

Líneas separatrices en la región supercrítica para fluidos reales

UNIVERSIDAD DE
GUANAJUATO



Juan Becerra Zamudio

Director: Dr. José Torres Arenas

División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato

Fecha: 06 de Agosto del 2025

Índice general

1. Introducción	3
2. Líneas de Widom para un fluido de Van der Waals	7
2.0.1. Obtención numérica de la Curva de Coexistencia	9
2.0.2. Fenómeno Crítico	11
2.1. Línea de Widom	13
2.1.1. Obtención de líneas de Widom para un fluido de Van der Waals .	14
2.2. Líneas de Widom PCI	18
2.2.1. Obtención de líneas Widom PCI para un fluido de Van der Waals .	20
3. Termodinámica Geométrica para un fluido de Van der Waals	24
3.1. Cálculo del Escalar de Curvatura	26
3.2. Líneas Ideales	28
3.3. Línea de Widom a partir del Escalar de Curvatura	31
3.4. Exponentes Críticos del Escalar de Curvatura	33
4. Líneas de Widom de fluidos modelados con ecuaciones de estado provenientes de datos experimentales	36
4.1. Obtención de Líneas de Widom	39
4.2. Obtención de Líneas de Widom <i>PCI</i>	43
5. Termodinámica Geométrica de fluidos modelados con ecuaciones de estado provenientes de datos experimentales	47
5.1. Escalar de Curvatura de fluidos	48
5.2. Obtención de Líneas de Widom termodinámica geométrica	49
5.3. Líneas Ideales	51

5.4. Exponentes Críticos	54
6. Líneas de Frenkel de fluidos modelados con ecuaciones de estado provenientes de datos experimentales	56
6.1. Criterio Termodinámico	58
6.2. Obtención de líneas de Frenkel para sustancias reales	61
6.3. Transiciones dinámicas en la región supercrítica	64
7. Conclusiones	71

1. Introducción

El estudio de la región supercrítica ha experimentado un renovado interés en las últimas décadas. Tradicionalmente, en esta zona del diagrama de fases presión-temperatura —donde la temperatura y la presión exceden sus valores críticos— se ha considerado que no existe distinción entre fases, presentándose como una única fase homogénea, sin cambios de régimen ni propiedades físicas que permitan diferenciar de forma clara entre comportamientos tipo-líquido y tipo-gas [1, 2]. Esta concepción, presente en los textos clásicos de termodinámica, limitó durante mucho tiempo el interés científico por esta región, dificultad que se vio reforzada por las altas presiones y temperaturas necesarias para el estudio experimental de muchas sustancias en esta región.

Sin embargo, el desarrollo de nuevas técnicas experimentales y simulaciones ha permitido observar cambios estructurales, dinámicos y termodinámicos más allá del punto crítico [3, 4, 5], lo cual podría ser indicativo de la existencia de regímenes distintos dentro de la región supercrítica. Este renovado interés en el estudio de la región supercrítica también se ha visto impulsado por sus numerosas aplicaciones industriales, ya que muchas sustancias supercríticas, especialmente el CO_2 , se utilizan ampliamente como solventes fuertes, con aplicaciones en el tratamiento de residuos y en procesos de extracción. El dióxido de carbono, en particular, destaca por ser relativamente barato y por alcanzar fácilmente las condiciones de la región supercrítica, lo que lo convierte en un candidato ideal para procesos industriales de bajo costo y gran versatilidad [6, 7, 8]. Por ello, comprender con mayor profundidad los cambios de régimen en esta parte del diagrama de fases no solo representa un desafío desde el punto de vista teórico, sino también una necesidad práctica para optimizar procesos industriales que operan en condiciones supercríticas.

En este contexto surgió el concepto de **Línea de Widom**, una extensión de la línea de coexistencia más allá del punto crítico, definida por los máximos de funciones de respuesta como la compresibilidad o la capacidad calorífica, entre otras. Aunque el término

se formalizó posteriormente, sus fundamentos pueden rastrearse en los estudios críticos de H. E. Stanley [9], quien analizó cómo estas funciones de respuesta tienden a valores muy grandes cerca del punto crítico, comportamiento asociado al crecimiento de la longitud de correlación.

Una de las primeras validaciones experimentales de esta propuesta fue el trabajo de Simeoni et al. (2010) [3], quienes observaron un cambio en propiedades dinámicas como la dispersión positiva del sonido en argón supercrítico al cruzar la línea de máximos de c_P . Este hallazgo sugiere que, aunque no se trata de una transición de fase en el sentido clásico (con una discontinuidad en las propiedades termodinámicas), sí se manifiesta un cambio claro de régimen en el comportamiento del fluido, evidenciando así la presencia de fronteras significativas en la región supercrítica.

En paralelo, la **termodinámica geométrica**, introducida por Ruppeiner [10], propone estudiar los sistemas termodinámicos mediante una métrica riemanniana sobre el espacio de estados. El escalar de curvatura R ha sido vinculado con la longitud de correlación (conjetura de Ruppeiner) y se han propuesto diferentes interpretaciones físicas. Este marco ha permitido construir líneas de Widom a partir de extremos de R , así como definir una **línea ideal** mediante la condición $R = 0$, interpretada como un comportamiento análogo al gas ideal. Este formalismo ofrece así una vía alternativa para explorar la estructura de la región supercrítica desde una perspectiva geométrica.

A pesar de su utilidad como herramienta para explorar la región supercrítica, las líneas de Widom presentan ciertas limitaciones: por un lado, desaparecen a temperaturas no muy alejadas del punto crítico; por otro, las líneas obtenidas a partir de diferentes funciones de respuesta no coinciden, lo que dificulta establecer una frontera única entre regímenes tipo-líquido y tipo-gas. Para abordar estas limitaciones, Brazhkin et al. (2012) [4] propusieron la **Línea de Frenkel**, que introduce un criterio dinámico para diferenciar entre los regímenes supercríticos, considerando la relación entre el tiempo medio entre saltos y el período de vibración de las moléculas. Esta relación permite identificar la frontera entre un régimen de tipo líquido rígido y uno gaseoso, aspecto que se detalla con mayor profundidad en este trabajo. La línea de Frenkel se ha posicionado como una propuesta relevante, mostrando además concordancia con datos de transición disponibles en la literatura.

Más recientemente, Li y Jin (2024) [11] propusieron un nuevo enfoque para describir

la región supercrítica, motivados por las limitaciones observadas en propuestas anteriores, como lo son: que no todas las líneas se extienden a lo largo de toda la región supercrítica, que no todas emergen del punto crítico y que algunas no presentan el comportamiento esperado cerca de este, entendiendo este último como aquel previsto por la clase de universalidad a la que pertenecen los sistemas fluidos. Con el objetivo de superar estas limitaciones y construir una descripción más completa, los autores recurrieron a la teoría de la universalidad, que establece que el comportamiento de las propiedades termodinámicas en la vecindad del punto crítico se caracteriza mediante exponentes críticos que permiten agrupar sistemas con un comportamiento común. Basándose en que tanto los sistemas fluidos simples como el modelo de Ising 3D comparten la misma clase de universalidad, los autores introdujeron las **líneas L_+ y L_-** , inspiradas en la analogía con la transición ferromagnética-paramagnética del modelo Ising tridimensional; estas líneas dividen la región supercrítica de sistemas fluidos en tres dominios: uno tipo-líquido, otro tipo-gas y una región intermedia donde las propiedades resultan indistinguibles. Esta nueva propuesta se incorpora al presente análisis como una alternativa relevante dentro del panorama actual, y los resultados obtenidos muestran una buena concordancia con datos de transición reportados en la literatura.

Existen otras propuestas de líneas separatrices en la región supercrítica; sin embargo, las propuestas aquí listadas representan las principales aproximaciones desarrolladas hasta el momento, cada una con su propio enfoque y justificación. A pesar de sus diferencias conceptuales y metodológicas, todas ellas comparten el interés por comprender y caracterizar los cambios de régimen que ocurren en la región supercrítica. Este tema sigue siendo motivo de debate y evolución constante [12, 13, 14]. En este contexto, el objetivo principal del presente trabajo es realizar un análisis general y comparativo de las principales propuestas de líneas separatrices en la región supercrítica, evaluando su capacidad para describir transiciones o cambios de régimen en distintos fluidos. Para ello, se examinan sus fundamentos, criterios de construcción, alcance metodológico y su aplicabilidad tanto en modelos teóricos como en sistemas reales.

Este trabajo está estructurado de forma que, en primer lugar, se establezca una metodología general de obtención de estas líneas, utilizando como punto de partida el modelo de Van der Waals. Este modelo, por su carácter analítico y su sencillez, permite construir de manera clara y sistemática los fundamentos y procedimientos necesarios, incluyendo

tanto el análisis de las líneas de Widom y las L_+ y L_- como el análisis termodinámico geométrico mediante el cálculo del escalar de curvatura R . Una vez definidos estos procedimientos metodológicos y validados en un modelo teórico, se procede a aplicar la misma estructura de análisis a fluidos reales, empleando para ello ecuaciones de estado ajustadas a datos experimentales disponibles en el *NIST Chemistry WebBook* [15].

Por último, se incorpora la línea de Frenkel mediante un criterio termodinámico basado en el comportamiento de la capacidad calorífica a volumen constante c_V , lo cual permite obtener su ubicación directamente a partir de las ecuaciones de estado utilizadas para describir las distintas sustancias. Esta estructura culmina con un análisis comparativo general entre todas las líneas estudiadas y su contraste con datos de transición experimentales y de simulación disponibles en la literatura, proporcionando así una visión integral de las diferentes propuestas e identificar cuál de las propuestas se ajusta mejor a los datos mencionados.

2. Líneas de Widom para un fluido de Van der Waals

Propuesta por J. D. van der Waals, la ecuación de estado de Van der Waals resulta ser una buena introducción para la comprensión del comportamiento de los fluidos reales, ya que representa la forma más simple de descripción de estos. Esta ecuación introduce correcciones a la ley de los gases ideales mediante dos parámetros, usualmente denotados a y b , permitiendo considerar las fuerzas intermoleculares y el volumen finito de las moléculas respectivamente. A pesar de su simplicidad, esta ecuación permite capturar de manera cualitativa el fenómeno de las transiciones de fase, sirviendo como una base introductoria útil para el estudio de modelos termodinámicos más realistas.

