadas de Darboux como un conjunto de *coordenadas conjugadas*, donde el ser conjugadas se refiere a tener relaciones de conmutación no nulas entre ellas (14). Cabe destacar que esta noción de conjugado depende directamente del campo vectorial de Reeb, el cual está dado por la coordenada x_0 , como se infiere de (14). De esta manera, se puede afirmar que $\{x_1, \dots, x_n\}$ son las coordenadas conjugadas de $\{p^1, \dots, p^n\}$ respecto a x_0 , y viceversa. Así, en la geometría de contacto es posible escoger una base coordenada conformada por un conjunto de variables conjugadas respecto a una cierta variable adicional. Lo cual es de principal importancia en la aplicación de la geometría de contacto a la termodinámica, debido a que da una noción geométrica de la relación entre variables extensivas e intensivas.

⁶¹ A. Bravetti y C. Lopez-Monsalvo. "Para-Sasakian geometry in thermodynamic fluctuation theory". En: *Journal of Physics A General Physics* 48 (mar. de 2015), pág. 125206. DOI: 10.1088/1751-8113/48/12/125206.

1.1.4. Variedades de Legendre Sea (M, \mathcal{D}) una $(2n + 1)$ -variedad de contacto. Se le conoce como *subvariedad de Legendre* a una n -variedad L máximamente integrable la cual se encuentra encajada en la variedad de contacto $L \subset M$, de tal manera que su fibrado tangente TL esté completamente contenido en la distribución de contacto, $TL \subset \mathcal{D}$. Esta subvariedad se describe por medio del mapeo de inmersión $\psi : L \rightarrow M$ al usar la condición $TL \subset \mathcal{D}$, lo cual es equivalente al siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales⁶²

$$\psi^*(\Theta) = 0 \quad : \quad x_0 = F(x_1, \dots, x_n), \quad \xi_i = \frac{\partial F(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i}, \quad (15)$$

donde ψ^* es el *pullback* del mapeo de inversión, $i = 1, \dots, n$ y $F(x_1, \dots, x_n) \in \mathcal{F}(L)$ es una función conocida como la *función generatriz* de la subvariedad de Legendre. Por las condiciones (15) se ve de manera directa que la dimensión de L debe de ser n para que se cumplan las $n + 1$ ligaduras necesarias para que su fibrado tangente esté contenido en la distribución de contacto. Adicionalmente, por la manera en que se define L , es sencillo comprobar que todo elemento de $Cont(M, \mathcal{D})$ mapea una variedad de Legendre a otra variedad del mismo tipo⁶³. Mas adelante se discutirá el como, en el contexto de la termodinámica geométrica, las subvariedades de Legendre representan a los sistemas termodinámicos en equilibrio y el número de ellas necesarias para la representación de un mismo sistema está dado por el número de fases que este presenta.

1.1.5. Estructura de contacto y sistemas diferenciales exteriores Un método de alternativo para la construcción de las estructuras de contacto es por medio de

⁶² Arnold, Weinstein y Vogtmann, ver n. 45.

⁶³ McDuff y Salamon, ver n. 49.

los sistemas diferenciales exteriores⁶⁴, con este se pueden hallar naturalmente características adicionales propias de las subvariedades de Legendre. La formulación de los sistemas diferenciales exteriores es construida usando el concepto matemático de *anillo*, una estructura matemática no comúnmente usada en la física teórica, para definir la noción de *ideal diferencial* y con esto construir un *sistema diferencial exterior*, el cual puede ser relacionado con la geometría de contacto.

Anillo⁶⁵: Se le conoce como *anillo* al conjunto R dotado con dos operaciones binarias, *producto* (\cdot) y *suma* ($+$), las cuales cumplen con una serie de condiciones.

- R es un grupo abeliano bajo la operación *suma*.
- R es un monoide (se cumple asociatividad y se tiene elemento neutro) bajo la operación *producto*.
- La operación *producto* es distributiva respecto a la operación *suma*.

Ideal⁶⁶: Se le conoce como *ideal* a un subconjunto I de elementos de un anillo R el cual forma un grupo aditivo y cumple con

$$y \cdot x \in I,$$

donde $y \cdot x$ representa la operación *producto* entre los elementos $x, y \in I$.

⁶⁴ Hermann, ver n. 15.

Ideal diferencial⁶⁷: Se define un *ideal diferencial* \mathcal{I} en una variedad M como un ideal en el álgebra exterior de las formas diferenciales $\Omega(M)$ de M . El cual, adicionalmente, es cerrado bajo la acción de la derivada exterior

$$\alpha \wedge \beta \in \mathcal{I}, \quad d\beta \in \mathcal{I},$$

donde (\wedge) representa el producto exterior de ambas formas diferenciales y $\alpha, \beta \in \mathcal{I}$.

Al usar estos conceptos, se define la noción de *sistema diferencial exterior* como la pareja (M, \mathcal{I}) donde $\mathcal{I} \in \Omega(M)$ ⁶⁸. Con tal de escoger apropiadamente el ideal diferencial \mathcal{I} para obtener la estructura de contacto en M , se estudian las subvariedades integrales de (M, \mathcal{I}) y se comparan con las subvariedades de Legendre descritas en secciones anteriores.

Sea N una subvariedad de (M, \mathcal{I}) la cual es descrita por medio de un mapeo de encajamiento $\phi : N \rightarrow M$, si el pullback de todas las formas diferenciales contenidas en \mathcal{I} se desvanecen idénticamente sobre N , $\phi^*(\mathcal{I}) = 0$, esta es conocida como una subvariedad integral del sistema diferencial exterior⁶⁹. De esta manera, la condición sobre el pullback del mapeo de encajamiento genera un conjunto de ecuaciones diferenciales con una función generatriz asociada, las cuales definen a N . Una situación similar a la usada para definir las subvariedades de Legendre en (15).

Al tener que ambas subvariedades en las distintas formulaciones son definidas por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales y su función generatriz, estas pueden ser relacionadas apropiadamente al tomar la forma de contacto Θ como el elemen-

⁶⁸ Bryant y col., ver n. ??.

⁶⁹ Bryant y col., ver n. ??.

to generador del ideal diferencial

$$\mathcal{I} = \text{gen}\{\Theta\}. \quad (16)$$

De esta manera, se puede afirmar que un sistema diferencial exterior (M, \mathcal{I}) , donde $\mathcal{I} = \text{gen}\{\Theta\}$, define una estructura de contacto sobre M . Al aprovechar las propiedades del ideal diferencial \mathcal{I} , se tiene que para una subvariedad de Legendre se cumplen las condiciones

$$\phi^*(\Theta) = 0, \quad \phi^*(d\Theta) = 0. \quad (17)$$

Las cuales, al ser consideradas junto con el teorema de Frobenius, describen de manera natural la condición de integrabilidad máxima de las subvariedades de Legendre asociadas a una variedad de contacto (M, \mathcal{D}) . Así, se ha dado una perspectiva algebraica alternativa para la construcción de una estructura de contacto, de la cual se encuentran de manera natural propiedades adicionales de estas estructuras, las cuales son de gran utilidad para su aplicación a la física teórica.

Como un último comentario respecto a la geometría de contacto, se hace mención de uno de los temas especializados que fue estudiado durante el desarrollo del presente trabajo de grado, la *dinámica de contacto*. La dinámica de contacto es una aplicación de la geometría de contacto para el estudio de sistemas con evolución temporal, la cual está construida a partir de un sistema de ecuaciones diferenciales de carácter evolutivo que se asemeja, y además contiene, a la formulación de la dinámica Hamiltoniana. Por esta razón, es considerado un método más general para estudiar sistemas físicos los cuales presentan cambios en sus propiedades a medida que evolucionan temporalmente. Se puede encontrar una breve descripción de este formalismo en el apéndice (A.2.).

1.2. Geometría riemanniana

Esta sección está basada en los libros de Nakahara⁷⁰ y Choquet-Bruhat⁷¹. En ella se realiza breve construcción y descripción de los conceptos básicos de la geometría riemanniana, donde se presenta principal interés a la descripción de variedades riemannianas equipadas con una conexión de Levi-Civita, esto ya que son las conexiones que serán usadas a lo largo del trabajo de grado.

Una variedad diferenciable puede ser dotada de una estructura adicional al definir un *tensor métrico* en ella, el cual tiene como propósito generalizar el concepto de producto interno en \mathbb{R}^n a una variedad arbitraria. Gracias al tensor métrico es posible definir la noción de producto interno entre elementos de un mismo espacio tangente T_pM , $\forall p \in M$. Pero, con tal de relacionar elementos pertenecientes a espacios tangentes diferentes, T_pM y T_gM ($p, g \in M$), es necesario definir un elemento geométrico adicional a partir de la estructura métrica, a este se le conoce como *conexión*.

1.2.1. Métrica y variedad riemanniana Sea M una m -variedad diferenciable y T_pM su espacio tangente en el punto $p \in M$. Esta es llamada una *variedad riemanniana* al ser dotada con una forma bilineal $g : T_pM \times T_pM \rightarrow \mathbb{R}$ llamada *métrica riemanniana*, la cual al actuar sobre un par de vectores $v, w \in T_pM$ cumple con las siguientes condiciones:

- g es simétrica

$$g_p(v, w) = g_p(w, v). \quad (18)$$

⁷⁰ Nakahara, ver n. 42.

⁷¹ Y. Choquet-Bruhat y C. DeWitt-Morette. *Analysis, Manifolds and Physics, Part 1: Basics*. Revised. North Holland, 1982.

- g es no degenerada, positivo-definida

$$g_p(v, v) \geq 0, \quad (19)$$

y la igualdad se da únicamente cuando $v = 0$.

Es posible relajar la condición (19) y exigir únicamente que la métrica sea no degenerada, en esta situación g es llamada una *métrica pseudo-riemanniana*, y la nueva condición se escribe como

$$g_p(v, w) = 0 \quad \forall v \in T_p M \iff w = 0.$$

En este caso se dice que M es una *variedad pseudo-riemanniana*. Una consecuencia importante de dotar a M con un tensor métrico es la posibilidad de definir un isomorfismo entre su espacio tangente $T_p M$ y su espacio cotangente $T_p^* M$, en ambos sentidos. Al tomar en consideración una carta coordenada (U, ϕ) en el punto $p \in M$ con coordenadas $\{x^a\}$, donde $a = 1, \dots, m$, el tensor métrico puede ser escrito como

$$g_p = g_{p(ij)} dx^i dx^j, \quad (20)$$

donde sus componentes están dados por

$$g_{p(ij)} = g_p \left(\frac{\partial}{\partial x^i}, \frac{\partial}{\partial x^j} \right). \quad (21)$$

Al tener en cuenta los componentes de la métrica en su representación matricial, su determinante puede ser escrito como $\det(g_{p(ij)}) = g$ y se tiene que sus valores propios son siempre reales debido su carácter simétrico. Adicionalmente, en esta representación se puede definir la *métrica inversa*, de tal manera que esta cumpla con la condición $[g_{p(ij)}][g_p^{(jk)}] = \delta_i^k$ y en consecuencia su determinante sea $\det(g_p^{(ij)}) = g^{-1}$.

1.2.2. Métrica inducida Sea (M, g_M) una m -variedad (pseudo-)riemanniana y N una n -subvariedad de M , donde $n < m$. Al tener un mapeo de encajamiento $f : N \rightarrow M$, el pullback f^* de dicho mapeo induce una métrica $g_N = f^*(g_M)$ de forma natural, donde esta puede escribirse en los componentes $\{x^a\}$ de la carta coordenada (U, ϕ) como

$$g_{N(ij)} = \frac{\partial f^a}{\partial x^i} \frac{\partial f^b}{\partial x^j} g_{M(ab)}. \quad (22)$$

Esta métrica inducida posee la particularidad de que, por definición, todas las propiedades de la métrica original en M son heredadas por ella. El cual es un aspecto primordial para la construcción de la geometrotermodinámica, como se presenta en el próximo capítulo.

1.2.3. Transporte paralelo y derivada covariante Para poder comparar dos vectores de la variedad M pertenecientes a espacios tangentes distintos, es necesario transportar uno de ellos a lo largo de una curva que conecte los puntos de la variedad asociados a cada uno de sus espacios tangentes correspondientes. A esta labor se le va a conocer como *transporte paralelo*. Si se realiza dicha tarea con un único vector el cual se mueve por una curva determinada, es posible evaluar su cambio al transportar uno de sus estados previos al estado de interés y compararlos. De esta manera, por medio del transporte paralelo es posible definir una nueva noción de derivada para campos vectoriales, y más adelante para tensores de rango arbitrario.

Sea $V = V^\mu \partial / \partial x^\mu$ un campo vectorial en la variedad M , expresado en las coordenadas de una carta específica (U, ϕ) , su derivada parcial respecto a la coordenada x^ν tiene componentes

$$\frac{\partial V^\mu}{\partial x^\nu} = \lim_{\Delta x^\nu \rightarrow 0} \frac{V^\mu(x + \Delta x) - V^\mu(x)}{\Delta x^\nu}, \quad (23)$$

donde por facilidad se usa $x = \{\dots, x^\nu, \dots\}$ y $x + \Delta x = \{\dots, x^\nu + \Delta x^\nu, \dots\}$. Ya que ambos vectores pertenecen a espacios tangentes diferentes, es necesario transportar al vector $V^\mu(x)$ hasta $x + \Delta x$, de tal suerte que este no presente cambio alguno y sea posible sustraer ambos vectores de apropiadamente. A este tipo de transporte se le conoce como *transporte paralelo*.

En general, no se tiene una noción natural de transporte paralelo en las variedades, por esta razón se debe de especificar el como realizar dicha tarea. Con tal de definir apropiadamente la noción de transporte paralelo, se fijan dos condiciones que deben de cumplir los vectores al ser transportados paralelamente

$$\tilde{V}^\mu(x + \Delta x) - V^\mu(x) \propto \Delta x, \quad (24)$$

$$\widetilde{(V^\mu + W^\mu)}(x + \Delta x) = \tilde{V}^\mu(x + \Delta x) + \tilde{W}^\mu(x + \Delta x), \quad (25)$$

donde $\tilde{V}|_{x+\Delta x}$ representa el vector $V|_x$ al ser transportado paralelamente al punto $x + \Delta x$. Con tal de satisfacer estas condiciones, se define una estructura adicional llamada *conexión*, la cual especifica la forma en que se concibe el transporte paralelo en la variedad M . De esta manera, el vector $\tilde{V}^\mu(x + \Delta x)$ transportado paralelamente está dado por

$$\tilde{V}^\mu(x + \Delta x) = V^\mu(x) - V^\lambda(x)\Gamma^\mu_{\nu\lambda}(x)\Delta x^\nu, \quad (26)$$

donde $\Gamma^\mu_{\nu\lambda}$ son los *coeficientes de conexión*, los cuales no son tensores al no cumplir con las reglas de transformación de dichos elementos⁷². Con todo lo anterior, es posible definir una operación adicional a partir del transporte paralelo, la *derivada covariante* ∇

$$\nabla V = \lim_{\Delta x^\nu \rightarrow 0} \frac{V^\mu(x + \Delta x) - \tilde{V}^\mu(x + \Delta x)}{\Delta x^\nu} \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \left(\frac{\partial V^\mu}{\partial x^\nu} + V^\lambda \Gamma^\mu_{\nu\lambda} \right) \frac{\partial}{\partial x^\mu}, \quad (27)$$

⁷² Szekeres, ver n. ??.

la cual se expresa explícitamente una vez esté definida la conexión a usar. Por esta razón, se suele denotar a la conexión como ∇ y no como Γ ⁷³. Un aspecto importante del concepto de derivada direccional es que da una noción nueva e independiente de derivada respecto a otras nociones tales como la derivada de Lie.

1.2.4. Conexión afín y curvas geodésicas Sea M una variedad y $\mathcal{X}(M)$ sus campos vectoriales. Una conexión afín ∇ es un mapeo $\nabla : \mathcal{X}(M) \times \mathcal{X}(M) \rightarrow \mathcal{X}(M)$ el cual cumple con las condiciones

$$\nabla_X(Y + Z) = \nabla_X Y + \nabla_X Z, \quad (28)$$

$$\nabla_{(X+Y)}(Z) = \nabla_X Z + \nabla_Y Z, \quad (29)$$

$$\nabla_{(fX)} Y = f \nabla_X Y, \quad (30)$$

$$\nabla_X(fY) = X[f]Y + f \nabla_X Y, \quad (31)$$

donde $f \in \mathcal{F}(M)$ es una función y $X, Y, Z \in \mathcal{X}(M)$ son campos vectoriales. De esta manera, al considerar una carta coordenada (U, ϕ) con coordenadas $x = \{x^\mu\} = \phi(p)$, donde $p \in M$, se definen los coeficientes de conexión por medio de m^3 funciones $\Gamma_{\mu\nu}^\lambda$ dadas por

$$\nabla_\nu e_\mu := \nabla_{e_\nu} e_\mu = \Gamma_{\mu\nu}^\lambda e_\lambda, \quad (32)$$

donde $\{e_\mu\} = \{\partial/\partial x^\mu\}$ son las bases del espacio tangente $T_p M$ en las coordenadas de la carta (U, ϕ) . Al usar esta definición, es posible escribir la derivada covariante de un campo vectorial $W = W^\nu e_\nu$ a lo largo de las curvas descritas por un campo vectorial $V = V^\mu e_\mu$ como

$$\nabla_V W = V^\mu \left(\frac{\partial W^\lambda}{\partial x^\mu} + W^\nu \Gamma_{\mu\nu}^\lambda \right) e_\lambda. \quad (33)$$

⁷³ Nakahara, ver n. 42.

Con base en esto, al tener un campo vectorial X definido sobre una curva $c : (a, b) \rightarrow M$ como

$$X|_{c(t)} = X^\mu(c(t))e^\mu \Big|_{c(t)}, \quad (34)$$

donde t es el parámetro afín de la curva c . Se dice que X es *transportado paralelamente* a lo largo de la curva $c(t)$ si se cumple con la condición

$$\nabla_V X = 0 \iff \frac{dX^\mu}{dt} + \frac{dx^\nu(c(t))}{dt} X^\lambda \Gamma_{\nu\lambda}^\mu = 0, \quad (35)$$

donde $V = (dx^\mu(c(t))/dt)e_\mu|_{c(t)}$ es el campo vectorial tangente a la curva $c(t)$. Adicionalmente, si se exige que el campo vectorial $V(t)$ sea transportado paralelamente a lo largo de su curva asociada $c(t)$, se tiene las condiciones

$$\nabla_V V = 0 \iff \frac{d^2 x^\mu}{dt^2} + \frac{dx^\nu}{dt} \frac{dx^\lambda}{dt} \Gamma_{\nu\lambda}^\mu = 0, \quad (36)$$

donde a la curva $c(t)$ se le conoce como una *curva geodésica*, las cuales son usualmente interpretadas como las curvas más rectas que se pueden tener en una variedad riemanniana.

1.2.5. Conexión métrica y conexión de Levi-Civita Al tener un tensor métrico, es posible imponer condiciones a la forma que pueden tomar los coeficientes de conexión, una de ellas es la *compatibilidad métrica*. Esta consiste en que, al tener dos vectores X, Y que se transportan paralelamente a lo largo de una curva ($\nabla_V X = \nabla_V Y = 0$), el producto interno entre ellos se mantiene invariante bajo la acción del transporte paralelo

$$\nabla_V [g(X, Y)] = V^k [(\nabla_k g)(X, Y) + g(\nabla_k X, Y) + g(X, \nabla_k Y)] = V^k X^\mu Y^\nu (\nabla_k g)_{\mu\nu} = 0. \quad (37)$$

Al tener en cuenta que esta condición debe de ser independiente de los vectores y curva usados, se debe de cumplir con la condición

$$(\nabla_k g)_{\mu\nu} = 0 \iff \partial_\lambda g_{\mu\nu} - \Gamma_{\lambda\mu}^k g_{k\nu} - \Gamma_{\lambda\nu}^k g_{k\mu} = 0, \quad (38)$$

la cual define una *conexión métrica*. Al enfocar el análisis en la forma funcional de los coeficientes de conexión, se tiene que estos pueden ser separados en una parte simétrica y una antisimétrica respecto a sus índices inferiores

$$\Gamma_{\mu\nu}^k = \Gamma_{(\mu\nu)}^k + \Gamma_{[\mu\nu]}^k \quad (39)$$

$$= \left\{ \begin{array}{c} k \\ \mu \ \nu \end{array} \right\} + \frac{1}{2}(T_{\nu \mu}^k + T_{\mu \nu}^k + T_{\mu\nu}^k). \quad (40)$$

El primer término es llamado *símbolos de Christoffel* y el segundo es conocido como la *contorsión*, donde los componentes del último son llamados los *tensores de torsión*

$$\left\{ \begin{array}{c} k \\ \mu \ \nu \end{array} \right\} = \frac{1}{2}g^{k\lambda}(\partial_\mu g_{\nu\lambda} + \partial_\nu g_{\mu\lambda} - \partial_\lambda g_{\nu\mu}), \quad (41)$$

$$K_{\mu\nu}^k = \frac{1}{2}(T_{\nu \mu}^k + T_{\mu \nu}^k + T_{\mu\nu}^k), \quad (42)$$

$$T_{\mu\nu}^k := 2\Gamma_{[\mu\nu]}^k = \Gamma_{\mu\nu}^k - \Gamma_{\nu\mu}^k. \quad (43)$$

En caso que el tensor de torsión sea cero en toda la variedad, ∇ es llamada una *conexión simétrica* y sus coeficientes están dados únicamente por los símbolos de Christoffel $\Gamma_{\nu\mu}^k = \Gamma_{\mu\nu}^k$. A partir de los dos tipos de conexiones presentados se puede formular el siguiente teorema.

Teorema fundamental de la geometría (pseudo-)riemanniana⁷⁴: En una variedad (pseudo-)riemanniana (M, g) , existe una única conexión simétrica la cual es compatible con la métrica g . A esta conexión se le conoce como la *conexión de Levi-Civita*.

Así, durante el desarrollo del presente trabajo, siempre se considera una conexión de Levi-Civita. Y por ello, siempre que se use el símbolo de los coeficiente de conexión Γ , estos están dados únicamente por los símbolos de Christoffel (41).

1.2.6. Curvatura, torsión, tensor de Ricci y escalar de curvatura AL tener en cuenta que los coeficientes de conexión Γ no son tensores, no es posible darles un significado geométrico intrínseco. Por dicha razón, es necesario definir nuevas cantidades tensoriales a partir de ellos, de tal manera que estos sí posean un significado geométrico claro. El primer tensor a definir, y el más importante para el presente trabajo de grado, es el *tensor de curvatura de Riemann* $R : \mathcal{X} \times \mathcal{X} \times \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{X}$ donde este puede ser escrito en función de la derivada covariante como

$$R(X, Y)Z := \nabla_X \nabla_Y Z - \nabla_Y \nabla_X Z - \nabla_{[X, Y]} Z. \quad (44)$$

Este es un tensor de tipo $(1, 3)$ el cual, al usar una carta coordenada (U, ϕ) con bases $\{e_\mu\}$ y $\{dx^\mu\}$, puede escribirse como

$$R(X, Y)Z = X^\lambda Y^\mu Z^\nu R(e_\lambda, e_\mu)e_\nu = X^\lambda Y^\mu Z^\nu R^k_{\lambda\mu\nu} e^k, \quad (45)$$

$$\rightarrow R^k_{\lambda\mu\nu} = \partial_\mu \Gamma^k_{\nu\lambda} - \partial_\nu \Gamma^k_{\mu\lambda} + \Gamma^\eta_{\nu\lambda} \Gamma^k_{\mu\eta} - \Gamma^\eta_{\mu\lambda} \Gamma^k_{\nu\eta}. \quad (46)$$

A partir del tensor de curvatura, se pueden definir otras cantidades tensoriales al contraer pares de índices del mismo. Por ejemplo, el *tensor de Ricci* de tipo $(0, 2)$

está definido por

$$Ric(X, Y) := \langle dx^\mu, R(e_\mu, Y)X \rangle, \quad (47)$$

$$\rightarrow Ric_{\mu\nu} = Ric(e_\mu, e_\nu) = R^\lambda_{\mu\lambda\nu}. \quad (48)$$

Otro ejemplo es el *escalar de curvatura* R , obtenido al contraer los índices del tensor de Ricci

$$R := g^{\mu\nu} Ric(e_\mu, e_\nu) = g^{\mu\nu} Ric_{\mu\nu}, \quad (49)$$

donde ∇ representa la conexión de Levi-Civita. Para una variedad con conexión de Levi-Civita, los componentes del tensor de curvatura de Riemann están dados por los símbolos de Christoffel (41), y al *bajar* su primer índice son escritos de la forma

$$R_{k\lambda\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{k\mu}}{\partial x^\lambda \partial x^\nu} - \frac{\partial^2 g_{\lambda\mu}}{\partial x^k \partial x^\nu} - \frac{\partial^2 g_{k\nu}}{\partial x^\lambda \partial x^\mu} + \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x^k \partial x^\mu} \right) + g_{\xi\eta} (\Gamma^\xi_{k\mu} \Gamma^\eta_{\lambda\nu} - \Gamma^\xi_{k\nu} \Gamma^\eta_{\lambda\mu}). \quad (50)$$

1.3. Geometría riemanniana de contacto

Al dotar con una estructura riemanniana, dada por G , a una variedad de contacto (M, \mathcal{D}) , la tripla (M, \mathcal{D}, G) es llamada una *variedad riemanniana de contacto*. Usualmente se le imponen propiedades adicionales a G con tal de relacionarla con la estructura de contacto. Una de las formas en que se relacionan las estructuras es haciéndolas compatibles, lo cual requiere de elementos geométricos adicionales; a la estructura resultante se le conoce como una *variedad sasakiana*⁷⁵⁷⁶. Otro método

⁷⁵ Debido a que estas estructuras son un tema especializado el cual fue estudiado durante el desarrollo del proyecto de grado, se realiza una breve descripción de las mismas en el apéndice (A.3.)

⁷⁶ Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 29.

usado para relacionar las estructuras es exigiendo únicamente que ambas compartan el grupo de simetrías $Cont(M, \mathcal{D})$, o un subgrupo de este⁷⁷. Para el desarrollo del presente trabajo, se tiene en cuenta el último método mencionado, debido a que de esta manera se consigue la estructura geométrica usada para construir el formalismo de la geometrotermodinámica; como se muestra en el próximo capítulo.

1.3.1. Estructura métrica de las subvariedades de Legendre Sea G una métrica asociada a la variedad de contacto (M, \mathcal{D}) . Se puede hallar una métrica inducida en las subvariedades de Legendre L por medio del pullback del mapeo de inmersión asociado a dicha subvariedad, como ha sido presentado en (22). Lo cual resulta en la métrica inducida g en L

$$g = \psi^*(G), \tag{51}$$

la cual hereda las propiedades de la métrica original G . Por esta razón, al considerar una métrica invariante bajo la acción un subgrupo de contactomorfismos, la métrica inducida también lo será. Esto permite interpretar a los elementos de dicho subgrupo como un grupo de isometrías de la estructura métrica inducida.

1.4. Termodinámica geométrica

Es bien sabido que el *espacio de fase termodinámico* posee una estructura de contacto natural gracias a la primera ley de la termodinámica⁷⁸, la cual permite representar los sistemas en equilibrio termodinámico por medio de las subvariedades de Legendre del mismo. Debido a esto, la geometría de contacto ha sido uno de las principales herramientas usadas para la geometrización de la termodinámica.

⁷⁷ Quevedo, “Geometrothermodynamics”, ver n. 28.

⁷⁸ Hermann, ver n. 15; V. Arnol'D y col. *Dynamical Systems IV: Symplectic Geometry & Its Applications*. Enlarged 2nd. Springer, 2001.

En esta representación se escogen coordenadas de Darboux apropiadas en la variedad de contacto M , de tal suerte que estas puedan ser interpretadas como: el potencial termodinámico ϕ , las variables extensivas E^a y las variables intensivas I_a . Con dichas coordenadas, la forma de contacto del espacio de fase termodinámico se escribe como

$$\Theta = d\phi - I_a dE^a. \quad (52)$$

Así, en (52) se encuentra contenida la mayor parte de la formulación clásica de la termodinámica. En esta sección, se realiza una breve introducción al formalismo de la termodinámica geométrica y sus distintas representaciones. Adicionalmente, en el apéndice (A.4.), se desarrolla una descripción detallada de la derivación y argumentos estadísticos que llevan a la existencia natural de una estructura riemanniana de contacto para describir la termodinámica.

1.4.1. Subvariedades de Gibbs En el contexto de la termodinámica geométrica es común referirse a las subvariedades de Legendre del espacio de fase termodinámico como *variedades de Gibbs*, *variedades de control* o (en relación a la termodinámica clásica) *espacios de equilibrio termodinámico*⁷⁹. Estas son de principal importancia para el estudio de sistemas en equilibrio, por ello su construcción e interpretación es esencial para una descripción adecuada de la termodinámica clásica.

Como fue mencionado, las leyes de la termodinámica son descritas por la estructura de contacto (52). Gracias a ello, al analizar la definición de una subvariedad de Legendre, es sencillo ver como las condiciones (17) representan *las condiciones*

⁷⁹ Quevedo, “Geometrothermodynamics”, ver n. 28; V. Pineda y col. “The physical significance of geometrothermodynamic metrics”. En: *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics* 16.11 (2019), pág. 1950168. DOI: 10.1142/s0219887819501688; Ryszard M. “Structure group $U(n) \times 1$ in thermodynamics”. En: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 38.50 (2005), págs. 10905-10916. DOI: 10.1088/0305-4470/38/50/003.

de equilibrio termodinámico y las relaciones de Maxwell, respectivamente. Adicionalmente, se tiene que una subvariedad de Legendre representa un espacio físico, siempre y cuando su función generatriz (15) esté dada por un potencial termodinámico asociado a un sistema físico arbitrario. De igual manera, es posible estudiar un mismo sistema físico desde distintas subvariedades de Legendre al usar sus diferentes potenciales termodinámicos; si el sistema posee n grados de libertad, tiene 2^n subvariedades de Legendre asociadas.

1.4.2. Sistemas con cambios de fase La última afirmación realizada es de principal importancia al considerar sistemas termodinámicos con más de una fase. Para el caso de un sistema con una única fase termodinámica, las distintas subvariedades de Legendre asociadas a los diferentes potenciales termodinámicos van a ser completamente equivalentes, lo cual permite representar al mismo por medio de una única variedad de Gibbs. Por el contrario, para el caso de un sistema con más de una fase termodinámica aparecen puntos de intersección entre las subvariedades de Legendre de cada potencial, en los cuales se presentan discrepancias entre las propiedades físicas descritas por cada uno. Esto se debe a que el sistema no puede ser descrito en el espacio de estados de equilibrio cuando atraviesa una transición de fase⁸⁰.

La forma de hallar los puntos de discrepancia entre las subvariedades es analizando donde se presenta una ruptura de la condición de concavidad del potencial termodinámico asociado. En dichos estados, el sistema presenta coexistencia de varias fases, cada una representada por una subvariedad diferente cuya información en la región de coexistencia no es equivalente con las demás. Por esta razón, a las zonas

⁸⁰ Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 29; A. Bravetti y F. Nettel. "Thermodynamic curvature and ensemble nonequivalence". En: *Physical Review D* 90.4 (2014). DOI: 10.1103/physrevd.90.044064.

del espacio de fase termodinámico en las cuales se presenta la intersección de variedades de Gibbs se les conocen como *zonas de coexistencia de fases* o *puntos de transición de fase*. Es posible representar dichas intersecciones por medio de curvas en una variedad auxiliar de dimensión ϱ . Donde el valor de ϱ es determinado por la *regla de las fases de Gibbs*⁸¹, la cual indica que para un sistema con C especies de partículas y r fases, ϱ toma el valor

$$\varrho = C - r + 2. \quad (53)$$

Cabe mencionar que, en general, se pueden cambiar de representación, variedades de Legendre, sin problema; ya que este cambio es un simple difeomorfismo entre subvariedades, un contactomorfismo. Sin embargo, en los puntos que presentan discrepancia entre los ensambles (las variedades de Gibbs), no es posible describir un mapeo entre subvariedades el cual cumpla con las condiciones para ser un difeomorfismo. Así, cada estado es representado por una variedad de Legendre y las singularidades representan la intersección entre ellas⁸².

⁸¹ Gibbs, ver n. 12; Callen, ver n. 9.

⁸² Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 29.

2. Geometrotermodinámica (GTD)

Desde sus principios, la termodinámica geométrica ha buscado dar una representación fiel a la termodinámica clásica y extender su aplicabilidad a contextos físicos donde la construcción de relaciones fundamentales que describen el comportamiento de los sistemas no es tan clara, donde esta labor ha sido realizada usando diferentes estructuras geométricas. Un aspecto que ha sido incluido en décadas recientes a esta construcción es la invariancia de las propiedades geométricas respecto a transformaciones de Legendre, una característica primordial para representar completamente y de manera adecuada la formulación clásica. Los pioneros en esta tarea fueron Hernández et. al.⁸³, quienes implementaron un término de corrección a la formulación Hessiana de Ruppeiner con tal de garantizar su carácter invariante de Legendre una vez su métrica es llevada al espacio de fase termodinámico.

Con tal de incluir dicha propiedad en la estructura geométrica misma y no como un término de corrección, Quevedo⁸⁴, propone una construcción desde la geometría riemanniana de contacto, donde se impone la condición de ser invariante de Legendre al tensor métrico. A esta nueva formulación de la termodinámica geométrica se le conoce como *geometrotermodinámica* (GTD). Gracias a la característica adicional que presenta la GTD en su estructura geométrica, esta puede ser considerada como una representación más general de la termodinámica clásica, a comparación de sus precedentes. Y es por esta razón que se usa esta construcción como principal herramienta para el estudio de los fluidos de Van der Waals en el presente trabajo de grado.

⁸³ Hernández y Lacomba, ver n. 25.

⁸⁴ Quevedo, "Geometrothermodynamics", ver n. 28.

Para el desarrollo de este capítulo, se usan como recursos bibliográficos el artículo original de Quevedo⁸⁵ y varias colaboraciones realizadas durante los años siguientes donde se precisa la formulación original⁸⁶. Para empezar, se da una noción de sistema termodinámico y sus características en el contexto de la termodinámica clásica. Con lo anterior, se cimienta la estructura geométrica de la GTD y se realiza una primera asignación de sus elementos con conceptos clásicos. Seguido de esto, se construyen las herramientas geométricas usadas para estudiar los sistemas termodinámicos y sus propiedades. Finalmente, se usa el formalismo de la GTD para estudiar los sistemas de tipo gas ideal y sus equivalentes en el contexto de la GTD, con tal de obtener una primera interpretación física de los elementos geométricos y analizar las estructuras intrínsecas presentes en su espacio de estados de equilibrio.

2.1. Punto de vista clásico

Se supone un sistema termodinámico el cual posee n grados de libertad ($a = 1, \dots, n$). Con tal de describir completamente los estados del mismo son necesarias: n variables extensivas E^a , n variables intensivas I_a y un potencial termodinámico Φ asociado al sistema. Donde cabe aclarar, el uso de superíndices para variables extensivas y de subíndices para variables intensivas no es arbitrario, se implementa esta notación para destacar al carácter conjugado que poseen las variables ex-

⁸⁵ Quevedo, “Geometrothermodynamics”, ver n. 28.

