



Universidad de Guanajuato
División de Ciencias e Ingenierías
Campus León

Análisis de la región supercrítica de sistemas fluidos cargados

Tesis que para obtener el grado de

Maestro en Física

presenta

José Pablo Cuevas Cázares

Asesor:

Dr. José Torres Arenas

2 de septiembre de 2025

Índice

1. Introducción	4
1.1. Termodinámica de sistemas cargados	4
1.2. Fluidos supercríticos	5
2. Sistema modelo: análisis de la región supercrítica de un fluido tipo Van der Waals	7
2.1. Energía libre de Helmholtz y ecuaciones de estado	7
2.2. Funciones de respuesta	9
2.3. Termodinámica geométrica	11
2.4. Región supercrítica del fluido de Van-der Waals	15
2.4.1. Estados termodinámicos límite	15
2.4.2. Líneas de Widom	16
2.4.3. Líneas ideales	18
2.4.4. Líneas $PCI^{\pm}$	20
3. Aplicación a sistemas cargados	24
3.1. Termodinámica del fluido tipo Wolf	25
3.1.1. Curva de coexistencia	26
3.1.2. Funciones de respuesta	28
3.2. Escalar de curvatura	28
3.3. Análisis de la región supercrítica del fluido tipo Wolf	29
3.3.1. Líneas de Widom	31
3.3.2. Líneas ideales	39
3.3.3. Líneas $PCI^{\pm}$	42
3.3.4. Comparación con el fluido tipo pozo cuadrado	44
4. Discusión y conclusiones	51
A. Algoritmos numéricos en Mathematica	52
B. Análisis de la bondad de ajustes en la parametrización de las líneas de Widom.	53

Resumen

La descripción termodinámica de sistemas fluidos por debajo del punto crítico ha sido exhaustivamente estudiada mediante simulaciones y experimentos, que aunados al marco de la teoría de líquidos han provisto una descripción muy completa de las propiedades termofísicas de sistemas fluidos subcríticos. En los últimos años, ha habido un muy gran interés por las propiedades termodinámicas y dinámicas de fluidos supercríticos a partir del crecimiento exponencial de herramientas computacionales y avances tecnológicos, los cuales permitieron retar la visión tradicional en la cual se postulaba que a partir del punto crítico era imposible distinguir entre dos o más tipos de fases en la región supercrítica, existiendo solamente una única fase denominada simplemente como *fluido supercrítico*. A partir de ello, numerosas propuestas de *curvas separatrices* en la región supercrítica han surgido, las cuales pretenden separar la región supercrítica en distintas fases con base en diferentes criterios termodinámicos o dinámicos. En este trabajo se determinaron tres tipos de curvas separatrices: las denominadas líneas de Widom, construidas a partir de los máximos de distintas funciones de respuesta termodinámicas, a lo largo de trayectorias isotérmicas; la línea Zeno, i.e., la línea compuesta de los estados termodinámicos donde el factor de compresibilidad Z es igual a la unidad, la línea $R = 0$, donde el escalar de curvatura de Ricci termodinámico se anula. Finalmente una reciente propuesta llamada líneas PCI (Parallel Critical Isocore) la cual se basa en la determinación de los máximos de la susceptibilidad isotérmica a partir de las isócoras críticas de la presión del sistema. Estas curvas se construyen a partir de distintos algoritmos numéricos para sistemas fluidos cargados, particularmente para aquellos cuyas interacciones intermoleculares electrostáticas son modeladas a través del potencial de Wolf, el cual permite la simulación de sistemas cargados mediante una suma esférica del potencial de interacción Coulómbica de las partículas del fluido. Como primera una primera introducción al cálculo de las líneas separatrices, se analiza la región supercrítica para un fluido que obedece la ecuación de estado de Van-der Waals, el cual permite una comparación entre la forma analítica y numérica de la obtención de las curvas separatrices. Finalmente, se construyen las líneas de Widom para un fluido modelado mediante un potencial de *pozo cuadrado* (SW), obteniéndose a continuación una equivalencia entre los parámetros físicos del sistema a partir de lo cual se realizó un análisis comparativo entre éstas y las líneas obtenidas para el fluido tipo Wolf.

1. Introducción

1.1. Termodinámica de sistemas cargados

Desde las primeras investigaciones humanas acerca de la naturaleza de la electricidad [1] la descripción cuantitativa de cuerpos cargados ha demostrado ser una tarea compleja y antintuitiva, aumentando en dificultad conforme las nuevas revoluciones científicas revelaban cada vez más información acerca de la naturaleza atómica de la materia. Dentro de la inmensa variedad de sistemas en los que se interseca la electrodinámica con la mecánica estadística, las *soluciones electrolíticas* destacan tanto en su compleja descripción matemática como en su ubicuidad en áreas fuera de la física, e.g., sistemas biológicos, aplicaciones industriales, diseño de circuitos etc. Una solución electrolítica se define como una mezcla compuesta de un solvente (típicamente agua) y un soluto (comúnmente alguna sal)[2], el cual se disocia para formar la solución. Las soluciones electrolíticas se dividen ampliamente en dos clases: soluciones electrolíticas *fuertes* y *débiles*, cuya fuerza disociativa está caracterizada por la constante de disociación (constante de equilibrio químico) definiéndose como fuertes aquellas cuya disociación es casi completa y débiles como aquellas cuya disociación es parcial. Puesto que la termodinámica es un área de estudio de carácter fenomenológico, la asunción subyacente que valida su aplicación para el estudio de una región delimitada del universo (un sistema) es que éste esté infinitesimalmente cerca del *equilibrio*. En el estudio de soluciones electrolíticas se asume que estas son globalmente neutras eléctricamente, i.e., obedecen el *principio de electroneutralidad*, el cual establece que la carga neta en la solución sea nula. Este principio fundamenta físicamente el uso de herramientas termodinámicas para el estudio de esta clase de sistemas cargados, ya que de no ser así el sistema estaría irreparablemente fuera de equilibrio, lo que implicaría emplear las herramientas de la mecánica estadística de no equilibrio para poder caracterizar propiamente estos sistemas.

El advenimiento de la revolución informática afectó fundamental y pragmáticamente la vida humana como se conocía, y las ciencias físicas no fueron la excepción, dando pie al nacimiento de la *física computacional*, la cual es hoy en día aplicada en virtualmente todas las áreas de la física, desde la simulación de agujeros negros hasta la predicción de nuevas partículas en el estudio de física más allá del modelo estándar. La investigación en materia condensada se benefició particularmente del crecimiento exponencial del poder de cómputo, ya que aunque existían modelos teóricos sólidamente establecidos para la descripción mecánico estadística de sistemas de múltiples átomos, la resolución de las ecuaciones integro-diferenciales resultantes, o teorías de campo medio resultaba analíticamente imposible [3], [4]. Como consecuencia de ello, la evolución de la rapidez de cómputo a través de procesadores modernos introdujo una nueva gama de herramientas para atacar este tipo de problemáticas. Así mismo, los sistemas cargados presentan su propio conjunto de problemas específicos para su correcta simulación, particularmente debidos a la naturaleza del potencial de interacción entre partículas, es decir, el potencial de Coulomb. Dado que el alcance del potencial de Coulomb es infinito, i.e., el truncamiento del potencial a alguna distancia finita no es físicamente válido [5], para modelar interacciones que involucren partículas cargadas debe introducirse una distancia de corte a partir de la cual la interacción entre partículas sea nula, ya que aunque analíticamente puedan obtenerse resultados al considerar límites donde la distancia

interparticular tienda a infinito computacionalmente lo anterior carece de sentido. Numerosas metodologías han surgido a lo largo de los años para eludir esta problemática, siendo el *el método de sumas de Ewald* (bajo condiciones de frontera periódicas) la herramienta estándar para la simulación de partículas sujetas a interacciones Coulómbicas. El argumento físico que sustenta la introducción de cargas artificiales en el sistema para lograr la electroneutralidad se basa en el *apantallamiento eléctrico* que exhiben sistemas reales, donde cada carga puntual del sistema se observa envuelta en una nube de carga con distribución Gaussiana (lo cual no es estrictamente necesario) de igual magnitud y signo opuesto. Esta introducción de carga limita la interacción entre cargas puntuales, reduciendo de manera efectiva la interacción Coulómbica de largo alcance a una de corto alcance [6], [5]. Un método alternativo introducido de manera relativamente reciente es el *método de Wolf*, diseñado originalmente para simular interacciones en cristales iónicos buscando resolver el problema de Madelung [7]. El método se basa en una suma esférica de las interacciones a pares de las partículas del sistema, donde de manera similar al método de Ewald se coloca una esfera de radio R_c sobre cada partícula del sistema tal que solamente se consideran interacciones entre partículas dentro de la misma [8]. La introducción de este método de corte introduce complicaciones espurias en la naturaleza de la interacción interparticular, por lo cual debe introducirse una condición de electro-neutralidad *dentro* de la esfera [9], la cual consiste en asumir que la energía del sistema puede ser bien aproximada cuando la posición de la distribución de carga que neutraliza la carga dentro de la esfera artificial se localiza en la *superficie* de la misma [10], [11]. Es importante resaltar que la electroneutralidad del sistema se impone a distintos órdenes de la expansión multipolar electrostática, es decir, para este trabajo se consideró un potencial efectivo de interacción bajo la imposición de carga neta cero sobre el sistema, pero la electroneutralidad puede exigirse a mayores órdenes, i.e., momento dipolar cero, momento cuadrupolar cero etc. El método ha encontrado numerosas aplicaciones, desde sistemas iónicos en teoría de líquidos y materia condensada [8] hasta su aplicación en sistemas biológicos en los cuales las interacciones electrostáticas son de enorme relevancia. El artículo original puede ser encontrado en la referencia [7] y algunas de sus aplicaciones, así como discusiones del método y su aplicabilidad son encontradas en las referencias [3], [9], [8], [10], [11].

1.2. Fluidos supercríticos

La descripción completa de la dinámica de sistemas fluidos ha probado históricamente ser una de las áreas de la física más retadoras y cuyo análisis matemático ha probado ser excepcionalmente complejo. Lo anterior es evidente a partir de la observación directa de sistemas fluidos, notándose comportamientos de carácter estocástico en sistemas sencillos como la mezcla de dos sustancias en un recipiente hasta sistemas mucho más complejos como los vórtices generados en las intersecciones del mar con ríos. Un fluido se define como aquel estado de la materia que puede ser deformado de manera continua y se adapta a la forma del recipiente que lo contiene. Esta definición es suficientemente general como para abarcar líquidos, gases y plasmas los cuales constituyen un enorme porcentaje de los sistemas encontrados en la naturaleza, por lo cual el estudio de los mismos es de suma importancia. El análisis de sistemas fluidos puede ser abordado desde muchas perspectivas, siendo una de ellas a través de la termodinámica, la cual, mediante la obtención de las ecuaciones de

estado del sistema es posible la caracterización completa del sistema fluido, asumiendo que éste se encuentra infinitesimalmente cerca del equilibrio cuando atraviesa algún proceso termodinámico general. Una de las herramientas empleadas en termodinámica para cuantificar el comportamiento de sustancias es el *diagrama de fases*, definido como una representación gráfica en algún espacio termodinámico (comúnmente el espacio temperatura-presión, $T - p$) donde se observan las trayectorias del sistema cuando este atraviesa una *transición de fase*, distinguiéndose dos tipos, continuas y discontinuas, definidos respectivamente como la transición de un mínimo local a otro de la energía interna inducida por un cambio en alguna variable termodinámica del sistema [12], i.e., una discontinuidad de la primer derivada de la energía libre respecto a alguna coordenada termodinámica. Las transiciones de fase de segundo orden se caracterizan por tener una primer derivada de algún potencial termodinámico continuo y una segunda derivada del mismo divergente o discontinua [13].

La postura canónica acerca de la región supercrítica establece que más allá del punto crítico existe solamente una fase fluida, incapaz de ser distinguida del gas o líquido denominada *fluido supercrítico*. El estudio de fluidos supercríticos es de suma importancia tanto teórica como experimental, ya que por una parte, la teoría de fenómenos críticos, particularmente las clases de universalidad en mecánica estadística es aún un área en desarrollo, ya que una explicación completa del por qué distintos sistemas físicos se comportan de manera similar en la vecindad del punto crítico (e.g., transiciones líquido-gas o la desaparición de propiedades ferromagnéticas de ciertos sistemas [14]), i.e., se observa un escalamiento *universal* que depende de *exponentes críticos*, los cuales resultan ser los mismo para una amplia variedad de sistemas. En la vecindad del punto crítico, las funciones de respuesta termodinámicas, también llamadas susceptibilidades generales, se vuelven asintóticamente proporcionales a potencias de la *longitud de correlación* [15] (i.e., los exponentes críticos), la cual es una medida del tamaño de la región de fluctuación [16]. Una característica importante de las susceptibilidades generalizadas y de la longitud de correlación en sistemas termodinámicos es la existencia de extremos locales en la vecindad del punto crítico, llamados *anomalías termodinámicas*. Es a partir de ello que se define, en este trabajo y a partir de los artículos publicados por Simeoni, Brazkhin, Artemenko et al., [17], [19] la *línea de Widom* como el *locus* de los extremos de alguna función de respuesta termodinámica a lo largo de trayectorias isotérmicas, i.e., los extremos locales a una temperatura fija variando otro parámetro termodinámico (comúnmente la densidad de partículas), en la vecindad del punto crítico, que extiende la curva de coexistencia en algún *espacio termodinámico* (diagrama de fases). En la literatura es común encontrar la definición de la línea de Widom como la curva compuesta de los máximos de la capacidad calorífica isobárica c_p [20], [17] o los máximos de la longitud de correlación, aunque se han explorado también las líneas de Widom obtenidas a través de otras funciones de respuesta termodinámicas, así como para sistemas modelados mediante el potencial de interacción de Lennard-Jones o un pozo de potencial cuadrado (SW) [22]. El área de fenómenos críticos, al igual que los fluidos cargados es notable por su gran extensión y múltiples líneas de investigación para desarrollar estudios teóricos y experimentales, por lo que aquí se presenta solamente una breve introducción a ambas. Para propósitos de profundizar en el área de fenómenos críticos se recomiendan las referencias, [14], [15], [16], mientras que los artículos fundamentales referentes a los estudios de fluidos supercríticos, se recomiendan las referencias [19], [20] [21] y [22].

2. Sistema modelo: análisis de la región supercrítica de un fluido tipo Van der Waals

En el presente capítulo se introducen las diferentes herramientas, y metodologías para el análisis de la región supercrítica en distintos espacios termodinámicos. Lo anterior se ejemplifica aplicando estos conceptos a sistemas fluidos que son descritos cuantitativamente por el modelo de Van-der Waals, desarrollando la termodinámica relevante del sistema y aplicándola en la construcción de diversas propuestas de curvas separatrices teóricas en la región supercrítica.

El capítulo comienza con la derivación de las ecuaciones de estado para un fluido de Van-der Waals a partir de la expresión de la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen para este sistema, y con ello la construcción de las curvas de coexistencia correspondientes a este modelo. El capítulo continúa con la introducción de algunas de las funciones de respuesta relevantes para el análisis de la región supercrítica, y a continuación se introduce el concepto del escalar de curvatura termodinámico y su conexión con las interacciones intermoleculares del fluido [23].

Finalmente, se introducen las distintas propuestas de curvas separatrices en la región supercrítica; las líneas de Widom, las líneas ideales y las líneas PCI (Parallel Critical Isocore), una nueva propuesta de curva separatriz similar a las líneas de Widom tradicionales, la cual emplea, como su nombre lo indica, trayectorias paralelas a la isócora crítica para determinar los estados termodinámicos relevantes que sirven para construir la curva separatriz del fluido en la región supercrítica [24]. Se presentan las definiciones de cada propuesta de curva separatriz en la región supercrítica, junto con la implementación metodológica correspondiente para el cálculo de cada una de ellas, así como las restricciones algorítmicas (numéricas) necesarias para su representación en distintos espacios termodinámicos.

2.1. Energía libre de Helmholtz y ecuaciones de estado

Partiendo de la función de partición para un gas ideal y su correspondiente conexión con la termodinámica a través de la energía libre de Helmholtz $F = F(T, V, N)$ [27], en conjunto con una serie de suposiciones acerca de la naturaleza molecular de un fluido tipo Van-der Waals [28], la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen está dada por la expresión

$$f(\tau, \rho) := \frac{F(\tau, V, N)}{V} = -\tau\rho \left[\ln \left(\frac{1}{\rho} - b \right) + 1 \right] - a\rho^2 - \tau\rho \ln(n_Q), \quad (1)$$

donde $\rho := \frac{N}{V}$ se define como la densidad de partículas y $n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$ es la “concentración cuántica” definida como el número de partículas por unidad de volumen de un sistema en donde la distancia entre partículas es igual a la longitud de onda de de Broglie [29]. Así mismo, a lo largo de esta sección se empleará la abreviación: [28]

$$\tau \equiv k_B T,$$

donde T es la temperatura absoluta del sistema.

Es a partir de la expresión para la energía libre que se determina la termodinámica del sistema, i.e. las ecuaciones de estado que gobiernan su comportamiento.

Con el propósito de trabajar en un sistema coordenado que caracterice de manera universal la termodinámica de los fluidos en este modelo (i.e., sin la aparición de las constantes a, b en las ecuaciones de estado), se define un nuevo sistema coordenado, reduciendo τ y ρ respecto a sus valores críticos mediante

$$\{\tau, \rho\} \mapsto \left\{ \tau^r \equiv \frac{\tau}{\tau_c}, \rho^r \equiv \frac{\rho}{\rho_c} \right\}$$

donde los valores críticos de la temperatura, presión y densidad son respectivamente [12]

$$\rho_c = \frac{1}{3b}, \quad \tau_c = \frac{8a}{27b}.$$

A partir del diferencial total del potencial termodinámico de Helmholtz, la presión $p(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V}(T, V, N)$ y el potencial químico $\mu(T, V, N) = \frac{\partial F}{\partial N}(T, V, N)$ serán calculados en coordenadas $\{\tau, \rho\}$ a partir de las expresiones

$$p(\tau, \rho) = \rho \frac{\partial f}{\partial \rho}(\tau, \rho) - f(\tau, \rho), \quad (2)$$

$$\mu(\tau, \rho) = \frac{\partial f}{\partial \rho}(\tau, \rho). \quad (3)$$

Definiendo ahora la energía libre formalmente mediante $f^r(\tau^r, \rho^r) \equiv f(\tau_c \tau^r, \rho_c \rho^r)$, la presión y potencial químico *adimensionales* serán definidos mediante

$$p^r(\tau^r, \rho^r) \equiv \frac{1}{p_c} p(\tau_c \tau^r, \rho_c \rho^r), \quad (4)$$

$$\mu^r(\tau^r, \rho^r) \equiv \frac{1}{\tau_c} \mu(\tau_c \tau^r, \rho_c \rho^r), \quad (5)$$

$$\text{donde } p_c = p(\tau_c, \rho_c) = \frac{a}{27b^2}.$$

Llevando a cabo el cálculo explícito, la presión reducida adquiere la forma analítica

$$p^r = \frac{\rho^r (9\rho^r - 3\rho^{r2} - 8\tau^r)}{-3 + \rho^r}, \quad (6)$$

mientras que para el potencial químico se obtuvo la relación

$$\mu^r(\tau^r, \rho^r) = -\frac{\rho^r (4\tau^r + 9\rho^r - 27)}{-3 + \rho^r} - \tau^r \left[\ln \left(-1 + \frac{3}{\rho^r} \right) + \frac{3}{2} \ln \tau^r - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4ma}{27b\pi \hbar^2 b} \right) \right]. \quad (7)$$

Con el objetivo de explorar la región supercrítica en el espacio termodinámico $\mu^r - \tau^r$ se definió un potencial químico de exceso

$$\mu_{ex}^r := \mu^r(\tau^r, \rho^r) + \frac{3}{2} \tau^r \ln \left(\frac{4ma}{27b\pi \hbar^2 b} \right) = -\frac{\rho^r (4\tau^r + 9\rho^r - 27)}{-3 + \rho^r} - \tau^r \left[\ln \left(-1 + \frac{3}{\rho^r} \right) + \frac{3}{2} \ln \tau^r \right], \quad (8)$$

en el cual no aparecen los parámetros a, b que caracterizan un fluido particular dentro del esquema de VdW.

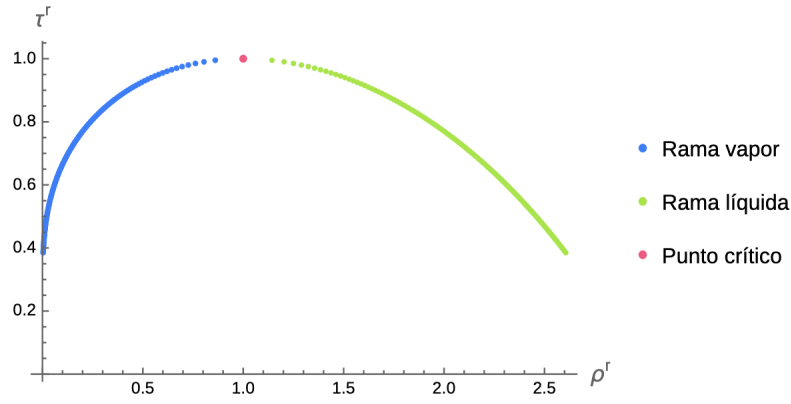
Una vez obtenidos la presión y el potencial químico se construyeron las curvas de coexistencia para el fluido tipo VdW resolviendo las condiciones de equilibrio mecánico y químico usuales

$$p^r(\tau_0^r, \rho_l^r) = p^r(\tau_0^r, \rho_g^r), \quad (9)$$

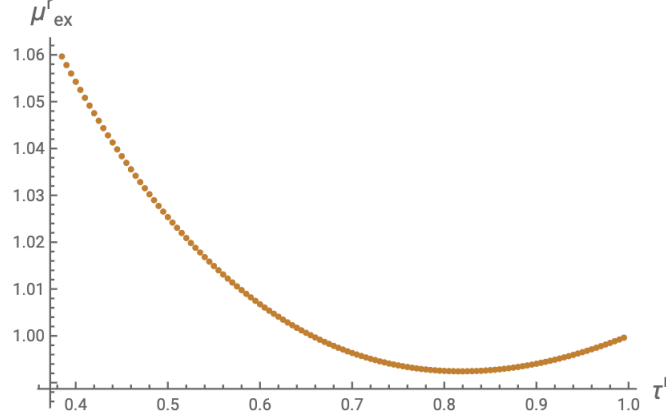
$$\mu^r(\tau_0^r, \rho_l^r) = \mu^r(\tau_0^r, \rho_g^r), \quad (10)$$

con lo cual se obtuvieron las dos ramas líquido-vapor convergentes en el punto crítico del diagrama $\tau^r - \rho^r$.

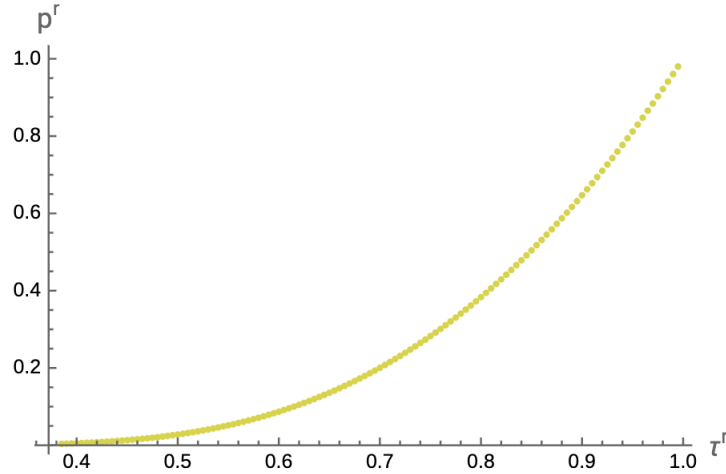
Las curvas de coexistencia presentadas en la Figura 1 se obtienen resolviendo el conjunto de ecuaciones simultáneas (9) (10) numéricamente a una temperatura fija τ_0^r en las variables ρ_l^r, ρ_g^r . Se incrementa la temperatura de manera constante en intervalos de 0.0005 en unidades reducidas hasta alcanzar el valor crítico de la misma. Para la resolución de las ecuaciones (10) se emplea el lenguaje Wolfram, particularmente el software Mathematica, donde se encuentra el módulo FindRoot, el cual se utilizó para encontrar numéricamente las raíces ρ_l^r, ρ_g^r . Debido a la forma de la condición de coexistencia del potencial químico no es necesario trabajar con el potencial químico de exceso, ya que la contribución debida a n_Q puede eliminarse de ambos lados de la condición de coexistencia cuando se fija un valor de la temperatura.



(a) Curva de coexistencia para un fluido tipo VdW en el plano $\rho^r - \tau^r$



(b) Curva de coexistencia VdW en el plano $\mu_{ex}^r - \tau^r$



(c) Coexistencia en el plano $p^r - \tau^r$ para el fluido VdW

Figura 1: Curvas de coexistencia en tres planos termodinámicos. Se presenta en la segunda Figura μ_{ex}^r/μ_c vs τ^r , donde $\mu_c \equiv \mu_{ex}^r(\tau_c, \rho_c)$.

2.2. Funciones de respuesta

Dentro del formalismo de la termodinámica clásica las funciones de respuesta, definidas matemáticamente como segundas derivadas de algún potencial termodinámico respecto a sus variables de estado, son de suma importancia para describir el estado físico de un sistema por la íntima conexión que poseen con procesos experimentales. Una función de respuesta mide la variación de algún parámetro físico en un sistema respecto a otro mientras el resto de las variables que caracterizan su estado se mantienen constantes. Por ejemplo, la compresibilidad isotérmica κ_T es la función que relaciona un incremento de presión sobre un sistema y el

decremento volumétrico (finito) manteniendo la temperatura del mismo constante, i.e., $-\Delta V/V = \kappa_T \Delta p$.

Con el objetivo de estudiar la región supercrítica de los sistemas fluidos tratados en este trabajo, se introducen algunas de las funciones de respuesta usuales en esta sección, y posteriormente se ejemplifica su uso en la descripción de fluidos supercríticos mediante el fluido de VdW.

En lo subsecuente, N denota el número de partículas del sistema, p la presión, V el volumen y T la temperatura absoluta. Las funciones de respuesta *mecánicas*, i.e., el coeficiente de expansión volumétrico y la compresibilidad isotérmica se definen respectivamente mediante [12]

$$\beta := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (11)$$

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}. \quad (12)$$

Por otro lado, las funciones de respuesta *térmicas* (capacidades caloríficas a presión y volumen *molares* constantes) se definen como

$$c_v := \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (13)$$

$$c_p := \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (14)$$

Con el objetivo de re-expresar estas funciones de respuesta en términos de la energía libre de Helmholtz y la presión, es conveniente recordar que dada una ecuación de estado de la forma $f(x, y, z) = 0$ se cumple que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (15)$$

Así mismo, el teorema de la función inversa establece que [30]

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}. \quad (16)$$

Con estos resultados, y notando que el diferencial total de la energía libre de Helmholtz para un sistema mono-componente es de la forma

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (17)$$

las funciones de respuesta son expresadas como

$$\begin{aligned} \beta &= -\frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N}}, \\ \kappa_T &= - \left[V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \right]^{-1}, \\ c_v &= -\frac{T}{N} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \right]_{V,N}. \end{aligned}$$

Para el cálculo de todas las propiedades relacionadas con la capacidad calorífica a presión constante se emplea la conocida relación termodinámica [12]

$$C_p - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa_T}. \quad (18)$$

Para poder expresar el conjunto de funciones de respuesta en coordenadas $\{\tau^r, \rho^r\}$, notando primero que a partir de la ecuación (17), debe tenerse que $p(\tau, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V}(\tau, V, N)$, lo cual, junto con la definición de la energía libre por unidad de volumen $f(\tau, \rho) := \frac{F(\tau, V, N)}{V}$ implica que las funciones de respuesta adquieren la forma

$$\beta = \frac{k_B}{\tau_c} \frac{\frac{\partial f^r}{\partial \tau^r} - \rho^r \frac{\partial f^{r2}}{\partial \tau^r \partial \rho^r}}{\rho^{r2} \frac{\partial f^{r2}}{\partial^2 \tau^r}}, \quad (19)$$

$$\kappa_T = \left(\rho^{r2} \frac{\partial^2 f^r}{\partial \rho^{r2}} \right)^{-1}, \quad (20)$$

$$c_v = \frac{k_B}{\rho_c \tau_c} \frac{\tau^r}{\rho^r} \frac{\partial f^{r2}}{\partial \rho^{r2}}, \quad (21)$$

$$c_p - c_v = \frac{\tau_c \tau^r}{\rho_c \rho^r} \frac{\beta^2(\tau^r, \rho^r)}{\kappa_T(\tau^r, \rho^r)}, \quad (22)$$

a partir de las cuales se define el conjunto de funciones de respuesta *adimensionales* mediante

$$\beta^r \equiv \frac{\tau_c}{k_B} \beta(\tau_c \tau^r, \rho_c \rho^r) = \frac{\frac{\partial f^r}{\partial \tau^r} - \rho^r \frac{\partial f^{r2}}{\partial \tau^r \partial \rho^r}}{\rho^{r2} \frac{\partial f^{r2}}{\partial^2 \tau^r}}, \quad (23)$$

$$\kappa_T^r \equiv p_c \kappa(\tau_c \tau^r, \rho_c \rho^r) = \left(\rho^{r2} \frac{\partial^2 f^r}{\partial \rho^{r2}} \right)^{-1}, \quad (24)$$

$$c_v^r \equiv \frac{1}{k_B} c_v(\tau_c \tau^r, \rho_c \rho^r) = \frac{\tau^r}{\rho^r} \frac{\partial f^{r2}}{\partial \rho^{r2}}, \quad (25)$$

$$c_p^r \equiv c_v^r + \frac{\tau^r}{\rho^r} \frac{\beta^{r2}}{\kappa_T^r}. \quad (26)$$

Estas expresiones fueron calibradas (es decir, normalizadas respecto a los valores críticos) para producir correctamente las líneas de Widom obtenidas en los artículos de Brazhkin y Ryzhov [21], en cuyo trabajo se estudia la forma analítica de las funciones de respuesta en la región supercrítica del espacio termodinámico $p - T$.

