



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE POSGRADO

**Autoconsistencia termodinámica y temperaturas de inversión
de algunas ecuaciones de estado
y temperaturas de inversión para un gas de nucleones**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS FISICOMATEMÁTICAS

P R E S E N T A

Lic. Julián González Ayala

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Fernando Angulo Brown



México, D.F.

Diciembre 2010

Resumen

En la presente tesis se aborda el problema de verificar la autoconsistencia termodinámica de algunas ecuaciones de estado comúnmente utilizadas para modelar el comportamiento de algunos gases, es decir, comprobar su concordancia con la primera y segunda leyes de la termodinámica. En este análisis no se involucra la afinidad con la tercera ley de la termodinámica, pues no se espera que las ecuaciones de estado presentadas describan a los gases hasta la región de temperatura cero. En los casos en que exista una consistencia termodinámica se indagará sobre la posibilidad de encontrar temperaturas de inversión, es decir, temperaturas para las cuales el gas al expandirse libre y adiabáticamente presenta un aumento de temperatura si ésta al iniciar la expansión es mayor que la temperatura de inversión y un decremento de temperatura si inicialmente estaba por debajo de la misma, de esta manera se han obtenido temperaturas de inversión para algunos gases de hidrocarburos ligeros y que no han sido reportadas con anterioridad. Esta clase de análisis se ha realizado para gases reales simples como H_2 , He , Ne , Ar y Kr pero no se había realizado para hidrocarburos. El cálculo de dichas temperaturas depende de las fuerzas de interacción entre las partículas de los gases; las temperaturas así reportadas van de cientos a pocos miles de Kelvin. Otro tema que aborda la tesis es el de encontrar la temperatura de inversión para un gas de nucleones, es la primera vez que se realiza este tratamiento estadístico para fuerzas de carácter internucleónico y las temperaturas obtenidas son del orden de $10^{13} - 10^{15} K$.

La descripción de las interacciones entre nucleones se encuentra descrita por la cromodinámica cuántica QCD por sus siglas en inglés, sin embargo, hasta la fecha no ha sido posible encontrar la forma analítica del potencial de interacción entre dichas partículas. Sólo mediante el uso de métodos computacionales y grandes clusters de ordenadores resolviendo complicados y numerosos sistemas de ecuaciones acopladas se ha logrado reproducir desde primeros principios la forma de este potencial, a esto se le conoce como la cromodinámica cuántica de redes (LQCD lattice quantum chromodynamics). Nosotros hemos propuesto un potencial que se ajusta muy bien a los datos reportados, aclarando que no es de esperarse que éste describa el verdadero potencial, sino que el comportamiento cercano al real nos ofrece la posibilidad de obtener las temperaturas de inversión de este gas. Las temperaturas así encontradas a nuestro criterio no son arbitrarias pues son temperaturas apenas mayores que las impuestas por el modelo cosmológico para la formación de la materia nuclear primigénea.

Abstract

This thesis addresses the problem of verifying the thermodynamic self-consistency of several equations of state commonly used to model the behavior of some gases, ie to check their consistency with the first and second laws of thermodynamics. This analysis does not involve the affinity with the third law of thermodynamics, since it is not expected that those state equations describe the gas until the region of zero temperature. If a thermodynamic consistency is found then we'll explore the possibility of finding inversion temperatures, ie temperatures to which the gas expanding adiabatically free present an increase of its temperature if the temperature at the beginning of the expansion is greater than the inversion temperature and a decrease in temperature if it was originally under that temperature, in this way it has been obtained the inversion temperatures for some light hydrocarbon gases which have not been reported previously. This kind of analysis has been done for simple real gases as H_2 , He , Ne , Ar and Kr but had not been done for hydrocarbon. The calculation of these temperatures depends on the interaction forces between the the gases' particles and reported temperatures vary in the range from hundreds to a few thousand Kelvin. Another issue addressed in this thesis is to find the inversion temperature for a gas of nucleons, it is the first time that this statistical treatment is applied to internucleon forces and the temperatures obtained vary in the range from $10^{13} - 10^{15} K$.

The description of the interactions between nucleons is described by quantum chromodynamics (QCD), however, even today it has not been possible to find the analytical form of the potential interaction between these particles. Only through the use of computational methods and large computer clusters solving complicated and numerous systems of coupled equations it has been possible from first principles to reproduce the shape of this potential, this is known as lattice quantum chromodynamics (LQCD) . We have proposed a potential which fits very well with the data reported, it is clear that it is not expected that this proposal describes the true potential, however its similarity with the one offers the possibility of obtaining the inversion temperature of this gas. The temperatures found in our opinion are not arbitrary since they are just above the temperatures imposed by the cosmological models for the formation of the first nuclear matter.

Agradecimientos

Agradezco a mis profesores por sus invaluable lecciones, especialmente a Fernando y a Victor por su dirección, enfoque y compañerismo, a Norma y a Luis Antonio por sus valiosos comentarios y observaciones y a Queijeiro que de buena gana tuvo que leer esta tesis tan velozmente debido a las prisas que los papeleos y fechas limites suelen imponer.

Los dos años de maestría que resultaron en unos muy breves no hubieran sido los mismos sin mis estimados amigos de quienes aprendí bastante y que han dejado una huella permanente, entre ellos Jennifer, Galaxia, Sandybell, Mario, Luisel, José Francisco (el Tun), Jesús, Didier, Sergio, Axinia, el Champi, Maki, Toño y Alfonso.

Y sobre todo le dedico esta tesis a José Clemente y a María de los Ángeles, a Minerva y a Héctor mis muy queridos padres y hermanos, y al Capulín que siempre me pone de buenas.

Índice general

Introducción	VI
Notación	IX
1. Expansión de Joule	1
1.1. Coeficiente de Joule	1
1.1.1. Punto de vista termodinámico	1
1.1.2. Punto de vista estadístico	3
1.2. Temperaturas de inversión	6
2. Sobre las ecuaciones de estado	7
2.1. Ecuación de Callendar	9
2.2. Ecuación de Redlich-Kwong	12
2.3. Ecuación de Soave	13
2.4. Ecuación de Peng-Robinson	16
2.5. Ecuación de Benedict-Webb-Rubin	17
2.6. Ecuación de Beattie-Bridgeman	23
2.7. Ecuación de Dieterici generalizada	24
2.8. Ecuación de Van der Waals	26

3. Temperatura de inversión de un gas de nucleones	29
3.1. El Universo primordial	39
3.1.1. La época de Planck	40
3.1.2. La época GUT	41
3.1.3. La época electrodébil	41
3.1.4. La época cuark	42
3.2. El Universo temprano	42
3.2.1. Época hadrónica	43
3.2.2. Época leptónica	44
4. Conclusiones	49
Apéndices	51
A. Compatibilidad: Termodinámica y ecuaciones de estado	53
B. Sobre la unicidad de la temperatura de inversión.	57
C. Lema g de la termodinámica de tiempos finitos.	59
C.1. Demostración alternativa del lema g	64
D. Evolución del Universo observable.	67
Bibliografía	69

Introducción

Las ecuaciones de estado son ecuaciones constitutivas para sistemas hidrostáticos que describen el estado de agregación de la materia como una relación matemática entre la temperatura, la presión, el volumen u otro conjunto de variables (los sistemas p , V , T son los más comunes), sin embargo, aún no se ha encontrado una ecuación de estado que describa a alguna sustancia para cualquier combinación de presión, volumen ó temperatura, y muchas veces estas ecuaciones provienen de leyes empíricas o ajustes realizados en un laboratorio mediante parámetros para hacer coincidir el modelo con la realidad y por ello es que cada ecuación tiene un rango de validez. Así pues, estas relaciones de carácter empírico no siempre son validadas como verdaderas relaciones físicas al demandar que éstas cumplan con las leyes de la termodinámica. En el año de 1972 fue publicado un trabajo[6] en el cual se establece un criterio que afirma lo siguiente:

Si una ecuación de la presión para un gas del tipo $p = p(T, V)$ es consistente con la primera y segunda ley de la termodinámica, entonces ésta debe de poder expresarse de la siguiente forma

$$RT = [p + \xi(T, V)] \phi(V), \quad (1)$$

donde

$$\xi(T, V) = -T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT, \quad (2)$$

V es el volumen, p la presión, U la energía total interna y T la temperatura. De esta manera se puede verificar si una ecuación de estado es termodinámicamente válida.

El concepto de temperatura de inversión en una expansión libre adiabática es similar al de temperatura de inversión para un proceso de estrangulación, o proceso de Joule-Kelvin, sin embargo, es común encontrar en la literatura que los gases pueden o no presentar temperaturas de inversión de Joule-Kelvin pero que ningún gas presenta temperatura de inversión de Joule, que en lo sucesivo se referirá simplemente como temperatura de inversión.

Cuando un gas se expande adiabáticamente y de manera libre, generalmente éste se enfría, y hasta hace menos de dos décadas se afirmaba que no podía ser de otra forma, sin embargo, algunos experimentos demostraban lo contrario. Hasta el año de 1993 [5] se llegó a establecer el fundamento teórico que resuelve la supuesta contradicción al sentido común. Como se verá más adelante, la temperatura de inversión de un gas se relaciona con el coeficiente de Joule J . El coeficiente de Joule J está definido como

$$J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U, \quad (3)$$

de aquí que cuando V aumenta y T decrece $J < 0$ y si T crece $J > 0$, la temperatura para la cual $J=0$ es la llamada temperatura de inversión, que como se demuestra en el Apéndice B, si existe, es única.

A partir de 1993 las aportaciones en el tema han sido mas bien pocas y sin embargo creemos que estos procesos podrían jugar un papel muy importante por ejemplo en refrigeradores, en máquinas que utilizaran este incremento de temperatura para mejorar su eficiencia, e incluso en procesos cosmológicos como mecanismo separador o segregador de materia con distintas temperaturas de inversión. En el año de 2009 Erik Albarran Zavala y Fernando Angulo Brown [10] demostraron que una mezcla de sustancias tienden a segregarse cuando se realiza una expansión libre adiabática a una temperatura intermedia entre las temperaturas de inversión de cada sustancia. Este fenómeno de acuerdo a ese trabajo podría utilizarse para abordar el problema de la asimetría entre partículas y antipartículas en nuestra región del Universo.

En el Capítulo 1 se define de manera más detallada el coeficiente de Joule desde el punto de vista termodinámico y estadístico, al igual que el concepto de temperatura de inversión. En el Capítulo 2 se analizará la compatibilidad de diversas ecuaciones de estado, después de lo cual en caso de ser termodinámicamente consistentes se obtendrá la temperatura de inversión (si existe) para cada una de ellas. Finalmente en el Capítulo 3 se propondrá un potencial bien comportado que describa de manera cualitativa la interacción nucleón-nucleón

(NN) y se obtendrá su temperatura de inversión para posteriormente realizar un análisis de la aplicabilidad de nuestro resultado. Algunas conclusiones se presentarán al respecto.

Notación

A continuación se dedicará una pequeña sección para mostrar la notación de la que se hará uso a lo largo de la tesis, algunas más aparecerán en el texto y se definirán en el mismo, sin embargo, para darle mayor continuidad a la lectura aquí se presenta el grueso de ellas, es la notación usual y más utilizada.

T temperatura.

V volumen.

v volumen molar

p presión.

R constante de los gases = $8.314472 \frac{J}{Kmol}$.

k constante de Boltzmann = $1.380658 \times 10^{-23} J/K$.

U energía total interna.

S entropía.

J coeficiente de Joule.

μ potencial químico.

N número de partículas.

n número de moles.

N_A número de Avogadro = $6.0221367 \times 10^{23} mol^{-1}$

C_V capacidad calorífica a volumen constante.

$V(\vec{r})$ energía potencial como función de la posición.

\vec{p} vector momento en el espacio de momentos generalizados.

\vec{q} vector posición en el espacio de coordenadas generalizadas.

H función hamiltoniana.

$\langle f \rangle$ ó \bar{f} promedio de una función f .

Capítulo 1

Expansión de Joule

El efecto Joule o expansión de Joule hace referencia a la expansión libre adiabática que realiza un gas en el vacío. Esta expansión es un proceso irreversible (el cambio en la entropía del sistema no es cero) y como los estados inicial y final están en equilibrio, se puede tratar termodinámicamente. Una medida del cambio de la temperatura respecto al cambio en el volumen está dada mediante el coeficiente de Joule. A continuación se presentarán dos formas análogas de encontrar el coeficiente de Joule, una de ellas se construye con principios de la termodinámica clásica y la otra desde fundamentos de la mecánica estadística, ambos desarrollos llevan (con algunas suposiciones) al mismo resultado.

1.1. Coeficiente de Joule

1.1.1. Punto de vista termodinámico

El coeficiente de Joule J se define como

$$J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U.$$

Comúnmente es más conveniente expresar este coeficiente como función de la presión, que es más fácil de medir en la práctica, para ello se trabajará un poco la expresión arriba mostrada. Primero se utiliza la relación cíclica con las variables U , T y V y se despeja la parcial de la temperatura respecto al volumen,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}, \quad (1.1)$$

dado que $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, queda por determinar el numerador de la expresión anterior, para ello se recurrirá a relación de Gibbs siguiente

$$dU = TdS - pdV, \quad (1.2)$$

si se deriva respecto al volumen a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p, \quad (1.3)$$

para el caso en el que el número de partículas es constante y haciendo uso de la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, el coeficiente de Joule es

$$J = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right]. \quad (1.4)$$

Este resultado es bastante práctico cuando se conoce la ecuación de estado del gas real. Sin embargo, en ocasiones lo que se conoce es la fuerza de interacción entre las moléculas. Es más deseable expresar la ecuación anterior de otra manera, para ello se hace lo siguiente: como es bien sabido, para un gas real es posible expresar la presión en términos de un desarrollo en serie de potencias del inverso del volumen V , llamado desarrollo virial

$$p = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right], \quad (1.5)$$

donde $B(T)$, $C(T)$, etc. reciben el nombre de segundo coeficiente del virial, tercer coeficiente del virial y así sucesivamente. Si se conocen las fuerzas de interacción intermoleculares del gas es posible obtener la forma matemática de estos coeficientes a partir de la mecánica estadística; $B(T)$ corresponde a las interacciones entre pares de moléculas, $C(T)$ a las interacciones entre tercias de moléculas y así sucesivamente.

A bajas densidades los dos primeros términos del virial son los que dominan pues las interacciones binarias predominan por probabilidad sobre interacciones entre más elementos

(podemos comparar esta analogía con una mesa de billar, la probabilidad de que dos bolas colisionen es mucho más grande que la probabilidad de que tres lo hagan en un instante dado, sobre todo si la trayectoria libre media es grande, es decir, cuando hay una baja densidad de bolas). Entonces sustituyendo la Ec. (1.5) en la Ec. (1.4) se encuentra que

$$J = -\frac{n^2 RT^2}{C_V V^2} \frac{dB}{dT}, \quad (1.6)$$

donde

$$B(T) = \frac{N_A}{2} \iiint_V \left[1 - e^{-\frac{v(\vec{r})}{kT}} \right] d^3r, \quad (1.7)$$

y V es la región donde está contenido el gas.

1.1.2. Punto de vista estadístico

Ya obtuvimos que

$$J = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T, \quad (1.8)$$

y es bien sabido que la energía total interna U es el promedio de las contribuciones de la energía de todas las partículas del gas, es decir,

$$U(T, V, N) = \langle H(\vec{q}, \vec{p}) \rangle = \overline{H(\vec{q}, \vec{p})},$$

entonces

$$J = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial V} \right)_T,$$

donde \vec{q} y \vec{p} son las coordenadas y momentos generalizados para cada partícula, es decir, en el caso en el que tenemos j grados de libertad y N partículas

$$(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = (q_{11}, q_{21}, \dots, q_{j1}, q_{12}, \dots, q_{j2}, \dots, q_{jN}),$$

de igual manera para \vec{p} . H es la hamiltoniana para el sistema de N partículas, los braquets y la barra superior indican promedio. Identificando a $\overline{H} = \overline{N \frac{\vec{p}^2}{2m}} + \overline{V(\vec{r})}$, entonces

$$\overline{H} = \frac{1}{h^{3N}} N \iiint_{V_p} \iiint_V \frac{\vec{p}^2}{2m} \rho(r, p) d^3r d^3p + \frac{1}{h^{3N}} \frac{N(N-1)}{2} \iiint_{V_p} \iiint_V V(\vec{r}) \rho(r, p) d^3r d^3p,$$

con

$$\rho(r, p) = \frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{\frac{1}{h^{3N}} \iiint_{V_p} e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mkT}} \iiint_V e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r d^3p},$$

como $\frac{\vec{p}^2}{2m}$ que es la energía cinética de una partícula depende únicamente de la temperatura, entonces, la derivada respecto al volumen no contribuye al coeficiente de Joule; $V(\vec{r})$ que es la energía potencial entre las partículas del gas será la única que contribuya,

$$\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \overline{N \frac{\vec{p}^2}{2m}}}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial \overline{V(\vec{r})}}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \overline{V(\vec{r})}}{\partial V} \right)_T.$$

La energía potencial promediada es entonces la que debemos calcular,

$$\begin{aligned} \overline{V(\vec{r})} &= \frac{1}{h^{3N}} \frac{N(N-1)}{2} \frac{\iiint_p e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mkT}} d^3p \iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r}{\frac{1}{h^{3N}} \iiint_p e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mkT}} d^3p \iiint_V e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r} \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{\iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r}{\iiint_V e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Donde el término $\frac{N(N-1)}{2}$ indica que se están tomando las interacciones entre parejas y no se está sobre-contando en la energía. Como el rango donde $V(\vec{r})$ no es despreciable es mucho muy pequeño comparado con el volumen que contiene al gas (a lo mucho del orden de nanómetros para moléculas sencillas como hidrógeno y helio por ejemplo, en el caso de

interacciones internucleares del orden de femtómetros), la integral en el denominador es prácticamente V , también al ser N muy grande, podemos aproximar $N(N-1) \approx N^2$, por lo cual,

$$\overline{V(\vec{r})} = \frac{N^2}{2V} \iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{v(\vec{r})}{kT}} d^3r, \quad (1.10)$$

y así la Ec. (1.8) se convierte en

$$J = -\frac{N^2}{2V^2 C_V} \iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{v(\vec{r})}{kT}} d^3r. \quad (1.11)$$

Como

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dT} &= \frac{d}{dT} \frac{N_A}{2} \iiint_V \left[1 - e^{-\frac{v(\vec{r})}{kT}} \right] d^3r \\ &= \frac{N_A}{2} \iiint_V \frac{\partial}{\partial T} \left[1 - e^{-\frac{v(\vec{r})}{kT}} \right] d^3r \\ &= -\frac{N_A}{2} \iiint_V \frac{V(\vec{r})}{kT^2} e^{-\frac{v(\vec{r})}{kT}} d^3r. \\ &= -\frac{N_A}{kT^2} \frac{1}{2} \iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{v(\vec{r})}{kT}} d^3r, \end{aligned} \quad (1.12)$$

$k = \frac{R}{N_A}$ y $N = nN_A$, por lo que de las Ecs. (1.11) y (1.12) se obtiene la expresión siguiente para el coeficiente de Joule

$$J = -\frac{N^2 k T^2}{N_A C_V V^2} \frac{dB}{dT} = -\frac{n^2 R T^2}{C_V V^2} \frac{dB}{dT},$$

que es la misma que la Ec. (1.6), obtenida mediante argumentos puramente termodinámicos.