Van der Waals propuso una ecuación heurística que incorpora interacciones intermoleculares y permite describir de forma más precisa el comportamiento de los gases reales. El modelo asume moléculas como esferas duras rodeadas por un campo de atracción [16], diferenciándose del modelo ideal de partículas puntuales. Esto reduce el volumen accesible al gas a:

$$V - Nb \tag{2.1}$$

donde V es el volumen de gas y Nb es el volumen excluido por las moléculas [1], con N el número de moléculas y b una constante asociada al volumen de las moléculas. Además, las fuerzas atractivas generan un efecto neto que disminuye la presión efectiva en las paredes del recipiente. Esta reducción es proporcional al número de pares de moléculas dentro del rango de interacción [16] y puede describirse como:

$$P_{eff} = P - \frac{aN^2}{V^2} \tag{2.2}$$

donde a es una constante de proporcionalidad .

La ecuación de los gases ideales considerando estas correcciones, escrita en términos del volumen molar $v = \frac{V}{n}$ con n el número de moles, toma la siguiente forma:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.3)$$

donde R es la constante de los gases ideales y T la temperatura. Cabe señalar que, estrictamente hablando, al reescribir la ecuación en función del volumen molar, los parámetros a y b originales (definidos a nivel molecular) se han redefinido como $a \rightarrow N_A^2 a$ y $b \rightarrow N_A b$, siendo N_A el número de Avogadro. Esta reformulación tiene como objetivo facilitar cálculos posteriores.

Es posible realizar una deducción más rigurosa y cuantitativa de la ecuación de estado de Van der Waals utilizando el formalismo de la mecánica estadística [17]. No obstante, en el marco de la termodinámica clásica, esta deducción heurística resulta valiosa para resaltar los aspectos principales que llevaron a Van der Waals a formular dicha ecuación. Precisamente, a partir del formalismo mecánico estadístico es posible obtener la energía libre de Helmholtz molar $a(T, v)$ para un sistema de Van der Waals introduciendo, en la expresión correspondiente a un gas ideal, las correcciones asociadas a las interacciones de Van der Waals.

La energía libre de Helmholtz por partícula para un fluido de Van der Waals está dada por [18]:

$$a(T, v) = -RT [\ln((v - b)n_Q) + 1] - \frac{a}{v}, \quad (2.4)$$

donde n_Q es un término que depende de la temperatura, definida como:

$$n_Q = \frac{1}{N_A} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.5)$$

Con m la masa de las partículas, k_B la constante de Boltzmann y \hbar es la constante de Planck reducida, este término surge del análisis mecánico estadístico.

Conociendo $a(T, v)$, es posible derivar las propiedades termodinámicas del sistema. Por ejemplo, la presión P se obtiene a partir de la relación termodinámica:

$$P = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T, \quad (2.6)$$

lo que conduce a la ecuación (2.3).

Esta ecuación de estado no es cuantitativamente precisa en muchas circunstancias, lo que ha llevado a su reemplazo por modelos más sofisticados que incorporan un mayor número de parámetros empíricos. Sin embargo, sigue siendo un punto de partida intuitivo y fundamental para la descripción cualitativa del comportamiento de los fluidos reales.

La ecuación de Van der Waals predice la existencia de una isoterma crítica, por debajo de la cual el sistema exhibe un comportamiento no monótono en la relación presión-volumen. Este punto crítico, en el cual desaparece la distinción entre las fases gaseosa y líquida y donde la transición deja de ser discontinua, está caracterizado por tres cantidades fundamentales: la temperatura crítica (T_c), el volumen crítico (v_c) y la presión crítica (P_c). Estos valores se obtienen resolviendo simultáneamente el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (2.7)$$

Para la ecuación de Van der Waals, la solución de este sistema y la ecuación de estado (2.3) proporciona las siguientes expresiones analíticas para las condiciones críticas:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad v_c = 3b, \quad \rho_c = \frac{1}{3b}. \quad (2.8)$$

donde la densidad molar ρ se define como el inverso del volumen molar, es decir, $\rho = \frac{1}{v}$. Los subíndices indican los valores obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones en el punto crítico.

A temperaturas menores que la temperatura crítica aparece una región de inestabilidad, donde la compresión isotérmica del gas no conduce a un aumento continuo de la presión. En cambio, se tiene una coexistencia entre las fases gaseosa y líquida. Esta región de coexistencia está delimitada por los volúmenes del líquido saturado v_l y del vapor saturado v_g , que corresponden a los puntos donde la isoterma de Van der Waals intersecta la línea de coexistencia en el diagrama $P - v$ [16] como se observa en la figura (2.1).

2.0.1. Obtención numérica de la Curva de Coexistencia

La construcción de Maxwell permite obtener la curva de coexistencia por medio de la igualdad en la presión y potencial químico entre fases [1]. Esto es, como las soluciones v_g

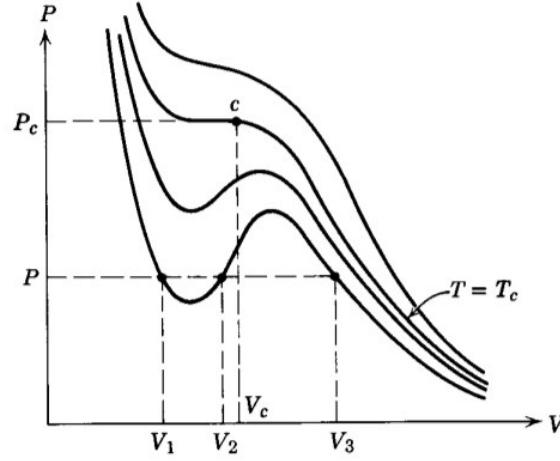


Figura 2.1: Isothermas típicas del modelo de Van der Waals en el plano P - V . La curva correspondiente a la temperatura crítica $T = T_c$ presenta un punto de inflexión en (V_c, P_c) , marcado como c , donde se cumple la condición 2.7. Para temperaturas menores a T_c , las isothermas muestran una región de inestabilidad (entre V_1 y V_3), en la cual ocurre una transición de fase.

y v_l del sistema de ecuaciones .

$$P(T, v_g) = P(T, v_l), \quad \mu(T, v_g) = \mu(T, v_l) \quad (2.9)$$

a una temperatura $T < T_c$.

Existen diferentes metodologías para resolver este sistema de ecuaciones siendo posible, para el caso particular de Van der Waals, obtener una solución paramétrica [19]. Sin embargo, con el fin de presentar la metodología usada para la obtención de las curvas de coexistencia de otros sistemas con ecuaciones de estado más complejas, como las que se mencionarán en capítulos posteriores, se encontró la curva de coexistencia por medio de la resolución numérica del sistema de ecuaciones (2.9)

Usando unidades reducidas con los valores críticos (2.7) se obtiene que la presión reducida es independiente de los parámetros a y b .

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{8T_r}{3v_r - 1} + \frac{3}{v_r^2} \quad (2.10)$$

donde $T_r = \frac{T}{T_c}$ y $v_r = \frac{v}{v_c}$ ($\rho_r = \frac{1}{v_r}$) A diferencia de la presión, el potencial químico obtenido por medio de:

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (2.11)$$

sí depende de estos parámetros. Sin embargo, es posible reescribir el potencial químico como:

$$\mu(T_r, \rho_r) = \mu_{\text{ref}}(T_r, \rho_r) + \ln \nu(T_r) \quad (2.12)$$

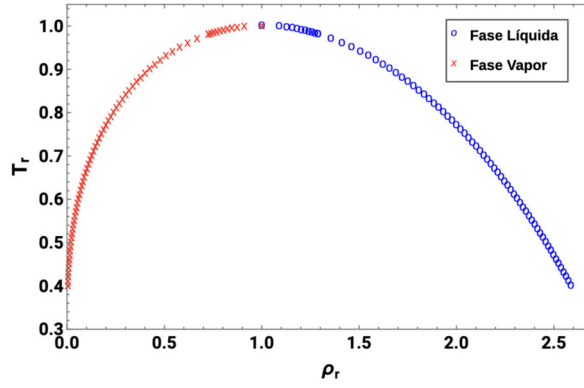


Figura 2.2: Curva de coexistencia de un fluido de Van der Waals obtenida de forma numérica, los estados se muestran en el espacio T - ρ en unidades reducidas.



Figura 2.3: Curva de coexistencia en los espacios P - T y μ - T en unidades reducidas. En estos espacios es posible apreciar que los estados termodinámicos T - ρ que conforman la curva de coexistencia mostrada en la Fig 2.2 satisfacen las condiciones (2.9).

en donde la dependencia en los parámetros a y b se encuentra en el segundo término $\nu(T_r)$.

De esta forma, al usar estas expresiones para la presión y el potencial químico, el sistema de ecuaciones a resolver es independiente de parámetros facilitando su resolución de forma numérica.

Usando unidades reducidas con los valores críticos, se resolvió el sistema de ecuaciones encontrando los valores (v_g, v_l) , para un valor fijo de temperatura subcrítica ($T < T_c$ o $T_r < 1$), para los cuales se cumplen simultáneamente las dos condiciones (2.9) con $v_g < v_l$.

Los cálculos fueron realizados con el software *Mathematica*, comprobando los resultados obtenidos con distintas metodologías reportadas en la literatura [20], [21], [19]. La curva de coexistencia obtenida se muestra en la Figura 2.2. Mientras que la condición de igualdad (2.9) para las dos fases se muestra en la figura (2.3) en los espacios P - T y μ - T respectivamente.