⁸⁶ Quevedo, Quevedo y Sánchez, “Geometrothermodynamics of van der Waals systems”, ver n. 35; Quevedo y Quevedo, “Fundamentals of Geometrothermodynamics”, ver n. 40; H. Quevedo y A. Vázquez. “The geometry of thermodynamics”. En: *AIP Conference Proceedings* 977 (dic. de 2007). DOI: 10.1063/1.2902782; Pineda-Reyes y col., “Reparametrizations and metric structures in thermodynamic phase space”, ver n. 29; H. Quevedo, A. Sánchez y A. Vázquez. “Relativistic like structure of classical thermodynamics”. En: *General Relativity and Gravitation* 47.4 (2015). DOI: 10.1007/s10714-015-1881-9.

tensivas e intensivas respecto al potencial termodinámico⁸⁷. Adicionalmente, esta notación permite identificar naturalmente dichas cantidades como las coordenadas de Darboux usadas en la geometría de contacto. Se ve como empieza a surgir la construcción geométrica.

Un resultado bien conocido de la termodinámica clásica es la posibilidad de sintetizar toda la información concerniente a un sistema en su *ecuación fundamental*, $\Phi = \Phi(E^a)$, la cual es única y puede ser asociada a un potencial termodinámico⁸⁸. Con base en lo anterior se puede afirmar que: un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, siempre y cuando su ecuación fundamental cumpla con la primera ley de la termodinámica

$$d\Phi = I_a dE^a, \quad (54)$$

donde se usa el convenio de suma de Einstein. De manera implícita, la condición (54) permite escribir las variables intensivas en función de las variables extensivas por medio del potencial Φ ,

$$I_a = \frac{\partial \Phi}{\partial E^a}. \quad (55)$$

A las ecuaciones (55) se les conoce como las *condiciones de equilibrio termodinámico*⁸⁹. Adicionalmente, se exige que la ecuación fundamental presente un comportamiento consistente con la segunda ley de la termodinámica, lo cual se refiere a que Φ debe de ser una función convexa (o cóncava, dependiendo de si se considera

⁸⁷ Callen, ver n. 9.

⁸⁸ Callen, ver n. 9.

⁸⁹ Callen, ver n. 9.

la representación energética o la entrópica⁹⁰)

$$(\pm) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial (E^i)^2} \geq 0, \quad (56)$$

para poder aplicar adecuadamente la transformada de Legendre. Este conjunto de transformaciones permite cambiar entre potenciales termodinámicos de una misma representación fundamental, ya sea energética o entrópica, sin que las propiedades físicas del sistema se vean afectadas⁹¹. Esto último es un aspecto central para la formulación clásica, debido a que garantiza la no existencia de un potencial termodinámico privilegiado para estudiar los distintos sistemas. De esta manera, en la formulación geométrica, se debe de garantizar que la herramienta usada para analizar los sistemas termodinámicos sea invariante ante un cambio de potencial y sus variables asociadas.

2.2. Espacios físicos

El primer paso en la construcción de una formulación geométrica para una teoría física es definir los espacios en los cuales van a ser estudiados los sistemas. Para el caso de la GTD, se tienen dos espacios físicos de interés: el *espacio de fase termodinámico* y el *espacio de estados de equilibrio termodinámico*. El primero es considerado un espacio auxiliar en el cual se realizan los cambios de representación termodinámica y el segundo corresponde al espacio donde son analizados los aspectos geométricos de los sistemas. Asociado a cada uno de ellos, se tiene una estructura geométrica específica la cual contiene los postulados y aspectos principales de la formulación clásica. En esta sección se realiza una construcción detallada

⁹⁰ Callen, ver n. 9.

⁹¹ W. Greiner y col. *Thermodynamics and Statistical Mechanics (Classical Theoretical Physics)*. Springer, 1995.

de los espacios mencionados junto sus estructuras correspondientes.

2.2.1. Espacio de fase termodinámico Se le va a llamar *espacio de fase termodinámico* (TPS) a una $(2n + 1)$ -variedad riemanniana de contacto (M, Θ, G) cuyas coordenadas de Darboux son $Z^A = \{\Phi, E^a, I_a\}$, con $a = 1, \dots, n$ y $A = 0, 1, \dots, 2n$. En este espacio, todas las coordenadas son independientes entre si, por lo cual no es posible describir un sistema termodinámico en él. Esto se debe a que sobre dicha variedad no es posible definir funciones que relacionen las diferentes variables termodinámicas, como lo son las ecuaciones de estado o la ecuación fundamental usadas para definir a un sistema. Con tal de tener las leyes de la termodinámica como parte de la estructura geométrica, por medio del teorema de Darboux (8), es posible escribir la forma de contacto Θ como

$$\Theta = d\Phi - I_a dE^a, \quad (57)$$

la cual es conocida como la *uno-forma de Gibbs*. Un aspecto que puede aprovecharse de la estructura de contacto de TPS es que las *transformaciones de Legendre* conforman un subconjunto de $Cont(M, \mathcal{D})$, lo cual permite trabajarlas como simples cambios de coordenadas en TPS. Se da principal interés a este grupo de contactomorfismos por su rol en la formulación clásica de la termodinámica, donde representan el cambio de potenciales termodinámicos y la independencia de las propiedades físicas respecto a los mismos; un aspecto que es deseado para la formulación geométrica. Usando las coordenadas de Darboux para TPS, las transformaciones de Legendre pueden ser escritas como

$$Z^A \mapsto \tilde{Z}^A = \{\tilde{\Phi}, \tilde{E}^a, \tilde{I}_a\},$$

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \delta_l^k \tilde{I}_k \tilde{E}^l, \quad E^i = -\tilde{I}_i, \quad E^j = \tilde{E}^j, \quad I_i = \tilde{E}^i, \quad I_j = \tilde{I}_j,$$

donde $i \cup j$ es cualquier descomposición disyunta del conjunto de índices $\{1, \dots, n\}$ y $k, l = 1, \dots, i$. Al tomar $i = \{1, \dots, n\}$ y $j = \emptyset$ se tiene una *transformación de Legendre total*, de lo contrario se le tiene una *transformada de Legendre parcial*. De esta manera, un objeto es llamado *invariante de Legendre*, si y solo si, no se ve afectado por el cambio de coordenadas descrito anteriormente. Por ejemplo, la uno-forma de Gibbs Θ es invariante de Legendre

$$\begin{aligned}\Theta &= d\Phi - I_a dE^a \\ \rightarrow \tilde{\Theta} &= d(\tilde{\Phi} - \delta_l^k \tilde{I}_k \tilde{E}^l) - \delta_n^i \tilde{E}^n d\tilde{I}_i - \delta_m^j \tilde{I}_j d\tilde{E}^m \\ \tilde{\Theta} &= d\tilde{\Phi} - \delta_l^k \tilde{I}_k d\tilde{E}^l - \delta_l^k \tilde{E}^l d\tilde{I}_k - \delta_n^i \tilde{E}^n d\tilde{I}_i - \delta_m^j \tilde{I}_j d\tilde{E}^m \\ \tilde{\Theta} &= d\tilde{\Phi} - (\delta_l^k \tilde{I}_k d\tilde{E}^l + \delta_m^j \tilde{I}_j d\tilde{E}^m) \\ \tilde{\Theta} &= d\tilde{\Phi} - \tilde{I}_a d\tilde{E}^a,\end{aligned}$$

donde se usa que $i \cup j = n$. Además de la estructura de contacto, TPS es dotado con un tensor métrico G al cual se le exige ser invariante de Legendre, su forma funcional se trata a detalle en la próxima sección. Esta cualidad que se le impone al tensor métrico constituye la principal virtud y aspecto innovador de la GTD, al permitir que las cantidades geométricas descritas con este formalismo sean independientes bajo cambios de potencial termodinámico. En síntesis, se tiene que TPS es una variedad riemanniana de contacto (M, Θ, G) en la cual sus estructuras comparten un carácter invariante bajo la acción de un subgrupo de $Cont(M, \mathcal{D})$.

2.2.2. Espacio de equilibrio termodinámico Ahora, se le llama *espacio de estados de equilibrio termodinámico* (TES) a una subvariedad de Legendre de TPS tal que se cumpla con la condición (15). Al usar la uno-forma de Gibbs (57) para escribir en coordenadas de Darboux la condición (15), se consigue la primera ley de

la termodinámica (54)

$$d\Phi = I_a dE^a, \quad (58)$$

donde E^a son las coordenadas de TPS y Φ es la función generatriz de TES. Adicionalmente, a Φ se le exige que cumpla con la segunda ley de la termodinámica, la cual representa una condición de convexidad, esto con tal de reducir el número de subvariedades de Legendre que son consideradas como verdaderos espacios físicos. También, al usar la uno-forma de Gibbs (57) en la segunda condición de (17), se tiene que en todo TES se cumplen las relaciones de Maxwell. Gracias a estas características, para todo punto en dicha subvariedad representa un estado de un sistema en equilibrio termodinámico. De igual manera, se logra tener una interpretación de las desviaciones infinitesimales $\{dE^a\}$ presentes en (58) como fluctuaciones de las variables termodinámicas, las cuales siempre están presentes en los sistemas termodinámicos y son esenciales para su estudio.

Como se mencionó en la subsección anterior, TPS también está dotado con un tensor métrico G el cual va a inducir una métrica g en la subvariedad de Legendre TES por medio de la relación (22), donde las cualidades y descripción detallada de este tensor métrico inducido serán discutidas en la próxima sección. Cabe destacar que, gracias a la invariancia de Legendre de G , toda propiedad geométrica hallada por medio de g es independiente del potencial termodinámico Φ usado, lo que garantiza la invariancia de las propiedades físicas de un sistema determinado. En resumen, se tiene que los estados de equilibrio de un sistema termodinámico son representados en TES, donde tanto la subvariedad como sus propiedades se determinan de manera única una vez es fijada la relación fundamental del sistema a estudiar.

2.3. Estructura métrica

En esta sección se analiza en detalle la cualidad innovadora de la GTD, la invariancia de Legendre de las métricas termodinámicas G de TPS. Característica que es

heredada por la métrica inducida en TES por medio de (22), lo cual resulta en una estructura geométrica que representa apropiadamente la invariancia de Legendre de las propiedades físicas; un aspecto esencial para la termodinámica clásica.

Con tal de hallar la forma explícita de la estructura métrica de la GTD, es necesario estudiar las relaciones funcionales que deben de tener los componentes de G para que el tensor métrico como un todo sea invariante de Legendre. Al ser $\tilde{G} = \tilde{G}(\tilde{Z}^A)$ la métrica obtenida al aplicar la transformada de Legendre a G , y $G'(\tilde{Z}^A) = G(Z^A = \tilde{Z}^A)$ es la métrica original con sus argumentos como las variables termodinámicas transformadas, la condición para tener este tipo de invariancia está dada por

$$\tilde{G}(\tilde{Z}^A) = G'(\tilde{Z}^A), \quad G_{AB} \mapsto \tilde{G}_{AB} = \frac{\partial Z^C}{\partial \tilde{Z}^A} \frac{\partial Z^D}{\partial \tilde{Z}^B} G_{CD}. \quad (59)$$

Lo cual resulta en un sistema de ecuaciones algebraicas para las componentes de G que deben de ser cumplidas para que la métrica posea las características deseadas. Al tener en cuenta que el objetivo del presente trabajo de grado es analizar los fluidos de Van der Waals, y estos son representados como sistemas termodinámicos con dos grados de libertad, en el apéndice (B.1.) se hallan las relaciones algebraicas (59) para el espacio de fase correspondiente a este número de grados de libertad. Estos resultados pueden ser generalizados para sistemas con n grados de libertad, de donde se obtiene una familia de métricas invariantes de Legendre en TPS, lo cual evidencia la imposibilidad de tener una única estructura métrica con dichas características.

Con tal de reducir el número de métricas apropiadas para la formulación, se impone una condición adicional a los componentes de G . Esta nueva consideración tiene una razón de ser desde la interpretación física de los elementos geométricos, ya que busca generar una relación directa con propiedades físicas de los sistemas a estudiar. La relación deseada es entre la curvatura de la métrica inducida y la presencia de interacción termodinámica en el sistema. En otras palabras, las mé-

tricas usadas en GTD están caracterizadas por su invariancia de Legendre y por presentar curvatura nula en la métrica inducida en TES una vez se fije la función generatriz como la ecuación fundamental del gas ideal en cualquiera de sus representaciones⁹². Al tener en cuenta ambas propiedades de G , se recude el número de métricas apropiadas para la GTD a dos clases⁹³

$$G^{I/II} = \Theta^2 + (\xi_a^b E^a I_b)(\chi_c^d dE^c dI_d), \quad (60)$$

$$G^{III} = \Theta^2 + \sum_{a=1}^n E^a I_a dE^a dI_a, \quad (61)$$

donde, $\xi_c^d = \delta_c^d = \text{diag}(1, \dots, 1)$, $G^I : \chi_c^d = \delta_c^d = \text{diag}(1, \dots, 1)$ y $G^{II} : \chi_c^d = \eta_c^d = \text{diag}(-1, \dots, 1)$. La primera clasificación de las métricas GTD cumple con los requisitos presentados únicamente al considerar transformaciones de Legendre parciales, mientras la segunda clasificación cumple para transformaciones de Legendre tanto parciales como totales. Adicionalmente, se puede mostrar que la segunda condición impuesta sobre G resulta en poder considerar únicamente transformaciones de Legendre discretas. De tomar transformaciones de Legendre infinitesimales, no es posible hallar métricas G cuya métrica inducida cumpla con la segunda condición para ser aceptable⁹⁴.

La importancia física de cada una de las métricas, y el como escoger apropiadamente una de ellas al estudiar un sistema específico, ha sido un tema de discusión

⁹² H. Quevedo y M. N Quevedo. "Fundamentals of geometrothermodynamics". En: *arXiv preprint arXiv:1111.5056* (2011).

⁹³ Quevedo, Quevedo y Sánchez, "Geometrothermodynamics of van der Waals systems", ver n. 35.

⁹⁴ Quevedo, Quevedo y Sánchez, "Einstein-Maxwell-dilaton phantom black holes: Thermodynamics and geometrothermodynamics", ver n. 36; D. García-Peláez y C. S. López-Monsalvo. "Infinitesimal Legendre symmetry in the Geometrothermodynamics programme". En: *Journal of Mathematical Physics* 55.8 (2014), pág. 083515. DOI: 10.1063/1.4891921.

en varios artículos⁹⁵; llegando a dar un aire de arbitrariedad respecto a cuál es la métrica más apropiada en cada caso. Sin embargo, a día de hoy, se entiende que para tener toda la información termodinámica del sistema es necesario usar todas las métricas del formalismo; ya que cada una de ellas contiene información importante de las transiciones de fase del mismo. La métrica G^I describe las *transiciones de fase de primer orden*, G^{II} describe las *transiciones de fase de segundo orden*, y G^{III} puede ser usada para estudiar transiciones de cualquier tipo. Por estas mismas aplicaciones las métricas GTD reciben sus nombres.

2.3.1. Métricas inducidas Como fue mencionado, TPS cumple el papel de un espacio auxiliar para el tratamiento de las transformaciones de Legendre, y TES es el espacio de interés físico donde es posible estudiar sistemas en equilibrio termodinámico. Por esta razón, las expresiones de mayor importancia en la GTD son las métricas inducidas en TES. Estas son calculadas por medio del pullback de G al considerar un mapeo de encajamiento específico, como es presentado en (22). De esta manera, es posible hallar una expresión general la cual dependa de la función generatriz de TES al fijarla como la coordenada $\{Z^0\}$ en la expresión del pullback

$$g_{ab} = \frac{\partial Z^A}{\partial E^a} \frac{\partial Z^B}{\partial E^b} G_{AB}. \quad (62)$$

El cálculo detallado para hallar las métricas inducidas por (60) y (61) se encuentra en el apéndice (B.2.), donde se obtienen las siguientes métricas GTD inducidas en

⁹⁵ Quevedo y Quevedo, “Fundamentals of Geometrothermodynamics”, ver n. 40; Quevedo, Quevedo y Sánchez, “Geometrothermodynamics of van der Waals systems”, ver n. 35; Pineda y col., ver n. 79; C. Cafaro y col. “Thermodynamic length, geometric efficiency and Legendre invariance”. En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 590 (2022), pág. 126740. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2021.126740>.

TES

$$g^{I/II} = \sum_{i=1}^n \left(E^i \frac{\partial \phi}{\partial E^i} \right) \xi_a^c \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^b \partial E^c} dE^a dE^b, \quad (63)$$

$$g^{III} = \sum_{a=1}^n \left(\delta_{ad} E^d \frac{\partial \Phi}{\partial E^a} \right) \delta^{ab} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^b \partial E^c} dE^a dE^c, \quad (64)$$

donde $g^I : \xi_a^c = \delta_a^c = \text{diag}(1, \dots, 1)$ y $g^{II} : \xi_a^c = \eta_a^c = \text{diag}(-1, \dots, 1)$. Adicionalmente, al tener en cuenta que es posible escoger la función generatriz Φ de TES de tal manera que esté dada por la ecuación fundamental de un sistema específico, si dicho potencial termodinámico cumple con las condiciones para ser una función homogénea respecto a las variables termodinámicas, es posible usar la identidad de Euler⁹⁶ con tal de reescribir a $g^{I/II}$. De esta manera, se obtiene una representación funcional más compacta para dos de las métricas inducidas y la homogeneidad del sistema pasa a ser protagonista en la estructura métrica. Así, sea β_Φ el grado de homogeneidad del sistema, el conjunto de métricas GTD inducidas puede reescribirse como

$$g^{I/II} = \beta_\Phi \Phi \xi_a^c \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^b \partial E^c} dE^a dE^b, \quad (65)$$

$$g^{III} = \sum_{a=1}^n \left(\delta_{ad} E^d \frac{\partial \Phi}{\partial E^a} \right) \delta^{ab} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^b \partial E^c} dE^a dE^c, \quad (66)$$

donde $g^I : \xi_a^c = \delta_a^c = \text{diag}(1, \dots, 1)$ y $g^{II} : \xi_a^c = \eta_a^c = \text{diag}(-1, \dots, 1)$. Además, si se da el caso en que el potencial termodinámico posee una propiedad de cuasi-homogeneidad, el grado de homogeneidad β_Φ va a depender de cada una de las variables termodinámicas y se debe de tener en cuenta una expresión alternativa de la identidad de Euler consistente con dicha propiedad para poder reescribir las

⁹⁶ Callen, ver n. 9.

métricas GTD.

Cabe mencionar que las expresiones (65) y (66) de las métricas GTD no necesariamente son invariantes bajo cambios de representación fundamental como lo son las expresiones (63) y (64), donde por cambio de representación fundamental se entiende el uso de una variable $\{E^i\}$ como el nuevo potencial termodinámico, de tal manera que sus dependencias funcionales sean $E^i = E^i(\Phi, E^j)$ con $i \neq j$. Por ejemplo, el cambio de representación energética a entrópica, y viceversa. Esta no invariancia de la métrica GTD en su forma homogénea se debe a que, en general, el hecho de que $\Phi(\lambda E^i)$ sea una función homogénea no garantiza que al tomar $E^{(i)}(\Phi, E^j)$ dicha propiedad original se presente nuevamente⁹⁷.

Gracias a las propiedades con las que se construyen las métricas GTD, es posible hacer una primera interpretación del significado físico de algunas cantidades geométricas en TES, estas son⁹⁸:

- Curvatura de TES = interacción termodinámica.
- Singularidades en TES = transiciones de fase.
- Geodésicas en TES = procesos termodinámicos cuasi-estáticos.

Las relaciones presentadas conforman los postulados de la geometrotermodinámica y garantizan que se cumpla apropiadamente la relación entre geometría y física deseada para una formulación geométrica. Es sencillo notar la similitud que presentan los postulados presentados con los usados para la relatividad general⁹⁹. Esto se debe a que ambas formulaciones comparten una característica central, se bus-

⁹⁷ A. Bravetti y col. "The conformal metric structure of Geometrothermodynamics". En: *Journal of Mathematical Physics* 54.3 (2013), pág. 033513. DOI: 10.1063/1.4795136.

⁹⁸ Cafaro y col., ver n. 95.

⁹⁹ Einstein y Grossmann, ver n. 2.

ca garantizar una relación entre el aspecto físico principal de la teoría (interacción termodinámica y gravitacional)y un elemento geométrico de la estructura usada (curvatura), y a partir de esta se busca interpretar el significado físico de las demás propiedades geométricas de la formulación.

2.3.2. Origen estadístico Como se mencionó anteriormente, y se ha mostrado en el apéndice (A.4.), la estructura matemática usada en la termodinámica geométrica surgen de manera natural desde la mecánica estadística y la geometría de la información¹⁰⁰; al menos para el caso de las formulaciones hessianas. En cambio, La estructura matemática usada en la GTD no ha logrado tener una derivación estadística clara, para la GTD no se ha logrado tener una derivación estadística clara de su estructura. Los resultado más cercanos a una derivación estadística de dicha formulación han sido realizados por Pineda-Reyes et. al.¹⁰¹. En este artículo, se usan reparametrizaciones estadísticas de las variables termodinámicas con tal de escribir las métricas invariantes de Legendre propias de la GTD como estructuras hessianas generadas asociadas a una cierta función, como es el caso de la formulación de Ruppeiner y la entropía. Y aunque se haya logrado hallar una función que cumple con este requerimiento, no se ha logrado precisar su significado físico (si es que esta lo tiene).

¹⁰⁰ Mrugala y col., “Statistical approach to the geometric structure of thermodynamics”, ver n. 32; Bravetti y Lopez-Monsalvo, ver n. 61.

¹⁰¹ V. Pineda-Reyes y col. “Statistical origin of Legendre invariant metrics”. En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 526 (2019), pág. 120767. DOI: 10.1016/j.physa.2019.04.003; Pineda y col., ver n. 79.

2.4. Longitud termodinámica

El concepto de *longitud termodinámica* L surge de manera natural gracias a la estructura riemanniana asociada a TES, donde esta representa la *distancia* entre estados de equilibrio termodinámicos¹⁰² y puede ser relacionada con: la geometría de la información¹⁰³, simulaciones computacionales¹⁰⁴, disipación para sistemas cercanos o lejanos del equilibrio¹⁰⁵, entre otros. Por definición, la longitud termodinámica va a depender de la *trayectoria* tomada en TES, lo cual permite usar un principio variacional para hallar las trayectorias de menor distancia entre dos estados de equilibrio¹⁰⁶.

Primero se define la noción de *longitud termodinámica* en el contexto de la GTD. Sea γ una trayectoria en TES la cual conecta dos estados E_1, E_2 , su longitud termo-

¹⁰² Bravetti y col., “Representation invariant Geometrothermodynamics: Applications to ordinary thermodynamic systems”, ver n. 35.

¹⁰³ Salamon, Nulton y Berry, ver n. 23.

¹⁰⁴ G. E. Crooks. “Measuring Thermodynamic Length”. En: *Physical Review Letters* 99.10 (2007). DOI: 10.1103/physrevlett.99.100602; P. Salamon y R. S. Berry. “Thermodynamic Length and Dissipated Availability”. En: *Physical Review Letters* 51.13 (1983), págs. 1127-1130. DOI: 10.1103/physrevlett.51.1127; D. Brody y N. Rivier. “Geometrical aspects of statistical mechanics”. En: *Physical Review E* 51.2 (1995), págs. 1006-1011. DOI: 10.1103/physreve.51.1006; D. A. Sivak y G. E. Crooks. “Thermodynamic Metrics and Optimal Paths”. En: *Physical Review Letters* 108.19 (2012). DOI: 10.1103/physrevlett.108.190602; S. Deffner y E. Lutz. “Thermodynamic length for far-from-equilibrium quantum systems”. En: *Physical Review E* 87.2 (2013). DOI: 10.1103/physreve.87.022143.

¹⁰⁵ K. Brandner y K. Saito. “Thermodynamic Geometry of Microscopic Heat Engines”. En: *Physical Review Letters* 124.4 (2020). DOI: 10.1103/physrevlett.124.040602; H. J. D. Miller y M. Mehboudi. “Geometry of Work Fluctuations versus Efficiency in Microscopic Thermal Machines”. En: *Physical Review Letters* 125.26 (2020). DOI: 10.1103/physrevlett.125.260602; T. Van Vu e Y. Hasegawa. “Geometrical Bounds of the Irreversibility in Markovian Systems”. En: *Physical Review Letters* 126.1 (2021). DOI: 10.1103/physrevlett.126.010601.

¹⁰⁶ M. Scandi y M. Perarnau-Llobet. “Thermodynamic length in open quantum systems”. En: *Quantum* 3 (2019), pág. 197. DOI: 10.22331/q-2019-10-24-197.

dinámica está dada por¹⁰⁷

$$L := \int_{E_1}^{E_2} \sqrt{g_{ab}^{I/II/III}} dE^a dE^b. \quad (67)$$

Al definir un parámetro afín t sobre la curva γ , se puede relacionar cada valor de t con un estado de equilibrio determinado $E^a = E^a(t)$ y es posible reescribir la longitud termodinámica en función del parámetro afín

$$L = \int_{t_1}^{t_2} \left[\sqrt{g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t}} \right] dt. \quad (68)$$

Una ventaja de escribir la longitud termodinámica de esta forma es la interpretación de las variaciones de γ como fluctuaciones termodinámicas, además de hacer más sencillo su estudio variacional. Al tener en cuenta que las métricas GTD se definen en función de los potenciales termodinámicos, la longitud L también puede ser relacionada con conceptos como la energía o la entropía, de tal manera que esta adquiera un significado físico naturalmente. No obstante, la longitud termodinámica no va presentar los mismos resultados al ser estudiada en distintas representaciones fundamentales de la termodinámica ya que no hereda la invariancia de Legendre de las métricas GTD¹⁰⁸. Por esta razón, se debe de tener en cuenta la cantidad observable que quiere ser representada por medio de la longitud L para escoger apropiadamente el potencial termodinámico usado en las métricas GTD. Por ejemplo, puede escogerse la representación entrópica para calcular la producción de entropía a lo largo de una trayectoria en TES¹⁰⁹.

¹⁰⁷ Crooks, ver n. 104.

¹⁰⁸ Salamon, Nulton y Berry, ver n. 23.

¹⁰⁹ C. Cafaro y P. M. Alsing. "Information geometry aspects of minimum entropy production paths from quantum mechanical evolutions". En: *Physical Review E* 101.2 (2020). DOI: 10.1103/physreve.

Recientemente, Cafaro et. al.¹¹⁰ han propuesto un nuevo uso para la longitud termodinámica. Este consiste en usar la longitud L como una medida de *eficiencia termodinámica* ϵ , la cual representa la desviación de la longitud termodinámica de un sistema respecto a la longitud del gas ideal, L_{ideal}

$$\epsilon := 1 - \frac{|L - L_{ideal}|}{L_{ideal}}. \quad (69)$$

Así, son claras las múltiples interpretaciones que se le pueden dar a la longitud termodinámica y el como puede ser usada para caracterizar los distintos sistemas. Sin embargo, este no es su uso principal, sino el describir los procesos termodinámicos en el contexto de la termodinámica geométrica por medio de sus curvas geodésicas.

2.4.1. Procesos termodinámicos cuasi-estáticos Gracias a la estructura riemanniana de TES es posible definir la noción de *curva geodésica* como una sucesión densa de puntos la cual se caracteriza por describir la menor distancia posible entre dos puntos determinados. Al tener en cuenta que todo punto en TES representa un estado de equilibrio, se define una geodésica en dicho espacio físico como una sucesión densa de estados de equilibrio, lo cual coincide con la noción clásica de *proceso termodinámico cuasi-estático*¹¹¹. Sin embargo, no toda geodésica en TES representa un proceso cuasi-estático, es necesario que esta cumpla con un criterio

101.022110.

¹¹⁰ Cafaro y col., ver n. 95.

¹¹¹ En termodinámica clásica, se le llama *cuasi-estático* al proceso termodinámico que sucede infinitamente lento y pasa a través de una secuencia de estados infinitamente cercanos al equilibrio, de tal manera que el sistema se mantiene en equilibrio cuasi-estático durante todo el proceso (Callen, ver n. 9).

adicional¹¹².

Para hallar la ecuación de geodésica de la GTD, se estudia la longitud termodinámica (68) como un problema extremal¹¹³. Se busca una curva $\gamma(t)$ en TES tal que la variación de la longitud termodinámica a lo largo de toda su trayectoria sea nula, $\delta L = 0$. El cálculo detallado de este proceso se encuentra en el apéndice (B.3.), y da como resultado el sistema de ecuaciones geodésicas para la GTD

$$\Gamma_{ca}^d \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} + \frac{\partial^2 E^d}{\partial t^2} = 0, \quad (70)$$

donde t es un parámetro afín arbitrario a lo largo de la geodésica $\gamma(t)$ y los coeficientes de conexión Γ_{bc}^a están dados únicamente por los símbolos de Christoffel¹¹⁴ asociados a las métricas $g^{I/II/III}$. Como se mencionó anteriormente, es de esperar que no todas las soluciones de (70) sean físicamente aceptables, pueden tenerse curvas las cuales conecten dos puntos no compatibles por las leyes de la termodinámica. Esto lleva a tomar la segunda ley como un criterio adicional para definir si una curva solución (70) puede ser interpretada como un proceso cuasi-estático.

Para saber si se cumple con este segundo criterio se usa el parámetro afín t , ya que cada uno de sus valores puede ser relacionado con un estado de equilibrio específico sobre la curva geodésica y que puede ser definido considerando una transformación lineal, este puede ser escogido de tal suerte que sea interpretado como un parámetro “temporal” cuya dirección específica coincide con el incremento de la entropía durante el proceso. Al usar dicha interpretación se obtiene que en un punto

¹¹² Quevedo y Quevedo, “Fundamentals of geometrothermodynamics”, ver n. 92; Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. 86.

¹¹³ C. Lanczos. *The Variational Principles of Mechanics (Dover Books on Physics)*. 4.^a ed. Dover Publications, 1986.

¹¹⁴ Cabe mencionar que el uso de una conexión de Levi-Civita no es una exigencia de la formulación sino un estándar en el estudio de la GTD, en principio pueden usarse otro tipo de conexiones

dado las geodésicas termodinámicas fragmentan el espacio de equilibrio en dos regiones disyuntas separadas por *geodésicas adiabáticas*¹¹⁵. Las cuales son curvas que no presentan producción de entropía a lo largo de su trayectoria, y por ende, representan apropiadamente los procesos termodinámicos adiabáticos¹¹⁶. En la siguiente sección se ahonda en dicha fragmentación de TES al analizar los sistemas de tipo gas ideal, donde es sabido que se presenta una estructura causal semejante al caso de relatividad general al introducir el concepto de *cono adiabático*¹¹⁷.

2.5. Gas ideal en el contexto de la GTD

En esta sección, basada en el artículo de Quevedo et. al.¹¹⁸, se realiza un análisis de un gas ideal usando el formalismo del GTD y el cómo sus geodésicas termodinámicas genera una estructura de tipo relativista en su espacio de estados de equilibrio. Con el objetivo de generar un aporte al desarrollo realizado por Quevedo et. al.¹¹⁹, donde únicamente se desarrolló la métrica g^{III} , se estudian las tres métricas GTD actuales y se demuestra cómo cada una de ellas describe idénticamente el espacio de equilibrio junto con su estructura de tipo relativista. Para empezar, se da una breve definición de un sistema de tipo gas ideal.

Un *gas ideal* es un fluido compuesto de un número determinado de partículas pun-

¹¹⁵ Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. 86.

¹¹⁶ Callen, ver n. 9.

¹¹⁷ Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. 86.

¹¹⁸ Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. 86.

¹¹⁹ Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. 86.

tuales¹²⁰ moviéndose aleatoriamente por su volumen¹²¹, donde dichas partículas interactúan entre si únicamente mediante colisiones elásticas. De esta manera, se puede caracterizar a un gas ideal por medio de las siguientes cualidades¹²²

- Satisface la ecuación de estado mecánica

$$pV = NRT = \frac{m}{M}RT, \quad (71)$$

donde (p) es la presión, (V) el volumen, (N) el número de moles, (m) la masa del gas, (M) la masa molar de las partículas que componen el gas y ($R = 8.3145[J/(mol \cdot K)]$) es la constante universal de los gases¹²³.

- Para un gas ideal mono-componente, la energía interna (U) como una ecuación de estado es una función que únicamente depende de la temperatura (T) y viceversa

$$U = U(T). \quad (72)$$

- (*Teorema de Gibbs*) La energía libre de Helmholtz $F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_m)$ de un gas ideal multi-componente es una función aditiva sobre sus componentes

$$F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_m) = F(T, V, N_1) + F(T, V, N_2) + \dots + F(T, V, N_m), \quad (73)$$

donde ($\{N_1, N_2, \dots, N_m\}$) son el número de moles correspondiente a cada es-

¹²⁰ La cantidad de partículas debe de ser del orden del número de Avogadro $N_A = 6,0221 \times 10^{23} [1/mol]$ para poder ser clasificado con un gas, ya que esta es la magnitud física fundamental para a cantidad de sustancia.

¹²¹ Callen, ver n. 9.

¹²² Callen, ver n. 9; E. Keszei. *Chemical Thermodynamics*. New York, Estados Unidos: Springer Publishing, 2013; Láng, ver n. 38.

¹²³ Callen, ver n. 9.

pecie de partícula que compone el gas multi-componente.

Al tener en cuenta estas propiedades, un gas ideal puede ser definido mediante su energía molar ($u = U/N$) y volumen molar ($v = V/N$) por la siguiente ecuación fundamental en la representación entrópica^{124,125,126}

$$S(u, v) = S_0 + Nk_B c_v \ln \left(\frac{u}{u_0} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{v}{v_0} \right), \quad (74)$$

donde (c_v) es la capacidad calorífica a volumen constante, (k_B) es la constante de Boltzmann, (N) el número de partículas y (S_0, u_0, v_0) son los valores iniciales del sistema. Además, al usar las relaciones (55) con el potencial (74) se obtienen las condiciones de equilibrio termodinámicos para este sistema en la representación entrópica

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial u} = \frac{Nk_B c_v}{u}, \quad (75)$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{Nk_B}{v}. \quad (76)$$

Un aspecto importante de la ecuación fundamental (74) es su carácter homogéneo al considerar el número de partículas (N) como una variable termodinámica; sin embargo, para el análisis que le es realizado a continuación, se considera el número de partículas como un valor fijo, lo que no permite usar la identidad de Euler con la

¹²⁴ Esta misma ecuación fundamental puede ser hallada desde un análisis estadístico, al considerar un ensamble canónico con el hamiltoniano asociado al gas ideal como $H_{IG} = \sum_{i=1}^{3N} [\mathbf{p}_i^2 / (2m)]$ Greiner y col., ver n. 91.

¹²⁵ Se usa la representación entrópica con tal de interpretar la longitud termodinámica como una medida de producción de entropía a lo largo de un proceso termodinámico.