Ahora se verá cómo a partir de este coeficiente se calculan las temperaturas de inversión.

1.2. Temperaturas de inversión

A partir de la Ec (1.6) es posible observar que el signo de J está determinado únicamente por el término $-\frac{dB}{dT}$. Se define la temperatura de inversión T_i como la temperatura a la cual el coeficiente de Joule pasa de ser negativo a positivo, es decir, la temperatura de inversión se obtiene al imponer la condición $\frac{dB}{dT} = 0$ y que $B(T)$ no sea constante (de lo contrario $J = 0$ para toda temperatura y no existe una temperatura de inversión como tal, al parecer sólo un gas ideal cumple esto, pues las partículas del gas no interactúan entre sí), ó bien, $\iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r = 0$.

Como los campos de fuerzas entre pares de partículas son campos centrales (campos de fuerzas conservativos) entonces la energía potencial entre partículas sólo depende de la distancia entre ellas y podemos cambiar de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas e integrar la parte angular

$$\iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r = 4\pi \int_0^\infty V(r) e^{-\frac{V(r)}{kT}} r^2 dr. \quad (1.13)$$

A partir de este punto existen dos posibilidades como se ha mencionado anteriormente:

1. $J < 0 \quad \forall T$ y en tal caso no existe una temperatura de inversión (caso gas ideal y Van der Waals por ejemplo).
2. Sólo existe una temperatura de inversión, como se demuestra en [5] (ver Apéndice B).

Capítulo 2

Sobre las ecuaciones de estado

De acuerdo a un artículo publicado por Tykodi y Hummel [6], para que una ecuación de estado de la presión $p = p(T, V)$ sea consistente con la primera y segunda leyes de la termodinámica, ésta debe poder expresarse de la siguiente forma

$$[p + \xi(T, V)] \phi(V) = RT, \quad (2.1)$$

donde $\phi(V)$ es una función del volumen y

$$\xi(T, V) \equiv -T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT, \quad (2.2)$$

con la integral a V constante. En el Apéndice A se encuentra la deducción realizada por Tykodi y Hummel [6].

En adición a la restricción anterior (Ec. (2.1)), también se requieren dos condiciones (ver Apéndice A)

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{V}{\phi(V)} = 1, \quad (2.3)$$

y

$$\lim_{V \rightarrow \infty} V \xi(T, V) = 0, \quad (2.4)$$

lo cual garantiza que en el límite cuando el volumen es muy grande la ecuación de estado se convierte en la del gas ideal.

Lo que sigue ahora es a partir de la Ec. (2.1) obtener otra expresión para el coeficiente de Joule. De la Ec. (1.4), el coeficiente de Joule es

$$J = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right],$$

despejando la presión de la Ec. (2.1) y sustituyendo en la Ec (1.4) se tiene que

$$p = \frac{RT}{\phi(V)} - \xi(T, V), \quad (2.5)$$

luego entonces

$$\begin{aligned} J &= -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{R}{\phi(V)} - \left(\frac{\partial \xi(T, V)}{\partial T} \right)_V \right) - \frac{RT}{\phi(V)} + \xi(T, V) \right] \\ &= -\frac{1}{C_V} \left[-T \left(\frac{\partial \xi(T, V)}{\partial T} \right)_V + \xi(T, V) \right] \\ \Rightarrow J &= \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial \xi(T, V)}{\partial T} \right)_V - \xi(T, V) \right]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Se puede demostrar la concordancia entre esta ecuación y la definición si se sustituye la Ec. (2.2) en la Ec. (2.6)

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{C_V} \left[T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT \right)_V \right] + T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT \right] \\ &= \frac{1}{C_V} \left[-T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT - T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT \right)_V + T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT \right] \\ &= -\frac{1}{C_V} T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT \right)_V, \end{aligned}$$

como todo es a V constante entonces tenemos una derivada total

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{C_V} T^2 \left(\frac{d}{dT} \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT \right)_V \\ &= -\frac{1}{C_V} T^2 \left(T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \\ \Rightarrow J &= -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \end{aligned}$$

de tal manera que obtenemos la definición original de J (Ec. (3)).

Ahora se analizarán algunas ecuaciones de estado que son comunes en la literatura [1, 2, 3, 4, 13, 16, 20]. Se comprobará si son ecuaciones de estado válidas y se determinará si tienen temperaturas de inversión.

Es bien sabido que la ecuación del gas ideal y la ecuación de Van der Waals no producen temperaturas de inversión [5, 7, 8], sin embargo, para algunas otras ecuaciones de estado esto no ha sido probado.

2.1. Ecuación de Callendar

La ecuación de Callendar es la siguiente

$$p(v - b) = RT - \frac{ap}{T^r}, \quad (2.7)$$

o bien,

$$p = \frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}},$$

donde a , b y r son constantes [1, 4, 17], esta ecuación es una ecuación empírica que se utiliza para describir con bastante precisión las propiedades del vapor de agua por encima

del punto de ebullición a una presión dada pero menor que la temperatura crítica¹. En este caso podemos calcular el coeficiente J a partir de las Ecs. (1.4) y (2.6).

$$\begin{aligned}
 J &= -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}} \right)_V - \frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}} \right] \\
 &= -\frac{1}{C_V} \left[\frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}} + RT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{v - b + \frac{a}{T^r}} \right)_V - \frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}} \right] \\
 &= \frac{RT^2}{C_V} \frac{\left(\frac{ra}{T^{r+1}} \right)}{\left(v - b + \frac{a}{T^r} \right)^2} = \frac{RarT^{-r+1}}{C_V \left(v - b + \frac{a}{T^r} \right)^2} \tag{2.8}
 \end{aligned}$$

de aquí que el signo de J depende de r y a , es claro que no puede haber un cambio de signo en el coeficiente por lo cual las expansiones de Joule serán en todo caso siempre frías o siempre calientes.

A manera de ejemplo se calculará también J a partir de la Ec. (2.6)

$$J = \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial \xi(T, v)}{\partial T} \right)_V - \xi(T, v) \right],$$

como

$$\xi(T, v) \equiv -T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT,$$

sabemos que $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$, por lo cual,

$$\begin{aligned}
 \xi(T, v) &= -T \int T^{-2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dT, \tag{2.9} \\
 &= -T \int T^{-2} \left[RT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{v - b + \frac{a}{T^r}} \right)_V \right] dT,
 \end{aligned}$$

¹Se denomina **temperatura crítica** a la temperatura límite por encima de la cual un gas no puede ser licuado por compresión. Por encima de esta temperatura no es posible condensar un gas aumentando la presión

$$= -RT \int \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{v - b + \frac{a}{T^r}} \right)_v dT,$$

esta integral tiene dos posibles valores

$$\xi(T, v) = \begin{cases} -\frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}} = -p \\ \frac{TR}{(v - b) \left((v - b) \frac{T^r}{a} + 1 \right)} \end{cases}, \quad (2.10)$$

si sustituimos en la Ec. (2.1), $[p + \xi(T, v)] \phi(v) = RT$, el primer resultado no puede ser el correcto, así que se considerará el segundo valor,

$$RT = \left[p + \frac{TR}{(v - b) \left((v - b) \frac{T^r}{a} + 1 \right)} \right] \phi(v), \quad (2.11)$$

también podemos calcular la función $\phi(v)$, despejando la presión y forzándola a reducirse a la forma de la ecuación de Callendar se obtiene

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}} \left[\frac{v - b + \frac{a}{T^r}}{\phi(v)} - \frac{v - b + \frac{a}{T^r}}{(v - b) \left((v - b) \frac{T^r}{a} + 1 \right)} \right] \\ &= \frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}} \left[\frac{v - b + \frac{a}{T^r}}{\phi(v)} - \frac{v - b + \frac{a}{T^r}}{(v - b) \frac{T^r}{a} \left(v - b + \frac{a}{T^r} \right)} \right] = \frac{RT}{v - b + \frac{a}{T^r}} \end{aligned}$$

por lo cual,

$$\frac{v - b + \frac{a}{T^r}}{\phi(v)} - \frac{1}{(v - b) \frac{T^r}{a}} = 1,$$

es decir,

$$\frac{v - b + \frac{a}{T^r}}{\phi(v)} = 1 + \frac{1}{(v - b) \frac{T^r}{a}} = \frac{v - b + \frac{a}{T^r}}{v - b},$$

y entonces $\phi(v) = v - b$.

Nótese que para cualquiera de los dos posibles valores de ξ obtenidos el coeficiente de Joule (Ec. (2.6)) es

$$J = \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial \xi(T, v)}{\partial T} \right)_v - \xi(T, v) \right] = \frac{RarT^{-r+1}}{C_V \left(v - b + \frac{a}{Tr} \right)^2}.$$

En concordancia con el cálculo realizado con la presión (Ec. (2.8)). Y por último, ya obtenidas las funciones ξ y ϕ podemos determinar si la ecuación de Callendar es consistente con la termodinámica. Se ha comprobado que dicha ecuación se puede llevar a la forma de Ec. (2.1), falta corroborar que se reduce a la ecuación de gas ideal en el límite cuando $v \rightarrow \infty$ (ver apéndice A).

$$\lim_{v \rightarrow \infty} v\xi(T, v) = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{vTR}{(v-b) \left((v-b) \frac{Tr}{a} + 1 \right)} = 0,$$

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v}{\phi(v)} = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v}{(v-b)} = 1,$$

la conclusión es que la ecuación de Callendar es termodinámicamente consistente.

2.2. Ecuación de Redlich-Kwong

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.12)$$

donde $a = 0.4748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c}$ y $b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$, T_c y p_c son la temperatura crítica y la presión crítica [4, 17]. La ecuación se puede reescribir como

$$RT = (v-b) \left(p + \frac{a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}} \right),$$

e inmediatamente se reconocen los términos

$$\xi(T, v) = \frac{a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.13)$$

$$\phi(v) = v - b, \quad (2.14)$$

además se cumplen las condiciones

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v}{v-b} = 1,$$

$$\lim_{v \rightarrow \infty} v\xi(T, v) = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{va}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}} = 0,$$

concluyéndose que esta ecuación es compatible con la primera y segunda leyes de la termodinámica. Para calcular el coeficiente de Joule utilizamos nuevamente la Ec. (2.6)

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}} \right)_V - \frac{a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}} \right] \\ &= \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{-\frac{1}{2}a}{v(v-b)T^{\frac{3}{2}}} \right)_V - \frac{a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}} \right] \\ C_V J &= \frac{-\frac{3}{2}a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}} < 0, \end{aligned} \quad (2.15)$$

lo que significa que siempre se tienen expansiones frías con esta ecuación de estado.

2.3. Ecuación de Soave

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v-b)}, \quad (2.16)$$

donde $a = \frac{0.42747R^2T_c^2}{P_c}$, $b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$, $\alpha = 1 + (0.48508 + 1.55171w - 0.15613w^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)$ y $w = -1 - \log\left(\frac{P^{sat}}{P_c}\right)$ cuando $\frac{T}{T_c} = 0.7$ y se le conoce como factor acéntrico [4, 17]. Esta

ecuación fue introducida en 1972 y describe acertadamente el comportamiento de vapores de hidrocarburos. Reescribiendo la Ec. (2.16)

$$RT = (v - b) \left(P + \frac{a\alpha}{v(v - b)} \right),$$

inmediatamente se reconoce que

$$\xi(T, v) = \frac{a\alpha}{v(v - b)}, \quad (2.17)$$

$$\phi(v) = v - b, \quad (2.18)$$

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v}{v - b} = 1,$$

y

$$\lim_{v \rightarrow \infty} v\xi(T, v) = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{va\alpha}{v(v - b)} = 0,$$

con lo cual esta ecuación de estado es consistente con la termodinámica. Ahora bien,

$$J = \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial \xi(T, V)}{\partial T} \right)_V - \xi(T, V) \right]$$

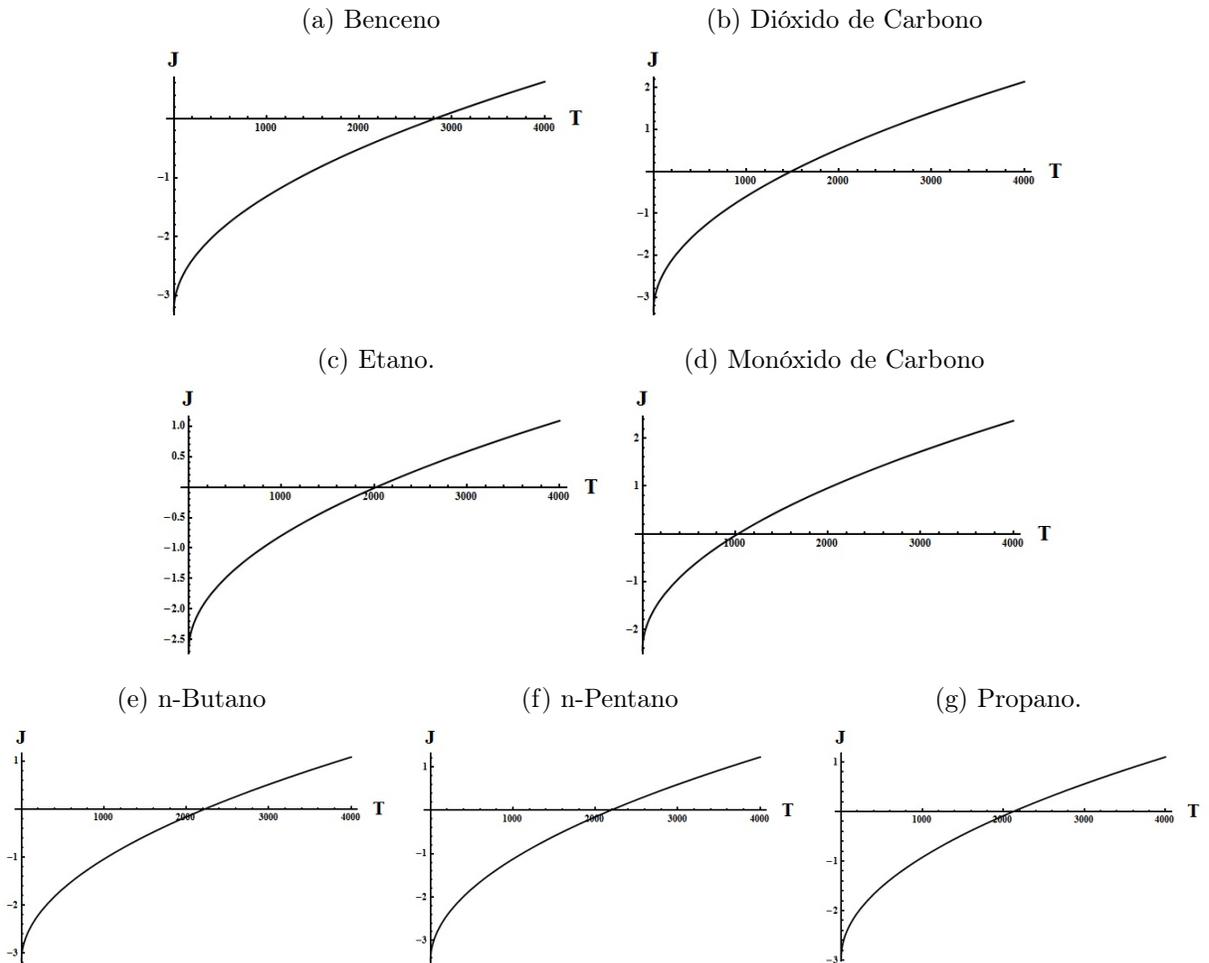
$$C_V J = \frac{a}{v(v - b)} \left[T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_V - \alpha \right]. \quad (2.19)$$

Este coeficiente presenta una región positiva y una negativa, por lo cual es posible obtener temperaturas de inversión. Se presentan algunos ejemplos para esta ecuación de estado:

Tabla 2.1: Temperaturas de Inversión para algunos gases obtenidas para la ecuación de estado de Soave [18, 19, 20].

Compuesto	w	T_c	T_i
Benceno	0.212	561.80	2816.67
n-Butano	0.193	425.16	2218.14
Etano	0.098	305.50	2022.82
n-Pentano	0.251	469.70	2184.21
Propano	0.152	369.99	2120.59
Dióxido de azufre	0.251	430.75	2003.09
Dióxido de carbono	0.225	304.19	1485.96
Monóxido de carbono	0.049	132.92	1029.74
Oxido Nítrico	0.607	180.25	539.61

Figura 2.1: $[T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_V - \alpha]$ vs T .



Las temperaturas de inversión presentadas en la Tabla 2.1 corresponden a los ceros de las curvas mostradas en la Fig. 2.1 y es la primera vez que se reportan para estas sustancias.

2.4. Ecuación de Peng-Robinson

Introducida en 1976, da unos resultados similares a la de Soave, aunque es bastante mejor para predecir las densidades de muchos compuestos en fase líquida, especialmente los apolares.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2vb - b^2}, \quad (2.20)$$

$a = \frac{0.4572R^2T_c^2}{P_c}$, $b = \frac{0.0778RT_c}{P_c}$, α es la misma que para Soave y w es el factor acéntrico [4, 17].