2.0.2. Fenómeno Crítico

Cerca del punto crítico, la ecuación de Van der Waals predice que la diferencia entre las densidades de las fases coexistentes sigue una ley de potencias:

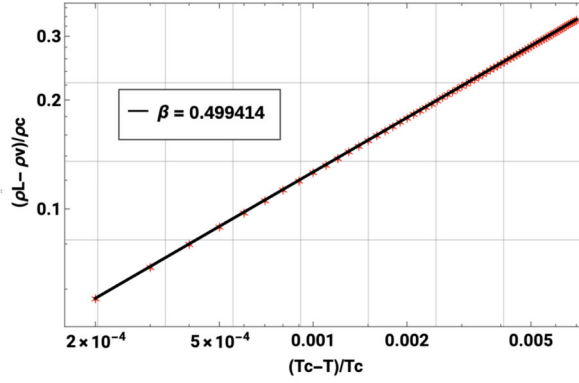


Figura 2.4: Datos de la coexistencia en la vecindad del punto crítico para un fluido de van der Waals en escala logarítmica con un ajuste lineal. EL valor teórico del exponente crítico β es de 0.5, característico de modelos con aproximaciones de campo medio como Van der Waals.

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_c} \propto \left(\frac{|T_c - T|}{T_c} \right)^\beta, \quad (2.13)$$

donde $\beta = 1/2$ [2], un valor característico de las teorías de campo medio. Esta coincidencia se debe a que el modelo de Van der Waals no incorpora explícitamente las interacciones entre partículas, sino que las representa de forma promediada a través de los parámetros efectivos a y b , lo que lo sitúa dentro del marco de las aproximaciones de campo medio.

Este resultado puede verificarse numéricamente analizando la curva de coexistencia para un fluido de Van der Waals, estudiada en la sección anterior. Para ello, se consideran temperaturas cercanas a T_c (T_r próximo a 1) y se determinan los valores correspondientes de ρ_l y ρ_g . A partir de estos valores, es posible estimar el exponente β mediante un ajuste lineal en una escala logarítmica, graficando la diferencia de densidades en unidades reducidas $\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_c}$ frente a la diferencia de temperaturas normalizada $\frac{|T_c - T|}{T_c}$, donde T corresponde a la temperatura a la que se determinaron las densidades. Dado que la ecuación (2.13) puede reescribirse como:

$$\log\left(\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_c}\right) = \log(C) + \beta \log\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right), \quad (2.14)$$

el valor del exponente β se obtiene a partir de la pendiente de la regresión lineal de los datos en esta representación logarítmica.

En la Fig 2.4 se observan los datos obtenidos así como la recta ajustada a dichos datos. Se consideraron temperaturas desde 0.993 hasta 0.9999, en unidades reducidas, obteniendo un valor para β de 0.4994 lo cual coincide con el valor esperado. Este resultado muestra que

la curva de coexistencia encontrada (ver figura 2.2) logra reproducir el comportamiento esperado en la vecindad del punto crítico.

2.1. Línea de Widom

La línea de Widom es un concepto fundamental en el estudio de los fluidos supercríticos que surge como una extensión de la comprensión de las transiciones de fase y del comportamiento termodinámico en la región supercrítica. Aunque tradicionalmente se consideraba que esta región era homogénea, evidencia reciente ha demostrado que presenta una estructura más compleja, caracterizada por cambios significativos en las propiedades termodinámicas y de transporte [22]. La línea de Widom representa, en este contexto, una prolongación de la línea de coexistencia de fases más allá del punto crítico.

Cerca del punto crítico, a temperaturas y presiones superiores a los valores críticos, se observa un comportamiento anómalo en ciertas magnitudes físicas obtenidas a partir de segundas derivadas de los potenciales termodinámicos, como el coeficiente de compresibilidad isotérmica (κ_T), el coeficiente de expansión térmica (α_v) y las capacidades caloríficas isobárica (c_p) e isocórica (c_v), entre otras [23]. Este comportamiento anómalo se refiere a la presencia de valores extremos, que se extienden más allá del punto crítico. H. E. Stanley [9] propuso el término “línea de Widom” para describir el conjunto de estados termodinámicos que presentan valores extremos en cualquier función de respuesta.

Los estudios experimentales, como la dispersión inelástica de rayos X, han demostrado la existencia de regímenes dinámicos diferenciados en la región supercrítica, que permiten distinguir comportamientos tipo líquido y tipo gas [22, 3]. Además, simulaciones computacionales basadas en modelos de Lennard-Jones y van der Waals han confirmado que las líneas de máximos de diferentes funciones de respuesta tienden a converger cerca del punto crítico, pero divergen a medida que se alejan de este [23].

La importancia de la línea de Widom trasciende su papel teórico, teniendo implicaciones significativas en aplicaciones industriales y tecnológicas. En procesos que involucran fluidos supercríticos, como la extracción con CO_2 supercrítico o la síntesis de materiales avanzados [23], comprender la ubicación y naturaleza de esta línea permite optimizar condiciones de operación, mejorando la eficiencia y selectividad de los procesos. Además, su estudio contribuye a una comprensión más profunda de la termodinámica de sistemas

complejos, desafiando la visión tradicional de la región supercrítica como homogénea.

2.1.1. Obtención de líneas de Widom para un fluido de Van der Waals

Una de las ecuaciones de estado más simples y conocidas que permite introducir la metodología de obtención de las distintas líneas de Widom es la ecuación de estado para un fluido de Van der Waals. Debido a su forma simple, es posible obtener de manera analítica relaciones funcionales que describen los valores máximos de distintas funciones de respuesta [23]. Sin embargo, con el propósito de presentar una metodología que permita obtener las líneas de Widom en sistemas con ecuaciones de estado más complejas, es necesario recurrir a un enfoque más amplio.

Por esta razón, para realizar un análisis general aplicable a diferentes sistemas, es conveniente reescribir las propiedades termodinámicas utilizando unidades reducidas, definidas a partir de las propiedades críticas del sistema. El uso de estas unidades permite unificar el enfoque metodológico al analizar distintos sistemas, ya que elimina la dependencia de las escalas específicas de cada sustancia, facilitando la comparación de resultados de manera más universal. Esta formulación en unidades reducidas posibilita identificar patrones y comportamientos universales que emergen cerca del punto crítico, facilitando un análisis comparativo entre diferentes sistemas sin necesidad de considerar diferentes unidades .

La energía libre de Helmholtz puede expresarse en forma reducida, definiendo una función adimensional $\alpha(\tau, \delta)$ de la siguiente manera:

$$\alpha(\tau, \delta) = \frac{A(T, V, n)}{nRT}, \quad (2.15)$$

donde $\tau = \frac{T_c}{T}$ y $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$ son variables reducidas.

Esta notación es ampliamente utilizada en el estudio de ecuaciones de estado para fluidos reales, por lo que la implementación de estas unidades permite introducir la metodología necesaria para el análisis de estos sistemas más complejos.

Por medio de estas unidades, las diferentes propiedades termodinámicas pueden encontrarse en función de las variables reducidas τ y δ , simplificando el análisis. Tal es el caso, por ejemplo, de la presión (2.6), que puede obtenerse como función de estas variables

a partir de la energía libre de Helmholtz reducida:

$$P = \frac{RT_c \rho_c \delta^2}{\tau} \left(\frac{\partial \alpha(\tau, \delta)}{\partial \delta} \right)_\tau \quad (2.16)$$

donde el valor crítico de la presión se obtiene al evaluar con $\tau = 1$, $\delta = 1$ y las unidades de la presión obtenida dependerán de las usadas en la definición de R , T_c y ρ_c .

El uso de las unidades reducidas permite reescribir también funciones de respuesta en forma adimensional, como la compresibilidad isotérmica κ_T^* :

$$\kappa_T^* = \kappa_T P_c = \frac{1}{\delta} \left(\frac{1}{\left(\frac{\partial P_r}{\partial \delta} \right)_\tau} \right) \quad (2.17)$$

o el coeficiente de expansión térmica α_v :

$$\alpha_v^* = \alpha_v T_c = -\tau^2 \kappa_T^* \left(\frac{\partial P_r}{\partial \tau} \right)_\delta \quad (2.18)$$

Los valores críticos no son la única forma de reducción posible; también pueden definirse propiedades termodinámicas adimensionales como la capacidad calorífica a volumen constante c_v^* , mediante la constante de los gases ideales R :

$$c_v^* = \frac{c_v}{R} = -\tau^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha(\tau, \delta)}{\partial \tau^2} \right)_\delta \quad (2.19)$$

y, utilizando la relación fundamental:

$$c_p = c_v + \frac{T \alpha_v^2}{\rho \kappa_T} \quad (2.20)$$

se puede definir la capacidad calorífica a presión constante en forma adimensional como:

$$c_P^* = \frac{c_p}{R} = \frac{c_v}{R} + \frac{\alpha_v^{*2}}{\tau \delta \kappa_T^*} P_c^* \quad (2.21)$$

donde $P_c^* = \frac{P_c}{RT_c \rho_c}$ también es una cantidad adimensional.

Estas expresiones se utilizarán a lo largo de este trabajo para el cálculo y análisis de las funciones de respuesta. A partir de este punto, salvo que se indique lo contrario, todas las funciones de respuesta reportadas corresponden a sus formas adimensionales. Su formulación reducida permite establecer una metodología general aplicable a distintos