2.3. Termodinámica geométrica

Fue J.W. Gibbs, ampliamente reconocido como una de las Figuras centrales en el desarrollo teórico de la termodinámica y co-fundador de la mecánica estadística junto con J.C. Maxwell y L.E. Boltzmann, uno de los primeros en establecer la conexión entre la geometría y el comportamiento de sistemas termodinámicos en

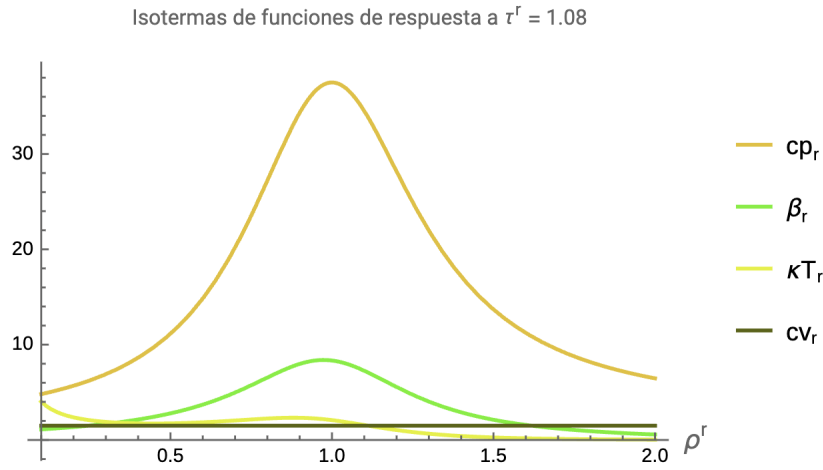


Figura 2: En la Figura se muestran isotermas de las funciones de respuesta para un fluido tipo VdW. Puede observarse la diferencia en altura de los máximos de cada una de ellas, lo cual como se verá más adelante delimita su extensión en la región supercrítica. En el modelo de VdW, la capacidad calorífica isocórica es constante, $c_v^r = \frac{3}{2}$



Figura 3: Escultura fabricada por J.C. Maxwell en 1874. Imagen tomada de: <https://cudl.lib.cam.ac.uk/view/PH-CAVENDISH-P-00016/1variables> [32].

sus trabajos “Graphical methods in the thermodynamics of fluids” [31] y “A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces” [31], definiendo una *superficie termodinámica* como una representación gráfica entre la energía interna, volumen y entropía [33]

En la Figura 3 se muestra un boceto de yeso tridimensional construido por Maxwell que representa los estados termodinámicos del agua en el espacio $U - V - S$, lo cual permitía, a diferencia del diagrama usual $P - V - T$, visualizar las transiciones de fase como discontinuidades de funciones suaves en la representación energética $U = U(S, V, \mathbf{N})$ o entrópica $S = S(U, V, \mathbf{N})$.

A pesar del enorme avance que representaron los trabajos de Gibbs, dichas superficies (o más adecuadamente, *hipersuperficies*) carecían de uno de los elementos primordiales desde el punto de vista geométrico, i.e., la noción de distancia [33]. Es entonces que a partir de ello resulta natural unir ambas disciplinas bajo un mismo marco: la termodinámica geométrica.

En terminología moderna, las superficies de Gibbs constituyen lo que formalmente se conoce como una

variedad diferenciable, objeto de estudio fundamental de la geometría diferencial. En el lenguaje formal de un matemático, una variedad diferenciable es un espacio topológico con ciertas propiedades bien definidas [34]. En términos menos formales, una variedad diferenciable constituye un conjunto de puntos (una hipersuperficie) sobre el cual pueden emplearse las herramientas del cálculo tensorial de manera *local* [23], es decir que cada punto de la variedad sea difeomórfica a un subconjunto abierto de $\mathbb{R}^n$ [34], lo cual implica que todas las herramientas del cálculo tensorial pueden aplicarse punto a punto en la variedad. Es entonces natural preguntarse, si una variedad diferenciable es un conjunto que localmente se asemeja a $\mathbb{R}^n$, ¿cómo puede medirse la distancia entre dos puntos *globalmente*? La respuesta, provista por los avances históricos en geometría diferencial, consiste en la introducción del concepto del *tensor métrico* o más comúnmente en física referida simplemente como la *métrica*.

Puesto que inexorablemente las nociones de distancia están arraigadas al concepto de distancia Euclidiana, i.e., la distancia entre dos puntos en un espacio Euclídeo, la medición de distancia sobre un espacio que es inherentemente curvo no es una tarea trivial. El tensor métrico se encarga de ello al tomar en cuenta la curvatura de la variedad de manera infinitesimal, lo cual, aunado al concepto de integración sobre curvas de la variedad (e.g. la longitud de arco) permiten definir una noción de distancia sobre cualquier variedad en la que se pueda definir un tensor métrico. Una variedad dotada de una métrica, que además es positiva definida (i.e., todos los eigenvalores de su representación matricial son estrictamente positivos), se denomina *variedad Riemanniana* [23]. Este tipo de variedad y su generalización, la variedad pseudo-Riemanniana son el objeto fundamental en física de partículas y gravitación, por lo cual el entendimiento del fundamento matemático de ellas junto con su correspondiente interpretación física es de suma importancia. El último concepto relevante para fines del estudio de superficies termodinámicas en este trabajo es el del *escalar de curvatura*, el cual es construido a partir de la contracción del tensor métrico con el tensor de curvatura de Ricci.

Habiendo ahora introducido los conceptos relevantes de geometría Riemanniana, puede discutirse su interpretación y aplicación en el marco de la termodinámica clásica. La conexión fundamental entre geometría y termodinámica se da al asociar a los estados termodinámicos en equilibrio de un sistema con puntos de una variedad diferenciable, cuyas coordenadas son las variables de estado de algún potencial termodinámico, diferenciable en todos los puntos del mismo *excepto* en aquellos puntos donde ocurre una transición de fase y los puntos críticos [35]. Los orígenes de esta relación están sentados en la teoría de fluctuaciones termodinámica, campo de estudio iniciado por Einstein al invertir la fórmula de Boltzmann para la entropía $S = k_B \log \Omega$ para calcular el número de microestados de un sistema en función de ésta. Para un tratado introductorio, sin dejar de lado la formalidad en la construcción de estas ideas, se recomienda consultar [34], mientras que la discusión geometrotermodinámica se presenta de manera completa en las referencias [35], [23], [36], [37].

Por la naturaleza geométrica del escalar de curvatura, este automáticamente es de carácter invariante, es decir, no depende del sistema coordenado particular (coordenadas termodinámicas) empleado para calcularlo. Dado un conjunto de coordenadas arbitrario $\{x^1, x^2\}$ con su correspondiente tensor métrico $g_{\alpha\beta}$, el escalar de curvatura en la convención de signos de Weinberg está dado por la ecuación [23]

$$R = -\frac{1}{\sqrt{g}} \left[\frac{\partial}{\partial x^1} \left(\frac{g_{12}}{g_{11}\sqrt{g}} \frac{\partial g_{11}}{\partial x^2} - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial g_{22}}{\partial x^1} \right) + \frac{\partial}{\partial x^2} \left(\frac{2}{\sqrt{g}} \frac{\partial g_{12}}{\partial x^1} - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial g_{11}}{\partial x^2} - \frac{g_{12}}{g_{11}\sqrt{g}} \frac{\partial g_{11}}{\partial x^1} \right) \right],$$

donde $g \equiv g_{11}g_{22} - g_{12}^2$ es el determinante del tensor métrico. Para una métrica diagonal, es evidente que la fórmula para R se transforma en

$$R = \frac{1}{\sqrt{g}} \left[\frac{\partial}{\partial x^1} \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial g_{22}}{\partial x^1} \right) + \frac{\partial}{\partial x^2} \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial g_{11}}{\partial x^2} \right) \right]. \quad (27)$$

Es esta forma del escalar la cual se emplea para el análisis de la región supercrítica.

Debido a que la energía libre de Helmholtz es ampliamente usada en el estudio de sistemas con potenciales de interacción simples y que además la métrica asociada a este potencial es diagonal, se escoge esta como

potencial termodinámico preferido para el desarrollo del resto de este trabajo. Primeramente, se elucida su aplicación para el fluido de Van-der Waals, y en el siguiente capítulo su aplicación para sistemas cargados cuyas interacciones se modelan de manera efectiva introduciendo el potencial de Wolf. En la representación de la energía libre de Helmholtz, los elementos del tensor métrico estarán dados por [23]

$$\{g_{11}, g_{12}, g_{11}\} = \left\{ -\frac{1}{k_B T V} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} (T, V, N), 0, \frac{1}{k_B T V} \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} (T, V, N) \right\}. \quad (28)$$

A partir de los cuáles, dependiendo de la forma específica de la reducción de la energía libre, se calculará el escalar de curvatura para su estudio en la región supercrítica del modelo particular estudiado.

Empleando la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen, en coordenadas $\{T, \rho\}$ los elementos métricos en (28) adquirirán la forma

$$\{g_{TT}, g_{\rho\rho}\} = \left\{ -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} (T, \rho), \frac{1}{k_B T} \frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} (T, \rho) \right\}. \quad (29)$$

Por consiguiente, en coordenadas $\{\tau^r, \rho^r\}$ serán escritos como

$$g_{\rho\rho}^r(\tau^r, \rho^r) = \frac{1}{\tau_c \rho_c^r} \frac{1}{\tau^r} \frac{\partial f^{r2}}{\partial \rho^{r2}}(\tau^r, \rho^r),$$

$$g_{\tau\tau}^r(\tau^r, \rho^r) = -\frac{k_B^2}{\tau_c \tau^r} \frac{\partial f^{r2}}{\partial \tau^{r2}}(\tau^r, \rho^r).$$

Así mismo, al ser una métrica diagonal, el determinante g está dado por

$$g^r(\tau^r, \rho^r) \equiv g_{\tau\tau}^r g_{\rho\rho}^r.$$

Una vez calculados los elementos métricos, y empleando la ecuación (27), el escalar de curvatura obtenido para este modelo es

$$R^r(\tau^r, \rho^r) = \frac{(-3 + \rho^r) \{3(-3 + \rho^r)^3 \rho^r + 2(-3 + \rho^r)[-3 + (-6 + \rho^r) \rho^r] \tau^r + 16\tau^{r2}\}}{3[(-3 + \rho^r)^2 \rho^r - 4\tau^r]^2}. \quad (30)$$

Donde se definió el escalar de curvatura reducido, R^r , mediante $R^r \equiv \frac{1}{b} R(\tau_c \tau^r, \rho_c \rho^r)$, eliminando así la aparición de las constates a, b de la expresión, lo cual permite que ésta pueda ser usada para el estudio general de fluidos dentro del modelo.

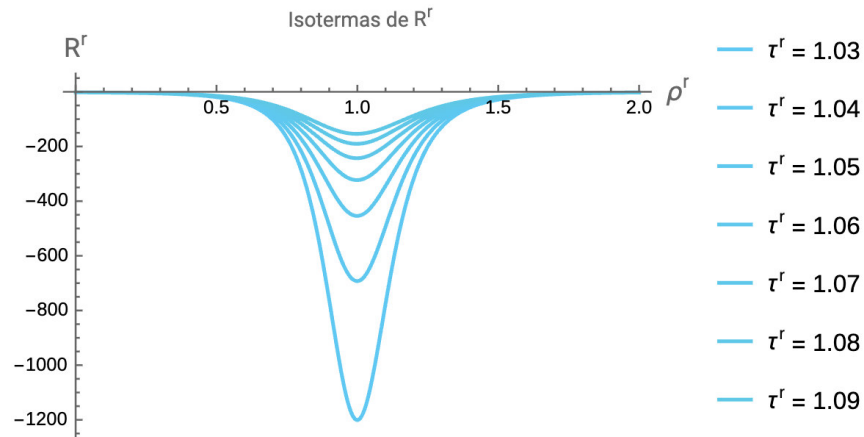


Figura 4: Isotermas del escalar de curvatura R^r en unidades reducidas respecto a los valores críticos $\{\tau_c, \rho_c\}$.

Como puede verse de la forma de (30), el resultado obtenido es una expresión analítica explícita, lo cual es consecuencia de la relativa simplicidad de la forma de la energía libre empleada en el marco que describe un fluido tipo VdW. Gracias a que la expresión tiene forma cerrada, es posible analizar de manera simple algunas de sus propiedades matemáticas como sus mínimos, empleados para el análisis de la región supercrítica del modelo, así como sus posibles divergencias dada una temperatura fija.

2.4. Región supercrítica del fluido de Van-der Waals

Con el objetivo de obtener un mejor entendimiento de la región supercrítica del diagrama de fases para sistemas fluidos, existen diversas propuestas, basadas en diversas propiedades físicas medibles, para la construcción de curvas divisoras que remuevan la homogeneidad de la misma al separar el comportamiento del fluido en regiones que exhiban un comportamiento más cercano al de una fase gaseosa o al de una fase líquida. Una de ellas es la *línea de Widom* [17], la cual es una extensión de la curva de coexistencia de un fluido, en algún espacio termodinámico particular (comúnmente, en el plano $p - T$) que emana del punto crítico. Ella suele definirse mediante los extremos de alguna propiedad física del fluido supercrítico en cuestión, como la compresibilidad isotérmica o la capacidad calorífica isobárica. En adición a las líneas de Widom, se presenta también la construcción de las curvas o líneas *ideales* en la región supercrítica, definidas aquí como la *línea Zeno* y la línea $R = 0$. Ambas ofrecen una propuesta alternativa para la división del diagrama de fases en algún espacio termodinámico particular. Finalmente, se discute la introducción de las *líneas PCI* (Parallel Critical Isocores), una novedosa propuesta de curva separatriz basada en la construcción de isócoras críticas en el espacio $p - T$ las cuales son construidas

Con el propósito de ejemplificar la aplicación de estas metodologías, y por la relativa simplicidad de la forma de las ecuaciones de estado, se ejemplifica aquí el cálculo de las múltiples líneas separatrices para el escalar de curvatura y funciones de respuesta para sistemas que pueden ser descritos mediante la ecuación de estado de Van-der Waals.

2.4.1. Estados termodinámicos límite

Para poder determinar la *extensión* de las líneas de Widom, que en este contexto se define como el estado termodinámico (T, p) donde desaparecen los extremos de la cantidad (función) a partir de la cual se construye dicha línea, se emplean dos métodos complementarios.

El primer método consiste en simplemente construir las isothermas de la cantidad estudiada, incrementar la temperatura a partir del inicio de la región supercrítica (i.e., $\tau^r = 1$) y observar *gráficamente* para qué valor de τ^r la curva no presenta más máximos o mínimos. A pesar de que suele ser útil analizar visualmente el comportamiento de las isothermas, este método no provee un valor preciso del límite en temperatura en la región supercrítica de la cantidad estudiada. Por consiguiente, el segundo método se basa en la construcción de un algoritmo que encuentre de manera numérica los máximos/mínimos de la función, partiendo de $\tau^r = 1$ e incrementando paulatinamente la temperatura hasta que el valor obtenido del máximo/mínimo (en este caso, el valor de ρ^r para el cual la función es un mínimo/máximo) sea negativo, i.e., representa un valor de densidad no físico, lo cual indicia que se alcanzó el estado termodinámico límite. Debido a que el comportamiento isotérmico de cada cantidad empleada para construir las líneas de Widom es distinto, el criterio particular empleado para determinar la temperatura a la cual terminan sus máximos/mínimos no es de carácter universal.

Por las razones expuestas previamente ambas metodologías se refuerzan entre sí, encontrando primero el límite en temperatura de la región supercrítica algorítmicamente, después evaluando dicho valor en la función estudiada y observando el comportamiento de su isoterma, confirmando así que el valor encontrado representa el último valor (hasta cierta precisión numérica, típicamente en las centésimas en unidades críticas) para el cual existe un máximo/mínimo.

2.4.2. Líneas de Widom

Previamente se discutió el concepto de la región supercrítica de algún espacio termodinámico en general, y las diversas propuestas que existen de curvas separatrices en la región supercrítica del diagrama de fases de la sustancia estudiada. Esta sección del trabajo está dedicada a la construcción de las líneas de Widom para las distintas funciones de respuesta discutidas anteriormente, así como para el escalar de curvatura termodinámico.

Primeramente, se construye la línea de Widom correspondiente al escalar de curvatura R^r a partir del resultado obtenido en (30). Lo anterior se lleva a cabo encontrando los mínimos de R_r respecto a la densidad reducida ρ^r para una temperatura particular τ^r en la región supercrítica, i.e., para temperaturas que satisfagan $\tau^r > 1$.

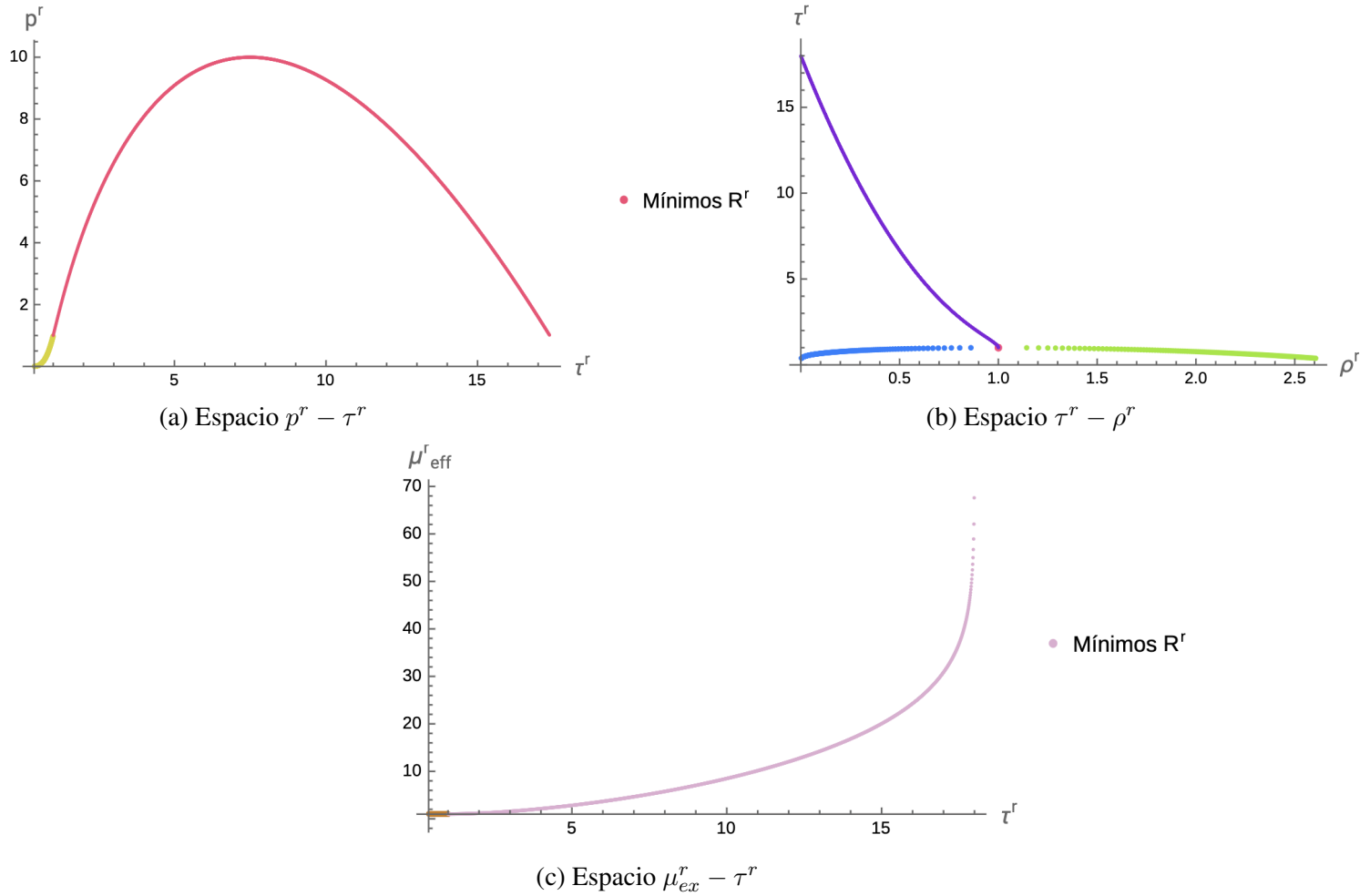
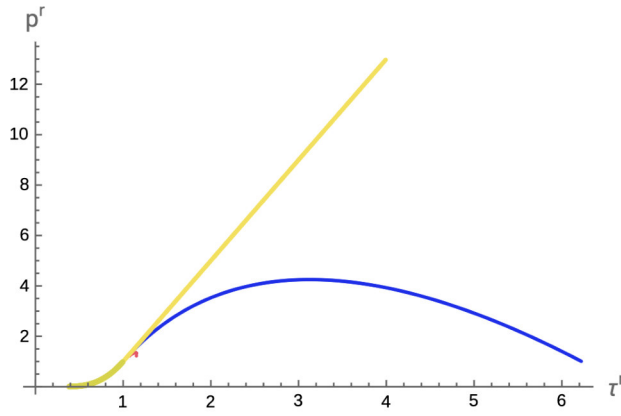


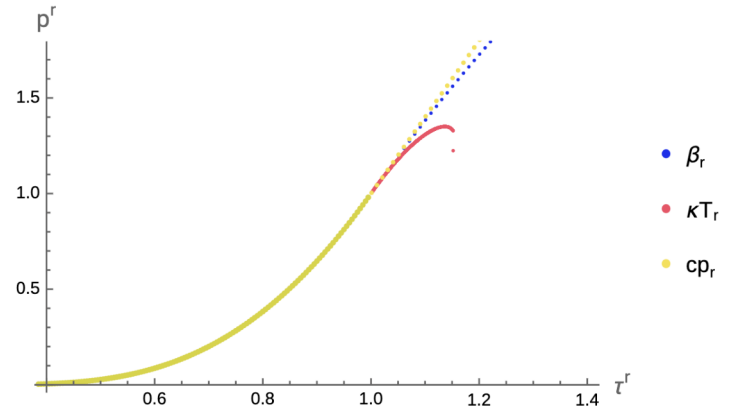
Figura 5: Línea de Widom correspondiente a los mínimos del escalar de curvatura R_r junto con su respectiva curva de coexistencia en tres espacios termodinámicos distintos.

Mediante el análisis de los estados termodinámicos límite, se encuentra que para el escalar de curvatura los mínimos desaparecen a una temperatura $\tau^r = 18.001$, como se muestra en la Figura 5. Sin embargo el estado termodinámico límite, i.e., la extensión de la línea de Widom, está localizado a una temperatura de $\tau^r = 17.371$ en unidades reducidas, ya que a partir de esta temperatura los valores de presión correspondientes no pertenecen a la región supercrítica del diagrama de fases.

A continuación, se construyen las líneas de Widom de las funciones de respuesta estudiadas en la sección 2.2, definidas como los máximos locales en las isotermas de las mismas en la región supercrítica, presentadas en la Figura 6.



(a) Curvas correspondientes a los máximos de las funciones de respuesta en el espacio $\tau^r - p^r$



(b) Acercamiento en los máximos elucidando la extensión de la línea de Widom de κT_r

Figura 6: Curvas correspondientes a los máximos de las distintas funciones de respuesta en la región supercrítica.

A partir de las expresiones encontradas para las funciones de respuesta en términos de la energía libre f^r , el coeficiente de expansión volumétrico para el modelo de VdW es:

$$\beta^r = \frac{4(-3 + \rho^r)}{3(9\rho^r - 6\rho^{r2} + \rho^{r3} - 4\tau^r)}. \quad (31)$$

De la expresión anterior, los máximos de β_r obedecen la relación [21]

$$\tau^r = -\frac{1}{4}(-3 + \rho^r)^2(-3 + 2\rho^r). \quad (32)$$

A partir de la forma analítica del coeficiente de expansión y de manera análoga al escalar de curvatura R_r , se deduce que el estado termodinámico límite del coeficiente de expansión corresponde a una temperatura $\tau^r = 6.751$, pero la temperatura correspondiente al último punto en la región supercrítica es $\tau^r = 6.221$.

Cabe notar que la obtención de expresiones analíticas para la el coeficiente de expansión volumétrico, así como Así mismo, para la compresibilidad isotérmica queda expresada como

$$\kappa_T^r = -\frac{(-3 + \rho^r)^2}{6\rho^r(9\rho^r - 6\rho^{r2} + \rho^{r3} - 4\tau^r)}. \quad (33)$$

Análogamente, los máximos de la compresibilidad son determinados a partir de la expresión analítica

$$\tau^r = -\frac{\rho^r(-3 + \rho^r)^3}{2(3 + \rho^r)}. \quad (34)$$

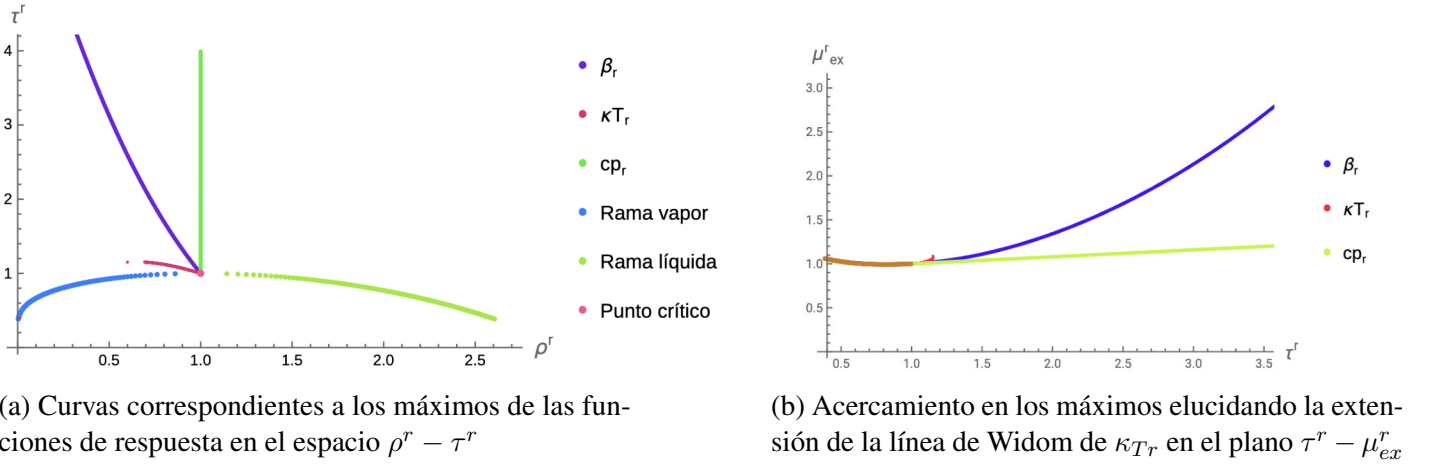
Para este caso, la temperatura reducida correspondiente al estado termodinámico límite es $\tau^r = 1.1522$.

Finalmente, la capacidad calorífica a presión constante está dada por

$$c_p^r = \frac{3}{2} - \frac{32\tau^r}{3(9\rho^r - 6\rho^{r2} + \rho^{r3} - 4\tau^r)}. \quad (35)$$

Como puede observarse en la Figura 7, los máximos de c_p^r corresponden a la isócara $\rho^r = 1$ en este espacio termodinámico, mientras que en el espacio $p^r - \tau^r$ los máximos obedecen la relación [21]

$$\tau^r = \frac{3}{4} + \frac{1}{4}p^r. \quad (36)$$



(a) Curvas correspondientes a los máximos de las funciones de respuesta en el espacio $\rho^r - \tau^r$

(b) Acercamiento en los máximos elucidando la extensión de la línea de Widom de κT_r en el plano $\tau^r - \mu_{ex}^r$

Figura 7: En la Figura se muestran las distintas curvas correspondientes a los máximos de cada función de respuesta en los espacios termodinámicos $\rho^r - \tau^r$ y $\tau^r - \mu^r$

En este caso, no existe una temperatura correspondiente a un estado termodinámico límite ya que los máximos de c_p^r pueden ser encontrados indefinidamente. Ello puede verse de la Figura 7, donde los máximos de esta corresponden a la isócara $\rho^r = 1$, extendiéndose indefinidamente en la región supercrítica del espacio $p^r - \tau^r$. Este comportamiento es característico de sistemas modelo como el gas ideal y el gas de VdW, ya que en sistemas más realistas y modelos más complejos no se observa esta característica en el c_p^r

2.4.3. Líneas ideales

Además de la existencia de las curvas separatrices anteriormente mencionadas, es de interés también la construcción de las *líneas ideales* en la región supercrítica. La primera de ellas que se estudia en este trabajo es la línea $R = 0$, se define como el conjunto de puntos de temperatura y presión tales que el escalar de curvatura se anula. Matemáticamente, $\mathcal{R} := \{(\tau_0^r, \rho_0^r) | R(\tau_0^r, \rho_0^r) = 0\}$ es el conjunto de puntos que define la línea ideal $R = 0$. El algoritmo para encontrar dicho conjunto consistió en resolver la ecuación

$$R(\tau_i^r, \rho^r) = 0, \quad (37)$$

para un valor fijo de temperatura τ_i^r y encontrando la densidad correspondiente que satisfaga la ecuación implícita entre τ^r y ρ^r . Lo anterior se realizó de manera iterativa en intervalos de temperatura $\tau_{i+1}^r = \tau_i^r + \Delta\tau^r$, con $\Delta\tau^r = 0.001$.

Se observa que de manera independiente a la temperatura el conjunto de valores que satisfacen la condición de idealidad (ec. (37)) ocurren en $\rho^r = 3$, lo cual implica que en el espacio $p^r - \tau^r$, de acuerdo a (6)

$$\lim_{\rho^r \rightarrow 3} p^r(\tau^r, \rho^r) \rightarrow \infty. \quad (38)$$

Con base en ello, puede concluirse que el modelo de VdW está limitado en densidades de orden $\rho^r \sim 3$, ya que el límite en presión en dichas coordenadas diverge, es decir, el modelo no describe adecuadamente los estados termodinámicos del fluido.

La segunda línea ideal, la cual ha sido ampliamente estudiada en la literatura, tanto de manera teórica como experimental [18] se conoce como la *línea Zeno*, definida como el conjunto de puntos para los cuales el *factor de compresibilidad* corresponde al de un gas ideal, i.e., es igual a la unidad.

En termodinámica el factor de compresibilidad se define mediante la expresión [43]

$$Z := \frac{pV}{nRT}, \quad (39)$$

donde n es el número de moles del fluido y R la constante del gas ideal. Notando que $R = N_A k_B$, en coordenadas $\{\tau, \rho\}$ el factor está dado por

$$Z(\tau, \rho) = \frac{p(\tau, \rho)}{\tau \rho}, \quad (40)$$

Es natural entonces definir el factor de compresibilidad reducido como

$$Z^r(\tau^r, \rho^r) := \frac{1}{Z_c} Z(\tau_c \tau^r, \rho_c \rho^r), \quad (41)$$

donde $Z_c := \frac{p(\tau_c, \rho_c)}{\tau_c \rho_c} \equiv \frac{p_c}{\tau_c \rho_c} = \frac{3}{8}$ es el factor de compresibilidad crítico.