Reescribiendo la Ec. (2.20)

$$RT = (v - b) \left(P + \frac{a\alpha}{v^2 + 2vb - b^2} \right),$$

reconociendo términos se tiene que

$$\xi(T, v) = \frac{a\alpha}{v^2 + 2vb - b^2},$$

y

$$\phi(v) = v - b$$

también en este caso

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v}{v - b} = 1,$$

y

$$\lim_{v \rightarrow \infty} v\xi(T, v) = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{va\alpha}{v^2 + 2vb - b^2} = 0,$$

demostrando igualmente una consistencia con la termodinámica. El coeficiente de Joule es entonces,

$$J = \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial \xi(T, V)}{\partial T} \right)_V - \xi(T, V) \right]$$

$$C_V J = \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} \left[T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_V - \alpha \right]. \quad (2.21)$$

que presenta temperaturas de inversión, es más, éstas serán las mismas que para Soave, ver Ec. (2.19).

2.5. Ecuación de Benedict-Webb-Rubin

Esta ecuación fue propuesta en 1940 para describir el comportamiento de hidrocarburos livianos.

$$p = \frac{RT}{v} + \left(BRT - A - \frac{C}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{\alpha a}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}}, \quad (2.22)$$

donde a, b, c, A, B, C, γ y α son constantes [4, 16].

Despejando RT de la Ec. (2.22) inmediatamente se obtiene la representación deseada de la ecuación

$$RT = \frac{1}{\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{c}{v^3}} \left[p + \left\{ \frac{A}{v^2} + \frac{C}{T^2 v^2} + \frac{a}{v^3} - \frac{\alpha a}{v^6} - \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}} \right\} \right],$$

luego entonces,

$$\xi(T, v) = \frac{A}{v^2} + \frac{C}{T^2 v^2} + \frac{a}{v^3} - \frac{\alpha a}{v^6} - \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}}, \quad (2.23)$$

y

$$\phi(v) = \frac{1}{\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{b}{v^3}}, \quad (2.24)$$

de igual manera que en los dos casos anteriores

$$\lim_{v \rightarrow \infty} v \left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{b}{v^3} \right) = 1,$$

y

$$\lim_{v \rightarrow \infty} v \xi(T, v) = \lim_{v \rightarrow \infty} v \left\{ \frac{A}{v^2} + \frac{C}{T^2 v^2} + \frac{a}{v^3} - \frac{\alpha a}{v^6} - \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}} \right\} = 0,$$

por lo cual, esta ecuación sí es compatible con la primera y segunda leyes de la termodinámica, nótese que en esta ecuación se encuentran ilustradas de mejor manera las propiedades atribuidas a las funciones $\xi(T, v)$ y $\phi(v)$ en el apéndice A.

Y finalmente el coeficiente de Joule para esta ecuación de estado es

$$C_V J = \frac{A}{v^2} + \frac{a}{v^3} - \frac{\alpha a}{v^6} + \frac{3C}{T^2 v^2} - \frac{3c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}}. \quad (2.25)$$

igualando el coeficiente de Joule a cero y despejando la temperatura de inversión, se obtiene

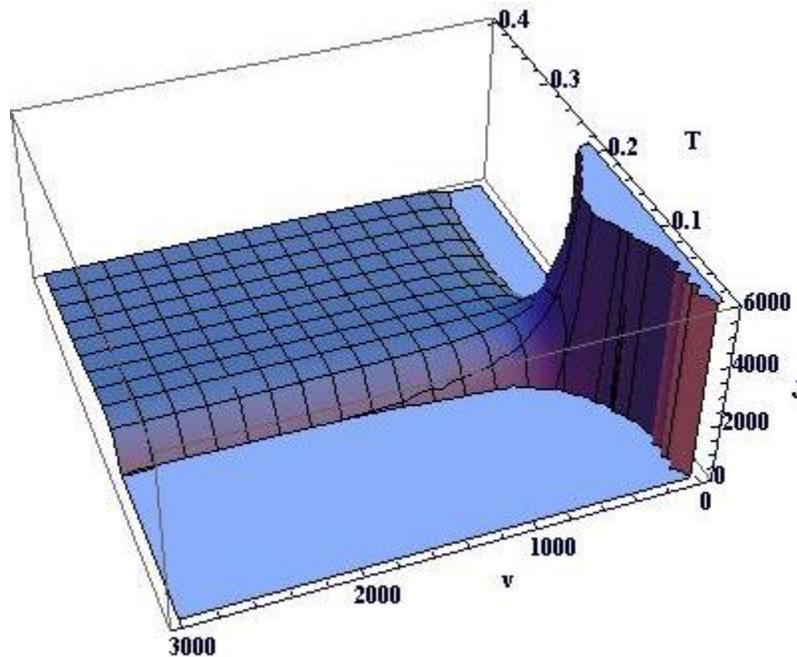
$$T_i = \sqrt{\frac{\frac{3C}{T^2 v^2} - \frac{3c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}}}{\frac{\alpha a}{v^6} - \frac{A}{v^2} - \frac{a}{v^3}}}, \quad (2.26)$$

esta temperatura depende del volumen molar, a diferencia del caso de Soave y Peng-Robinson. A continuación se presentan los valores de las constantes de esta ecuación para algunas sustancias.

Tabla 2.2: Constantes del modelo de Benedict-Webb-Rubin para algunas sustancias [16].

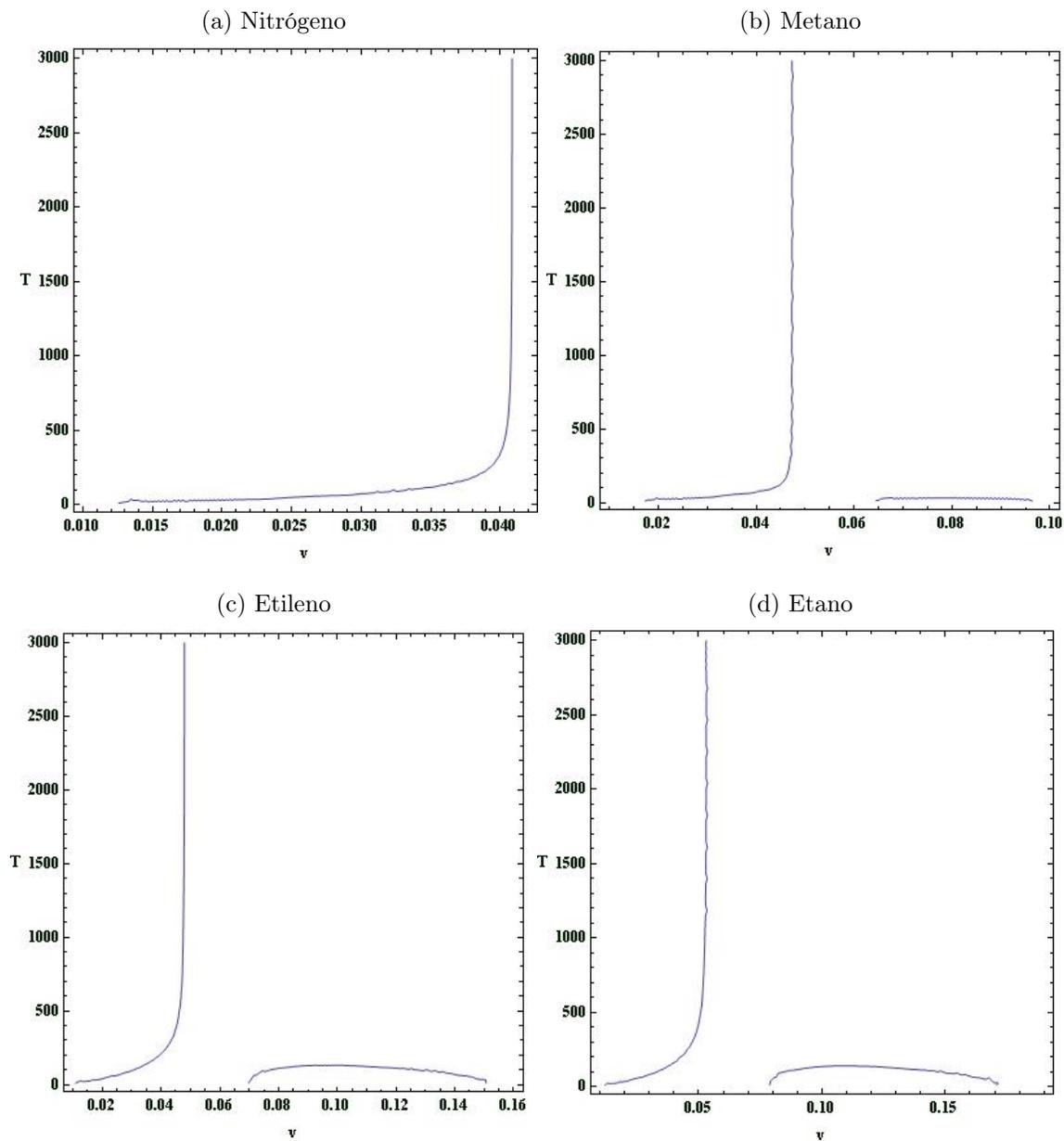
Gas	A	B	C	a	b	c	α	γ
Nitrógeno	1.192	0.0458	5889.07	0.0149	0.00198154	548.064	2.91545E-4	0.0075
Metano	1.855	0.0426	22570	0.494	0.00338004	2545	1.24359E-4	0.006
Etileno	3.33958	0.0556833	131140	0.259	0.0086	21120	1.78E-4	0.00923
Etano	4.15556	0.0627724	179592	0.34516	0.011122	32767	2.43389E-4	0.0118
Propileno	6.1122	0.0850647	439182	0.774056	0.0187059	102611	4.55696E-4	0.01829
Propano	6.87225	0.097313	508256	0.9477	0.0225	129000	6.07175E-5	0.022
i-Butano	10.23264	0.137544	849943	1.93763	0.0424352	286010	1.07408E-3	0.034
i-Butileno	8.95325	0.116025	927280	1.6227	0.0348156	274920	9.10889E-4	0.0295945
n-Butano	10.0847	0.124361	992830	1.88231	0.0399983	316400	1.10132E-3	0.034
i-Pentano	12.7959	0.160053	1746320	3.7562	0.066812	695000	1.7E-3	0.0463
n-Pentano	12.1794	0.156751	2121210	4.0748	0.06681	824171	1.81E-3	0.0475
n-Hexano	14.4373	0.177813	3319350	7.11671	0.109131	1512700	2.81086E-3	0.0666849
n-Heptano	17.5206	0.199005	4745740	10.3647	0.151954	2470000	4.651E-3	0.09

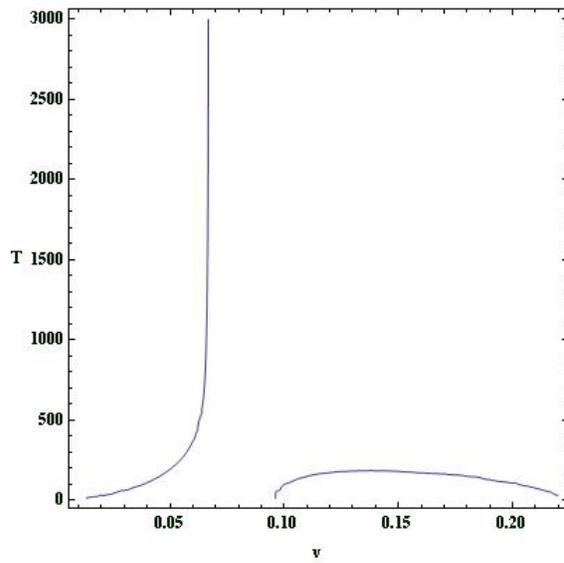
A partir de ellas podemos encontrar las temperaturas de inversión, la solución para $J = 0$ es una curva como se puede observar en la siguiente figura.

Figura 2.2: $C_V J$ para el n-Heptano

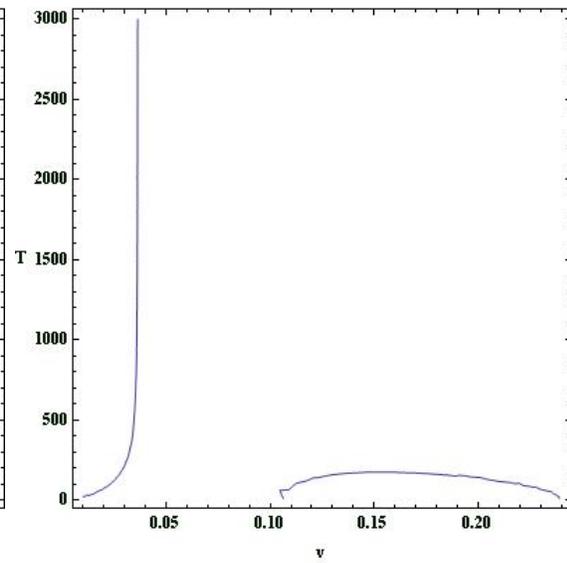
Las curvas que representan los ceros de este coeficiente están presentadas en las siguientes figuras, se muestran las curvas para todos los compuestos de la Tabla (2.2).

Figura 2.3: T vs v que reproducen la condición $J = 0$. Las curvas que aparecen en cada gráfica son todas las posibles combinaciones de temperaturas y volúmenes a los cuales se tiene una temperatura de inversión, la diferencia con las encontradas en la ecuación de Soave radica en la dependencia con el volumen.

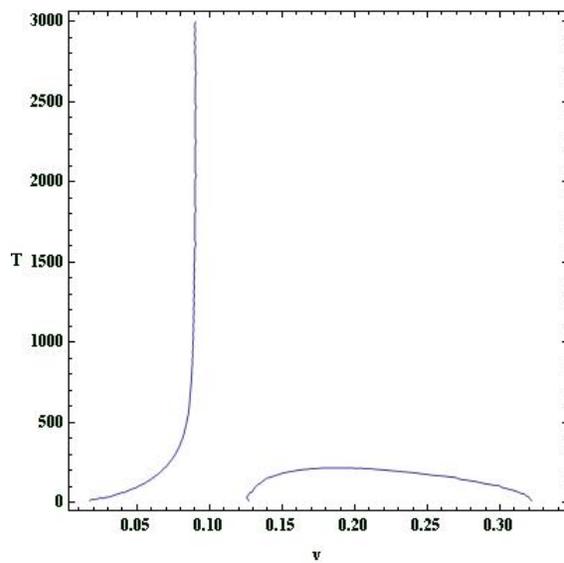




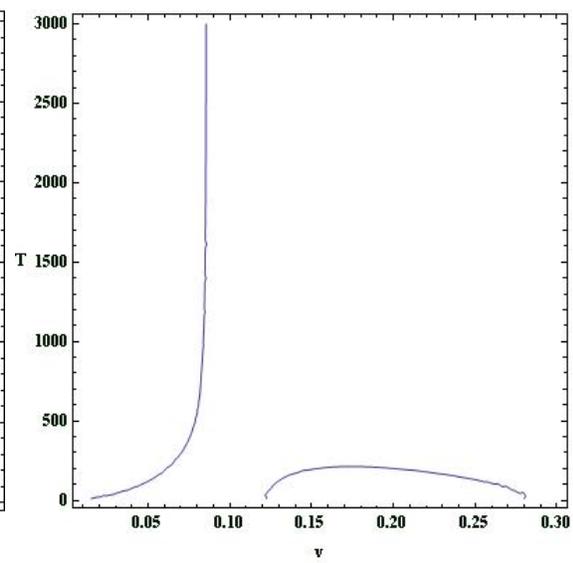
(e) Propileno



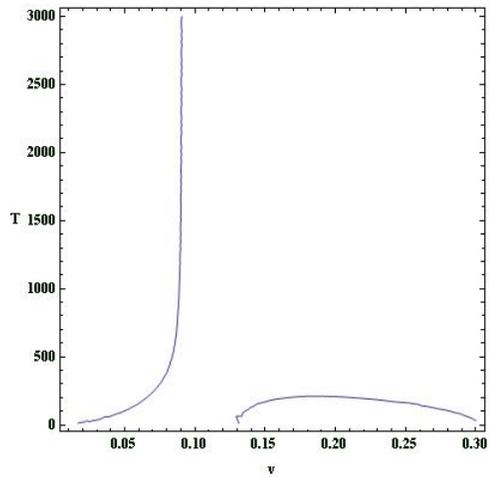
(f) Propano



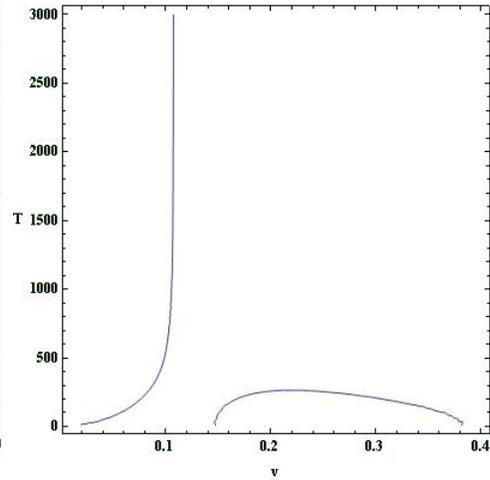
(g) i-Butano



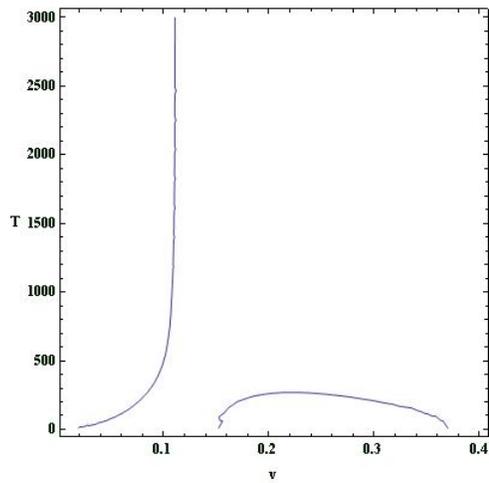
(h) i-Butileno



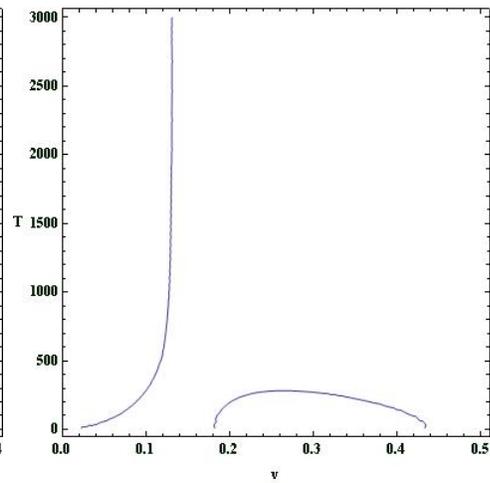
(i) n-Butano



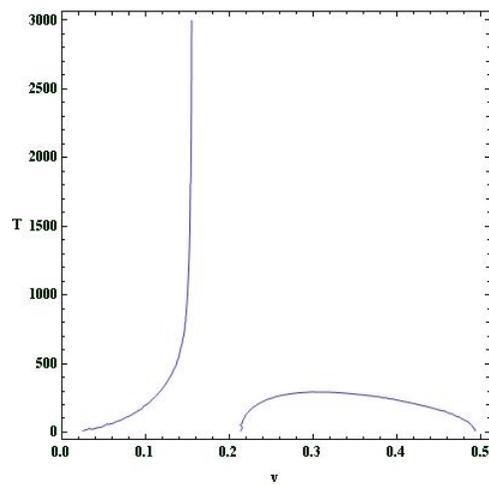
(j) i-Pentano



(k) n-Pentano



(l) n-Hexano



(m) n-Heptano

2.6. Ecuación de Beattie-Bridgeman

$$p = \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) \left(v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right)\right) - \frac{A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right)}{v^2}, \quad (2.27)$$

que suele escribirse como

$$p = \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) (v + B) - \frac{A}{v^2}, \quad (2.28)$$

donde A_0 , B_0 , a , b y c son constantes [4].