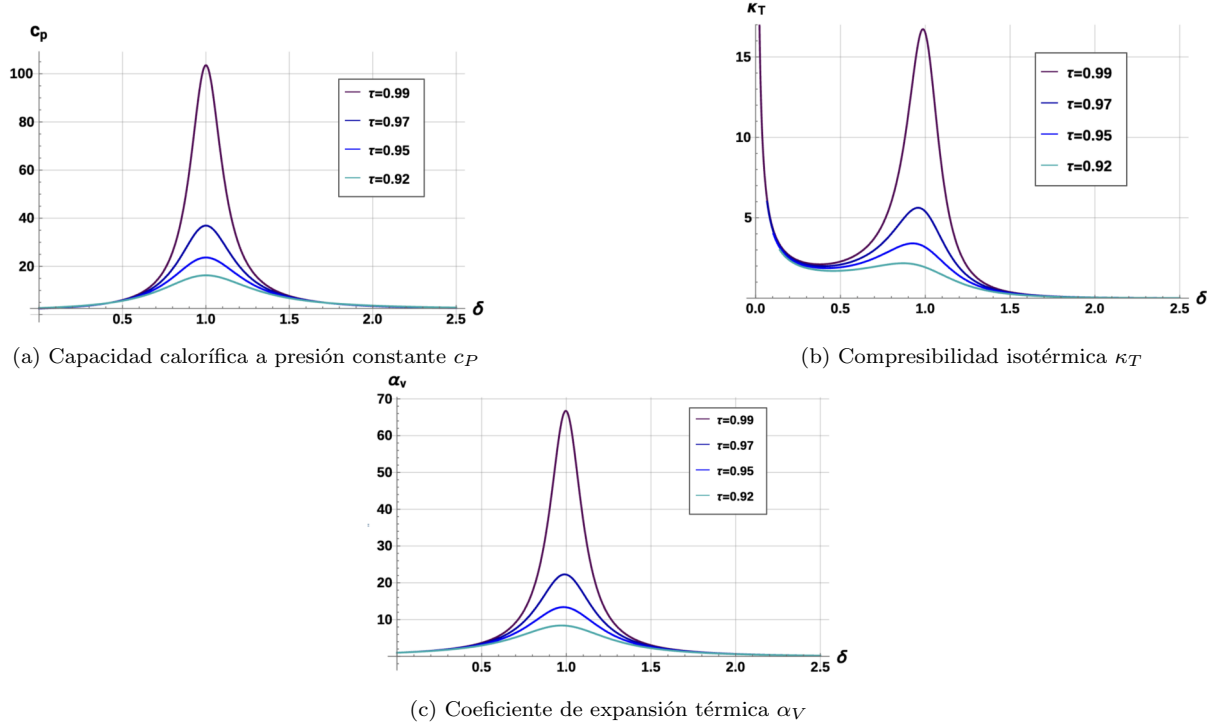


Figura 2.5: Isotermas supercríticas de las diferentes funciones de respuesta adimensionales para un fluido de Van der Waals. Conforme la temperatura es más cercana a T_c ($\tau = 1$) el comportamiento anómalo es más evidente.

sistemas, facilitando la identificación de los puntos extremos que definen las líneas de Widom, así como la comparación coherente entre diferentes fluidos.

Al revisar las isotermas supercríticas de las diferentes funciones de respuesta, se observó el comportamiento anómalo mencionado anteriormente, con todas estas funciones alcanzando valores máximos a temperaturas superiores al punto crítico, como se observa en la figura (2.5), a excepción del c_v el cual es constante para el caso de Van der Waals ($c_v = \frac{3}{2}k_B$) por lo que no es posible encontrar valores máximos en este caso, siendo esto una muestra de las limitaciones que tiene el modelo para describir fluidos reales.

Para las demás funciones de respuesta, analizando las isotermas, se obtuvieron los valores de densidad δ para los cuales, a dicha temperatura, se encontraban los valores máximos. Este análisis para la obtención de los estados termodinámicos τ, δ que describen los máximos de las distintas funciones de respuesta fue realizado de manera numérica con el fin de establecer una metodología general aplicable a otros sistemas más complejos como ya se ha mencionado.

Implementando un algoritmo numérico que, dada una isoterma supercrítica ($\tau < 1$), encontrara el valor de densidad (δ) donde se encuentra el valor máximo de la función de respuesta analizada. Se obtuvieron los estados termodinámicos que conforman la línea de

Widom para tres funciones de respuesta, κ_T , α_v y c_P , las cuales fueron calculadas en la forma reducida anteriormente descrita (2.17 - 2.21). Las temperaturas hasta las cuales es posible encontrar valores máximos varían según las distintas funciones, siendo el caso de κ_T , para el cual los valores extremos desaparecen a temperaturas más cercanas al valor crítico, a diferencia de α_v , que se extiende hasta temperaturas mayores a siete veces la temperatura crítica. Mientras que para el c_P se encontró que existen máximos para todos los valores de temperatura y la densidad reducida δ correspondiente a esos máximos es la misma en todos los casos, $\delta = 1$, mostrando una limitación más del modelo de Van der Waals para la descripción cuantitativa precisa de fluidos reales.

Se han propuesto distintos criterios para establecer de forma sistemática hasta qué valores de temperatura puede considerarse la existencia de máximos en funciones de respuesta [22, 23]. Algunas de estas propuestas, sin embargo, son restrictivas en cuanto a la posibilidad de extender dichas líneas hacia temperaturas elevadas, ya que están principalmente orientadas al análisis de la vecindad inmediata del punto crítico. En este trabajo, cuyo objetivo es estudiar la extensión completa de las distintas líneas de Widom, se adopta un criterio menos restrictivo pero suficientemente preciso. Considerando que las funciones termodinámicas analizadas —como la compresibilidad isotérmica o la expansión térmica— dependen del inverso de la temperatura reducida, se establece como umbral de precisión el uso de tres cifras decimales significativas en la variable reducida $\tau = T_r = T/T_c$.

Aunque este criterio no constituye una metodología estrictamente formal, proporciona una base práctica y coherente para detectar de forma clara la presencia de máximos, evitando regiones donde las funciones de respuesta se vuelven demasiado planas o ambiguas para establecer con certeza un punto extremo. Considerando esto se realizó el análisis con el cual se encontraron las distintas líneas de Widom mostradas en la figura 2.6.

De las líneas obtenidas para un fluido de Van der Waals, observamos que la línea obtenida por medio de α_v presenta un comportamiento característico en el diagrama P - T , donde se observa que la presión alcanza un valor máximo para posteriormente decrecer debajo del valor crítico. Con el objetivo de analizar únicamente los estados pertenecientes a la región supercrítica, se adoptó la definición usual en la cual tanto la presión como la temperatura deben superar sus respectivos valores críticos, es decir, $P > P_c$ y $T > T_c$. Por esta razón, solo se consideraron los estados dentro de la región supercrítica en temperatura y presión. En el caso de la línea obtenida por medio de κ_T , se observa que esta se extiende

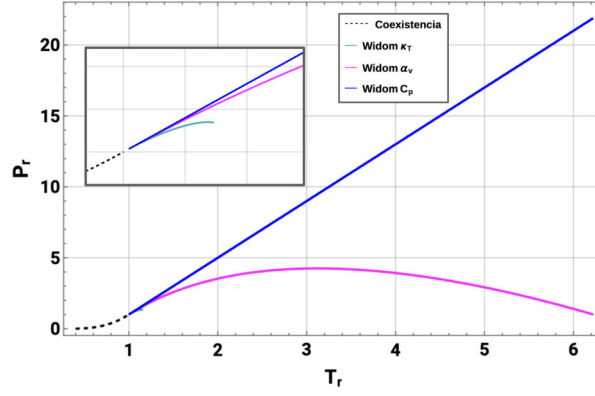


Figura 2.6: Líneas de Widom para las diferentes funciones de respuesta calculadas para un fluido de Van der Waals. La línea formada por los máximos de c_p corresponde a la isócora $\delta = 1$ por lo que se extiende a lo largo de toda la región supercrítica, mientras la línea formada por los máximos de α_v se extiende solo hasta temperaturas mayores a $6T_c$. El recuadro superior izquierdo muestra las líneas en la vecindad del punto crítico para poder observar con claridad la línea formada por los máximos κ_T , la cual solamente se observa en la vecindad del punto crítico.

solo hasta valores de 1.3 veces la temperatura crítica, mientras que para el caso de c_p , la línea presenta un comportamiento lineal creciente sin presentar un valor de temperatura que acote la línea.

Los resultados obtenidos por medio de esta metodología coinciden con los obtenidos de manera analítica en [23].

2.2. Líneas de Widom PCI

Existen propuestas recientes de líneas de separación en la región supercrítica además de la línea de Widom, como es el caso de las denominadas líneas L_+ y L_- . Estas se introducen como una propuesta novedosa para dividir el diagrama de fases en tres regiones bien diferenciadas: “tipo-líquido”, “indistinguible” y “tipo-gas” [11].

Una característica distintiva de las líneas L_+ y L_- es que ambas emanan directamente del punto crítico, pero no convergen en una única línea en su vecindad, como ocurre con las diferentes líneas de Widom convencionales, sino que coinciden únicamente en el punto crítico. Además, a diferencia de otras propuestas como la línea de Frenkel, definida mediante criterios dinámicos, estas líneas están determinadas exclusivamente por propiedades termodinámicas y mantienen una conexión directa con el punto crítico.

Las líneas L_+ y L_- se construyen respetando el principio de universalidad, lo que garantiza que su comportamiento en la vecindad del punto crítico sea consistente con el del modelo de Ising tridimensional. Este modelo, pese a su simplicidad, permite definir una *clase de universalidad* caracterizada por un conjunto específico de exponentes críticos. Los

sistemas fluidos pertenecen a esta clase de universalidad, por lo que comparten el mismo comportamiento crítico, el cual es caracterizado por los mismos exponentes críticos [9, 24]. En este contexto, las líneas L_+ y L_- reflejan la estructura de los máximos de la susceptibilidad observados en sistemas magnéticos, y al aplicarse a fluidos supercríticos permiten describir coherentemente las transiciones entre diferentes regímenes dentro del marco teórico de la universalidad crítica [11].

Una propiedad esencial de estas líneas es su analogía con las transiciones ferromagnético-paramagnético en el modelo de Ising tridimensional. En dicho modelo, la transición entre estados ordenados y desordenados ocurre a través de una región caracterizada por máximos en la susceptibilidad magnética, un comportamiento que tiene un paralelo directo en las regiones *tipo-líquido* y *tipo-gas* del diagrama de fases supercrítico. Las líneas L_+ y L_- reflejan esta analogía al identificar transiciones basadas en máximos de susceptibilidad, donde la presión actúa como el análogo del campo magnético en el modelo de Ising.

El comportamiento en la vecindad del punto crítico es un criterio ausente en muchas de las líneas separatrices previamente propuestas. Por ejemplo, las líneas de Widom, en su formulación tradicional, no incorporan explícitamente este marco teórico, lo que limita su aplicabilidad para describir de manera coherente las transiciones dinámicas y termodinámicas en la región supercrítica. Mientras que, propuestas como la línea de Frenkel son independientes de la presencia de un punto crítico en el sistema [23].