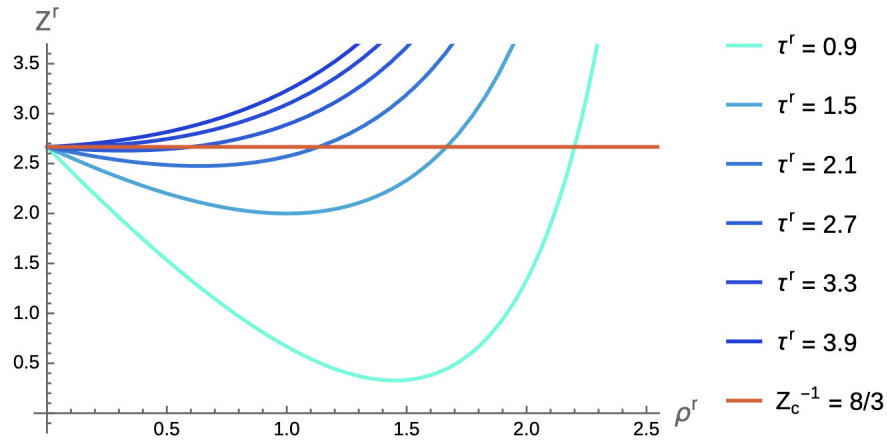


Figura 8: Isotermas del factor de compresibilidad Z^r y sus intersecciones con $Z_c^{-1} = \frac{8}{3}$

Por consiguiente, determinar la línea Zeno en coordenadas reducidas equivale a resolver la ecuación

$$Z^r = \frac{8}{3}, \quad (42)$$

de la cual se obtiene una relación implícita entre τ^r y ρ^r

$$\frac{\rho^r \frac{\partial f^r}{\partial \rho^r}(\tau^r, \rho^r) - f^r(\tau^r, \rho^r)}{\tau^r \rho^r} = \frac{8}{3}.$$

De manera similar a la obtención de otras líneas separatrices, el algoritmo implementado para obtener los estados termodinámicos correspondientes a la línea Zeno consiste en resolver la ecuación implícita anterior, a un valor de temperatura fijo, para la densidad reducida.

Al igual que para las líneas de Widom, se determina que para valores de temperatura $\tau^r < 0.099$ las soluciones numéricas correspondientes en densidad producen valores negativos (i.e., no físicos), lo cual establece un límite algorítmico de la extensión de la línea Zeno. A pesar de lo anterior, calculando explícitamente el factor de compresibilidad reducido pudo encontrarse una relación funcional analítica entre los estados termodinámicos correspondientes a la línea Zeno, dada por

$$\tau^r = -\frac{9}{8}(-3 + \rho^r). \quad (43)$$

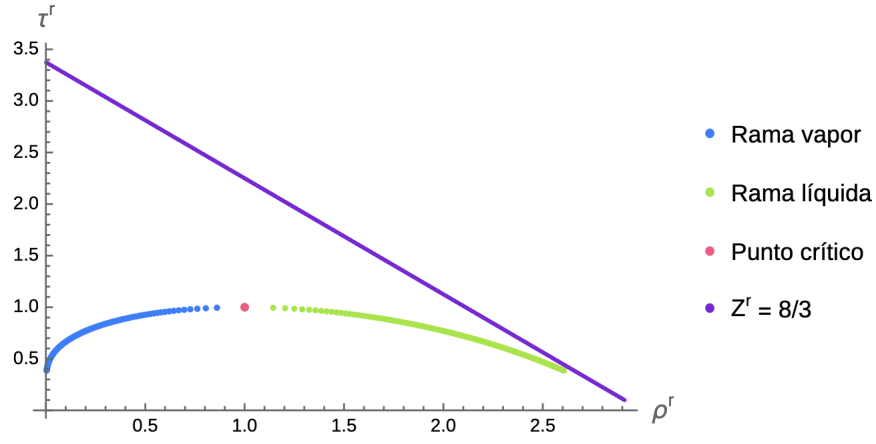


Figura 9: Línea Zeno junto con la curva de coexistencia en el plano $\rho^r - \tau^r$. A pesar de la aparente cercanía entre esta línea y la rama tipo vapor, éstas no se intersectan en ningún punto del diagrama.

Claramente, la forma analítica de la relación anterior indica que la densidad máxima correspondiente a una temperatura nula ocurre en $\rho^r = 3$. Por el contrario, la temperatura a la cual la densidad se anula es $\tau^r = 27/8 \approx 3.375$, lo cual establece un estado termodinámico límite para dicha curva separatriz, ya que más allá de este valor límite en temperatura las densidades correspondientes carecen de sentido físico.

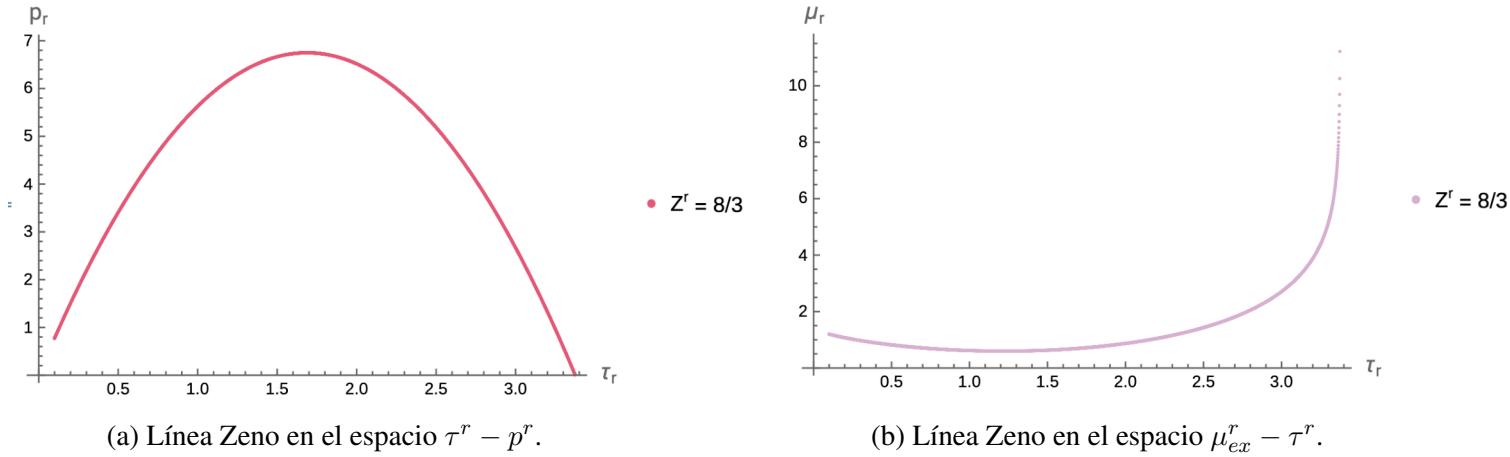


Figura 10: Línea Zeno en distintos espacios termodinámicos. En el plano $\tau^r - p^r$, ésta se extiende por debajo de la región supercrítica hasta un valor de presión nulo. Al igual que otras líneas separatrices, se emplea el potencial químico de exceso para su visualización en este espacio.

Finalmente, se presenta en la Figura 10 la línea Zeno en los espacios termodinámicos $p^r - \tau^r$, $\mu_{ex}^r - \tau^r$. Puede observarse que en el espacio $\tau^r - p^r$ las presiones encontradas se adentran en la región subcrítica, siendo la presión terminal nula, correspondiendo al estado termodinámico límite en temperatura. Ello también puede verse directamente de la expresión (6).

2.4.4. Líneas $PCI^\pm$

La postura convencional concerniente a la transición líquido vapor más allá del punto crítico establece que no existe manera de distinguir entre una fase líquida o una fase gaseosa, es decir, el fluido se encuentra en una sola fase supercrítica. Numerosos experimentos y simulaciones computacionales en los últimos treinta años han retado esta visión, a partir de lo cual se han generado numerosas propuestas, dentro del área de la fenomenología de fluidos supercríticos, que sugieren la existencia de curvas separatrices en la región supercrítica las cuales dividen al fluido en fases tipo gas y tipo líquido. Las *líneas* $PCI^\pm$ (cuyo nombre proviene del signo

del valor de presión desplazada empleado para su cálculo, definido más adelante) son una novedosa propuesta basada en una analogía entre el modelo de Ising y los sistemas fluidos [24]. El modelo de Ising es una descripción mecánico-estadística de un sistema ferromagnético en el cual se representa el estado del sistema mediante un conjunto de variables discretas, las cuales juegan el papel del momento magnético asociado al “espín” de átomos individuales, en un arreglo cuadrático (una red) de dimensión d ($d = 1, 2, 3$) [25]. A cada configuración de este sistema se le asigna una energía, dada por el Hamiltoniano de interacción del mismo que depende de los valores que puede tomar cada momento magnético en la red y del campo magnético externo H aplicado sobre la red [26]. La construcción de las líneas PCI se basa en la analogía entre las funciones que describen sistemas magnéticos y sistemas fluidos, identificándose la *susceptibilidad magnética* $\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T$ con la *susceptibilidad isotérmica* (o la *compresibilidad isotérmica*), la presión con el campo magnético H y la magnetización m con la densidad ρ [13]. Con base en la definición de la línea de Widom, el artículo argumenta que los máximos de χ a T constante generan dos líneas de cruce por encima de la temperatura crítica T_c [24]. En el modelo de Ising, dichas líneas distinguen 3 estados; estados tipo ferromagnetismo positivo, estados paramagnéticos y estados tipo ferromagnetismo negativo. De manera análoga, las líneas PCI en el diagrama de fases $T - p$ separan al fluido supercrítico en tres regiones distintas: fase tipo-líquido, fase tipo-gas y una fase fluida indistinguible. En conclusión, los autores argumentan que aunque esté bien demostrado que los puntos críticos asociados a transiciones tipo líquido-gas y ferromagnética-paramagnética pertenecen a la misma clase de universalidad de Ising 3D, la descripción de ambos fenómenos bajo el mismo marco teórico de universalidad crítica aún no está completa [24].

La construcción algorítmica de las líneas PCI para el fluido de VdW puede resumirse en el siguiente algoritmo:

- A partir de la densidad de energía libre, o de la ecuación de estado, obtener la presión en coordenadas reducidas como función de las variables τ^r y ρ^r .
- Una vez obtenida la presión, calcular la presión “desplazada”, δp^r definida como la diferencia entre la presión y la presión evaluada en la isócora crítica

$$\delta p^r (T^r, \rho^r) \equiv p^r (T^r, \rho^r) - p^r (T^r, 1), \quad (44)$$

ya que en coordenadas críticas, $\rho^r = 1$.

- Habiendo obtenido δp^r , fijar un valor del mismo, δp_0^r , y resolver numéricamente la relación implícita resultante entre τ^r y ρ^r para un valor fijo de la temperatura τ_0^r . Matemáticamente, se buscan soluciones a la ecuación

$$\delta p^r (\tau^r, \rho^r) - \delta p_0^r = 0, \quad (45)$$

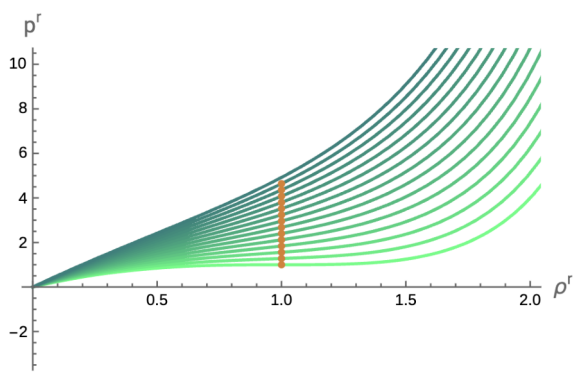
donde, al fijar $\tau^r = \tau_0^r$ se obtiene una correspondiente solución ρ_0^r .

- Iterando sobre un arreglo de temperaturas, a un valor de δp_0^r dado, se obtiene un conjunto de estados termodinámicos $\{(\tau_i^r, \rho_i^r)\}$, los cuales son sustituidos en la expresión para la susceptibilidad isotérmica (el cual es el análogo de la susceptibilidad magnética)

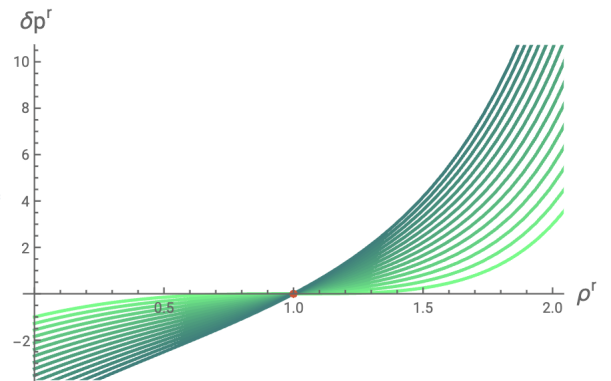
$$\theta^r (\tau^r, \rho^r) = \left(\frac{\partial \rho^r}{\partial p^r} \right)_{\tau^r}, \quad (46)$$

con lo que se obtiene un correspondiente arreglo de valores de la susceptibilidad.

- Una vez obtenido dicho arreglo, se identifica el máximo local de la susceptibilidad como función de la temperatura, al cual le corresponde un estado termodinámico particular $(\tau_{max}^r, \rho_{max}^r)$, el cual corresponde a un punto en el diagrama $\tau^r - p^r$ de las líneas PCI.



(a)



(b)

Figura 11: Isotermas de la presión en coordenadas críticas para el fluido de VdW. Los puntos naranjas corresponden a las isócoras críticas, las cuales colapsan en un solo punto en la isotermas de la presión desplazada δp^r , como se muestra en la Figura (b). De abajo hacia arriba, el conjunto de temperaturas reducidas es $\{\tau^r\} = \{1., 1.07, 1.14, 1.21, 1.28, 1.35, 1.42, 1.49, 1.56, 1.63, 1.7, 1.77, 1.84, 1.91\}$

Dependiendo de si el valor de δp_0^r es elegido positivo o negativo, el algoritmo anterior es empleado para construir la línea PCI^+ o la línea PCI^- respectivamente.

En la Figura 11 se observan las isotermas de la presión como función de la densidad ρ^r , así como las isócoras críticas, las cuales colapsan en un solo punto en el diagrama $\tau^r - p^r$.

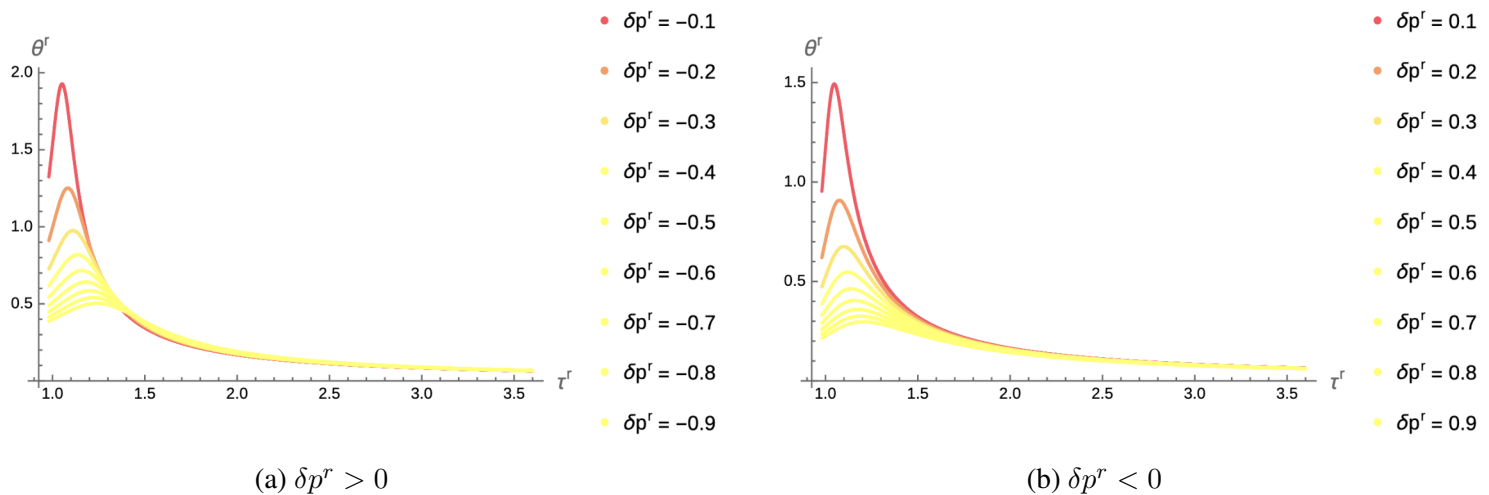


Figura 12: Máximos de la susceptibilidad isotérmica como función de la temperatura. Se muestran la curva obtenida para valores positivos (Figura (a)) y negativos (Figura (b)) de δp^r .

Se muestra la susceptibilidad isotérmica θ^r como función de la temperatura τ^r para diferentes valores de δp^r (Figura 12 a) y b), donde claramente se observan máximos globales, dentro del rango de validez físico de las variables involucradas, cerca del punto crítico. Es a partir de la determinación de los estados termodinámicos que generan estos máximos que se construyen las líneas $PCI^\pm$ mediante la aplicación del algoritmo elucidado previamente. Se muestran las correspondientes líneas $PCI^\pm$ obtenidas en la Figura 13.

Las líneas $PCI^\pm$ encontradas dividen la región supercrítica del fluido VdW en tres regiones distintas; fase tipo-líquido, fase indistinguible y fase tipo-gas, las cuáles son análogas a las regiones ferromagnética positiva, paramagnética y ferromagnética negativa del modelo de Ising [24].

Para concluir el capítulo, se muestra en el espacio $\tau^r - p^r$ una comparación de todas las curvas separatrices en la región supercrítica construidas en este trabajo, para el fluido de Van-der Waals, elucidando la extensión

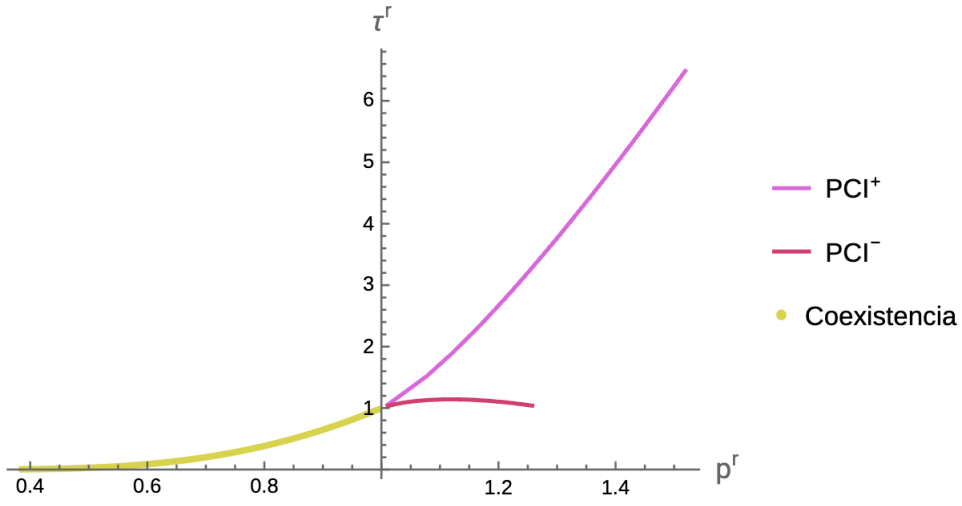


Figura 13: Líneas $PCI^\pm$ obtenidas para el fluido tipo VdW. Se observa claramente cómo la línea PCI^+ se extiende significativamente más que la línea PCI^- en el diagrama $\tau^r - p^r$.

de cada una de ellas.

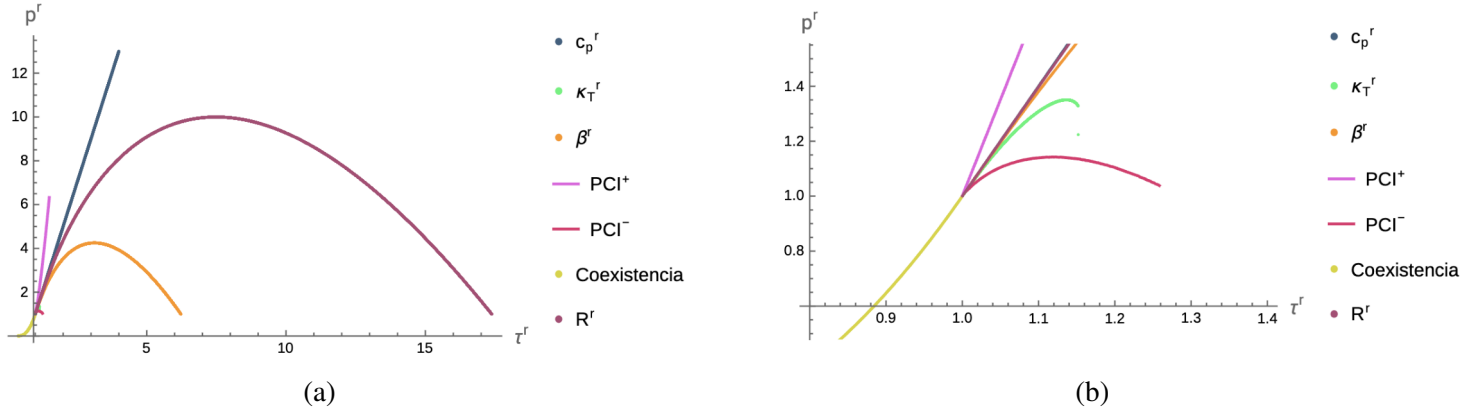


Figura 14: Comparación de las curvas separatrices en la región supercrítica del diagrama de fases $\tau^r - p^r$. Se muestran las líneas $PCI^\pm$, la curva de coexistencia y las líneas de Widom correspondientes a los extremos del escalar de curvatura y las funciones de respuesta.

En la segunda imagen de la Figura 14 se muestra un acercamiento en la vecindad del punto crítico, resaltando particularmente la extensión de la línea PCI^- y la línea de Widom correspondiente a los máximos la compresibilidad isotérmica κ_T^r .

3. Aplicación a sistemas cargados

En el capítulo previo, se introdujeron las herramientas necesarias para el análisis de la región supercrítica de sistemas fluidos, presentando de manera secuencial la obtención de curvas de coexistencia de los mismos, y a continuación diversas propuestas para la extensión de la misma en distintos espacios termodinámicos mediante el análisis de anomalías en cantidades termodinámicas relevantes en la vecindad del punto crítico. Dichas metodologías fueron aplicadas para el estudio de un fluido que puede ser modelado de manera cuantitativa por la ecuación de Van-der Waals, elegida por su relativa simplicidad y enorme estudio dentro de la literatura, así como la posibilidad de derivar de ella relaciones termodinámicas analíticas para la descripción de la región supercrítica del fluido. Debido a ello, el fluido de VdW permite la comparación entre el análisis analítico y el análisis numérico para la construcción de las líneas de Widom y las líneas ideales, lo cual es un buen indicador de que la metodología numérica implementada funciona de manera adecuada y por ende puede aplicarse a sistemas en los cuales el análisis analítico de las ecuaciones de estado para la construcción de curvas separatrices en la región supercrítica se vuelve complicado o enteramente imposible.

El resto de este trabajo se dedica al análisis de la región supercrítica de fluidos cargados, específicamente aquellos fluidos cuyas interacciones moleculares son modeladas por el *potencial de Wolf*, una metodología alternativa para modelar las interacciones Coulómbicas a pares de largo alcance en sistemas electrolíticos, de manera que aumente la eficiencia computacional (i.e., una reducción en el tiempo de cómputo) en simulaciones Monte-Carlo de este tipo de sistemas [7] [3].

El método de Wolf emplea un potencial efectivo que modela un fluido electroneutro de N partículas de diámetro σ y cargas q y $-q$ dado por

$$\phi(x; \alpha) \equiv \frac{\phi_W(x)}{\epsilon} = \begin{cases} \infty & , x < 1 \\ -\frac{\text{erfc}(\alpha x)}{x} + \frac{\text{erfc}(\alpha x_c)}{x_c} & , 1 \leq x \leq x_c \\ 0 & , x \geq x_c \end{cases} \quad (47)$$

donde $x = r/\sigma$ es la distancia reducida entre dos partículas, $\epsilon = q^2/\sigma$ es la profundidad energética del pozo, α^{-1} es el rango del potencial y x_c es la distancia de corte. Para este trabajo, se empleó la relación [38]

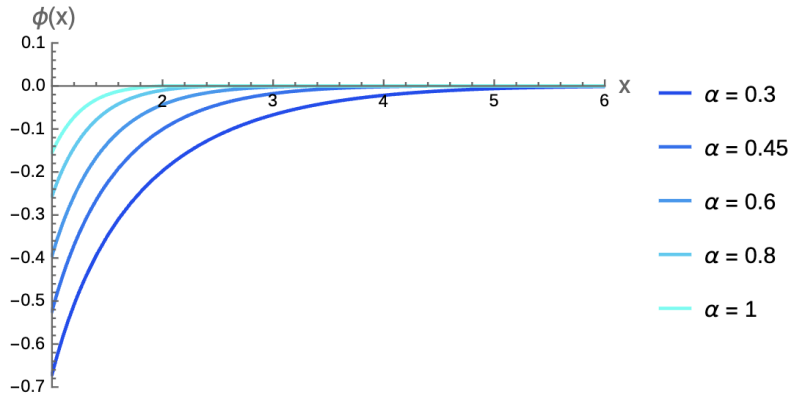


Figura 15: Potencial efectivo en el modelo de Wolf para distintos inversos del rango considerados en este trabajo.

$$x_c = \frac{2}{\alpha}, \quad (48)$$

entre la distancia de corte y el alcance inverso del potencial α . Esta relación entre los parámetros α y la distancia de corte x_c proviene a partir de la reproducción de resultados de simulación obtenidos mediante el método de Ewald [10]. Simulaciones empleando este método la relación entre la caja de simulación cúbica y el radio de

corte es $x_c = \frac{1}{2}L$, determinándose que para reproducir dichos resultados la relación entre el parámetro α en el potencial de Wolf y la longitud de la caja de simulación L debe ser de la forma $\alpha = \frac{4}{L}$. Como suele suceder en el tratamiento de sistemas cargados, el fenómeno de *apantallamiento eléctrico* es de gran importancia para modelar correctamente las interacciones electrostáticas del fluido estudiado. Es por ello que la convención de imagen mínima, i.e., el considerar solamente una imagen de cada partícula en las condiciones periódicas de frontera para la interacción a pares [6], puede ser implementada si el número de partículas en la simulación está restringido mediante la desigualdad $N > 64\rho^*/\alpha^3$, a partir de la cual se restringió el conjunto de valores posibles de α al rango $0.3 \leq \alpha \leq 1$ en intervalos de 0.1 para la obtención de los coeficientes perturbativos [38].

3.1. Termodinámica del fluido tipo Wolf

Con el propósito de obtener la termodinámica de los sistemas descritos de manera efectiva por el método de Wolf, se obtuvo la energía libre de Helmholtz (a partir de ahora denotada por $A(T, V, N)$) *reducida* del modelo siguiendo el método perturbativo de Zwanzig [39], i.e., se construyó la energía libre de Helmholtz como una expansión en serie de inversos de la temperatura absoluta ($\gamma \equiv \frac{\epsilon}{k_B T}$) como una contribución extra a las componentes ideal y de esferas duras

$$\frac{A(T, V, N)}{Nk_B T} := a(T, \rho) = a_{HS} + a_{ID} + \gamma a_1 + \gamma^2 a_2 + \gamma^3 a_3, \quad (49)$$

siendo T la temperatura absoluta, V el volumen, N el número de partículas y ρ la densidad de partículas, definida como $\rho := \frac{N}{V}$. Los términos que componen la energía libre son, respectivamente, a_{HS} , la contribución de esferas duras [40]

$$a_{HS} = -\frac{3\pi\sigma^3\rho(\pi\sigma^3\rho - 8)}{(\pi\sigma^3\rho - 6)^2},$$

a_{ID} , la contribución del gas ideal [41]

$$\begin{aligned} a_{ID} &= \frac{A_{ID}(T, V, N)}{Nk_B T} = -\left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right) + 1\right] \\ &= \ln(\lambda^3\rho) - 1, \end{aligned}$$

donde $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie, y finalmente el conjunto $\{a_i\}$, $i = 1, 2, 3$, está compuesto de los términos de TPT (Thermodynamic Perturbation Theory).

En este trabajo, se emplea una ecuación de estado *analítica*, *WEOS* (Wolf Equation of State) en la cual los términos perturbativos de la expansión de Zwanzig son obtenidos mediante un procedimiento de ajuste polinómico en η de los términos a_1 , a_2 , a_3 para cada valor de α en el intervalo descrito anteriormente.

$$a_1(\eta, \alpha) = A_1\eta + B_1\eta^2, \quad (50)$$

$$a_2(\eta, \alpha) = A_2\eta + B_2\eta^2 + C_2\eta^3, \quad (51)$$

$$a_3(\eta, \alpha) = A_3\eta + B_3\eta^2 + C_3\eta^3. \quad (52)$$

Consecuentemente, los coeficientes polinómicos obtenidos son parametrizados como funciones de α , generando los siguientes resultados para cada término perturbativo [38]

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.6263 & -3.2796 \\ 3.4842\alpha^2 & -4.6205\alpha^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha^{-1} \\ \alpha^{-2} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.1092 & -0.1266 \\ -0.6904 & 0.7194 \\ 1.0366 & -1.0106 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha^{-1} \\ \alpha^{-2} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} A_3 \\ B_3 \\ C_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.0029 & 0.0083 & -0.0061 \\ 0.0181 & -0.0469 & 0.0319 \\ -0.0210 & 0.0552 & -0.0377 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha^{-1} \\ \alpha^{-2} \end{pmatrix}.$$

Para una discusión completa entre los resultados de simulación y la ecuación de estado analítica véase la referencia [38].