¹²⁶ Callen, ver n. 9.

ecuación fundamental¹²⁷. Por esta razón, es necesario usar las métricas GTD sin las condiciones de homogeneidad, (63) y (64), para describir dicho sistema. Así, al usar esta ecuación fundamental (74), se obtienen las siguientes métricas GTD inducidas en el espacio de equilibrio

$$g_{IG}^I = - [Nk_B c_v + Nk_B] \left\{ Nk_B c_v \frac{du^2}{u^2} + Nk_B \frac{dv^2}{v^2} \right\}, \quad (77)$$

$$g_{IG}^{II} = [Nk_B c_v + Nk_B] \left\{ Nk_B c_v \frac{du^2}{u^2} - Nk_B \frac{dv^2}{v^2} \right\}, \quad (78)$$

$$g_{IG}^{III} = - (Nk_B)^2 \left\{ c_v^2 \frac{du^2}{u^2} + \frac{dv^2}{v^2} \right\}. \quad (79)$$

Las cuales poseen una curvatura nula, resultado esperado en GTD para un sistema el cual no presenta interacción termodinámica^{128,129}. Ya que la curvatura se anula sobre todo TES, es posible definir un conjunto de coordenadas $\{x, y\}$ tales que las métricas tomen la forma estándar euclidiana, o Minkowski para el caso de g_{IG}^{II} . Las nuevas coordenadas para cada una de las métricas GTD son:

$$I : x_I = x_{int} + Nk_B \sqrt{c_v^2 + c_v} \ln(u), \quad y_I = y_{int} + Nk_B \sqrt{c_v + 1} \ln(v), \quad (80)$$

$$II : x_{II} = x_{int} + Nk_B \sqrt{c_v^2 + c_v} \ln(u), \quad y_{II} = y_{int} + Nk_B \sqrt{c_v + 1} \ln(v), \quad (81)$$

$$III : x_{III} = x_{int} + Nk_B c_v \ln(u), \quad y_{III} = y_{int} + Nk_B \ln(v). \quad (82)$$

¹²⁷ Callen, ver n. 9.

¹²⁸ Al tomar cualquier función de Massieu para el gas ideal hallada por medio de la entropía (74), se obtienen métricas totalmente equivalentes a las presentadas en (77), (78) y (79) (Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. 86), de esta manera se evidencia el carácter invariante de Legendre de la GTD.

¹²⁹ Quevedo, "Geometrothermodynamics", ver n. 28.

Con las cuales es posible escribir las métricas GTD de la forma:

$$g_{IG}^I = dx_I^2 + dy_I^2, \quad (83)$$

$$g_{IG}^{II} = -dx_{II}^2 + dy_{II}^2, \quad (84)$$

$$g_{IG}^{III} = dx_{III}^2 + dy_{III}^2, \quad (85)$$

donde se toma por simplicidad que las métricas sean positivo definidas, y para el caso de la métrica pseudo-riemanniana g_{IG}^{II} que su signatura sea $(1, 1)$. Adicionalmente, es posible escoger las constantes aditivas de integración x_{int} , y_{int} de tal suerte que las nuevas coordenadas de TES sean siempre positivas, $x_{I/II/III} \geq 0$, $y_{I/II/III} \geq 0$. Esto último permite representar el espacio de equilibrio del gas ideal por medio del primer cuadrante del plano cartesiano.

2.5.1. Geodésicas termodinámicas Para describir los procesos termodinámicos de un gas ideal en TES es necesario resolver las ecuaciones geodésicas (70). Al usar las métricas GTD con sus nuevas variables termodinámicas, es sencillo ver que los símbolos de Christoffel de las métricas riemannianas ($g^{I/III}$) y de la métrica pseudo-riemanniana (g^{II}) son nulos, $\Gamma_{ca}^d = 0$, $\forall a, c, d = 1, 2$, y las ecuaciones quedan de la forma

$$\ddot{x} = 0, \quad \ddot{y} = 0, \quad (86)$$

donde los puntos sobre las nuevas variables termodinámicas denotan derivadas respecto al parámetro afín t y por simplicidad se toma $x = x_{I/II/III}$, $y = y_{I/II/III}$. Es bien sabido que las soluciones para (86) corresponden a líneas rectas en el plano cartesiano¹³⁰

$$x = x_1 t + x_0, \quad y = y_1 t + y_0, \quad (87)$$

¹³⁰ Nakahara, ver n. 42.

donde x_1, x_0, y_1, y_0 son constantes. Además, por la forma en que se escogieron las constantes de integración anteriormente, siempre se tiene $x, y \geq 0$; lo cual indica que las geodésicas están contenidas en el primer cuadrante del plano xy y todo el espacio de equilibrio se encuentra cubierto por geodésicas.

Como se menciona en la sección anterior, no todas las soluciones de (87) tienen un significado físico, pueden haber líneas rectas que conectan estados de equilibrio que no son compatibles con las leyes de la termodinámica. De esta manera, para identificar las curvas correspondientes a proceso termodinámicos, se escoge al parámetro afín t de tal suerte que dote a las geodésicas con una dirección específica la cual coincida con la dirección de incremento de entropía, lo cual permite interpretar a t como un parámetro *temporal* que garantiza el cumplimiento de la segunda ley de la termodinámica. Para realizar esta labor, se parte por reescribir la ecuación fundamental en las nuevas variables termodinámicas

$$\begin{aligned} S(U, V) &= S_0 + Nk_B c_v \ln \left(\frac{u}{u_0} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{v}{v_0} \right), \\ \rightarrow S &= S'_{0,I/II} + \left(\frac{c_v}{\sqrt{c_v^2 + c_v}} \right) x_{I/II} + \left(\frac{1}{\sqrt{c_v^2 + c_v}} \right) y_{I/II}, \\ \rightarrow S &= S'_{0,III} + x_{III} + y_{III}, \end{aligned}$$

donde al reescalar apropiadamente las variables (I/II) por un factor multiplicativo, es posible escribir de manera general la entropía del sistema con unas variables estándar $\{x, y\}$ con tal de simplificar los cálculos realizados más adelante sin presentar ninguna pérdida de generalidad en el proceso

$$S = S'_0 + x + y. \quad (88)$$

Al analizar las dependencias funcionales de (88), es evidente que la entropía incrementa junto con las variables termodinámicas, lo cual indica que las geodésicas van

a ser líneas rectas que apuntan hacia afuera del estado inicial y están contenidas en el primer cuadrante del plano. Gracias a esto, también es posible afirmar que las geodésicas que conecten estados en la dirección opuesta, no representan procesos termodinámicos. De esta manera, se logra interpretar al parámetro afín t como un *parámetro temporal*¹³¹, el cual define una dirección a lo largo de la geodésica la cual corresponde en esta analogía con la *flecha temporal*¹³². Este resultado indica que, en la GTD, la dirección del tiempo coincide con la dirección de aumento de la entropía, afirmación central para la termodinámica clásica.

Ahora, al considerar un estado inicial distinto al origen del plano xy y la segunda ley de la termodinámica, la ecuación (88) permite la existencia de geodésicas en las cuales una de las coordenadas disminuya, siempre y cuando la otra aumente para garantizar que el cambio en la entropía sea mayor o igual a cero. Sin embargo, es sencillo demostrar que dichas situaciones no representan procesos termodinámicos, esto al cambiar el parámetro afín t de las variables x y y por la entropía misma.

$$\begin{aligned}
 S(t) &= S'_0 + x(t) + y(t) \\
 &= S'_0 + x_1 t + x_0 + y_1 t + y_0 \\
 &= S'_0 + x_0 + y_0 + (x_1 + y_1)t \\
 \implies t(S) &= \frac{S}{(x_1 + y_1)} + \frac{S'_0 + x_0 + y_0}{(x_1 + y_1)}, \tag{89}
 \end{aligned}$$

¹³¹ Al interpretar el tiempo como una medida física puramente clásica, en el sentido de que corresponde a un parámetro afín t a lo largo de una geodésica microscópica (Huang, ver n. 11; Landau y Lifshitz, ver n. 10).

¹³² Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. 86.

$$\begin{aligned}
x &= x_1 t + x_0 \\
&= x_1 \left[\frac{S}{(x_1 + y_1)} + \frac{S'_0 + x_0 + y_0}{(x_1 + y_1)} \right] + x_0 \\
&= \frac{x_1}{x_1 + y_1} S + \left(\frac{x_0(x_1 + y_1) - S'_0 x_1 - x_0 x_1 - y_0 x_1}{x_1 + y_1} \right) \\
&= \frac{x_1}{x_1 + y_1} S + \left(\frac{x_0 y_1 - S'_0 x_1 - y_0 x_1}{x_1 + y_1} \right) \\
\rightarrow x'_0 &:= \left(\frac{x_0 y_1 - S'_0 x_1 - y_0 x_1}{x_1 + y_1} \right), \quad x'_1 := \frac{x_1}{x_1 + y_1} \\
&\implies x = x'_0 + x'_1 S, \tag{90}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y &= y_1 t + y_0 \\
&= y_1 \left[\frac{S}{(x_1 + y_1)} + \frac{S'_0 + x_0 + y_0}{(x_1 + y_1)} \right] + y_0 \\
&= \frac{y_1}{x_1 + y_1} S + \left(\frac{y_0(x_1 + y_1) - S'_0 y_1 - x_0 y_1 - y_0 y_1}{x_1 + y_1} \right) \\
&= \frac{y_1}{x_1 + y_1} S + \left(\frac{y_0 y_1 - S'_0 y_1 - y_0 y_1}{x_1 + y_1} \right) \\
\rightarrow y'_0 &:= \left(\frac{y_0 y_1 - S'_0 y_1 - y_0 y_1}{x_1 + y_1} \right), \quad y'_1 := \frac{y_1}{x_1 + y_1} \\
&\implies y = y'_0 + y'_1 S, \tag{91}
\end{aligned}$$

donde siempre es posible escoger las nuevas constantes $\tilde{x}_1, \tilde{x}_0, \tilde{y}_1, \tilde{y}_0$ de tal manera que sean positivas. En esta representación es posible afirmar que un estado de equilibrio inicial (x_i, y_i) está conectado con un estado final (x_f, y_f) por medio de un proceso termodinámico, siempre y cuando su geodésica cumpla simultáneamente con las condiciones

$$\Delta x = x_f - x_i = \tilde{x}_1 \Delta S \geq 0, \quad \Delta y = y_f - y_i = \tilde{y}_1 \Delta S \geq 0, \tag{92}$$

donde se toma en cuenta que la segunda ley de la termodinámica exige $\Delta S \geq 0$.

De esta manera, es evidente que todas las geodésicas que inician en un estado de equilibrio particular deben de estar contenidas en una región definida por $\Delta x = 0$, $\Delta y = 0$ para poder ser interpretadas como un proceso termodinámico. Asimismo, todas las geodésicas que terminan en un estado particular (x_i, y_i) deben de obedecer las mismas condiciones mencionadas.

Adicionalmente, si se toma en cuenta el postulado de Planck-Nerst (tercera ley de la termodinámica)¹³³, el cual indica que un sistema no puede tomar su valor mínimo de entropía S_0 , el origen de coordenadas debe ser removido de TES ya que este corresponde a dicho valor. Este último resultado es de vital importancia para la interpretación del formalismo GTD, debido a que relaciona el postulado de Planck-Nerst con una propiedad topológica del espacio de equilibrio. Con base en todo lo anterior, se concluye que para el caso de un gas ideal, un proceso termodinámico va a ser representado por medio de una línea recta la cual nunca cruza el origen coordinado y posee una dirección definida que coincide con el incremento de la entropía. En la siguiente subsección se analiza un aspecto importante que surge de manera natural en la estructura de TES por los resultados mencionados, y permite hacer una interpretación física novedosa del formalismo GTD.

2.5.2. Estructura relativista Al estudiar gráficamente la estructura de TES para el gas ideal junto con las geodésicas termodinámicas que pasan por un estado determinado (x_i, y_i) es evidente que dicho espacio se divide en dos regiones disjuntas, como se presenta en la figura 1. La primera región está conformada por los procesos termodinámicos que logran alcanzar el estado de interés y la segunda por los estados de equilibrio que no poseen una geodésica con significado físico tal que los conecte con el estado (x_i, y_i) .

¹³³ Greiner y col., ver n. 91.

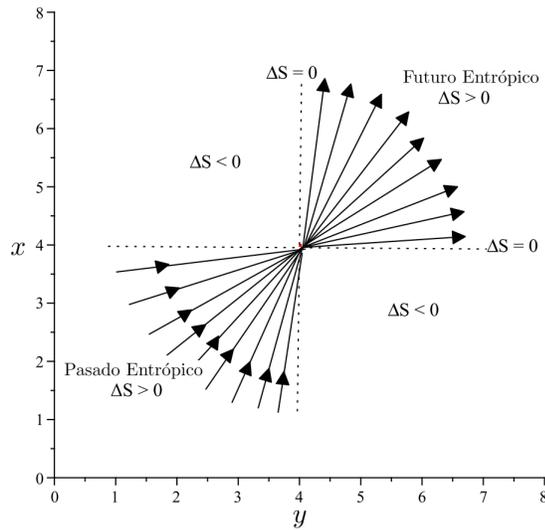


Figura 1. Espacio de estados de equilibrios para un gas ideal en el formalismo GTD. Imagen adaptada de¹³⁴.

Basado en las características propias de cada región, se les da el nombre de *región de conectividad* a la conformada por los procesos termodinámicos y *región de no conectividad* al resto del espacio de equilibrio. Adicionalmente, se tiene que la frontera entre ambas regiones es ocupada por los *procesos termodinámicos adiabáticos*, $\Delta S = 0 : \Delta x = 0, \Delta y = 0$, y es el único lugar de TES donde se presentan procesos termodinámicos reversibles.

Por otra parte, al usar la interpretación del parámetro afín t como un parámetro temporal, la región de conectividad adquiere las características de una *región causalmente conexa* desde el punto de vista de la relatividad, y la región de no conectividad adquiere las de una *región de no conectividad causal*. De esta manera, es clara la estrecha relación que se puede tener entra la estructura geométrica de TES desde la GTD y la usada para describir el espacio-tiempo en física relativista. Al aprovechar esta similitud estructural, es posible afirmar que todos los procesos termodinámicos *entrantes* y *salientes* de un estado de equilibrio específico deben estar contenidos dentro de un *cono*, el cual es llamado *cono adiabático*. Desarrollando aún más esta

construcción, al tener un estado de equilibrio específico, se le puede llamar *futuro entrópico* a la región ocupada por los procesos termodinámicos que empiezan en dicho estado y *pasado entrópico* a todos los procesos termodinámicos que lleguen a este mismo¹³⁵, como es mostrado en la figura 1.

Finalmente, se logra evidenciar la semejanza natural que posee la formulación GTD con la física relativista, un hecho que es bien conocido desde la publicación del trabajo de Quevedo et. al.¹³⁶. Sin embargo, este tratamiento no había sido extendido a las tres métricas actuales antes del presente trabajo de grado, donde se logra demostrar que la estructura de tipo relativista que surge de manera natural en la GTD es independiente de la métrica usada para estudiar el sistema, lo cual indica que esta puede ser interpretada como una característica inherente a la formulación.

2.6. Otros sistemas físicos con curvatura nula

En esta última sección se presenta una colección de sistemas físicos los cuales, al ser analizados por medio del formalismo GTD, presentan una curvatura nula en su espacio de estados de equilibrio. Esto debido a que sus ecuaciones fundamentales son funcionalmente semejantes a la de un gas ideal (74) y también generan una métrica conformemente plana. De esta manera, se procede a hallar las ecuaciones fundamentales de cada sistema físico (lo cual es basado en los desarrollos de Greiner et. al.¹³⁷) y compararlas con la entropía del gas ideal (74) para asegurar que su curvatura GTD es cero, esta similitud de potenciales termodinámicos es

¹³⁵ Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. ??.

¹³⁶ Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. ??.

¹³⁷ Greiner y col., ver n. 91.

representada por medio de la relación

$$S(U, V) \sim S(u, v)_{IG}. \quad (93)$$

Partícula libre El primer sistema a describir es una partícula libre. Para esta su hamiltoniano está conformado únicamente por la contribución traslacional, $H_{FP} = H_{tras} = \mathbf{p}^2/(2m)$, donde m es la masa de la partícula y \mathbf{p} su momento lineal. De esta manera, su función de partición en un ensamble canónico está dada por

$$\begin{aligned} Z_{FP} &= \frac{1}{h^3} Z_{tras} = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{H_{FP}}{k_B T}} d\mathbf{p} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}} d\mathbf{p} = \frac{V}{h^3} [2\pi mk_B T]^{3/2} \\ &\implies Z_{FP} = \frac{V}{\Lambda^3}. \end{aligned} \quad (94)$$

donde se considera que la partícula está contenida en un volumen fijo V y se usa la longitud de onda térmica de De Broglie $\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi mk_B T}$. Ya con la función de partición (94) es posible hallar la ecuación fundamental entrópica del sistema, para lo cual se necesita primero hallar la energía libre de Helmholtz F_{FP} y la energía U_{FP} por medio de (94)¹³⁸

$$F_{FP} = -k_B T \ln(Z_{FP}) = -k_B T \ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) = -k_B T \left(\ln(V) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right) \right), \quad (95)$$

$$U_{FP} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_{FP}) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln(V) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right) \right) = \frac{3}{2} k_B T. \quad (96)$$

¹³⁸ Greiner y col., ver n. 91.

Al usar (95) y (96) se halla la ecuación fundamental $S(U, V)_{FP}$

$$\begin{aligned}
 S(U, V)_{FP} &= -\frac{\partial F_{FP}}{\partial T} = -\frac{F_{FP}}{T} + \frac{U_{FP}}{T} \\
 &= k_B \left(\ln(V) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right) + \frac{3}{2} k_B \\
 &= k_B \left(\ln(V) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \left[\frac{2U_{FP}}{3} \right] \right) \right) + \frac{3}{2} k_B, \\
 \bullet S_{FP0} &= \frac{3}{2} k_B \left[1 + \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right], \\
 \rightarrow S(U, V)_{FP} &= k_B \ln(V) + \frac{3}{2} k_B \ln(U) + S_{FP0}, \tag{97}
 \end{aligned}$$

donde es sencillo ver que se cumple la relación $S(U, V)_{FP} \sim S(u, v)_{IG}$ y por ende el espacio de equilibrio asociado a una partícula libre en el contexto de la GTD corresponde a un espacio plano, al igual que el gas ideal. Un resultado esperado ya que una única partícula libre no tienen ningún tipo de interacción termodinámica.

Oscilador armónico Se considera un oscilador armónico clásico unidimensional¹³⁹ con frecuencia angular ω , masa m y momento lineal p . Para este sistema se tiene el hamiltoniano

$$H_{OA} = \frac{p}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \tag{98}$$

y al considerar un ensamble canónico se tiene la función de partición

$$\begin{aligned}
 Z_{OA} &= \frac{1}{h} \int e^{-\frac{H_{OA}}{k_B T}} dp dx = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}} dx \\
 &= \frac{1}{h} \left[(2\pi m k_B T)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2} \right)^{1/2} \right]
 \end{aligned}$$

¹³⁹ Su generalización a un oscilador tridimensional y a un sistema de N osciladores distinguibles es directa (Greiner y col., ver n. 91), por ello se opta por desarrollar el caso básico.

$$\implies Z_{OA} = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right), \quad (99)$$

donde se usa la constante de Planck reducida $\hbar = h/(2\pi)$. Al usar la función de partición (99) es posible hallar la energía libre de Helmholtz F_{OA} y la energía U_{OA}

$$\implies F_{OA} = -k_B T \ln(Z_{OA}) = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right), \quad (100)$$

$$U_{OA} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_{OA}) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \right] = k_B T. \quad (101)$$

Con (100) y (101) se obtiene la ecuación fundamental $S(U, \omega)_{OA}$

$$\begin{aligned} S(U, \omega)_{OA} &= -\frac{\partial F_{OA}}{\partial T} = -\frac{F_{OA}}{T} + \frac{U_{OA}}{T} \\ &= k_B \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + k_B \\ &= k_B \left[1 + \ln \left(\frac{U}{\hbar \omega} \right) \right] \\ &\rightarrow S_{OA0} = k_B - k_B \ln(\hbar), \end{aligned}$$

$$\implies S(U, \omega)_{OA} = \ln(U) - \ln(\omega) + S_{OA0}, \quad (102)$$

donde al considerar una semejanza entre el inverso de la frecuencia angular y el volumen se puede escribir la relación $S(U, \omega)_{OA} \sim S(u, v)_{IG}$. Al realizar el calculo de las curvaturas GTD se halla que el signo negativo que presenta la ecuación fundamental no afecta la curvatura del espacio. De esta manera, para un oscilador armónico se tiene un TES plano, lo cual indica que el potencial del mismo no describe un tipo de interacción termodinámica.

Gas ideal diatómico La consideración de partículas puntuales para describir un gas ideal es una aproximación razonable únicamente cuando se consideran gases monoatómicos; sin embargo, este modelo es apropiado en una reducida gama de

sistemas (gases nobles monoatómicos¹⁴⁰). Por esta razón, es más apropiado considerar que los gases ideales son constituidos por moléculas las cuales pueden poseer grados de libertad internos como: rotaciones, vibraciones, entre otros. Para este desarrollo se considera un gas ideal diatómico homogéneo (ambas partículas que constituyen la molécula son idénticas) con grados de libertad internos de rotación, contenido en un volumen V , donde cada una de sus partículas tienen masa m y cada molécula puede ser considerado como un rotor rígido. De esta manera, el hamiltoniano para una de las partículas del gas estudiado es de la forma¹⁴¹

$$H_{GID} = H_{tras}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) + H_{rot}(\phi_i, p_{\phi_i}), \quad (103)$$

donde el primer termino describe la traslación del centro de masa \mathbf{R} de la molécula y depende de su momento lineal \mathbf{P} , y el segundo termino es la energía rotacional la cual depende de los ángulos de Euler $\phi_i = \{\theta, \phi, \psi\}$ y sus momentos angulares correspondientes p_{ϕ_i} . Al considerar un ensamble canónico con N moléculas indistinguibles, se tiene la función de partición

$$\begin{aligned} Z_{GID} &= \frac{1}{N!(h^{3N})^2} \int e^{-\frac{H_{GID}}{k_B T}} d^{3N} \mathbf{R} d^{3N} \mathbf{P} d^{3N} \phi d^{3N} p_{\phi} \\ &= \frac{1}{N!} \underbrace{\left\{ \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{H_{tras}(\mathbf{R}, \mathbf{P})}{k_B T}} d^{3N} \mathbf{R} d^{3N} \mathbf{P} \right\}}_{Z_{tras}^N} \underbrace{\left\{ \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{H_{rot}(\phi_i, p_{\phi_i})}{k_B T}} d^{3N} \phi d^{3N} p_{\phi} \right\}}_{Z_{rot}^N}, \end{aligned}$$

¹⁴⁰ Greiner y col., ver n. 91.

¹⁴¹ Greiner y col., ver n. 91.

$$\rightarrow Z_{tras} = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{H_{tras}(\mathbf{R}, \mathbf{P})}{k_B T}} d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{P}, \quad (104)$$

$$\rightarrow Z_{rot} = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{H_{rot}(\phi_i, p_{\phi_i})}{k_B T}} d^3 \phi d^3 p_{\phi}. \quad (105)$$

$$\Rightarrow Z_{GID} = \frac{1}{N!} Z_{tras}^N Z_{rot}^N. \quad (106)$$

Primero se desarrolla la contribución traslacional (104) de la función de partición, para esta se toma el hamiltoniano $H_{tras} = \mathbf{P}^2/(2M)$, donde $M = 2m$, lo cual resulta en

$$\begin{aligned} Z_{tras} &= \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{\mathbf{P}^2}{2Mk_B T}} d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{P} \\ &= \frac{1}{h^3} \int d^3 \mathbf{R} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mathbf{P}^2}{2Mk_B T}} d^3 \mathbf{P}, \\ \Rightarrow Z_{tras} &= V \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (107)$$

Para la contribución rotacional se debe eliminar a ψ como grado de libertad, esto ya que el momento de inercia de la molécula respecto al eje de simetría vertical es muy pequeño, lo cual da un hamiltoniano rotacional de la forma¹⁴²

$$H_{rot} = \frac{p_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{p_{\phi}^2}{2I_1 \sin^2(\theta)}, \quad (108)$$

¹⁴² Greiner y col., ver n. 91.

donde I_1 es el momento de inercia respecto al eje de simetría horizontal. Al usar el nuevo hamiltoniano (108) en la función de partición (105) se consigue

$$\begin{aligned}
Z_{rot} &= \frac{1}{h^2} \int e^{-\frac{\frac{p_\theta^2}{2I_1} + \frac{p_\phi^2}{2I_1 \sin^2(\theta)}}{k_B T}} d\phi d\theta dp_\phi dp_\theta \\
&= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\phi \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{p_\theta^2}{2I_1 k_B T}} dp_\theta \int_0^\pi \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{p_\phi^2}{2I_1 \sin^2(\theta) k_B T}} dp_\phi d\theta \\
&= \frac{\pi}{h^2} [2\pi I_1 k_B T]^{1/2} \int_0^\pi [2\pi I_1 k_B T]^{1/2} \sin(\theta) d\theta \\
&= \frac{2\pi}{h^2} [2\pi I_1 k_B T] \\
&\implies Z_{rot} = \frac{I_1 k_B T}{\hbar^2}. \tag{109}
\end{aligned}$$

Por medio de (107) y (109) se halla la función de partición de la totalidad del gas ideal diatómico (106)

$$Z_{GID} = \frac{1}{N!} \left\{ V \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right\}^N \left\{ \frac{I_1 k_B T}{\hbar^2} \right\}^N \tag{110}$$

Ahora, se procede a hallar la energía libre de Helmholtz F_{GID} y la energía U_{GID} al usar (110)

$$\begin{aligned}
F_{GID} &= -k_B T \ln(Z_{GID}) = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N!} \left\{ V \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right\}^N \left\{ \frac{I_1 k_B T}{\hbar^2} \right\}^N \right) \\
&\implies F_{GID} = -k_B T N \left[1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \ln \left(\frac{I_1 k_B T}{\hbar^2} \right) \right], \tag{111}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U_{GID} &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_{GID}) \\
&= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ N \left[1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \ln \left(\frac{I_1 k_B T}{\hbar^2} \right) \right] \right\} = k_B T^2 \left[\frac{3N}{2T} + \frac{N}{T} \right]
\end{aligned}$$

$$\implies U_{GID} = \frac{5}{2} N k_B T. \quad (112)$$

Al emplear (111) y (112) se tiene la ecuación fundamental $S(U, V)_{GID}$

$$\begin{aligned} S(U, V)_{GID} &= -\frac{\partial F_{GID}}{\partial T} = -\frac{F_{GID}}{T} + \frac{U_{GID}}{T} \\ &= k_B N \left[1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \ln \left(\frac{I_1 k_B T}{\hbar^2} \right) \right] + \frac{5}{2} N k_B \\ &= k_B N \left[1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2} \left\{ \frac{2U}{5N} \right\} \right)^{3/2} \right) + \ln \left(\frac{I_1}{\hbar^2} \left\{ \frac{2U}{5N} \right\} \right) \right] + \frac{5}{2} N k_B \\ &= k_B N \left[1 + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi M}{5h^2} \right) + \frac{5}{2} \ln \left(\frac{U}{N} \right) + \ln \left(\frac{2I_1}{5\hbar^2} \right) \right] + \frac{5}{2} N k_B, \\ \rightarrow S_{GID0} &= k_B N \left[1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi M}{5h^2} \right) + \ln \left(\frac{2I_1}{5\hbar^2} \right) \right] + \frac{5}{2} N k_B, \\ \implies S(U, V)_{GID} &= k_B N \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} k_B N \ln \left(\frac{U}{N} \right) + S_{GID0}, \quad (113) \end{aligned}$$

donde es directa la relación $S(U, V)_{GID} \sim S(u, v)_{IG}$, lo cual implica que un gas ideal diatómico homogéneo tiene un TES plano. Esto permite afirmar que el formalismo GTD no da una representación de los grados de libertad intermoleculares por medio de la curvatura del espacio de estados de equilibrio, esto debido a que es una representación geométrica de una teoría macroscópica.

Gas ultra-relativista Por último, se desarrolla el modelo de gas ultra-relativista. Este consiste de un conjunto de partículas sin masa las cuales se mueven a la velocidad de la luz¹⁴³, por ello se usa la ecuación de energía-momento de la relati-

¹⁴³ Este modelo también es usado para gases con partículas cuya masa no es nula, esto bajo a condición que su energía en reposo sea mucho menor que su energía cinética, lo cual ocurre a altas temperaturas (Greiner y col., ver n. 91).

vidad¹⁴⁴

$$E = (\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4) \implies E = |\mathbf{p}|c. \quad (114)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y \mathbf{p} el momento de cada partícula. De esta manera, el hamiltoniano para un gas ultra-relativista conformado por N partículas es de la forma $H_{GUR} = \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|c$; donde al estudiar el sistema por medio de un ensamble canónico con partículas indistinguibles, su función de partición es de la forma

$$\begin{aligned} Z_{GUR} &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\frac{H_{GUR}}{k_B T}} d^{3N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{|\mathbf{p}_i|c}{k_B T}} d^{3N} \mathbf{p}_i. \end{aligned}$$

Al cambiar el sistema de coordenadas a uno esférico se reescribe la integral como

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{|\mathbf{p}_i|c}{k_B T}} d^{3N} \mathbf{p}_i &= \left[4\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{pc}{k_B T}} p^2 dp \right]^N \\ \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{|\mathbf{p}_i|c}{k_B T}} d^{3N} \mathbf{p}_i &= \left[4\pi \left(\frac{k_B T}{c} \right)^3 \left\{ \int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx \right\} \right]^N, \quad x = \frac{pc}{k_B T} \\ \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{|\mathbf{p}_i|c}{k_B T}} d^{3N} \mathbf{p}_i &= \left[4\pi \left(\frac{k_B T}{c} \right)^3 \{ \Gamma(3) \} \right]^N, \end{aligned}$$

donde se ha usado la función factorial gamma $\Gamma(n+1) = n!$ ¹⁴⁵. De esta manera, al usar el resultado de la integral y el hecho de que $\Gamma(3) = 2$, la función de partición es

$$\implies Z_{GUR} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left[8\pi \left(\frac{k_B T}{c} \right)^3 \right]^N = \frac{1}{N!} \left[8\pi V \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \right]^N. \quad (115)$$

¹⁴⁴ Greiner y col., ver n. 91.

¹⁴⁵ Greiner y col., ver n. 91.

Al igual que las veces anteriores, se halla la energía libre de Helmholtz F_{GUR} y la energía U_{GUR} por medio de (115)

$$\begin{aligned}
F_{GUR} &= -k_B T \ln(Z_{GUR}) = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N!} \left[8\pi V \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \right]^N \right) \\
&= -k_B T \left(-\ln(N!) + N \ln \left(8\pi V \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \right) \right) \\
\Rightarrow F_{GUR} &= -k_B T N \left(1 + \ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \right) \right), \tag{116}
\end{aligned}$$

$$U_{GUR} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_{GUR}) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[N \left(1 + \ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \right) \right) \right] = 3Nk_B T. \tag{117}$$

Al usar (116) y (117) se obtiene la ecuación fundamental $S(U, V)_{GUR}$

$$\begin{aligned}
S(U, V)_{GUR} &= -\frac{\partial F_{GUR}}{\partial T} = -\frac{F_{GUR}}{T} + \frac{U_{GUR}}{T} \\
&= k_B N \left(1 + \ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \right) \right) + 3Nk_B \\
&= k_B N \left(1 + \ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{1}{hc} \left\{ \frac{U}{3N} \right\} \right)^3 \right) \right) + 3Nk_B, \\
\rightarrow S_{GUR0} &= Nk_B \left[4 + \ln \left(\frac{8\pi}{(3hc)^3} \right) \right], \\
\Rightarrow S(U, V)_{GUR} &= k_B N \ln \left(\frac{V}{N} \right) + 3k_B N \ln \left(\frac{U}{N} \right) + S_{GUR0}, \tag{118}
\end{aligned}$$

donde nuevamente se consigue la relación $S(U, V)_{GUR} \sim S(u, v)_{IG}$, lo cual permite afirmar que TES para un gas ultra-relativista es plano. Este es un resultado natural ya que únicamente se definió el tipo de partículas del gas y su velocidad, no se incluyeron consideraciones de interacción intermolecular.

3. Fluido de Van der Waals

En el capítulo anterior se presentó una construcción completa del formalismo GTD junto con una primera interpretación física del mismo por medio de su aplicación al gas ideal y sus sistemas equivalente, desde el punto de vista de la GTD. Para consolidar y profundizar en la interpretación física de los elementos geométricos del formalismo se estudia una primera generalización del gas ideal, el *fluido de Van der Waals*, donde se escoge este sistema tanto por su importancia en el estudio de la termodinámica clásica y la mecánica estadística¹⁴⁶, como por las propiedades físicas que presenta en comparación al gas ideal. Antes de usar la formulación GTD para estudiar este tipo de sistemas, se realiza una breve descripción del mismo para hallar su ecuación fundamental y sus propiedades termodinámicas de interés.

La teoría de fluido de Van der Waals (VdW) es el primer y más simple modelo de generalización para el gas ideal, esto al considerar que el fluido a estudiar está compuesto por partículas no puntuales y con la capacidad de interactuar entre sí más allá de colisiones elásticas, y de esta manera obtener una aproximación más realista al comportamiento de los gases reales en comparación a su modelo precedente. A los sistemas que son construidos desde dicha teoría son conocidos como *fluidos de Van der Waals*¹⁴⁷, su mayor diferencia con el gas ideal es la aparición de puntos críticos en los que se presentan transiciones de fase, una propiedad natural para fluidos no ideales¹⁴⁸.

Aunque el estudio de estos sistemas desde la termodinámica clásica ha probado ser

¹⁴⁶ Callen, ver n. 9; Huang, ver n. 11.

¹⁴⁷ J. D. Van der Waals. *Over de continuïteit van den gas- en vloeistoofstand*. A. W. Sijthoff, 1873.

¹⁴⁸ Johnston, ver n. 39.

de mucha utilidad¹⁴⁹, siempre es atractiva la idea de tener una formulación moderna de los sistemas clásicos, lo cual motiva el estudio de fluidos de VdW por medio de una formulación geométrica de la termodinámica. Para realizar apropiadamente esta labor es necesario hacer descripción comprensiva y lo más general posible de dichos fluidos. Con este propósito, se usa la *ley de estados correspondientes* para generalizar el estudio de los fluidos de VdW a una representación única como una familia de sistemas descritos en términos de variables reducidas¹⁵⁰.

Cabe mencionar que el presente capítulo está basado en el trabajo de Johnston¹⁵¹ y Quevedo et. al.¹⁵², y su distribución es la siguiente. Primero, se construye el modelo de fluido de VdW por medio de los potenciales de Lennard-Jones, y se hallan los *parámetros característicos* propios de la teoría: a que corresponde a una corrección en la energía respecto al gas ideal y b que corresponde a correcciones en el volumen de las partículas. Seguido de esto, se hallan las ecuaciones de estado y la ecuación fundamental de los fluidos de VdW usando un tratamiento estadístico, acompañado de una breve discusión respecto a las consecuencias que generan incluir los parámetros de VdW en las propiedades físicas del sistema respecto al gas ideal. Luego, usando los valores de las variables termodinámicas en los estados de coexistencia de fases junto con la ley de estados correspondientes, se halla una formulación general para los fluidos de VdW la cual es independiente de los parámetros a y b del

¹⁴⁹ J. Clerk-Maxwell. "On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies *". En: *Nature* 11.279 (1875), págs. 357-359. DOI: 10.1038/011357a0; Callen, ver n. 9; F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. 1.^a ed. Waveland Pr Inc, 2008.