La conexión con el comportamiento universal cerca del punto crítico y la analogía con las transiciones ferromagnético-paramagnético constituyen el fundamento teórico central detrás de la propuesta de las líneas L_+ y L_- , así como su capacidad para separar los regímenes *tipo-líquido*, *indistinguible* y *tipo-gas* [11]. A diferencia de propuestas anteriores, estas líneas no solo capturan la estructura de máximos en funciones de respuesta, sino que, cuando se calculan para sistemas que pertenecen a la clase de universalidad del modelo de Ising tridimensional, lo hacen respetando los exponentes críticos correspondientes. Además, presentan un criterio termodinámico claro que permite obtenerlas de manera sistemática para diferentes sistemas, mostrando un comportamiento cualitativo consistente independientemente de la sustancia o del modelo de ecuación de estado empleado.

En términos matemáticos, estas líneas se obtienen identificando los máximos de la

susceptibilidad, que se define como

$$\beta_T = \frac{P_c}{\rho_c} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \delta}{\partial P_r} \right)_\tau, \quad (2.22)$$

donde la susceptibilidad es la pendiente inversa de la presión desplazada respecto a la isócora crítica, $P(T, \rho = \rho_c)$ la cual tiene su análogo en la línea $H = 0$ en el modelo de Ising. Estos valores máximos se encuentran evaluando la susceptibilidad β_T para un valor fijo de δP , donde $\delta P_r = P_r(T, \rho) - P_r(T, \rho = \rho_c)$, con temperaturas $T > T_C$.

Si bien la metodología empleada es similar a la utilizada para obtener las líneas de Widom basadas en funciones de respuesta como la compresibilidad, presenta diferencias fundamentales. En ambos casos, se busca determinar los estados termodinámicos en los cuales una propiedad alcanza su valor máximo; sin embargo, en el caso de las líneas L_\pm , este análisis se realiza fijando un valor de δP_r . Para un δP_r fijo, los máximos de β_T se identifican a lo largo de trayectorias paralelas a la *isócora crítica*.

Por lo tanto, aunque las líneas L_+ y L_- se construyen a partir de los valores extremos de funciones de respuesta y podrían considerarse líneas de Widom, presentan la particularidad de que los máximos de dichas funciones se evalúan siguiendo trayectorias paralelas a la isócora crítica. Debido a esta diferencia fundamental, en este trabajo ambas líneas serán referidas como **Líneas de Widom PCI** (*Parallel Critical Isochore*).

Los máximos en β_T para $\delta P > 0$ definen la línea de Widom PCI^+ (L_+), mientras que los máximos para $\delta P < 0$ corresponden a la línea de Widom PCI^- (L_-).

2.2.1. Obtención de líneas Widom PCI para un fluido de Van der Waals

Un sistema de Van der Waals permite explorar un primer acercamiento a esta nueva propuesta de líneas separatrices, así como familiarizarse con la metodología empleada para su obtención para posteriormente poder ser replicada a otros sistemas. Dada la metodología explicada con anterioridad, obtener las líneas de Widom PCI requiere calcular la susceptibilidad β_T a partir de la ecuación de estado de Van der Waals (2.3).

En unidades reducidas con las críticas se tiene que $\delta P_r = P_r(\tau, \delta) - P_r(\tau, 1)$, mientras que la isócora crítica estará formada por los valores de P_r a diferentes temperaturas con un valor dado de $\delta = 1$ (2.7).

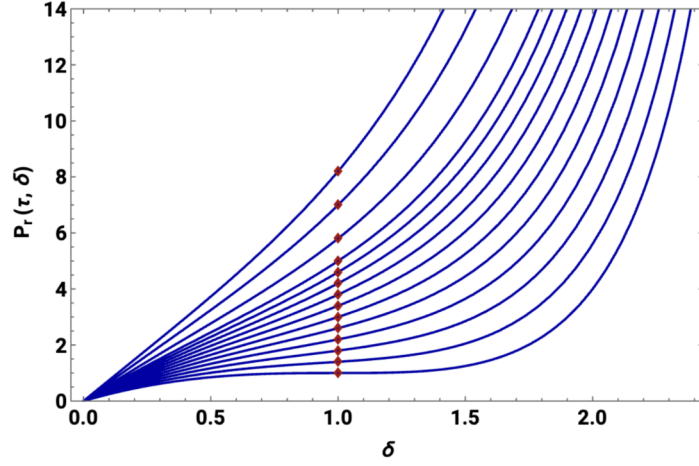


Figura 2.7: Isotermas supercríticas de la presión en unidades reducidas para un fluido de Van der Waals, los puntos rojos corresponden a los valores de la isócora crítica $P_r(\tau, 1)$.

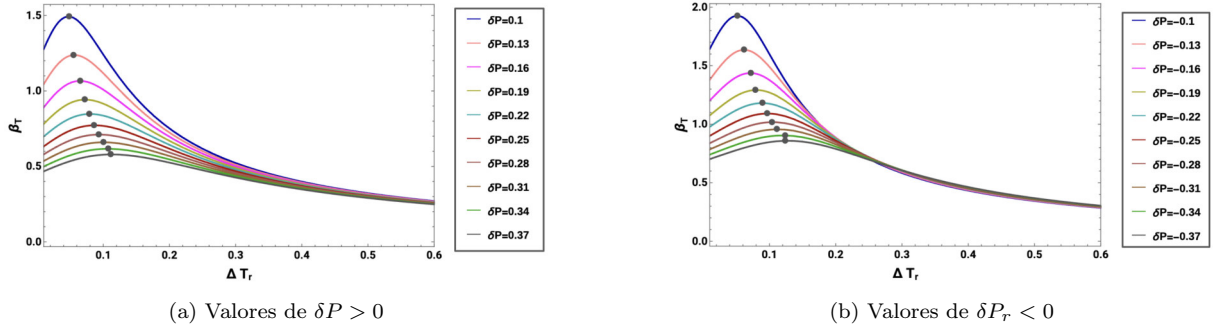


Figura 2.8: Susceptibilidad como función de temperatura reducida para diferentes valores de δP_r para un fluido de Van der Waals. Los puntos corresponden a los estados (T_r, ρ) encontrados por el algoritmo como los máximos de β_T , la temperatura se encuentra en escala de $\Delta T_r = 1 - T_r$.

Usando (2.22) obtenemos β_T como función de τ y δ , por lo que es necesario encontrar los estados termodinámicos para los cuales, dado un valor fijo de δP_r , β_T es máximo. La localización de dichos puntos fue realizada de forma numérica, por lo que se implementó un algoritmo que, para un valor fijo de δP_r y una temperatura determinada, identificara el valor de densidad que satisface dicha condición.

Con este procedimiento, fue posible construir numéricamente diversas curvas de β_T para valores fijos de δP_r y, de este modo, determinar los estados (T, ρ) en los que la susceptibilidad alcanza su valor máximo. Un ejemplo de este análisis se presenta en la Figura (2.8), donde se observa la susceptibilidad como función de la temperatura, destacando los valores extremos correspondientes a cada δP_r fijo.

Los valores obtenidos muestran una concordancia con los reportados por [11] en el material suplementario, lo que valida la metodología utilizada. Este enfoque puede aplicarse para la obtención de las líneas de Widom PCI a partir de una ecuación de estado, incluso en casos donde la ecuación sea más compleja que la ecuación de estado de Van der Waals.

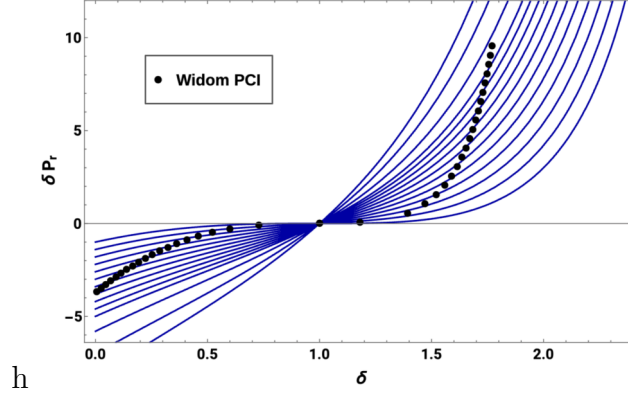


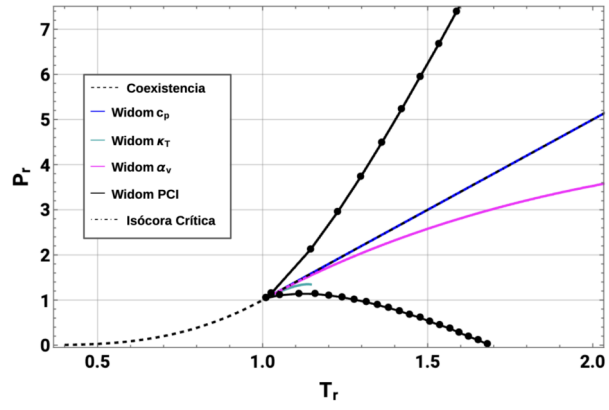
Figura 2.9: Estados termodinámicos que definen el máximo de la susceptibilidad para diferentes valores de δP . Para $\delta P < 0$, la densidad se aproxima a 0, mientras que para $\delta P > 0$, las variaciones en densidad disminuyen progresivamente a medida que δP aumenta.

Con base en los estados (T, ρ) en los que la susceptibilidad alcanza un máximo para valores fijos de $\delta P_r > 0$, se construyó la línea de Widom PCI^+ . Se observó que, a medida que δP_r aumenta —incluso para valores considerablemente grandes—, la densidad reducida en la que se encuentran los máximos de β_T varía de forma muy moderada, como se muestra en la Figura (2.9). Esta tendencia sugiere que la línea PCI^+ puede prolongarse hacia presiones muy altas dentro de la región supercrítica sin requerir densidades extremas que estén fuera del dominio fluido.