En lo subsecuente, se trabajará en coordenadas termodinámicas reducidas con los parámetros físicos del sistema, definidas mediante

$$\{T, \rho\} \mapsto \left\{ \frac{k_B}{\epsilon} T, \sigma^3 \rho \right\} \equiv \{T^*, \rho^*\}. \quad (53)$$

Consecuentemente, la energía libre en dichas unidades se define formalmente mediante

$$a^* = a^*(T^*, \rho^*) \equiv a \left(\frac{\epsilon}{k_B} T^*, \sigma^{-3} \rho^* \right).$$

Una vez obtenida la expresión completa de la energía libre reducida para el fluido de Wolf, y a partir de relaciones termodinámicas estándar, la presión, potencial químico y factor de compresibilidad son calculados respectivamente mediante

$$p^*(T^*, \rho^*) = \rho^{*2} T^* \frac{\partial a^*}{\partial \rho^*}(T^*, \rho^*), \quad (54)$$

$$\mu^*(T^*, \rho^*) = \frac{\partial}{\partial \rho^*} (\rho^* a^*(T^*, \rho^*)), \quad (55)$$

$$Z^*(T^*, \rho^*) = \rho^* \frac{\partial a^*}{\partial \rho^*}(T^*, \rho^*), \quad (56)$$

$$\text{donde } p^* = \frac{\sigma^3}{\epsilon} p, \mu^* = \mu / k_B T.$$

3.1.1. Curva de coexistencia

A partir de las expresiones para la presión y potencial químico en unidades reducidas, se determinan las curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido de Wolf resolviendo las condiciones estándar de equilibrio entre fases a una temperatura y α fijos T_0^*, α_0 :

$$\begin{aligned} p^*(T_0^*, \rho_l^*, \alpha_0) &= p^*(T_0^*, \rho_g^*, \alpha_0), \\ \mu^*(T_0^*, \rho_l^*, \alpha_0) &= \mu^*(T_0^*, \rho_g^*, \alpha_0). \end{aligned}$$

Así mismo, al ser α un parámetro libre en el sistema, la localización del punto crítico (T_c^*, ρ_c^*) , es encontrada mediante la resolución del conjunto de ecuaciones donde tanto la pendiente como la curvatura (i.e., la segunda parcial respecto a la densidad) de la isoterma en la presión son nulas, i.e., es obtenido mediante la resolución del sistema $\left(\frac{\partial p^*}{\partial \rho^*} \right)_{\alpha=\alpha_0} = 0, \left(\frac{\partial^2 p^*}{\partial \rho^{*2}} \right)_{\alpha=\alpha_0} = 0$ de igual manera que para la coexistencia, fijando un valor específico para $\alpha, \alpha = \alpha_0$.

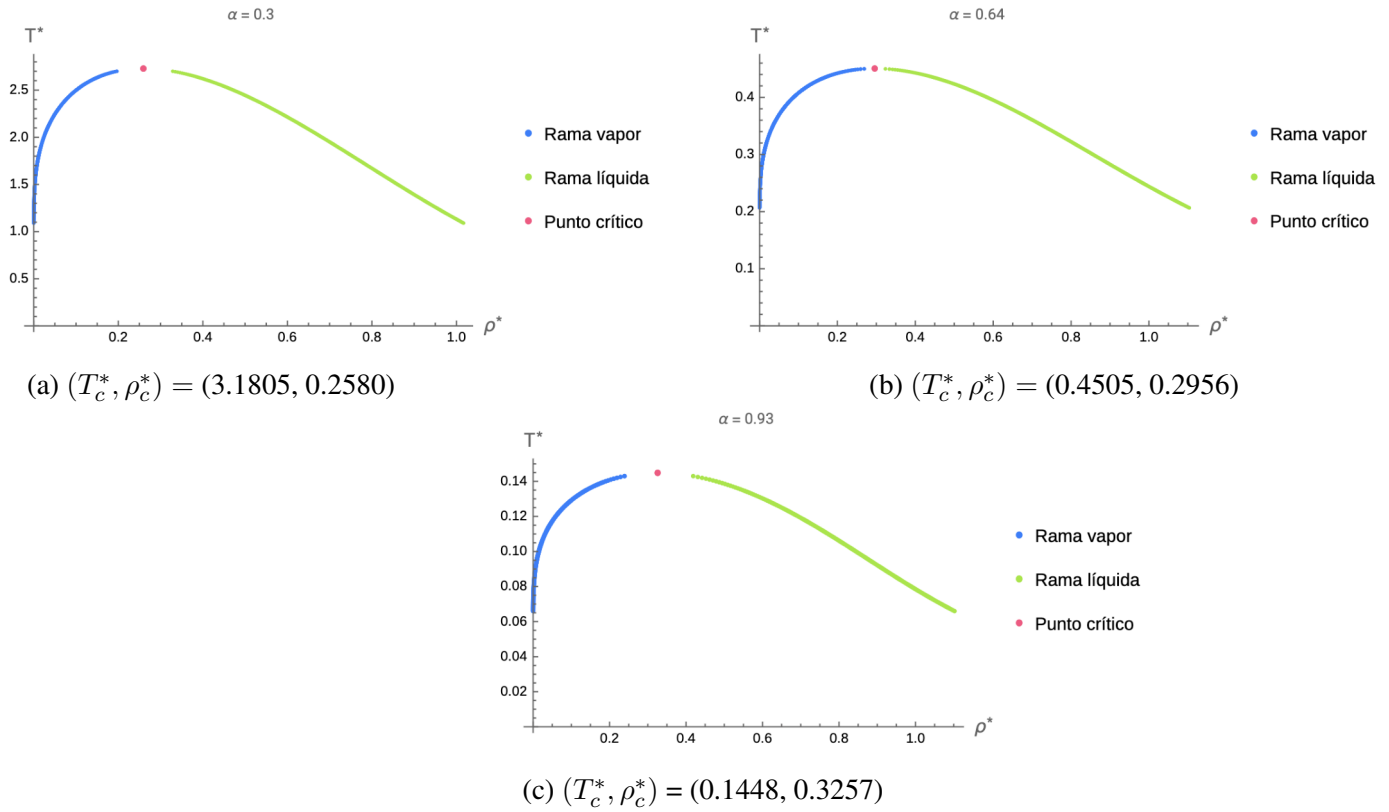


Figura 16: Curvas de coexistencia para el potencial de Wolf para distintos valores de α con sus respectivos valores críticos. La curva turquesa corresponde a la rama tipo líquida, mientras que la curva azul marino corresponde a la rama tipo vapor.

Como puede verse de la Figura 16, a diferencia de otros esquemas descriptivos de sistemas fluidos, e.g., VdW, la aparición del parámetro libre α tiene como consecuencia la variación en la localización del punto crítico para el fluido. Se observó también que la localización del punto crítico descende en temperatura conforme aumenta el valor de α , es decir, conforme disminuye el alcance del potencial. Se muestra a continuación una tabla de los valores críticos obtenidos como función del alcance inverso α .

α	T_c^*	ρ_c^*	p_c^*
0.3	2.72873	0.259346	0.254749
0.4	1.42076	0.267271	0.136888
0.5	0.83833	0.27753	0.0840018
0.6	0.532801	0.290083	0.0559219
0.7	0.353915	0.304394	0.0391449
0.8	0.240284	0.318361	0.028073
0.9	0.163229	0.326167	0.0199909
1.0	0.108274	0.317101	0.0135678

Cuadro 1: Valores críticos obtenidos en temperatura, densidad y presión como función de α . Se obtienen los estados termodinámicos (T_c^*, ρ_c^*) mediante la resolución de las ecuaciones para el punto crítico, y a partir de ello se calculan los correspondientes valores para la presión crítica.

3.1.2. Funciones de respuesta

De manera análoga a la derivación de la forma de las funciones de respuesta para el fluido de Van-der Waals, esta se lleva a cabo empleando la forma reducida de la energía libre de Helmholtz $a(T, \rho) = \frac{A(T, V, N)}{k_B N T}$, y la presión (calculada a partir de la ec. (54)). Con ello, el *coeficiente de expansión volumétrico*, β , será

$$\beta^*(T^*, \rho^*) \equiv \frac{\epsilon}{k_B} \beta \left(\frac{\epsilon}{k_B} T^*, \sigma^{-3} \rho^* \right) = \frac{1}{\rho^*} \frac{\left(\frac{\partial p^*}{\partial T^*} \right)_{\rho^*}}{\left(\frac{\partial p^*}{\partial \rho^*} \right)_{T^*}}, \quad (57)$$

mientras que la *compresibilidad isotérmica* κ_T adquirirá la forma

$$\kappa_T^*(T^*, \rho^*) \equiv \frac{\epsilon}{\sigma^3} \kappa_T \left(\frac{\epsilon}{k_B} T^*, \sigma^{-3} \rho^* \right) = \left(\rho^* \left(\frac{\partial p^*}{\partial \rho^*} \right)_{T^*} \right)^{-1}, \quad (58)$$

así mismo, la *capacidad calorífica isocórica* será obtenida mediante

$$c_v^*(T^*, \rho^*) \equiv \frac{1}{k_B} c_v \left(\frac{\epsilon}{k_B} T^*, \sigma^{-3} \rho^* \right) = -T^* \frac{\partial^2}{\partial T^{*2}} (T^* a^*), \quad (59)$$

y finalmente, de la ec. (18) la *capacidad calorífica isobárica* está dada por

$$c_p^*(T^*, \rho^*) \equiv \frac{1}{k_B} c_p \left(\frac{\epsilon}{k_B} T^*, \sigma^{-3} \rho^* \right) = c_v^* + \frac{T^* \beta^{*2}}{\rho^* \kappa_T^*}. \quad (60)$$

Las expresiones anteriores están dadas en términos de las coordenadas T^*, ρ^* , lo cual permite realizar los cálculos relevantes a la termodinámica de la región supercrítica del modelo en unidades *adimensionales*. Con el propósito de estudiar la región supercrítica en distintas unidades, se emplearán también *coordenadas críticas*, i.e., coordenadas termodinámicas reducidas respecto a los valores críticos del sistema, los cuales, como se mostró anteriormente, dependen del alcance inverso α .

3.2. Escalar de curvatura

Dado que R es una cantidad invariante, la elección de coordenadas termodinámicas para calcularlo es mera cuestión de conveniencia. Tomando la energía libre de Helmholtz como elección de potencial termodinámico para su cálculo, y recordando que $f(T, \rho) := \frac{A(T, V, N)}{V}$ y $a(T, \rho) := \frac{A(T, V, N)}{k_B N T}$, se tendrá que los elementos del tensor métrico (ec. (29)) en términos de la energía libre $a(T, \rho)$ serán

$$g_{TT}(T, \rho) = -\frac{\rho}{T} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T a(T, \rho)),$$

$$g_{\rho\rho}(T, \rho) = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} (\rho a(T, \rho)).$$

Trabajando ahora en coordenadas T^*, ρ^* , transformando apropiadamente los elementos del tensor métrico, el *escalar de curvatura reducido* (en coordenadas *) se define a partir de la ecuación (27) mediante

$$R^* \equiv \frac{1}{\sigma^3} R \left(\frac{\epsilon}{k_B} T^*, \sigma^{-3} \rho^* \right). \quad (61)$$

Al igual que para el caso de las funciones de respuesta, el escalar de curvatura en dichas coordenadas es una cantidad adimensional, lo cual permite su análisis libre de los parámetros físicos que caracterizan el sistema (con excepción del alcance inverso α , por supuesto).

3.3. Análisis de la región supercrítica del fluido tipo Wolf

Esta sección del capítulo está dedicada al análisis completo de la región supercrítica para un fluido tipo Wolf. Se presentan las líneas de Widom obtenidas a partir de las distintas funciones de respuesta definidas anteriormente, así como del escalar de curvatura, todo ello en coordenadas críticas. Se construyen también las *líneas ideales*, i.e., la línea $Z = 1$ y la línea $R = 0$ para este modelo, y dentro de ello se discute cómo el modelo no predice correctamente los estados termodinámicos correspondientes a la línea ideal $R = 0$, encontrando por lo tanto una limitación en este modelo para explorar dicha región termodinámica. A continuación, se desarrollan las líneas PCI para el fluido tipo Wolf, presentándolas como función del alcance inverso α , y se discute su rol alternativo en las distintas propuestas de curvas separatrices de la región supercrítica. Finalmente, la última sección del capítulo está dedicada brevemente a la construcción de las curvas separatrices de un fluido que puede ser modelado mediante el potencial entre partículas de tipo *pozo cuadrado* con el objetivo de comparar un sistema modelo típico no cargado con el sistema cargado estudiado en este trabajo, analizando así la equivalencia entre ellas y las curvas obtenidas con el potencial de Wolf a través de la relación entre los parámetros λ y α de cada sistema respectivamente.

Hasta el momento, todos los cálculos se han realizado en el conjunto de coordenadas reducidas respecto a los parámetros físicos del sistema, $\{T^*, \rho^*\} = \left\{ \frac{k_B}{\epsilon} T, \sigma^3 \rho \right\}$. Ello implica que los valores críticos obedecerán también una relación de la misma forma, i.e., debe tenerse que $T_c^* = \frac{k_B}{\epsilon} T_c$ y $\rho_c^* = \sigma^3 \rho_c$. De manera análoga al fluido de VdW, trabajando ahora en coordenadas reducidas respecto a los valores críticos,

$$\{T, \rho\} \mapsto \left\{ \frac{T}{T_c}, \frac{\rho}{\rho_c} \right\} \equiv \{T^r, \rho^r\},$$

se tendrá que la relación entre las coordenadas en unidades estrella (*) y unidades críticas (r) será

$$\{T^*, \rho^*\} \mapsto \left\{ \frac{T^*}{T_c^*}, \frac{\rho^*}{\rho_c^*} \right\} = \{T^r, \rho^r\}. \quad (62)$$

En este nuevo sistema coordenado se define la energía libre reducida mediante

$$\frac{A(T, V, N)}{k_B N T} := a(T, \rho) \mapsto a^*(T^*(T^r), \rho^*(\rho^r)) \equiv a^r(T^r, \rho^r),$$

a partir de la cual se construye el escalar de curvatura y las funciones de respuesta para su análisis en la región supercrítica. A pesar de ser una expresión analítica relativamente simple comparada con las de otros sistemas (por ejemplo, los fluidos descritos mediante un potencial de pozo cuadrado, discutido más adelante) no se presenta una expresión explícita de la energía libre debido a su extensión.

Primeramente, la presión, el potencial químico y el factor de compresibilidad en coordenadas críticas están dados respectivamente por

$$p^r(T^r, \rho^r) = \frac{\rho_c^* T_c^*}{p_c^*} T^r \rho^{r2} \left(\frac{\partial a^r}{\partial \rho^r} \right)_{T^r}, \quad (63)$$

$$\mu^r(T^r, \rho^r) = \frac{\partial}{\partial \rho^r} (\rho^r a^r), \quad (64)$$

$$Z^r(T^r, \rho^r) = \frac{1}{Z_c^*} \rho^r \left(\frac{\partial a^r}{\partial \rho^r} \right)_{T^r}. \quad (65)$$

Debido a que en la expresión para el potencial químico incluye la energía libre de manera explícita, al igual que en VdW se definió una *energía libre de exceso*, calculada a partir de la remoción de la contribución logarítmica proveniente de la longitud de onda térmica de de-Broglie mediante

$$a_{ex}^r \equiv a^r - \frac{3}{2} \log \left(\frac{h^2}{2m\pi\epsilon\sigma^2} \right), \quad (66)$$

a partir de la cual se definió el *potencial químico de exceso*

$$\mu_{ex}^r := \frac{1}{\mu_{ex}^c} \frac{\partial}{\partial \rho^r} (\rho^r a_{ex}^r), \quad (67)$$

donde $\mu_{ex}^c \equiv \mu_{ex}(T_c^*, \rho_c^*)$. Lo anterior se realizó con el propósito de visualizar las curvas separatrices de la región supercrítica en el espacio termodinámico $\mu - T$, donde la remoción de la contribución ideal de la energía libre equivale a definir un nuevo valor de referencia para el potencial químico.

Para el cálculo del escalar de curvatura, aplicando la transformación de coordenadas a los elementos métricos, es conveniente definir las cantidades

$$\gamma_{T^r} = \frac{\rho^r}{T^r} \frac{\partial^2}{\partial T^{r2}} (T^r a^r), \quad (68)$$

$$\gamma_{\rho^r} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^{r2}} (\rho^r a^r), \quad (69)$$

a partir de las cuales, denotando $\gamma^r \equiv \gamma_{T^r}^r \gamma_{\rho^r}^r$, la fórmula explícita para calcular el escalar en coordenadas T^r, ρ^r será

$$R^r(T^r, \rho^r) = \frac{1}{\rho_c^* \sqrt{-\gamma^r}} \left[\frac{\partial}{\partial T^r} \left(\frac{1}{\sqrt{-\gamma^r}} \frac{\partial \gamma_{\rho^r}^r}{\partial \rho^r} \right) - \frac{\partial}{\partial \rho^r} \left(\frac{1}{\sqrt{-\gamma^r}} \frac{\partial \gamma_{T^r}^r}{\partial T^r} \right) \right]. \quad (70)$$

Bajo el mismo cambio de coordenadas, el coeficiente de expansión volumétrico en el sistema $\{T^r, \rho^r\}$ será calculado mediante

$$\beta^r(T^r, \rho^r) = \frac{1}{T_c^* \rho^r} \frac{\left(\frac{\partial p^r}{\partial T^r} \right)_{\rho^r}}{\left(\frac{\partial p^r}{\partial \rho^r} \right)_{T^r}}. \quad (71)$$

Para la compresibilidad isotérmica la expresión original adquiere la forma

$$\kappa_T^r(T^r, \rho^r) = \left(p_c^* \rho^r \left(\frac{\partial p^r}{\partial \rho^r} \right)_{T^r} \right)^{-1}. \quad (72)$$

Y finalmente, para las capacidades caloríficas isocórica e isobárica

$$c_v^r(T^r, \rho^r) = -T^r \frac{\partial^2}{\partial T^{r2}} (T^r a^r), \quad (73)$$

$$c_p^r(T^r, \rho^r) = c_v^r + \frac{T_c^* T^r}{\rho_c^* \rho^r} \frac{\beta^{r2}}{\kappa_T^r}. \quad (74)$$

Al igual que para la energía libre a^r no se provee una expresión explícita para el escalar de curvatura R^r ni para el resto de las funciones de respuesta, ya que, aunque analíticas, la complejidad de las expresiones no permite que sean escritas de manera explícita en este texto.

3.3.1. Líneas de Widom

La línea de Widom, definida como la curva (en algún espacio termodinámico) correspondiente a los extremos de alguna función termodinámica en la vecindad del punto crítico, fue calculada para el escalar de curvatura R^r y las funciones de respuesta mediante una metodología análoga a la presentada en el capítulo anterior para el sistema VdW. La manera general en la cual se determinan los estados termodinámicos (T^r, ρ^r) correspondientes a la línea de Widom de cada una de las funciones mencionadas anteriormente consiste de manera general en primeramente fijar un valor del inverso del alcance α en el rango $0.3 \leq \alpha \leq 1$, y a continuación fijar un valor de la temperatura y mediante algún algoritmo específico encontrar el valor extremo de la función estudiada en cuestión en densidad ρ^r . Debido a que tanto el escalar como las funciones de respuesta consideradas aquí son funciones de dos variables, T^r y ρ^r , se encontraron los extremos numéricamente al fijar la temperatura $T^r = T_i^r$ e iterar en un arreglo de valores de la temperatura hasta que desapareciesen los extremos de la función particular estudiada. Dependiendo de qué función termodinámica se emplee para calcular la línea de Widom la forma para calcular el valor extremo también cambiará. Inicialmente se emplearon las funciones `FindMaximum` y `FindMinimum` en el lenguaje Wolfram Mathematica para determinar los extremos en las funciones de respuesta y el escalar a una temperatura y α fijos.

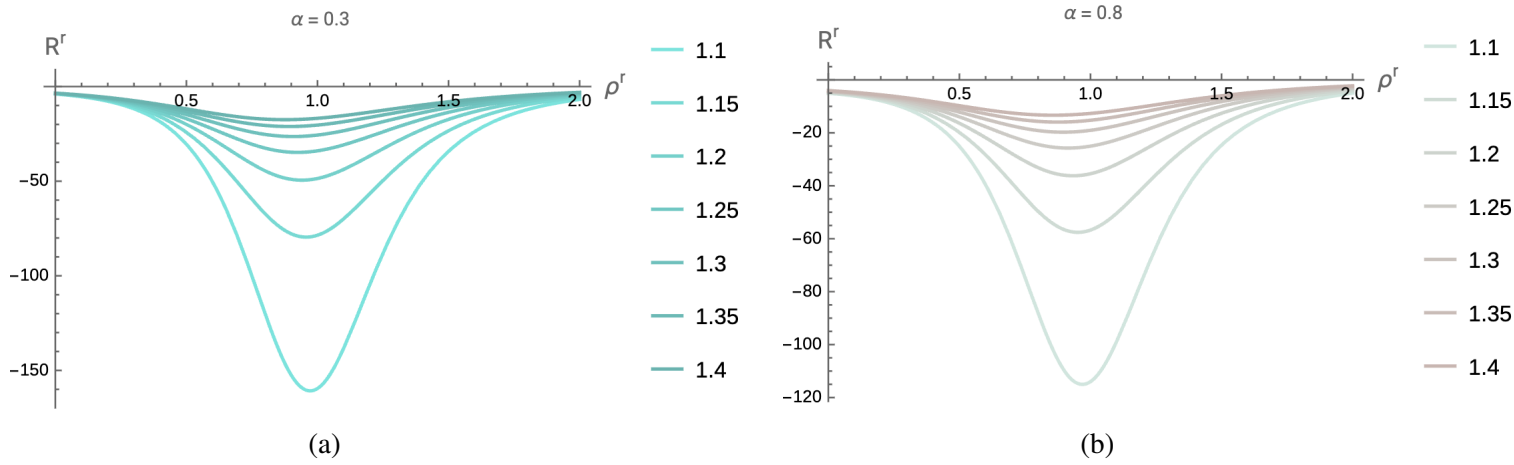


Figura 17: *Isotermas del escalar de curvatura para dos valores de α . Se muestra en la parte derecha la temperatura de cada isoterma. Se observan claramente la aparición de mínimos del mismo en la vecindad del punto crítico.*

En la Figura 17 se muestran isotermas del escalar de curvatura a distintas temperaturas para un valor de α fijo. Se emplea la función `FindMinimum` en Mathematica para encontrar el valor mínimo del escalar a un α y temperaturas fijas, obteniéndose el valor correspondiente en densidad para dicho mínimo. Ello se realiza iterando en valores de temperatura $T_i^r > 1$ hasta que el algoritmo produjese valores de densidad negativos (i.e., valores de densidad no físicos), lo cual indicaba que se había alcanzado el estado termodinámico final para los mínimos de R^r . Así mismo, para comprobar que la función `FindMinimum` estuviese calculando correctamente los estados termodinámicos correspondientes a los mínimos del escalar de curvatura se emplea la función `FindRoot` para calcular las posibles raíces de la derivada parcial $\left(\frac{\partial R^r}{\partial \rho^r}\right)_{T^r, \alpha}$ incrementando la temperatura en intervalos de δT^r , a un valor de α fijo. Con ello se encuentra que, en la vecindad del punto crítico, solo existía una raíz de la derivada parcial, por lo cual no existe una ambigüedad en que dicha raíz correspondiese al mínimo del escalar de curvatura. Se elige el intervalo de aumento de temperatura $\delta T^r = 0.002$ ya que este intervalo provee un balance adecuado entre la obtención de una curva continua y un tiempo razonable de cómputo para calcular la misma.

Como puede verse en la Figura 18, la extensión de la línea de Widom correspondiente a los mínimos del escalar de curvatura decrece conforme aumenta el valor de α , es decir, entre el alcance es más grande la línea de Widom obtenida se extiende menos en la región supercrítica del fluido. Así mismo, se puede observar

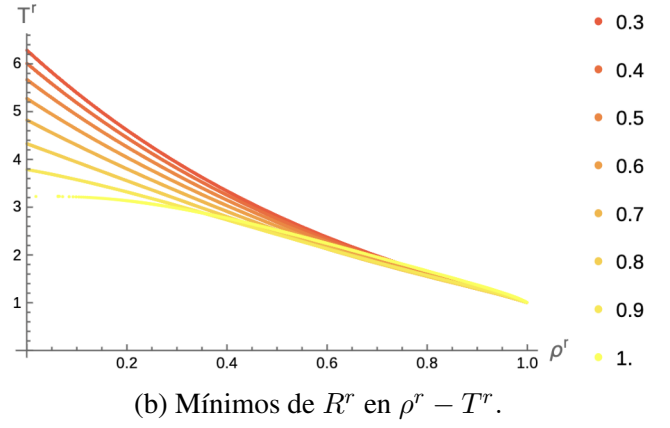
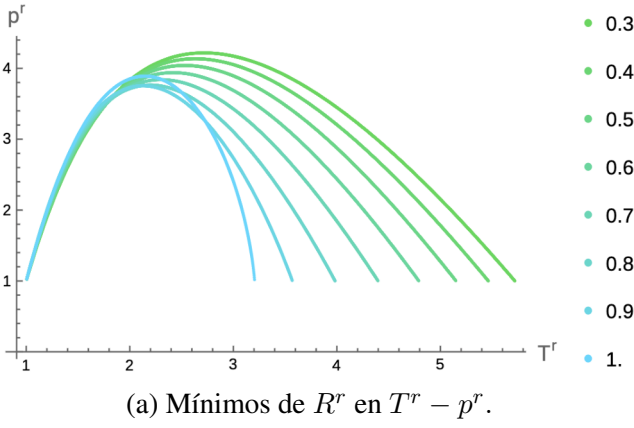


Figura 18: Líneas de Widom correspondientes a los mínimos del escalar de curvatura para distintos valores de α presentados en la parte derecha de ambas Figuras. Se presentan los espacios termodinámicos presión-temperatura y densidad-temperatura. En ambos casos la delimitación de la línea de Widom aumenta con el alcance. Cabe notar la aparición de máximos locales en el diagrama $p^r - T^r$ para estas líneas de Widom.

claramente la aparición de un máximo en las líneas de Widom en el diagrama de fases $p^r - T^r$ (Figura 18 a)), cuya localización también aumenta con el alcance, con excepción de los valores $\alpha = 0.9$ y $\alpha = 1.0$

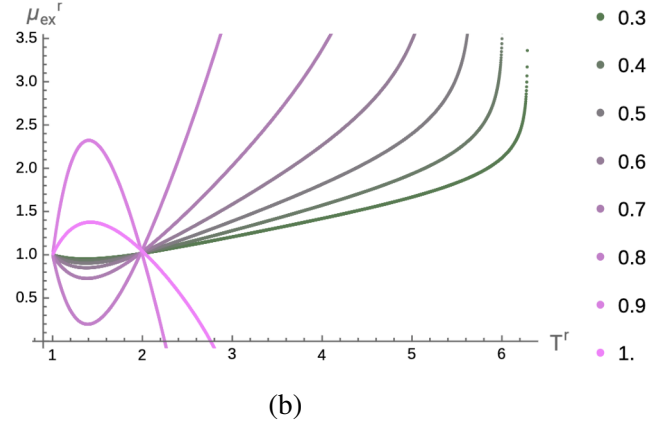
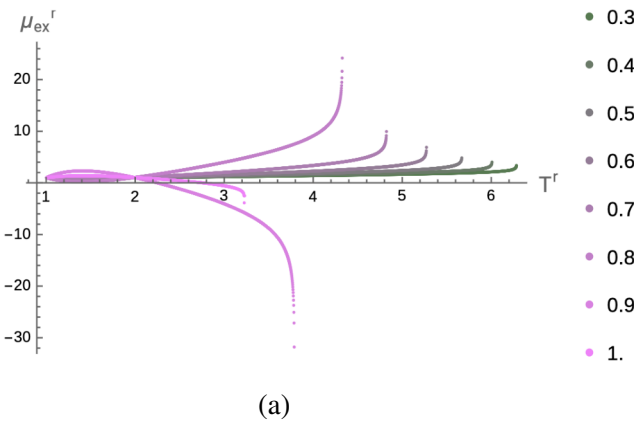


Figura 19: Línea de Widom para el escalar de curvatura en el espacio $\mu_{ex}^r - T^r$. En la segunda imagen, se muestra un acercamiento de la misma, donde para valores grandes de α se observa un cambio abrupto en la concavidad de la curva.

Se obtiene también la línea de Widom para el escalar de curvatura en el espacio termodinámico $\mu_{ex}^r - T^r$, mostrado en la Figura 19. En este espacio termodinámico se observa un cambio abrupto en la concavidad de las curvas obtenidas para los valores de $\alpha = 0.9$ y $\alpha = 1.0$. Puede verse también que conforme los estados termodinámicos se aproximan al punto crítico estos parecen volverse independientes del valor de α , ya que todas las curvas, tanto en el espacio $T^r - p^r$ como en el $\rho^r - T^r$ convergen conforme se aproximan al punto crítico en estos espacios termodinámicos en particular, que por la elección de coordenadas termodinámicas se encuentra en $(1, 1)$.

A continuación, se obtienen las líneas de Widom de las funciones de respuesta discutidas previamente siguiendo un proceso análogo al del escalar de curvatura. Se muestran las isothermas de las distintas funciones de respuesta en las Figuras 22 a) y b), elucidando la aparición de las anomalías termodinámicas en las mismas. Para el coeficiente de expansión volumétrica (ec. (71)) se emplea la función FindMaximum, a un valor de $\alpha = \alpha_0$ y temperatura $T^r = T_i^r$ constantes para encontrar el valor correspondiente al máximo de β^r . De igual manera al escalar de curvatura, con el propósito de verificar que dicha función estuviese encontrando

correctamente los estados termodinámicos correspondientes al máximo de β^r , se calcula primero $\left(\frac{\partial \beta^r}{\partial \rho^r}\right)_{T^r, \alpha}$ a una temperatura y α fijos y en seguida se encuentra su raíz numéricamente empleando la función FindRoot en Mathematica, repitiendo el proceso iterativamente sobre un conjunto de valores de temperatura supercríticos para todos los valores posibles de α .

