Termodinámica geométrica de Weinhold para una mezcla binaria homogénea

F. Angulo Brown*
Departamento de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, Edif. No. 6, Unidad Profesional "Zacatenco" 07738 México, D.F.

J.R. Gallardo López
Departamento de Física, Preparatoria, Universidad Autónoma de Sinaloa, Guasave, Sin., México
(Recibido el 17 de mayo de 1989; aceptado el 17 de noviembre de 1989)

Resumen. Se presentan los fundamentos de la geometría métrica que F. Weinhold propuso para la termodinámica de equilibrio. En este contexto se analiza una mezcla binaria homogénea, recuperando algunas relaciones termodinámicas conocidas y obteniendo nuevas desigualdades.

PACS: 05.70.-a; 02.40.+m

1. Introducción

Es bien conocido que el análisis de sistemas en equilibrio termodinámico puede facilitarse considerablemente con ayuda de métodos gráficos y geométricos [1]. Por ejemplo, W. Gibbs mostró las ventajas de representar las propiedades termodinámicas de fluidos simples mediante superficies en el espacio fase o espacio de Gibbs, que es un sistema de ejes cartesianos que representan la energía interna U, la entropía S y el volumen V del sistema. En este tipo de geometría sólo la pendiente de las rectas tangentes a la superficie (derivadas parciales) y la superficie misma tienen significado termodinámico, mientras que distancias, ángulos, direcciones y otros conceptos geométricos naturales no tienen significado termodinámico intrínseco en este espacio. Esto resulta esencialmente de la arbitrariedad de las unidades que se escogen para los ejes coordenados y de la elección, arbitraria también, de los propios ejes.

En 1975, F. Weinhold [1] propuso, en una serie de artículos, un formalismo geométrico para la termodinámica de equilibrio, asociando a los estados de equilibrio termodinámico un espacio vectorial lineal con estructura métrica y por tanto isomorfo a un espacio euclideano ordinario de la misma dimensión. El trabajo pionero de Weinhold abrió el camino hacia la aplicación de geometrías métricas a otros

*También Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

problemas de termodinámica, como el de la termodinámica irreversible cerca de equilibrio [8] y el de la teoría de fluctuaciones [9]. En este trabajo presentamos una síntesis de la termodinámica geométrica de Weinhold y se aplica como caso ilustrativo a una mezcla binaria homogénea. En las tres primeras secciones presentamos los fundamentos de la geometría de Weinhold. En la Sec. 4 se analiza el caso de un fluido homogéneo unicomponente y en la Sec. 5 se estudia la mezcla binaria homogénea.

2. Bases termodinámicas del espacio de Weinhold

En el espacio termodinámico n-dimensional de Gibbs U, S, V, n_j, con n_j número de moles de la especie j, la distancia sugerida por las coordenadas rectangulares

$$\left[(U_2 - U_1)^2 + (V_2 - V_1)^2 + (S_2 - S_1)^2 + (n_{j2} - n_{j1})^2\right]^{1/2}, \tag{1}$$

no revela un significado físico directo. Por esta razón L. Tisza [2], siguiendo a W. Gibbs, observó que el espacio fase termodinámico carece de estructura métrica intrínseca. F. Weinhold publicó una colección de trabajos en los que propone una geometría métrica asociada al espacio fase termodinámico, llegando a través de este camino a la recuperación sencilla y elegante de una gran cantidad de resultados termodinámicos.

Un espacio métrico euclideano es un espacio vectorial lineal V que posee una regla A que asocia a cada par de vectores $|R_i\rangle$, $|R_j\rangle$ de V, un número real $\rho = A(R_i, R_j) = \langle R_i|R_j\rangle$; $A : V \times V \to R$, tal que

$$\langle R_i|R_j\rangle = \langle R_j|R_i\rangle, \tag{2a}$$

$$\langle R_i|\lambda R_j + \mu R_k\rangle = \langle R_i|R_j\rangle + \mu\langle R_i|R_k\rangle, \tag{2b}$$

con λ, μ escalares

$$\langle R_j|R_j\rangle \geq 0, \tag{2c}$$

donde $= 0 \Rightarrow |R_j\rangle$ es el vector cero.