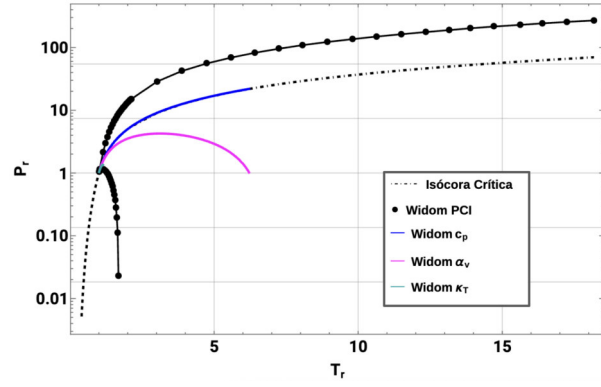
De manera análoga, para valores fijos de $\delta P_r < 0$, se obtuvo la línea de Widom PCI^- . En contraste con la línea PCI^+ , la línea PCI^- está acotada a un rango de temperaturas cercanas a T_c , ya que para valores de δP_r negativos, la densidad a la cual se encuentran los valores máximos de β_T se aproxima a cero, lo que imposibilita su definición en ese régimen.

En el espacio P - T , se aprecia claramente esta diferencia: mientras que PCI^+ se extiende sin límites aparentes en la región supercrítica, la línea PCI^- se encuentra restringida a la proximidad del punto crítico, dado que la presión disminuye hasta valores por debajo de P_c , como se observa en la figura (2.10b). Esto se debe a los límites en la densidad mencionados con anterioridad. Puede observarse también cómo las otras propuestas de líneas separatrices estudiadas se encuentran contenidas dentro de la región delimitada por las líneas Widom PCI (2.10a) para un fluido de Van der Waals.

El análisis y la construcción de las líneas de Widom PCI pueden replicarse para otras sustancias, utilizando la ecuación de estado más adecuada para describir cada sustancia en particular, pero teniendo en cuenta los rangos de validez de dicha ecuación que establezcan.



(a) Líneas de Widom PCI y líneas de Widom para un fluido de Van der Waals en la vecindad del punto crítico



(b) Líneas de Widom PCI y línea de Widom para un fluido de Van der Waals en la lejanía del punto crítico, la presión se encuentra en escala logarítmica.

3. Termodinámica Geométrica para un fluido de Van der Waals

La termodinámica geométrica es un enfoque desarrollado para ampliar la descripción tradicional de los sistemas termodinámicos mediante una estructura geométrica, lo que permite interpretar con mayor profundidad fenómenos críticos y fluctuaciones. Este formalismo fue introducido por Ruppeiner, quien estableció una conexión entre la métrica de Riemann y la teoría de fluctuaciones termodinámicas, proporcionando un marco geométrico para caracterizar la estabilidad y las transiciones de fase en sistemas termodinámicos [25].

El modelo de Ruppeiner se fundamenta en la hipótesis de que el espacio de estados termodinámicos puede representarse como una variedad diferenciable dotada de una métrica Riemanniana inducida por la entropía del sistema. Dicha métrica se define de manera que la distancia en el espacio de estados refleja la magnitud de las fluctuaciones en el sistema termodinámico.

Esta métrica, basada en la información entrópica, permite obtener, dentro del formalismo de la geometría diferencial, un escalar de curvatura R , el cual constituye un invariante geométrico. Mientras que la mecánica estadística analiza los fenómenos desde un régimen microscópico y la termodinámica desde un enfoque macroscópico, la termodinámica geométrica, a través del escalar de curvatura R , permite extraer información en un régimen *mesoscópico*, estableciendo una conexión entre las fluctuaciones y características macroscópicas como las transiciones de fase [26].

Dado que R es un invariante, su valor no depende del sistema de coordenadas termodinámicas empleado; sin embargo, la elección del sistema puede simplificar significativamente los cálculos necesarios. Por esta razón, es común utilizar la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen, $f(T, \rho)$, como base para la determinación de R :

$$f(T, \rho) = \frac{A(T, N, V)}{V}. \quad (3.1)$$

Esto se debe a que, en este sistema termodinámico con T y ρ como parámetros termodinámicos independientes, la métrica considerada es diagonal, reduciendo el número de elementos a calcular de tres a dos [26]. De esta forma, el escalar de curvatura R bajo la convención de Weinberg [27], en este sistema termodinámico está dado por:

$$R = \frac{1}{\sqrt{g}} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial g_{\rho\rho}}{\partial T} \right) + \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial g_{TT}}{\partial \rho} \right) \right], \quad (3.2)$$

donde los elementos del tensor métrico están definidos como:

$$g_{TT} = -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_\rho, \quad g_{\rho\rho} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} \right)_T, \quad (3.3)$$

y su determinante está dado por:

$$g = g_{TT} g_{\rho\rho}. \quad (3.4)$$

Como se ha mencionado, el valor de R es independiente del sistema termodinámico elegido, por lo que la elección del sistema reside esencialmente en la conveniencia. Los elementos del tensor métrico, así como la metodología para calcular R considerando éste y otros sistemas termodinámicos, pueden consultarse en [26].

A partir de la interpretación física del escalar de curvatura termodinámico R , es posible extraer información que permite caracterizar la naturaleza de los sistemas termodinámicos y sus transiciones de fase. Uno de los aspectos más relevantes de esta interpretación es su relación con la naturaleza de las interacciones intermoleculares [28]. Dependiendo de su signo, R proporciona información sobre el tipo de interacciones dominantes en el sistema: valores negativos indican que predominan interacciones atractivas, mientras que valores positivos sugieren que las interacciones repulsivas son las predominantes [26].

Por otro lado, el escalar de curvatura se ha relacionado también con la longitud de correlación ξ [26]. Se ha encontrado para diferentes sistemas proporcionalidad entre el escalar de curvatura R y la longitud de correlación ξ en la vecindad del punto crítico,

$$|R| \propto \xi^d \quad (3.5)$$

donde d es la dimensión del espacio.

Esta proporcionalidad conlleva algunas consecuencias que se explorarán en secciones posteriores.

Una de estas consecuencias se relaciona con el comportamiento de R en la coexistencia de fases. Se ha encontrado que, en algunos modelos termodinámicos, los puntos donde el escalar de curvatura se intersecta en las fases líquida y gaseosa coinciden con la curva de coexistencia, proporcionando una posible forma de determinarla sin recurrir a ecuaciones de estado explícitas o metodologías como la construcción de Maxwell. Este método, también conocido como R -Crossing, permite determinar la curva de coexistencia de modelos termodinámicos en la vecindad del punto crítico [26]. Ejemplos de esta metodología para diferentes sistemas pueden consultarse en [20].

3.1. Cálculo del Escalar de Curvatura

Uno de los sistemas más simples y ampliamente utilizados para ilustrar la obtención del escalar de curvatura termodinámico es el modelo de Van der Waals. A diferencia del gas ideal, cuyo escalar de curvatura es nulo debido presumiblemente a la ausencia de interacciones intermoleculares, el sistema de Van der Waals presenta un escalar de curvatura no trivial que refleja las interacciones de atracción y repulsión entre moléculas. No obstante, a pesar de su mayor complejidad en comparación con el gas ideal, el modelo de Van der Waals sigue siendo lo suficientemente sencillo como para permitir el cálculo analítico del escalar de curvatura, lo que lo convierte en un caso de estudio fundamental en la termodinámica geométrica [10].

Como se ha mencionado, el potencial termodinámico que se emplea comúnmente es la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen, $f(T, \rho)$, que puede obtenerse a partir de (2.4) como:

$$f(T, \rho) = a(T, v \rightarrow \frac{1}{\rho})\rho. \quad (3.6)$$

A partir de la expresión de $f(T, \rho)$, es posible calcular la métrica de Ruppeiner (3.3) y, consecuentemente, el escalar de curvatura R (3.2) obteniendo una expresión analítica que describe la curvatura del espacio termodinámico en el modelo de Van der Waals.

Para lograr un análisis general que permita comparar distintos sistemas independientemente de las unidades, es conveniente emplear unidades reducidas con los valores críticos.

Utilizando la energía libre de Helmholtz reducida (3.7), la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen $f(T, \rho)$ puede reescribirse en términos de las variables reducidas τ y δ como:

$$\alpha(\tau, \delta) = \frac{\tau}{R\rho_c T_c \delta} f\left(T \rightarrow \frac{T_c}{\tau}, \rho \rightarrow \rho_c \delta\right). \quad (3.7)$$

A partir de esta expresión, es posible calcular los elementos del tensor métrico (3.3) asociado al espacio termodinámico mediante derivadas de la función $\alpha(\tau, \delta)$:

$$g_{TT} = -\frac{R\rho_c \delta \tau^3}{k_B T_c^2} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\alpha}{\tau} \right) \right), \quad (3.8)$$

$$g_{\rho\rho} = \frac{R}{k_B \rho_c} \frac{\partial^2}{\partial \delta^2} (\delta \alpha). \quad (3.9)$$

Finalmente, sustituyendo las componentes g_{TT} y $g_{\rho\rho}$ en la expresión correspondiente (3.2) y aplicando la regla de la cadena, se obtiene que el escalar de curvatura para un fluido de Van der Waals está dado por:

$$R = \frac{b(\delta - 3) (2(\delta^3 - 9\delta^2 + 15\delta + 9)\tau + 3\delta(\delta - 3)^3\tau^2 + 16)}{3(\delta^3\tau - 6\delta^2\tau + 9\delta\tau - 4)^2}. \quad (3.10)$$

El escalar de curvatura tiene unidades de volumen por molécula, por lo que para el caso específico de un sistema de Van der Waals, es posible definir un escalar de curvatura reducido R^* como:

$$R^* = \frac{R}{b}. \quad (3.11)$$

En la figura (3.1) se presentan diferentes isothermas supercríticas del escalar de curvatura R para un fluido de Van der Waals.