¹⁵⁰ W. V. Wilding y col. "A four-parameter corresponding-states method for the prediction of thermodynamic properties of polar and nonpolar fluids". En: *Int. J. Thermophys.*; (*United States*) 7.3 (mayo de 1986); J. Tester y M. Modell. *Thermodynamics and Its Applications*. Upper Saddle River, NJ, United States: Prentice Hall, 1997.

¹⁵¹ Johnston, ver n. 39.

¹⁵² Quevedo, Quevedo y Sánchez, "Geometrothermodynamics of van der Waals systems", ver n. 35.

sistema, a esta se le conoce como la *representación reducida*. Finalmente, se usa el criterio de Ehrenfest para hallar las relaciones algebraicas entre las variables termodinámicas reducidas que describen la aparición de los distintos tipos de transición de fase presentes en los fluidos de VdW.

3.1. Parámetros de interacción intermolecular

El primer paso en la construcción del fluido de VdW es formular el tipo de interacción intermolecular que presenta el sistema. Ya con esta característica definida se incluye la consideración de un volumen físico para las moléculas constituyentes, con tal de precisar apropiadamente las zonas en las cuales el potencial presenta un carácter atractivo o repulsivo. Para la construcción de un potencial intermolecular, el cual describe la interacción entre moléculas neutras donde la separación entre los centros de masa está dada por r , es usual considerar una aproximación promedio del potencial de Lennard-Jones (LJ)¹⁵³. El cual es representador de la forma

$$\phi_{LJ} = 4\phi_{min} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (119)$$

donde ϕ_{min} es la profundidad del pozo potencial propia de cada fluido y r_0 es la distancia de potencial nulo. Al analizar detalladamente la expresión (119), es sencillo identificar al primer término como una interacción repulsiva de corto alcance y al segundo como una interacción atractiva de largo alcance¹⁵⁴, donde el alcance se

¹⁵³ Johnston, ver n. 39.

¹⁵⁴ J. E. Lennard-Jones. "On the determination of molecular fields. ?I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature". En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 106.738 (1924), págs. 441-462. DOI: 10.1098/rspa.1924.0081; J. E. Lennard-Jones. "On the determination of molecular fields. ?II. From the equation of state of a gas". En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 106.738 (1924), págs. 463-477. DOI: 10.1098/rspa.1924.0082; J E Lennard-Jones. "Cohesion". En: *Proceedings of the Physical*

refiere a la distancia en la cual uno de los términos es dominante frente al otro. En la figura 2, se tiene una gráfica de ϕ_{LJ}/ϕ_{min} contra r/r_0 la cual expone el comportamiento del potencial LJ (119). Por medio de esta gráfica, se identifica y caracteriza el punto en el cual ϕ_{LJ} experimenta una transición entre la predominancia de los términos atractivo y repulsivo.

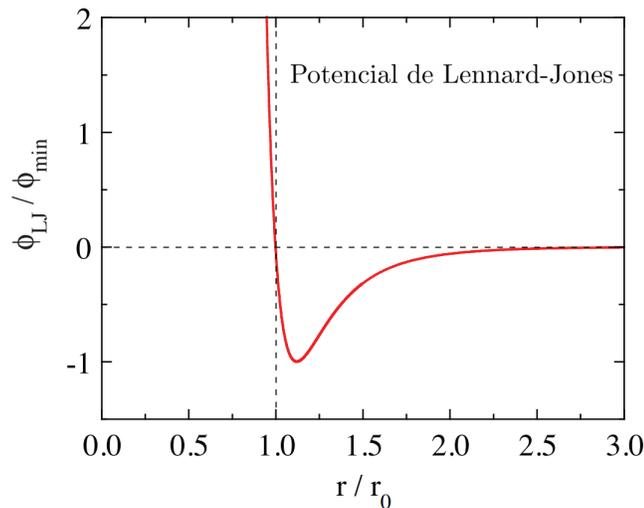


Figura 2. Potencial de Lennard-Jones representado en una gráfica de ϕ_{LJ}/ϕ_{min} contra r/r_0 . Imagen adaptada de¹⁵⁵.

Para hallar el punto en que esto ocurre se debe de analizar el comportamiento de la fuerza asociada al potencial LJ. Por definición, la fuerza presente entre una molécula y su vecina en la dirección radial debido a este potencial es

$$F_r = -\frac{d\phi_{LJ}}{dr}, \quad (120)$$

la cual es positiva (repulsiva) para $r < r_{min}$ y negativa (atractiva) para $r > r_{min}$, donde el punto r_{min} está dado por el valor mínimo del potencial LJ $\phi_{LJ}/\phi_{min} = -1$.

Society 43.5 (1931), págs. 461-482. DOI: 10.1088/0959-5309/43/5/301.

Se puede demostrar que su valor exacto es

$$\begin{aligned}
 \frac{\phi_{LJ}}{\phi_{min}} &= 4 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \\
 -1 &= 4 \left[\left(\frac{r_0}{r_{min}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{min}} \right)^6 \right] \\
 -\frac{1}{4} &= \left[\left(\frac{r_0}{r_{min}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{min}} \right)^6 \right] \\
 0 &= \left[\left(\frac{r_0}{r_{min}} \right)^6 \right]^2 - \left[\left(\frac{r_0}{r_{min}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4} \\
 &\rightarrow \left[\left(\frac{r_0}{r_{min}} \right)^6 \right] = \frac{1}{2} \\
 &\Rightarrow \frac{r_{min}}{r_0} = 2^{1/6} \approx 1.122. \tag{121}
 \end{aligned}$$

De esta manera, el punto $r = r_{min}$ puede ser identificado como aquel que representa el cambio en la naturaleza de la fuerza asociada al potencial LJ. Gracias a este último resultado, se puede asociar el punto r_{min} con una distancia radial límite para la cual las partículas vecinas no pueden de acercarse más a la molécula en estudio, donde este límite está relacionado directamente con la superficie de una molécula rígida.

Consecuentemente, se consideran las molecular constituyentes del fluido de VdW como sólidos rígidos donde se ignoran los grados de libertad internos, al igual que se hace en el modelo del gas ideal¹⁵⁶. Adicionalmente, se toma el requerimiento de *esferas duras*, el cual indica que la distancia interatómica no puede tomar un valor menor al diámetro molecular $r \geq d$ para evitar que las moléculas se superpongan¹⁵⁷.

¹⁵⁶ Láng, ver n. 38.

¹⁵⁷ Johnston, ver n. ??.

Es sencillo ver que el valor del diámetro molecular para el modelo de esferas duras está dado por

$$d = r_{min} = 2^{1/6}r_0. \quad (122)$$

Al relacionar el desarrollo previo con la construcción del modelo desde la teoría de fluidos realizada por Van der Waals¹⁵⁸, se tiene que el parámetro b asociado al volumen físico de una molécula, de tal manera que el volumen libre en el sistema para el movimiento de todas las moléculas que componen el fluido sea $V_{libre} = V - Nb$, puede ser escrito fácilmente en función de los resultados obtenidos para el potencial LJ como

$$b := d^3 = r_{min}^3 = \sqrt{2}r_0^3, \quad (123)$$

donde se usa la ecuación (122) para garantiza que la fuerza asociada al potencial cambie su comportamiento una vez se pase la superficie de la molécula. Al tener en cuenta que la fuerza entre moléculas es de carácter atractivo para distancias $r > r_{min}$, es posible ignorar las fluctuaciones del numero de densidad y las correlaciones de corto alcance entre las posiciones de las moléculas mediante una *aproximación de campo medio*, lo cual permite realizar un análisis estadístico del sistema.

Para construir la aproximación de campo medio, se va a usar el numero de moléculas (dN) a una distancia (r) $\sim (r + dr)$ de una molécula. Dicha aproximación puede ser descrita en función del numero de densidad del sistema ($dN = (N/V)dV$) al considerar las moléculas como esferas duras ($dV = 4\pi r^2 dr$). De esta manera, el valor total de la energía potencial promedio, $\langle \phi_{ave} \rangle$, aplicada sobre las moléculas que

¹⁵⁸ Waals, ver n. 147.

conforman el fluido está dada por

$$\begin{aligned}\langle \phi_{ave} \rangle &= \frac{1}{2} \int_{r_{min}}^{\infty} \phi(r)_{LJ} dN \\ \langle \phi_{ave} \rangle &= \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{2} \int_{r_{min}}^{\infty} \phi(r)_{LJ} dV \\ \langle \phi_{ave} \rangle &= \left(\frac{N}{V} \right) \frac{4\pi}{2} \int_{r_{min}}^{\infty} \phi(r)_{LJ} r^2 dr,\end{aligned}$$

donde el factor $(1/2)$ se toma en cuenta para considerar únicamente la energía potencial de una molécula perteneciente al par interactuante. Es posible reescribir la aproximación de campo medio al definir una nueva cantidad de la siguiente manera

$$\langle \phi_{ave} \rangle = - \left(\frac{N}{V} \right) a; \quad a \geq 0, \quad (124)$$

donde a es un parámetro correspondiente al valor promedio de la energía potencial por unidad de concentración. Este parámetro surge de forma equivalente en la formulación de Van der Waals, y puede ser relacionado con la profundidad del pozo potencial ϕ_{min} del potencial LJ por medio de

$$\begin{aligned}a &:= - 2\pi \int_{r_{min}}^{\infty} \phi(r)_{LJ} r^2 dr \\ &= - 8\pi \phi_{min} \int_{r_{min}}^{\infty} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] r^2 dr \\ &= - 8\pi \phi_{min} r_0^3 \int_{2^{1/6}}^{\infty} \left[\frac{1}{x^{10}} - \frac{1}{x^4} \right] dx; \quad x = \frac{r}{r_0} \\ &= - 8\pi \phi_{min} r_0^3 \left[\frac{-5}{18\sqrt{2}} \right] \\ &= \frac{20\pi r_0^3 \phi_{min}}{9\sqrt{2}}\end{aligned}$$

Gracias a este resultado, es sencillo identificar la relación existente entre los parámetros (a) y (b) de la teoría de Van der Waals por medio de la razón entre ellos, la

cual resulta ser constante y proporcional a ϕ_{min}

$$\frac{a}{b} = \frac{5\pi\phi_{min}}{9}, \quad (125)$$

donde simplemente se usó la relación entre r_0 y d dada en la ecuación (123) con tal de eliminar toda característica del sistema distinta a la profundidad del pozo potencial. Finalmente, se logra ver la relación que tienen las formulaciones de Van der Waals y del potencial LJ para describir las propiedades de un fluido de VdW. Igualmente, se logra interpretar el significado físico de cada parámetro del sistema desde el punto de vista de los potenciales de interacción, donde a está relacionado con la atracción a larga distancia y b con la repulsión a corta distancia.

3.2. Ecuación fundamental

Históricamente, la ecuación de estado para un fluido de VdW tiene su origen en la teoría de fluidos¹⁵⁹. Sin embargo, hoy en día, es más usual derivar dicha ecuación por medio de un tratamiento estadístico¹⁶⁰. Para este método se considera un sistema estadístico representado mediante un ensamble canónico¹⁶¹, cuyo hamiltoniano está constituido por un termino traslacional y uno potencial

$$H_{VdW} = H_{tras} + H_{pot} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \langle \phi_{ave} \rangle, \quad (126)$$

donde se han usado los resultados de la sección anterior con tal de modelar completamente el sistema estadístico. Al suponer un fluido monoatómico conformado por

¹⁵⁹ Waals, ver n. 147.

¹⁶⁰ Reif, ver n. 149; Greiner y col., ver n. 91.

¹⁶¹ Reif, ver n. 149.

N partículas indistinguibles, la función de partición Z_{VdW} asociada al hamiltoniano (126) es de la forma

$$Z_{VdW} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\frac{H_{VdW}}{k_B T}} d^{3N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{r} \quad (127)$$

y puede ser descompuesta en tres componentes principales W. Greiner y col. *Thermodynamics and Statistical Mechanics (Classical Theoretical Physics)*. Springer, 1995, estos siendo

1. Contribución configuracional, $\Omega = \frac{1}{N!}$.
2. Contribución traslacional, $Z_{tras} = \left(\frac{V-Nb}{\Lambda^3}\right)^N$.
3. Contribución de valor medio del campo de interacción, $Z_{pot} = \exp\left\{-\frac{NE_{VdW}}{k_B T}\right\} = \exp\left\{\frac{Na}{k_B TV}\right\}$,

donde $\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi mk_B T}$ es la longitud de onda térmica de De Broglie, (h) la constante de Planck, (m) la masa de cada partícula, (k_B) la constante de Boltzmann, (b) es la constante del sistema asociada al volumen de las partículas, (a) es la constante del sistema asociada a la interacción entre partículas, (T) la temperatura del sistema, (V) el volumen ocupado por el sistema y $E_{VdW} = -a(N/V)$ la energía potencial asociada a cada partícula. Al usar los tres componentes presentados, se obtiene la función de partición

$$Z_{VdW}(N, V, T) = \Omega Z_{tras} Z_{pot}, \quad (128)$$

$$Z_{VdW}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (V - bN) \exp\left\{ \frac{aN}{k_B VT} \right\} \right]^N. \quad (129)$$

Y con la función (129) es posible derivar la ecuación de estado de VdW de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
p &= k_B T \frac{\partial \ln Z_{VdW}}{\partial V} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \ln \left[\frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (V - bN) \exp \left\{ \frac{aN}{k_B V T} \right\} \right]^N \right] \right\} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \ln \left(\frac{1}{N!} \right) + \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} + \ln[(V - bN)^N] + \frac{aN^2}{k_B V T} \right\} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left\{ -\ln(N!) + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + N \ln(V - bN) + \frac{aN^2}{k_B T V} \right\} \\
&= k_B T \left\{ \frac{N}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{k_B T V^2} \right\} \\
&\implies p(N, V, T) = \frac{N k_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}, \tag{130}
\end{aligned}$$

la cual puede ser reescrita en función del volumen molar, $v = V/N$, como

$$\implies p(v, T) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \tag{131}$$

Adicionalmente, es posible relacionar la función de partición (129) con la energía libre de Helmholtz del sistema. Potencial con el cual, por medio de una transformación de Legendre y cambio de representación fundamental, se puede hallar la entropía asociada a los fluidos de VdW. Con este propósito, se halla la expresión de la energía libre de Helmholtz $F(N, V, T)$

$$\begin{aligned}
F(N, V, T) &= -k_B T \ln(Z) \\
&= - \left[k_B T \left\{ -\ln(N!) + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + N \ln(V - bN) \right\} + \frac{aN^2}{V} \right],
\end{aligned}$$

y también la expresión de la energía $U(N, V, T)$ para el sistema

$$\begin{aligned}
 U(N, V, T) &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \\
 &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ -\ln(N!) + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + N \ln(V - bN) + \frac{aN^2}{k_B V T} \right\} \\
 &= k_B T^2 \left\{ \frac{3N}{2} \frac{1}{T} - \frac{aN^2}{k_B V T^2} \right\} \\
 \implies U(N, V, T) &= \frac{3N k_B T}{2} - \frac{aN^2}{V}, \tag{132}
 \end{aligned}$$

donde esta última puede ser escrita en cantidades molares, $u(v, T)$, de la forma

$$\implies u(v, T) = \frac{U}{N} = \frac{3k_B T}{2} - \frac{a}{v}. \tag{133}$$

Un aspecto importante para resaltar es que la energía del fluido de Van der Waals, como una ecuación de estado, difiere del gas ideal por un factor aditivo $\Delta U = U_{VdW} - U_{ideal} = -(aN^2)/2$. Este cambio en la energía se relaciona directamente con la incorporación del potencial LJ por medio de (124) en el hamiltoniano (126), $\Delta E = N\phi_{ave}$, lo cual se puede interpretar como el trabajo realizado en todo el fluido al incluir las interacciones intermoleculares. Al tener en cuenta todo lo anterior, es posible obtener la ecuación fundamental de VdW con parámetros a y b en la representación entrópica, $S(v, T)$, por medio de la función de partición (129) de la

siguiente manera

$$\begin{aligned}
 S(v, T) &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \{-k_B T \ln(Z)\} \\
 &= k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = -\frac{F}{T} + \frac{U}{T} \\
 &= \left[k_B \left\{ -N \ln N + N + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + N \ln(N(v-b)) \right\} + \frac{aN^2}{NT} \right] \\
 &\quad + \left[\frac{3Nk_B}{2} - \frac{aN^2}{NT} \right] \\
 &= \frac{5}{3}k_B N + \frac{3}{2}Nk_B \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + Nk_B \ln(v-b).
 \end{aligned}$$

Esta expresión de la entropía del fluido de VdW puede ser reescrita en cantidades molares, y también, cambiar su dependencia de la temperatura por una de la energía molar (133). Al realizar dichas modificaciones, se obtiene la entropía molar $s(u, v)$ para un fluido de VdW

$$\begin{aligned}
 s(u, v) &= \frac{S(u, v)}{N} = \frac{5}{3}k_B + \frac{3}{2}k_B \ln \left\{ \frac{2\pi m}{h^2} \left[\frac{2}{3} \left(u + \frac{a}{v} \right) \right] \right\} + k_B \ln(v-b) \\
 &= \frac{5}{3}k_B + \frac{3}{2}k_B \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{3}{2}k_B \ln \left(u + \frac{a}{v} \right) + k_B \ln(v-b) \\
 &\rightarrow s_0 = \frac{3}{2}k_B \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{3}k_B \\
 &\implies s(u, v) = k_B \ln(v-b) + \frac{3}{2}k_B \ln \left(u + \frac{a}{v} \right) + s_0. \tag{134}
 \end{aligned}$$

En esta ecuación se encuentra toda la información termodinámica necesaria para el estudio de un fluido de VdW arbitrario con parámetros de interacción a y b ¹⁶². Cabe mencionar que, esta ecuación fundamental cumple con las condiciones de homogeneidad de primer orden, propiedad la cual se da gracias a su método de construcción

¹⁶² Callen, ver n. 9.

y al haber reescrito las relaciones en variables molares de forma apropiada. Por esta razón, es posible usar la identidad de Euler y la ecuación de Gibbs-Duhem al trabajar con ella.

Otro aspecto importante es la validez de la ecuación fundamental (134) hallada. Ya que en su construcción se tiene implícitamente la ecuación de estado de VdW, la información termodinámica que esta proporciona resulta ser tan válida como la obtenida por medio de la misma ecuación de estado. De esta manera, la entropía (134) posee las mismas limitaciones que el modelo usual de VdW para describir estados que no cumplen con los postulados de la termodinámica, como lo son los estados de coexistencia de fases. Por esta razón, se debe de estudiar los fluidos de VdW desde estados de equilibrio lo más próximos a las transiciones de fase como sea posible, ya que en las transiciones mismas no tiene sentido físico usar el modelo de VdW.

3.2.1. Implicaciones de incluir los parámetros de VdW Al tener la ecuación de estado mecánica (131) y la entropía (134) para un fluido de VdW, se hace una breve comparación de estas ecuaciones con sus respectivos análogos en el modelo del gas ideal. Con el propósito de discutir los efectos que tiene el incluir los parámetros de Van der Waals sobre las propiedades físicas de un gas ideal mono-componente. Evidentemente, todas las propiedades del sistema van a cambiar; sin embargo, se le da principal interés a la presión, la energía y la entropía. Esto ya que han sido las variables termodinámicas más estudiadas históricamente al evaluar los efectos físicos resultantes de las consideraciones de Van der Waals. De estas tres propiedades, el cambio en la energía ya ha sido analizado durante el tratamiento estadístico. Por esta razón, se centra la discusión únicamente en la presión y la entropía del sistema.

Primero se discute el efecto que se tiene en la presión del fluido, al analizar las dependencias de la ecuación (131) se identifica que el parámetro b se relaciona con la

disminución de la presión respecto al caso de gas ideal y el parámetro a con un aumento de la misma. Sin embargo, el efecto simultaneo de ambos parámetros no es claro, ya que depende totalmente del sistema a considerar cuál de los dos cambios sobre la presión es el dominante. Por esta razón, el efecto de las consideraciones de Van der Waals en la presión de un gas ideal ha sido tema de discusión durante años en la comunidad científica. En donde, los autores han llegado a inclinarse por un aumento en la presión¹⁶³, una disminución¹⁶⁴ o incluso prefieren no dar su opinión sobre el tema¹⁶⁵.

La cantidad de opiniones sobre este tema han sido tantas y tan variadas que han llegado a inspirar a Tuttle E. R. Tuttle. "The cohesion term in van der Waals's equation of state". En: *American Journal of Physics* 43.7 (1975), págs. 644-646. DOI: 10.1119/1.10102 para realizar un estudio histórico de esta discusión. En dicho artículo, se incluye una cita del propio Van der Waals, donde afirma que la presión disminuye respecto a la del gas ideal. Sin embargo, en los últimos años, Johnston¹⁶⁶ ha demostrado cuantitativamente que los parámetros de Van der Waals pueden tanto aumentar como disminuir la presión del fluido, dependiendo de la temperatura y volumen del mismo. Un resultado de gran interés, ya que se emplea un punto de vista no considerado anteriormente, esto debido a que todas las opiniones precedentes afirman que dichas variables termodinámicas (volumen y temperatura) no son relevantes para la discusión.

¹⁶³ E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Revised ed. Oxford University Press, USA, 1987; M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov y L. Pogliani. "The van der Waals equation: analytical and approximate solutions". En: *Journal of Mathematical Chemistry* 43.4 (2007), págs. 1437-1457. DOI: 10.1007/s10910-007-9272-4.

¹⁶⁴ C. Kittel y H. Kroemer. *Thermal Physics (2nd Edition)*. Second. W. H. Freeman, 1980.

¹⁶⁵ D. V. Schroeder. *An Introduction to Thermal Physics*. 1.^a ed. Oxford University Press, 2021.

¹⁶⁶ Johnston, ver n. ??.

Para el caso de la entropía, al comparar la ecuación (134) con (74), es claro que el parámetro de largo alcance a tiende a incrementar la entropía y el de corto alcance b la disminuye. Esto ocurre ya que, para un sistema con $a = 0$ y $b \neq 0$ las moléculas del gas ocupan un volumen efectivo de (b/N) de tal manera que el gas no posee el mismo volumen para que sus constituyentes se muevan, lo cual resulta en una disminución de la entropía. De esta manera, se puede ver que al tener un menor número de posiciones espaciales disponibles para las moléculas, en comparación al gas ideal, la entropía del sistema debe de disminuir. En cuanto al caso de tener un parámetro $b = 0$ y $a \neq 0$, con la misma energía interna que el gas ideal, las partículas pueden tomar un mayor número de valores de velocidad debido a las interacciones intermoleculares, de tal manera que se incrementa la entropía respecto a la del gas ideal. Finalmente, es claro que el efecto de los parámetros de Van der Waals para el caso de la entropía es un tema bien entendido desde la mecánica estadística y el cual no da cabida a grandes especulaciones, a diferencia de la situación mencionada con la presión.

3.2.2. Valores críticos La ecuación de estado de Van der Waals (131) tiene un carácter particular, en ella se presentan estados de equilibrio que no cumplen con todos los postulados de la termodinámica; más específicamente, el potencial termodinámico asociado a ella rompe las condiciones de convexidad exigidas por la segunda ley de la termodinámica. Este comportamiento puede ser representado al graficar la ecuación de estado en un diagrama de presión contra volumen (p-V), como se muestra en la figura 3, el cual es usado para estudiar la ruptura de la condición de convexidad.

Gracias a la figura 3, es evidente que el trayecto $F - E - D$ viola la condición de convexidad, por lo cual debe de ser eliminado del modelo para tener una representación consistente con la termodinámica clásica; la manera adecuada de eliminar el

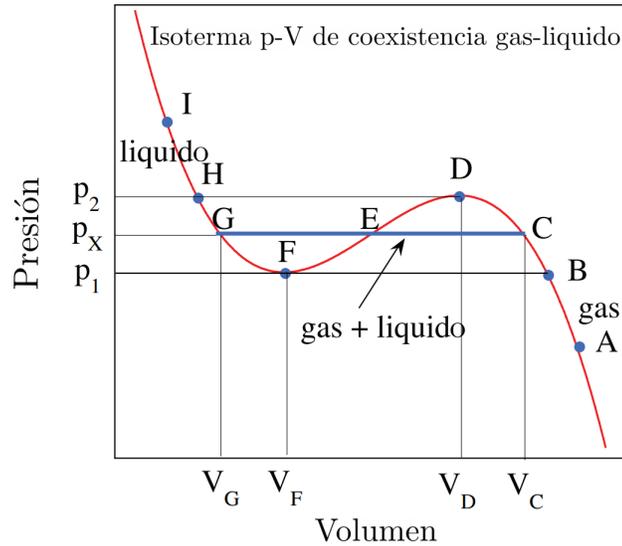


Figura 3. Curva isoterma de un fluido de VdW en una gráfica de presión versus volumen (p-V). Se identifican las fases correspondientes a cada estado del sistema: entre los puntos $A - B$ se tiene un *gas puro*, se empieza a formar liquido en el punto C , en los puntos $G - H - I$ se tiene un *liquido puro*, a los trayectos con una disminución de volumen, $C - D$ y $F - G$, se les conoce como *regiones meta-estables* y al trayecto $D - E - F$ se le llama *región incondicionalmente inestable para la transición de fase*. Imagen adaptada de¹⁶⁷.

trayecto deseado es por medio de la *construcción de Maxwell*¹⁶⁸. Este método tiene como principal herramienta el hecho de que las fases de un fluido se encuentran en coexistencia (equilibrio) siempre y cuando sus energías libres de Gibbs (o de manera equivalente, sus potenciales químicos) sean iguales

$$G_{\text{liquido}} = G_{\text{gas}} \iff \Delta G = 0. \quad (135)$$

Al usar dicho método se hallan valores apropiados para los estados G y C , de tal suerte que permitan eliminar las zonas meta-estables $G - F$ y $D - C$ junto con la zona de inestabilidad $F - E - D$. Para tener la situación mencionada, los estados G

¹⁶⁸ Clerk-Maxwell, ver n. 149.

y C deben de cumplir con la condición

$$\int_{V_G}^{V_C} [p(V, T) - p_x] = 0, \quad (136)$$

la cual es equivalente a (135)¹⁶⁹. De esta manera, al hallar el valor de presión p_x apropiado para eliminar la inconsistencia del fluido de VdW, se conectan los puntos G y C generando un trayecto en el cual se considera la coexistencia de fases y se garantiza el cumplimiento de las condiciones de convexidad. El resultado de aplicar la construcción de Maxwell a este sistema se presenta en la figura 4 y es considerado un modelo para la ecuación de estado de VdW físicamente consistente con la formulación de la termodinámica clásica.

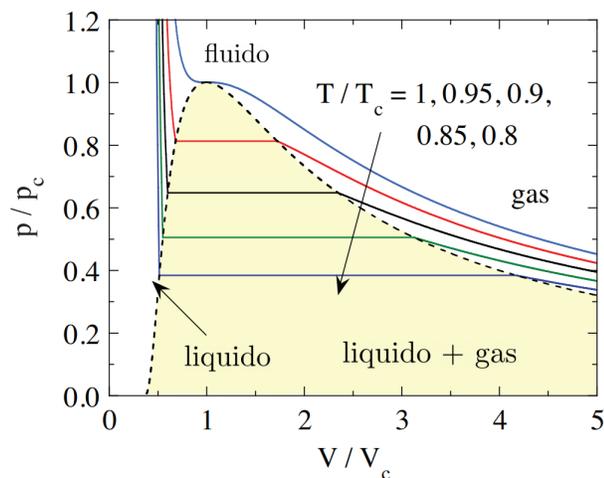


Figura 4. Curvas isotermas en una gráfica (p - V) de estados de equilibrio para un fluido de VdW. A la derecha se tiene la *zona de gas puro*, bajo la línea punteada se tiene la *zona de coexistencia de fases líquida-gas*, a la izquierda se tiene la *zona de líquido puro* y la línea punteada es la frontera entre todas las regiones. Cabe destacar que esta gráfica usa variables reducidas; sin embargo, esto no resulta en un impedimento para la representación de la construcción de Maxwell en un fluido de VdW, ya que se pretende evidenciar el carácter cualitativo de las isotermas p - V . Imagen adaptada de¹⁷⁰.

¹⁶⁹ Johnston, ver n. ??.

Una curva de principal relevancia en la figura 4 es la correspondiente a la isoterma crítica, la cual es representada por una curva azul. En dicha isoterma se presenta un único estado de coexistencia de fases, no hay estados meta-estables ni estados prohibidos físicamente, llamado el *punto crítico* y coincide con un punto de inflexión en la isoterma el cual es caracterizado por las condiciones

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0, \quad (137)$$

donde el subíndice de los paréntesis hace énfasis en que dicha variables se mantiene constante en la derivación. Al usar las condiciones (137) junto con la ecuación de estado (131) es posible escribir los parámetros a y b en función de los valores críticos de presión (p_c), volumen (v_c) y temperatura (T_c). Los cuales se refieren a los valores de las variables termodinámicas para la curva isoterma crítica. El cálculo correspondiente a dichos valores del punto crítico se encuentran en el apéndice (C.1.). De esta manera, se tiene la nueva dependencia funcional de los parámetros de VdW

$$a = 3v_c^2 p_c, \quad b = \frac{k_B T_c}{8p_c}, \quad v_c p_c = \frac{3}{8} k_B T_c, \quad (138)$$

donde la última relación contiene el factor de compresibilidad para los fluidos de tipo VdW, $z_{VdW} = 3/8$. Respecto a este factor, cabe mencionar que sus valores experimentales resultan ser $\sim 30\%$ mas pequeños que el valor descrito por la teoría; lo cual evidencia que el modelo de fluidos desarrollado por Van der Waals no describe de manera precisa el comportamiento de los gases reales, por lo cual ha sido sustituida por otros modelos que describen con mayor precisión las propiedades termodinámicas de los fluidos reales¹⁷¹. Aunque su valor pedagógico como una primera aproximación a los gases reales es incuestionable. Adicionalmente, usando

¹⁷¹ K. Kondepudi e I. Prigogine. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*, 2nd Edition (Coursesmart). 2.^a ed. Wiley, dic. de 2014.

las ecuaciones (138), es posible hallar el valor crítico de la energía molar (133)

$$\begin{aligned}u_c &= \frac{3k_B T_c}{2} - \frac{3v_c^2 p_c}{v_c} \\ &= 4v_c p_c - 3v_c p_c \\ \implies u_c &= v_c p_c,\end{aligned}\tag{139}$$

la cual es de interés para el desarrollo de la próxima sección.

3.3. Representación reducida

Con el objetivo de prescindir de los parámetros a y b , para tener un método de estudio general de todo sistema de VdW, se reescriben las variables termodinámicas como una razón entre ella y su valor de estado crítico correspondiente. Esto se consigue al implementar la *representación reducida*, un método usado comúnmente en mecánica estadística. Dicha representación logra normalizar el comportamiento de los fluidos de VdW en la vecindad del punto crítico sin ninguna pérdida de generalidad gracias a la *ley de estados correspondientes*.

Ley de estados correspondientes¹⁷²: todos los fluidos, al ser comparados usando las cantidades reducidas (variables divididas entre sus respectivos valores críticos), poseen un factor de compresibilidad casi idéntico y su comportamiento difiere del gas ideal en aproximadamente la misma medida.

De esta manera, por medio de la representación reducida es posible encapsular y estudiar todo fluido de VdW sin necesidad de especificar sus parámetros a y b . La forma reducida de la ecuación fundamental (134) se obtiene al usar los valores

críticos de un fluido de VdW descritos en las ecuaciones (138) y (139)

$$\begin{aligned}
 s &= k_B \ln \left(v - \frac{k_B T_c}{8p_c} \right) + \frac{3}{2} k_B \ln \left(u + \frac{3v_c^2 p_c}{v} \right) + s_0 \\
 \sigma &= \frac{s}{k_B} = \ln \left(v - \frac{v_c}{3} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(u + \frac{3v_c u_c}{v} \right) + \frac{s_0}{k_B} \\
 &= \frac{s}{k_B} = \ln \left(\omega - \frac{1}{3} \right) + \ln(v_c) + \frac{3}{2} \ln \left(\epsilon + \frac{3}{\omega} \right) + \frac{3}{2} \ln(u_c) + \frac{s_0}{k_B} \\
 &\rightarrow \sigma_0 = \ln(v_c) + \frac{3}{2} \ln(u_c) + \frac{s_0}{k_B} \\
 \implies \sigma &= \frac{s}{k_B} = \ln \left(\omega - \frac{1}{3} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\epsilon + \frac{3}{\omega} \right) + \sigma_0, \tag{140}
 \end{aligned}$$

donde se denota a las variables reducidas como $(\sigma = s/k_B)$ para la entropía, $(\omega = v/v_c)$ para la presión y $(\epsilon = u/u_c)$ para la energía. A la expresión (140) se le conoce como la *ecuación fundamental reducida de VdW* en la representación entrópica. Adicionalmente, al haber reducido apropiadamente las variables termodinámicas, la ecuación fundamental reducida presenta el mismo carácter de homogeneidad que se tenía previamente para (134).

Como se ha mencionado previamente, (140) permite describir todos los fluidos de tipo VdW sin necesidad de especificar sus parámetros; razón por la que será usada para estudiar las propiedades geométricas de dichos sistemas sin necesidad de limitar el estudio a uno en especial. Por otra parte, al usar la ley de estados correspondientes es necesario reescribir la primera ley de la termodinámica y las condiciones de equilibrio, para que estas sean consistente con la representación

reducida. Al realizar dicha adaptación se consigue

$$\begin{aligned}
 ds &= \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv \\
 d(\sigma k_B) &= \frac{1}{T_c \tau} d(u_c \epsilon) + \frac{p_c \Pi}{T_c \tau} d(v_c \omega) \\
 d\sigma &= \frac{p_c v_c}{T_c k_B} \frac{1}{\tau} d\epsilon + \frac{v_c p_c}{T_c k_B} \frac{\Pi}{\tau} d\omega \\
 \implies d\sigma &= \frac{3}{8\tau} d\epsilon + \frac{3\Pi}{8\tau} d\omega, \tag{141}
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{\omega} = \frac{3}{8\tau}, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_{\epsilon} = \frac{3\Pi}{8\tau}. \tag{142}$$

Ya con la ecuación fundamental y la termodinámica clásica escritas de manera adecuada para la representación reducida, se hallan las correspondientes propiedades termodinámicas de los fluidos de VdW para poder relacionarlas con los elementos geométricos propios de la formulación GTD en el próximo capítulo.