A continuación se comprobará si ésta puede reescribirse de la forma

$$RT = (p + \xi(T, v)) \phi(v).$$

De la Ec. (2.9)

$$\begin{aligned} \xi(T, v) &= -T \int T^{-2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dT \\ &= -T \int T^{-2} \left[T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) (v + B) - \frac{A}{v^2} \right) \right)_v - \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) (v + B) + \frac{A}{v^2} \right] dT \\ &= -T \int T^{-2} \left[\frac{RT}{v^2} (v + B) \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(T \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) \right) \right)_v - \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) (v + B) + \frac{A}{v^2} \right] dT \\ &= -T \int T^{-2} \left[\frac{RT^2}{v^2} (v + B) \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) \right)_v + \frac{A}{v^2} \right] dT \\ &= -\frac{RT}{v^2} (v + B) \int \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{c}{vT^3} \right) \right)_v dT + \frac{AT}{v^2} \int T^{-2} dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{RT}{v^2} (v + B) \frac{c}{vT^3} + \frac{A}{v^2} \\
&= -p + \frac{RT}{v^2} (v + B)
\end{aligned}$$

luego entonces,

$$RT = (p + \xi(T, v)) \phi(v)$$

$$\Rightarrow RT = \frac{RT}{v^2} (v + B) \phi(v),$$

lo cual nos indica que esta ecuación de estado no es compatible con la primera y segunda leyes de la termodinámica.

2.7. Ecuación de Dieterici generalizada

Esta ecuación tiene la forma siguiente [1, 4, 12],

$$p(v - b) = RT e^{-\frac{a}{RTv}}. \quad (2.29)$$

La incompatibilidad entre la ecuación de Dieterici y la termodinámica ya ha sido encontrada en [6].

En el año de 1899 Dieterici propuso su ecuación de estado, que si bien permitía obtener factores críticos de compresibilidad más exactos que los obtenidos por la ecuación de Van der Waals propuesta en 1873 [13], a diferencia de ésta, la ecuación de Dieterici no ha proporcionado grandes contribuciones en el desarrollo de ecuaciones de estado modernas [14]. Muchos modelos alternativos han sido propuestos, sin embargo, una de las formas más simples pero mejor comportadas es la propuesta por Carnahan y Starling [15] que es la siguiente

$$p = \frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{v(1 - y)^3} e^{-\frac{a}{RTv}} \quad (2.30)$$

donde $y = b/4v$ y que ha sido probada como buena aproximación cerca del punto crítico para diversos gases como el argón, xenon, kriptón, neón, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, n-octano, n-pentano, propano, etano, metano, y moléculas poliatómicas como el agua H_2O , dióxido de carbono CO_2 , NH_3 , SF_6 , O_2 y Cl_2 [14].

Para abarcar esta modificación a la ecuación de Dieterici y otras más, se propondrá una forma más general de esta ecuación de la siguiente manera:

$$p = \frac{RT}{f(v)} e^{-\frac{a}{vT^n}},$$

ahora se calcula la función $\xi(T, v)$,

$$\begin{aligned} \xi(T, v) &= -T \int T^{-2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dT \\ &= -T \int T^{-2} \left[\frac{RT}{f(v)} e^{-\frac{a}{vT^n}} + \frac{naRT}{f(v)vT^n} e^{-\frac{a}{vT^n}} - \frac{RT}{f(v)} e^{-\frac{a}{vT^n}} \right] dT \\ &= -T \int \frac{naR}{f(v)vT^{n+1}} e^{-\frac{a}{vT^n}} dT \\ &= -\frac{naRT}{f(v)vT^{n+1}} \int \frac{e^{-\frac{a}{vT^n}}}{T^{n+1}} dT, \end{aligned}$$

con un cambio de variable $\chi = \frac{a}{vT^n}$, $d\chi = -\frac{an}{vT^{n+1}} dT$, entonces

$$\begin{aligned} \xi(T, v) &= \frac{RT}{f(v)} \int e^{-\chi} d\chi \\ &= -\frac{RT}{f(v)} e^{-\chi} = -p \end{aligned}$$

luego entonces, tenemos que una ecuación de este estilo tampoco es compatible con la primera y segunda leyes de la termodinámica.

2.8. Ecuación de Van der Waals

Por último se trabajará el caso más sencillo (después de la ecuación de gas ideal) [1, 2, 3, 4, 13] con la finalidad de mostrar una aparente insuficiencia de las primeras dos leyes de la termodinámica para concluir si una ecuación de estado es real.

La ecuación de estado de Van der Waals es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.31)$$

que se puede reescribir como

$$RT = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b), \quad (2.32)$$

de donde fácilmente se obtiene que

$$\xi(T, v) = \frac{a}{v^2}, \quad (2.33)$$

y cumple también con las condiciones

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v}{v-b} = 1,$$

y

$$\lim_{v \rightarrow \infty} v\xi(T, v) = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{va}{v^2} = 0,$$

concluyéndose que es consistente con la termodinámica de acuerdo a la primera y segunda leyes de la termodinámica. Si se calcula el coeficiente de Joule se obtiene de la Ec. (2.6) que:

$$J = \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial \xi(T, V)}{\partial T} \right)_V - \xi(T, V) \right],$$

$$J = \frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial \frac{a}{v^2}}{\partial T} \right)_V - \frac{a}{v^2} \right],$$

$$J = -\frac{a}{v^2 C_V},$$

que asegura que siempre habrá expansiones libres frías. Es bien sabido que las ecuaciones de estado hoy por hoy no describen a las sustancias en un rango infinito de temperaturas y presiones, y sin embargo esta limitante no se ha visto reflejada en el análisis anterior, es decir, no ha surgido alguna condicionante que sujete la validez de tales ecuaciones a un dominio restringido, y se toma como ejemplo al gas de Van der Waals que como bien se sabe, sirve a lo mucho para descripciones cualitativas [2], pues falla al reproducir las isotermas aplanadas presentes en los puntos críticos de los gases a bajas densidades (a altas densidades no existe una ecuación de Van der Waals pues para su construcción se han despreciado interacciones de más de dos partículas y esto influye fuertemente a grandes densidades). Y sin embargo, en los resultados arrojados arriba, pareciera que la descripción ofrecida por la ecuación de Van der Waals es correcta en todo el rango de temperaturas y volúmenes.

Si nos preguntáramos acerca de la posible contribución que pudiera ofrecer la tercera ley de la termodinámica a este análisis, nos llevaría a tener una relación entre la función $\xi(T, v)$ y $\phi(v)$ (ver apéndice A), sin embargo difícilmente se le pide a una ecuación de estado que sea válida hasta una temperatura de cero Kelvin, nótese que en el rango cercano a las temperaturas críticas, la tercera ley de la termodinámica no juega un papel decisivo.

En un trabajo publicado en el 2010 [25], se han propuesto varias leyes de transferencia de calor que no corresponden a algún fenómeno conocido (ver Apéndice C), aún cuando en su construcción no existe ninguna contradicción con los principios de la termodinámica. Funciones de tipo \ln o \sinh modelando los flujos de calor parecen no violar ningún requerimiento termodinámico y sin embargo no se conoce ningún proceso que realice los flujos de calor mediante este tipo de funciones.

Si las cuatro leyes de la termodinámica son o no suficientes para dilucidar acerca de la “expresabilidad” de un modelo matemático en la naturaleza, está por encima de este trabajo, pero los resultados obtenidos apuntan a que probablemente debemos buscar algún nuevo postulado equivalente a alguno ya existente que llene este hueco ó, en definitiva, existe una incompletez en los principios básicos de la termodinámica, recordemos que ha pasado casi un siglo desde que se enunció la tercera ley de la termodinámica con sus postulados equivalentes.

Mecanismos de optimización han sido considerados por varios autores a lo largo del tiempo, por ejemplo, principios de maximización de funciones como la función ecológica [23] han resultado prósperos candidatos para explicar el régimen de trabajo en el cual la naturaleza se ha especializado para un buen número de procesos, pero siguen sin establecerse como principios de la termodinámica.

Capítulo 3

Temperatura de inversión de un gas de nucleones

La búsqueda por develar los misterios dentro del núcleo atómico ha resultado en una emocionante empresa en la cual muchas mentes brillantes han depositado su dedicación, convirtiéndose en una industria muy productiva y que nos ha llevado a la frontera tecnológica en la física de altas energías.

A lo largo de esta búsqueda se ha llegado a una teoría fascinante, la cromodinámica cuántica (QCD por sus siglas en inglés) que ha arrimado leña al fuego en la búsqueda de una teoría unificadora que abarque todas las interacciones de la naturaleza y nos permita penetrar en la cosmología del Universo primigenio. Sin embargo, desde el punto de vista de esta teoría el problema original hasta hace unos pocos años había permanecido sin mucho avance.

La física nuclear ha sido mejor entendida mediante modelos consistentes de protones y neutrones moviéndose a velocidades mucho menores que la de la luz. Por otro lado, desde el punto de vista de la QCD ambas partículas están constituidas de cuarks y gluones que se mueven a velocidades cercanas a la de la luz. Estas partículas constituyentes básicas tienen una carga denominada color, están agrupadas en arreglos de al menos tres cuarks que en conjunto tienen color neutro.

Existen varias preguntas que saltan a relucir: ¿por qué los distintos arreglos no se unen en un solo arreglo?, ¿qué propiedad hace que los nucleones se agrupen pero no se mezclen de manera más íntima?.

De manera empírica la respuesta ha estado presente por décadas. La fuerza fuerte nuclear es importante en la región de algunos femtómetros ó fermis ($10^{-15}m$). Esta interacción tiene

tres partes: la región de largo alcance ($r \gtrsim 2fm$) es ligeramente atractiva, está bien entendida y está dominada por la interacción de un mesón π . Debajo de eso está la región de medio alcance ($1fm \lesssim r \lesssim 2fm$), en esta parte la interacción atractiva es más fuerte, recibe importantes contribuciones del intercambio de múltipiones y mesones más pesados. Y por último la región de corto alcance ($r \lesssim 1fm$) que es fuertemente repulsiva y cuyo origen no entendemos todavía.

Las tres regiones en conjunto evitan que se mezclen los elementos constituyentes del núcleo y lo mantienen unido. La parte repulsiva es importante para describir los datos experimentales de la dispersión NN (nucleón-nucleón), la estabilidad y saturación del núcleo, para determinar la masa máxima de las estrellas de neutrones, entre otras cosas.

Demostrar que esta interacción tiene sus fundamentos teóricos en la descripción de la fuerza fuerte como originalmente propuso Hideki Yukawa en 1935 es una cuestión aún pendiente. En principio las ecuaciones de la QCD contienen toda la física de la fuerza fuerte internuclear, pero en la práctica resulta una tarea demasiado difícil el resolverlas.

Hasta el año de 2007 [26, 28] fue posible demostrar mediante métodos computacionales que dicho comportamiento proviene de primeros principios fundamentados en la interacción fuerte entre los cuarks que componen los nucleones.

Por otra parte, algunos potenciales han sido reportados como buenas aproximaciones a la interacción nuclear fuerte, algunos de ellos pueden observarse en la Figura 3.1.

En realidad el potencial NN V_{NN} es más complicado que una interacción central del tipo $V(r)$, con muchos más términos, como se muestra a continuación

$$V_{NN} = V_C(r) + V_T(r) S_{12} + V_{LS}(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + O(\nabla^2)$$

que en principio contiene acoplamientos entre espines, espines con momentos angulares, una parte del potencial central, etc.

A su vez cada una de éstas se componen de varias contribuciones

$$S_{12} = 3(\vec{\sigma}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\sigma}_2 \cdot \hat{r}) - \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$$

$$V_C(r) = V_C^1(r) + V_C^\sigma(r) \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 + V_C^\tau(r) \vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2 + V_C^{\sigma\tau}(r) (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) (\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2)$$

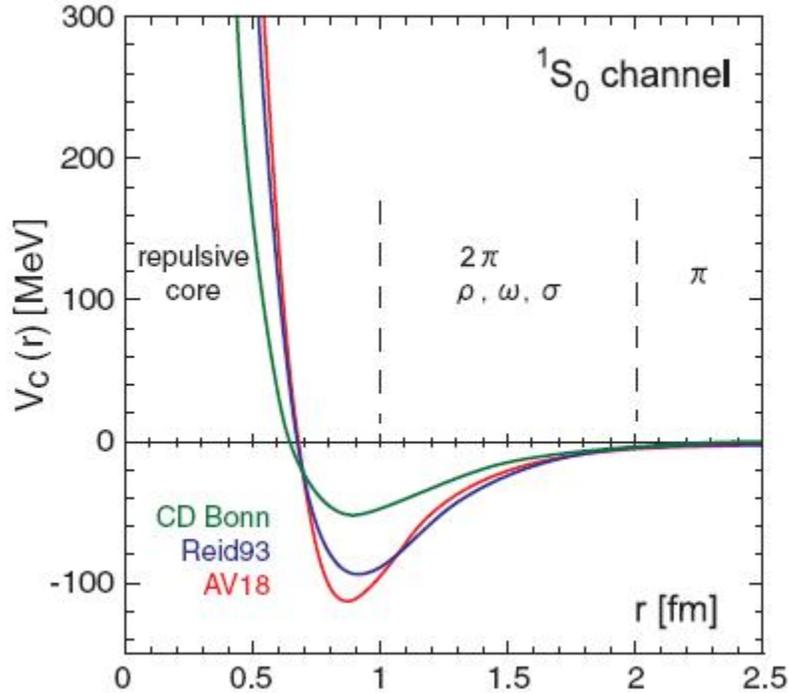
donde $\vec{\sigma}_1$, $\vec{\sigma}_2$, $\vec{\tau}_1$ y $\vec{\tau}_2$ son los espines e isospines de las partículas 1 y 2 respectivamente y V_T es el potencial tensorial. El potencial central $V_C(r)$ está descompuesto en varios canales de espines e isospines, donde los acoplamientos de espines e isospines juegan un papel importante.

Sin embargo, lo que usualmente se hace en física nuclear es considerar los llamados canales 1S_0 y 3S_1 (los canales de singlete y triplete de espín), recuérdese que en espectroscopia la notación es:

$$^{2s+1}l_j$$

donde s es el espín, j el momento angular total y l el momento angular orbital. Por lo tanto 1S_0 corresponde a una partícula con espín $\frac{1}{2}$ y momento angular orbital cero. En este caso la única componente que sobrevive del potencial es la del potencial central $V_C(r)$.

Figura 3.1: Tres ejemplos de potenciales centrales nucleón-nucleón modernos [30, 31, 32]



Como ya se ha dicho, la región de largo alcance está bien descrita mediante el potencial propuesto por Yukawa [27], este potencial tiene la forma siguiente

$$V_C^\pi(r) = \frac{g_{\pi N}^2}{4\pi} \frac{(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)(\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2)}{3} \left(\frac{m_\pi}{2m_N} \right)^2 \frac{e^{-\frac{m_\pi c^2}{\hbar c} r}}{r}. \quad (3.1)$$

De acuerdo a las simulaciones realizadas por Ishii et al. [28] se toman valores para $\frac{g_{\pi N}^2}{4\pi}$ que es la constante de acoplamiento entre el nucleón y el pión de $\frac{g_{\pi N}^2}{4\pi} \simeq 14$, además se consideró $m_\pi \simeq 9.448 \times 10^{-28} kg$ y $m_N \simeq 2.388766 \times 10^{-27} kg$ (por motivos computacionales se tomaron estos parámetros) y demostraron mediante simulaciones numéricas que la QCD es la responsable del centro repulsivo del núcleo.

En el estudio que a continuación se realizará no vamos a tomar en cuenta los aspectos más finos de estos potenciales, sino que tomaremos un potencial que cumpla con que sea un potencial tipo Yukawa a largas distancias que se ajuste a los valores esperados y a éste le sumaremos un potencial repulsivo.

Los potenciales a considerar son

$$V_{Yukawa} = -A \left(\frac{m_\pi}{2m_N} \right)^2 \frac{e^{-\frac{m_\pi c^2}{\hbar c} r}}{r}, \quad (3.2)$$

$$V_{Repulsivo} = B \left(\frac{m_\pi}{2m_N} \right)^2 \left\{ \frac{1}{r} - \frac{m_0}{2m_\pi} \right\} e^{-\frac{m_\pi c^2}{\hbar c} r}, \quad (3.3)$$

donde A , B y m_0 son los parámetros de ajuste.

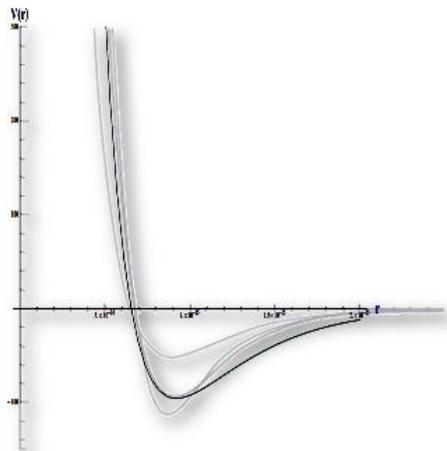
Un potencial como el repulsivo que hemos propuesto ha surgido de algo conocido como potenciales fantasma [28], no abordaremos más en el tema por carecer de importancia en este análisis.