El comportamiento de R sugiere que la intensidad de las fluctuaciones termodinámicas, representadas por el escalar de curvatura, se debilita a medida que el sistema se aleja del punto crítico. En términos físicos, esto implica que las correlaciones entre las fluctuaciones del sistema disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que es consistente con la interpretación geométrica de la termodinámica. El modelo de Van der Waals, a pesar de sus simplificaciones, constituye un punto de partida esencial para el estudio de la termodinámica geométrica, ya que proporciona una primera aproximación a sistemas más

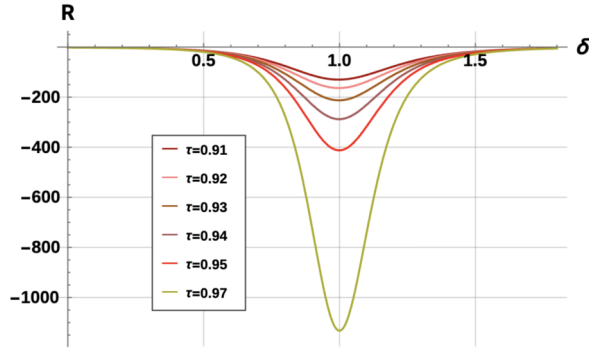


Figura 3.1: Isothermas supercríticas del escalar de curvatura calculado para un fluido de Van der Waals. La densidad se encuentra en unidades reducidas con su valor crítico y se observa cómo para las diferentes isothermas existen valores mínimos del escalar para distintos valores de densidad reducida. El escalar de curvatura toma valores negativos para todo el rango de temperaturas supercríticas ($\tau < 1$), con la particularidad de que, conforme nos alejamos de la temperatura crítica, R disminuye en valor absoluto.

complejos, en los cuales el cálculo de R puede ser computacionalmente más exigente, dificultando la obtención de expresiones analíticas.

3.2. Líneas Ideales

Para un gas ideal, debido a la ausencia de interacciones intermoleculares, el escalar de curvatura es nulo ($R = 0$) desde la perspectiva de la termodinámica geométrica. Esta característica ha motivado la interpretación de los estados termodinámicos en los que el escalar de curvatura de un sistema es nulo como aquellos en los que el sistema exhibe un comportamiento ideal. El conjunto de estados (T, ρ) que satisfacen la condición:

$$R(T, \rho) = 0, \quad (3.12)$$

define una de las denominadas **líneas ideales**.

En el caso particular del modelo de Van der Waals, así como en otros sistemas simples en los cuales es posible obtener expresiones analíticas del escalar de curvatura, la determinación de los estados en los que $R = 0$ puede realizarse directamente al encontrar una relación funcional analítica $\rho = \rho(T)$. Sin embargo, en sistemas más complejos, donde dicha relación no puede obtenerse de manera analítica, es necesario recurrir a metodologías numéricas para identificar estos estados.

Conociendo la expresión de R en términos de la densidad y la temperatura en unidades reducidas, es posible determinar los estados termodinámicos que satisfacen la condición (3.12) mediante un análisis numérico de las isothermas del escalar de curvatura. Fijando

un valor de temperatura, se obtiene una relación que depende únicamente de δ , lo que permite identificar el valor de δ para el cual $R = 0$. Repitiendo este procedimiento para diferentes valores de temperatura reducida τ , se determinan los correspondientes valores de densidad reducida δ .

Para temperaturas supercríticas ($\tau < 1$), el análisis numérico permitió identificar los valores de δ para los cuales el escalar de curvatura es nulo. La línea ideal $R = 0$, formada por estos estados (T_r, δ) , se muestra en la Figura (3.2).

En el caso del fluido de Van der Waals, la línea ideal $R = 0$ corresponde a una isócora en $\delta = 3$, es decir, tres veces la densidad crítica. Esto implica que, independientemente del valor de la temperatura, el escalar de curvatura siempre será nulo para $\delta = 3,0$. Este resultado coincide con el obtenido de manera analítica al encontrar la relación entre temperatura y densidad cuando $R = 0$. El valor de densidad encontrado resulta particularmente interesante, ya que, para dicho valor, la presión reducida del sistema se vuelve indeterminada, lo que sugiere una limitación en la aplicabilidad de la ecuación de Van der Waals en densidades mayores o iguales a este valor.

Si bien los puntos donde $R = 0$ se proponen como aquellos en los que el sistema presenta un comportamiento de gas ideal, otra propuesta de línea ideal relevante es la denominada **línea Zeno**, también conocida como **línea de Batschinski** [29]. Esta línea se define por los estados en los que el factor de compresibilidad es igual a la unidad, es decir:

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = 1, \quad (3.13)$$

lo que implica que, en dichos estados, la ecuación de estado del sistema corresponde a la de un gas ideal. A diferencia de la línea ideal $R = 0$, que se deriva del formalismo de la termodinámica geométrica, la línea Zeno proviene de un análisis termodinámico convencional.

Al igual que otras propiedades termodinámicas, el factor de compresibilidad puede expresarse en unidades reducidas. Considerando:

$$Z_c = \frac{P_c}{\rho_c RT_c} = \frac{3}{8}, \quad (3.14)$$

es posible reescribirlo como:

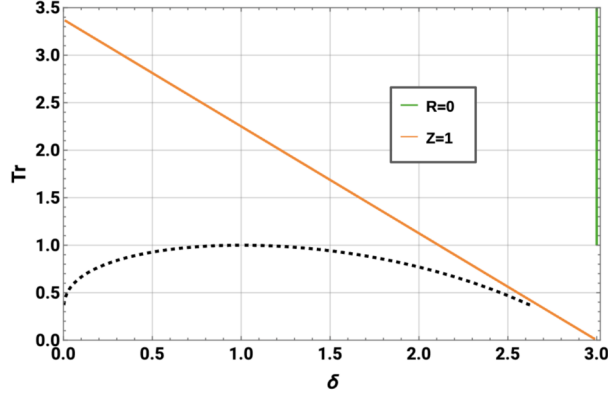


Figura 3.2: Línea Zeno para un fluido de Van der Waals. A temperaturas más altas menor es el valor de densidad que satisface la condición 3.16, mientras que a temperaturas menores la densidad es mayor.

$$Z = Z_c \frac{P_r \tau}{\delta}, \quad (3.15)$$

donde el término $\frac{P_r \tau}{\delta}$ es independiente de los parámetros a , b y de la constante R .

Esta formulación permite redefinir la condición $Z = 1$ como:

$$\frac{P_r \tau}{\delta} = \frac{3}{8}, \quad (3.16)$$

lo que facilita su análisis numérico.

Para obtener la línea Zeno se identifican, de forma numérica al igual que para el caso $R = 0$, los estados (τ, δ) que satisfacen la condición (3.16). Fijando un valor de la temperatura reducida τ , se resolvió la condición (3.16) para obtener el valor de densidad reducida δ correspondiente. El análisis se extendió desde temperaturas supercríticas ($\tau < 1$) hasta temperaturas subcríticas ($\tau > 1$). Los estados que conforman la línea Zeno se presentan en la Figura (3.2).

Es de particular interés analizar la línea Zeno en unidades reducidas basadas en la temperatura y la densidad de Boyle, donde la *temperatura de Boyle* T_B se define como la temperatura a la cual el segundo coeficiente virial se anula, y la *densidad de Boyle* ρ_B es la densidad en que el volumen libre se anula y la serie virial deja de converger [30].

Para un fluido de van der Waals estos parámetros toman los valores:

$$T_B = \frac{a}{k_B b} = \frac{27}{8} T_c, \quad \rho_B = \frac{1}{b} = 3\rho_c. \quad (3.17)$$

En estas unidades, se observa que la línea Zeno presenta extremos en los puntos $(\rho_B = 0, T_B = 1)$ y $(\rho_B = 1, T_B = 0)$ (3.3), en concordancia con los resultados reportados en

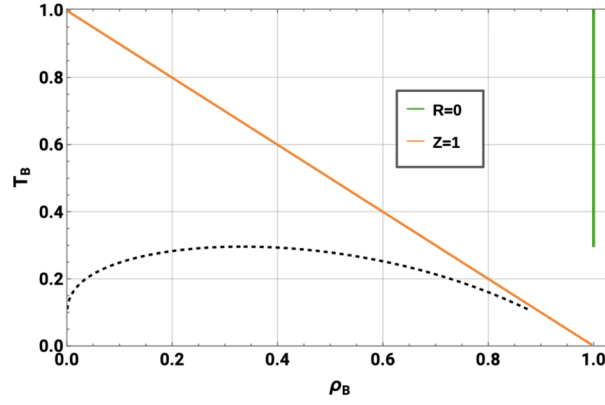


Figura 3.3: Línea zeno para un fluido de van der Waals en unidades reducidas con la temperatura y densidad de Boyle. Se observa que en estas unidades los estados con temperaturas y densidades más altas que satisfacen la condición 3.16 son la temperatura y densidad de Boyle.

[31]. Esto coincide con la interpretación de la línea zeno, ya que a densidades bajas la temperatura a la cual el sistema tendrá un comportamiento ideal será aquella en la que el segundo coeficiente del virial se anule.

En la línea zeno es notable un comportamiento lineal con pendiente negativa, lo que indica que conforme la temperatura aumenta los valores de densidad que satisfacen la condición (3.16) son menores, mientras que a temperaturas más bajas los valores de densidad aumentan. Este comportamiento es esperable, ya que en sistemas de gas ideal a temperaturas más altas, las densidades moleculares son menores debido a la naturaleza térmica predominante y la ausencia de interacciones moleculares. A bajas temperaturas, las densidades moleculares deben ser mayores para evitar interacciones significativas entre moléculas.

3.3. Línea de Widom a partir del Escalar de Curvatura

El escalar de curvatura R tiende a divergir en el punto crítico, lo que lo convierte en un candidato relevante para caracterizar la criticidad de los sistemas fluidos. Esta divergencia es una consecuencia directa de la relación (3.5), ya que la longitud de correlación ξ diverge en el punto crítico, siendo esta la definición original de línea de Widom [9]. Dado que R es proporcional a ξ , su comportamiento refleja esta singularidad en el punto crítico.

Para temperaturas supercríticas cercanas a la temperatura crítica, las isothermas del escalar de curvatura presentan anomalías o puntos extremos, que en este caso correspon-

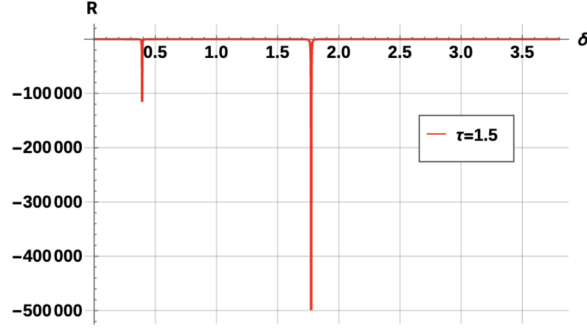


Figura 3.4: Isoterma subcrítica ($T_r = 0,95$) del escalar de curvatura para un fluido de Van der Waals. A temperaturas subcríticas el escalar diverge.

den a mínimos, como se muestra en la Fig. (3.1), de manera similar a otras funciones de respuesta previamente mencionadas.