3.4. Transiciones de Fase

Los estados de coexistencia de fase representan una cualidad física del fluido de VdW que no está presente en el modelo del gas ideal, por ello es de interés buscar una interpretación geométrica de estos en el formalismo GTD. Para hallar dichos estados en un fluido de VdW reducido primero se deben calcular las condiciones de equilibrio termodinámico (142) usando la ecuación fundamental reducida (140)

$$\begin{aligned}
 \frac{3}{8\tau} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{\omega} \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[\ln \left(\omega - \frac{1}{3} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\epsilon + \frac{3}{\omega} \right) + \sigma_0 \right] \right)_{\omega} \\
 &= \frac{3}{2} \frac{1}{\epsilon + 3/\omega} = \frac{3}{2} \frac{\omega}{\epsilon\omega + 3}
 \end{aligned}$$

$$\implies \tau = \frac{1}{4} \frac{\epsilon\omega + 3}{\omega}, \quad (143)$$

$$\begin{aligned} \frac{3\Pi}{8\tau} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_{\epsilon} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial \omega} \left[\ln \left(\omega - \frac{1}{3} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\epsilon + \frac{3}{\omega} \right) + \sigma_0 \right] \right)_{\epsilon} \\ &= \frac{1}{\omega - 1/3} + \frac{3}{2} \frac{1}{\epsilon + 3/\omega} \left(\frac{-3}{\omega^2} \right) \\ &= \frac{3}{3\omega - 1} - \frac{9}{2} \frac{1}{\omega(\epsilon\omega + 3)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Pi &= \frac{8\tau}{3} \left(\frac{3}{3\omega - 1} - \frac{9}{2} \frac{1}{\omega(\epsilon\omega + 3)} \right) \\ &= 8\tau \left(\frac{1}{3\omega - 1} - \frac{3}{2} \frac{1}{4\tau\omega^2} \right) \\ &= \frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2} \end{aligned}$$

$$\implies \Pi = \frac{2(\epsilon\omega + 3)}{\omega(3\omega - 1)} - \frac{3}{\omega^2}, \quad (144)$$

donde (144) es la ecuación de estado de Van der Waals en su representación reducida. Adicionalmente, se puede notar que Π diverge cuando el volumen reducido del sistema es $\omega = 1/3$, lo cual significa que todo el volumen del fluido está ocupado por las moléculas de núcleo sólido, dejando sin volumen libre al sistema.

Por otra parte, las transiciones de fase pueden ser clasificadas por medio del criterio de Ehrenfest¹⁷³, donde discontinuidades en la primera derivada parcial de la energía libre de Gibbs se asocian a transiciones de fase de primer orden, discontinuidades en la segunda derivada parcial con transiciones de segundo orden, y así sucesiva-

¹⁷³ G. Jaeger. "The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution". En: *Archive for History of Exact Sciences* 53.1 (1998), págs. 51-81. DOI: 10.1007/s004070050021.

mente. Para fluidos de VdW se van a tener en cuenta las transiciones de primer y segundo orden únicamente, ya que estas son las transiciones mejor documentadas para este tipo de sistemas.

Las **transiciones de fase de primer orden** se caracterizan por ser puntos de inflexión asociados a discontinuidades en los estados de equilibrio de un sistema termodinámico¹⁷⁴. Los valores críticos en los que ocurren estas transiciones son caracterizados por medio de las siguientes condiciones

$$\left(\frac{d\Pi}{d\omega}\right)_{\tau} = 0, \quad \left(\frac{d^2\Pi}{d\omega^2}\right)_{\tau} = 0. \quad (145)$$

Al usar (144) en (145) se consigue una ecuación algebraica que determina la relación entre energía reducida y volumen reducido de tal manera que se genere una transición de fase de primer orden

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Pi}{d\omega}\right)_{\tau} &= \left[\frac{d}{d\omega} \left(\frac{8\tau}{3\omega-1} - \frac{3}{\omega^2}\right)\right]_{\tau} \\ &= \left[\frac{-24\tau}{(3\omega-1)^2} + \frac{6}{\omega^3}\right]_{\tau} \\ &= \frac{-6}{\omega^3(3\omega-1)^2} [4\omega^3\tau - (3\omega-1)^2] \\ &= \frac{-6}{\omega^3(3\omega-1)^2} [\omega^2(\epsilon\omega+3) - (3\omega-1)^2] \\ &== \frac{-6}{\omega^3(3\omega-1)^2} [\epsilon\omega^3 + 3\omega^2 - 9\omega^2 + 6\omega - 1] = 0 \\ &\implies \epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1 = 0. \end{aligned} \quad (146)$$

Las **transiciones de fase de segundo orden** no presentan discontinuidades en las variables termodinámicas, por ello su descripción se realiza por medio de tres

¹⁷⁴ Huang, ver n. 11.

funciones de respuesta independientes, para el caso de un fluido de VdW¹⁷⁵. Siendo dichas funciones: la compresibilidad isotérmica (α), la expansión térmica a presión constante (β), y la capacidad calorífica a presión y temperatura constantes ($c = c_p - c_v$). En variables reducidas estas son escritas como

$$\alpha = \frac{1}{\omega} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_{\Pi}, \quad \beta = -\frac{1}{\omega} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \Pi} \right)_{\tau}, \quad c = -\frac{3\tau}{8} \frac{\left(\frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_{\Pi}^2}{\left(\frac{\partial \omega}{\partial \Pi} \right)_{\tau}}, \quad (147)$$

pero suele ser más conveniente escribirlas en función de la ecuación fundamental reducida (140), lo que resulta en (148)¹⁷⁶

$$\alpha = -\frac{8}{3\omega\Pi} \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_{\Pi}^2}{\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} \right)_{\Pi}}, \quad \beta = -\frac{3}{8\omega\tau} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} \right)_{\tau}}, \quad c = -\frac{64\tau^2}{9\Pi^2} \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_{\epsilon}^4}{\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} \right)_{\epsilon}}. \quad (148)$$

Al aplicar explícitamente (140) en (148) (este proceso es realizado a detalle en el apéndice (C.2.)) se halla que las funciones de respuesta están dadas por

$$\alpha = \frac{4\omega(3\omega - 1)(3\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3)}{3(2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3)}, \quad (149)$$

$$\beta = \frac{\omega^2(3\omega - 1)^2(\epsilon\omega + 3)}{3(2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3)}, \quad (150)$$

$$c = \frac{(2\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3)^2}{2(2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3)}, \quad (151)$$

donde todas ellas divergen cuando las variables termodinámicas reducidas cumplen con la ecuación algebraica (152)

$$2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3 = 0. \quad (152)$$

¹⁷⁵ Callen, ver n. 9.

¹⁷⁶ Quevedo, Quevedo y Sánchez, "Geometrothermodynamics of van der Waals systems", ver n. 35.

Las relaciones (146) y (152) son esenciales para el desarrollo del último capítulo del presente trabajo de grado, ya que deben de ser halladas por medio de las propiedades geométricas de la formulación GTD para representar geoméricamente a los fluidos de VdW.

4. Geometrotermodinámica de fluidos de Van der Waals

En este último capítulo se realiza un estudio de los fluidos de Van der Waals, descritos en el capítulo 3, usando el formalismo de la geometrotermodinámica, el cual fue desarrollado a lo largo del capítulo 2. Lo anterior se logra al analizar y relacionar las propiedades termodinámicas que diferencian y asemejan a los fluidos de VdW con el modelo de gas ideal por medio de los elementos geométricos del formalismo GTD, una tarea esencial para la interpretación y extensión de dicha formulación de la termodinámica geométrica. Esto con el objetivo de dar una nueva perspectiva a uno de los sistemas más estudiados en la termodinámica clásica y la mecánica estadística, los fluidos de Van der Waals, desde un punto de vista puramente geométrico, lo que corresponde a la principal motivación para el desarrollo del presente trabajo de grado.

La distribución del capítulo es la siguiente. Primero, se hace una descripción y construcción de los espacios geométricos necesarios para el tratamiento de los fluidos de Van der Waals. Seguido de esto, se usan las tres métricas GTD para hallar la curvatura del espacio de estados de equilibrio correspondiente a estos sistemas. Ya que los cálculos explícitos de las curvaturas llegan a ser muy complicados, se considera un sistema arbitrario con dos grados de libertad para hallar la forma general de las curvaturas y sus singularidades¹⁷⁷. Al obtener los puntos de singularidad de la curvatura, estos se comparan con las condiciones para los diferentes tipos de transiciones de fase, con tal de relacionar dicho elemento geométrico con esta característica física del sistema. Además, se hace una breve discusión sobre

¹⁷⁷ Este desarrollo es basado en un artículo no publicado de Hernando Quevedo, el cual fue muy amable de compartir para el desarrollo del presente trabajo. Por esta razón, no se hacen los cálculos de los resultados usados al ser propiedad intelectual ajena y privada.

las geodésicas termodinámicas para este tipo de sistemas y como en ellas también se ven representados los cambios de fase. Ya con una descripción de los fluidos de VdW desde al GTD, se comparan los resultados obtenidos con las formulaciones hessianas de la termodinámica. Para finalmente, evidenciar las ventajas de la GTD sobre otras formulaciones y evaluar la fiabilidad de este tratamiento para el estudio de fluidos de VdW.

4.1. Espacios termodinámicos del fluido de Van der Waals

El primer paso para estudiar los fluidos de Van der Waals desde el formalismo de la geometrotermodinámica, es definir de manera apropiada su espacio de fase termodinámico y su espacio de estados de equilibrio. Para definir TPS, se debe tener en cuenta que este tipo de fluidos es representado como un sistema termodinámico con dos grados de libertad. De esta manera, al escoger coordenadas de Darboux apropiadas, se tiene que TPS para un fluido de VdW reducido puede ser escrito como

$$TPS : Z^A = \left\{ \sigma, \epsilon, \omega, \frac{3}{8\tau}, \frac{3\Pi}{8\tau} \right\}, \quad d\Theta = d\sigma - \frac{3}{8\tau}d\epsilon - \frac{3\Pi}{8\tau}d\omega, \quad (153)$$

donde $A = 0, 1, 2, 3, 4$. En este espacio, las variables termodinámicas y el potencial son independientes, para describir un sistema específico es necesario definir su subvariedad de Legendre asociada. Con este propósito, se usa la entropía reducida del fluido de VdW (140) como la función generatriz de la subvariedad de Legendre (TES), lo cual define de manera única tanto la subvariedad como su estructura métrica. De esta manera, se puede escribir a TES para un fluido de VdW reducido como

$$TES : E^a = \{\epsilon, \omega\}, \quad \sigma = \sigma(\epsilon, \omega), \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_\omega = \frac{3}{8\tau}, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_\epsilon = \frac{3\Pi}{8\tau}, \quad (154)$$

donde $a = 1, 2$. Ya con la subvariedad de Legendre definida, se puede realizar el estudio geométrico del fluido de Van der Waals en su representación reducida. Para empezar el análisis de las propiedades de TES, se definen las tres estructuras métricas de la GTD correspondientes a este sistema.

4.2. Estructura métrica

Para hallar la forma explícita de las métricas GTD se usan las expresiones (65) y (66) por el carácter homogéneo de la entropía reducida de los fluidos de VdW (140), y se tienen en cuenta las variables termodinámicas definidas para TES (154).

4.2.1. Métrica g^I Primero, se halla la forma funcional de g^I al escribir la expresión (65) en las coordenadas de TES

$$g_{VdW}^I = \sigma \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon^2} d\epsilon^2 + 2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon \partial \omega} d\epsilon d\omega + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} d\omega^2 \right], \quad (155)$$

donde se debe de usar la entropía reducida (140) para obtener las expresiones explícitas de sus componentes en función de las variables reducidas. Estos cálculos son realizados a continuación

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} &= \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{3}{8\tau} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{3}{2} \frac{\omega}{\epsilon\omega + 3} \right) \\ \implies \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} &= -\frac{3}{2} \frac{\omega^2}{(\epsilon\omega + 3)^2}, \end{aligned} \quad (156)$$

$$\begin{aligned}
\rightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial \omega \partial \epsilon} &= \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{3}{8\tau} \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{3}{2} \frac{\omega}{\epsilon \omega + 3} \right) \\
&= \frac{3}{2} \left[\frac{1}{\epsilon \omega + 3} - \frac{\epsilon \omega}{(\epsilon \omega + 3)^2} \right] \\
&= \frac{3}{2} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^2} [\epsilon \omega + 3 - \epsilon \omega] \\
\implies \frac{\partial \sigma}{\partial \omega \partial \epsilon} &= \frac{3}{2} \frac{3}{(\epsilon \omega + 3)^2}, \tag{157}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial \omega^2} &= \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{3\Pi}{8\tau} \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{3}{3\omega - 1} - \frac{9}{2} \frac{1}{\omega(\epsilon \omega + 3)} \right) \\
&= 3 \left[-\frac{3}{(3\omega - 1)^2} - \frac{3}{2} \left(-\frac{1}{[\omega(\epsilon \omega + 3)]^2} (\epsilon \omega + 3 + \epsilon \omega) \right) \right] \\
&= \frac{3}{2} \left[-\frac{6}{(3\omega - 1)^2} + 3 \left(\frac{2\epsilon \omega + 3}{[\omega(\epsilon \omega + 3)]^2} \right) \right] \\
&= \frac{3}{2} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^2} \left[-\frac{6\epsilon \omega + 3}{(3\omega - 1)^2} + 3 \left(\frac{2\epsilon \omega + 3}{\omega^2} \right) \right] \\
&= \frac{3}{2} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^2} \left[\frac{3}{(3\omega - 1)^2 \omega^2} (-2(\epsilon \omega + 3)^2 \omega^2 + (2\epsilon \omega + 3)(3\omega - 1)^2) \right] \\
&= \frac{3}{2} \frac{3}{(\epsilon \omega + 3)^2} \left[\frac{1}{(3\omega - 1)^2 \omega^2} (-2(\epsilon \omega + 3)(\epsilon \omega^3 + 3\omega^2) + (2(\epsilon \omega + 3) - 3)(3\omega - 1)^2) \right] \\
&= \frac{3}{2} \frac{3}{(\epsilon \omega + 3)^2} \left[\frac{-2(\epsilon \omega + 3)(\epsilon \omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1) - 3(3\omega - 1)^2}{(3\omega - 1)^2 \omega^2} \right] \\
\rightarrow f(\epsilon, \omega) &= \frac{-2(\epsilon \omega + 3)(\epsilon \omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1) - 3(3\omega - 1)^2}{(3\omega - 1)^2 \omega^2} \\
\implies \frac{\partial \sigma}{\partial \omega^2} &= \frac{3}{2} \frac{3f(\epsilon, \omega)}{(\epsilon \omega + 3)^2} \tag{158}
\end{aligned}$$

Así, se usan los componentes (156), (157) y (158) en la métrica (155) para obtener la forma explícita de la primera métrica GTD para un fluido de Van der Waals reducido

$$g_{VdW}^I = \frac{3}{2} \frac{\sigma}{(\epsilon\omega + 3)^2} [-\omega^2 d\epsilon^2 + 6d\epsilon d\omega + 3f(\epsilon, \omega) d\omega^2]. \quad (159)$$

4.2.2. Métrica g^{II} Ahora, se halla la forma única de la métrica g^{II} para un fluido de Van der Waals reducido por medio de la expresión (140). Esta se escribe en las coordenadas de TES como

$$g_{VdW}^{II} = \sigma \left[-\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon^2} d\epsilon^2 - \frac{\partial^2\sigma}{\partial\epsilon\partial\omega} d\epsilon d\omega + \frac{\partial^2\sigma}{\partial\epsilon\partial\omega} d\omega d\epsilon + \frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2} d\omega^2 \right] \quad (160)$$

$$= \sigma \left[-\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon^2} d\epsilon^2 + \frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2} d\omega^2 \right], \quad (161)$$

cuyos componentes coinciden con hallados anteriormente en las ecuaciones (156) y (158). De esta manera, la segunda métrica GTD es escrita explícitamente como

$$g_{VdW}^{II} = \frac{3}{2} \frac{\sigma}{(\epsilon\omega + 3)^2} [\omega^2 d\epsilon^2 + 3f(\epsilon, \omega) d\omega^2]. \quad (162)$$

4.2.3. Métrica g^{III} Por último, se halla la expresión de la métrica g^{III} para la formulación reducida de Van der Waals, donde esta se escribe en función de las coordenadas de TES como

$$g_{VdW}^{III} = \epsilon \frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon} \left[\frac{\partial^2\sigma}{\partial\epsilon\partial\epsilon} d\epsilon d\epsilon + \frac{\partial^2\sigma}{\partial\epsilon\partial\omega} d\epsilon d\omega \right] + \omega \frac{\partial\sigma}{\partial\omega} \left[\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial\omega} d\omega d\omega + \frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial\epsilon} d\omega d\epsilon \right] \quad (163)$$

$$= \epsilon \frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon} \frac{\partial^2\sigma}{\partial\epsilon\partial\epsilon} d\epsilon d\epsilon + \left[\epsilon \frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon} + \omega \frac{\partial\sigma}{\partial\omega} \right] \frac{\partial^2\sigma}{\partial\epsilon\partial\omega} d\epsilon d\omega + \omega \frac{\partial\sigma}{\partial\omega} \frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial\omega} d\omega d\omega. \quad (164)$$

Nuevamente, se usa la entropía reducida (140) para hallar los componentes de la métrica, los cuales resultan en

$$\begin{aligned} \rightarrow \epsilon \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon \partial \epsilon} &= \epsilon \left(\frac{3}{2} \frac{\omega}{\epsilon \omega + 3} \right) \left(\frac{-3}{2} \frac{\omega^2}{(\epsilon \omega + 3)^2} \right) \\ \implies \epsilon \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon \partial \epsilon} &= \frac{9}{4} \frac{-\epsilon \omega^3}{(\epsilon \omega + 3)^3}, \end{aligned} \quad (165)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \left(\epsilon \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} + \omega \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right) \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon \partial \omega} &= \left[\epsilon \left(\frac{3}{2} \frac{\omega}{\epsilon \omega + 3} \right) + \omega \left(\frac{3}{3\omega - 1} - \frac{9}{2} \frac{1}{\omega(\epsilon \omega + 3)} \right) \right] \frac{3}{2} \frac{3}{(\epsilon \omega + 3)^2} \\ &= \frac{9}{2} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^3} \left[\frac{3}{2} \epsilon \omega + \frac{3(\epsilon \omega + 3)\omega}{3\omega - 1} - \frac{9\omega}{2} \right] \\ &= \frac{9}{4} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^3} \frac{3}{3\omega - 1} [\epsilon \omega(3\omega - 1) + 2\omega(\epsilon \omega + 3) - 3(3\omega - 1)] \\ \implies \left(\epsilon \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} + \omega \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right) \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon \partial \omega} &= \frac{9}{4} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^3} \frac{3[5\epsilon \omega^2 - \epsilon \omega - 3\omega + 3]}{3\omega - 1}, \end{aligned} \quad (166)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \omega \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \omega} &= \omega \left(\frac{3}{3\omega - 1} - \frac{9}{2} \frac{1}{\omega(\epsilon \omega + 3)} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{3f(\epsilon, \omega)}{(\epsilon \omega + 3)^3} \right) \\ &= \frac{9}{4} \frac{\omega}{(\epsilon \omega + 3)^3} \left(\frac{2(\epsilon \omega + 3)}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega} \right) (3f(\epsilon, \omega)) \\ &= \frac{9}{4} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^3} \frac{3f(\epsilon, \omega)}{3\omega - 1} (2\omega(\epsilon \omega + 3) - 3(3\omega - 1)) \\ &= \frac{9}{4} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^3} \frac{3f(\epsilon, \omega) (2\epsilon \omega^2 + 6\omega - 9\omega + 3)}{3\omega - 1} \\ \implies \omega \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \omega} &= \frac{9}{4} \frac{1}{(\epsilon \omega + 3)^3} \frac{3f(\epsilon, \omega)}{3\omega - 1} (2\epsilon \omega^2 - 3\omega + 3). \end{aligned} \quad (167)$$

De esta manera, la forma funcional de g^{III} se obtiene al usar los componentes (165), (166) y (167) en la expresión de la métrica (164), consiguiendo así

$$g_{VdW}^{III} = \frac{9}{4} \frac{1}{(\epsilon\omega + 3)^3} \left[-\epsilon\omega^3 d\epsilon^2 + \frac{3(5\epsilon\omega^2 - \epsilon\omega - 3\omega + 3)}{3\omega - 1} d\epsilon d\omega + \frac{3f(\epsilon, \omega)(2\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3)}{3\omega - 1} d\omega^2 \right]. \quad (168)$$

4.3. Singularidades de curvatura como transiciones de fase

Para un fluido de VdW en el contexto GTD, el aspecto geométrico de mayor interés es la curvatura asociada a cada una de las métricas inducidas (159), (162) y (168). Esto se debe a que una de las diferencias fundamentales de estos sistemas respecto al gas ideal es la presencia de una interacción termodinámica no nula; lo que debe de ser representado por una curvatura diferente de cero para su espacio de equilibrio, como es de esperar por los postulados de la GTD. Otra característica importante de los fluidos de Van der Waals que es estudiada desde la curvatura de TES son los cambios de fase, los cuales son de principal interés al momento de caracterizar dichos sistemas.

Al estudiar de manera explícita las curvaturas de las métricas (159), (162) y (168), rápidamente se llegan a expresiones bastante largas y complicadas, de las cuales su significado físico no es claro o es demasiado difícil de interpretar. Por esta razón, se opta por analizar implícitamente la curvatura de las métricas GTD homogéneas, (65) y (66), para un sistema homogéneo arbitrario con dos grados de libertad. Este desarrollo es parte de un trabajo no publicado de la autoría de Hernando Quevedo¹⁷⁸, por ello no se realizan los cálculos correspondientes a este procedimiento y únicamente se usan los resultados que muy amablemente han sido compartidos para la realización del presente trabajo de grado.

¹⁷⁸ quevedo@nucleares.unam.mx

De esta manera, las singularidades de curvatura que presentaran los fluidos de Van der Waals en cada una de las métricas GTD corresponden a *singularidades de volumen cero*¹⁷⁹. Las cuales se caracterizan por ser no removibles mediante un cambio de coordenadas y se les conoce como una *verdadera singularidad*. Así, se tiene las siguientes condiciones para la divergencia de las curvaturas

$$g^I : \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} - \left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \epsilon} \right]^2 = 0, \quad (169)$$

$$g^{II} : \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} = 0, \quad (170)$$

$$g^{III} : \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \epsilon} = 0. \quad (171)$$

4.3.1. Representación geométrica de las transiciones de fase de un fluido de Van der Waals

Para hallar las expresiones algebraicas relacionadas con la divergencia de curvatura de cada métrica, se usan los componentes hallados anteriormente (156), (157) y (158). Primero, se calculan las condiciones de singularidad para la curvatura de g_{VdW}^I

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} - \left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \epsilon} \right]^2 &= \left[-\frac{3}{2} \frac{\omega^2}{(\epsilon \omega + 3)^2} \right] \left[\frac{3}{2} \frac{3f(\epsilon, \omega)}{(\epsilon \omega + 3)^2} \right] - \left[\frac{3}{2} \frac{3}{(\epsilon \omega + 3)^2} \right]^2 \\ &= \frac{27(\epsilon \omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1)}{2(3\omega - 1)^2(\epsilon \omega + 3)^3}, \end{aligned}$$

donde la única posibilidad de que esta expresión sea cero es cuando su numerador es cero

$$g_{VdW}^I : \epsilon \omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1 = 0. \quad (172)$$

¹⁷⁹ Quevedo y col., "The geometry of thermodynamics", ver n. 35.

Al comparar la expresión (172) con la condición de transición de fase de primer orden (146), se puede ver claramente que poseen la misma forma algebraica. Gracias a este resultado, se puede afirmar que la métrica GTD g^I es la más apropiada para estudiar procesos termodinámicos en fluidos de VdW los cuales posean una transición de fase de primer orden, ya que la condición algebraica correspondiente está contenida en su estructura geométrica. En la figura 5 se expone una representación cualitativa del comportamiento de la curvatura R_{VdW}^I de la métrica g_{VdW}^I , donde se usa un resultado adicional del trabajo no publicado de Quevedo para tener una forma funcional más precisa al momento de graficar el cual corresponde a

$$R_{VdW}^I \propto \frac{1}{2\sigma^3(\epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1)^2}. \quad (173)$$

Adicionalmente, en la figura 5 se presenta el comportamiento de la curvatura R_{VdW}^1 al fijar la energía crítica del sistema como $\epsilon = 1$. Como es de esperarse, se presenta una divergencia en la curvatura el estado con volumen crítico $\omega = 1$, lo cual coincide con los argumentos usados para hallar los valores críticos desde las condiciones de coexistencia de fase.

Ahora, se analizan las condiciones de singularidad para la curvatura de g_{VdW}^{II} , donde se usan únicamente las expresiones de los componentes (156) y (158). Al escribir estos componentes de manera explícita y calcular el producto entre ellos se tiene la condición de singularidad

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} &= \left[-\frac{3}{2} \frac{\omega^2}{(\epsilon\omega + 3)^2} \right] \left[\frac{3}{2} \frac{3f(\epsilon, \omega)}{(\epsilon\omega + 3)^2} \right] \\ &= \frac{27(2(\epsilon\omega + 3)(\epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1) + 3(3\omega - 1)^2)}{4(3\omega - 1)^2(\epsilon\omega + 3)^4} \\ &= \frac{27(2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3)}{4(3\omega - 1)^2(\epsilon\omega + 3)^4}, \end{aligned}$$

donde la única forma que esta función sea cero es si se toma

$$g_{VdW}^{II} : 2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3 = 0. \quad (174)$$

Al revisar detalladamente la condición (174), se tiene que es idéntica a la ecuación algebraica (152) que describe una transición de fase de segundo orden para un fluido reducido de Van der Waals. Lo cual permite identificar a la métrica g^{II} como la más apropiada para estudiar los procesos termodinámicos de fluidos de VdW en los cuales se deben tener en cuenta transiciones de fase de segundo orden. Al igual que antes, en la figura 6 se presenta una representación cualitativa del comportamiento de la curvatura R_{VdW}^{II} usando la relación de proporcionalidad

$$R_{VdW}^{II} \propto \frac{1}{2\sigma^3(2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3)^2}. \quad (175)$$

Adicionalmente, se presenta una gráfica del comportamiento de la curvatura al tomar la energía crítica como $\epsilon = 1$. En dicha gráfica se puede ver que, a diferencia de R_{VdW}^I , en R_{VdW}^{II} no se presenta una divergencia para el estado con volumen crítico; esto se debe a que las transiciones de fase de segundo orden no coinciden con los estados asociados a las transiciones de primer orden, lo cual corresponde a su carácter continuo en las primeras derivadas parciales de la energía libre de Gibbs. Adicionalmente, se destaca que las singularidades de curvatura se presentan para valores mayores a los correspondientes al punto crítico, lo cual es un resultado esperado de este tipo de transiciones de fase continuas.

Finalmente, para curvatura de la métrica g_{VdW}^{III} la condición de divergencia está dada por los valores que deben de tomar las variables reducidas para que la ecuación (157) sea cero

$$\frac{9}{2(\epsilon\omega + 3)^2} = 0.$$

Sin embargo, esta condición nunca será cumplida debido a que su numerador no puede ser igual a cero. Lo cual indica que la métrica g^{III} no va a describir ninguna intersección entre subvariedades de Legendre para el caso de un fluido de VdW reducido, y por ende su estructura geométrica no contiene información sobre las transiciones de fase del sistema

$$g_{VdW}^{III} : \text{No se tienen singularidades de curvatura para fluidos de Van der Waals.} \quad (176)$$

De esta manera, desde el punto de vista de la GTD, para tener una descripción completa de los fluido de VdW en términos de cantidades geométricas únicamente es necesario el uso de las métricas g^I y g^{II} , ya que la métrica g^{III} no contiene información física para este tipo de sistemas.

Puede notarse que los resultados obtenidos en el presente trabajo de grado son consistentes con los presentados por Quevedo et. al.¹⁸⁰, donde la única diferencia se debe a que en dicho artículo realizan los gráficos de las curvaturas GTD teniendo en cuenta sus formas funcionales explícitas, y no una relación de proporcionalidad como ha sido el caso en este trabajo. Sin embargo, esto no representa un problema para la descripción de los fluidos de VdW ya que se tienen los mismos puntos de singularidad de curvatura, aunque las curvaturas no sean iguales. Por esta razón, el estudio realizado en el presente trabajo de grado describe apropiadamente los elementos geométricos de interés físico de la formulación GTD y se logra caracterizar adecuadamente el fluido de VdW reducido por medio de conceptos geométricos.

Cabe mencionar que el formalismo GTD se ha centrado principalmente en hallar puntos de transición de fase de sistemas termodinámicos, y por ello no se ha desarrollado la construcción de los diagramas de estado propios de cada sistema. Sin

¹⁸⁰ Quevedo, Quevedo y Sánchez, "Geometrothermodynamics of van der Waals systems", ver n. 35.

embargo, dicha construcción sí ha sido realizada en otras formulaciones geométricas de la termodinámica; por ejemplo, en el contexto de Ruppeiner¹⁸¹. Por las estrechas similitudes que tiene la GTD y la formulación de Ruppeiner el procedimiento a seguir para hallar dichas gráficas debe de ser equivalente; este consiste en rastrear los valores críticos de las isothermas del espacio de equilibrio buscando los puntos en que se presenta un cambio en la concavidad, los cuales indican que se está en la vecindad del punto crítico, y con ellas construir los diagramas de estado para los sistemas físicos.

4.4. Procesos termodinámicos para un fluido de Van der Waals

Como fue mencionado anteriormente, es necesario escoger adecuadamente g^I o g^{II} para la descripción de un proceso termodinámico específico para un fluido de Van der Waals, esto dependiendo del tipo de transición de fase que se penda presentar a lo largo del mismo. Así, para tener una descripción completa de los procesos termodinámicos permitidos en este tipo de sistemas, es necesario hallar y analizar las geodésicas descritas por ambas métricas.

Sin embargo, esta labor tiende a ser bastante complicada debido a la forma que adoptan las ecuaciones geodésicas de los fluidos de Van der Waals¹⁸², y se vuelve necesario utilizar métodos computacionales para la generación de las curvas

¹⁸¹ J. L. López-Picón, L. F. Escamilla-Herrera y J. Torres-Arenas. "The square-well fluid: a thermodynamic geometric view". En: (2022). DOI: 10.48550/ARXIV.2207.08693; J. Jaramillo-Gutiérrez, J. L. López-Picón y J. Torres-Arenas. "R -crossing method applied to fluids interacting through variable range potentials". En: *Journal of Molecular Liquids* 295 (dic. de 2019), pág. 111625. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111625; J. Jaramillo-Gutiérrez, J. L. López-Picón y J. Torres-Arenas. "Subcritical and supercritical thermodynamic geometry of Mie fluids". En: *Journal of Molecular Liquids* 347 (feb. de 2022), pág. 118395. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118395; E. de Jesús, J. Torres-Arenas y A. Benavides. "Widom line of real substances". En: *Journal of Molecular Liquids* 322 (ene. de 2021), pág. 114529. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114529.

¹⁸² Quevedo y Quevedo, "Fundamentals of Geometrothermodynamics", ver n. 40.

correspondientes a procesos termodinámicos. Esta labor ha sido realizada por Ramírez¹⁸³ para la métrica g^I , donde al computar las geodésicas termodinámicas, las mismas curvas en TES presentan un valor máximo para su parámetro afín t el cual coincide con un estado correspondiente a una transición de fase de primer orden. De esta manera, al graficar las curvas sobre TES, estas presentan discontinuidades en los mismos puntos en que la curvatura del espacio de equilibrio presenta una singularidad.

Finalmente, se tiene que los procesos termodinámicos descritos por medio de las métricas GTD poseen de manera implícita todas las condiciones de transición de fase correspondientes a los fluidos de Van der Waals. Lo cual indica que, este es un formalismo el cual representa adecuadamente los resultados de la termodinámica clásica y la mecánica estadística por medio de argumentos de origen geométrico.

4.5. Fluido de VdW desde las formulaciones hessianas de la termodinámica

Para concluir este capítulo, se realiza un breve estudio de los fluidos de VdW reducidos desde las formulaciones geométricas de Weinhold y Ruppeiner. Con el objetivo de comparar sus resultados con los hallados para las métricas GTD, y así, evaluar cuál de las formulaciones es más completa en la descripción de estos sistemas. Primero, se halla la expresión de la métrica hessianas de Ruppeiner usando la entropía reducida (140)

$$g^R := \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon \partial \epsilon} d\epsilon d\epsilon + 2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon \partial \omega} d\epsilon d\omega + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \omega} d\omega d\omega,$$

¹⁸³ A. Ramírez Fernández. "Geometrotermodinámica del gas de van der Waals". Tesis para obtener el título de Licenciado en Física. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias, 2012.

donde al usar los componentes (156), (157) y (158) se tiene

$$g^R = \frac{3}{2(\epsilon\omega + 3)^2} \left[-\omega^2 d\epsilon^2 + 6d\epsilon d\omega - 3 \frac{2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3}{\omega^2(3\omega - 1)^2} d\omega^2 \right]. \quad (177)$$

Al hallar la curvatura de (177) se tiene que esta es de la forma

$$R^R = -\frac{(3\omega - 1)^2(2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3)}{3(\epsilon\omega + 3)(\epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1)}, \quad (178)$$

y sus singularidades están dadas por medio de la ecuación algebraica

$$g^R : \epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1 = 0.. \quad (179)$$

La cual coincide con las singularidades de g^I (172) y describe transiciones de fase de primer orden para el fluido de VdW reducido, pero carece de la información física correspondiente a transiciones de fase de segundo orden. Ahora, para poder usar apropiadamente la métrica de Weinhold, se despeja la energía reducida ϵ de la ecuación de estado (140), con tal de tener un cambio de representación fundamental y obtener la energía reducida

$$\epsilon(\sigma, \omega) = \frac{e^{\frac{2}{3(\sigma-\sigma_0)}}}{(\omega - \frac{1}{3})^{\frac{2}{3}}} - \frac{3}{\omega}. \quad (180)$$

Al usar (180) para hallar la métrica de Weinhold se tiene

$$g^W := \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \sigma \partial \epsilon} d\sigma d\sigma + 2 \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \sigma \partial \omega} d\sigma d\omega + \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \omega \partial \omega} d\omega d\omega, \quad (181)$$

$$g^W = \frac{4}{9} \left(\epsilon + \frac{3}{\omega} \right) d\sigma^2 - \frac{8 \left(\epsilon + \frac{3}{\omega} \right)}{3(3\omega - 1)} d\sigma d\omega + \frac{2(5\epsilon\omega^2 - 12\omega^2 + 18\omega - 3)}{\omega^3(3\omega - 1)^2} d\omega^2,$$

donde se ha simplificado la expresión usando (180) para poder tener la curvatura en las mismas variables usadas en la métrica de Ruppeiner y GTD para su compara-

ción. Al hallar la curvatura de (181) se tiene

$$R^W = -\frac{\omega^3(3\omega - 1)^2}{2(\epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1)}, \quad (182)$$

cuyas singularidades están dadas por la ecuación

$$g^W : \epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1 = 0.. \quad (183)$$

La cual, al igual que el caso de Ruppeiner, coincide con las singularidades de g^I (172) y describe transiciones de fase de primer orden, pero nuevamente no describe transiciones de fase de segundo orden. De esta manera, es evidente que las formulaciones hessianas de la termodinámica dan una descripción incompleta de las características de los fluidos de VdW al no describir la totalidad de transiciones de fase del sistema; una característica que el formalismo GTD logra representar por medio de sus elementos geométricos. Por lo anterior, se tiene una razón bien fundamentada para usar este formalismo sobre otras formulaciones de la termodinámica.