Esta regla de asociación es una forma bilineal simétrica definida positiva conocida como producto escalar de dos vectores $|R_i\rangle$ y $|R_j\rangle$. Esquemáticamente se tiene

espacio vectorial
lineal V + producto escalar $\to$ geometría métrica.

Un espacio vectorial V equipado con un producto escalar nos da la posibilidad de medir magnitudes de vectores y ángulos entre ellos en la forma usual

$$|R_i| = \langle R_i|R_i\rangle^{1/2}, \tag{3}$$

$$\cos\theta_{ij} = \frac{\langle R_i|R_j\rangle}{|R_i|\,|R_j|}. \tag{4}$$

La ecuación fundamental para un sistema termodinámico en equilibrio se puede escribir como

$$U = U(X_1, X_2, \ldots, X_{r+1}), \tag{5}$$

es decir, la energía interna U se expresa como función de las variables extensivas X_i; $i = 1, 2, \ldots, r+1$. A cada variable X_i se le asocia una variable intensiva conjugada R_i, mediante

$$R_i = \frac{\partial U}{\partial X_i}. \tag{6}$$

La primera ley de la termodinámica establece que la energía interna es una función de estado con diferencial exacta y por lo tanto, se puede expresar por la condición de exactitud

$$\left.\frac{\partial R_i}{\partial X_j}\right|_{\vec{\xi}} = \left.\frac{\partial R_j}{\partial X_i}\right|_{\vec{\xi}} \qquad i,j = 1, 2, \ldots, r+1. \tag{7}$$

El vector $\vec{\xi}$ que aparece en el subíndice signiñca que las derivadas parciales deben evaluarse en tal estado de equilibrio.

La segunda ley de la termodinámica puede enunciarse [3] mediante la afirmación de que para un sistema aislado en un estado de equilibrio sin restricciones, la energía interna es mínima para una entropía dada, es decir

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial X_i^2}\right|_{\vec{\xi}} = \left.\frac{\partial R_i}{\partial X_i}\right|_{\vec{\xi}} \geq 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, r+1. \tag{8}$$

De la ecuación de Gibbs-Duhem [4]

$$\sum_{i=1}^{r+1} X_i\, dR_i = 0, \tag{9}$$

se concluye que, aunque las X_i; $i = 1, 2, \ldots, r+1$ sean independientes, las R_i; $i = 1, 2, \ldots, r+1$ no lo son, pues la variación de una de las variables depende de la variación de las otras r. Además, la regla de las fases de Gibbs [5] nos dice que el número r de variables intensivas independientes viene dado por

$$r = c - \nu + 2, \tag{10}$$

donde c es el número de componentes químicos y ν es el número de fases que coexisten en el sistema.

Para establecer la equivalencia entre los principios de la termodinámica y los axiomas ($2a$), ($2b$) y ($2c$), se asocia a cada dR_i un vector abstracto

$$dR_i \leftrightarrow |R_i\rangle, \tag{11}$$

y se define el producto escalar (métrica de Weinhold) entre dos vectores $|R_i\rangle$ y $|R_j\rangle$, como

$$\langle R_i|R_j\rangle = \left(\frac{\partial R_i}{\partial X_j}\right)_{\vec{\xi}}. \tag{12}$$

La correspondencia entre la primera y segunda leyes y los axiomas ($2a$) y ($2c$), respectivamente, es inmediata. La linealidad de la derivada implica el axioma ($2b$) y la dimensionalidad del espacio métrico de Weinhold W_r está asociada con el número de grados de libertad del sistema y queda dada por la regla de las fases de Gibbs

$$r = c - \nu + 2 \rightarrow \dim W_r = r, \tag{13}$$

de este modo queda construido el espacio métrico de Weinhold.