Cabe aclarar en este punto que no esperamos que este potencial represente en forma alguna el potencial real de interacción entre nucleones, sino que se ha propuesto para obtener un comportamiento cualitativo adecuado.

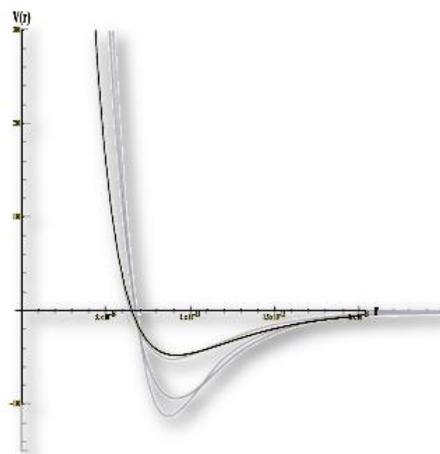
Las curvas ajustadas se pueden observar en la siguiente figura.

Figura 3.2: Las líneas tenues son los potenciales reportados (cercanos a los reales), las líneas fuertes son nuestros ajustes

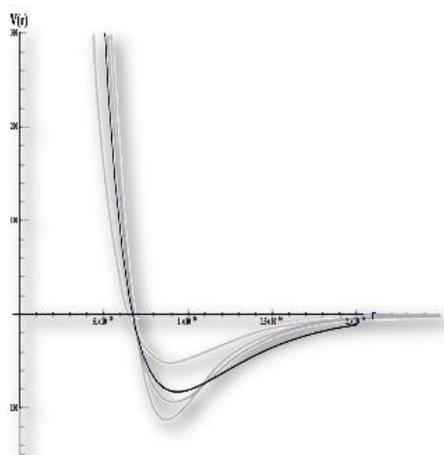
(a) $A = 26.7$, $B = 98$ y $m_0 = 8.6 \times 10^{-28} \text{kg}$



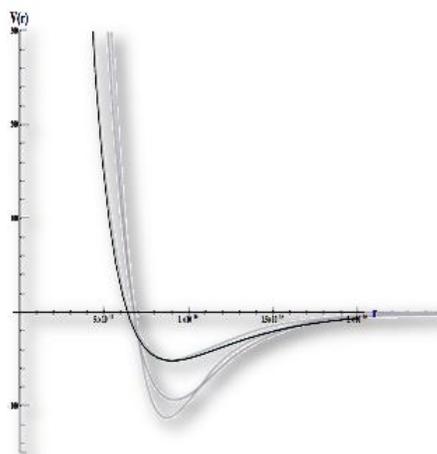
(b) $A = 25$, $B = 60$ y $m_0 = 7.72 \times 10^{-28} \text{kg}$



(c) $A = 15$, $B = 82$ y $m_0 = 9 \times 10^{-28} \text{kg}$



(d) $A = 25$, $B = 60$ y $m_0 = 7.8 \times 10^{-28} \text{kg}$



Ahora se procederá a calcular la temperatura de inversión para estas interacciones. Para ello, debemos integrar la Ec. (1.13), igualarla a cero y despejar la temperatura.

Se tiene entonces que

$$\int_0^{\infty} V(r) e^{-\frac{V(r)}{kT}} r^2 dr = 0,$$

donde

$$V(r) = \left[\frac{B-A}{r} - \frac{Bm_0}{2m_\pi} \right] \left(\frac{m_\pi}{2m_N} \right)^2 e^{-\frac{m_\pi c^2}{\hbar c} r}, \quad (3.4)$$

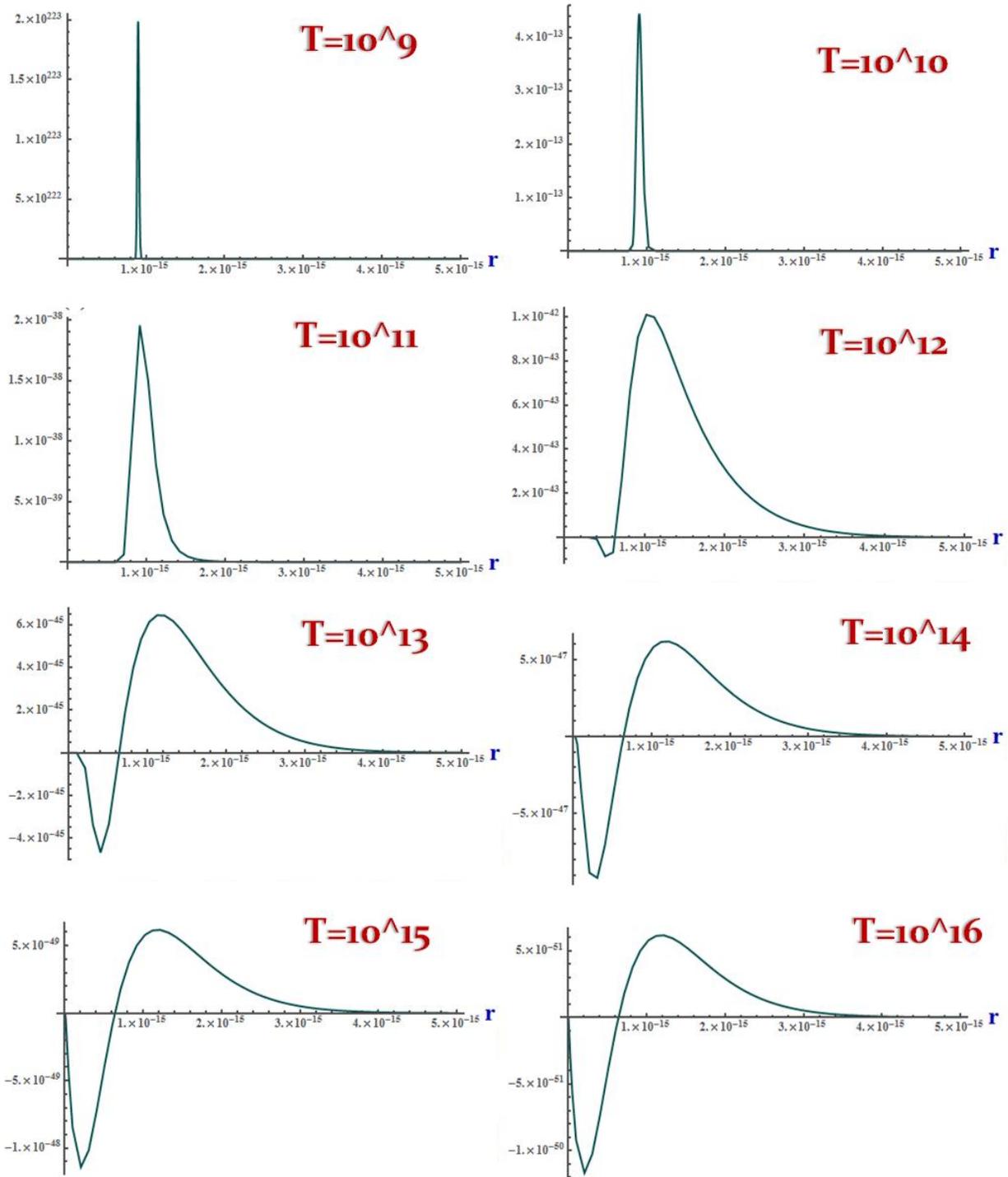
es decir,

$$\left(\frac{m_\pi}{2m_N} \right)^2 \int_0^\infty \left[\frac{B-A}{r} - \frac{Bm_0}{2m_\pi} \right] e^{-\frac{m_\pi c^2}{\hbar c} r} e^{-\frac{\left[\frac{B-A}{r} - \frac{Bm_0}{2m_\pi} \right] \left(\frac{m_\pi}{2m_N} \right)^2 e^{-\frac{m_\pi c^2}{\hbar c} r}}{kT}} r^2 dr = 0. \quad (3.5)$$

Debido a la compleja forma del integrando no fue posible obtener la integración exacta. Así que se analizó el comportamiento del integrando y se buscó la temperatura a la cual el área bajo la curva se anula.

A continuación se muestra el comportamiento del integrando a diferentes temperaturas.

Figura 3.3: $\left[\frac{B-A}{r} - \frac{Bm_0}{2m_\pi} \right] e^{-\frac{m_\pi c^2}{\hbar c} r} e^{-\left[\frac{B-A}{r} - \frac{Bm_0}{2m_\pi} \right] \left(\frac{m_\pi}{2m_N} \right)^2 e^{-\frac{m_\pi c^2}{\hbar c} r}} r^2$ a diferentes temperaturas



Es posible observar que la temperatura de inversión está próxima a $10^{15} K$. Para los 4 ajustes

(Fig. 3.2) mostrados las temperaturas de inversión caen en el mismo rango. Temperaturas tan altas como las encontradas no son fáciles de conseguir. Hoy día se han podido alcanzar temperaturas cercanas a $10^{13}K$ en los laboratorios y se ha observado que los hadrones se rompen en sus elementos constituyentes produciendo el llamado plasma de cuark-gluón, es decir, los cuarks se comportan como “casi” libres (se rompe el confinamiento de los cuarks). Sin duda a estas temperaturas es difícil pensar que los resultados obtenidos mediante este cálculo clásico albergaran algún grado de validez.

A continuación se presentarán algunos elementos que nos permitirán determinar el rango de validez del tratamiento clásico que hemos realizado, se hará una breve discusión sobre la evolución del universo primigenio, el estado en el que se encontraba la densidad de materia cuando se produjo la primera producción de protones y neutrones para poder obtener su longitud de onda de de Broglie λ_{dB} y compararla con la distancia media de recorrido \bar{d} y mediante su comparación establecer si nos encontramos en un límite clásico ó en su defecto, determinar el momento a partir del cual es necesario un tratamiento cuántico. Recordemos que el límite clásico es aquel en el cual la distancia media de separación entre partículas es mucho mayor que su longitud de onda de de Broglie.

Comenzaremos analizando el universo actual. La materia presente en nuestra vida cotidiana está formada por átomos que están confinados en distancias del orden de $10^{-10}m$, las distancias representativas de los núcleos están en el orden de algunos pocos femtómetros ($1fm = 10^{-15}m$). En la física nuclear como ya se ha dicho antes, se considera que las velocidades de los nucleones en el núcleo atómico es mucho menor que la de la luz. Si obtenemos la longitud de onda de de Broglie ($\lambda_{dB} = \frac{h}{p}$) para estos nucleones que ya forman átomos, considerando que viajan a una velocidad de $1000 m/s$, entonces $\lambda_{dB} \simeq 4 \times 10^{-10}m$. Para velocidades de $10\ 000 m/s$, $\lambda_{dB} \simeq 4 \times 10^{-11}m$. Comparadas con la distancia del núcleo, sin duda alguna el tratamiento debe ser cuántico.

Ahora bien, se sabe que que más del 75 % de la materia visible del universo está compuesta por hidrógeno en lo que respecta a masa y más del 90 % en número de átomos. En la Tierra no es posible aislar los átomos de hidrógeno y a temperaturas y presiones normales de la Tierra éste se encuentra en su estado molecular H_2 , que es la forma en la que se encuentra también en las nubes moleculares de H_2 .

En el universo, sin embargo el hidrógeno se halla principalmente en su forma atómica y como plasma. El plasma es un estado de la materia similar al gas, en el cual cierta porción de las partículas están ionizadas. Cuando se calienta un gas se rompen los enlaces moleculares, y al

calentarlos más los átomos se comienzan a ionizar convirtiendo el gas en plasma. El plasma es por mucho el estado más común de la materia en el universo, tanto por masa como por volumen, usualmente se dice que el plasma representa más del 99 % de la materia del universo visible [38, 39]. El hidrógeno puede encontrarse en 3 formas (ó isótopos) en la naturaleza, el protio cuyo núcleo está compuesto por un solo protón, tiene una abundancia de más del 99.98 %, el deuterio, que tiene en su núcleo un protón y un neutrón tiene una abundancia del 0,0026 % o el 0,0184%, y el tritio que está compuesto por un protón y dos neutrones que tiene la restante. Así pues considerar un universo cuya componente bariónica (materia formada por cuarks) esté conformada principalmente por nucleones aislados no es una mala primera aproximación.

Figura 3.4: Abundancia del Hidrógeno, la mayor parte se encuentra en su estado monoatómico



Para los plasmas encontrados en el espacio exterior las densidades medias van desde 1 *partícula/m*³ para el medio intergaláctico hasta 10³⁰ *partículas/m*³ en los núcleos de estrellas [38, 39]. Las temperaturas varían de los 100K para las auroras por ejemplo, hasta los 10⁷K para los interiores solares. Para calcular la longitud de onda de de Broglie necesitamos el momento lineal, las partículas al considerarse no relativistas tienen momento $p = mv$, con una velocidad conocida como velocidad térmica, que proviene de igualar la energía cinética y la energía térmica, es decir

$$E_{cinética} = \frac{1}{2}m_N v^2 = \frac{3}{2}kT \quad (3.6)$$

el $\frac{3}{2}$ proviene de que estamos considerando un gas de partículas mono-atómicas, así pues

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m_N}} \quad (3.7)$$

por lo tanto

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{3m_N kT}} \quad (3.8)$$

dando como resultado $\lambda_{dB} \simeq 2.5 \times 10^{-10}m$ para los plasmas más fríos hasta longitudes del orden de $\lambda_{dB} \simeq 7.96 \times 10^{-13}m$ para los más calientes. Las distancias medias se calculan tomando las densidades de partículas,

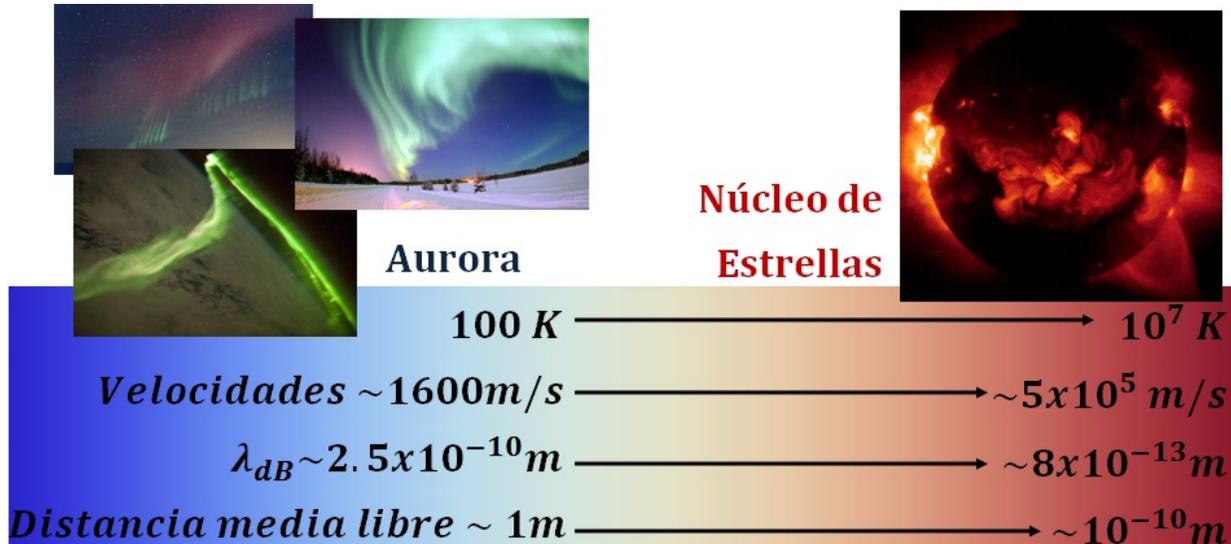
$$n = \frac{\#partículas}{m^3}$$

entonces la distancia media de recorrido \bar{d} será

$$\bar{d} = \frac{1}{n^{\frac{1}{3}}} \quad (3.9)$$

entonces se tienen distancias medias de recorrido que van desde $1m$ para medio extragaláctico hasta $10^{-10}m$ para el plasma en el núcleo de las estrellas. En todos los casos es evidente que $\bar{d} \gg \lambda_{dB}$, por lo tanto se tratan de sistemas que se pueden describir con termodinámica clásica. Por otra parte si se tratara de electrones, $\lambda_{dB} \simeq 6 \times 10^{-11}m$ que comparada con $10^{-10}m$ (que es la separación media entre partículas) indica que un tratamiento cuántico es necesario.

Figura 3.5: La materia en estado de plasma representa más del 99% de la materia visible. La mayor parte del hidrógeno se encuentra en su forma monoatómica y además ionizado, en forma de plasma. Un plasma de protones se puede considerar en la mayoría de los casos de manera clásica.



En este panorama, se verifica que las condiciones son las adecuadas para poder realizar un tratamiento clásico y así podemos afirmar que para el Universo actual (grosso modo) nuestro modelo es aplicable.

Ahora nos dirigiremos atrás en el tiempo, al límite en el cual la temperatura del Universo permitió que existieran los primeros nucleones. Con la finalidad de entender de manera global el panorama deberemos introducir una breve explicación de las condiciones del universo en etapas tempranas de su desarrollo.

3.1. El Universo primordial

La historia del universo está dividida en tres eras: la era de radiación, la era de materia y la era de energía oscura, denotadas así de acuerdo a la densidad de energía que domina en el universo en determinado tiempo (son las dominantes, más no las únicas). En la primera, la densidad que domina es la de radiación y materia relativista, en la segunda domina la de la materia no relativista y en la tercera, en la que nos encontramos, se caracteriza por el dominio de una energía de origen desconocido que acelera la expansión del Universo. Cada una de estas eras se subdivide en épocas delimitadas por acontecimientos cruciales, como la

transición cuark-hadron, o el desacoplamiento de los fotones, etc. La primera etapa es llamada la del universo primordial o de transiciones de fase, abarca desde el inicio del universo hasta la última transición de fase o pérdida de unificación de las distintas fuerzas. Después le sigue el universo temprano, en donde la división de épocas viene dada por el dominio de una interacción o partícula determinada. Así pues comenzaremos explicando brevemente cada una de ellas. Éstos son fragmentos tomados del libro de Jordi Ceba de Cosmología y del libro de Barbara Ryden de Introducción a la Cosmología [36, 37].

3.1.1. La época de Planck

Inicio: 0 s.

Final: 4×10^{-44} s.

Composición: Espuma cuántica 10-dimensional de microagujeros negros con masas del orden de la masa de Planck.