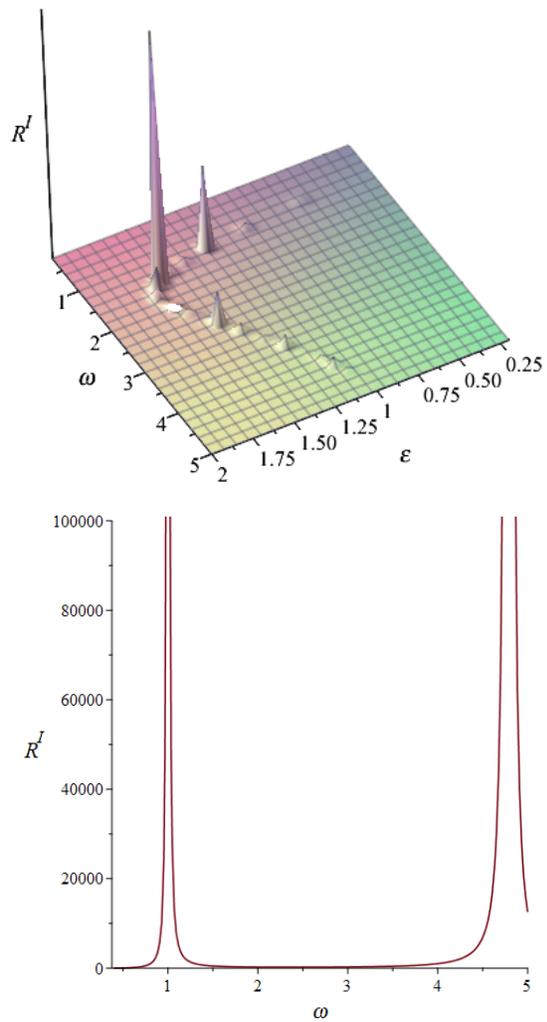


Figura 5. A la izquierda, representación cualitativa del comportamiento de la curvatura R_{VdW}^I como una función de la energía reducida ϵ y el volumen reducido ω . A la derecha, comportamiento de R_{VdW}^I como una función únicamente del volumen reducido ω al fijar $\epsilon = 1$.

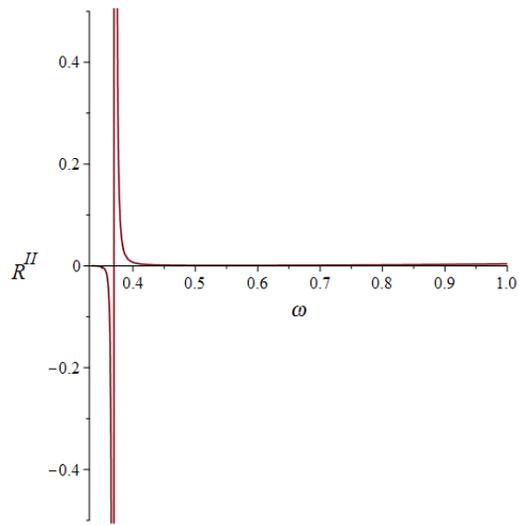
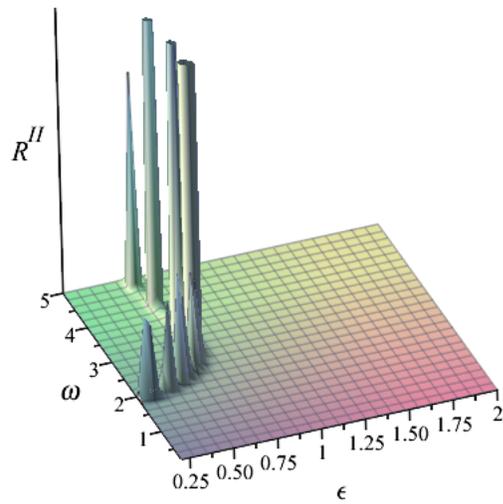


Figura 6. A la izquierda, representación cualitativa del comportamiento de la curvatura R''_{VdW} como una función de la energía reducida ϵ y el volumen reducido ω . A la derecha, comportamiento de R''_{VdW} como una función únicamente del volumen reducido ω al fijar $\epsilon = 1$.

5. CONCLUSIONES

En el primer capítulo se realizó una revisión bibliográfica respecto a la geometría riemanniana de contacto, donde se expusieron sus principales características, se dieron definiciones geométricas para conceptos empíricos propios de la termodinámica y se discutió su origen estadístico. De igual manera, fueron estudiados temas especializados los cuales presentan un futuro prometedor para el estudio de la termodinámica geométrica, como las variedades sasakianas para estudiar transformaciones de calibre, y la dinámica de contacto para generar ecuaciones de estado y describir sistemas con evolución temporal.

Posteriormente, en el segundo capítulo se procedió a la formulación de la geometrotermodinámica. En principio, se usaron los postulados de la termodinámica para definir la estructura riemanniana de contacto, donde se definió al grupo de transformaciones de Legendre como las isometrías de la estructura métrica para garantizar la independencia de los resultados de los potenciales termodinámicos. Seguido de esto, se presentaron los postulados de la geometrotermodinámica, los cuales garantizan una interpretación física directa para sus elementos geométricos.

Una vez construido el formalismo GTD, se realizaron las primeras aplicaciones a una familia de sistemas simples. Primero se estudió el gas ideal, donde se demostró que su falta de interacción termodinámica resulta en un espacio de estados de equilibrio plano. Este resultado permitió analizar la estructura de tipo relativista presente en la formulación GTD, donde se encontró que dicha estructura es inherente a la métrica GTD usada para su análisis, lo cual no había sido demostrado antes. Asimismo, se estudió una colección de sistemas simples: una partícula libre, un oscilador armónico, un gas ideal diatómico y un gas ultra-relativista. Gracias a ellos se demostró que la curvatura GTD, al estar construida para representar una teoría macroscópica, no da una representación de los grados de libertad internos del sistema

estudiado. Adicionalmente, si el potencial asociado al sistema no es de interacción entre las partículas que lo conforman, como en el caso del oscilador armónico, esta característica no se verá reflejada en la curvatura del espacio de equilibrio.

En el tercer capítulo se realizó una descripción de los fluidos de Van der Waals (VdW), donde se demostró el origen de los parámetros a y b del modelo mediante un potencial de Lennard-Jones y se discutieron los efectos que dichos parámetros tienen sobre las propiedades de un gas ideal. Además, se halló la ecuación fundamental entrópica para estos fluidos mediante un tratamiento estadístico y luego fue reescrita en su representación reducida, en la cual se hallaron las condiciones para la aparición de las transiciones de fase de primer y segundo orden.

Finalmente, en el cuarto capítulo, se aplicó el formalismo GTD a la representación reducida de los fluidos de VdW y se calcularon sus métricas correspondientes. Gracias a los aportes intelectuales realizados por Hernando Quevedo se hallaron las condiciones de divergencia para las curvaturas GTD, las cuales se demostró son funcionalmente iguales a las condiciones para las transiciones de fase. Con la métrica g^I se hallaron las transiciones de primer orden, con g^{II} las de segundo orden y se mostró que la métrica g^{III} no posee información termodinámica del sistema. Adicionalmente, se compararon los resultados descritos por la GTD con los obtenidos por medio de las formulaciones de Ruppeiner y de Weinhold, donde se mostró que en estas describen únicamente transiciones de fase de primer orden.

Con base en lo expuesto, es seguro afirmar que la formulación GTD da una descripción más completa de las propiedades termodinámicas de los sistemas en comparación a otras formulaciones geométricas, lo cual se atribuye a su invariancia de Legendre. También se logró demostrar que es suficiente tener las condiciones de singularidad de curvatura para hallar las transiciones de fase de un sistema, no es necesario tener la forma explícita de las curvaturas. Un resultado que vale la pena destacar es la demostración del aspecto inherente de una estructura relativista

asociada a la GTD, lo cual extiende el estudio realizado por Quevedo et. el.¹⁸⁴. Adicionalmente, es notable que se halló una colección de sistemas físicos que son equivalentes al gas ideal desde el contexto de la GTD, a pesar de poseer características intermoleculares muy diferentes entre sí y algunos hasta una componente potencial en sus hamiltonianos. Para terminar, se reafirman las posibilidades de estudio que se presentan con la interpretación moderna de la termodinámica mediante la GTD y sus estructuras matemáticas asociadas, las cuales abarcan desde la generación de ecuaciones de estado hasta la interpretación de las propiedades termodinámicas de sistemas demasiado complicados para la termodinámica clásica.

¹⁸⁴ Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. ??.

BIBLIOGRAFÍA

- Aebischer, B. y col. *Symplectic Geometry: An Introduction based on the Seminar in Bern, 1992 (Progress in Mathematics, 124)*. Softcover reprint of the original 1st ed. 1994. Birkhäuser, 2012 (vid. pág. 32).
- Akbar, M. y col. “Thermodynamic geometry of charged rotating BTZ black holes”. En: *Physical Review D* 83.8 (2011). DOI: 10.1103/physrevd.83.084031 (vid. pág. 23).
- Amari, S. *Differential-Geometrical Methods in Statistics*. New York, United States: Springer Publishing, 2012 (vid. págs. 18, 20, 165).
- *Information Geometry and Its Applications (Applied Mathematical Sciences, 194)*. 1st ed. 2016. Springer, 2016 (vid. págs. 21, 165, 167).
- Arnol’D, V. y col. *Dynamical Systems IV: Symplectic Geometry & Its Applications*. Enlarged 2nd. Springer, 2001 (vid. págs. 51, 156, 158).
- Arnol’d, V. I. “Mathematics and physics: mother and daughter or sisters?” En: *Physics-Uspokhi* 42.12 (1999), págs. 1205-1217. DOI: 10.1070/pu1999v042n12abeh000673 (vid. pág. 15).
- Arnold, V. I., A. Weinstein y K. Vogtmann. *Mathematical Methods of Classical Mechanics (Graduate Texts in Mathematics, Vol. 60) (Graduate Texts in Mathematics, 60)*. 2nd. Springer, 1989 (vid. págs. 29, 38, 156, 159, 162).

- Aviles, A. y col. "Extending the generalized Chaplygin gas model by using geometrothermodynamics". En: *Physical Review D* 86.6 (2012). DOI: 10.1103/physrevd.86.063508 (vid. pág. 22).
- Bellucci, S. y B. N. Tiwari. "Thermodynamic geometry and Hawking radiation". En: *Journal of High Energy Physics* 2010.11 (2010). DOI: 10.1007/jhep11(2010)030 (vid. pág. 20).
- Benaoum, H. B., O. Luongo y H. Quevedo. "Extensions of modified Chaplygin gas from Geometrothermodynamics". En: *The European Physical Journal C* 79.7 (2019). DOI: 10.1140/epjc/s10052-019-7086-8 (vid. pág. 22).
- Benayoun, Loïc. "Méthodes géométriques pour l'étude des systèmes thermodynamiques et la génération d'équations d'état". Theses. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, mar. de 1999 (vid. pág. 162).
- Berberan-Santos, M. N., E. N. Bodunov y L. Pogliani. "The van der Waals equation: analytical and approximate solutions". En: *Journal of Mathematical Chemistry* 43.4 (2007), págs. 1437-1457. DOI: 10.1007/s10910-007-9272-4 (vid. pág. 105).
- Berndt, R. *An Introduction to Symplectic Geometry (Graduate Studies in Mathematics) (Graduate Studies in Mathematics)*. American Mathematical Society, 2000 (vid. págs. 156, 158).
- Blair, D. E. *Riemannian Geometry of Contact and Symplectic Manifolds*. 1.^a ed. Birkhäuser Boston, 2002 (vid. págs. 29, 31, 33, 164).
- Boyer, C. P. "Completely Integrable Contact Hamiltonian Systems and Toric Contact Structures on $S^2 \times S^3$ ". En: *Symmetry, Integrability and Geometry: Methods and Applications* (2011). DOI: 10.3842/sigma.2011.058 (vid. pág. 160).

- Brandner, K. y K. Saito. “Thermodynamic Geometry of Microscopic Heat Engines”. En: *Physical Review Letters* 124.4 (2020). DOI: 10.1103/physrevlett.124.040602 (vid. pág. 68).
- Bravetti, A. “Contact Hamiltonian Dynamics: The Concept and Its Use”. En: *Entropy* 19.10 (2017). DOI: 10.3390/e19100535 (vid. pág. 160).
- Bravetti, A. y C. Lopez-Monsalvo. “Para-Sasakian geometry in thermodynamic fluctuation theory”. En: *Journal of Physics A General Physics* 48 (mar. de 2015), pág. 125206. DOI: 10.1088/1751-8113/48/12/125206 (vid. págs. 37, 67, 164).
- Bravetti, A., C.S. Lopez-Monsalvo y F. Nettel. “Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics”. En: *Annals of Physics* 361 (2015), págs. 377-400. DOI: 10.1016/j.aop.2015.07.010 (vid. págs. 20, 28, 50, 53, 54, 160, 162, 164, 165, 168).
- “Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics”. En: *Annals of Physics* 361 (2015), págs. 377-400. DOI: 10.1016/j.aop.2015.07.010 (vid. págs. 35, 163).
- Bravetti, A. y O. Luongo. “Dark energy from geometrothermodynamics”. En: *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics* 11.08 (2014), pág. 1450071. DOI: 10.1142/s0219887814500716 (vid. pág. 23).
- Bravetti, A. y F. Nettel. “Thermodynamic curvature and ensemble nonequivalence”. En: *Physical Review D* 90.4 (2014). DOI: 10.1103/physrevd.90.044064 (vid. pág. 53).

- Bravetti, A. y col. “Geometrothermodynamics of higher dimensional black holes”. En: *General Relativity and Gravitation* 45.8 (2013), págs. 1603-1617. DOI: 10.1007/s10714-013-1549-2 (vid. pág. 23).
- Bravetti, A. y col. “Geometrothermodynamics of Myers-Perry Black Holes”. En: *Advances in High Energy Physics* 2013 (2013), págs. 1-11. DOI: 10.1155/2013/549808 (vid. pág. 23).
- Bravetti, A. y col. “Representation invariant Geometrothermodynamics: Applications to ordinary thermodynamic systems”. En: *Journal of Geometry and Physics* 81 (2014), págs. 1-9. DOI: 10.1016/j.geomphys.2014.03.001 (vid. págs. 22, 25, 68).
- “The conformal metric structure of Geometrothermodynamics”. En: *Journal of Mathematical Physics* 54.3 (2013), pág. 033513. DOI: 10.1063/1.4795136 (vid. pág. 66).
- Brody, D. y N. Rivier. “Geometrical aspects of statistical mechanics”. En: *Physical Review E* 51.2 (1995), págs. 1006-1011. DOI: 10.1103/physreve.51.1006 (vid. pág. 68).
- Bryant, R. y col. *Exterior Differential Systems (Mathematical Sciences Research Institute Publications)*. 1.^a ed. Springer, 1990 (vid. pág. 40).
- Cafaro, C. y P. M. Alsing. “Information geometry aspects of minimum entropy production paths from quantum mechanical evolutions”. En: *Physical Review E* 101.2 (2020). DOI: 10.1103/physreve.101.022110 (vid. pág. 69).
- Cafaro, C. y col. “Thermodynamic length, geometric efficiency and Legendre invariance”. En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 590 (2022),

- pág. 126740. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2021.126740> (vid. págs. 64, 66, 70).
- Cai, R. y J. Cho. “Thermodynamic curvature of the BTZ black hole”. En: *Physical Review D* 60.6 (1999). DOI: 10.1103/physrevd.60.067502 (vid. pág. 20).
- Callen, H. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2.^a ed. Wiley, 1991 (vid. págs. 17, 22, 54, 57, 58, 65, 70, 72-75, 92, 93, 103, 115, 168).
- Carathéodory, C. “Untersuchungen Über die Grundlagen der Thermodynamik”. En: *Mathematische Annalen* 67.3 (1909), págs. 355-386. DOI: 10.1007/bf01450409 (vid. pág. 18).
- Choquet-Bruhat, Y. y C. DeWitt-Morette. *Analysis, Manifolds and Physics, Part 1: Basics*. Revised. North Holland, 1982 (vid. pág. 42).
- Clerk-Maxwell, J. “On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies *”. En: *Nature* 11.279 (1875), págs. 357-359. DOI: 10.1038/011357a0 (vid. págs. 93, 107).
- Crooks, G. E. “Measuring Thermodynamic Length”. En: *Physical Review Letters* 99.10 (2007). DOI: 10.1103/physrevlett.99.100602 (vid. págs. 68, 69).
- Deffner, S. y E. Lutz. “Thermodynamic length for far-from-equilibrium quantum systems”. En: *Physical Review E* 87.2 (2013). DOI: 10.1103/physreve.87.022143 (vid. pág. 68).
- Dillen, F. y L. Verstraelen. *Handbook of Differential Geometry*. 1.^a ed. North Holland, 2006 (vid. pág. 30).

- Einstein, A. y M. Grossmann. “Entwurf einer verallgemeinerten Relativitätstheorie und einer Theorie der Gravitation. I. Physikalischer Teil von Albert Einstein. II. Mathematischer Teil von Marcel Großmann.” En: *Zeitschrift für Mathematik und Physik* 62 (1913), 225-261 (vid. págs. 15, 16, 66).
- Feldmann, T. y col. “Thermodynamic lengths and intrinsic time scales in molecular relaxation”. En: *The Journal of Chemical Physics* 83.11 (1985), págs. 5849-5853. DOI: 10.1063/1.449666 (vid. pág. 19).
- Fourier, J.B.J. *Théorie analytique de la chaleur*. Manuscripta; History of science, 18th and 19th century. Chez Firmin Didot, père et fils, 1822 (vid. pág. 15).
- Frampton, P. H. *Gauge Field Theories*. 3.^a ed. Wiley-VCH, sep. de 2008 (vid. pág. 16).
- Frankel, T. *The Geometry of Physics: An Introduction*. 3.^a ed. Cambridge University Press, 2011 (vid. págs. 15, 16, 28).
- Gan, Q., J. Chen e Y. Wang. “Thermodynamics and geometrothermodynamics of regular black hole with nonlinear electrodynamics”. En: *Chinese Physics B* 25.12 (2016), pág. 120401. DOI: 10.1088/1674-1056/25/12/120401 (vid. pág. 23).
- García-Peláez, D. y C. S. López-Monsalvo. “Infinitesimal Legendre symmetry in the Geometrothermodynamics programme”. En: *Journal of Mathematical Physics* 55.8 (2014), pág. 083515. DOI: 10.1063/1.4891921 (vid. pág. 63).
- Geiges, H. *An Introduction to Contact Topology*. Cambridge University Press, 2009 (vid. pág. 30).
- Gibbs, J.W. *The Collected Works of J. Willard Gibbs, Volume I: Thermodynamics*. Yale University Press, 1928 (vid. págs. 18, 54).

- Gilmore, R. "Thermodynamic partial derivatives". En: *The Journal of Chemical Physics* 75.12 (1981), págs. 5964-5966. DOI: 10.1063/1.442019 (vid. pág. 19).
- Greiner, W. y col. *Thermodynamics and Statistical Mechanics (Classical Theoretical Physics)*. Springer, 1995 (vid. págs. 58, 74, 80, 82-84, 86, 87, 89, 90, 99, 100).
- Gruber, C. y H. Quevedo. "Geometrothermodynamic model for the evolution of the Universe". En: *Journal of Cosmology and Astroparticle Physics* 2017.07 (2017), págs. 032-032. DOI: 10.1088/1475-7516/2017/07/032 (vid. pág. 23).
- Han, Y. y G. Chen. "Thermodynamics, geometrothermodynamics and critical behavior of (2+1)-dimensional black holes". En: *Physics Letters B* 714.2-5 (2012), págs. 127-130. DOI: 10.1016/j.physletb.2012.06.068 (vid. pág. 23).
- Hendi, S. H. y R. Naderi. "Geometrothermodynamics of black holes in Lovelock gravity with a nonlinear electrodynamics". En: *Physical Review D* 91.2 (2015). DOI: 10.1103/physrevd.91.024007 (vid. pág. 23).
- Hermann, R. *Geometry, physics, and systems (Pure and applied mathematics, 18)*. M. Dekker, 1973 (vid. págs. 18, 39, 51).
- Hernández, G. y E. A Lacomba. "Contact Riemannian geometry and thermodynamics". En: *Differential Geometry and its Applications* 8.3 (1998), págs. 205-216 (vid. págs. 19, 21, 55).
- Hu, Y., J. Chen e Y. Wang. "Geometrothermodynamics of Van der Waals black hole". En: *General Relativity and Gravitation* 49.12 (2017). DOI: 10.1007/s10714-017-2309-5 (vid. pág. 23).

Huang, K. *Introduction to Statistical Physics*. 2.^a ed. Routledge, 2009 (vid. págs. 17, 78, 92, 114).

Jaeger, G. “The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution”. En: *Archive for History of Exact Sciences* 53.1 (1998), págs. 51-81. DOI: 10.1007/s004070050021 (vid. pág. 113).

Jaramillo-Gutiérrez, J., J. L. López-Picón y J. Torres-Arenas. “R -crossing method applied to fluids interacting through variable range potentials”. En: *Journal of Molecular Liquids* 295 (dic. de 2019), pág. 111625. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111625 (vid. pág. 128).

— “Subcritical and supercritical thermodynamic geometry of Mie fluids”. En: *Journal of Molecular Liquids* 347 (feb. de 2022), pág. 118395. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118395 (vid. pág. 128).

Jesús, E. de, J. Torres-Arenas y A. Benavides. “Widom line of real substances”. En: *Journal of Molecular Liquids* 322 (ene. de 2021), pág. 114529. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114529 (vid. pág. 128).

Johnston, D. *Advances in Thermodynamics of the van der Waals Fluid*. Morgan & Claypool Publishers, 2014. DOI: 10.1088/978-1-627-05532-1 (vid. págs. 24, 92-94, 96, 105, 108).

Keszei, E. *Chemical Thermodynamics*. New York, Estados Unidos: Springer Publishing, 2013 (vid. pág. 73).

Kittel, C. y H. Kroemer. *Thermal Physics (2nd Edition)*. Second. W. H. Freeman, 1980 (vid. pág. 105).

Kondepudi, K. e I. Prigogine. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures, 2nd Edition (Coursesmart)*. 2.^a ed. Wiley, dic. de 2014 (vid. pág. 109).

Kramer, D. y col. *Exact Solutions of Einstein's Equations (Cambridge Monographs on Mathematical Physics)*. 1.^a ed. Cambridge University Press, 1981 (vid. pág. 35).

Lanczos, C. *The Variational Principles of Mechanics (Dover Books on Physics)*. 4.^a ed. Dover Publications, 1986 (vid. pág. 71).

Landau, L y E Lifshitz. *Statistical Physics, Third Edition, Part 1: Volume 5 (Course of Theoretical Physics, Volume 5)*. 3.^a ed. Butterworth-Heinemann, 1980 (vid. págs. 17, 18, 78).

Lennard-Jones, J E. "Cohesion". En: *Proceedings of the Physical Society* 43.5 (1931), págs. 461-482. DOI: 10.1088/0959-5309/43/5/301 (vid. pág. 94).

Lennard-Jones, J. E. "On the determination of molecular fields. ?II. From the equation of state of a gas". En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 106.738 (1924), págs. 463-477. DOI: 10.1098/rspa.1924.0082 (vid. pág. 94).

— "On the determination of molecular fields.?I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature". En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 106.738 (1924), págs. 441-462. DOI: 10.1098/rspa.1924.0081 (vid. pág. 94).

Láng, G G. "Some remarks concerning the thermodynamics of the simple ideal gas and related mathematical background". En: *ChemTexts* 2.3 (2016). DOI: 10.1007/s40828-016-0028-2 (vid. págs. 24, 73, 96).

- López-Picón, J. L., L. F. Escamilla-Herrera y J. Torres-Arenas. “The square-well fluid: a thermodynamic geometric view”. En: (2022). DOI: 10.48550/ARXIV.2207.08693 (vid. pág. 128).
- M., Ryszard. “Structure group $U(n) \times 1$ in thermodynamics”. En: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 38.50 (2005), págs. 10905-10916. DOI: 10.1088/0305-4470/38/50/003 (vid. pág. 52).
- McDuff, D. y D. Salamon. *Introduction to Symplectic Topology (Oxford Graduate Texts in Mathematics)*. Oxford University Press, 2017 (vid. págs. 31-34, 38, 156).
- Medved, A. J. M. “A commentary on Ruppeiner metrics for black holes”. En: *Modern Physics Letters A* 23.26 (2008), págs. 2149-2161. DOI: 10.1142/s0217732308027333 (vid. pág. 20).
- Miller, H. J. D. y M. Mehboudi. “Geometry of Work Fluctuations versus Efficiency in Microscopic Thermal Machines”. En: *Physical Review Letters* 125.26 (2020). DOI: 10.1103/physrevlett.125.260602 (vid. pág. 68).
- Mirza, B. y M. Zamaninasab. “Ruppeiner geometry of RN black holes: flat or curved?” En: *Journal of High Energy Physics* 2007.06 (2007), pág. 059 (vid. pág. 20).
- Mrugala, R. “Geometrical formulation of equilibrium phenomenological thermodynamics”. En: *Reports on Mathematical Physics* 14.3 (1978), págs. 419-427. DOI: 10.1016/0034-4877(78)90010-1 (vid. pág. 18).
- “On contact and metric structures on thermodynamic spaces”. En: *RIMS Kokyuroku* 1142 (ene. de 2000) (vid. págs. 28, 33, 160, 162).

- Mrugala, R. “On equivalence of two metrics in classical thermodynamics”. En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 125.2 (1984), págs. 631-639 (vid. pág. 19).
- “Submanifolds in the thermodynamic phase space”. En: *Reports on Mathematical Physics* 21.2 (1985), págs. 197-203. DOI: 10.1016/0034-4877(85)90059-x (vid. pág. 18).
- Mrugala, R. y col. “Contact structure in thermodynamic theory”. En: *Reports on Mathematical Physics* 29.1 (1991), págs. 109-121. DOI: 10.1016/0034-4877(91)90017-h (vid. págs. 28, 160).
- Mrugala, R. y col. “Statistical approach to the geometric structure of thermodynamics”. En: *Physical Review A* 41.6 (1990), págs. 3156-3160. DOI: 10.1103/physreva.41.3156 (vid. págs. 21, 67, 164-166).
- Nakahara, M. *Geometry, Topology and Physics (Graduate Student Series in Physics)*. CRC Press, 2003 (vid. págs. 28, 42, 46, 76, 156, 161).
- Nulton, J. D. y P. Salamon. “Geometry of the ideal gas”. En: *Physical Review A* 31.4 (1985), págs. 2520-2524. DOI: 10.1103/physreva.31.2520 (vid. pág. 19).
- Pineda, V. y col. “The physical significance of geometrothermodynamic metrics”. En: *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics* 16.11 (2019), pág. 1950168. DOI: 10.1142/s0219887819501688 (vid. págs. 52, 64, 67).
- Pineda-Reyes, V. y col. “Reparametrizations and metric structures in thermodynamic phase space”. En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 563 (2021), pág. 125464. DOI: 10.1016/j.physa.2020.125464 (vid. págs. 20, 56, 165-169).

- Pineda-Reyes, V. y col. "Statistical origin of Legendre invariant metrics". En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 526 (2019), pág. 120767. DOI: 10.1016/j.physa.2019.04.003 (vid. pág. 67).
- Quevedo, H. "Black hole geometrothermodynamics". En: *Journal of Physics: Conference Series* 831 (2017), pág. 012005. DOI: 10.1088/1742-6596/831/1/012005 (vid. pág. 23).
- "Geometrothermodynamics". En: *Journal of Mathematical Physics* 48.1 (2007), pág. 013506. DOI: 10.1063/1.2409524 (vid. págs. 20, 21, 25, 51, 52, 55, 56, 75, 169, 170, 172, 174).
- "Geometrothermodynamics of black holes". En: *General Relativity and Gravitation* 40.5 (2008), págs. 971-984. DOI: 10.1007/s10714-007-0586-0 (vid. pág. 20).
- Quevedo, H. y M. Quevedo. "Fundamentals of Geometrothermodynamics". En: *Electronic Journal of Theoretical Physics* 2 (nov. de 2011) (vid. págs. 25, 56, 64, 128, 169).
- Quevedo, H. y M. N. Quevedo. "Cosmological applications of geometrothermodynamics". En: *Gravitation and Cosmology* 20.3 (2014), págs. 208-213. DOI: 10.1134/s020228931403013x (vid. pág. 23).
- Quevedo, H. y M. N. Quevedo. "Fundamentals of geometrothermodynamics". En: *arXiv preprint arXiv:1111.5056* (2011) (vid. págs. 63, 71).
- Quevedo, H., M. N. Quevedo y A. Sánchez. "Einstein-Maxwell-dilaton phantom black holes: Thermodynamics and geometrothermodynamics". En: *Physical Review D* 94.2 (2016). DOI: 10.1103/physrevd.94.024057 (vid. págs. 23, 63).

- Quevedo, H., M. N. Quevedo y A. Sánchez. “Geometrothermodynamics of black hole binary systems”. En: *International Journal of Modern Physics D* 29.08 (2020), pág. 2050053. DOI: 10.1142/s0218271820500534 (vid. pág. 23).
- “Geometrothermodynamics of phantom AdS black holes”. En: *The European Physical Journal C* 76.3 (2016). DOI: 10.1140/epjc/s10052-016-3949-4 (vid. pág. 23).
- “Geometrothermodynamics of van der Waals systems”. En: *Journal of Geometry and Physics* 176 (2022), pág. 104495. DOI: 10.1016/j.geomphys.2022.104495 (vid. págs. 22, 24, 56, 63, 64, 93, 115, 127, 169).
- “Quasi-homogeneous black hole thermodynamics”. En: *The European Physical Journal C* 79.3 (2019). DOI: 10.1140/epjc/s10052-019-6745-0 (vid. pág. 23).
- “Thermodynamics and geometrothermodynamics of Born-Infeld black holes with cosmological constant”. En: *International Journal of Modern Physics D* 24.11 (2015), pág. 1550092. DOI: 10.1142/s0218271815500923 (vid. pág. 23).
- Quevedo, H., A. Sánchez y A. Vázquez. “Relativistic like structure of classical thermodynamics”. En: *General Relativity and Gravitation* 47.4 (2015). DOI: 10.1007/s10714-015-1881-9 (vid. págs. 56, 71, 72, 75, 78, 82, 136, 169).
- Quevedo, H. y D. Tapias. “Geometric description of chemical reactions”. En: *Journal of Mathematical Chemistry* 52.1 (2013), págs. 141-161. DOI: 10.1007/s10910-013-0250-8 (vid. pág. 22).
- Quevedo, H. y A. Vázquez. “The geometry of thermodynamics”. En: *AIP Conference Proceedings* 977 (dic. de 2007). DOI: 10.1063/1.2902782 (vid. págs. 56, 169).

- Quevedo, H. y col. "Curvature as a measure of thermodynamic interaction". En: *Journal of the Korean Physical Society* 57.3(1) (2010), págs. 646-650. DOI: 10.3938/jkps.57.646 (vid. pág. 22).
- Quevedo, H. y col. "Geometrothermodynamics in Hořava-Lifshitz gravity". En: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 45.5 (2012), pág. 055211. DOI: 10.1088/1751-8113/45/5/055211 (vid. pág. 23).
- Quevedo, H. y col. "Phase transitions in geometrothermodynamics". En: *General Relativity and Gravitation* 43.4 (2010), págs. 1153-1165. DOI: 10.1007/s10714-010-0996-2 (vid. pág. 22).
- Quevedo, H. y col. "Phase transitions in geometrothermodynamics". En: *General Relativity and Gravitation* 43.4 (2010), págs. 1153-1165. DOI: 10.1007/s10714-010-0996-2 (vid. págs. 22, 25).
- Quevedo, H. y col. "The geometry of thermodynamics". En: *AIP Conference Proceedings* (2008). DOI: 10.1063/1.2902782 (vid. págs. 22, 25, 124).
- Rajeev, S.G. "Quantization of contact manifolds and thermodynamics". En: *Annals of Physics* 323.3 (2008), págs. 768-782. DOI: 10.1016/j.aop.2007.05.001 (vid. pág. 36).
- Ramírez Fernández, A. "Geometrotermodinámica del gas de van der Waals". Tesis para obtener el título de Licenciado en Física. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias, 2012 (vid. pág. 129).
- Rao, C. R. "Information and accuracy attainable in the estimation of statistical parameters". En: *Bulletin of Calcutta Mathematical Society* 21 (1945), págs. 81-91 (vid. págs. 18, 165).

Reif, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. 1.^a ed. Waveland Pr Inc, 2008 (vid. págs. 93, 99).

Ruppeiner, G. "Erratum: Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory". En: *Reviews of Modern Physics* 68.1 (1996), págs. 313-313. DOI: 10.1103/revmodphys.68.313 (vid. pág. 21).

— "Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory". En: *Reviews of Modern Physics* 67.3 (1995), págs. 605-659. DOI: 10.1103/revmodphys.67.605 (vid. págs. 18, 21).

— "Thermodynamics: A Riemannian geometric model". En: *Physical Review A* 20.4 (1979), págs. 1608-1613. DOI: 10.1103/physreva.20.1608 (vid. págs. 18, 19, 28).

Salamon, P. y R. S. Berry. "Thermodynamic Length and Dissipated Availability". En: *Physical Review Letters* 51.13 (1983), págs. 1127-1130. DOI: 10.1103/physrevlett.51.1127 (vid. pág. 68).

Salamon, P., E. Ihrig y R. S. Berry. "A group of coordinate transformations which preserve the metric of Weinhold". En: *Journal of Mathematical Physics* 24.10 (1983), págs. 2515-2520. DOI: 10.1063/1.525629 (vid. pág. 21).

Salamon, P., J. Nulton y E. Ihrig. "On the relation between entropy and energy versions of thermodynamic length". En: *The Journal of Chemical Physics* 80.1 (1984), págs. 436-437. DOI: 10.1063/1.446467 (vid. pág. 19).

Salamon, P., J. D. Nulton y R. S. Berry. "Length in statistical thermodynamics". En: *The Journal of Chemical Physics* 82.5 (1985), págs. 2433-2436. DOI: 10.1063/1.448337 (vid. págs. 19, 68, 69).

Salamon, P. y col. "The significance of Weinhold's length". En: *The Journal of Chemical Physics* 73.2 (1980), págs. 1001-1002. DOI: 10.1063/1.440217 (vid. pág. 19).

Santoro, M. "Thermodynamic length in a two-dimensional thermodynamic state space". En: *The Journal of Chemical Physics* 121.7 (2004), págs. 2932-2936. DOI: 10.1063/1.1774156 (vid. pág. 19).

— "Weinhold length in an isentropic ideal and quasi-ideal gas". En: *Chemical Physics* 310.1-3 (2005), págs. 269-272. DOI: 10.1016/j.chemphys.2004.10.042 (vid. pág. 19).

— "Weinhold's length in an isochoric thermodynamic system with constant heat capacity". En: *Chemical Physics* 313.1-3 (2005), págs. 331-334. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.01.025 (vid. pág. 19).

Sasaki, S. e Y. Hatakeyama. "On differentiable manifolds with contact metric structures". En: *Journal of the Mathematical Society of Japan* 14.3 (1962). DOI: 10.2969/jmsj/01430249 (vid. pág. 164).