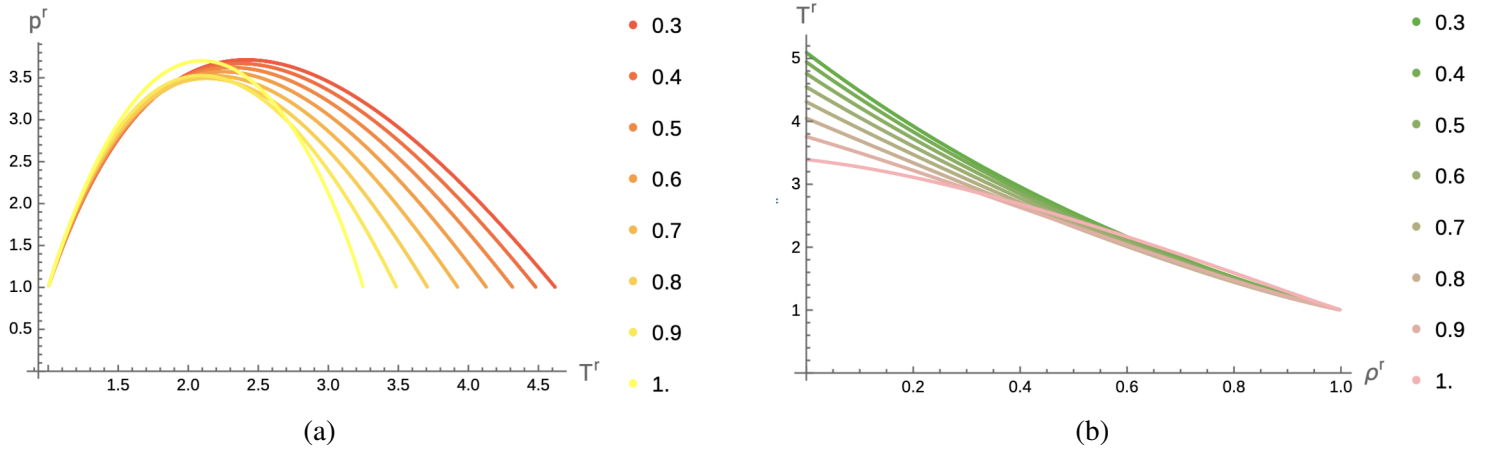


Figura 20: Líneas de Widom del coeficiente de expansión volumétrico β^r en los espacios termodinámicos $T^r - p^r$ y $\rho^r - T^r$ respectivamente. Es notable la similitud que existe entre estas curvas y las obtenidas para el escalar de curvatura.

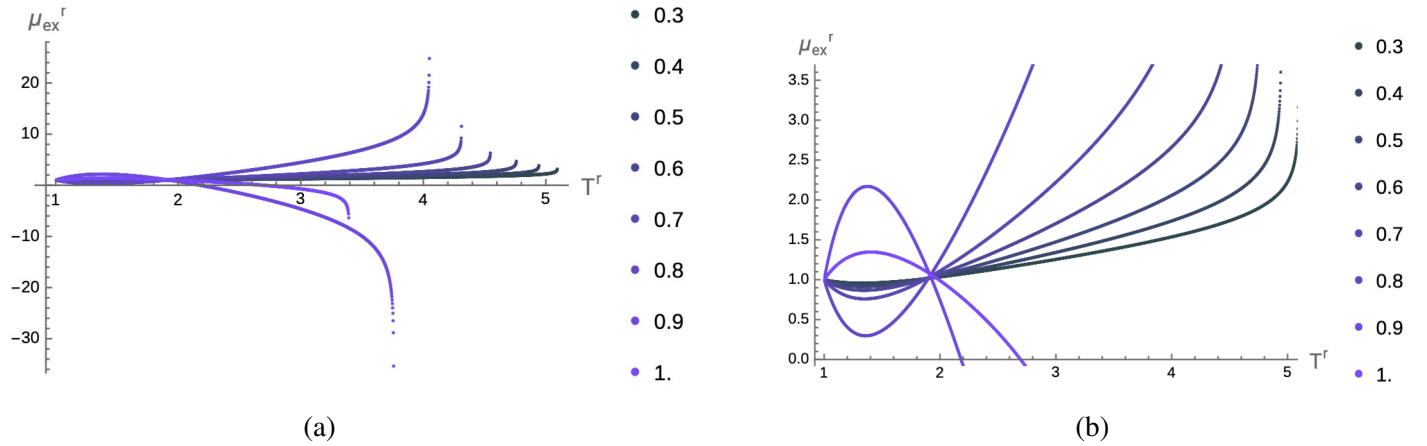


Figura 21: Líneas de Widom obtenidas a partir de β^r en el espacio $T^r - \mu_{ex}^r$. Al igual que para R^r se observa un cambio abrupto en la concavidad de las curvas para $\alpha = 0.9$ y $\alpha = 1.0$.

Al igual que en el caso del escalar de curvatura, no se encuentra más de una raíz en la derivada parcial de β^r , lo cual implica que la raíz encontrada en la vecindad del punto crítico corresponde al máximo. Por consiguiente, tanto para R^r como β^r ambas metodologías producen los mismos resultados, i.e., empleando ambos algoritmos numéricos la extensión (estado termodinámico final) de la línea de Widom determinada fue la misma. Puede observarse en las Figuras 20, 21 la similitud en líneas de Widom obtenidas para el coeficiente de expansión volumétrico y el escalar de curvatura R^r en los tres espacios termodinámicos estudiados en este trabajo.

De manera análoga, se emplea la función FindMaximum para encontrar los máximos en la vecindad del punto crítico para la compresibilidad isotérmica κ_T^r , mostradas en las Figuras 23. Se observa que al igual que en el modelo de VdW los máximos desaparecen mucho más rápido en comparación con las otras funciones de respuesta, i.e., las temperaturas a las cuáles se observan y terminan los máximos son significativamente menores que en las otras funciones termodinámicas estudiadas. Debido a ello, se emplea un intervalo numérico más

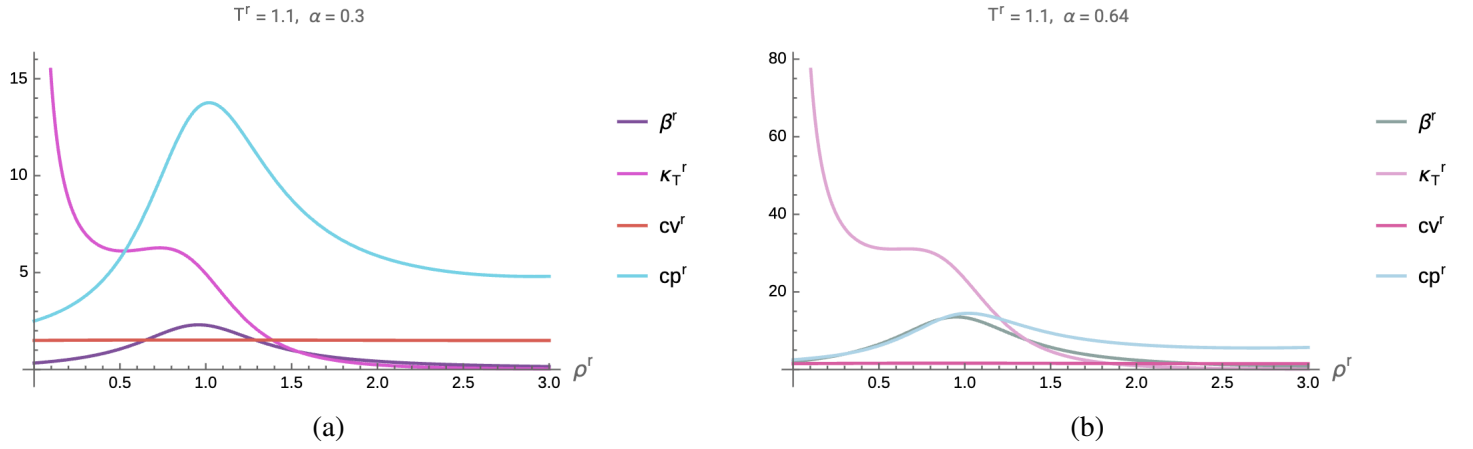


Figura 22: *Isotermas de las funciones de respuesta en coordenadas reducidas. Se muestran las distintas isotermas para dos valores distintos de α , donde claramente se observa la aparición de los máximos en cada una de ellas. El caso particular de la capacidad calorífica isocórica es discutido de manera aislada.*

corto, $\delta T^r = 0.0005$, para la búsqueda de los máximos numéricamente, encontrándose que la línea de Widom para esta función de respuesta no se extiende más allá de $T^r = 1.11$ para cualquier valor de α estudiado. De manera similar a las otras líneas de Widom construidas se encuentra un comportamiento anómalo para valores de $\alpha \geq 0.9$ en los tres espacios termodinámicos analizados, particularmente en el espacio $T^r - \mu_{ex}^r$, en el cual se observa un cambio en la concavidad de las curvas a partir de dichos valores de α .

Igualmente que para el coeficiente de expansión volumétrico, con el propósito de verificar que la función FindMaximum estuviese produciendo correctamente los valores máximos de la compresibilidad isotérmica, se calcula la primera derivada parcial $\left(\frac{\partial \kappa_T^r}{\partial \rho^r}\right)_{T^r, \alpha}$ y mediante la función FindRoot se buscan numéricamente sus raíces a un valor de temperatura y α fijos. A diferencia de las dos funciones estudiadas previamente, se determinan dos raíces para $\left(\frac{\partial \kappa_T^r}{\partial \rho^r}\right)_{T^r, \alpha}$ en la vecindad del punto crítico, una de ellas correspondiente al máximo y la otra correspondiente a un punto de inflexión de la misma.

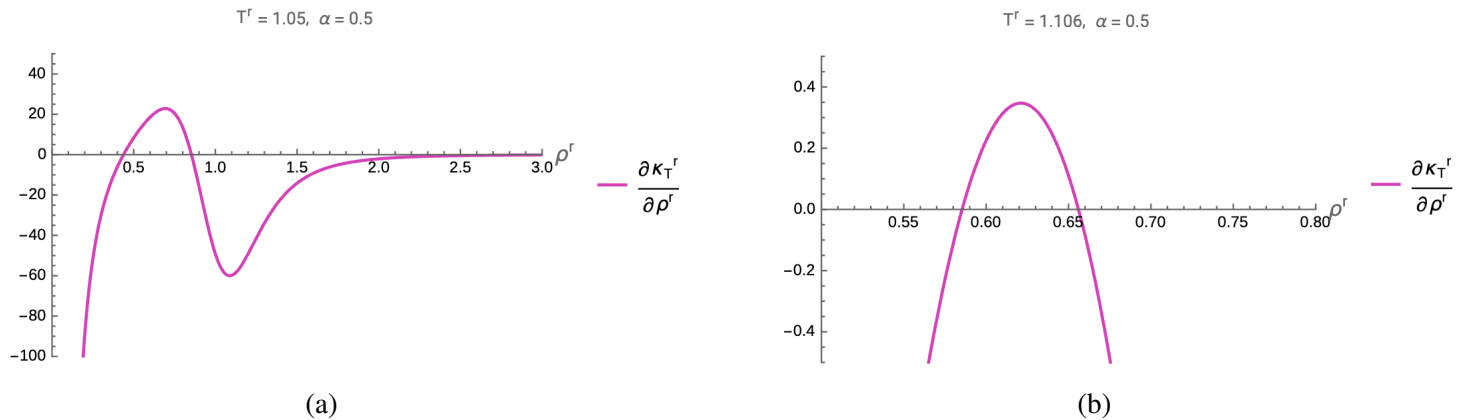


Figura 24: *Isotermas de $\left(\frac{\partial \kappa_T^r}{\partial \rho^r}\right)_{T^r, \alpha}$ para $\alpha = 0.5$. En la segunda imagen se muestra un acercamiento de los cortes con el eje horizontal de dicha derivada, a una temperatura más elevada, cercana a la temperatura del estado termodinámico límite para este valor de α , ilustrando que las dos raíces desaparecen al mismo tiempo conforme incrementa la temperatura.*

Se muestran las isotermas, a un valor de α fijo, de la primera derivada parcial de κ_T^r en la Figura 24. Empleando esta metodología, se logra ampliar la extensión de la línea de Widom en todos los espacios termodinámicos estudiados, ya que al analizar más cuidadosamente las raíces de la primera derivada parcial se encontraron es-

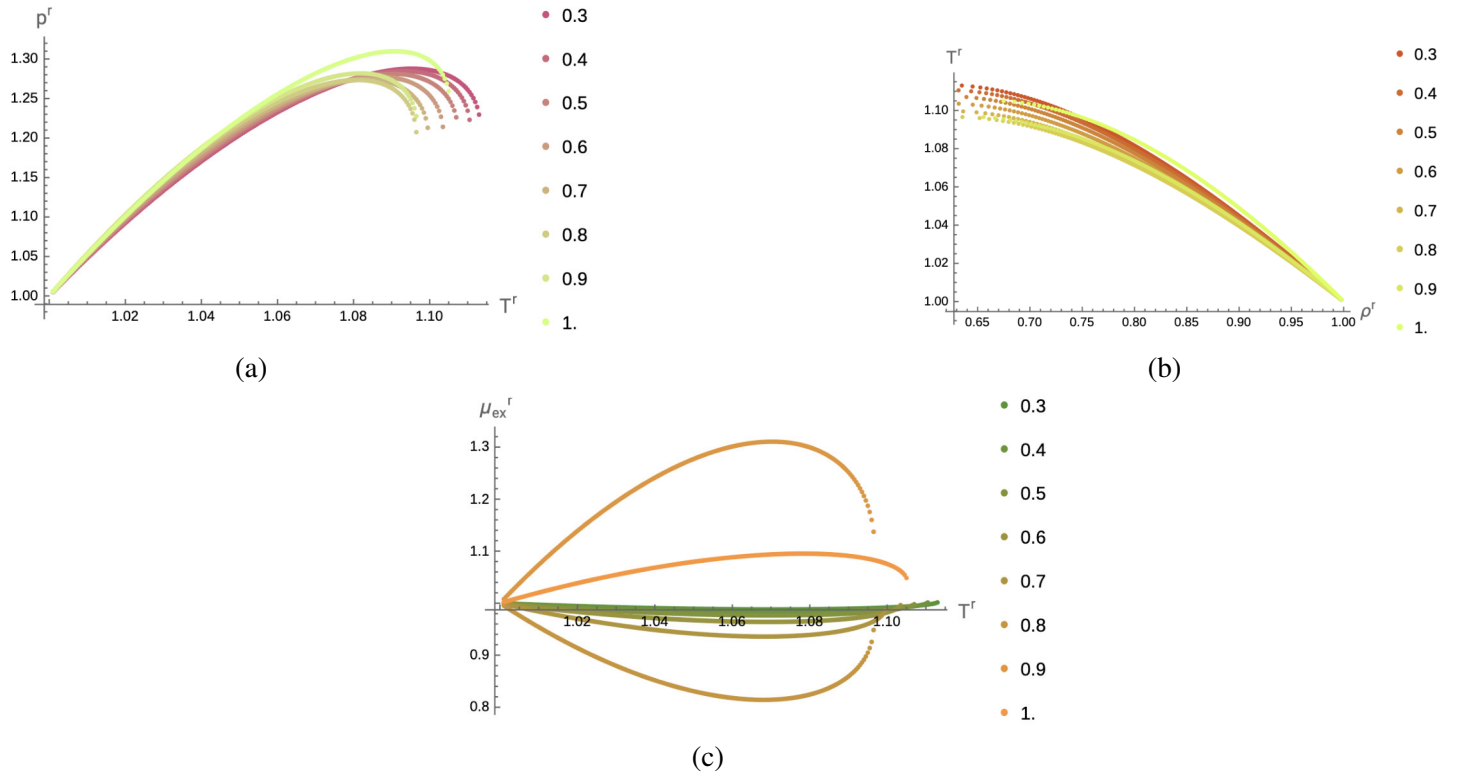


Figura 23: Líneas de Widom obtenidas a partir de los máximos de la compresibilidad isotérmica κ_T^r . Al igual que las otras líneas de Widom construidas, se observa un comportamiento anómalo para valores de $\alpha \geq 0.9$.

tados termodinámicos adicionales que la función `FindMaximum` obviaba. En adición, se intenta extender la línea de Widom para la compresibilidad isotérmica empleando los puntos de inflexión encontrados en la primera derivada, sin embargo, se encuentra que aquellos puntos producían discontinuidades en el espacio $T^r - p^r$ en las curvas obtenidas, por lo cual dicho conjunto de puntos no constituyen estados termodinámicos válidos para la extensión de las mismas. Cabe mencionar que tanto las raíces correspondientes a los máximos, así como a los puntos de inflexión desaparecen a el mismo valor de temperatura, como puede observarse en la gráfica de la primera derivada parcial de κ_r^T en la Figura 24. Se muestran las líneas de Widom construidas con base en la metodología discutida anteriormente en la Figura 23.

Para el caso particular de la capacidad calorífica isocórica, calculada a partir de la ec. (73), se determina que los máximos de esta función de respuesta no tienen asociado un estado termodinámico límite, ya que al elevar progresivamente la temperatura y graficar dicha isoterma estos siguen estando presentes sin importar el valor de dicha temperatura.

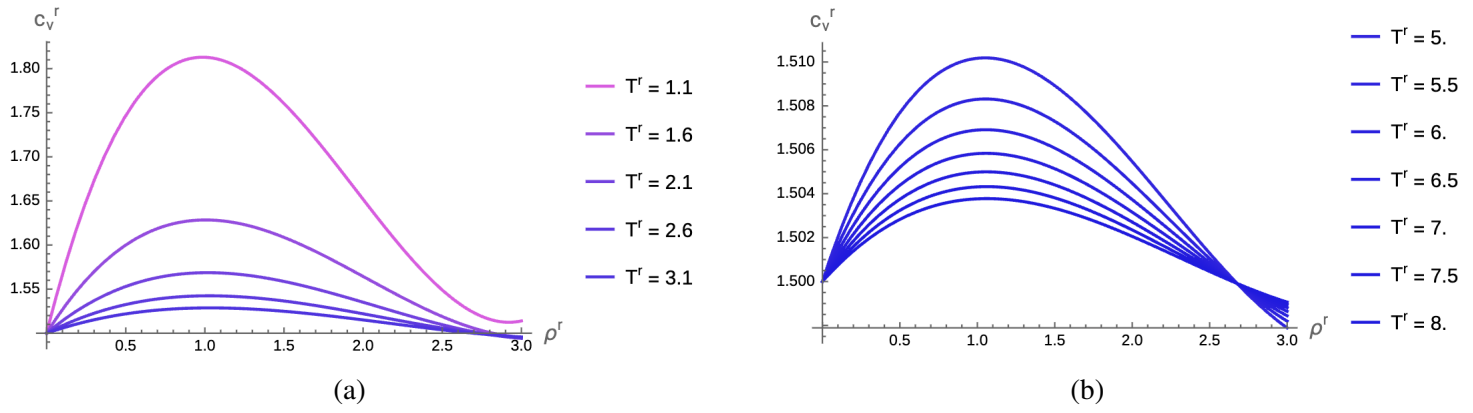


Figura 25: Isothermas de la capacidad calorífica isocórica c_v^r para $\alpha = 0.3$. Se observa que a pesar de disminuir en altura en las gráficas presentadas, los máximos locales no desaparecen.

Sin embargo, a pesar de que los máximos no desaparecen estos sí ocurren a valores cada vez menores de c_v^r , aproximándose a un valor de $c_v^r = 1.5$ conforme se incrementó la temperatura, independientemente del valor de α , lo cual puede verse en las Figuras 25. Como consecuencia de lo anterior, la línea de Widom construida a partir de los máximos de la capacidad calorífica isocórica *se extiende indefinidamente* en los espacios termodinámicos analizados en este trabajo, ya que no existe una temperatura T^r a la cual desaparezcan las anomalías en la vecindad del punto crítico.

Finalmente, empleando la relación entre capacidades caloríficas (74) se obtienen las líneas de Widom para la capacidad calorífica isobárica, presentadas en la Figura 26.

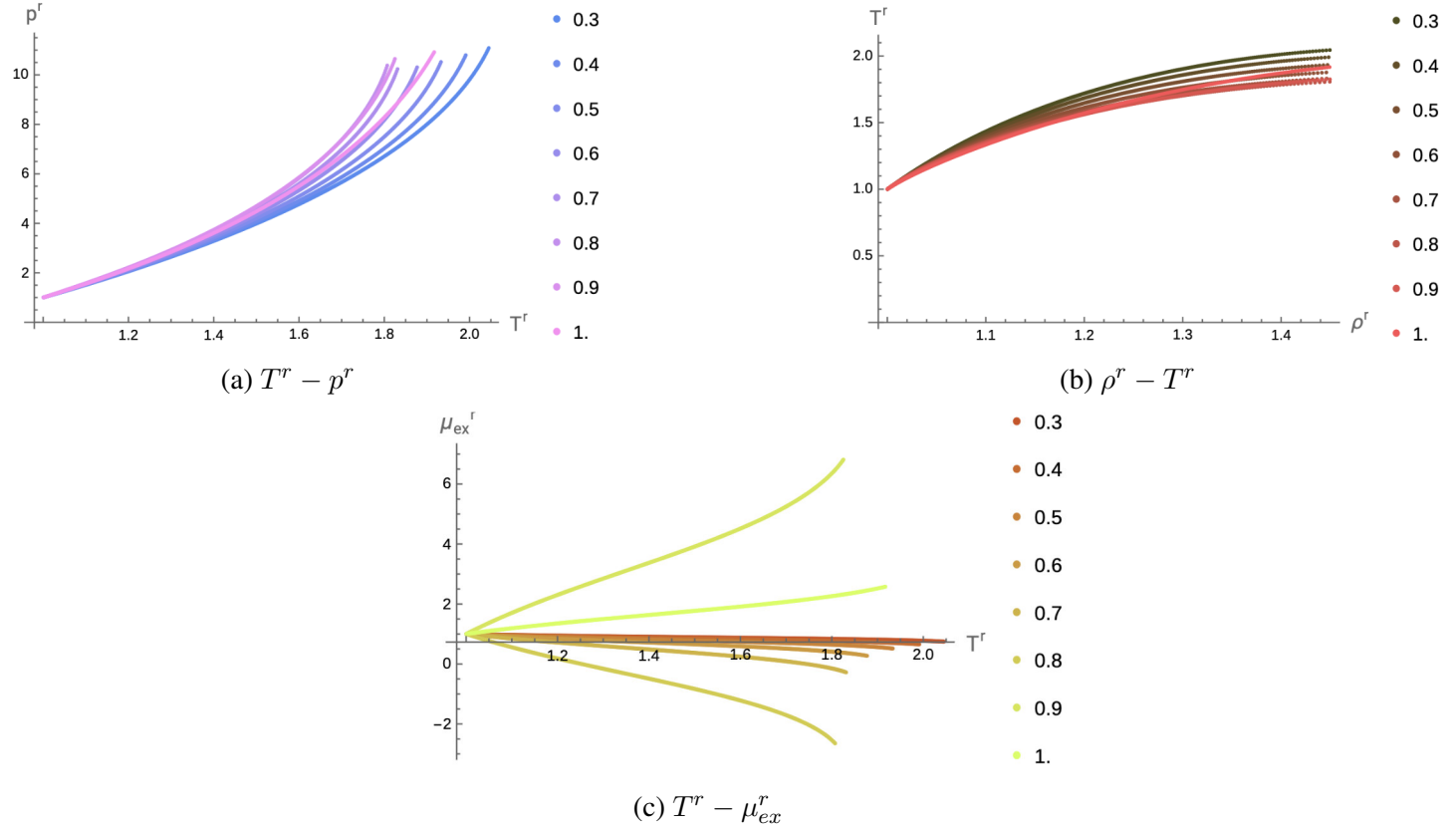


Figura 26: Curvas de Widom correspondientes a los máximos de la capacidad calorífica isobárica c_p^r . Los valores de α correspondientes a cada curva se listan en la parte derecha de las gráficas.

Siguiendo la misma metodología que para la construcción de las líneas de Widom previas, se emplea pri-

meramente la función `FindMaximum` para encontrar los máximos locales de c_p^r a un valor de α fijo iterando sobre un conjunto de temperaturas supercríticas hasta que el valor de ρ^r correspondiente al máximo fuese negativo. De manera análoga a la compresibilidad isotérmica, se calcula la primer derivada parcial $\left(\frac{\partial c_p^r}{\partial \rho^r}\right)_{T^r, \alpha}$, encontrándose también dos raíces para ella en la vecindad del punto crítico, correspondientes al máximo local y, en este caso, a un *mínimo*. Encontrando las raíces de esta cantidad, se logra prolongar aún más la línea de Widom de los máximos de c_p^r a comparación de la extensión encontrada usando la función `FindMaximum`. En la Figura 26 se muestran las curvas obtenidas en los tres espacios termodinámicos correspondientes a los máximos de c_p^r , en las cuales se observa, al igual que para el resto de las curvas calculadas a partir de las otras funciones estudiadas en este trabajo, un comportamiento anómalo para valores de $\alpha \geq 0.9$.

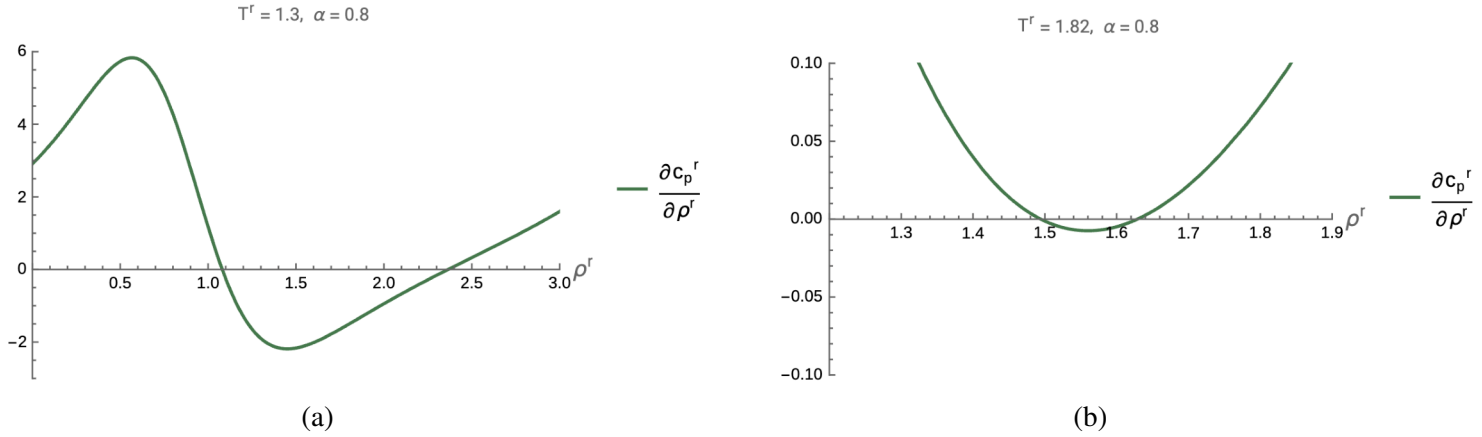


Figura 27: Se muestran las isothermas de la primer derivada parcial de c_p^r , elucidando las dos raíces de la misma y cómo éstas, al igual que para el caso de κ_T^r desaparecen al mismo tiempo conforme se incrementa la temperatura del sistema.

Al igual que en los otros espacios termodinámicos, los estados termodinámicos finales aumentan en temperatura conforme lo hace el valor de α . A diferencia del modelo de VdW discutido en el capítulo anterior, la aparición del parámetro α en el modelo de Wolf implica que los estados termodinámicos límite, i.e., la extensión en la región supercrítica de las líneas de Widom para las distintas cantidades analizadas en este trabajo serán también funciones de α . Para el escalar de curvatura, se determina que existe un comportamiento monótonamente decreciente versus el alcance inverso α en los tres espacios termodinámicos analizados en este texto.

Para concluir esta sección y con el propósito de proveer la localización de las líneas de Widom en el espacio $T^r - p^r$ sin tener que rehacer la metodología numérica anterior, se presentan las líneas de Widom parametrizadas mediante ajustes polinómicos como funciones del inverso del alcance α . Debido a que una vez obtenidas las parametrizaciones de las curvas en el espacio $T^r - p^r$ automáticamente se obtienen los estados termodinámicos correspondientes en los otros diagramas de fases mediante el uso de las ecuaciones de estado del sistema, solamente se estudiaron los ajustes en el diagrama temperatura-presión, ya que realizar los ajustes en cada espacio termodinámico de manera independiente sería repetitivo e innecesario.

Distintos ajustes fueron probados para las líneas de Widom generadas por las distintas funciones de respuesta y el escalar de curvatura termodinámico. Dentro de los ajustes considerados, se implementa un ajuste *racional*

$$p^r(T^r) = \frac{\sum_{i=0}^n a_i T^{ri}}{\sum_{j=0}^m b_j T^{rj}},$$

un ajuste *polinómico*

$$p^r(T^r) = \sum_{i=0}^n a_i T^{ri},$$

y un ajuste *exponencial*

$$p^r(T^r) = \sum_{i=0}^n a_i \exp(T^{ri}). \quad (75)$$

De este conjunto de propuestas, se determina que el ajuste exponencial hasta tercer orden se acopla de manera precisa para la línea de Widom obtenida de los máximos de la capacidad calorífica isobárica, cuya línea de Widom es ampliamente utilizada para un gran número de procesos industriales y es la más comúnmente encontrada en la literatura [20], [17]. Con el propósito de parametrizar correctamente las líneas de Widom, del conjunto de coeficientes $\{a_i\}_{i=0}^n$ se escogió el primer coeficiente a_0 como dependiente del resto al introducir la restricción sobre los parámetros

$$p^r(T^r = 1) = 1,$$

lo cual implica que $a_0 = 1 - e \sum_{i=1}^n a_i$ con lo que la parametrización exponencial adquiere la forma

$$p^r(T^r) = 1 - \sum_{i=1}^n a_i (e^{T^{ri}} - e). \quad (76)$$

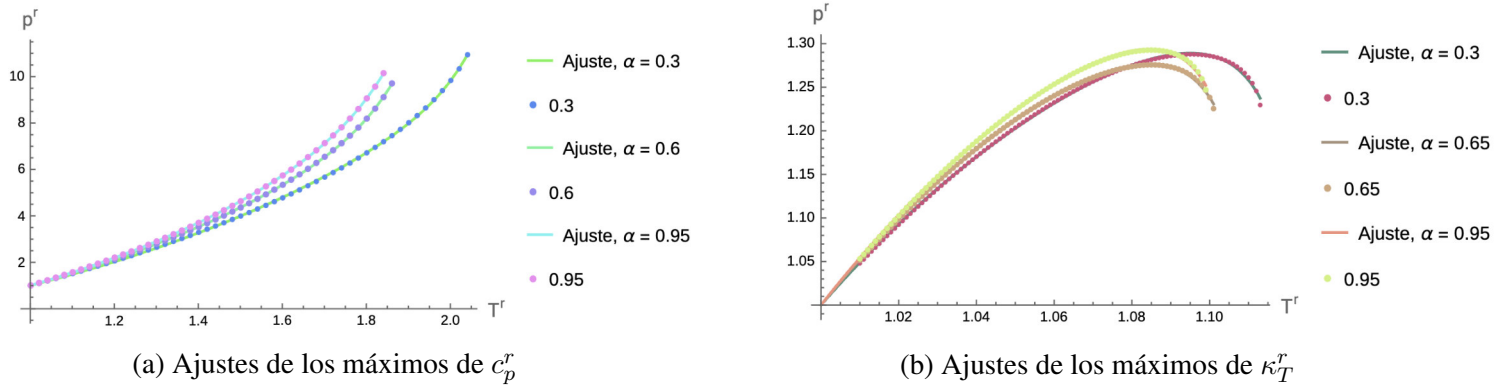


Figura 28: Se presentan los ajustes exponencial y racional para la líneas de Widom obtenidas a partir de los máximos de c_p^r y κ_T^r respectivamente para diferentes valores de α

A continuación, se calcularon las líneas de Widom de los máximos de c_p^r en intervalos de $\delta\alpha = 0.05$, a partir de las cuales se realizó una segunda parametrización de cada coeficiente a_i de la ec. (75) como función del inverso del alcance α empleando un polinomio de cuarto grado en α , lo cual se realiza con el propósito de obtener una expresión universal para las líneas de Widom de c_p^r . Mediante dicho procedimiento de doble ajuste, la expresión obtenida para la línea de Widom es

$$p^r(T^r) = -e \left(-4.73729\alpha^4 + 8.47671\alpha^3 - 4.9943\alpha^2 + 1.62574\alpha + 1.47058 \right) + \\ (-0.207397\alpha^4 + 0.362368\alpha^3 - 0.186531\alpha^2 + 0.0323785\alpha - 0.000522788) e^{T^{r3}} \\ + (-0.144424\alpha^4 + 1.01814\alpha^3 - 1.4092\alpha^2 + 0.695822\alpha - 0.112847) e^{T^{r2}} \\ + (-4.38547\alpha^4 + 7.09621\alpha^3 - 3.39857\alpha^2 + 0.897545\alpha + 1.58395) e^{T^r}, \quad (77)$$

a partir de la cual se obtienen las líneas de Widom presentadas en la Figura 28a.