3. Vectores y variables conjugados

Se define la matriz de Gram [6] mediante

$$(G)_{ij} = \langle R_i|R_j\rangle \qquad i,j = 1,2,\ldots,r, \tag{14}$$

es claro que G es simétrica y por la independencia de las R_i

$$\left.\frac{\partial(R_1, R_2, \ldots, R_r)}{\partial(X_1, X_2, \ldots, X_r)}\right|_{\vec{\xi}} = 0, \tag{15}$$

de donde se ve que G es no singular. Si se definen los vectores

$$|\tilde{R}_i\rangle = \sum_{r=1}^{r}(G^{-1})_{ik}|R_k\rangle; \qquad i = 1,2,\ldots,r, \tag{16}$$

es fácil probar [1] que

$$\langle\tilde{R}_i|R_j\rangle = \delta_{ij}; \qquad i,j = 1,2,\ldots,r, \tag{17}$$

	$\vert T\rangle$	$\vert -p\rangle$	$\vert S\rangle$	$\vert V\rangle$
$\vert T\rangle$	$\frac{T}{C_V}$	$\frac{1}{V\alpha_S}$	1	1
$\vert -p\rangle$	$-\frac{T}{\Gamma_V}$	$\frac{1}{V\beta_S}$	0	0
$\vert S\rangle$	1	0	$\frac{C_p}{T}$	$V\alpha_p$
$\vert V\rangle$	0	1	$V\alpha_p$	$V\beta_T$

TABLA I. Productos escalares aplicando la métrica de Weinhold.

y a partir de aquí que

$$R_i = \frac{\partial U}{\partial \tilde{R}_i}, \tag{18}$$

es decir, $\tilde{R}_i$ resulta ser la variable conjugada de R_i. Se puede probar también que

$$\tilde{\tilde{R}}_i = R_i. \tag{19}$$

4. Aplicaciones

En general, se pueden aplicar todas las relaciones y propiedades de los espacios métricos al espacio de Weinhold W_r, tales como la desigualdad de Schwarz, la matriz de Gram, etc. De este modo cada resultado geométrico corresponderá a un resultado termodinámico. Así, por ejemplo, para un fluido homogéneo unicomponente, el espacio de Weinhold, debido a la regla de las fases de Gibbs, tendrá dimensión $r = 2$.

Sea $U = U(S, V)$; es decir, $X_1 = S$ y $X_2 = V$. Se pueden construir vectores conjugados tales que

$$\langle \tilde{R}_i | R_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Los productos escalares aplicando la métrica de Weinhold se muestran en la Tabla I con

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_v; \quad \Gamma_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V; \quad \beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S,$$

$$\beta_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{y} \quad \alpha_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S,$$

C_p y C_V son los calores específicos usuales y a todos los coeficientes anteriores se les llama coeficientes de respuesta. Las entradas de la Tabla I se calculan de una manera simple, por ejemplo,

$$\langle -p|T\rangle = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -T\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\right]^{-1} = -\frac{T}{\Gamma_V}.$$

Allí se ve que las longitudes de los vectores involucrados son

$$|T| = \left(\frac{T}{C_V}\right)^{1/2}; \qquad |p| = \left(\frac{1}{V\beta_S}\right)^{1/2},$$
$$|S| = \left(\frac{C_p}{T}\right)^{1/2}; \qquad |V| = (V\beta_T))^{1/2}. \tag{20}$$

Aplicando la desigualdad de Schwarz, por ejemplo entre $|T\rangle$ y $|S\rangle$, tenemos

$$\langle T|S\rangle \leq |T|\;|S|, \tag{21}$$

de donde

$$1 \leq \frac{C_p}{C_V},$$

o bien, $C_p \geq C_V$, que es una relación termodinámica de estabilidad bien conocida. Otra aplicación inmediata se obtiene de

$$\cos\theta_{SV} = \alpha_p\left(\frac{TV}{C_p\beta_T}\right)^{1/2} \quad \text{y} \quad \cos\theta_{ST} = \left(\frac{C_V}{C_p}\right)^{1/2}.$$