Descripción: Dominio de la super-unificación. La época termina cuando se separa la gravitación de las demás interacciones.

Dado que la física que permitiría estudiar los primeros instantes del universo, la super-unificación, además de ser compleja no se encuentra bien establecida en la actualidad, no es posible abordar de manera simple ni rigurosa lo que sucedió entonces. Por estos motivos en algunos textos se prescinde del universo primordial y se aborda directamente el temprano.

Se define la época de Planck como la que se desarrolla desde el origen del tiempo cosmológico hasta el momento en que se separa la interacción gravitatoria y se pierde la super-unificación.

Durante la época de Planck nos encontramos en el reinado de las teorías de supercuerdas. Según éstas, a partir del Big Bang el universo se expande desde el instante inicial hasta el tiempo de Planck, pero no se puede considerar que exista ni espacio ni tiempo, al menos como lo conocemos. El tiempo no está definido, y el espacio está compactado. La teoría de cuerdas postula que el universo tenía 10 dimensiones durante la época de Planck, que se colapsan en cuatro al finalizar dicha época.

Cualitativamente cuando termina la época de Planck en un instante de tiempo cosmológico t_p podemos considerar válidos los modelos macroscópicos basados en la relatividad general. En este momento el universo puede considerarse como dominado por la radiación y de curvatura nula (tenemos un espacio euclidiano), con un horizonte de partículas $H_p = 2l_p$.

3.1.2. La época GUT

Inicio: $4 \times 10^{-44} s$.

Final: $10^{-36} s$.

Composición: Materia GUT.

Descripción: Dominio de la gran unificación (fuerza electrodébil y fuerte unificadas). Termina cuando se separa la fuerza fuerte.

Al principio de esta época se genera el espacio-tiempo por descompactación de las tres dimensiones espaciales actuales, y la gravitación se separa de la fuerza combinada fuerte-electrodébil. La expansión del universo se realiza a una tasa menor que la velocidad a la cual se darán colisiones entre partículas, por lo cual las partículas se hallarán en equilibrio termodinámico. Al final de esta época se supone que tiene lugar un proceso muy importante: la llamada bariogénesis. Al disminuir la temperatura del universo debido a la expansión, los fotones ya no tienen la energía suficiente para crear nuevos pares de partícula-antipartícula y los pares existentes se van aniquilando paulatinamente generando fotones. No hay indicios de aniquilación de materia-antimateria en el universo actual, pero es un hecho que existe más materia que antimateria, y aunque se desconoce el mecanismo que provocó esta asimetría, se supone que se generó durante esta época. Bariogénesis es el momento a partir del cual los cuarks y leptones se distinguen unos de otros, es decir, se rompe la simetría entre la fuerza fuerte y la electrodébil mediante una transición de fase basada en el mecanismo de Higgs.

3.1.3. La época electrodébil

Inicio: $10^{-36} s$.

Final: $10^{-10} s$.

Composición: Materia leptónica y materia cuark.

Descripción: Dominio de la unificación electrodébil. Termina cuando se separa la interacción electromagnética y la débil. Materia leptónica y materia cuark indiferenciada (lo que diferencia a ambas familias en diferentes generaciones es el sabor, que viene dado por la fuerza

débil). El mecanismo de Higgs rompe la simetría entre la fuerza débil y la electromagnética y dota a los diferentes tipos leptones y cuarks de su masa característica conocida actualmente.

Se supone además que entre el final de la época de Planck y el final de esta época se dio un fenómeno de expansión exponencial que duró muy poco tiempo llamado periodo inflacionario, aumentando en muchos órdenes de magnitud el factor de escala del universo.

3.1.4. La época cuark

Inicio: $10^{-10} s$.

Final: $2.5 \times 10^{-5} s$.

Composición: Plasma cuark-gluón y leptones.

Descripción: La época termina con el confinamiento de los cuarks para formar hadrones.

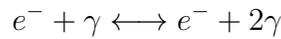
Ya todas las interacciones están separadas y las partículas tienen masa, sin embargo, debido a la alta energía del universo, los cuarks no están confinados formando hadrones. El universo se compone de la mezcla de un plasma de cuark-gluón y leptones, con propiedades inciertas. Hasta hace poco se pensaba que este plasma existiría como un gas, sin embargo en el año 2005 en el Brookhaven National Laboratory's Relativistic Heavy Ion Collider (RHIC) se obtuvieron los primeros plasmas de cuarks-gluones, donde se ha ido corroborando que más bien se comportan como un líquido perfecto. Al final la interacción fuerte termina su dominio en el universo al formarse los primeros hadrones,.

3.2. El Universo temprano

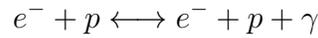
Después del confinamiento de los cuarks el universo está poblado por partículas como las que conocemos hoy día, las fuerzas están separadas y no es de extrañar que el universo temprano no sea tan incierto como el primordial.

En cosmología se definen distintos tipos de métricas, una de ellas, la que más resultados ha proporcionado es la métrica de Friedmann-Robertson-Walker que se define simplemente considerando un universo isotrópico y homogéneo, utilizando un factor de escala a y una

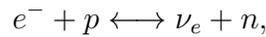
curvatura ε . En esta métrica se tiene que el volumen es proporcional a a^3 . Ahora bien, a velocidad de una interacción entre dos colectivos es proporcional al producto de sus densidades, como las densidades son inversamente proporcionales al volumen entonces la velocidad de interacción es proporcional a a^{-6} , mientras que un universo dominado por radiación, el tiempo evoluciona proporcionalmente a a^{-2} , como el factor de escala ha ido creciendo de cero a 1 (su valor actual), siendo muy pequeño en el universo temprano, entonces las velocidades de reacción son mucho mayores que la escala de tiempo de la expansión, por lo cual se puede hablar de un equilibrio termodinámico. Este equilibrio es debido a un elevado número de interacciones que se producen en diferentes procesos como el Compton doble



y el simple, la radiación de frenado



o reacciones como



entre otras, que permitirán que todas las partículas involucradas siguieran una distribución (ya sea de Fermi-Dirac o Bose-Einstein) a una misma temperatura, que será la temperatura característica de los fotones (un baño térmico a temperaturas del orden de $10^{10}K$) las velocidades de los nucleones son del orden de $9 \times 10^7 m/s$, es decir, están en el límite no relativista (una buena aproximación es cuando se considera que $\frac{v}{c} < \frac{1}{10}$, aquí tenemos que vale $\simeq \frac{1}{33}$), entonces la energía en reposo domina sobre la energía cinética ($E = \sqrt{p^2c^2 + m_N^2c^4} \approx m_Nc^2$).

3.2.1. Época hadrónica

Inicio: $2.5 \times 10^{-5}s$.

Final: $5 \times 10^{-5}s$.

Composición: Hadrones, leptones y fotones.

Descripción: Es una época muy breve en la que dominan las interacciones fuertes entre piones.

Comienza después del confinamiento de los cuarks ($\sim 200\text{MeV}$) y la creación de hadrones, y termina cuando se acaba la desintegración de par-antipar de hadrones (los últimos en desaparecer son los mesones pi). Esta desaparición tiene lugar como una aniquilación de partículas-antipartículas entre π^+ y π^- que empieza a la energía umbral de su masa en reposo, 140 MeV , al final de la época queda una pequeña fracción de hadrones resultado de la asimetría materia-antimateria.

En este época que es muy breve el universo se compone de e^- , μ^- , τ^- , p , n , π^- , π^0 y sus respectivas antipartículas. los protones y neutrones son mucho menos numerosos que las demás partículas, en el momento en el que la asimetría es importante los potenciales químicos de los nucleones ya no son despreciables. Sin embargo los potenciales químicos de las demás partículas sí pueden ser despreciados.

3.2.2. Época leptónica

Inicio: $5 \times 10^{-5}\text{s}$.

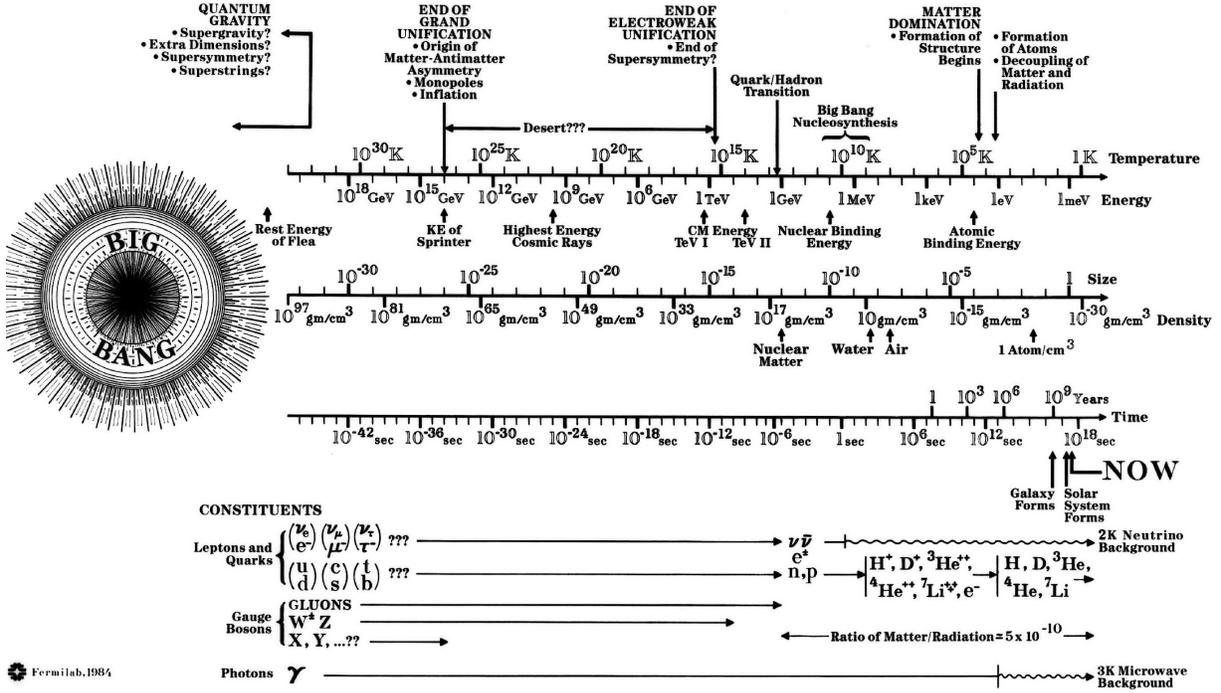
Final: 4 s .

Composición: Leptones y fotones y pequeñas cantidades de protones y neutrones.

Descripción: Se aniquilan los muones y antimuones, se desacoplan los neutrinos y se aniquilan los electrones y positrones, marcando el final de esta era con una temperatura de aproximadamente $6 \times 10^9\text{ K}$.

Para nuestro análisis es suficiente considerar hasta este punto, en la siguiente Figura se encuentra una relación a escala \log_{10} de diferentes cantidades, como la temperatura, la densidad de materia y el tiempo, de la cual podemos obtener las densidades de materia del universo (también se considera la radiación, convirtiendo su energía en masa), de ahí partimos para calcular la distancia media de los nucleones y con la temperatura obtener la longitud de onda de de Broglie para estas partículas.

Figura 3.6: Esquema de la evolución de varias cantidades relacionadas con el universo visible [41].



A partir de esta figura podemos tomar las densidades y calcular las distancias medias entre partículas. Para calcular las densidades se ha realizado un ajuste entre la densidad y la temperatura, este ajuste da como resultado

$$\rho_{rad} = \frac{T^4}{10^{32}} \frac{kg}{K^4 m^3}, \quad (3.10)$$

para el periodo de tiempo que nos interesa ($10^{-12}s$ hasta $10^{10}s \sim 500$ años).

El tiempo hasta el cual el universo fue dominado por la radiación es de aproximadamente 47 000 años, con un error del 10% [37], por lo tanto podemos considerar que de esta densidad la mayor contribución es la de la radiación. Por otra parte en la región donde domina la materia, la densidad se ajusta como

$$\rho_{mat} = \frac{T^3}{10^{27}} \frac{kg}{K^3 m^3}, \quad (3.11)$$

Estos ajustes muestran el hecho de que para un universo dominado por radiación la densidad

de energía es proporcional a T^4 y en un universo de materia no relativista o de polvo es proporcional a T^3 [37].

Para hacer un cálculo rápido podemos suponer que la densidad consiste únicamente de los protones y neutrones, que en un principio tenían un número de partículas similar¹, y puede considerarse como un límite superior para la densidad de nucleones². Si transformamos estas densidades en número de nucleones por volumen n_N y considerando que $\rho_{rad} > \rho_N$ en esta época,

$$n_N = \frac{N_N}{V} \cdot \frac{m_N}{m_N} = \frac{\rho_N}{m_N} < \frac{\rho_{rad}}{m_N} \approx 6 \times 10^{-6} T^4 m^{-3} \quad (3.12)$$

entonces

$$\bar{d} > 55.032 T^{-\frac{4}{3}} \quad (3.13)$$

la densidad ajustada para tiempos mayores a $10^3 s$ da como resultado una densidad de nucleones acotada por

$$n_N < 0.59786 T^3. \quad (3.14)$$

por lo tanto

$$\bar{d} > 1.187 T^{-1} \quad (3.15)$$

Para $T = 2.725$ que es la temperatura actual da una densidad de $n_N < 11.75 m^{-3}$, siendo la densidad real para la materia bariónica de $n_{bariónica} = 0.22 m^{-3}$ [37].

La longitud de onda de de Broglie nuevamente tiene la forma de

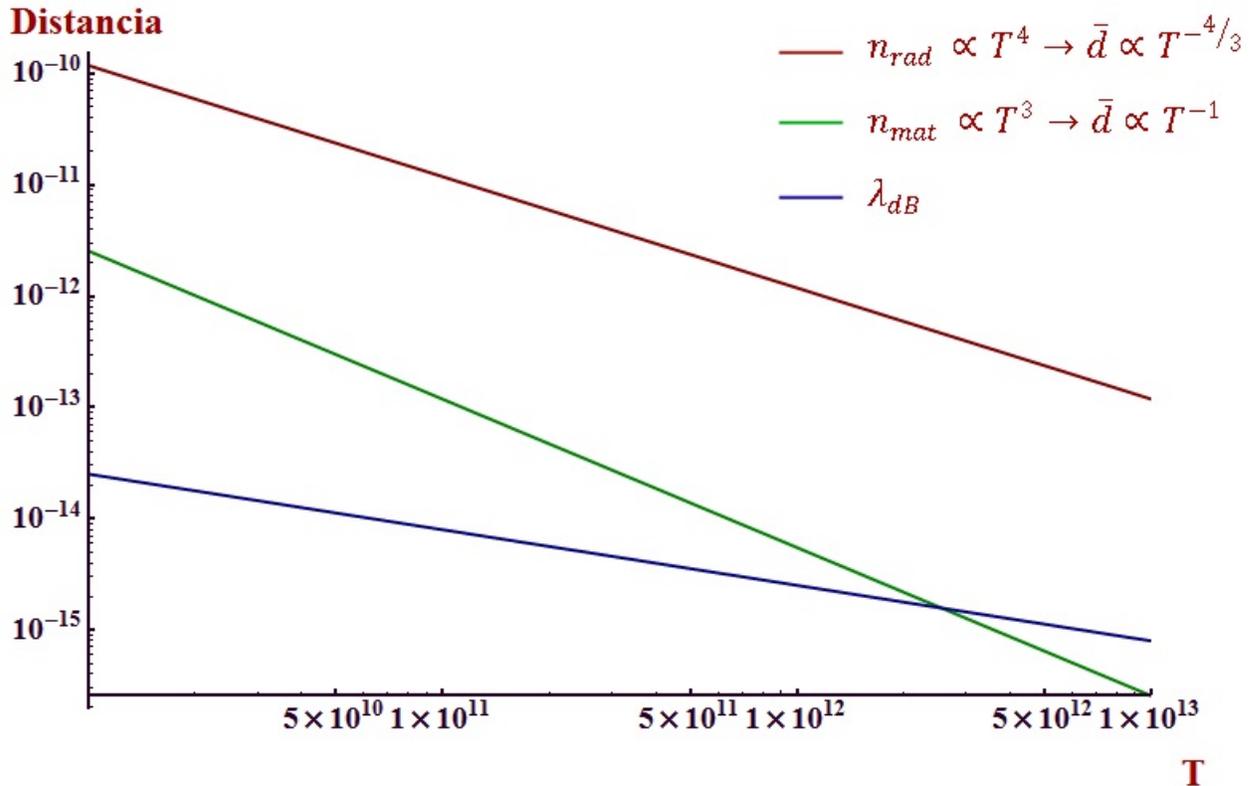
$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{3m_N kT}} = 2.5174 \times 10^{-9} T^{-\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

¹Eventualmente los protones dominarían rápidamente sobre el número de neutrones conforme la temperatura del universo decrece, cabe destacar que el tiempo de vida medio de un neutrón libre es de aproximadamente 885 segundos, es cuando se encuentra ligado a un protón cuando es estable y no decae

²Como ya se ha dicho anteriormente, en épocas tempranas éstos representan la minoría de las partículas.

pues nos encontramos aún en el límite no relativista y el gas sigue siendo monoatómico. En la siguiente Figura se muestra la gráfica logarítmica comparativa entre las distancias libres medias y las longitudes de onda de de Broglie.

Figura 3.7: Longitud de de Broglie vs distancia media a partir de las densidades para épocas tempranas y más tardías.



La línea verde si bien nos indica que el tratamiento debería ser cuántico a temperaturas del orden de $10^{11} K$, la que más cerca debe estar de la densidad real de nucleones es la línea roja, y en cuyo caso es correcto decir que el tratamiento clásico está bien empleado.

Volviendo a la temperatura de inversión obtenida, hay algunos comentarios al respecto.

No es posible obtener temperaturas mayores a $10^{13} K$ para un gas de nucleones, pues a los nucleones (que son hadrones) se separan en sus partículas constituyentes formando el plasma de cuarks-gluones.

Si la temperatura de inversión hubiera sido un poco menor que la encontrada, se hubiera producido una expansión caliente del gas de nucleones, esta expansión caliente no hubiera permitido la estabilización de los núcleos, átomos o moléculas. En este sentido se puede decir

que el resultado obtenido y los modelos cosmológicos (en particular el modelo estándar) actuales son compatibles.