Para las líneas de Widom obtenidas a partir de los máximos de β^r y κ_T^r y los mínimos de R^r no es posible obtener una parametrización global de los coeficientes en términos de un ajuste de funciones racionales, debido posiblemente a la inestabilidad numérica asociada a ciertos valores de α , debido a lo cual no se presenta una expresión general por medio de un doble ajuste como lo fue para el caso de c_p^r . No obstante, para el caso de un ajuste polinómico sí puede obtenerse una expresión generalizada para las líneas de Widom de β^r , κ_T^r y R^r , aunque desafortunadamente este no reproduce adecuadamente las líneas de Widom, por lo que tampoco se escoge como opción viable para una parametrización universal. En las Figuras 28b, 29a, 29b se muestran tres ajustes para diferentes alcances, para cada una de las funciones termodinámicas analizadas, elucidando la bondad del ajuste racional para la parametrización de estas curvas. Después de probar diferentes alternativas, se encuentra que polinomios de grado $n = 2$ en el numerador y denominador del ajuste racional son suficientes para parametrizar las curvas para todos los valores de α estudiados de las líneas de Widom obtenidas de κ_T^r , β^r y R^r .

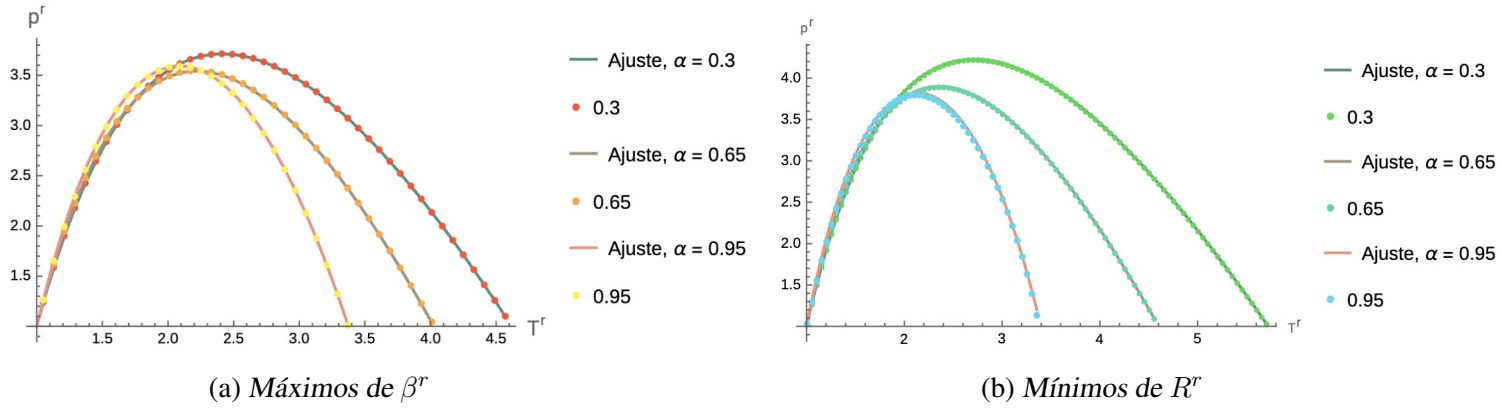


Figura 29: Ajustes mediante funciones racionales para el coeficiente de expansión volumétrico y el escalar de curvatura de Ricci.

3.3.2. Líneas ideales

De manera análoga al fluido de Van-der Waals, se construyeron las líneas ideales, i.e., la *línea Zeno* y la *línea* $R = 0$ para el modelo de Wolf mediante la resolución de las ecuaciones que definen los estados termodinámicos de cada línea. En coordenadas reducidas el factor de compresibilidad para el modelo de Wolf es de la forma

$$Z^r(T^r, \rho^r; \alpha) := \frac{1}{Z_c^*(\alpha)} \rho^r \left(\frac{\partial a^r}{\partial \rho^r} \right)_{T^r} = \frac{1}{Z_c^*(\alpha)} Z(T_c^* T^r, \rho_c^* \rho^r), \quad (78)$$

donde $Z_c^*(\alpha)$ es el *factor de compresibilidad crítico* el cual para este modelo depende del parámetro α . A partir de ello, encontrar los estados termodinámicos correspondientes a la línea Zeno equivale a resolver la ecuación

$$\rho^r \left(\frac{\partial a^r}{\partial \rho^r} \right)_{T^r} = \frac{1}{Z_c^*(\alpha)}. \quad (79)$$

La resolución de esta igualdad, de manera análoga a la metodología general de este trabajo, se lleva a cabo empleando `FindRoot`. Primeramente, a un valor de α fijo se calcula el factor de compresibilidad crítico $Z_c^*(\alpha)$ a partir del cual, a una temperatura supercrítica fija T_i^r se empleó el algoritmo `FindRoot` en `Mathematica` para encontrar la solución en ρ^r a la ecuación implícita dada por la ec. 79, obteniendo así un estado termodinámico (T_i^r, ρ_i^r) correspondiente a la línea Zeno. Lo anterior se realiza para un conjunto de isothermas de la ecuación (79) para los valores de α explorados en la construcción de las otras líneas separatrices en este trabajo. Se emplea una precisión numérica de cinco cifras significativas para la determinación de las raíces numéricas en densidad para la línea Zeno.

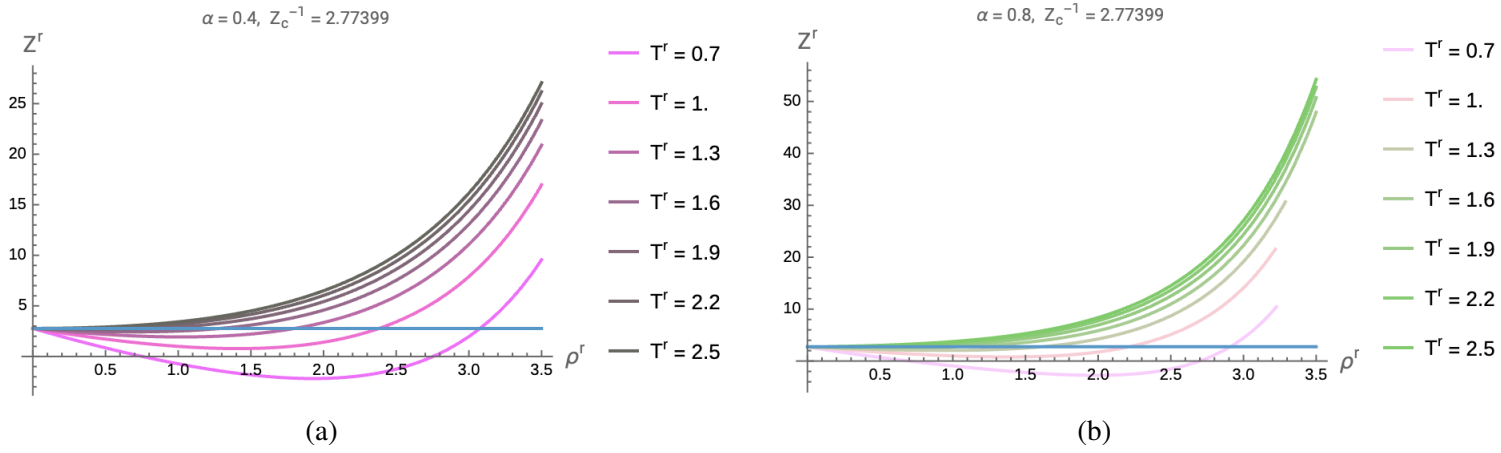


Figura 30: Isotermas del factor de compresibilidad Z^r como función de ρ^r y sus intersecciones con el inverso del factor de compresibilidad crítico $Z_c^*(\alpha)$ para distintos valores de α , representada por la línea azul en ambas Figuras.

Como puede verse en las Figuras 30, las intersecciones de las isotermas de Z^r con su respectivo valor crítico pueden, en principio, extenderse a valores subcríticos de la temperatura reducida T^r . Se observa que para todos los valores de α considerados en este trabajo, un valor de $T^r \sim 0.7$ produce soluciones en densidad del orden de $\rho^r \sim 3$, es decir, 3 veces la densidad crítica lo cual se adentra en la región sólida del espacio termodinámico $\rho^r - T^r$ [43], razón por la cual no se exploran soluciones a la ecuación (79) tal que produjesen densidades del orden de tres veces la densidad crítica. Lo anterior es un criterio aproximado para la exploración de valores de densidad relevantes, el cual fue adoptado del conocimiento de otros sistemas fluidos [44], [45]. Teniendo en cuenta las restricciones anteriores, se obtienen las líneas Zeno para cada valor de α en los espacios termodinámicos $T^r - p^r$, $\rho^r - T^r$, mostradas en la Figura 31.

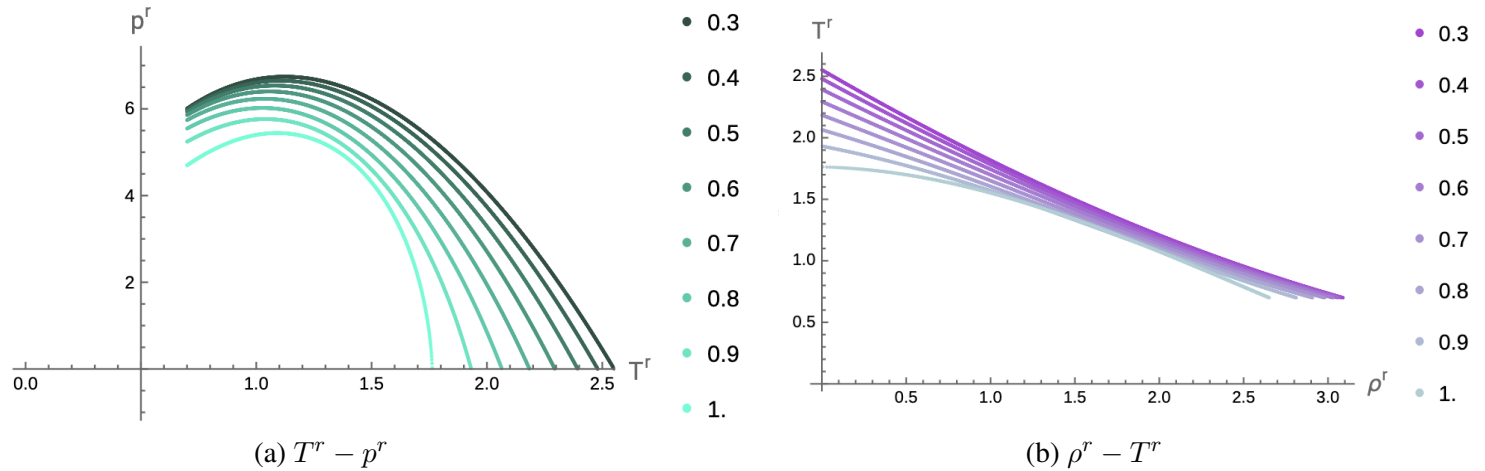


Figura 31: Líneas Zeno para el fluido tipo Wolf. Los valores de α para cada curva se muestran en la parte derecha de las gráficas.

Se encuentra que para el fluido tipo Wolf las líneas Zeno para valores de α pequeños, es decir, alcances largos del potencial, siguen una tendencia aproximadamente lineal, lo cual es observado en el modelo de Van-der Waals así como en datos experimentales de otro tipo de sistemas [43], [44], [45], mientras que para alcances pequeños del potencial las líneas obtenidas comienzan a presentar un comportamiento convexo en el diagrama $\rho^r - T^r$. Se construyen también las líneas ideales en el espacio $T^r - \mu_{ex}^r$, presentadas en la Figura 32.

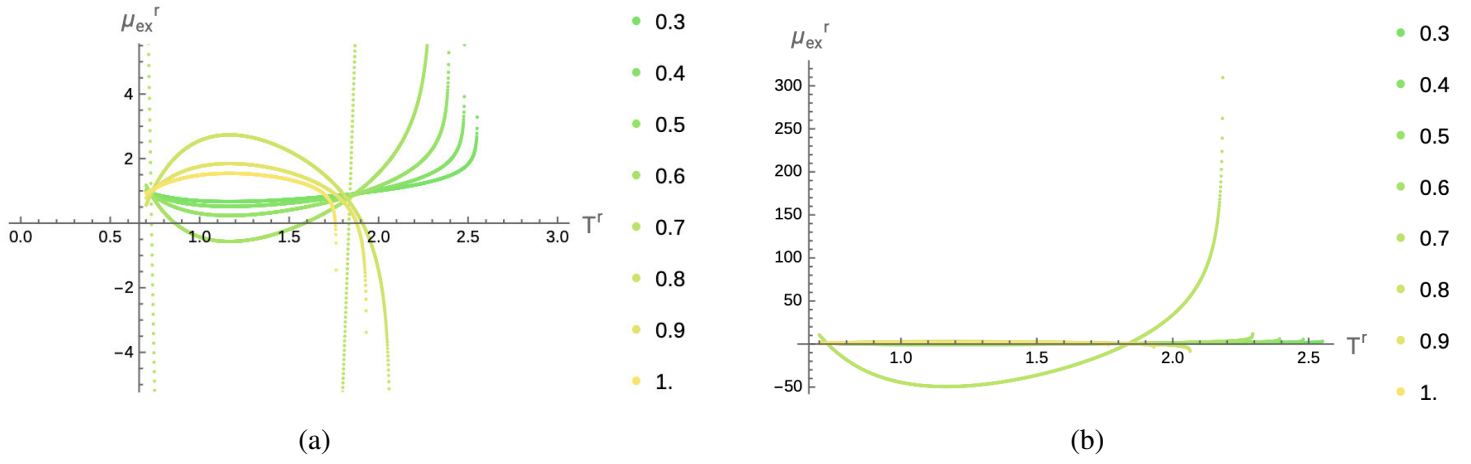


Figura 32: Líneas Zeno para el fluido tipo Wolf en el espacio termodinámico $T^r - \mu_{ex}^r$. Se observa un comportamiento anómalo para $\alpha = 0.7$, elucidado en la primer Figura. Al igual que para otras curvas obtenidas en este trabajo, se observa un cambio en la concavidad de las curvas a partir de $\alpha = 0.8$ en este espacio termodinámico.

Se observa un comportamiento anómalo para la línea Zeno en el espacio $T^r - \mu_{ex}^r$ para un valor de $\alpha = 0.7$, el cual no es reflejado en los otros espacios termodinámicos estudiados. Así mismo, de manera similar a otras funciones termodinámicas estudiadas en este trabajo, se observa un cambio en la concavidad de las líneas obtenidas conforme el rango inverso α incrementaba, teniendo un “punto de inflexión” en $\alpha = 0.8$.

Una vez construidas la líneas Zeno para el fluido tipo Wolf se busca determinar los estados termodinámicos que anulan al escalar de curvatura, i.e., encontrar la línea $R = 0$, definida mediante la ecuación

$$R^r(T^r, \rho^r; \alpha) = 0. \quad (80)$$

A partir de la expresión (27) para el escalar de curvatura en coordenadas críticas, se buscan numéricamente soluciones isotérmicas a la ecuación (80) fijando un valor de α y un valor de temperatura empleando la función FindRoot, cuya semilla inicial se basa en las gráficas de las isothermas del escalar de curvatura.

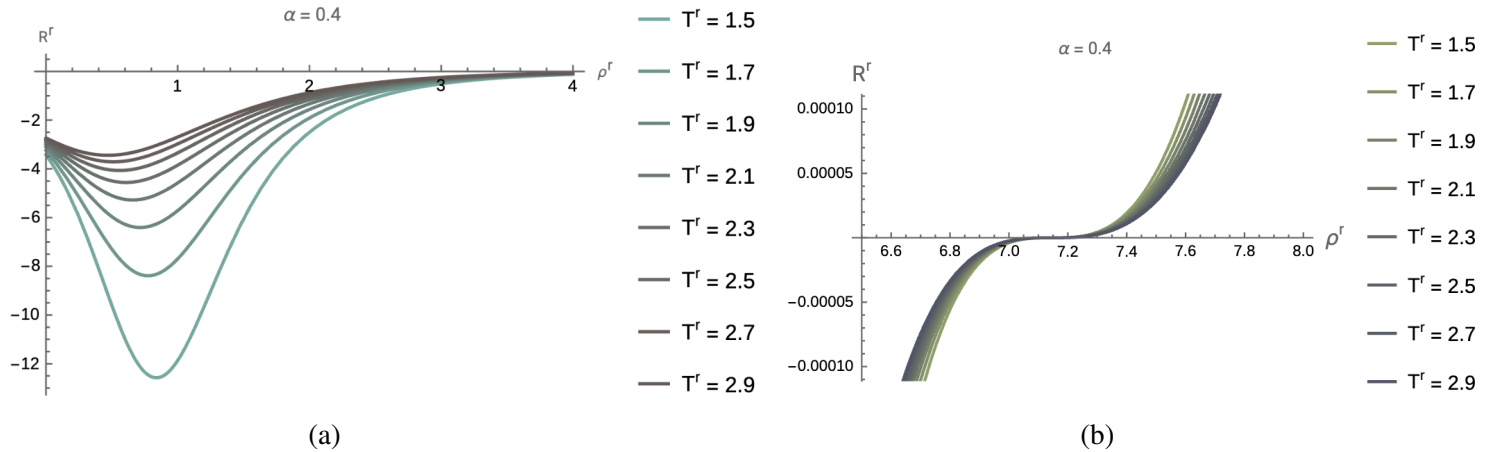


Figura 33: Isothermas del escalar de curvatura para $\alpha = 0.4$. El valor de temperatura de cada isoterma se presenta en la parte derecha de las gráficas. En la segunda Figura se muestra un acercamiento de las isothermas, elucidando que todas las soluciones ocurren a valores de densidad extremadamente altos.

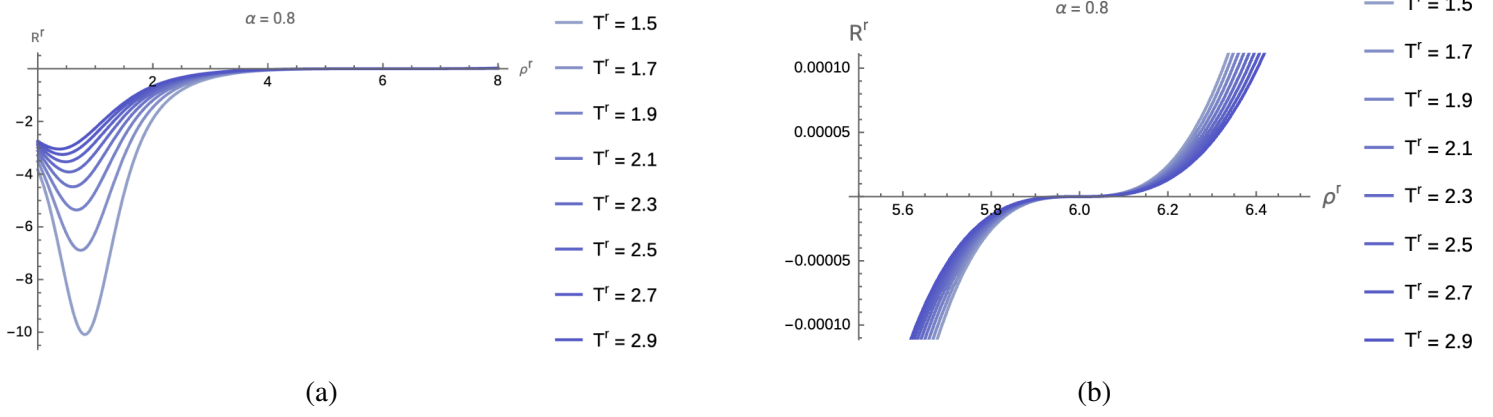


Figura 34: Isotermas del escalar de curvatura para $\alpha = 0.8$. Al igual que para $\alpha = 0.4$ (así como para todos los valores de α explorados en este trabajo) el conjunto solución para la línea ideal se encuentra en densidades del orden $\rho^r \sim 6$.

Como es evidente de las Figuras 33 y 34, los valores de densidad que corresponden a la anulación de R^r ocurren a densidades del orden $\rho^r \sim 7$ para un $\alpha = 0.4$ y $\rho^r \sim 6$ para $\alpha = 0.8$, es decir, el conjunto de estados termodinámicos solución de la igualdad que define esta línea ideal se encuentra en valores del orden de siete veces la densidad reducida, densidades que probablemente se encuentren en la fase sólida del diagrama de fases $\rho^r - T^r$, lo cual implica que la ecuación de estado empleada para el cálculo de R^r no es capaz de predecir correctamente los estados termodinámicos de la línea $R = 0$, imponiendo así una limitación en el modelo, como también sucede para el caso de la línea $R = 0$ para el fluido tipo Van-der Waals. Así mismo, se determina que tanto la presión como el potencial químico de exceso divergen al ser evaluados en estos estados termodinámicos encontrados, lo cual es otro indicador de que la ecuación de estado está limitada en la predicción de la línea $R = 0$. Debido a lo anterior, no se puede realizar una comparación cuantitativa entre la línea Zeno y la línea $R = 0$, ya que los estados termodinámicos que componen esta última suceden a densidades que posiblemente correspondan a la región sólida del diagrama de fases $\rho^r - T^r$, fuera del alcance de la ecuación de estado empleada para calcular las propiedades termodinámicas del fluido.

3.3.3. Líneas PCI $^\pm$

Las líneas PCI, definidas en el capítulo previo, y construidas para el fluido tipo VdW, proponen resolver la inconsistencia entre la existencia de una única línea como curva separatriz en la región supercrítica y el principio de universalidad de fenómenos críticos [24]. Esta sección del capítulo está dedicada a aplicar esta nueva metodología a la construcción de las líneas PCI a sistemas cargados cuyas interacciones Coulómbicas intermoleculares pueden ser descritas mediante el potencial de Wolf. Al igual que las otras propuestas de curvas separatrices discutidas hasta ahora, se trabajará en unidades reducidas respecto a los parámetros críticos, con α siendo el parámetro libre que caracteriza el tipo de sistemas discutidos en este trabajo.

En coordenadas reducidas, la presión “desplazada” estará dada por

$$\delta p^r(T^r, \rho^r) \equiv p^r(T^r, \rho^r) - p^r(T^r, 1), \quad (81)$$

ya que en coordenadas críticas, $\rho^r = 1$.

La susceptibilidad isotérmica, denotada por θ^r será calculada mediante

$$\theta^r(T^r, \rho^r) = \frac{1}{\left(\frac{\partial \delta p^r}{\partial \rho^r}\right)_{T^r}}, \quad (82)$$

a partir de la cual, mediante la búsqueda de sus máximos locales, se construyen las líneas $\text{PCI}^\pm$.

El algoritmo para construir las líneas PCI para el fluido tipo Wolf consistió en:

- Calcular la presión desplazada, empleando la ecuación (81). Las isothermas de δp^r , a un valor de α fijo, se intersectan en el punto $(1, 0)$, ya que en la isócora crítica, $\delta p^r(T^r, 1) = 0$.
- Una vez obtenida la presión desplazada, se fija un valor para α , denotado por α_0 , y para δp^r , denotado por δp_0^r , a partir de lo cual se obtiene una relación implícita entre las coordenadas termodinámicas T^r y ρ^r . Matemáticamente, se buscan soluciones numéricas a la ecuación implícita

$$\delta p^r(T^r, \rho^r; \alpha_0) - \delta p_0^r = 0. \quad (83)$$

A continuación, habiendo fijado δp_0^r y $\alpha = \alpha_0$, se soluciona numéricamente de manera iterativa sobre un arreglo de temperaturas supercríticas $\{T_i^r\}$ con lo cual se obtiene una correspondiente solución para ρ_i^r . Mediante este procedimiento, se obtiene un conjunto de estados termodinámicos $\{(T_i^r, \rho_i^r)\}$ solución, los cuales son sustituidos en la expresión para la susceptibilidad isotérmica, obteniéndose entonces una curva en el espacio $T^r - \theta^r$ donde se observa gráficamente un máximo.

- Una vez obtenida la curva en el espacio $T^r - \theta^r$ se encuentra el máximo de la misma, i.e., el estado termodinámico (T_i^r, ρ_i^r) tal que θ^r presenta un máximo local. Ello se realiza de manera numérica escogiendo el estado termodinámico (T^r, ρ^r) que produzca el supremo del arreglo de valores obtenidos para θ^r . Lo anterior se realizó implementando un sencillo algoritmo de búsqueda del mayor elemento de un arreglo, iterando sobre cada elemento del mismo. Dicho estado termodinámico corresponde a un punto en la línea PCI, el cual se sustituye en la presión reducida $p^r(T^r, \rho^r)$, obteniéndose finalmente un punto de la línea PCI en el diagrama de fases $T^r - p^r$.
- Finalmente, lo anterior se repite para distintos valores de δp_0^r , los cuáles definirán los puntos que conforman las líneas $\text{PCI}^\pm$. La curva PCI^+ corresponde a aquellos estados termodinámicos obtenidos para valores *positivos* de δp_0^r , mientras que la curva PCI^- corresponde a aquellos estados termodinámicos obtenidos para valores *negativos* de δp_0^r .

Empleando este algoritmo, se construyen las líneas $\text{PCI}^\pm$ para los distintos valores del inverso del alcance α considerados en este trabajo.

Como sucede para el caso de VdW, la línea PCI^+ no tiene una extensión delimitada en el espacio $T^r - p^r$, i.e., esta puede extenderse de manera ilimitada ya que numéricamente se encuentran soluciones mediante el algoritmo anterior para valores de $\delta p_0^r \geq 50$. Este comportamiento no se observa en las demás líneas de Widom calculadas, ya que los extremos que las originan eventualmente desaparecen en la región supercrítica. Por otro lado, se encuentra que la línea PCI^- sí está delimitada en el espacio $T^r - p^r$, encontrándose que para todos los valores de α explorados en este trabajo esta no se extiende más allá de $\delta p_0^r \leq -0.9$.

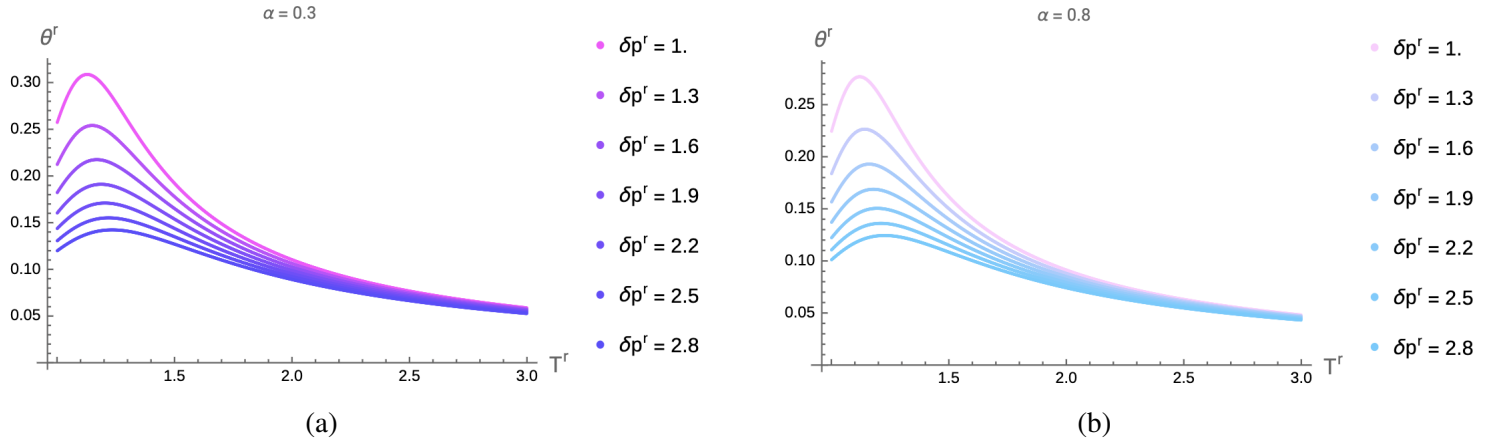


Figura 35: Se muestra la susceptibilidad isotérmica θ^r para distintos valores de δp^r (correspondientes a δp_0^r en la implementación algorítmica) como función de la temperatura. Se observan claramente máximos locales en la vecindad del punto crítico en el diagrama $T^r - p^r$, los cuales constituyen la líneas PCI^+ .