Para un gas monoatómico ideal $C_V/C_p = 3/5$ y $\theta_{ST} = 39°$. Como $|S\rangle$ es perpendicular a $|-p\rangle$, de acuerdo con la ecuación (17) y $|T\rangle$ lo es a $|V\rangle$, se tiene entonces que $|-p\rangle$ y $|V\rangle$ forman el mismo ángulo que $|T\rangle$ y $|S\rangle$, es decir

$$\cos^2\theta_{-pV} = \cos^2\theta_{ST},$$

que nos lleva inmediatamente a la bien conocida identidad

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\beta_T}{\beta_S},$$

donde β_T es la compresibilidad isotérmica y β_S la compresibilidad adiabática.

5. Mezcla binaria homogénea

Ahora apliquemos las definiciones introducidas en las Secs.1–3 a una mezcla binaria homogénea. Para este sistema tenemos la ecuación de la energía

$$U = U(S, V, N_1, N_2), \tag{22}$$

con N_1 y N_2, números molares de las componentes 1 y 2, respectivamente, sujetos a la restricción $N_1 + N_2 = N = \text{const}$. Así, podemos definir

$$\mu = \mu_1 - \mu_2, \tag{23}$$

con μ_1 y μ_2 los potenciales químicos de los componentes 1 y 2, respectivamente. En términos de la Ec. (23) la ecuación de la energía queda

$$dU = TdS - pdV + \mu dN_1,$$

es decir

$$U = U(S, V, N_1). \tag{24}$$

La dimensión del espacio de Weinhold queda dada por la Ec. (10); es decir, $r = 3$.

Elegimos como variables intensivas independientes a

$$\begin{aligned} R_1 &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1} = T, \\ R_2 &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_1} = -p, \\ R_3 &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_1}\right)_{S,V} = \mu, \end{aligned} \tag{25}$$

y usamos los siguientes coeficientes de respuesta

$$\begin{aligned} C &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) & \Gamma &= T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) & \Phi &= T\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right), \\ \alpha &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) & \beta &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) & \Sigma &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right), \\ \gamma &= \frac{1}{N_1}\left(\frac{\partial N_1}{\partial T}\right) & \Psi &= \frac{1}{N_1}\left(\frac{\partial N_1}{\partial p}\right) & \delta &= \frac{1}{N_1}\left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu}\right), \end{aligned} \tag{26}$$

Los subíndices que acompañan a los símbolos anteriores significarán las variables que se mantienen constantes en la derivada correspondiente. Por ejemplo,

$$C_{p\mu} = T\left(\frac{\alpha S}{\alpha T}\right)_{p,\mu}.$$

Las magnitudes de los vectores involucrados son

$$\begin{aligned} |T| &= \left(\frac{T}{C_{V,N_1}}\right)^{1/2}, \quad |-p| = (V\beta_{S,N_1})^{-1/2}, \quad |\mu| = (N_1\delta_{S,V})^{-1/2}, \\ |S| &= \left(\frac{C_{p,mu}}{T}\right)^{1/2}, \quad |V| = (V\beta_T)^{1/2}, \quad |N_1| = (N_1\delta_{T,p})^{1/2}, \end{aligned} \tag{27}$$

y los productos internos se muestran en la Tabla II. Algunos resultados inmediatos y ya conocidos son,

a) desigualdad de Schwarz para $|T\rangle$ y $|S\rangle$

$$\langle T|S\rangle \leq |T|\ |S|,$$

de donde

$$1 \leq \left(\frac{C_{p,\mu}}{C_{V,N_1}}\right)^{1/2},$$

y por lo tanto

$$C_{V,N_1} \leq C_{p,\mu}, \tag{28}$$

b) ángulo entre vectores

$$\cos\theta_{p,V} = \frac{\langle -p|V\rangle}{|-p|\ |V|} = \left(\frac{\beta_{S,N_1}}{\beta_{T,\mu}}\right)^{1/2},$$

$$\cos\theta_{ST} = \frac{\langle S|T\rangle}{|S|\ |T|} = \left(\frac{C_{V,N_1}}{C_{p,\mu}}\right)^{1/2},$$