A manera de epílogo de este capítulo se puede agregar algo más. Como se ha dicho anteriormente, en algún momento un mecanismo desconocido produjo una asimetría entre materia y antimateria, esta asimetría dio como resultado que por cada 10 000 anti-partículas hubieran 10 001 partículas. Por otra parte en algún otro trabajo [10], se ha encontrado que la mezcla de dos gases con temperaturas de inversión distintas y sometidas a una expansión libre adiabática a una temperatura que se encuentre entre ambas temperaturas de inversión, provocará una segregación de ambos gases, el que se expande frío se acumulara en el centro y el que se expande caliente se dispersará hacia la periferia, entonces cabe la pregunta: es el potencial NN el mismo que el potencial $\bar{N}\bar{N}$ (anti-nucleón-anti-nucleón)?, sabemos ahora que al potencial NN proviene fundamentalmente de las interacciones fuertes, recientemente ha comenzado a revelarse que existe una diferencia de masas entre los cuarks y sus antipartículas, y dado que los potenciales dependen directamente de las masas, no sería extraño encontrar que los potenciales sean ligeramente distintos, dando temperaturas en el mejor de los casos inferiores a $10^{13}K$ y podríamos decir que posiblemente estamos en una región del universo donde la materia tuvo una expansión fría y que la antimateria al expandirse de manera caliente se segregó hacia la “periferia del universo”, quizá eventualmente ésta pudo enfriarse al entrar en equilibrio con el baño térmico y hubiera podido formar estructura a gran escala pero de antimateria.

Como dato adicional y referente a nuestra idea, recientemente se ha tratado de explicar la asimetría entre materia y antimateria como una segregación debida a ciertas diferencias entre las propiedades cuánticas entre cuarks y anticuarks que pudieran suceder dentro del plasma cuark-gluón [42]. Por lo cual la segregación de materia-antimateria pudiera darse en más de una manera.

Capítulo 4

Conclusiones

En esta tesis se han logrado varios objetivos a citar:

- Se ha logrado corroborar la consistencia, ó en su defecto, la inconsistencia que presentan algunas ecuaciones de estado utilizadas para modelar el comportamiento de varios gases. Las ecuaciones sometidas a esta prueba y los resultados se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Ecuaciones de estado sometidas a la prueba de compatibilidad con la 1a y 2a ley de la termodinámica.

	Ecuación de Estado	¿Consistente?
Callendar	$p(v - b) = RT - \frac{ap}{T^r}$	Si
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}}$	Si
Soave	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v-b)}$	Si
Peng-Robinson	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2+2vb-b^2}$	Si
Benedict-Webb-Rubin	$p = \frac{RT}{v} + \left(BRT - A - \frac{C}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + \frac{bRT-a}{v^3} + \frac{\alpha a}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}}$	Si
Beattie-Bridgeman	$p = \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) \left(v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right) - \frac{A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right)}{v^2}$	No
Dieterici	$p = \frac{RT}{(v-b)} e^{-\frac{a}{vT^n}}$	No
Dieterici-Carnahan-Starling	$p = \frac{RT(1+y+y^2-y^3)}{v(1-y)^3} e^{-\frac{a}{RTv}}$	No
Dieterici generalizada ¹	$p = \frac{RT}{f(v)} e^{-\frac{a}{vT^n}}$	No
Van der Waals	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$	Si

- Se buscó la temperatura de inversión de las ecuaciones de estado que han sido probadas como termodinámicamente consistentes, los resultados de esta búsqueda se resumen en

la Tabla 4.2. Estos valores no habían sido calculados anteriormente. Las temperaturas obtenidas están en un rango de valores en el cual no parece haber registros de mediciones experimentales.

Tabla 4.2: Ecuaciones de estado que presentan temperatura de inversión.

	Ecuación de Estado	i Temp. inv.?
Callendar	$p(v-b) = RT - \frac{ap}{T^r}$	No
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)T^{\frac{1}{2}}}$	No
Soave	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v-b)}$	Si
Peng-Robinson	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2vb - b^2}$	Si
Benedict-Webb-Rubin	$p = \frac{RT}{v} + \left(BRT - A - \frac{C}{T^2}\right) \frac{1}{v^2} + \frac{bRT-a}{v^3} + \frac{\alpha a}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}}$	Si
Van der Waals	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$	No

- Se ha hecho énfasis en que a pesar de hablar de una consistencia termodinámica, creemos que aún existen elementos que no han sido considerados como fundamentos básicos dentro de la disciplina. Las 4 leyes que rigen la termodinámica parecen no ser suficientes para establecer una diferencia entre procesos reales y no reales, debemos nombrar por ejemplo el caso de la ecuación de Van der Waals que no es una ecuación real y que sin embargo no presenta ninguna contradicción con la termodinámica, ó el caso del lema g de la termodinámica de tiempos finitos que acepta un gran número de funciones de transferencia de calor sin poder explicar por qué sólo unas cuantas son las que vemos en la naturaleza.
- En lo que respecta al gas de nucleones, se propuso un potencial que representa cualitativamente la interacción nucleón-nucleón que permitió obtener la temperatura de inversión para un gas de nucleones que resultó del orden de $10^{15} K$. Apenas arriba de la temperatura a la cual se sabe que se produjeron los primeros nucleones en la evolución del universo observable.
- Se realizó un análisis sobre la aplicabilidad del resultado obtenido con la teoría clásica, obteniendo que el modelo sí es aplicable, pues un gas de nucleones libres es una razonablemente buena primera aproximación como componente predominante del universo. La comparación de la longitud de onda de de Broglie con la distancia media de recorrido entre los elementos de este gas nos sugiere que el tratamiento clásico es el adecuado.

- Las temperaturas de inversión encontradas con nuestro modelo simple está en concordancia con el modelo de evolución cosmológico estándar en el sentido de que no altera el proceso de evolución que se espera hubiera tenido el universo. Una temperatura de inversión menor hubiera representado un panorama completamente distinto toda vez que una expansión caliente hubiera impedido la formación de los primeros átomos estables y las demás estructuras subsecuentes, ó al menos retrasando el momento en el cual estas estructuras hubieran aparecido. Las implicaciones en este panorama distinto serían importantes, por ejemplo en las abundancias de los elementos producidos durante la nucleosíntesis primordial, ó incluso un cambio en la radiación de fondo producto del desacoplo de materia y radiación, por citar algunas posibles consecuencias.
- La forma en la que se construyen los verdaderos potenciales de interacción NN (que dependen de las masas de las partículas) y la posible diferencia de masas entre cuarks y anticuarks (aún no completamente aceptada) represetan un elemento a favor para seguir indagando en la posibilidad de considerar una segregación de materia y antimateria como un mecanismo productor de la anisotropía entre materia-antimateria presente en nuestro universo visible o local.

Apêndices

Apéndice A

Compatibilidad: Termodinámica y ecuaciones de estado

En el artículo “On the Equation of State for Gases” (1972) R. J. Tykodi y Edward P. Hummel remarcan la ausencia de una adecuada manera de deducir leyes empíricas de ecuaciones de estado.

La base termodinámica de todas las ecuaciones de estado son las relaciones

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (\text{A.1})$$

$$- \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V, \quad (\text{A.2})$$

y de la unión de ambas se obtiene una tercera igualmente importante

$$\begin{aligned} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right] &= T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T (C_p - C_V), \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde las variables extensivas son cantidades por mol.

Si se tuvieran las expresiones exactas para la energía U y la entalpía H se podría obtener la expresión exacta para la ecuación de estado.

Nótese que

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T^2 \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right)_V,$$

y

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = T^2 \left(\frac{\partial \frac{V}{T}}{\partial T} \right)_p,$$

entonces, de las Eqs. (A.1) y (A.2) se sigue que

$$T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{A.4})$$

y de igual manera

$$-T^{-2} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \frac{V}{T}}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{A.5})$$

integrando primero la Ec. (A.4)

$$\frac{p}{T} = \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT + f'(V), \quad (\text{A.6})$$

rearrreglando la última ecuación, se obtiene que

$$p - T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT = \frac{RT f'(V)}{R} = RT f(V), \quad (\text{A.7})$$

donde se ha redefinido a $f'(V)$ como $Rf(V)$, y definiendo $\xi(V, T) = -T \int T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT$ y $\phi(v) = 1/f(V)$ se llega a la Ec. (2.1).

$$[p + \xi(T, V)] \phi(V) = RT. \quad (\text{A.8})$$

También se puede hacer lo mismo para la Ec. (A.5),

$$\frac{V}{T} = - \int T^{-2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dT + g'(p), \quad (\text{A.9})$$

reacomodando los términos y nuevamente redefiniendo la función $g'(p)$ como $Rg(p)$,

$$V + T \int T^{-2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dT = RTg(p), \quad (\text{A.10})$$

si definimos $\chi(T, p) = -T \int T^{-2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dT$ y $\psi(p) = 1/g(V)$ se llega a la relación siguiente,

$$[V - \chi(T, p)] \psi(p) = RT, \quad (\text{A.11})$$

Se puede ahondar un poco más en la Ec. (A.15) si además se le pide a la ecuación de estado que en el límite cuando $V \rightarrow \infty$, ésta se reduzca a la ecuación de los gases ideales

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{pV}{RT} = 1, \quad (\text{A.12})$$

esto puede ser logrado si

$$\lim_{V \rightarrow \infty} Vf(V) = 1, \quad (\text{A.13})$$

y

$$\lim_{V \rightarrow \infty} V\xi(T, V) = 0. \quad (\text{A.14})$$

Para que esto se cumpla se espera que la función $f(V)$ satisfaga que

$$f(V) = V^{-1} + \dots, \quad (\text{A.15})$$

y

$$\xi(T, V) = A(T) V^{-2} + \dots \quad (\text{A.16})$$

Si se desea encontrar la representación virial de la Ec. (A.17), se sustituyen las funciones ξ y ϕ , con lo cual se sigue que

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{\phi(V)} - \xi(T, V) \\ &= RTV^{-1} + \sum_{i=2}^{\infty} RTC_i V^{-i}, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

donde C_i es el i -ésimo coeficiente virial, que es la relación a la que esperaríamos llegar.

Apéndice B

Sobre la unicidad de la temperatura de inversión.

Como ya se vio en la Ec (1.11)

$$J = \frac{N^2}{2V^2 C_V} \iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r,$$

entonces el calentamiento o enfriamiento de un gas en una expansión libre depende del signo de la integral arriba mostrada; como la derivada del integrando es siempre positiva,

$$\frac{d}{dT} \left(V(\vec{r}) e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} \right) = \frac{V(\vec{r})^2}{kT^2} e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} > 0 \quad \forall V(\vec{r}) \neq 0$$

entonces el integrando crece monótonamente para todo \vec{r} cuando la temperatura crece, y por lo tanto, también crece J .

Como ya se vio en el Capítulo 1

$$\iiint_V V(\vec{r}) e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} d^3r = 4\pi \int_0^\infty V(r) e^{-\frac{V(r)}{kT}} r^2 dr$$

si definimos a A como

$$A(r) = \int_0^r V(r') e^{-\frac{V(r')}{kT}} r'^2 dr'$$

y como el integrando de $A(r)$ es monótono creciente, entonces $A(r)$ misma también es monótona creciente, así pues, esta función sólo puede tener, a lo más, una temperatura de inversión.

Apéndice C

Lema g de la termodinámica de tiempos finitos.

En este artículo [25] se presentó una demostración alternativa del llamado lema g de la termodinámica de tiempos finitos, el cual establece que para un ciclo de Curzon- Ahlborn [21] (ver Figura 7.1) existe una relación entre la potencia P y la producción de entropía σ por ciclo y establece que dadas dos leyes de transferencia de calor, la función $g = P/\sigma$ no depende de la función de transferencia de calor sino de las temperaturas de los almacenes de calor externos y la eficiencia de la máquina de la siguiente forma:

$$g(\eta) = (T_1 T_2 \eta) / (T_1 - T_2 - \eta T_1) = (\eta T_2) / (\eta_C - \eta)$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas de los almacenes caliente y frío respectivamente, η y η_C las eficiencias de la máquina y la eficiencia de Carnot [24]. Al establecer esta propiedad se puede considerar que la primera y segunda ley de la termodinámica no establecen un criterio de validación sobre qué tipo de leyes pueden o no existir en la naturaleza (al ser la función g un resultado de la unión de estas dos leyes).

Uno de los modelos de máquinas térmicas más exitosos en la termodinámica de tiempos finitos es el de la máquina de Curzon-Ahlborn (CA), el cual consiste de una máquina de Carnot interna que se comunica con dos almacenes térmicos (uno caliente y el otro frío) y es en esta parte donde mediante alguna ley de transferencia de calor, se realiza una producción de entropía, a esto se le conoce como hipótesis de endorreversibilidad (HER) [25, 21, 24, 22].

Ya en artículos anteriores [24] se ha demostrado que la cantidad $g(\eta)$ que liga la producción de entropía σ y la producción de potencia P por ciclo es una función independiente de la

ley de transferencia de calor que se utilice en los acoplamientos entre la máquina de Carnot interna y los alrededores, a esto se le conoce como lema g de la termodinámica de tiempos finitos.

En la literatura se suelen utilizar leyes de transferencia de calor del tipo $Q_{1,2} = \alpha_{1,2} (T_{1,2w}^k - T_{1w,2}^k)$ donde $\alpha_{1,2}$ son las conductancias térmicas entre los almacenes $T_1 \rightarrow T_{1w}$ y $T_{2w} \rightarrow T_2$ y k toma distintos valores dependiendo de la ley de calor ($k = 1$ Newton, $k = 4$ Stefan-Boltzmann) o bien leyes del tipo $Q_{1,2} = \alpha_{1,2} (T_{1,2w} - T_{1w,2})^k$ donde $k = 5/4$ es para el caso de Dulong-Petit, sin embargo, leyes de calor del tipo $Q = \alpha \ln T/T_w$ o $Q = \alpha(\sinh T - \sinh T_w)$ no se utilizan, así pues, podría cuestionarse si este tipo de leyes cumplirían con el lema g y si éste pudiera convertirse en algún discriminante para proponer leyes de calor válidas en procesos reales.

Se presentan algunos casos de leyes de calor que cumplen con la segunda ley de la termodinámica y que no han sido consideradas como leyes de transferencia de calor en procesos reales.

Comenzaremos presentando algunos ejemplos de funciones de transferencia de calor diferentes a las usuales, en todos los casos las funciones permiten el flujo de calor del reservorio caliente al frío y veremos que cada una de ellas cumple con el lema g .

En la siguiente figura se muestra un esquema de la máquina de Curzon y Ahlborn [22].

Example C.1. Sean

$$Q_1 = \alpha \ln \left(\frac{T_1}{T_{1w}} \right),$$

y

$$Q_2 = \beta \ln \left(\frac{T_{2w}}{T_2} \right), \quad (\text{C.1})$$

las funciones de transferencia de calor. De la hipótesis de endorreversibilidad (HER) [22]:

$$\frac{Q_1}{T_{1w}} = \frac{Q_2}{T_{2w}}, \quad (\text{C.2})$$

por lo cual

$$\left(\gamma \frac{T_{1w}}{T_{2w}}\right) \ln \left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right) = \ln \left(\frac{T_1}{T_{1w}}\right), \quad (\text{C.3})$$

y como la máquina interna es de Carnot,

$$\eta = 1 - \frac{T_{2w}}{T_{1w}}. \quad (\text{C.4})$$

Sustituyendo las Ecs.(C.1) en (C.2) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{1-\eta} \ln \left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right) &= \ln \left(\frac{T_1}{T_{1w}}\right), \\ \Rightarrow \left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{1-\eta}} &= \frac{T_1}{T_{1w}}, \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

así pues

$$\begin{aligned} P(\eta) &= \alpha \ln T_1/T_{1w} - \beta \ln \left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right) \\ &= \alpha \frac{\gamma}{1-\eta} \ln T_{2w}/T_2 - \beta \ln \left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right) \\ &= \left(\alpha \frac{\gamma}{1-\eta} - \beta\right) \ln \left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right) \\ &= \beta \left(\frac{1}{1-\eta} - 1\right) \ln \left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right) \\ &= \beta \left(\frac{\eta}{(1-\eta)}\right) \ln \left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right), \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

y

$$\begin{aligned}
\sigma(\eta) &= -\frac{\alpha \ln\left(\frac{T_1}{T_{1w}}\right)}{T_1} + \frac{\beta \ln\left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right)}{T_2} \\
&= \left(-\frac{\frac{\alpha\gamma}{1-\eta}}{T_1} + \frac{\beta}{T_2}\right) \ln\left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right) \\
&= \frac{\beta}{T_2(1-\eta)} \left(-\frac{T_2}{T_1} + 1 - \eta\right) \ln\left(\frac{T_{2w}}{T_2}\right). \tag{C.7}
\end{aligned}$$

y entonces se obtiene que

$$\begin{aligned}
g(\eta) &= \frac{\beta\left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)}{\frac{\beta}{T_2(1-\eta)}} \left(-\frac{T_2}{T_1} + 1 - \eta\right) \\
&= \frac{T_1 T_2 \eta}{(1-\eta)T_1 - T_2} = \frac{\eta}{\eta_c - \eta} T_2, \tag{C.8}
\end{aligned}$$

es decir, estas funciones de transferencia de calor cumplen con el lema g .

Example C.2. Sean ahora

$$Q_1 = \alpha \operatorname{senh}\left(\frac{T_1}{T_{1w}} - 1\right)$$

y

$$Q_2 = \beta \operatorname{senh}\left(\frac{T_{2w}}{T_2} - 1\right). \tag{C.9}$$

De la HER:

$$\frac{\gamma}{1-\eta} \operatorname{senh}\left(\frac{T_{2w}}{T_2} - 1\right) = \operatorname{senh}\left(\frac{T_1}{T_{1w}} - 1\right), \tag{C.10}$$

así pues,

$$P(\eta) = \left(\frac{\beta}{1-\eta} - \beta\right) \operatorname{senh}\left(\frac{T_{2w}}{T_2} - 1\right), \tag{C.11}$$

y

$$\sigma(\eta) = \left(-\frac{\beta}{T_1(1-\eta)} + \frac{\beta}{T_2}\right) \operatorname{senh} \left(\frac{T_{2w}}{T_2} - 1 \right). \quad (\text{C.12})$$

Entonces se obtiene nuevamente que

$$\begin{aligned} g(\eta) &= \frac{\frac{\eta}{1-\eta}}{\frac{-T_2/T_1+1-\eta}{T_2(1-\eta)}} \\ &= \frac{T_1 T_2 \eta}{(1-\eta) T_1 - T_2}. \end{aligned}$$

Ahora veamos qué sucede si aplicamos dos leyes de transferencia de calor distintas (ya conocidas) en los acoplamientos con los almacenes.