En la Figura 35 se muestra la susceptibilidad isotérmica θ^r como función de la temperatura para $\alpha = 0.3$ y $\alpha = 0.8$. Se observa claramente el conjunto de máximos locales a partir de los cuáles se construyen las líneas $PCI^\pm$. Para valores negativos de δp^r se observa que los máximos desaparecen mucho más rápidamente que para valores positivos de δp^r . Este comportamiento también se observa para el fluido de VdW, así como para el fluido tipo pozo cuadrado (SW), discutido más adelante.

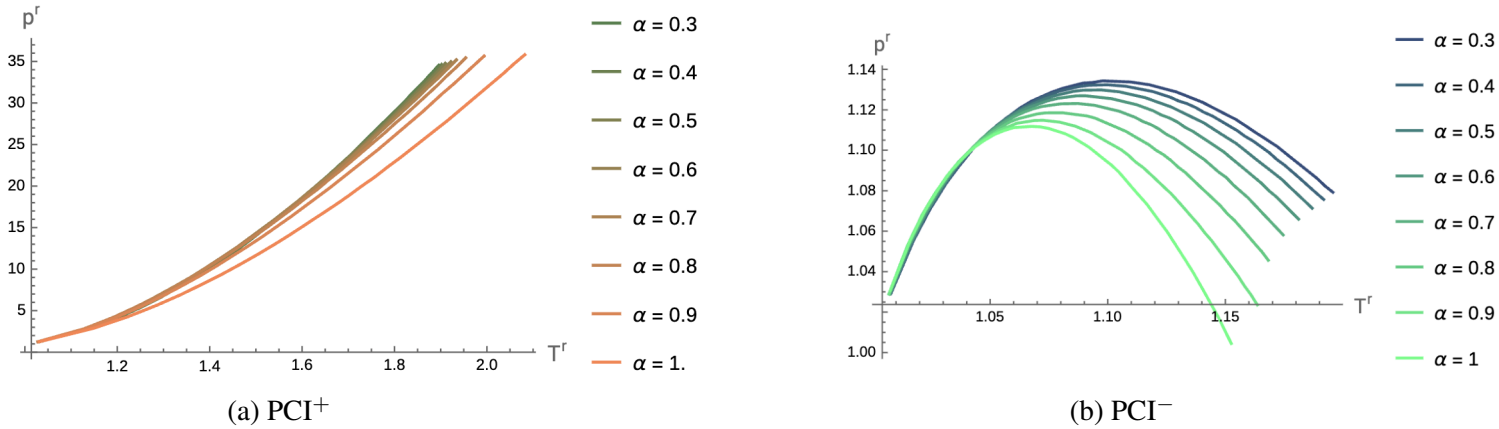


Figura 36: Líneas $PCI^\pm$ para el fluido tipo Wolf como función del inverso del alcance α . Se muestra la extensión de las líneas hasta un valor de $\delta p_0^r = 30$ para el caso positivo y un valor de $\delta p_0^r = -0.9$ para el caso negativo.

Se muestran las líneas $PCI^\pm$ obtenidas como función del parámetro α para el fluido tipo Wolf en la Figura 36.

3.3.4. Comparación con el fluido tipo pozo cuadrado

La última sección de este trabajo está dedicada a la construcción de todas las curvas separatrices presentadas anteriormente para sistemas fluidos que son modelados mediante un potencial de interacción molecular de tipo *pozo cuadrado* (SW). Una vez construidas las curvas, se analiza la equivalencia teórica entre los parámetros α y λ , que respectivamente caracterizan a los sistemas tipo Wolf y tipo SW y cómo es que dicha equivalencia se refleja en la construcción de curvas separatrices en la región supercrítica de ambos sistemas.

Dentro de las metodologías existentes para modelar el comportamiento de fluidos reales, la descripción de interacciones intermoleculares por medio de un potencial de tipo SW provee un modelo sencillo, pero poderoso

para la descripción cuantitativa de propiedades termodinámicas de sistemas fluidos [4]. El pozo de potencial atractivo se define mediante [4]

$$\varphi_{SW}(r) = \begin{cases} \infty & , r \leq \sigma \\ -\epsilon & , \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0 & , r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (84)$$

donde λ es el rango del potencial, ϵ la profundidad del pozo, σ es el diámetro de esfera dura y finalmente r es la distancia intermolecular [40]. En coordenadas reducidas respecto a los parámetros físicos que caracterizan este sistema, i.e., definiendo $x \equiv \frac{r}{\sigma}$ el potencial reducido adquiere la forma

$$\varphi_{SW}^*(x) \equiv \frac{1}{\epsilon} \varphi_{SW}(x) = \begin{cases} \infty & , x \leq 1 \\ -1 & , 1 < x \leq \lambda \\ 0 & , x > \lambda \end{cases}.$$

A densidades bajas y temperaturas altas la condición cinética se reduce a igualar la constantes atractivas de Van-der Waals de ambos sistemas, i.e. [38]

$$2\pi \int_1^\infty x^2 \phi_W^*(x) dx = 2\pi \int_1^\infty x^2 \varphi_{SW}^*(x) dx. \quad (85)$$

La relación anterior proviene de una igualación energética de los potenciales, es decir, la integración del potencial de cada uno de ellos sobre *todo* el espacio. Cabe notar que este criterio no toma en cuenta fluctuaciones termodinámicas en el sistemas, es decir, la igualación se hace sin tomar en cuenta la temperatura o densidad de de ambos sistemas. Criterios más generales sí consideran el estado termodinámico como relevante en la equivalencia de los dos sistemas. La integral para el potencial de pozo cuadrado es sencilla de evaluar, resultando en

$$\int_1^\infty dx^2 \varphi_{SW}^*(x) dx = \frac{1}{3} (1 - \lambda^3).$$

La integral para el potencial de Wolf, aunque más complicada, posee también una resolución analítica. Evaluándola en `Mathematica` esta resulta en

$$\int_1^\infty x^2 \phi_W^*(x) dx = \frac{-\frac{6e^{-\alpha^2}}{\sqrt{\pi}} - (2\alpha^3 + 5) \operatorname{erfc}(2) + (6\alpha^2 - 3) \operatorname{erfc}(\alpha) + \frac{12}{e^4 \sqrt{\pi}}}{12\alpha^2}.$$

Consecuentemente, igualando ambos resultados se obtiene la ecuación

$$\frac{1}{3} (1 - \lambda^3) = \frac{-\frac{6e^{-\alpha^2}}{\sqrt{\pi}} - (2\alpha^3 + 5) \operatorname{erfc}(2) + (6\alpha^2 - 3) \operatorname{erfc}(\alpha) + \frac{12}{e^4 \sqrt{\pi}}}{12\alpha^2}, \quad (86)$$

la cual relaciona los parámetros λ y α para ambos sistemas, lo que permite analizar su equivalencia exclusivamente en términos de sus parámetros característicos, resolviendo para λ en función de α o viceversa según resulte más conveniente.

Los valores típicos en los cuales se encuentra el parámetro λ están en el intervalo $1.2 \leq \lambda \leq 2$, cuya limitación es debida a que son valores en este rango los utilizados, mediante simulaciones computacionales, para obtener los términos de la expansión perturbativa en la energía libre de Helmholtz empleada para calcular propiedades termodinámicas de fluidos que son modelados mediante este potencial [40] [4]. Debido a ello, se escogieron los valores $\{\lambda_i\} = \{1.2, 1.5, 1.99\}$ a partir de los cuales se resuelve numéricamente la ecuación (86) para cada valor de este conjunto, obteniéndose respectivamente los valores para $\{\alpha_i\} = \{0.692112, 0.46362, 0.300123\}$.

Para construir la termodinámica del fluido tipo pozo cuadrado, se sigue un procedimiento virtualmente idéntico al presentado para el fluido tipo Wolf, ya que aunque representan sistemas físicos diferentes, su construcción matemática es idéntica, difiriendo solamente en el parámetro de alcance que caracteriza a ambos sistemas. Por consiguiente, todas las expresiones desarrolladas para el fluido tipo Wolf, i.e., ecuaciones de estado y funciones de respuesta son calculadas usando las mismas expresiones que para el fluido tipo Wolf. A pesar de que matemáticamente sean sistemas equivalentes, la diferencia reside en los términos perturbativos de la energía libre, ya que estos son calculados de manera distinta al fluido tipo Wolf, como se muestra a continuación.

La expresión completa para la energía libre de Helmholtz para el fluido tipo pozo cuadrado es

$$\frac{\mathcal{A}}{Nk_B T} = \frac{\mathcal{A}^{id}}{Nk_B T} + \frac{\mathcal{A}^{HS}}{Nk_B T} + \frac{\mathcal{A}_1}{Nk_B T} + \frac{\mathcal{A}_2}{Nk_B T}, \quad (87)$$

donde, al igual que para el fluido tipo Wolf, los dos primeros términos que componen a la energía libre de Helmholtz del sistema, i.e., las contribuciones de referencia (gas ideal y esferas duras) son idénticos para el fluido tipo pozo cuadrado. El primer coeficiente perturbativo está dado por [4]

$$\frac{\mathcal{A}^1}{Nk_B T} = -\frac{\epsilon}{k_B T} 12\eta \int_1^\lambda dx g^{HS}(x; \lambda) x^2,$$

donde $g^{HS}(x; \lambda)$ es la función de distribución radial del fluido de referencia de esferas duras. Mediante una serie de aproximaciones involucrando el límite de Van-der Waals y el límite de campo medio puede demostrarse que el primer coeficiente perturbativo adquiere la forma [4]

$$\frac{\mathcal{A}_1}{Nk_B T} = -\frac{\epsilon}{k_B T} \eta \alpha^{MF} \frac{1 - \eta_{eff}/2}{(1 - \eta_{eff})^3}, \quad (88)$$

donde $\alpha^{MF} = 4(\lambda^3 - 1)$ es un factor de escala debido a la aproximación de campo medio y η_{eff} fue obtenido mediante un ajuste de funciones racionales empleando aproximantes de Padé, obteniendo

$$\eta_{eff} = \frac{c_1 \eta + c_2 \eta^2}{(1 + c_3 \eta)^3}, \quad (89)$$

donde los coeficientes están dados por la matriz [4]

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3.16492 & 13.3501 & -14.8057 & 5.70286 \\ 43.0042 & -191.662 & 273.897 & -128.933 \\ 65.0419 & -266.463 & 361.043 & -162.7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda^{-1} \\ \lambda^{-2} \\ \lambda^{-3} \\ \lambda^{-4} \end{pmatrix}.$$

El segundo coeficiente perturbativo tiene la forma [4]

$$\frac{\mathcal{A}_2}{Nk_B T} = \frac{\epsilon}{k_B T} K^{HS} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\mathcal{A}_1}{Nk_B T} \right), \quad (90)$$

donde $K^{HS} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2}$ es la compresibilidad isotérmica de esferas duras [41]. Una vez obtenida la expresión completa para la energía libre se calculan las funciones termodinámicas correspondientes mediante el mismo procedimiento que para el fluido de Wolf, obteniéndose las curvas de coexistencia presentadas en la Figura 37.

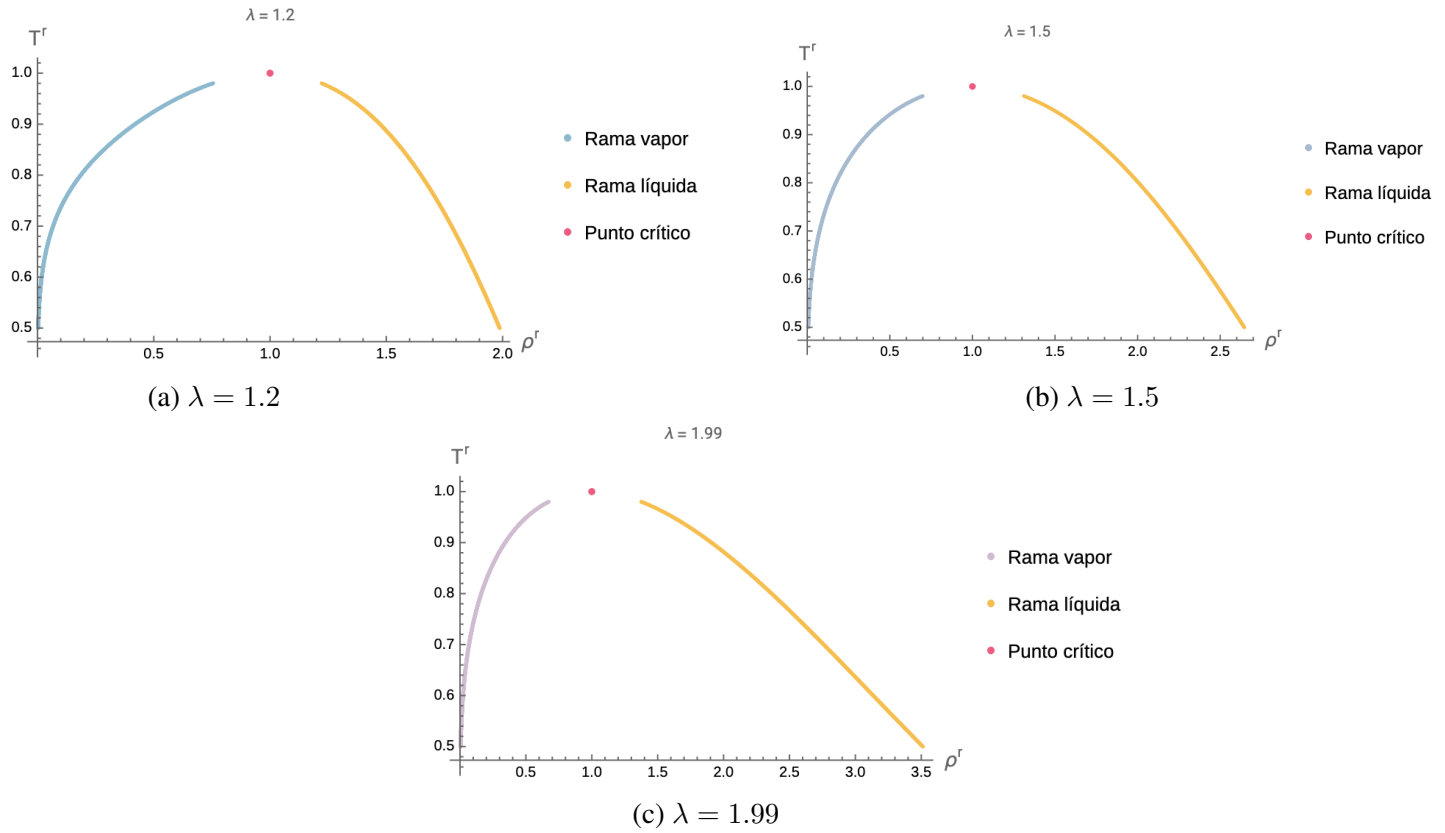


Figura 37: Curvas de coexistencia obtenidas para el fluido SW en el espacio termodinámico $\rho^r - T^r$. Se muestran los distintos valores de λ empleados para su posterior comparación con el fluido tipo Wolf.

Habiendo obtenido la equivalencia entre los parámetros λ y α de ambos sistemas, se construyen las líneas de Widom para las distintas funciones de respuesta analizadas en este trabajo. De manera análoga que para el fluido tipo Wolf, se encuentra primeramente la primer derivada de la función de respuesta estudiada, y se buscaron sus raíces de manera numérica a un valor fijo de λ , λ_0 , encontrando así el máximo correspondiente. El proceso se repite de manera iterativa sobre un conjunto de valores de temperatura supercríticos hasta que no se encontrasen más las raíces de la primer derivada de la función de respuesta. En las Figuras 38, 39 y 40 se muestra la comparación entre las líneas de Widom para el fluido SW y el fluido tipo Wolf en los espacios termodinámicos $T^r - p^r$, $\rho^r - T^r$ y $T^r - \mu_{ex}^r$ para el coeficiente de expansión volumétrico β^r , la compresibilidad isotérmica κ_T^r y finalmente para la capacidad calorífica isobárica c_p^r . Para todos los casos analizados, se observa una tendencia similar en ambos sistemas, i.e., la forma de las curvas obtenidas en los tres espacios termodinámicos analizados fue similar, encontrándose que los estados termodinámicos finales del fluido SW también aumentan en temperatura conforme lo hace el parámetro λ en los espacios $T^r - p^r$ y $\rho^r - T^r$ para β^r y κ_T^r . A diferencia de las dos funciones de respuesta anteriores, se observa que para la capacidad calorífica isobárica la extensión en temperatura de las líneas de Widom no crece conforme lo hace λ , como puede verse en la Figura 26, particularmente en el diagrama $\rho^r - T^r$ donde se observa que la línea de Widom para $\lambda = 1.5$ se extiende más allá que aquella para la cual $\lambda = 1.99$.

A pesar de que los modelos describen distintos tipos de sistemas físicos, cabe notar la relativa similitud entre la *curvatura* de las líneas de Widom para ambos sistemas, lo cual parece indicar que las suposiciones hechas previamente acerca de la equivalencia entre los parámetros físicos del sistema, para poder obtener λ como función de α o viceversa, están sustentadas por esta similitud.

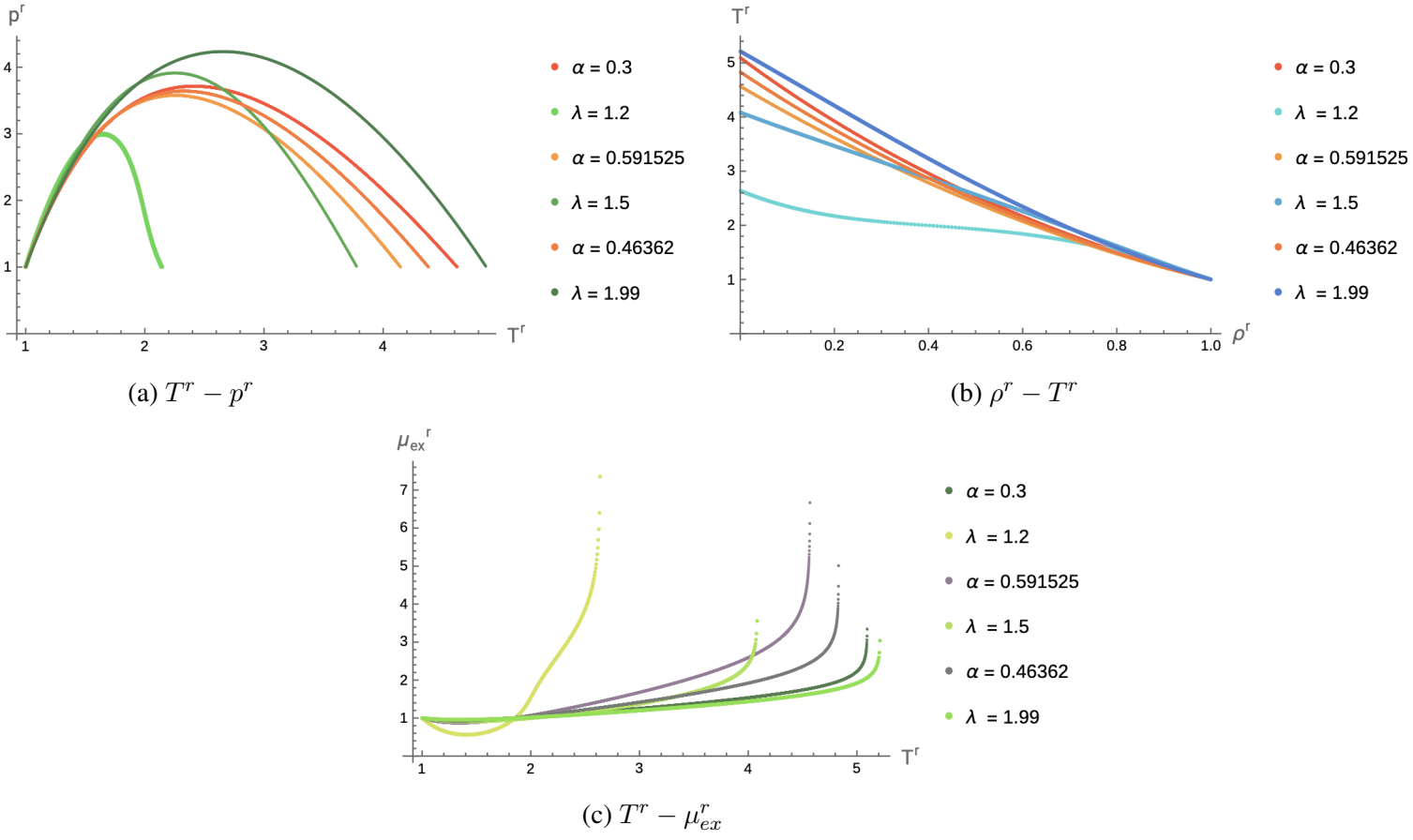


Figura 38: Líneas de Widom obtenidas para el coeficiente de expansión volumétrico β^r en los sistemas SW y Wolf.

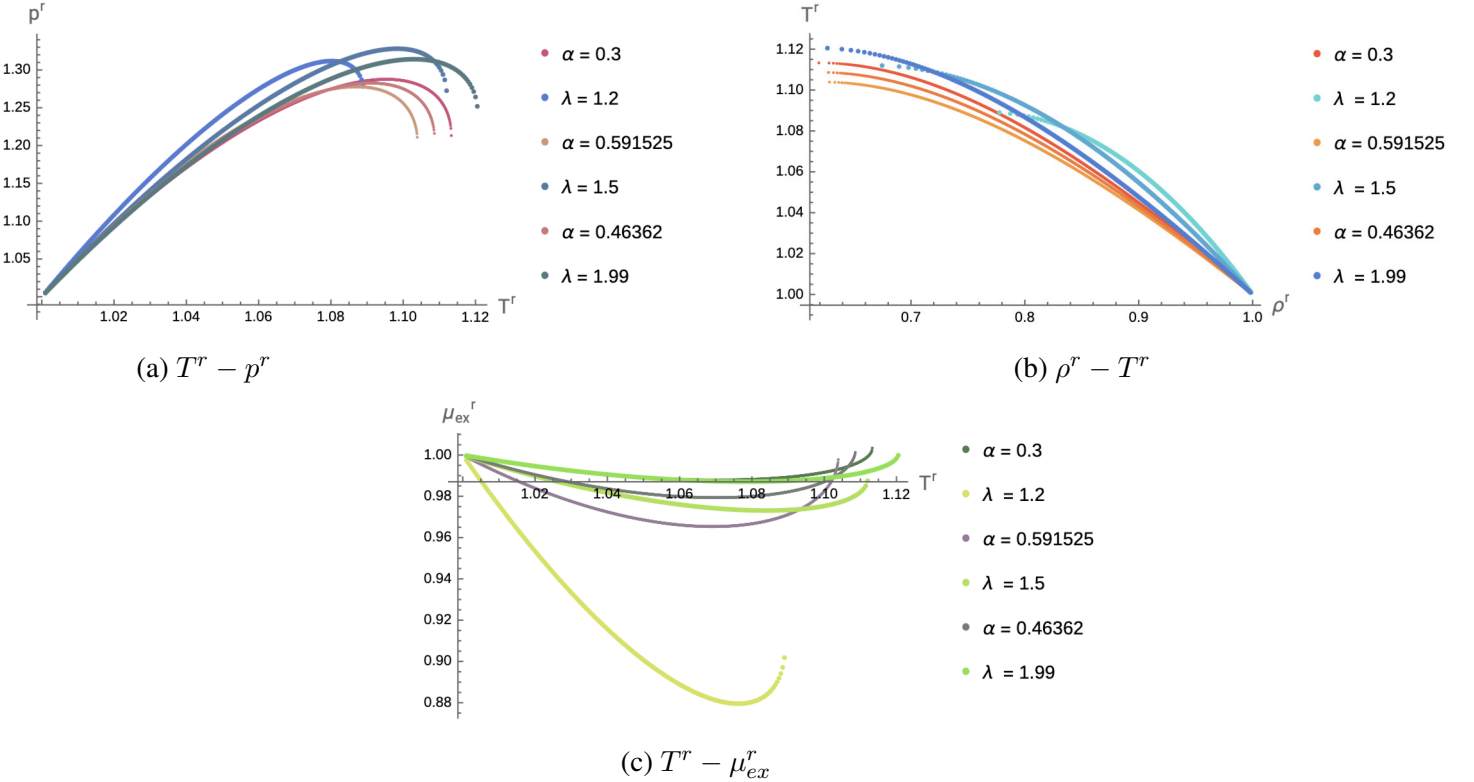


Figura 39: Líneas de Widom correspondientes a los máximos de κ_T^r para ambos sistemas.

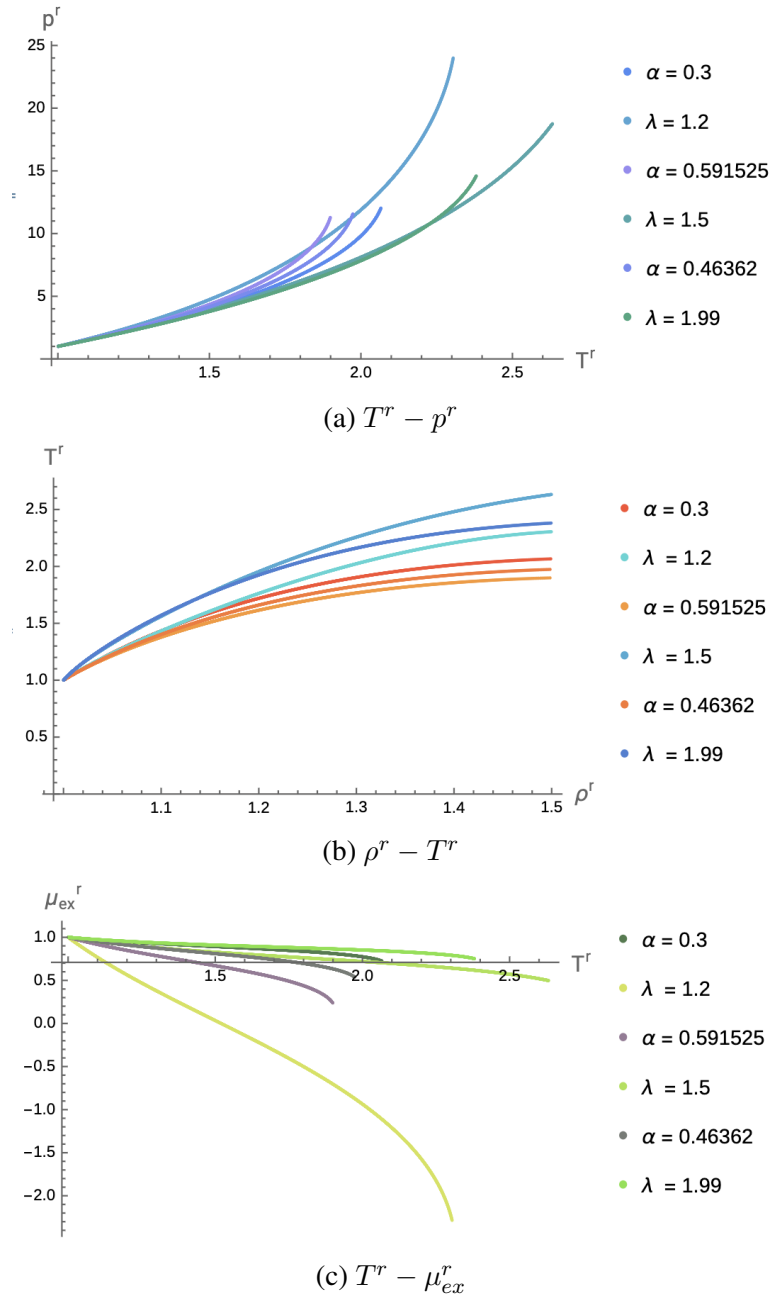
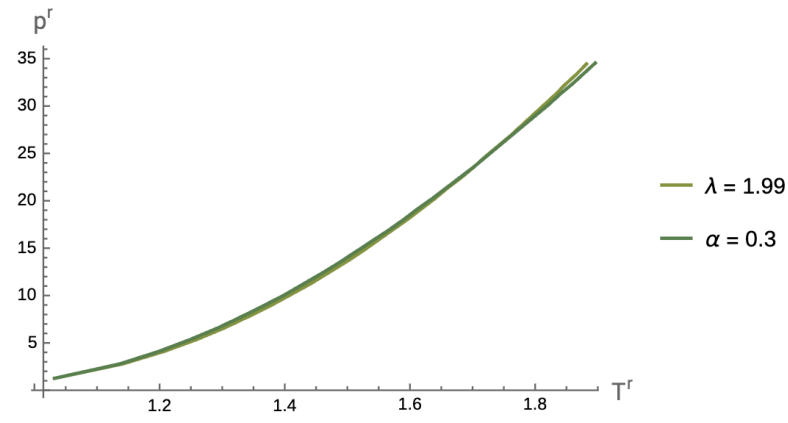
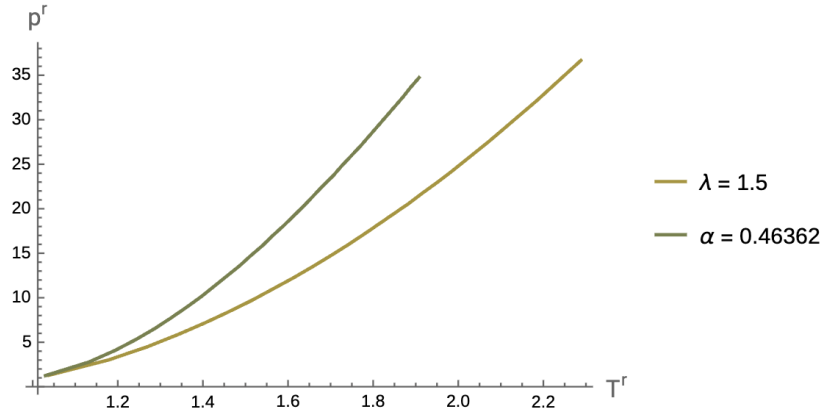


Figura 40: Se muestran las líneas de Widom obtenidas para la capacidad calorífica isobárica c_p^r .