De la Ec. (17) tenemos que $|-p\rangle$ es ortogonal a $|S\rangle$ y $|V\rangle$ ortogonal a $|T\rangle$, entonces

$$\cos^2\theta_{-p,V} = \cos^2\theta_{S,T},$$

	$\|T\rangle$	$\|-p\rangle$	$\|\mu\rangle$	$\|S\rangle$	$\|V\rangle$	$\|N_1\rangle$
$\|T\rangle$	$\frac{T}{C_{V,N_1}}$	$\frac{1}{V\alpha_{S,N_1}}$	$\frac{1}{N_1\gamma_{S,V}}$	1	0	0
$\|-p\rangle$	$-\frac{T}{\Gamma_{V,N_1}}$	$\frac{1}{V\beta_{S,N_1}}$	$\frac{1}{N_1\Psi_{S,V}}$	0	1	0
$\|\mu\rangle$	$\frac{T}{\Phi_{V,N_1}}$	$\frac{1}{V\Sigma_{S,N_1}}$	$\frac{1}{N_1\delta_{S,V}}$	0	0	1
$\|S\rangle$	1	0	0	$\frac{C_{p,\mu}}{T}$	$\frac{\Gamma_{T,\mu}}{T}$	$\frac{\Phi_{T,p}}{T}$
$\|V\rangle$	0	1	0	$V\alpha_{p,\mu}$	$-V\beta_{T,\mu}$	$V\Sigma_{T,p}$
$\|N_1\rangle$	0	0	1	$N_1\gamma_{p,\mu}$	$-N_1\Psi_{T,\mu}$	$N_1\delta_{T,p}$

TABLA II. Producto interno de los vectores involucrados.

de donde obtenemos

$$\frac{\beta_{S,N_1}}{\beta_{T,\mu}} = \frac{C_{V,N_1}}{C_{p,\mu}}, \tag{29}$$

relación bien conocida para las compresibilidades adiabática e isotérmica y los calores específicos. Aplicando la desigualdad del triángulo, se obtienen resultados menos conocidos,

$$|T+\mu| \leq |T| + |\mu|,$$

que puede expresarse por

$$\left|\frac{1}{C_{V,N}} + \frac{1}{N_1\delta_{S,V}} + \frac{2}{N_1\gamma_{S,V}}\right|^{1/2} \leq \left(\frac{T}{C_{V,N}}\right)^{1/2} + (N_1\delta_{S,V})^{-1/2},$$

de donde obtenemos

$$\frac{1}{N_1\gamma_{S,V}} \leq \left(\frac{T}{N_1 C_{V,N_1}\delta_{S,V}}\right)^{-1/2}, \tag{30}$$

o bien,

$$\frac{1}{\gamma_{S,V}} \leq \left(\frac{TN_1}{C_{V,N_1}\delta_{S,V}}\right)^{1/2}. \tag{31}$$

Otra desigualdad proveniente de la del triángulo se obtiene para $|S\rangle$ y $|V\rangle$

$$|S+V| \leq |S| + |V|,$$

es decir,

$$\left|\frac{C_{p,\mu}}{T} + V\beta_{T,\mu} + 2V\alpha_{p,\mu}\right|^{1/2} \leq \left(\frac{C_{p,\mu}}{T}\right)^{1/2} + (V\beta_T)^{1/2},$$

y

$$\alpha_{p\mu} \leq \left(\frac{C_{p,\mu}\beta_{T,\mu}}{VT}\right)^{1/2} \tag{32}$$