Example C.3. Dadas las leyes de transferencia de calor siguientes:

$$Q_1 = \alpha(T_1^k - T_{1w}^k),$$

y

$$Q_2 = \beta(T_{2w} - T_2)^m. \quad (\text{C.13})$$

Aplicando directamente las ecuaciones nuevamente de HER y la eficiencia interna que es de Carnot se llega a que

$$P(\eta) = \beta \frac{\eta}{1-\eta} (T_{2w} - T_2)^m, \quad (\text{C.14})$$

y

$$\sigma(\eta) = \beta \left[\frac{(1-\eta) T_1 - T_2}{(1-\eta) T_1 T_2} \right] (T_{2w} - T_2)^m, \quad (\text{C.15})$$

entonces,

$$g\eta = \frac{P(\eta)}{\sigma(\eta)} = \frac{T_1 T_2 \eta}{(1-\eta) T_1 - T_2} = \frac{\eta}{(\eta_c - \eta) T_2}.$$

Ahora se mostrará cómo se generaliza el procedimiento para funciones de transferencia de calor arbitrarias.

C.1. Demostración alternativa del lema g

Supongamos dos leyes de calor arbitrarias

$$Q_1 = \alpha f_1(T_1, T_{1w}),$$

y

$$Q_2 = \beta f_2(T_2, T_{2w}). \quad (\text{C.16})$$

De la hipótesis de endorreversibilidad (HER):

$$\frac{Q_1}{T_{1w}} = \frac{Q_2}{T_{2w}},$$

y como la máquina interna es de Carnot,

$$\eta = 1 - \frac{T_{2w}}{T_{1w}}.$$

Sustituyendo las Ecs.(C.16) en la Ec.(C.2) se obtiene que:

$$\gamma \frac{T_{1w}}{T_{2w}} f_2(T_2, T_{2w}) = f_1(T_1, T_{1w}), \quad (\text{C.17})$$

donde $\gamma = \beta/\alpha$. Despejando T_{1w}/T_{2w} de la Ec. (C.4) se llega a la relación:

$$\frac{\gamma}{(1 - \eta)} f_2(T_2, T_{2w}) = f_1(T_1, T_{1w}). \quad (\text{C.18})$$

La producción de potencia P y la producción de entropía σ por ciclo están definidas como sigue [22]

$$P = |Q_1| - |Q_2|,$$

y

$$\sigma = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}, \quad (\text{C.19})$$

entonces

$$\begin{aligned} P(\eta) &= \left[\frac{\alpha\gamma}{1-\eta} - \beta \right] f_2(T_2, T_{2w}) \\ &= \beta \frac{\eta}{1-\eta} f_2(T_2, T_{2w}), \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

y

$$\begin{aligned} \sigma = \sigma(\eta) &= \left[-\frac{\alpha\gamma}{(1-\eta)T_1} + \frac{\beta}{T_2} \right] f_2(T_2, T_{2w}) \\ &= \beta \left[\frac{(1-\eta)T_1 - T_2}{(1-\eta)T_1T_2} \right] f_2(T_2, T_{2w}), \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

por lo cual se llega al resultado deseado, obtenido en [24],

$$g(\eta) = P(\eta) / \sigma(\eta) = \frac{T_1 T_2 \eta}{(1-\eta)T_1 - T_2}.$$

Así pues, el valor de $g(\eta)$ no depende de la forma particular de $f_1(T_1, T_{1w})$ y $f_2(T_2, T_{2w})$.

Ya se ha comentado que el lema g contiene a la primera y segunda ley de la termodinámica, así que en el siguiente caso se mostrará como entra en juego la tercera ley.

Example C.4. Dadas las leyes de calor,

$$\begin{aligned} Q_1 &= \alpha (T_1^k - T_{1w}^k), \\ Q_2 &= \beta (T_{2w} - T_2)^m. \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

Es decir, diferentes leyes en los acoplamientos inferior y superior, al aplicar directamente las Ecs. (C.20) y (C.21),

$$P(\eta) = \frac{\beta\eta}{(1-\eta)} (T_{2w} - T_2)^m, \quad (\text{C.23})$$

$$\sigma(\eta) = \beta \left[\frac{(1-\eta)T_1 - T_2}{(1-\eta)T_1T_2} \right] (T_{2w} - T_2)^m, \quad (\text{C.24})$$

se llega rápidamente a

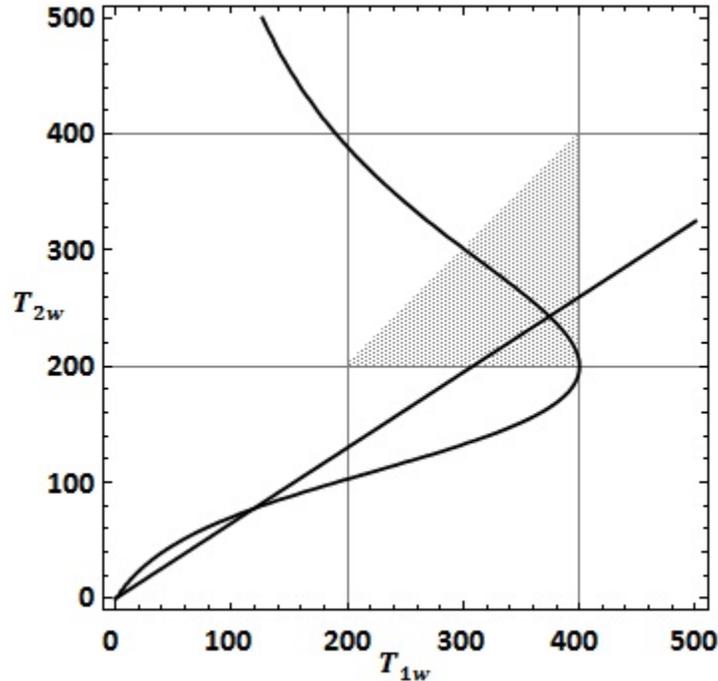
$$g(\eta) = \frac{P(\eta)}{\sigma(\eta)} = \frac{T_1 T_2 \eta}{(1-\eta)T_1 - T_2} = \frac{\eta}{(\eta_c - \eta)T_2}.$$

que es la función $g(\eta)$, cumpliéndose el lema g . A partir de las Ecs. (C.23) y (C.24) uno podría pensar que se es libre de elegir T_{1w} dentro del intervalo (T_2, T_1) (ver Figura 7.1); sin embargo, de la HER, se impone una condición necesaria para T_{1w} y T_{2w} ,

$$\frac{\gamma T_{1w}}{T_{2w} (T_{2w} - T_2)^m} = T_1^k - T_{1w}^k,$$

cuyas soluciones se grafican en la Figura 4.2. Nótese que algunos valores de T_{1w} y T_{2w} que son solución a la HER son tales que $T_{1w} < T_{2w}$ ó $T_1 < T_{1w}$ ó $T_{2w} < T_2$ que no son deseables, sin embargo al restringir que T_{1w} y T_{2w} cumplen con que la eficiencia de la máquina interna es la de Carnot, se obtiene un resultado físico. El triángulo sombreado en la Figura 7.2 representa el límite impuesto por la tercera ley de la termodinámica, y por lo tanto, la región donde T_{1w} y T_{2w} pueden tomar valores; la esquina inferior derecha del triángulo corresponde al límite cuando la máquina C.A. es una máquina de Carnot, es decir, $\eta = 1 - T_2/T_1$ y los puntos que pasan por la hipotenusa corresponden a eficiencia cero.

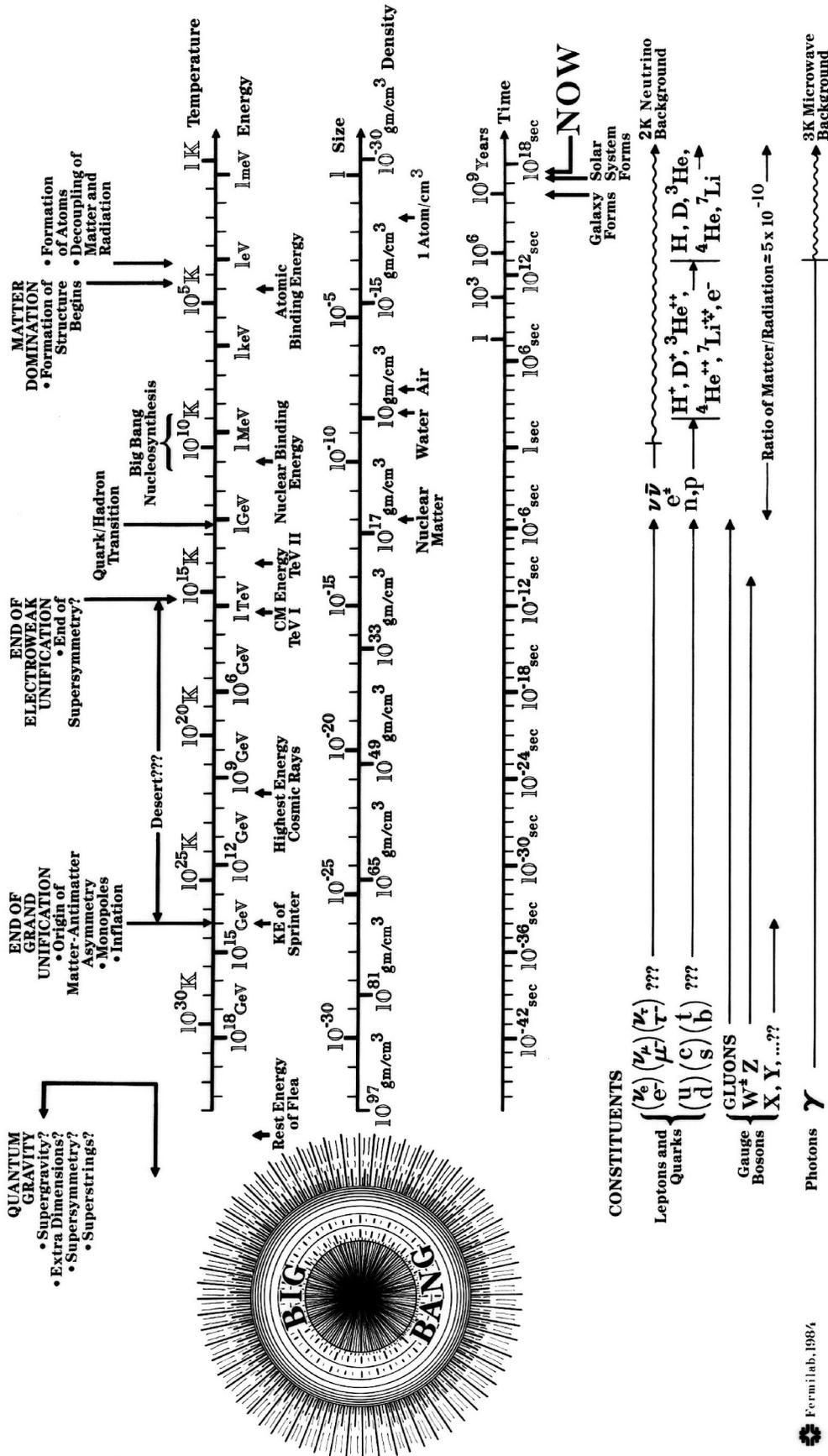
Figura C.1: Solución a la HER y se gráfica $\eta = 1 - T_{2w}/T_{1w}$ para $\eta = 0.35$, $T_1 = 400$, $T_2 = 200$, $k = 1.7$, $m = 2$ y $\gamma = 1$.



Entonces como puede verse en este último caso (en los otros ejemplos también ocurre la misma situación), la tercera ley de la termodinámica restringirá los valores que pudieran tomar las temperaturas de los acoplamientos, sin embargo sigue sin proponernos un criterio claro que omita leyes del tipo *senh* que hasta hoy en día no se ha visto que describa un fenómeno de transporte real.

Los autores de este trabajo creemos que posiblemente algún criterio de eficiencia ya sea en la producción de entropía, energía o de alguna otra función como la función ecológica [23] que en este aspecto ha resultado preferida (como función a optimizar) en procesos naturales tal es el caso de la fotosíntesis por citar un ejemplo.

Apéndice D. Evolución del Universo observable [41]



Bibliografía

- [1] Leopoldo García-Colín Sherer. Introducción a la Termodinámica Clásica, Ed. Trillas 4a reimpresión, México (2005).
- [2] F. Mandl. Física Estadística. Ed. Limusa, México (1979).
- [3] Zemansky, M. W. and Dittman, R. H., Heat and thermodynamics. Mc Graw-Hill, USA (1981).
- [4] R. K. Pathria. Statistical Mechanics. Ed. Butterworth-Heinemann, U.K. (1996)
- [5] Jaques-Olier Goussard y Bernard Roulet. Free expansion for real gases. Am. J. Phys. 61 (9) (1993), 845-848.
- [6] R. J. Tykody y Edward P. Hummel. On the Equation of State for Gases. Am. J. Phys. 41 (1972), 340-343.
- [7] H Boschi-Filho y C.C. Buther. arXiv:cond-mat/9701185v2 (1997).
- [8] G. A. Parsafar, M. Khanpour, A. A. Mohammadi. Chem. Phys 326 (2006), 527-534.
- [9] E. Albarrán-Zavala, B. A. Espinoza-Elizarraraz y F. Angulo-Brown. Joule Inversion Temperatures for Some Simple Real Gases. The Open Thermodynamics Journal 3 (2009), 17-22.
- [10] Erik Albarrán Zavala. Tesis doctoral: Un Estudio de Segregación de Gases Reales. Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional. Departamento de Física. México D.F. (2009).
- [11] Benjamín Alberto Espinoza Elizarraraz. Cálculo de temperaturas de inversión usando algunos potenciales intermoleculares. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias.

- Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional. Departamento de Física. México D.F. (2007).
- [12] C. Dieterici. Ann. Phys. Chem. Wiedemanns Ann. 69 (1899), 685.
- [13] J. D. van der Waals. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Editado por J. S. Rowlinson. North-Holland, Amsterdam (1988).
- [14] Richard J. Sadus. Equations of state for fluids: The Dieterici approach revisited. J. Chem. Phys. 115, No. 3 (2001), 1460-1462.
- [15] N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. 51 (1969), 635.
- [16] Joseph Oakland Hirschfelder, Robert Byron Bird y Charles Francis Curtiss. Molecular theory of gases and liquids. Ed. John Wiley & Sons. New York (1964).
- [17] David M. Himmelblau. Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química. Ed. Prentice Hall, México (1997).
- [18] http://www.fisicanet.com.ar/fisica/gases/tb02_gases_reales_calculos.php (temperaturas y presiones críticas).
- [19] Pitzer, K. S. J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3427.
- [20] K.E. Starling. Fluid Properties for Light Petroleum Systems. Gulf Publishing Company (1973).
- [21] De Vos, A. Endoreversible Thermodynamics of Solar Energy Conversion. Oxford University Press, Oxford (1992).
- [22] F. L. Curzon and B. Ahlborn. Efficiency of a Carnot engine at maximum power output. Am. J. Phys. 43 (1975), 22-24.
- [23] F. Angulo-Brown. An ecological optimization criterion for finite-time heat engines. J. Appl. Phys. 69 (1991), 7465-7469.
- [24] Arias-Hernández, L. A. and Angulo-Brown, F. A general property of endoreversible thermal engines. J. Appl. Phys. 81 (1997), 2973-2979.
- [25] J. González-Ayala, F. J. López-Ramos, L. A. Arias-Hernández, F. Angulo-Brown. An alternative proof of the g -lemma of finite-time thermodynamics. Lat. Am. J. Phys. Educ. Vol. 4, No. 2 (2010).

- [26] Franck Wilczek, Hard-core revelations. *Nature*, Vol. 445 (2007), 156-157.
- [27] Hideki Yukawa. *Proc. Phys. - Math. Soc. Jpn* 17 (1935), 48.
- [28] N. Ishii, S. Aoki y T. Hatsuda. Nuclear Force from Lattice QCD. www.arxiv.org/nucl-th/0611096 (2006).
- [29] N. Ishii, S. Aoki y T. Hatsuda. Nuclear Force from Lattice QCD. www.arxiv.org/hep-lat/0610002v1 (2006).
- [30] R. Machleidt, *Phys. Rev. C* 63, 024001 (2001).
- [31] V. G. J. Stoks, R. A. M. Klomp, C. P. F. Terheggen y J. J. de Swart. *Phys. Rev. C.* 49 (1994), 2950.
- [32] R. B. Wiringa, V. G. J. Stoks y R. Schiavilla. *Phys. Rev. C* 51 (1995), 38.
- [33] R. Machleidt. Recent advances in the theory of nuclear forces and its impact on microscopic nuclear structure. [arXiv:0710.2940v1 \[nucl-th\]](http://arxiv.org/abs/0710.2940v1) (2007).
- [34] K. A. Olive. Primordial Big Bang nucleosynthesis. [arXiv:astro-ph/9901231v1](http://arxiv.org/abs/astro-ph/9901231v1) (1999).
- [35] Denis Lacroix. Introduction - Strong interaction in the nuclear medium: new trends. [arXiv:1001.5001v1 \[nucl-th\]](http://arxiv.org/abs/1001.5001v1) (2010).
- [36] Jordi Cepa. *Cosmología Física*. Ed. Akal, Madrid España (2007).
- [37] Barbara Ryden. *Introduction to Cosmology*. Addison Wesley, Ohio EE. UU. (2006).
- [38] D. A. Gurnett, A. Bhattacharjee. *Introduction to Plasma Physics: With Space and Laboratory Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, UK. (2005).
- [39] K Scherer, H Fichtner, B Heber. *Space Weather: The Physics Behind a Slogan*. Springer. p. 138. Berlín, Alemania (2005).
- [40] 'Perfect' Liquid Hot Enough to be Quark Soup, Protons, neutrons melt to produce 'quark-gluon plasma' at RHIC. <http://www.bnl.gov/rhic/news2/news.asp?a=1074&t=pr>
- [41] Disponible en la página de Fermilab http://www-visualmedia.fnal.gov/VMS_Site/gallery/stillphotos/1985/0100/85-0138CN.hr.jpg
- [42] Datos obtenidos de la página oficial del RHIC.