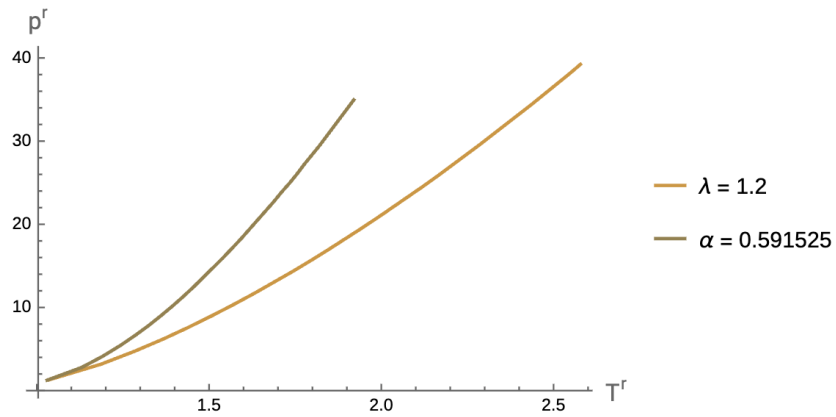
Para concluir el capítulo se presenta la comparación entre las *líneas PCI* $^\pm$ para ambos sistemas fluidos. El algoritmo para la construcción de las líneas *PCI* $^\pm$ para el fluido tipo Wolf se lleva a cabo de manera virtualmente idéntica a las del fluido tipo Wolf, fijando primeramente un valor de λ y posteriormente encontrando los correspondientes estados termodinámicos que maximizan la susceptibilidad isotérmica y a partir de ello capturarlos en el espacio $T^r - p^r$. Las líneas *PCI* $^\pm$ obtenidas con base en los valores de α obtenidos mediante la ecuación (86) se muestran en la Figura 41, visualizadas en el espacio termodinámico $T^r - p^r$. Se observa una extraordinaria similitud para ambos sistemas para $\alpha = 3$ y $\lambda = 1.99$, lo cual parece indicar que en el límite de largos alcances ambos sistemas exhiben propiedades termodinámicas similares. A diferencia de las líneas de Widom obtenidas, donde se nota una diferencia significativa para largos alcances en ambos sistemas, las líneas *PCI* $^\pm$ parecen capturar un comportamiento similar entre ambos sistemas, lo cual indica que éstas podrían ser un candidato más adecuado para la separación de fases en la región supercrítica de este tipo de sistemas fluidos.



(a)



(b)



(c)

Figura 41: Líneas $PCI^\pm$ para los fluidos tipo SW y tipo Wolf. Se encontró que conforme α decrecía las curvas encontradas crecían en similitud con el fluido tipo SW.

4. Discusión y conclusiones

Se presentaron diversas propuestas de curvas separatrices en la región supercrítica y las metodologías empleadas para la construcción de las mismas mediante distintos algoritmos numéricos, respaldados por la representación gráfica de las isothermas relevantes de las funciones termodinámicas que las originan. Debido a la compleja naturaleza de los sistemas fluidos, y más aún de fluidos cargados se aplicó la metodología general presentada en este trabajo para fluidos descritos por la ecuación de estado de Van-der Waals, la cual, debido a su forma explícita, permite una comparación analítica entre las metodologías numéricas para la construcción de la termodinámica del sistema y las respectivas curvas separatrices supercríticas y la forma analítica de estas ecuaciones, obteniéndose los mismo resultados empleando ambos métodos. Habiendo verificado que los algoritmos numéricos funcionasen para el fluido VdW, se procedió a calcular la termodinámica y curvas separatrices supercríticas para el fluido tipo Wolf. La ubicuidad de las interacciones electrostáticas implica que la búsqueda teórica y experimental de una descripción universal de la dinámica de sistemas cargados está perpetuamente siendo refinada y actualizada, siendo la termodinámica una poderosa herramienta que permite un análisis general acerca de las propiedades de dichos sistemas mediante sencillas herramientas matemáticas, como lo son las funciones de respuesta y más recientemente el escalar de curvatura de Ricci termodinámico. Adicionalmente, fue de interés obtener la línea Zeno para este sistema, en la cual se observó un comportamiento aproximadamente lineal, similar a lo observado experimentalmente, y predicho en otros sistemas (Van-der Waals, por ejemplo), desviándose conforme crecía el parámetro α , exhibiendo progresivamente un cambio en la concavidad de las líneas en el diagrama $\rho^r - T^r$.

Aunque la descripción universal de sistemas cargados en equilibrio está lejos de ser consumada, este trabajo pretende contribuir, mediante el uso de la termodinámica como herramienta principal, a dicha búsqueda de una descripción universal, particularmente para aquellos subsistemas cuyas interacciones moleculares son simuladas mediante la metodología numérica introducida por Wolf et. al [7]. El método de Wolf ha sido aplicado para describir un gran número de sistemas, particularmente sistemas electrolíticos, en los cuales la herramienta estándar, el método de suma de Ewald, carece del poder de cómputo necesario para predecir de manera eficiente la dinámica molecular iónica de fluidos complejos, ya que al ser el potencial Coulómbico de largo alcance, la suma en el espacio de Fourier en el método de Ewald es computacionalmente costosa [7]. No obstante, la comparación termodinámica con el fluido modelado mediante un potencial de pozo cuadrado (SW) elucidó ciertas similitudes entre ambos sistemas, lo cual, a pesar de ser sistemas distintos, no debería ser de mucha sorpresa ya que en primer lugar, ambos pertenecen a la categoría de potenciales de interacción *discontinuos* (i.e., son potenciales definidos a trozos) y en segundo, los parámetros característicos de cada sistema, λ y α están relacionados a nociones de longitud en cada tipo de sistema. Esta primera similitud puede identificarse en el parecido de las curvas de coexistencia entre ambos sistemas para valores pequeños del inverso del alcance para fluido tipo Wolf ($\alpha \sim 0.3$) y valores grandes del rango en el fluido SW ($\lambda \sim 2$), lo cual fue consistente con el cálculo explícito entre los parámetros del sistema. Esta equivalencia fue particularmente reflejada en la construcción de las líneas PCI, donde se observó una gran similitud entre la línea PCI⁺ para largos alcances del potencial de Wolf, i.e., $\alpha = 0.3$. La aparición de máximos locales en las líneas de Widom obtenidas a partir de los extremos del coeficiente de expansión volumétrico y el escalar de curvatura de Ricci es aún una cuestión que amerita ser investigada con mayor detalle, ya que esto solo sucede en el espacio termodinámico $T^r - p^r$. Es interesante notar que se obtiene una forma similar de dos cantidades aparentemente desconexas, el coeficiente de expansión volumétrico y el escalar de curvatura, y aún en el modelo de VdW se observa esta similitud en las líneas de Widom obtenidas, lo cual podría indicar una conexión aún no establecida entre las dos cantidades. En resumen, este trabajo ha sido un intento de establecer, a través de un enfoque termodinámico, líneas separatrices en la región supercrítica de sistemas cargados (los cuales obedecen el principio de electroneutralidad *global*), uniéndose al revivido interés actual que busca retar la visión canónica acerca de la existencia de una única fase fluida supercrítica, mediante diferentes metodologías, las cuáles en principio, dada una forma de la energía libre del sistema estudiado, pueden ser aplicadas a un gran número de sistemas distintos, demostrando el gran alcance que posee el enfoque termodinámico para estudiar el mundo natural.

A. Algoritmos numéricos en Mathematica

En este apéndice se describen brevemente los algoritmos empleados por los módulos de Mathematica utilizados en este trabajo para la construcción de las líneas de Widom, particularmente para encontrar raíces de ecuaciones no lineales. De acuerdo con la documentación de Mathematica el algoritmo `FindRoot` tiene la siguiente estructura general

$$\text{FindRoot}[lhs == rhs, \{x, x_0\}]$$

donde lhs y rhs representan respectivamente ambos lados de la igualdad numérica que se busca resolver, x es la variable sobre la cual se resuelve la igualdad y x_0 es la *raíz numérica inicial* del algoritmo a partir de la cual éste comienza la búsqueda de soluciones. El algoritmo por default que emplea `FindRoot` es el *método de Newton-Raphson*, descrito brevemente a continuación. Sea $f : \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$ una función al menos dos veces diferenciable alrededor de la raíz ξ . Una expansión en serie de Taylor alrededor del punto x_0 de f implica

$$f(x) = f(x_0) + \frac{1}{1!}(x - x_0)f^{(1)}(x) + \frac{1}{2!}(x - x_0)^2 f^{(2)}(x) + \dots,$$

$$\text{donde } f^{(n)}(x) \equiv \frac{d^n f}{dx^n}(x).$$

A partir de la expresión anterior, se obtiene el método iterativo resolviendo para la raíz $\xi \equiv x_{r+1}$ (por definición $f(\xi) = 0$) a partir de la semilla inicial $x_r \equiv x_r$ a primer orden, resultando en [46]

$$x_{r+1} = x_r - \frac{f(x_r)}{f^{(1)}(x_r)}.$$

Alternativamente, `FindRoot` puede llamarse en el código usando la implementación

$$\text{FindRoot}[lhs == rhs, \{x, x_0, x_1\}],$$

donde se proveen los valores x_0, x_1 como primeras posibles raíces de la ecuación $lhs == rhs$, evitando el uso de derivadas y por lo tanto empleando otros métodos numéricos para la determinación de las raíces, como el *método de la secante*. Este método se basa en la sustitución de la primer derivada en el método de Newton-Raphson por un cociente de diferencias finitas, resultando en [46]

$$x_{r+1} = x_r f(x_r) \frac{x_r - x_{r-1}}{f(x_r) - f(x_{r-1})}.$$

Finalmente, se emplea el módulo `FindFit` para encontrar la curva que mejor se ajuste a las líneas de Widom obtenidas a partir de las distintas funciones termodinámicas estudiadas en este trabajo. El módulo tiene la siguiente estructura

$$\text{FindFit}[\{data\}, \{expr, cons\}, \{pars\}, \{vars\}].$$

El parámetro $data$ es el conjunto de puntos a partir de los cuales se ajusta la curva, $expr$ es la función que se busca ajustar al conjunto de datos, $cons$ es una lista de constricciones sobre los parámetros del ajuste (igualdades, desigualdades u otro tipo de constricciones matemáticas), $pars$ son los parámetros de la función de ajuste y finalmente $vars$ es el conjunto de variables (coordenadas) que son función del mejor ajuste de $expr$. Por default, `FindFit` emplea *mínimos cuadrados* para encontrar el conjunto de funciones que mejor se ajusta a los datos del modelo.

Para el análisis de la bondad de ajuste en las líneas de Widom se emplean los módulos `PearsonCorrelationTest` y `PearsonChiSquareTest`. Ambos módulos poseen gran flexibilidad para el análisis estadístico de un conjunto de datos, teniendo el módulo `PearsonCorrelationTest` la siguiente estructura general:

$$\text{PearsonCorrelationTest}[v_1, v_2, "property"],$$

donde v_1 y v_2 son vectores (listas) y el argumento “properties” provee un análisis estadístico de los datos, como el p -value, el coeficiente de correlación entre otras pruebas estadísticas comunes [50]. Mathematica calcula la correlación entre dos vectores mediante el módulo `Correlation[v, w]` a partir de la ecuación

$$\zeta_{v,w} = \frac{\sigma_{v,w}}{\sigma_v \sigma_w}$$

donde $\sigma_{v,w} = \text{Covariance}[v, w]$ y $\sigma_x = \text{Variance}[x]$, ambos módulos pertenecientes también a Mathematica. De manera similar, `PearsonChiSquareTests` tiene la forma general

$$\text{PearsonChiSquareTest}[data, dist, “property”].$$

En este módulo, *data* puede ser un vector o matriz, *dist* es la distribución de probabilidad con respecto a la cual se busca comparar *data* e igual que para el caso de `PearsonCorrelationTest` *property* es un conjunto de argumentos para proveer distintos valores estadísticos del análisis de *data*. Un posible argumento para “property” es “PValue” el cual modifica el tipo de retorno del módulo de tal manera que regresa el valor p correspondiente a la comparación entre *data* y *dist*. Otro posible argumento para el módulo `PearsonChiSquareTest` es “TestStatistic”, el cual es equivalente a calcular el coeficiente de correlación provisto por el módulo `Correlation[v, w]`.

B. Análisis de la bondad de ajustes en la parametrización de las líneas de Widom.

Con el objetivo de cuantificar la bondad del ajuste obtenido para las líneas de Widom del fluido de Wolf, se calculó el *coeficiente de correlación de Pearson*, definido como

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^n \frac{(o_i - e_i)^2}{e_i}$$

donde e_i representa el i -ésimo punto esperado y o_i el i -ésimo punto observado. Así mismo, empleando el módulo `PearsonCorrelationTest`, se calcula el coeficiente de correlación ζ como medida de la bondad de los ajustes encontrados para las líneas de Widom. Así mismo, se emplea el coeficiente de correlación de Pearson χ^2 para caracterizar la semejanza que existe entre el ajuste parametrizado como función de α para las líneas de Widom y los puntos obtenidos de la misma. Si las frecuencias *observadas* son similares a las *esperadas* el valor de χ^2 será pequeño, lo que indica que el ajuste encontrado es adecuado [49]. Para el caso de las líneas de Widom obtenidas a partir de la capacidad calorífica isobárica se compara la línea de Widom producida por el polinomio general (ec. (77)) con las líneas de Widom obtenidas mediante las metodologías del capítulo, obteniendo los resultados presentados en la primer tabla de 2. Para las líneas de Widom obtenidas a partir de β^r , κ_T^r y R^r la cuantificación para la bondad del ajuste del resto de las líneas de Widom obtenidas a partir de las distintas funciones termodinámicas estudiadas en este trabajo se realiza comparando un ajuste particular para cada valor de α , ya que a diferencia de c_p^r , un doble ajuste como función de α no pudo ser obtenido para el resto de las funciones termodinámicas. Se resumen los valores obtenidos para la correlación entre las líneas de Widom predichas y ajustadas para κ_T^r en la segunda tabla de la figura 2. Así mismo, se presentan la estadística obtenida para el coeficiente de expansión volumétrico β^r y el escalar de curvatura termodinámico R^r en la figura 3. Se observó una fuerte correspondencia entre los datos obtenidos de las líneas de Widom y el ajuste predicho para todas las funciones termodinámicas estudiadas. Cabe destacar la fuerte correlación existente entre el ajuste global de la línea de Widom obtenida a partir de c_p^r con los valores esperados correspondientes, ya que esta fue la única curva para la cual pudo ser obtenida una parametrización global mediante un doble ajuste del parámetro α , el cual caracteriza el sistema.

Bondad de ajuste de c_p^r como función de α			
α	ζ	valor p	χ^2
0.30	0.999606	1.	0.0956802
0.35	0.99993	0.999999	0.0112067
0.40	0.999795	0.999999	0.0315635
0.45	0.999877	0.999999	0.0211424
0.50	0.999986	0.999999	0.00333308
0.55	0.999986	0.999995	0.00311132
0.60	0.99997	1.	0.0052845
0.65	0.999979	1.	0.00398319
0.70	0.999989	0.999906	0.00130284
0.75	0.999987	0.999993	0.00113347
0.80	0.999949	0.999993	0.0054377
0.85	0.999975	0.999993	0.00297064
0.90	0.999976	0.999965	0.00316978
0.95	0.999858	1.	0.0264102
1.00	0.999704	0.999999	0.0481587

Bondad de ajuste de κ_T^r como función de α			
α	ζ	valor p	χ^2
0.30	0.999855	0.997898	0.000136126
0.35	0.999754	0.997911	0.000224363
0.40	0.99991	0.99946	0.0000799672
0.45	0.99978	0.990358	0.000188258
0.50	0.999872	0.996011	0.000105965
0.55	0.999895	0.99938	0.0000835255
0.60	0.999901	0.996791	0.0000757076
0.65	0.9999	0.99994	0.0000728002
0.70	0.999905	0.998455	0.0000668473
0.75	0.999926	0.999353	0.0000502825
0.80	0.999892	0.999819	0.0000722834
0.85	0.999937	0.999841	0.0000425723
0.90	0.999927	0.998538	0.0000528385
0.95	0.999919	0.998983	0.0000660065
1.00	0.999892	0.995647	0.000108742

Cuadro 2: Estadística de la bondad del ajuste de las líneas de Widom obtenidas de los extremos de c_p^r y κ_T^r . Cabe notar que los valores obtenidos para c_p^r provienen de un doble ajuste sobre α , a diferencia de los obtenidos para κ_T^r .

Bondad de ajuste de β^r como función de α			
α	valor p	ζ	χ^2
0.30	1.	1.	0.0000829481
0.35	1.	0.999999	0.000105052
0.40	0.999999	1.	0.000139634
0.45	0.999999	1.	0.000192113
0.50	0.999999	0.999993	0.000269533
0.55	0.999998	1.	0.000379934
0.60	0.999998	0.99999	0.000530208
0.65	0.999997	0.99999	0.000720959
0.70	0.999996	1.	0.000835732
0.75	0.999996	1.	0.00100247
0.80	0.999996	0.999978	0.00105519
0.85	0.999997	0.999915	0.000783574
0.90	0.999999	1.	0.000335188
0.95	0.999996	0.995561	0.000132352
1.00	0.999968	0.999982	0.00306434

Bondad de ajuste de R^r como función de α			
α	ζ	valor p	χ^2
0.30	0.999995	0.99999	0.00237444
0.35	0.999994	0.999997	0.00235027
0.40	0.999994	0.999999	0.00236406
0.45	0.999994	0.99997	0.00236005
0.50	0.999993	0.999997	0.00234402
0.55	0.999993	0.999999	0.00239789
0.60	0.999992	0.999997	0.0024693
0.65	0.999991	0.999999	0.00261717
0.70	0.999989	0.997188	0.00287832
0.75	0.999987	0.999531	0.00331918
0.80	0.999983	0.999093	0.00409072
0.85	0.999976	0.999083	0.0056232
0.90	0.999955	0.999865	0.00936234
0.95	0.999879	0.997849	0.0198847
1.00	0.999188	0.998857	0.0957573

Cuadro 3: Estadística de la bondad del ajuste para las curvas de Widom construidas a partir de los extremos de β^r y R^r . Ambas tablas fueron obtenidas mediante una comparación entre el ajuste obtenido para un valor particular de α y su correspondiente línea de Widom.

Referencias

- [1] Benjamin, P. (1898). A History of Electricity: (The Intellectual Rise in Electricity) from Antiquity to the Days of Benjamin Franklin.
- [2] Lee, L. L. (2008). Molecular thermodynamics of electrolyte Solutions. World Scientific Publishing Com-

pany.

- [3] Avendaño, C. & Gil-Villegas, A. (2006) Monte Carlo simulations of primitive models for ionic systems using the Wolf method, *Molecular Physics*, 104:09, 1475-1486, DOI: 10.1080/00268970600551155
- [4] B. H. Patel , H. Docherty , S. Varga , A. Galindo & G. C. Maitland (2005) Generalized equation of state for square-well potentials of variable range, *Molecular Physics*, 103:1, 129-139, DOI: 10.1080/00268970412331303990
- [5] Frenkel, D., & Smit, B. (1996). *Understanding molecular simulation: From Algorithms to Applications*.
- [6] Toukmaji, A. Y., & Board, J. A. (1996). Ewald summation techniques in perspective: a survey. *Computer Physics Communications*, 95(2-3), 73-92. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(96\)00016-1](https://doi.org/10.1016/0010-4655(96)00016-1)
- [7] Wolf, D., Keblinski, P., Phillpot, S. R., & Eggebrecht, J. (1999). Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r⁻¹ summation. *The Journal Of Chemical Physics*, 110(17), 8254-8282. <https://doi.org/10.1063/1.478738>
- [8] Demontis, P., Spanu, S., & Suffritti, G. B. (2001). Application of the Wolf method for the evaluation of Coulombic interactions to complex condensed matter systems: Aluminosilicates and water. *The Journal Of Chemical Physics*, 114(18), 7980-7988. <https://doi.org/10.1063/1.1364638>
- [9] Yonezawa, Y. (2012). A long-range electrostatic potential based on the Wolf method charge-neutral condition. *The Journal Of Chemical Physics*, 136(24). <https://doi.org/10.1063/1.4729748>
- [10] Viveros-Méndez, P. X., & Gil-Villegas, A. (2012). Computer simulation of sedimentation of ionic systems using the Wolf method. *The Journal Of Chemical Physics*, 136(15). <https://doi.org/10.1063/1.4704743>
- [11] Yonezawa, Y. (2012b). A long-range electrostatic potential based on the Wolf method charge-neutral condition. *The Journal Of Chemical Physics*, 136(24). <https://doi.org/10.1063/1.4729748>
- [12] Callen, H. B. (1991). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons.
- [13] Stanley, H. E. (1971). *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, USA.
- [14] Domb, C. (1968). Thermodynamics of critical points. *Physics Today*, 21(2), 23-28. <https://doi.org/10.1063/1.3034760>
- [15] Greer, S. C., & Moldover, M. R. (1981). Thermodynamic Anomalies at Critical Points of Fluids. *Annual Review Of Physical Chemistry*, 32(1), 233-265. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.32.100181.001313>
- [16] McMillan, P. F., & Stanley, H. E. (2010). Going supercritical. *Nature Physics*, 6(7), 479-480. <https://doi.org/10.1038/nphys1711>
- [17] Simeoni, G. G., Bryk, T., Gorelli, F. A., Krisch, M., Ruocco, G., Santoro, M., & Scopigno, T. (2010). The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. *Nature Physics*, 6(7), 503-507. <https://doi.org/10.1038/nphys1683>
- [18] Sarkisov, G. N. (2002). On the behavior of the ideal lines of thermodynamic functions. *The Journal Of Chemical Physics*, 117(4), 1729-1734. <https://doi.org/10.1063/1.1488929>
- [19] Artemenko, S., Krijgsman, P., & Mazur, V. (2017). The Widom line for supercritical fluids. *Journal Of Molecular Liquids*, 238, 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.107>

- [20] Xu, L., Kumar, P., Buldyrev, S. V., Chen, S., Poole, P. H., Sciortino, F., & Stanley, H. E. (2005). Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid–liquid phase transition. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences*, 102(46), 16558-16562. <https://doi.org/10.1073/pnas.0507870102>
- [21] Brazhkin, V. V., & Ryzhov, V. N. (2011). Van der Waals supercritical fluid: Exact formulas for special lines. *The Journal Of Chemical Physics*, 135(8). <https://doi.org/10.1063/1.3627231>
- [22] Brazhkin, V. V., Fomin, Y. D., Lyapin, A. G., Ryzhov, V. N., & Tsiok, E. N. (2011). Widom Line for the Liquid–Gas Transition in Lennard-Jones System. *The Journal Of Physical Chemistry B*, 115(48), 14112-14115. <https://doi.org/10.1021/jp2039898>
- [23] Ruppeiner, G. (2012). Thermodynamic curvature from the critical point to the triple point. *Physical Review E*, 86(2). <https://doi.org/10.1103/physreve.86.021130>
- [24] Li, X., & Jin, Y. (2024). Thermodynamic crossovers in supercritical fluids. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences*, 121(18). <https://doi.org/10.1073/pnas.2400313121>
- [25] Peierls, R. (1936). On Ising’s model of ferromagnetism. *Mathematical Proceedings Of The Cambridge Philosophical Society*, 32(3), 477-481. <https://doi.org/10.1017/s0305004100019174>
- [26] Gallavotti, G. (2013). *Statistical Mechanics: A Short Treatise*. Springer Science & Business Media.
- [27] Salinas, S. (2001). *Introduction to Statistical Physics*. Springer Science & Business Media.
- [28] Johnston, D. C. (2014). *Thermodynamic Properties of the van der Waals Fluid*. Department Of Physics And Astronomy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA.
- [29] Kittel, C., & Kroemer, H. (1980). *Thermal Physics*. Macmillan.
- [30] Sychev, V. V. (1991). *The differential equations of thermodynamics*. CRC Press.
- [31] Gibbs, J. W. (1948). *The Collected Works of J. Willard Gibbs: Thermodynamics*.
- [32] Donnan, F. G., & Haas, A. E. (1936). A commentary on the scientific writings of J. Willard Gibbs. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.5684>
- [33] Weinhold, F. (1976). Thermodynamics and geometry. *Physics Today*, 29, 23-30. 10.1063/1.3023366.
- [34] Nakahara, M. (s.f.). *Geometry, Topology and Physics*, Second Edition. CRC Press.
- [35] Ruppeiner, G. (1979). Thermodynamics: A Riemannian geometric model. *Physical Review. A, General Physics*, 20(4), 1608-1613. <https://doi.org/10.1103/physreva.20.1608>
- [36] Ruppeiner, G. (1995). Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory. *Reviews of Modern Physics*, 67(3), 605.
- [37] Ruppeiner, G. (2010). Thermodynamic curvature measures interactions. *American Journal Of Physics*, 78(11), 1170-1180. <https://doi.org/10.1119/1.3459936>
- [38] Sánchez-Monroy, X., Torres-Arenas, J., & Gil-Villegas, A. (2019). Theoretical equations of state for a charged fluid. *The Journal Of Chemical Physics*, 150(14). <https://doi.org/10.1063/1.5063577>
- [39] Zwanzig, R. W. (1954). High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases. *The Journal Of Chemical Physics*, 22(8), 1420-1426. <https://doi.org/10.1063/1.1740409>

- [40] Espíndola-Heredia, R., Del Río, F., & Malihevsky, A. (2009). Optimized equation of the state of the square-well fluid of variable range based on a fourth-order free-energy expansion. *The Journal Of Chemical Physics*, 130(2). <https://doi.org/10.1063/1.3054361>
- [41] Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Mills, S. J., Jackson, G., & Burgess, A. N. (1997b). Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *The Journal Of Chemical Physics*, 106(10), 4168-4186.
- [42] Avendaño, C., Ibarra-Avalos, N., Quezada, C., Medina, J., & Gil-Villegas, A. (2006). Molecular thermodynamics of primitive models of complex fluids. *Revista Mexicana de Física*, 52(5), 85-91. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2006RMxFS..52e..85A/abstract>
- [43] Ben-Amotz, D., & Herschbach, D. R. (1990). Correlation of Zeno ($Z = 1$) Line for Supercritical Fluids with Vapor-Liquid Rectilinear Diameters. *Israel Journal Of Chemistry*, 30(1-2), 59-68. <https://doi.org/10.1002/ijch.199000007>
- [44] Xu, J., & Herschbach, D. R. (1992). Correlation of Zeno line with acentric factor and other properties of normal fluids. *The Journal Of Physical Chemistry*, 96(5), 2307-2312. <https://doi.org/10.1021/j100184a053>
- [45] Apfelbaum, E. M., & Vorob'ev, V. S. (2017). Similarity Laws for the Lines of Ideal Free Energy and Chemical Potential in Supercritical Fluids. *The Journal Of Physical Chemistry B*, 121(37), 8802-8808. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b07157>
- [46] Scherer, P. O. J. (2010). Computational Physics: Simulation of classical and quantum systems. <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BB16739289>
- [47] <https://reference.wolfram.com/language/ref/FindRoot.html>
- [48] <https://reference.wolfram.com/language/ref/FindFit.html>
- [49] Walpole, R. E., Myers, R. H., Myers, S. L., & Ye, K. E. (2016b). *Probability & Statistics for Engineers & Scientists*, Global Edition. Pearson Higher Ed.
- [50] <https://reference.wolfram.com/language/ref/PearsonCorrelationTest.html>
- [51] <https://reference.wolfram.com/language/ref/PearsonChiSquareTest.html>

Julio 30, 2025

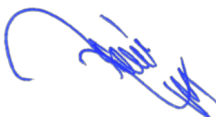
Director Dr. Modesto A. Sosa Aquino
División de Ciencias e Ingenierías
Universidad de Guanajuato

Estimado Dr. Sosa Aquino:

Por medio de este conducto le informo que he leído y discutido ampliamente el trabajo de tesis titulado “**Análisis de la región supercrítica de sistemas fluidos cargados**” desarrollado por el **L. F. José Pablo Cuevas Cázares** para obtener el grado de Maestro en Física y dirigido por el Dr. José Torres Arenas. En el trabajo de tesis, José Pablo realizó un estudio teórico para entender las propiedades termodinámicas de electrolitos en la región supercrítica del diagrama de fases. Este trabajo resulta de interés e impacto para la comunidad de Física Estadística. Finalmente, quiero comentarle que estoy satisfecho con el contenido de la tesis, los resultados obtenidos y, principalmente, por el conocimiento adquirido y generado por José Pablo, por lo que no tengo ningún inconveniente para que se lleve a cabo la defensa de la tesis.

Sin otro particular por el momento, me despido enviándole un cordial saludo.

Atentamente,
“La Verdad Os Hará Libres”



Dr. Ramón Castañeda Priego
Profesor Titular C

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA FÍSICA

Lomas del Bosque #103,
Lomas de Campestre, León Gto.
C.P. 37150
(477) 788 5100 Ext. 8411 y 8462
Fax. Ext. 8410
www.depif.ugto.mx

León, Guanajuato, a 11 de Agosto de 2025

Dr. Modesto Sosa Aquino
Director de División DCI

Por medio de la presente le informo que he revisado la tesis de **José Pablo Cuevas Cázares**, estudiante del PE de Maestría en Física, con título **Análisis de la región supercrítica de sistemas fluidos cargados**, y considero que cumple todos los requisitos del grado, por lo que doy mi aval para la presentación de examen de grado.

Gracias por su atención



Dr. Alejandro Gil-Villegas
Departamento de Ingeniería Física



León, Guanajuato a 11 de agosto de 2025

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino
División de Ciencias e Ingenierías
Universidad de Guanajuato – Campus León
Director

PRESENTE

Por medio de la presente le informo que considero que el documento de tesis que presenta **José Pablo Cuevas Cázares**, con título “*Análisis de la región supercrítica de sistemas fluidos cargados*”, reúne los requisitos para proceder a su defensa en examen para obtener el grado de Maestro en Física, por lo que como sinodal doy mi aval para continuar con este proceso.

Agradeciendo su atención quedo a sus órdenes para cualquier aclaración

Atentamente,
“La Verdad Os Hará Libres”

Una firma manuscrita en tinta azul que parece leer "Francisco Alarcón Oseguera".

Dr. Francisco Alarcón Oseguera
Profesor Titular A
Departamento de Ingeniería Física

UNIVERSIDAD DE
GUANAJUATO



León, Guanajuato, 19 de agosto de 2025

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino
Director
División de Ciencias e Ingenierías
PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar que he leído la tesis titulada **“Análisis de la región supercrítica de sistemas fluidos cargados”**, que para obtener el grado de Maestro en Física ha sido elaborada por el **L. F. José Pablo Cuevas Cázares**. En mi opinión, la tesis cumple con los requisitos de calidad correspondientes al grado académico al que se aspira. Las correcciones sugeridas por mi parte han sido atendidas, por lo cual recomiendo se proceda a la defensa de la tesis.

Sin más por el momento quedo a sus órdenes para cualquier aclaración.

Atentamente

Dr. Carlos Alberto Vaquera Araujo
Investigador por México, SECIHTI
Departamento de Física
DCI, Campus León
vaquera@fisica.ugto.mx