Scandi, M. y M. Perarnau-Llobet. "Thermodynamic length in open quantum systems". En: *Quantum* 3 (2019), pág. 197. DOI: 10.22331/q-2019-10-24-197 (vid. pág. 68).

Schroeder, D. V. *An Introduction to Thermal Physics*. 1.^a ed. Oxford University Press, 2021 (vid. pág. 105).

Shen, J. y col. "Thermodynamic geometry and critical behavior of black holes". En: *International Journal of Modern Physics A* 22.01 (2007), págs. 11-27. DOI: 10.1142/s0217751x07034064 (vid. pág. 20).

- Silva, A.C. da. *Lectures on Symplectic Geometry*. New York, United States: Springer Publishing, 2004 (vid. págs. 30, 156-158).
- Sivak, D. A. y G. E. Crooks. “Thermodynamic Metrics and Optimal Paths”. En: *Physical Review Letters* 108.19 (2012). DOI: 10.1103/physrevlett.108.190602 (vid. pág. 68).
- Stanley, E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Revised ed. Oxford University Press, USA, 1987 (vid. pág. 105).
- Sternberg, S. *Lectures on Differential Geometry (AMS Chelsea Publishing)*. 2.^a ed. American Mathematical Society, 1999.
- Szekeres, P. *A Course in Modern Mathematical Physics: Groups, Hilbert Space and Differential Geometry*. 1.^a ed. Cambridge University Press, 2004 (vid. pág. 45).
- Sánchez, A. “Geometric description of black hole thermodynamics with homogeneous fundamental equation”. En: *Journal of Physics: Conference Series* 654 (2015), pág. 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/654/1/012006 (vid. pág. 23).
- “Geometrothermodynamics of black holes in Lorentz noninvariant massive gravity”. En: *Physical Review D* 94.2 (2016). DOI: 10.1103/physrevd.94.024037 (vid. pág. 23).
- “Geometrothermodynamics of black holes with a nonlinear source”. En: *General Relativity and Gravitation* 53.7 (2021). DOI: 10.1007/s10714-021-02843-x (vid. pág. 23).
- Taj, S., H. Quevedo y A. Sánchez. “Geometrothermodynamics of five dimensional black holes in Einstein-Gauss-Bonnet theory”. En: *General Relativity and Gra-*

- itation* 44.6 (2012), págs. 1489-1523. DOI: 10.1007/s10714-012-1351-6 (vid. pág. 23).
- Tester, J. y M. Modell. *Thermodynamics and Its Applications*. Upper Saddle River, NJ, United States: Prentice Hall, 1997 (vid. pág. 93).
- Tuttle, E. R. “The cohesion term in van der Waals’s equation of state”. En: *American Journal of Physics* 43.7 (1975), págs. 644-646. DOI: 10.1119/1.10102 (vid. pág. 105).
- Van Vu, T. e Y. Hasegawa. “Geometrical Bounds of the Irreversibility in Markovian Systems”. En: *Physical Review Letters* 126.1 (2021). DOI: 10.1103/physrevlett.126.010601 (vid. pág. 68).
- Vázquez, A., H. Quevedo y A. Sánchez. “Thermodynamic systems as extremal hypersurfaces”. En: *Journal of Geometry and Physics* 60.12 (2010), págs. 1942-1949. DOI: 10.1016/j.geomphys.2010.08.001 (vid. pág. 22).
- Waals, J. D. Van der. *Over de continuïteit van den gas- en vloeistofoestand*. A. W. Sijthoff, 1873 (vid. págs. 92, 97, 99).
- Weinhold, F. “Metric geometry of equilibrium thermodynamics. III. Elementary formal structure of a vector-algebraic representation of equilibrium thermodynamics”. En: *The Journal of Chemical Physics* 63.6 (1975), págs. 2488-2495. DOI: 10.1063/1.431636 (vid. pág. 18).
- Wigner, E. P. “The unreasonable effectiveness of mathematics in the natural sciences”. En: *Communications on Pure and Applied Mathematics* 13.1 (1960), págs. 1-14. DOI: 10.1002/cpa.3160130102 (vid. pág. 15).

- Wilding, W. V. y col. "A four-parameter corresponding-states method for the prediction of thermodynamic properties of polar and nonpolar fluids". En: *Int. J. Thermophys.; (United States)* 7.3 (mayo de 1986) (vid. pág. 93).
- Woit, P. *Quantum Theory, Groups and Representations: An Introduction*. 1st ed. 2017. Springer, 2017 (vid. pág. 36).
- Yang, C. N. y R. L. Mills. "Conservation of Isotopic Spin and Isotopic Gauge Invariance". En: *Physical Review* 96.1 (oct. de 1954), págs. 191-195. DOI: 10.1103/physrev.96.191 (vid. pág. 16).
- Álvarez, J. L., H. Quevedo y A. Sánchez. "Unified geometric description of black hole thermodynamics". En: *Physical Review D* 77.8 (2008). DOI: 10.1103/physrevd.77.084004 (vid. pág. 22).
- Åman, J. E., I. Bengtsson y N. Pidokrajt. "Geometry of Black Hole Thermodynamics". En: *General Relativity and Gravitation* 35.10 (2003), págs. 1733-1743. DOI: 10.1023/a:1026058111582 (vid. pág. 20).
- Åman, J. E. y N. Pidokrajt. "Geometry of higher-dimensional black hole thermodynamics". En: *Physical Review D* 73.2 (2006). DOI: 10.1103/physrevd.73.024017 (vid. pág. 20).
- Åman, J. E. y col. "Thermodynamic geometries of black holes". En: *The Eleventh Marcel Grossmann Meeting* (2008). DOI: 10.1142/9789812834300\{_}0182 (vid. pág. 20).

ANEXOS

Anexo A. Aspectos adicionales en geometría de contacto

A.1. Geometría simpléctica

Durante las etapas tempranas del desarrollo del presente trabajo de grado se realizó una revisión bibliográfica acerca de la geometría simpléctica y su aplicación a la mecánica clásica¹⁸⁵. Por esta razón se realiza una breve descripción de los aspectos fundamentales de la geometría simpléctica junto con una introducción a la formulación simpléctica del formalismo hamiltoniano de la mecánica clásica. Para empezar se define el concepto de variedad simpléctica.

Sea M una p -variedad suave real (Hausdorff de clase C^∞). Esta es llamada una *variedad simpléctica* al estar dotada con una 2-forma diferencial no-degenerada ω llamada *forma simpléctica*, la cual posee las siguientes propiedades¹⁸⁶

$$i) \quad d\omega = 0.$$

$$ii) \quad \omega(X, Y) = 0 \quad \forall Y \in T_p M, \quad \text{entonces} \quad X = 0 \in T_p M.$$

Donde i) implica que ω es una forma diferencial cerrada¹⁸⁷ y ii) asegura que esta es no degenerada. Una consecuencia importante de la segunda condición es que la dimensión de la variedad MM es necesariamente $(p = 2n)$, donde (n) es un entero

¹⁸⁵ R. Berndt. *An Introduction to Symplectic Geometry (Graduate Studies in Mathematics) (Graduate Studies in Mathematics)*. American Mathematical Society, 2000; McDuff y Salamon, ver n. 49; Arnold, Weinstein y Vogtmann, ver n. 45; Arnol'D y col., ver n. 78; Silva, ver n. 47.

¹⁸⁶ Berndt, ver n. 185.

¹⁸⁷ Nakahara, ver n. 42.

positivo¹⁸⁸.

Al tener dos variedades simplécticas (M, ω) y (M', ω') de igual dimensión, relacionadas por medio de un difeomorfismo $F : M \rightarrow M'$. El mapeo F es clasificado como un *simplectomorfismo*, siempre y cuando su pullback F^* mantenga invariante la forma simpléctica

$$F^*\omega' = \omega.$$

En el caso de los simplectomorfismos de M sobre si mismo estos son llamados *automorfismos simplécticos*, y el conjunto de todos ellos forma un grupo denotado por $Sp(M)$. Por otro lado, un aspecto importante de este tipo de variedades es la correspondencia local entre sus posibles formas simpléctica, esto es descrito por medio del teorema de Darboux.

Teorema de Darboux¹⁸⁹: Sea ω una forma de contacto en la variedad M , siempre es posible hallar coordenadas locales $x^1, \dots, x^n, \xi^1, \dots, \xi^n$, llamadas coordenadas de Darboux, tales que esta pueda ser escrita en su forma canónica

$$\omega = x^1 d\xi^1 + \dots x^n d\xi^n.$$

De esta manera, se puede usar la forma simpléctica canónica para el estudio de cualquier variedad simpléctica (M, ω) sin ninguna pérdida de generalidad. Uno de los ejemplos más sencillos de este tipo de variedades, el cual es usado para la construcción de la mecánica hamiltoniana, es el fibrado cotangente T^*M de una n -variedad M al dotarla con la 1-forma de Louville $\eta := p_i dq_i$ (donde $\{q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\}$ son las coordenadas de Darboux del fibrado), de tal manera que $d\eta$ genera una es-

¹⁸⁸ Silva, ver n. 47.

estructura simpléctica sobre T^*M ¹⁹⁰.

Junto con la estructura simpléctica, se pueden tener estructuras geométricas adicionales de tal manera que sean consistentes entre ellas. Un ejemplo de esto son las *variedades de Kähler*, las cuales poseen una estructura simpléctica *complejificada*¹⁹¹ y una estructura riemanniana. En este caso, con tal de relacionar ambas estructuras, se exige que la métrica riemanniana usada sea *hermitica*¹⁹²¹⁹³.

Como se mencionó anteriormente, la principal aplicación de la geometría simpléctica es la formulación de la mecánica clásica, esto al hacer una descripción completa de la mecánica hamiltoniana usando conceptos geométricos. Lo cual se consigue gracias a que dicho formalismo es desarrollado en el fibrado tangente, el cual posee una estructura simpléctica natural como fue ya mencionado. Para construir la representación simpléctica de esta teoría física, es necesario definir la noción de *sistema hamiltoniano*.

Sea M el espacio de fase de la mecánica clásica, donde $(M, \omega = d\eta)$ es una variedad simpléctica, y $H \in \mathcal{F}(M)$ sea una función diferenciable (donde $\mathcal{F}(M)$ representa todas las funciones diferenciables en M). Un campo vectorial X_H en M es llamado *hamiltoniano*, con una *función energía* H , si este cumple con

$$i(X_H)\omega := \omega(X_H, \cdot) = dH,$$

¹⁹⁰ Arnol'D y col., ver n. 78.

¹⁹¹ Este tipo de estructuras representan un isomorfismo entre la estructura simpléctica y una estructura compleja, esto al aprovechar que la dimensión de la primera es par y usando el grupo de automorfismos simplécticos para definir una noción de número complejo. Para una descripción más detallada de este tipo de variedades se recomienda el libro de Berndt (Berndt, ver n. 185).

¹⁹² Sea g una métrica hermitica, esta se caracteriza por estar relacionada al grupo de automorfismos simpléctico y a la forma simpléctica por medio de $g(v, w) := \omega(v, Jw)$, donde $v, w \in M$ y $J \in Sp(M)$ (Silva, ver n. 47).

¹⁹³ Berndt, ver n. 185.

donde $i : \mathcal{X}(M) \rightarrow \Omega^1(M)$, $\mathcal{X}(M)$ representa a todos los campos vectoriales en M y $\Omega^1(M)$ son las uno-formas en M . Con base en esto, a la tripla (V, ω, X_H) se le llama *sistema hamiltoniano*. Adicionalmente, es posible definir un mapeo inverso $\omega^\# : \Omega^1(M) \rightarrow \mathcal{X}(M)$ tal que se tenga una descripción del campo X_H en función de H . Al usar las coordenadas simplécticas del espacio de fase y la forma simpléctica canónica se tiene¹⁹⁴

$$dH = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} dq_j + \frac{\partial H}{\partial p_j} dp_j \right) \in \Omega^1(M)$$

$$\rightarrow \omega^\#(dH) = X_H = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \in \mathcal{V}(M)$$

$$; i(X_H)\omega = dH.$$

De esta manera, se puede afirmar que hay una curva integral $\gamma = \gamma(t) = (q_i(t), p_i(t)); t \in I$ ($i = 1, \dots, n$ y I representa un intervalo de valores reales) para el campo vectorial X_H , tal que esta cumple con las ecuaciones canónicas de Hamilton¹⁹⁵

$$\frac{d}{dt}\gamma(t) = X_H \quad \rightarrow \quad \frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j, \quad \frac{\partial H}{\partial q_j} = -\dot{p}_j,$$

y el teorema de conservación de la energía toma la forma $H(\gamma(t)) \equiv cte \quad \forall t \in I$. Con esto se concluye la breve descripción de la *mecánica simpléctica*, donde no se han tocado temas como el álgebra de Lie para los campos hamiltonianos ni la construcción de los corchetes de Poisson a partir de los corchetes de Lie por no desenfocar el presente trabajo de grado, para mayor información en el tema se recomienda leer los textos guía usados para el desarrollo de este apéndice.

¹⁹⁴ Arnold, Weinstein y Vogtmann, ver n. 45.

¹⁹⁵ Arnold, Weinstein y Vogtmann, ver n. 45.

A.2. Dinámica de contacto

La dinámica de contacto surge como un paralelo de la mecánica simpléctica para variedades de contacto, con tal de obtener un conjunto de ecuaciones de evolución temporal para estudiar sistemas físicos usando dicha estructura geométrica. Esta formulación tiene su origen en los trabajos de Mrugala¹⁹⁶ y ha sido desarrollada por varios autores en los últimos años¹⁹⁷. Con base en estas fuentes bibliográficas, se realiza una breve introducción de la dinámica de contacto y se presenta el potencial de estudio que posee esta formulación para la física matemática.

Sea (M, Θ) una variedad de contacto. La fragmentación natural de TM (12) permite descomponer todo campo vectorial X en una componente *horizontal* hX y una *vertical* vX , las cuales están dados por

$$X = vX + hX : \quad vX := \Theta(X)Y, \quad hX := X - vX.$$

Gracias a esta descomposición, es posible definir la noción de *diferencial covariante* en M . Sea $f \in \mathcal{F}(M)$ una función diferenciable, su diferencial covariante Df se escribe de la forma

$$D(f) := df(hX) \iff Df := df - Y(f)\Theta \quad \forall X \in \mathcal{X}(M).$$

¹⁹⁶ Mrugala y col., “Contact structure in thermodynamic theory”, ver n. 42.

¹⁹⁷ Mrugala, “On contact and metric structures on thermodynamic spaces”, ver n. 42; Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, “Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics”, ver n. 29; A. Bravetti. “Contact Hamiltonian Dynamics: The Concept and Its Use”. En: *Entropy* 19.10 (2017). DOI: 10.3390/e19100535; C. P. Boyer. “Completely Integrable Contact Hamiltonian Systems and Toric Contact Structures on $S^2 \times S^3$ ”. En: *Symmetry, Integrability and Geometry: Methods and Applications* (2011). DOI: 10.3842/sigma.2011.058.

De esta manera, a cada función $H : M \rightarrow \mathbb{R}$ asociada a un campo vectorial X_H el cual cumple con las propiedades

$$\Theta(X_H) = H, \quad d\Theta(X_H, \cdot) = -DH,$$

es llamada una *función hamiltoniana de contacto* y X_H es conocido como su *campo vectorial hamiltoniano*. Por medio de la condición anterior es posible hallar los componentes vertical y horizontal de X_H respectivamente, lo cual permite escribir a X_H en la base no coordenada (13) como

$$X_H = HY + (P_k(H))Q^k - (Q^k(H))P_k,$$

donde al tener un componente no nulo acompañando el campo de Reeb, se puede afirmar que X_H no pertenece a la distribución de contacto. Adicionalmente, se puede escribir a X_H en la base coordenada de la variedad de contacto como

$$X_H = \left(H - p^k \frac{\partial H}{\partial p^k} \right) \frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial H}{\partial p^k} \frac{\partial}{\partial x_k} + \left(p^k \frac{\partial H}{\partial x_0} - \frac{\partial H}{\partial x_k} \right) \frac{\partial}{\partial p^k},$$

donde al usar la derivada de Lie (6)¹⁹⁸ es sencillo probar que X_H es un campo vectorial de contacto

$$\mathcal{L}_{X_H}(\Theta) = d(\Theta(X_H)) - d\Theta(X_H, \cdot) = dH - DH = Y(H)\Theta \approx g_H\Theta.$$

Gracias a este resultado X_H puede ser relacionado con el grupo de contactomorfismos, y se puede probar que forma un subálgebra de Lie de $Cont(M, \Theta)$. Al analizar los componentes de X_H a mayor detalle se pueden hallar las ecuaciones que des-

¹⁹⁸ Nakahara, ver n. 42.

criben la *dinámica de contacto*

$$\begin{aligned} \dot{x}_0 &= H - p^k \frac{\partial H}{\partial p^k}, \\ \dot{x}_k &= \frac{\partial H}{\partial p^k}, \\ \dot{p}^k &= p^k \frac{\partial H}{\partial x_0} - \frac{\partial H}{\partial x_k}, \end{aligned}$$

donde un punto sobre la variable implica una derivación de la misma respecto a un parámetro afín de las curvas solución del sistema de cauciones. De esta manera, se obtiene un conjunto de $(2n + 1)$ ecuaciones diferenciales ordinarias, donde las dos últimas se reducen a las ecuaciones canónicas de Hamilton al tomar H sin dependencias de X_0 ¹⁹⁹. Esta formulación presenta un carácter más general que la mecánica simpléctica, tanto por su complejidad matemática como por no tener en general a H como una cantidad conservada sobre su propio campo vectorial X_H . Una de las aplicaciones más conocidas de la dinámica de contacto es el estudio de procesos termodinámicos desde el espacio de fase, donde se han logrado caracterizar los procesos admisibles por medio de sus fluctuaciones termodinámicas²⁰⁰. Adicionalmente, se han usado las funciones hamiltonianas de contacto para incluir propiedades físicas a un sistema termodinámico desde el espacio de fase, lo cual genera una nueva ecuación fundamental para su descripción. Esta última aplicación ha sido desarrollada a profundidad por Mrugala²⁰¹ y Benayoun²⁰², donde presentan

¹⁹⁹ Arnold, Weinstein y Vogtmann, ver n. 45.

²⁰⁰ Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 29.

²⁰¹ Mrugala, "On contact and metric structures on thermodynamic spaces", ver n. 42.

²⁰² Loïc Benayoun. "Méthodes géométriques pour l'étude des systèmes thermodynamiques et la génération d'équations d'état". Theses. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, mar. de 1999.

un método prometedor para extender la aplicabilidad de las formulaciones geométricas de la termodinámica y para derivar nuevas ecuaciones fundamentales con características específicas.

A.3. Variedades sasakianas

Al tener una variedad de contacto (M, Θ) con su campo vectorial de Reeb descrito por Y . Se define un campo tensorial ϕ de tipo $(1, 1)$, de tal manera que se pueda escribir la fragmentación natural de TM como

$$L_Y = \ker(\phi), \quad \mathcal{D} = \text{Im}(\phi) : \quad TM = \ker(\phi) \oplus \text{Im}(\phi).$$

Si el campo tensorial ϕ también cumple con la condición

$$\phi^2 = -I_M + \Theta \otimes Y,$$

donde I_M es el elemento identidad de TM , a la tripla (Θ, Y, ϕ) se le conoce como una *estructura de casi contacto* en la variedad M . Adicionalmente, al dotar a M con una estructura riemanniana, dada por el tensor métrico no degenerado G , esta es *compatible* con la estructura de contacto si cumple con las propiedades²⁰³

$$G(\phi V, \phi W) = \epsilon[G(V, W) - \Theta(V)\Theta(W)],$$

$$G(V, Y) = \Theta(V),$$

para cualesquiera vectores $V, W \in TM$ y $\epsilon = \pm 1$. Cabe mencionar que, con el tensor G , es posible definir una forma predilecta para el campo tensorial ϕ y a a

²⁰³ Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 58.

tetra (Θ, Y, ϕ, G) se le conoce como una *estructura de casi contacto riemanniana*²⁰⁴. Si además se imponen las condiciones

$$G(X, \phi Y) = \frac{1}{2}d\Theta(V, W),$$

$$(\nabla_V \phi)W = G(V, W)Y - \Theta(W)V,$$

donde ∇ representa la conexión de Levi-Civita. Se dice que G es una *métrica asociada* a la estructura de contacto y $(M, \Theta, Y, \phi, G, \nabla)$ es una *variedad sasakiana*²⁰⁵. Una de las principales ventajas que tiene el uso de esta estructura en comparación a la estructura de contacto usual, es la representación de los contactomorfismos como transformaciones de calibre, lo cual resulta de gran utilidad para el estudio de procesos termodinámicos²⁰⁶.

A.4. Derivación estadística de las estructuras

La estructura de contacto también surge de manera natural al estudiar las fluctuaciones estadísticas junto con una distribución de Boltzmann-Gibbs²⁰⁷. De igual manera, al tomar este punto de vista, se halla de manera natural una estructura métrica conformemente equivalente a la métrica de Fisher-Rao usada en geometría de la

²⁰⁴ Blair, ver n. 44.

²⁰⁵ S. Sasaki e Y. Hatakeyama. "On differentiable manifolds with contact metric structures". En: *Journal of the Mathematical Society of Japan* 14.3 (1962). DOI: 10.2969/jmsj/01430249.

²⁰⁶ Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 29.

²⁰⁷ Mrugala y col., "Statistical approach to the geometric structure of thermodynamics", ver n. 32; Bravetti y Lopez-Monsalvo, ver n. 61.

información²⁰⁸. Así, ambas estructuras tienen su origen en momentos estadísticos de la distribución de Boltzmann-Gibbs.

A continuación se realiza una breve derivación de las estructuras de contacto y riemanniana de la termodinámica geométrica desde la mecánica estadística y la teoría de fluctuación termodinámicas. Este desarrollo está inspirado en los trabajos de Mrugala²⁰⁹, Pineda-Reyes et. al.²¹⁰ y Bravetti et. al.²¹¹.

Sea N un espacio de fase estadístico, ρ su distribución de probabilidad y teniendo un conjunto de n funciones $H_a : N \rightarrow \mathbb{R}$ ($a = 1, \dots, n$), cuyos promedios estadísticos son $\{\langle H_a \rangle\}$. Se busca la forma funcional de ρ tal que se maximice la entropía de Gibbs-Boltzmann

$$S[\rho] = - \int \rho \ln \rho \, dx,$$

donde dx denota el elemento de volumen en N , y cumpliendo con el conjunto de $n + 1$ ligaduras

$$\int \rho \, dx = 1,$$

$$E - a = \langle H_a \rangle = \frac{\int H_a \rho \, dx}{\int \rho \, dx},$$

donde cada E_a es asociada al promedio de ensamble estadístico de las funciones microscópicas correspondientes $H_a(x)$ ($x \in N$). Ahora, para hallar la expresión apropiada de ρ tal que maximice la entropía y cumpla con las ligaduras, se utiliza

²⁰⁸ Amari, *Differential-Geometrical Methods in Statistics*, ver n. 14; Rao, ver n. 14; Amari, *Information Geometry and Its Applications (Applied Mathematical Sciences, 194)*, ver n. 30.

²⁰⁹ Mrugala y col., “Statistical approach to the geometric structure of thermodynamics”, ver n. 32.

²¹⁰ Pineda-Reyes y col., “Reparametrizations and metric structures in thermodynamic phase space”, ver n. 29.

²¹¹ Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, “Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics”, ver n. 29.

el método de *multiplicadores optimizados de Lagrange*²¹². Para ello, se define el funcional

$$\mathcal{L}[\rho] = - \int \rho \ln \rho \, dx - \phi \left[\int \rho \, dx - 1 \right] + I^a \left[\int H_a \rho \, dx - E_a \right],$$

donde ϕ es el multiplicador de Lagrange de la condición de normalización²¹³ y $\{I^a\}$ es un conjunto de n multiplicadores de Lagrange asociados a las ligaduras restantes. Con esto, se puede demostrar que para extremar el funcional de entropía es necesaria la distribución exponencial²¹⁴

$$\rho(N; \phi, I^1, \dots, I^n) = e^{(-\phi + I^a H_a)},$$

donde se usa el convenio de suma de Einstein. La cual es usada para definir la noción de *entropía microscópica*

$$s = - \ln \rho = \phi - I^a H_a.$$

Al considerar s como una función en un espacio de dimensión $(n + 1)$, cuyas coordenadas están dadas por los multiplicadores de Lagrange, su diferencial se escribe de la forma

$$ds = d\phi - H_a dI^a.$$

²¹² Mrugala y col., “Statistical approach to the geometric structure of thermodynamics”, ver n. 32.

²¹³ Este multiplicador puede ser interpretado como el potencial de Massieu asociado a la distribución estadística escogida para N .

²¹⁴ Pineda-Reyes y col., “Reparametrizations and metric structures in thermodynamic phase space”, ver n. 29.

Cuyo valor promedio está relacionado con el primer momento estadístico

$$\langle ds \rangle = d\phi - \langle H_a \rangle dI^a,$$

y es idéntico a la uno-forma de Gibbs usada en la termodinámica geométrica (57). Adicionalmente, si se considera la varianza de la entropía microscópica, $\langle (ds - \langle ds \rangle)^2 \rangle$, relacionada con el segundo momento estadístico, se tiene

$$\langle (ds - \langle ds \rangle)^2 \rangle = \langle (H_a - \langle H_a \rangle)(H_b - \langle H_b \rangle) \rangle dI^a \otimes dI^b.$$

La cual puede demostrarse es equivalente a la matriz de Fisher-Rao de geometría de la información²¹⁵, y está relacionada por medio de las transformaciones de Legendre con las métricas de Weinhold y Ruppeiner²¹⁶.

De esta manera, se ha logrado dar un origen estadístico a las estructuras de contacto y riemanniana usadas para construir la termodinámica geométrica. Adicionalmente, este punto de vista estadístico presenta ventajas para la interpretación de algunos aspectos de la estructura geométrica con características físicas. Por ejemplo, es posible demostrar que las reparametrizaciones de las variables termodinámicas, aunque generan estructuras de contacto no compatibles, mantienen invariante la estructura métrica descrita por $\langle (ds - \langle ds \rangle)^2 \rangle$ ²¹⁷. También se puede interpretar a la transformación de Legendre como el cambio de un ensamble termodinámico a otro,

²¹⁵ Amari, *Information Geometry and Its Applications (Applied Mathematical Sciences, 194)*, ver n. 30.

²¹⁶ Amari, *Information Geometry and Its Applications (Applied Mathematical Sciences, 194)*, ver n. 30.

²¹⁷ Pineda-Reyes y col., "Reparametrizations and metric structures in thermodynamic phase space", ver n. 29.

lo cual no mantiene invariante al estructura métrica²¹⁸ debido a que las variables fluctuantes y el valor de las fluctuaciones es diferente en los distintos ensambles²¹⁹; esto indica que la métrica derivada de manera estadística presenta inconsistencias con la termodinámica clásica al no ser un invariante bajo cambios de representación, al igual que las formulaciones de Weinhold y Ruppeiner. Y finalmente, es más sencillo ver la relación entre la imposibilidad de representar en su totalidad todos los estados de un sistema termodinámico con una única subvariedad de Legendre y la existencia de cambios de fase en dicho sistema²²⁰.

²¹⁸ Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 29.

²¹⁹ Callen, ver n. 9.

²²⁰ Bravetti, Lopez-Monsalvo y Nettel, "Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics", ver n. 29; Pineda-Reyes y col., "Reparametrizations and metric structures in thermodynamic phase space", ver n. 29.

Anexo B. Cálculos adicionales para la geometrotermodinámica

B.1. Condición de invariancia de Legendre para las métricas GTD

Es importante mencionar que el contenido de este apéndice consiste en un desarrollo detallado de aspectos fundamentales de la GTD presentados por Quevedo en su artículo original²²¹ y precisados en artículos que le siguieron²²².

Sea (M, \mathcal{D}) una variedad de contacto. Desde un punto de vista matemático, las transformaciones de Legendre pueden ser considerados casos particulares de contactomorfismos, debido a que mantienen la estructura de contacto de M invariante. Desde el punto de vista físico, la invariancia de Legendre implica que las propiedades termodinámicas del sistema no dependen del potencial termodinámico usado para su descripción. Si se busca tener una estructura riemanniana en M , la cual sea invariante bajo las transformaciones de Legendre, se requiere que los componentes del tensor métrico G cumplan con las siguientes condiciones

$$\tilde{G}(\tilde{Z}^A) = G'(\tilde{Z}^A), \quad G_{AB} \mapsto \tilde{G}_{AB} = \frac{\partial Z^C}{\partial \tilde{Z}^A} \frac{\partial Z^D}{\partial \tilde{Z}^B} G_{CD},$$

donde $\tilde{G} = \tilde{G}(\tilde{Z}^A)$ es la métrica obtenida al aplicar la transformada de Legendre a G , y $G'(\tilde{Z}^A) = G(Z^A = \tilde{Z}^A)$ es la métrica original con sus argumentos como las variables termodinámicas transformadas. Para escribir explícitamente esta condición, se halla la matriz de transformación asociada a las transformaciones de Legendre

²²¹ Quevedo, “Geometrothermodynamics”, ver n. 28.

²²² Quevedo, Quevedo y Sánchez, “Geometrothermodynamics of van der Waals systems”, ver n. 35; Quevedo y Quevedo, “Fundamentals of Geometrothermodynamics”, ver n. 40; Quevedo y Vázquez, ver n. 86; Pineda-Reyes y col., “Reparametrizations and metric structures in thermodynamic phase space”, ver n. 29; Quevedo, Sánchez y Vázquez, ver n. ??.

para el caso de n grados de libertad, la cual resulta en

$$\frac{\partial Z^C}{\partial \tilde{Z}^A} = \begin{pmatrix} 1 & -\tilde{Z}^{n+1} & -\tilde{Z}^{n+2} & \dots & -\tilde{Z}^{2n} & -\tilde{Z}^1 & -\tilde{Z}^2 & \dots & -\tilde{Z}^n \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

donde sus propiedades pueden ser analizadas por medio de su determinante. Al tener en cuenta que el cambiar filas o columnas de una matriz cuadrada se compensa con multiplicar su determinante por (-1) , se cambian las filas $(n+2) - (2n+1)$ con las filas $(2) - (n+1)$, realizando así n intercambios. Este tratamiento resulta en una matriz cuyo determinante está dado por sus elementos diagonales y es de la forma

$$\det \left\{ \frac{\partial Z^C}{\partial \tilde{Z}^A} \right\} = (-1)^n (-1)^n (1)^n = 1.$$

De esta manera, se concluye que las transformaciones de Legendre para un sistema con un número arbitrario de grados de libertad poseen una transformación inversa y pueden ser interpretadas como isométras del espacio de fase termodinámico. Ahora, al tener que estudiar los $(n(n+1)/2)$ componentes de G , el proceso se vuelve muy complicado para desarrollar en un número arbitrario de grados de libertad. Sin embargo, este proceso puede ser deducido al generalizar las condiciones obtenidas en el caso más sencillo de dos grados de libertad, de tal suerte que la invariancia de Legendre se mantenga²²³.

²²³ Quevedo, "Geometrothermodynamics", ver n. 28.

Con base en lo anterior, se hallan las condiciones de la métrica para un sistema con dos grados de libertad. Se toma el espacio de fase termodinámico con coordenadas $\{U, S, V, T, -P\}$, donde una transformación de Legendre está dada por un mapeo de la forma²²⁴

$$\{U, S, V, T, -P\} \mapsto \{U, -T, P, S, -V\}.$$

Al usar la matriz de las transformaciones de Legendre para un sistema con dos grados de libertad se tiene

$$\tilde{G}_{AB} = \frac{\partial Z^C}{\partial \tilde{Z}^A} \frac{\partial Z^D}{\partial \tilde{Z}^B} G_{CD},$$

$$\rightarrow \frac{\partial Z^C}{\partial \tilde{Z}^A} = \begin{pmatrix} 1 & -\tilde{T} & \tilde{P} & -\tilde{S} & \tilde{V} \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\tilde{G}_{00} = G_{00},$$

$$\tilde{G}_{01} = -\tilde{T}G_{00} + G_{03},$$

$$\tilde{G}_{02} = \tilde{P}G_{00} - G_{04},$$

$$\tilde{G}_{03} = -\tilde{S}G_{00} - G_{01},$$

$$\tilde{G}_{04} = \tilde{V}G_{00} + G_{02},$$

²²⁴ Cabe destacar que este desarrollo usa transformaciones de Legendre totales. Sin embargo, el procedimiento con las transformaciones parciales es análogo y no presenta mayor dificultad.

$$\begin{aligned}
\tilde{G}_{11} &= \tilde{T}^2 G_{00} - s\tilde{T}G_{03} + G_{33}, \\
\tilde{G}_{12} &= -\tilde{T}\tilde{P}G_{00} + \tilde{T}G_{04} + \tilde{P}G_{30} - G_{34}, \\
\tilde{G}_{13} &= \tilde{T}\tilde{S}G_{00} + \tilde{T}G_{01} - \tilde{S}G_{30} - G_{31}, \\
\tilde{G}_{14} &= -\tilde{T}\tilde{V}G_{00} - \tilde{T}G_{02} + \tilde{V}G_{30} + G_{32}, \\
\tilde{G}_{22} &= -\tilde{P}^2 G_{00} - 2\tilde{P}G_{04} + G_{44}, \\
\tilde{G}_{23} &= -\tilde{P}\tilde{S}G_{00} - \tilde{P}G_{01} + \tilde{S}G_{40} + G_{41}, \\
\tilde{G}_{24} &= \tilde{P}\tilde{V}G_{00} + \tilde{P}G_{02} - \tilde{V}G_{40} - G_{42}, \\
\tilde{G}_{33} &= \tilde{S}^2 G_{00} + 2\tilde{S}G_{01} + G_{11}, \\
\tilde{G}_{34} &= -\tilde{S}\tilde{V}G_{00} - \tilde{S}G_{02} - \tilde{V}G_{10} - G_{12}, \\
\tilde{G}_{44} &= \tilde{V}^2 G_{00} + 2\tilde{V}G_{02} + G_{22}.
\end{aligned}$$

Con tal de reducir el número de soluciones aceptables para este sistema de ecuaciones, se va a considerar un *ansatz* sobre las dependencias de los componentes de G , el cual consiste en que la curvatura del espacio de equilibrio sea equivalente a la interacción termodinámica del sistema. Lo cual garantiza que la métrica inducida en el espacio de equilibrio de un gas ideal siempre sea euclidiana, sin importar su representación. Esto se consigue al tomar las dependencias de los componentes de G como²²⁵

$$\begin{aligned}
G_{00} &\equiv cte, \\
G_{0i} &\propto Z^i, \\
G_{jk} &\propto Z^j Z^k.
\end{aligned}$$

Al exigir que el sistema de ecuaciones hallado antes cumpla con las nuevas condi-

²²⁵ Quevedo, “Geometrothermodynamics”, ver n. 28.

ciones, las componentes de G deben de tener la siguiente forma

$$\begin{aligned}
\tilde{G}_{00} &= c_1, \\
\tilde{G}_{01} &= c_2\tilde{T}, \\
\tilde{G}_{02} &= -c_2\tilde{P}, \\
\tilde{G}_{03} &= -(c_1 + c_2)\tilde{S}, \\
\tilde{G}_{04} &= (c_1 + c_2)\tilde{V}, \\
\tilde{G}_{11} &= c_3\tilde{T}^2 + c_4, \\
\tilde{G}_{12} &= -c_5\tilde{T}\tilde{P} + c_6, \\
\tilde{G}_{13} &= c_7\tilde{T}\tilde{S}, \\
\tilde{G}_{14} &= -c_8\tilde{T}\tilde{V} + c_9, \\
\tilde{G}_{22} &= -c_{10}\tilde{P}^2 + c_{11}, \\
\tilde{G}_{23} &= -c_8\tilde{P}\tilde{S} - c_9, \\
\tilde{G}_{24} &= c_{12}\tilde{P}\tilde{V},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{G}_{33} &= (c_1 + 2c_2 + c_3)\tilde{S}^2 + c_4, \\
\tilde{G}_{34} &= -(c_1 + 2c_2 + c_5)\tilde{S}\tilde{V} - c_6, \\
\tilde{G}_{44} &= (c_1 + 2c_2 + c_{10})\tilde{V}^2 + c_{11},
\end{aligned}$$

donde $\{c_1, c_2, \dots, c_{12}\}$ son constantes reales arbitrarias tales que siempre se cumpla con, $\det(G) \neq 0$. Es sencillo comprobar por medio de las matrices $(\partial Z/\partial \tilde{Z})$, que la métrica G con las condiciones halladas es invariante bajo transformaciones de Legendre. Un aspecto importante es que este conjunto de condiciones algebraicas genera dos familias de soluciones para los componentes de la métrica. Por esta razón, al generalizar las condiciones halladas a sistemas con un número arbitrario

n de grados de libertad, se tienen las métricas

$$G^{I/II} = \Theta^2 + (\xi_a^b E^a I_b)(\chi_c^d dE^c dI_d),$$

$$G^{III} = \Theta^2 + \sum_{a=1}^n E^a I_a dE^a dI_a,$$

donde $\xi_c^d = \delta_c^d = \text{diag}(1, \dots, 1)$, $G^I : \chi_c^d = \delta_c^d = \text{diag}(1, \dots, 1)$ y $G^{II} : \chi_c^d = \eta_c^d = \text{diag}(-1, \dots, 1)$, Θ es la forma de contacto del espacio de fase termodinámico y las coordenadas del mismo son $\{\Phi, E^a, I_a\}$ con $i = 1, \dots, n$ ²²⁶.