La matriz de Gram para este sistema queda dada por

$$G = \begin{pmatrix} \dfrac{T}{C_{V,N_1}} & \dfrac{1}{V\alpha_{S,N_1}} & \dfrac{1}{N_1\delta_{S,V}} \\ -\dfrac{T}{\Gamma_{V,N_1}} & \dfrac{1}{V\beta_{S,N_1}} & -\dfrac{1}{N_1\Psi_{S,V}} \\ \dfrac{T}{\phi_{V,N_1}} & \dfrac{1}{V\Sigma_{S,N_1}} & \dfrac{1}{N_1\delta_{S,V}} \end{pmatrix}, \tag{33}$$

y de la condición de simetría de esta matriz [7], obtenemos las relaciones

$$\begin{aligned} -\Gamma_{V,N_1} &= TV\alpha_{S,N_1}, \\ \phi_{V,N} &= TN_1\gamma_{S,V}, \\ V\Sigma_{S,N_1} &= -N_1\psi_{S,V}. \end{aligned} \tag{34}$$

La matriz de Gram conjugada está dada por [7]

$$\overline{G} = \begin{pmatrix} \dfrac{C_{p,\mu}}{T} & -\dfrac{\Gamma_{T,\mu}}{T} & \dfrac{\phi_{T,p}}{T} \\ V\alpha_{p,\mu} & V\beta_{T,\mu} & V\Sigma_{T,p} \\ N_1\gamma_p & -N_1\psi_{T,\mu} & N_1\delta_{T,p} \end{pmatrix},$$

por las condiciones de simetría llegamos a las relaciones

$$\begin{aligned} TV_{p,\mu} &= -\Gamma_{T,\mu}, \\ TN_1\gamma_{p,\mu} &= \phi_{T,p}, \\ -N_1\psi_{T,\mu} &= V\Sigma_{T,p}. \end{aligned} \tag{36}$$

Las relaciones (28) y (29) son claramente relevantes desde el punto de vista conceptual. Las relaciones (34) y (36) nos dan las relaciones de Maxwell para el sistema. Las desigualdades (30), (31) y (32) no son de interpretación directa, sin embargo, sustituyendo las definiciones de las coeficientes de respuesta dadas por (26), podemos ver que la desigualdad (32) es compatible con la ecuación (7.65) de la Ref. [3]; es decir

$$C_v = C_p - \frac{TV\alpha^2_{p,\mu}}{\beta_{T,\mu}}.$$

6. Conclusiones

El método geométrico que propuso F. Weinhold para la termodinámica de equilibrio resulta un instrumento muy poderoso para el cálculo de relaciones termodinámicas, pues parte de establecer un isomorfismo entre los estados de equilibrio y el espacio euclideano, disponiendo así de todo el formalismo del álgebra lineal para cálculos termodinámicos. Sin embargo, el valor práctico del método dismuye al aumentar el número de grados de libertad, ante la proliferación de relaciones derivadas de propiedades matemáticas del espacio vectorial resultante. Para el caso de la mezcla binaria homogénea se recuperan de una manera simple relaciones tan conocidas como las ecuaciones (28) y (29), y se obtienen, mediante un procedimiento simple también, relaciones no tan usuales, tales como las ecuaciones (30)–(36).

Referencias

1. F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 2479; **63** (1975) 2484; **63** (1975) 2488; **63** (1975) 2496.
2. L. Tisza, *Generalized Thermodynamics.* MIT Press, Cambridge, (1977).
3. H.B. Callen, *Thermodynamics.* Wiley Int. Ed. New York (1960). Chap. 5.
4. L.S. García-Colín, *Introducción a la Termodinámica Clásica.* Ed. Trillas, México (1980). Cap. 8.
5. E. Piña, *Termodinámica.* Ed. Limusa, México (1978). Cap. 10.
6. A.I. Maltsev, *Fundamentos de Algebra Lineal.* Ed. MIR, Moscú (1972). Cap. V.
7. J.R. Gallardo López, "Termodinámica geométrica de Weinhold", Tesis de licenciatura. ESFM-IPN (1988).
8. G. Nathanson y O. Sinanoglu, *J. Chem. Phys.* **72**(5) (1980) 3127.
9. G. Ruppeiner, *Phys. Rev. Letters* **50**(5) (1983) 287.

Abstract. The metric geometry of F. Weinhold for equilibrium thermodynamics is introduced. In this context, a binary homogeneous mixture is analyzed. Some well known thermodynamics relations are recuperated and new inequalities are obtained.