B.2. Métricas GTD inducidas en el espacio de equilibrio

Para hallar la métrica inducida g en el espacio de equilibrio, se usa el mapeo de inmersión ψ y su correspondiente pullback ψ^* . Nuevamente, se considera un sistema termodinámico con dos grados de libertad $\{U, S, V, T, -P\}$ y mapeo de inversión $\psi : \{S, V\} \mapsto \{U(S, V), S, V, T(S, V), -P(S, V)\}$, con tal de obtener un resultado inicial el cual pueda ser generalizado a un sistema con un número arbitrario de grados de libertad. Con este propósito, las componentes de la métrica inducida pueden ser halladas por medio de los componentes de G mediante la relación

$$g_{ab} = \frac{\partial Z^A}{\partial E^a} \frac{\partial Z^B}{\partial E^b} G_{AB},$$

$$\rightarrow \frac{\partial Z^A}{\partial E^a} = \begin{pmatrix} U_S & U_V \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ U_{SS} & U_{VS} \\ -U_{VS} & -U_{VV} \end{pmatrix},$$

²²⁶ Quevedo, "Geometrothermodynamics", ver n. 28.

donde los subíndices indican derivadas parciales respecto a esa coordenada. Al escribir el pullback de G explícitamente se consigue la siguiente expresión para cada uno de los componentes de la métrica g

$$g = g_{11}dS^2 + 2g_{12}dSdV + g_{22}dV^2,$$

$$g_{11} = G_{11} + 2G_{01}U_S + G_{00}U_S^2 + G_{33}U_{SS}^2 + G_{44}U_{SV}^2 + 2U_{SS}(G_{13} + G_{03}U_S - G_{34}U_{SV}) - 2U_{SV}(G_{14} + G_{04}U_S),$$

$$g_{12} = G_{12} + U_V(G_{01} + G_{00}U_S) + G_{02}U_S - G_{43}U_{VS}U_{SV} + U_{SV}(G_{13} + G_{03}U_S - G_{42} - G_{40}U_V + G_{33}U_{SS} + G_{44}U_{VV}) + U_{SS}(G_{32} + G_{30}U_V + G_{34}U_{VV}) - U_{VV}(G_{14} - G_{04}U_S),$$

$$g_{22} = G_{22} + 2G_{02}U_V + G_{00}U_V^2 + G_{33}U_{SV}^2 + G_{44}U_{VV}^2 - 2U_{VV}(G_{24} + G_{04}U_V + G_{34}U_{SV}) + 2U_{SV}(G_{23} + G_{03}U_V).$$

Al usar los componentes de una métrica G invariante de Legendre, tal que g herede esta propiedad, es posible estudiar los sistemas termodinámicos desde el espacio de equilibrio independientemente del potencial termodinámico que se use. De esta manera, la métrica inducida cumple con la condición

$$\tilde{g}(\tilde{S}, \tilde{V}) = g'(\tilde{S}, \tilde{V}).$$

Ahora se procede a hallar las expresiones de las métricas inducidas por $G^{I/II/III}$ para un sistema con dos grados de libertad. A partir de las expresiones obtenidas se escribe una expresión general para las métricas inducidas con tal de extender su

aplicación a sistemas con n grados de libertad.

B.2.1. Derivación de la métrica g^I Primero se usa la métrica G^I , la cual puede ser escrita de forma matricial como

$$\begin{aligned}
 G^I &= (dU - TdS + PdV)^2 + (ST - PV)(dSdT - dVdP) \\
 &= dUdU - 2(TdS - PdV)dU + (TdS - PdV)^2 + STdSdT - STdVdP \\
 &\quad - PVdSdT + PVdVdP \\
 &= dUdU - 2TdSdU + 2PdVdU + T^2dSdS - 2TPdSdV + P^2dVdV \\
 &\quad + STdSdT - STdVdP - PVdSdT + PVdVdP,
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow G^I = \begin{pmatrix} 1 & -T & P & 0 & 0 \\ -T & T^2 & -TP & \frac{ST-PV}{2} & \\ P & -TP & P^2 & 0 & \frac{PV-ST}{2} \\ 0 & \frac{ST-PV}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{PV-ST}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Al usar esta matriz para hallar los componentes de la métrica inducida g^I , se obtiene que para un sistema con dos grados de libertad estos están dados por

$$\begin{aligned}
 g_{11} &= G_{11} + 2G_{01}U_S + G_{00}U_S^2 + \cancel{G_{33}}^0 U_{SS}^2 + \cancel{G_{44}}^0 U_{SV}^2 + 2U_{SS}(G_{13} + \cancel{G_{03}}^0 U_S - \cancel{G_{34}}^0 U_{SV}) \\
 &\quad - 2U_{SV}(\cancel{G_{14}}^0 + \cancel{G_{04}}^0 U_S) \\
 &= G_{11} + 2G_{01}U_S + G_{00}U_S^2 + 2U_{SS}G_{13} \\
 &= U_S^2 - 2U_S^2 + U_S + U_{SS}(SU_S + VU_V) \\
 &= U_{SS}(SU_S + VU_V),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{12} &= G_{12} + U_V(G_{01} + G_{00}U_S) + G_{02}U_S - \cancel{G_{43}}^0 U_{VS}U_{SV} + U_{SV}(G_{13} + \cancel{G_{03}}^0 U_S - G_{42} \\
&\quad - \cancel{G_{40}}^0 U_V + \cancel{G_{33}}^0 U_{SS} + \cancel{G_{44}}^0 U_{VV}) + U_{SS}\cancel{G_{32}}^0 + \cancel{G_{30}}^0 U_V + \cancel{G_{34}}^0 U_{VV}) \\
&\quad - U_{VV}(\cancel{G_{14}}^0 - \cancel{G_{04}}^0 U_S) \\
&= G_{12} + U_V(G_{01} + G_{00}U_S) + G_{02}U_S + U_{SV}(G_{13} - G_{42}) \\
&= U_S U_V + U_V(-U_S + U_S) - U_V U_S + U_{SV} \left(\frac{SU_S + VU_V}{2} - \frac{-VU_V - SU_S}{2} \right) \\
&= U_{SV}(SU_S + VU_V),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{22} &= G_{22} + 2G_{02}U_V + G_{00}U_V^2 + \cancel{G_{33}}^0 U_{SV}^2 + \cancel{G_{44}}^0 U_{VV}^2 - 2U_{VV}(G_{24} + \cancel{G_{04}}^0 U_V + \cancel{G_{34}}^0 U_{SV}) \\
&\quad + 2U_{SV}(\cancel{G_{23}}^0 + \cancel{G_{03}}^0 U_V) \\
&= G_{22} + 2G_{02}U_V + G_{00}U_V^2 - 2U_{VV}G_{24} \\
&= U_V^2 - 2U_V^2 + U_V^2 - U_{VV}(-VU_V - SU_S) \\
&= U_{VV}(VU_V + SU_S),
\end{aligned}$$

$$\implies g^I = (SU_S + VU_V)\{U_{SS}dS^2 + 2U_{SV}dSdV + U_{VV}dV^2\}.$$

Al analizar la forma funcional de la métrica inducida y sus componentes, es sencillo llegar a que la forma funcional de g^I para un sistema con n grados de libertad, con un potencial termodinámico ϕ y variables termodinámica E^a , está dada por

$$g^I = \sum_{i=1}^n \left(E^i \frac{\partial \phi}{\partial E^i} \right) \delta_a^c \frac{\partial \phi}{\partial E^c \partial E^b} dE^a dE^b,$$

donde $\delta_a^c = \text{diag}(1, \dots, 1)$.

B.3.2. Derivación de la métrica g^{II} Se procede a realizar los mismos cálculos usando la métrica G^{II} , cuya representación matricial es de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
 G^I &= (dU - TdS + PdV)^2 + (ST - PV)(-dSdT - dVdP) \\
 &= dUdU - 2(TdS - PdV)dU + (TdS - PdV)^2 - STdSdT - STdVdP \\
 &\quad + PVdSdT + PVdVdP \\
 &= dUdU - 2TdSdU + 2PdVdU + T^2dSdS - 2TPdSdV + P^2dVdV \\
 &\quad - STdSdT - STdVdP + PVdSdT + PVdVdP,
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow G^{II} = \begin{pmatrix} 1 & -T & P & 0 & 0 \\ -T & T^2 & -TP & \frac{PV-ST}{2} & \\ P & -TP & P^2 & 0 & \frac{PV-ST}{2} \\ 0 & \frac{PV-ST}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{PV-ST}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Al usar esta matriz en los componentes de g^{II} , se va a tener que para un sistema con dos grados de libertad está dada por

$$\begin{aligned}
 g_{11} &= G_{11} + 2G_{01}U_S + G_{00}U_S^2 + \cancel{G_{33}}^0 U_{SS}^2 + \cancel{G_{44}}^0 U_{SV}^2 + 2U_{SS}(G_{13} + \cancel{G_{03}}^0 U_S - \cancel{G_{34}}^0 U_{SV}) \\
 &\quad - 2U_{SV}(\cancel{G_{14}}^0 + \cancel{G_{04}}^0 U_S) \\
 &= G_{11} + 2G_{01}U_S + G_{00}U_S^2 + 2U_{SS}G_{13} \\
 &= U_S^2 - 2U_S^2 + U_S + U_{SS}(-SU_S - VU_V) \\
 &= -U_{SS}(SU_S + VU_V),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{12} &= G_{12} + U_V(G_{01} + G_{00}U_S) + G_{02}U_S - \cancel{G_{43}}^0 U_{VS}U_{SV} + U_{SV}(G_{13} + \cancel{G_{03}}^0 U_S - G_{42} \\
&\quad - \cancel{G_{40}}^0 U_V + \cancel{G_{33}}^0 U_{SS} + \cancel{G_{44}}^0 U_{VV}) + U_{SS}\cancel{G_{32}}^0 + \cancel{G_{30}}^0 U_V + \cancel{G_{34}}^0 U_{VV}) \\
&\quad - U_{VV}(\cancel{G_{14}}^0 - \cancel{G_{04}}^0 U_S) \\
&= G_{12} + U_V(G_{01} + G_{00}U_S) + G_{02}U_S + U_{SV}(G_{13} - G_{42}) \\
&= U_S U_V + U_V(\cancel{-U_S + U_S}) - U_V U_S + U_{SV} \left(\frac{-SU_S - VU_V}{2} - \frac{-SU_S - VU_V}{2} \right) \\
&= 0,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{22} &= G_{22} + 2G_{02}U_V + G_{00}U_V^2 + \cancel{G_{33}}^0 U_{SV}^2 + \cancel{G_{44}}^0 U_{VV}^2 - 2U_{VV}(G_{24} + \cancel{G_{04}}^0 U_V + \cancel{G_{34}}^0 U_{SV}) \\
&\quad + 2U_{SV}(\cancel{G_{23}}^0 + \cancel{G_{03}}^0 U_V) \\
&= G_{22} + 2G_{02}U_V + G_{00}U_V^2 - 2U_{VV}G_{24} \\
&= U_V^2 - 2U_V^2 + U_V^2 - U_{VV}(-VU_V - SU_S) \\
&= U_{VV}(VU_V + SU_S),
\end{aligned}$$

$$\implies g^{II} = (SU_S + VU_V)\{-U_{SS}dS^2 + U_{VV}dV^2\}.$$

Nuevamente, al analizar el comportamiento de los componentes de g^{II} es sencillo (ligeramente más complicado que en el primer caso, pero sin mayor dificultad) ver que esta puede ser generalizada para un sistema con n grados de libertad, con un potencial termodinámico ϕ y variables termodinámica E^a , por medio de la expresión

$$g^{II} = \sum_{i=1}^n \left(E^i \frac{\partial \phi}{\partial E^i} \right) \eta_a^c \frac{\partial \phi}{\partial E^c \partial E^b} dE^a dE^b,$$

donde $\eta_a^c = \text{diag}(-1, \dots, 1)$.

B.3.3. Derivación de la métrica g^{III} Por último se usa la métrica G^{III} , cuya representación matricial es

$$\begin{aligned}
 G^{III} &= (dU - TdS + PdV)^2 + STdSdT + PVdVdP \\
 &= dUdU - 2(TdS - PdV)dU + (TdS - PdV)^2 + STdSdT + PVdVdP \\
 &= dUdU - 2TdSdU + 2PdVdU + T^2dSdS - 2TPdSdV + P^2dVdV \\
 &\quad + STdSdT + PVdVdP,
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow G^{III} = \begin{pmatrix} 1 & -T & P & 0 & 0 \\ -T & T^2 & -TP & \frac{ST}{2} & \\ P & -TP & P^2 & 0 & \frac{PV}{2} \\ 0 & \frac{ST}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{PV}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Al usar esta matriz en las condiciones para los componentes de la métrica inducida, se tiene que g^{III} para un sistema con dos grados de libertad está dada por

$$\begin{aligned}
 g_{11} &= G_{11} + 2G_{01}U_S + G_{00}U_S^2 + \cancel{G_{33}}^0 U_{SS}^2 + \cancel{G_{44}}^0 U_{SV}^2 + 2U_{SS}(G_{13} + \cancel{G_{03}}^0 U_S - \cancel{G_{34}}^0 U_{SV}) \\
 &\quad - 2U_{SV}(\cancel{G_{14}}^0 + \cancel{G_{04}}^0 U_S) \\
 &= G_{11} + 2G_{01}U_S + G_{00}U_S^2 + 2U_{SS}G_{13} \\
 &= U_S^2 - 2U_S^2 + U_S + U_{SS}(SU_S) \\
 &= U_{SS}(SU_S),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{12} &= G_{12} + U_V(G_{01} + G_{00}U_S) + G_{02}U_S - \cancel{G_{43}}^0 U_{VS}U_{SV} + U_{SV}(G_{13} + \cancel{G_{03}}^0 U_S - G_{42} \\
&\quad - \cancel{G_{40}}^0 U_V + \cancel{G_{33}}^0 U_{SS} + \cancel{G_{44}}^0 U_{VV}) + U_{SS}\cancel{G_{32}}^0 + \cancel{G_{30}}^0 U_V + \cancel{G_{34}}^0 U_{VV} \\
&\quad - U_{VV}(\cancel{G_{14}}^0 - \cancel{G_{04}}^0 U_S) \\
&= G_{12} + U_V(G_{01} + G_{00}U_S) + G_{02}U_S + U_{SV}(G_{13} - G_{42}) \\
&= U_S U_V + U_V(-U_S + U_S) - U_V U_S + U_{SV} \left(\frac{SU_S}{2} + \frac{VU_V}{2} \right) \\
&= \frac{U_{SV}}{2} (SU_S + VU_V),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{22} &= G_{22} + 2G_{02}U_V + G_{00}U_V^2 + \cancel{G_{33}}^0 U_{SV}^2 + \cancel{G_{44}}^0 U_{VV}^2 - 2U_{VV}(G_{24} + \cancel{G_{04}}^0 U_V + \cancel{G_{34}}^0 U_{SV}) \\
&\quad + 2U_{SV}(\cancel{G_{23}}^0 + \cancel{G_{03}}^0 U_V) \\
&= G_{22} + 2G_{02}U_V + G_{00}U_V^2 - 2U_{VV}G_{24} \\
&= U_V^2 - 2U_V^2 + U_V^2 - U_{VV}(-VU_V) \\
&= U_{VV}(VU_V),
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow g^{III} = \{SU_S U_{SS} dS^2 + (SU_S + VU_V)U_{SV} dS dV + VU_V U_{VV} dV^2\}.$$

Nuevamente, esta expresión puede ser generalizada sin mucha dificultad a un sistema con n grados de libertad con un potencial termodinámico ϕ y variables termodinámica E^a

$$g^{III} = \sum_{i=1}^n \left(\delta_{id} E^d \frac{\partial \phi}{\partial E^i} \right) \delta^{ib} \frac{\partial \phi}{\partial E^c \partial E^b} dE^i dE^b,$$

donde $\delta_{id} = \text{diag}(1, \dots, 1)$ y $\delta^{ib} = \text{diag}(1, \dots, 1)$.

Cabe mencionar que, con tal de comprobar que las métricas inducidas $g^{I/II/III}$ para n grados de libertad fueran generalizadas apropiadamente, se realizaron los

cálculos correspondientes para sistemas con tres y cuatro grados de libertad, donde se llegaron a expresiones equivalente. Adicionalmente, se realizaron nuevamente todos los cálculos considerando un sistema desde la representación entrópica $\{S, U, V, 1/T, P/T\}$ con tal de asegurar que las métricas generalizas con variables E^a no dependieran de la representación.

B.3. Derivación de las ecuaciones geodésicas para la GTD

En este apéndice se desarrolla detalladamente el proceso usado para obtener las ecuaciones geodésicas de la GTD al usar principios variacionales sobre la longitud termodinámica. Primero, se define el funcional a extremar, la longitud termodinámica

$$L := \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{g_{ab}^{I/II/III} dE^a dE^b}; \quad E^a = E^a(t),$$

donde se escribe a $g^{I/II/III}$ simplemente como g por simplicidad. Ahora, se reescribe a L como una función del parámetro afín t

$$\begin{aligned} L &= \int_{t_1}^{t_2} \left[\sqrt{g_{ab} dE^a dE^b} \right] \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left[\sqrt{g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t}} \right] dt, \end{aligned}$$

en este punto se formula el problema de calculo variacional. El cual consiste en hallar la curva entre dos puntos pertenecientes a TES tal que esta tenga la menor longitud termodinámica posible. Para ello, se toma la variación del funcional L de tal

manera que esta sea cero para la curva extremal

$$\delta L = \int_{t_1}^{t_2} \delta \left[\sqrt{g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t}} \right] dt = 0$$

$$\delta L = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta \left[g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t} \right]}{2\sqrt{g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t}}} dt = 0.$$

La única posibilidad de que la variación del funcional sea nula es que su numerador sea cero, por ello, se centra el estudio en la variación del numerador. Ahora, se usa la regla de la cadena para analizar la variación de cada una de las componentes del numerador y la regla de Leibniz para evaluar la variación de cada elemento que lo conforma

$$0 = \int_{t_1}^{t_2} \delta \left[g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t} \right] dt$$

$$0 = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial}{\partial E^c} \left[g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t} \right] \delta E^c dt$$

$$0 = \int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t} + g_{ab} \frac{\partial}{\partial E^c} \left(\frac{\partial E^a}{\partial t} \right) \frac{\partial E^b}{\partial t} + g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial}{\partial E^c} \left(\frac{\partial E^b}{\partial t} \right) \right] \delta E^c dt.$$

Aprovechando la simetría de los elementos de la métrica g_{ab} , se suman los dos últimos términos dentro de los paréntesis cuadrados, esto al renombrar los índices mudos de tal suerte que sean iguales. Adicionalmente, se usa la conmutatividad de las segundas derivadas parciales

$$0 = \int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t} + 2g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial}{\partial E^c} \left(\frac{\partial E^b}{\partial t} \right) \right] \delta E^c dt,$$

donde el último término puede escribirse como la derivada del producto de tres funciones

$$g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial}{\partial E^c} \left(\frac{\partial E^b}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial E^c} \right) - g_{ab} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E^a}{\partial t} \right) \frac{\partial E^b}{\partial E^c} - \frac{\partial}{\partial t} (g_{ab}) \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial E^c}.$$

Al usar el termino hallado en su puesto correspondiente del problema variacional, se tiene

$$0 = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t} + 2 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial E^c} \right) - g_{ab} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E^a}{\partial t} \right) \frac{\partial E^b}{\partial E^c} - \frac{\partial}{\partial t} (g_{ab}) \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial E^c} \right] \right\} \delta E^c dt.$$

Al momento de plantear el problema de calculo variacional se anuncia que el estudio se realiza entre dos estados de TES fijos, lo cual permite eliminar uno de los términos de la expresión

$$\int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial E^c} \right) \right\} \delta E^c dt = \left(g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial E^c} \right) \delta E^c \Big|_{t_1}^{t_2} = g_{ab} \frac{\partial E^a}{\partial t} \delta E^b \Big|_{t_1}^{t_2} = 0.$$

Al eliminar dicho termino de la variación, se usa la dependencia de la métrica en las coordenadas de TES para usar la regla de la cadena y modificar los indices mudos

de los términos pertinentes, con tal de relacionarlos entre si

$$\begin{aligned}
0 &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial t} - 2g_{ab} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E^a}{\partial t} \right) \frac{\partial E^b}{\partial E^c} - 2 \frac{\partial}{\partial t} (g_{ab}) \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^b}{\partial E^c} \right\} \delta E^c dt \\
0 &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} \delta E^b - 2g_{ab} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E^a}{\partial t} \right) \delta E^b - 2 \frac{\partial}{\partial t} (g_{ab}) \frac{\partial E^a}{\partial t} \delta E^b \right\} dt \\
0 &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} - 2g_{ab} \frac{\partial^2 E^a}{\partial t^2} - 2 \left(\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^c}{\partial t} \right) \frac{\partial E^a}{\partial t} \right\} \delta E^b dt \\
0 &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} - 2g_{ab} \frac{\partial^2 E^a}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^c}{\partial t} \right) \frac{\partial E^a}{\partial t} \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^c}{\partial t} \right) \frac{\partial E^a}{\partial t} \right\} \delta E^b dt \\
0 &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} - 2g_{ab} \frac{\partial^2 E^a}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} \frac{\partial E^c}{\partial t} \right) \frac{\partial E^a}{\partial t} \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\partial g_{cb}}{\partial E^a} \frac{\partial E^a}{\partial t} \right) \frac{\partial E^c}{\partial t} \right\} \delta E^b dt \\
0 &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \left[\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{cb}}{\partial E^a} \right] \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} - 2g_{ab} \frac{\partial^2 E^a}{\partial t^2} \right\} \delta E^b dt.
\end{aligned}$$

Ya que se toman en cuenta variaciones arbitrarias de los parámetros del sistema, para que la integral sea cero, todos los componentes que acompañaran la variación deben de ser cero independientemente. De esta manera, las condiciones para una curva que extrema la longitud termodinámica son

$$\begin{aligned}
0 &= \left[\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{cb}}{\partial E^a} \right] \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} - 2g_{ab} \frac{\partial^2 E^a}{\partial t^2} \\
0 &= \frac{g^{bd}}{2} \left\{ \left[\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{cb}}{\partial E^a} \right] \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} - 2g_{ab} \frac{\partial^2 E^a}{\partial t^2} \right\} \\
0 &= \frac{g^{bd}}{2} \left[\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{cb}}{\partial E^a} \right] \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} - g^{bd} g_{ab} \frac{\partial^2 E^a}{\partial t^2}.
\end{aligned}$$

Al tener en cuenta que, en el formalismo GTD se trabaja con una conexión de Levi-Civita y que la base de Darboux es ortonormal, se incluyen las siguientes condiciones

- Ortonormalidad métrica: $g^{bd}g_{ab} = \delta_a^d$.
- Conexión de Levi-Civita: $\Gamma_{ca}^d = \frac{g^{bd}}{2} \left[\frac{\partial g_{ab}}{\partial E^c} - \frac{\partial g_{ac}}{\partial E^b} - \frac{\partial g_{cb}}{\partial E^a} \right]$.

De esta manera, se llega a la ecuación geodésica para GTD desde un principio variacional de la longitud termodinámica, lo cual (dependiendo de la representación usada) puede interpretarse como las curvas que maximizan el cambio de la entropía o minimizan el cambio energético

$$\Gamma_{ac}^d \frac{\partial E^a}{\partial t} \frac{\partial E^c}{\partial t} - \frac{\partial^2 E^d}{\partial t^2} = 0.$$

Anexo C. Cálculos para fluido de Van der Waals

C.1. Valores críticos para un fluido de Van der Waals

Se le va a llamar punto crítico de un fluido de Van der Waals a los puntos en el diagrama p-V en los cuales se usa la construcción de Maxwell, estos corresponden a la coexistencia de fases líquida-gas. Ya que los puntos de inflexión originales son eliminados para garantizar el cumplimiento de las leyes de la termodinámica, los estados de coexistencia van a estar caracterizados por medio de las condiciones

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Al usar la ecuación de estado de Van der Waals (131) se consigue una expresión para los parámetros a y b del fluido en función de los valores que toman las variables termodinámicas del sistema en dichos estados, a estos valores se les conoce como *valores críticos*. De esta manera, al usar explícitamente (131) se tiene

$$(i) \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{k_B T_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0,$$
$$(ii) \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2k_B T_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0,$$

donde se procede a multiplicar la condición (i) por $2/(V - b)$ y se suma el resultado con la condición (ii)

$$-\frac{\cancel{2k_B T_c}}{(v_c - b)^3} + \frac{4a}{v_c^3(v_c - b)} + \frac{\cancel{2k_B T_c}}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0,$$
$$\frac{4a}{v_c^3(v_c - b)} - \frac{6a}{v_c^4} = 0,$$
$$\frac{2}{(v_c - b)} - \frac{3}{v_c} = 0,$$
$$(v_c - b) = \frac{2}{3}v_c,$$

$$(iii) v_c = 3b.$$

Ahora, se reemplaza la condición (iii) en (i) para hallar el valor crítico de la temperatura

$$-\frac{k_B T_c}{(3b - b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0,$$

$$-\frac{k_B T_c}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = 0,$$

$$-\frac{k_B T_c}{4} + \frac{2a}{27b} = 0,$$

$$(iv) T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{k_B b}.$$

Luego, se usan las condiciones (iii) y (iv) para reescribir la ecuación de estado de VdW (131) para obtener el valor crítico de la presión

$$p_c = \frac{k_B \frac{8}{27} \frac{a}{k_B b}}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2},$$

$$p_c = \frac{\frac{8}{27} \frac{a}{b}}{2b} - \frac{a}{9b^2},$$

$$p_c = \frac{4}{27} \frac{a}{b^2} - \frac{1}{9} \frac{a}{b^2},$$

$$(v) p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}.$$

Ya con estos valores críticos, para hallar una expresión del parámetro b en función de ellos, se hace la división de la condición (iv) por (v)

$$\frac{T_c}{p_c} = \frac{\frac{8}{27} \frac{a}{k_B b}}{\frac{1}{27} \frac{a}{b^2}} = \frac{8b}{k_B},$$

$$\implies b = \frac{k_B T_c}{8p_c}.$$

Y para hallar la expresión en función de los valores críticos para el parámetro a , se eleva la condición (iii) al cuadrado y se multiplica el resultado por (v)

$$v_c^2 p_c (3b)^2 \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} = \frac{1}{3} a$$

$$\implies a = 3v_c^2 p_c.$$

Al usar las expresiones halladas para los parámetros a y b , se calcula el factor de compresibilidad z de los fluidos de Van der Waals para el estado de coexistencia

$$p_c = \frac{k_B T_c}{v_c - \frac{k_B T_c}{8p_c}} - \frac{3v_c^2 p_c}{v_c^2} = \frac{8p_c k_B T_c}{8p_c v_c - k_B T_c} - 3p_c,$$

$$4p_c = \frac{8p_c k_B T_c}{8p_c v_c - k_B T_c},$$

$$8v_c p_c - k_B T_c = 2k_B T_c,$$

$$v_c p_c = \frac{3}{8} k_B T_c,$$

$$(vi) \quad z := \frac{v_c p_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8}.$$

De esta manera, se han logrado hallar los valores críticos de un fluido de VdW en función de sus parámetros a y b , y se han logrado expresar los parámetros de VdW en función de los valores críticos del sistema. Es de especial importancia la última relación mencionada, ya que permite obtener la representación reducida de este tipo de sistemas.

C.2. Funciones de respuesta

En este apéndice se realizan los cálculos explícitos de las funciones de respuesta para un fluido de Van der Waals en la representación reducida, las cuales son expresadas en función de las derivadas parciales de la entropía reducida respecto al

volumen reducido como

$$\alpha = -\frac{8}{3\omega\Pi} \frac{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\omega}\right)_{\Pi}^2}{\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2}\right)_{\Pi}}, \quad \beta = -\frac{3}{8\omega\tau} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2}\right)_{\tau}}, \quad c = -\frac{64\tau^2}{9\Pi^2} \frac{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\omega}\right)_{\epsilon}^4}{\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2}\right)_{\epsilon}},$$

donde las variables intensivas y las derivadas parciales de σ son de la forma (estos cálculos son realizados a detalle en la sección 4.2)

$$\begin{aligned} \frac{\partial\sigma}{\partial\omega} &= \frac{3}{2} \frac{(2\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3)}{\omega(3\omega - 1)(\epsilon\omega + 3)}, \\ \frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2} &= -\frac{9}{2} \frac{2(\epsilon\omega + 3)(\epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1) + 3(3\omega - 1)^2}{(\epsilon\omega + 3)^2(3\omega - 1)^2\omega^2}, \\ \Pi &= \frac{2\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3}{\omega^2(3\omega - 1)}, \\ \tau &= \frac{1}{4} \frac{\epsilon\omega + 3}{\omega}. \end{aligned}$$

Al usar estas ecuaciones para hallar explícitamente las funciones de respuesta se obtienen los siguientes resultados

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{8}{3\omega\Pi} \frac{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\omega}\right)_{\Pi}^2}{\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2}\right)_{\Pi}} \\ &= -\frac{8}{3\omega} \frac{\left(\frac{3}{2} \frac{(2\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3)}{\omega(3\omega - 1)(\epsilon\omega + 3)}\right)^2}{\left[\frac{2\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3}{\omega^2(3\omega - 1)}\right] \left(-\frac{9}{2} \frac{2(\epsilon\omega + 3)(\epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1) + 3(3\omega - 1)^2}{(\epsilon\omega + 3)^2(3\omega - 1)^2\omega^2}\right)} \\ &= \frac{8}{3} \frac{(\omega(3\omega - 1))}{2} \frac{(2\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3)}{2(\epsilon\omega + 3)(\epsilon\omega^3 - 6\omega^2 + 6\omega - 1) + 3(3\omega - 1)^2} \\ \implies \alpha &= \frac{4}{3} \frac{\omega(3\omega - 1)(2\epsilon\omega^2 - 3\omega + 3)}{(2\epsilon^2\omega^4 - 6\epsilon\omega^3 + 12\epsilon\omega^2 - 2\epsilon\omega - 9\omega^2 + 18\omega - 3)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\beta &= -\frac{3}{8\omega\tau} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2}\right)_\tau} \\
&= -\frac{3}{8\omega \left[\frac{1}{4} \frac{\epsilon\omega+3}{\omega}\right]} \frac{1}{\left(-\frac{9}{2} \frac{2(\epsilon\omega+3)(\epsilon\omega^3-6\omega^2+6\omega-1)+3(3\omega-1)^2}{(\epsilon\omega+3)^2(3\omega-1)^2\omega^2}\right)} \\
\Rightarrow \beta &= \frac{\omega^2(\epsilon\omega+3)(3\omega-1)^2}{3(2\epsilon^2\omega^4-6\epsilon\omega^3+12\epsilon\omega^2-2\epsilon\omega-9\omega^2+18\omega-3)}, \\
c &= -\frac{64\tau^2}{9\Pi^2} \frac{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\omega}\right)_\epsilon^4}{\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega^2}\right)_\epsilon} \\
&= -\frac{64 \left[\frac{1}{4} \frac{\epsilon\omega+3}{\omega}\right]^2}{9 \left[\frac{2\epsilon\omega^2-3\omega+3}{\omega^2(3\omega-1)}\right]^2} \frac{\left(\frac{3}{2} \frac{(2\epsilon\omega^2-3\omega+3)}{\omega(3\omega-1)(\epsilon\omega+3)}\right)^4}{\left(-\frac{9}{2} \frac{2(\epsilon\omega+3)(\epsilon\omega^3-6\omega^2+6\omega-1)+3(3\omega-1)^2}{(\epsilon\omega+3)^2(3\omega-1)^2\omega^2}\right)} \\
&= \frac{\frac{1}{4} \left[\frac{\epsilon\omega+3}{\omega}\right]^2}{\frac{3^4}{2} \left[\frac{2\epsilon\omega^2-3\omega+3}{\omega^2(3\omega-1)}\right]^2} \frac{\left(\frac{3(2\epsilon\omega^2-3\omega+3)}{\omega(3\omega-1)(\epsilon\omega+3)}\right)^4}{\left(\frac{2(\epsilon\omega+3)(\epsilon\omega^3-6\omega^2+6\omega-1)+3(3\omega-1)^2}{(\epsilon\omega+3)^2(3\omega-1)^2\omega^2}\right)} \\
\Rightarrow \beta &= \frac{1}{2} \frac{(2\epsilon\omega^2-3\omega+3)^2}{(2\epsilon^2\omega^4-6\epsilon\omega^3+12\epsilon\omega^2-2\epsilon\omega-9\omega^2+18\omega-3)},
\end{aligned}$$

donde estas las funciones necesarias para determinar condiciones entre las variables termodinámicas tales que se presenten transiciones de fase de segundo orden en un fluido de Van der Waals reducido.