Por otro lado, en la región subcrítica, el escalar de curvatura R exhibe una divergencia para valores específicos de densidad, como se observa en la Fig. (3.4). Esta divergencia se debe a la proximidad de la coexistencia de fases, donde las fluctuaciones de la densidad se amplifican significativamente. Esta singularidad puede interpretarse como un reflejo geométrico de la inestabilidad termodinámica en la fase de transición líquido-vapor [28].

Con base en lo anteriormente mencionado, es posible realizar un análisis análogo al utilizado para la obtención de las líneas de Widom. En este contexto, se puede definir una línea de Widom desde el formalismo de la termodinámica geométrica, lo que permite comparar diferentes propuestas de líneas de Widom no solo entre distintas funciones de respuesta, sino también desde la perspectiva de dos enfoques teóricos: la termodinámica clásica y la termodinámica geométrica.

La metodología utilizada para la obtención de esta línea es análoga a la empleada en el caso de funciones de respuesta convencionales. Para un fluido tipo Van der Waals, se encontró que los valores extremos del escalar de curvatura se extienden hasta temperaturas de aproximadamente 18 veces la temperatura crítica. Sin embargo, los estados termodinámicos correspondientes a estos puntos presentan valores de presión inferiores a la presión crítica ($P_r < 1$), lo que indica que, aunque se encuentran en la región supercrítica en términos de temperatura, están fuera de esta región en términos de presión.

Siguiendo la definición usual de la región supercrítica ya mencionada ($P > P_c$ y $T > T_c$), se descartaron aquellos estados que no cumplen con este criterio. En la Figura (3.5) se presenta la línea de Widom construida a partir de los estados donde el escalar de curvatura alcanza su mínimo, representada en el diagrama P - T en unidades reducidas

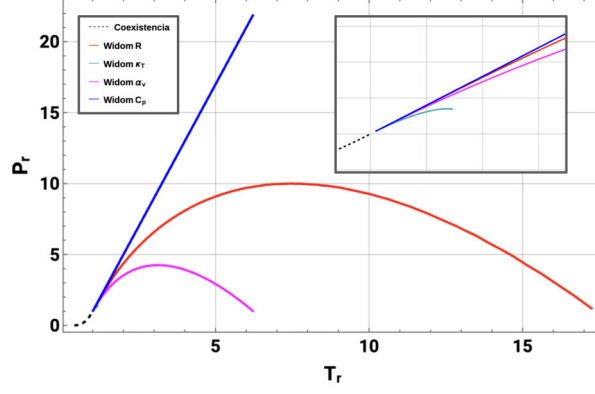


Figura 3.5: Línea de Widom compuesta de los mínimos del escalar de curvatura (Widom R). En la vecindad del punto crítico, la línea Widom R coincide con las demás líneas de Widom encontradas. La línea Widom R presenta un punto máximo en la presión, lo que indica un cambio en su tendencia: de un comportamiento ascendente a uno descendente conforme la temperatura aumenta, similar al encontrado para el coeficiente de expansión α_v .

con respecto a las propiedades críticas.

Al descartar los estados fuera de la región supercrítica, se observa que la línea de Widom se extiende hasta temperaturas de aproximadamente 17 veces la temperatura crítica. La línea Widom R presenta un comportamiento similar al observado en la línea Widom α_v , coincidiendo ambas con una disminución en la densidad conforme aumenta la temperatura en los estados termodinámicos que las definen. No obstante, en este caso, la temperatura máxima hasta la cual se identifican valores extremos del escalar de curvatura es considerablemente mayor que la correspondiente a otras líneas de Widom derivadas de funciones de respuesta tradicionales.

A pesar de las diferencias en la extensión y el comportamiento de las distintas líneas de Widom, resulta particularmente interesante el hecho de que todas ellas convergen en la vecindad del punto crítico. En este sentido, la línea de Widom obtenida a partir del escalar de curvatura proporciona una perspectiva complementaria a las definidas mediante funciones de respuesta convencionales.

3.4. Exponentes Críticos del Escalar de Curvatura

A partir de la teoría de escala, se conoce que la longitud de correlación obedece una ley de potencia cerca del punto crítico [24] de la forma

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad (3.18)$$

donde $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ representa la distancia reducida a la temperatura crítica y ν es el

exponente crítico de la longitud de correlación. Como resultado de (3.5), la curvatura escalar también obedece una ley de potencia [25] en términos de t :

$$R \sim |t|^{-a}, \quad (3.19)$$

donde el exponente crítico del escalar de curvatura está dado por

$$a = d\nu. \quad (3.20)$$

Este exponente crítico a se encuentra relacionado con el exponente crítico convencional α mediante la expresión

$$a = 2 - \alpha. \quad (3.21)$$

El exponente α caracteriza el comportamiento de la capacidad calorífica a presión constante C_p cerca del punto crítico, la cual sigue una ley de potencia

$$C_p \sim |t|^{-\alpha}. \quad (3.22)$$

En el caso de un modelo de campo medio, como el fluido de Van der Waals, se obtiene el valor $\alpha = 0$ [9], lo que implica que la curvatura escalar presenta un exponente crítico $a = 2$. Este resultado es característico de las aproximaciones de campo medio, donde las fluctuaciones críticas no están completamente consideradas.

Siguiendo una metodología similar a la descrita en el capítulo anterior, se determinó numéricamente el valor del exponente crítico a para un fluido de Van der Waals. Para evitar las divergencias que presenta el escalar de curvatura en la región subcrítica, las cuales incrementan el error al calcular R , se analizó el valor del escalar a lo largo de la *isócora crítica* para valores supercríticos de T . Específicamente, se consideraron valores para el escalar:

$$R(\tau < 1, \delta = 1) \quad (3.23)$$

en particular, para valores de τ en el rango de 0.994 a 0.9999. Se realizó un ajuste lineal de los datos en escala logarítmica, siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la obtención del exponente crítico β en el capítulo anterior. El ajuste resultó en un valor

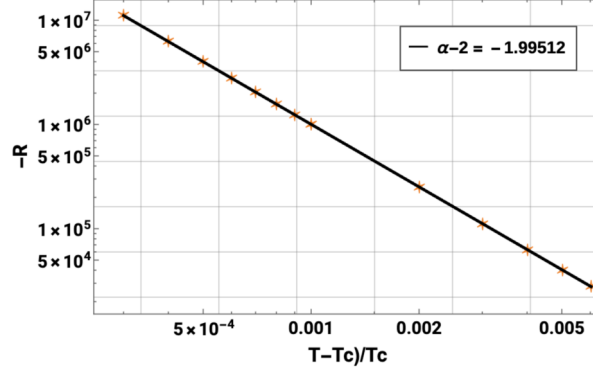


Figura 3.6: Comportamiento del escalar de curvatura R en función de la temperatura reducida $t = (T - T_c)/T_c$ a lo largo de la isócora crítica ($\delta = 1$). El ajuste línea en escala logarítmica revela el exponente crítico $-a = -1,995$.

de $-a = -1,995$, el cual coincide cercanamente con el valor teórico esperado.

Este resultado confirma que la propuesta teórica es consistente con los valores obtenidos numéricamente, proporcionando una validación adicional a la relación entre la curvatura escalar y los exponentes críticos en sistemas termodinámicos. La relación entre R y la longitud de correlación ξ , así como el comportamiento cercano al punto crítico, se conocen como la **Conjetura de Ruppeiner**, la cual proporciona una conexión entre la termodinámica geométrica y los exponentes críticos del sistema [26].

La metodología empleada para la comprobación numérica del exponente crítico de R no solo valida la teoría propuesta, sino que también abre la posibilidad de explorar su aplicabilidad en sistemas más complejos, como fluidos reales, permitiendo extender el análisis de la geometría termodinámica a una variedad más amplia de sistemas críticos.

4. Líneas de Widom de fluidos modelados con ecuaciones de estado provenientes de datos experimentales

En los capítulos anteriores se han reportado las líneas de Widom siguiendo diferentes propuestas para un sistema simple pero fundamental desde el punto de vista fenomenológico, como lo es el sistema de Van der Waals. Sin embargo, los fluidos reales exhiben comportamientos más complejos que difícilmente pueden ser modelados con precisión mediante la ecuación de estado de Van der Waals. Es por esto que una forma más adecuada de analizar el comportamiento de las diferentes propuestas de líneas separatrices es a través de su obtención en sistemas cuyo comportamiento se asemeje lo más posible a la realidad. Esto se logra utilizando ecuaciones de estado ajustadas a datos experimentales, las cuales incorporan correcciones termodinámicas que mejoran la descripción de las propiedades de los fluidos. De esta manera, es posible obtener las líneas de Widom de fluidos reales por medio del uso de ecuaciones de estado ajustadas de datos experimentales para así poder comparar el comportamiento y extensión de estas en comparación con las obtenidas mediante un modelo muy básico como el modelo de Van der Waals.

Utilizando este tipo de ecuaciones de estado se obtuvieron y analizaron las diferentes propuestas de líneas de Widom mencionadas en el capítulo 2, las ecuaciones de estado utilizadas provienen de datos termodinámicos disponibles en el *NIST Chemistry WebBook* [15]. Este estudio abarcó seis fluidos puros: argón (Ar), neón (Ne), nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y agua (H_2O).

La selección de fluidos, a excepción del Agua, se fundamenta en su capacidad para ser

modelados eficazmente mediante sistemas como el potencial de Lennard-Jones (LJ) u otros modelos simples, lo que permite comparar algunos resultados obtenidos con resultados teóricos de distintas fuentes. Además, por esto mismo, estos fluidos son ampliamente usados en su región supercrítica, lo que motiva a estudiar algunas propiedades en esta región, así como el análisis de sus líneas de Widom y su comparación con otras líneas separatrices.

El **argón** (Ar) [32] y el **dióxido de carbono** (CO_2) [33], son dos de los fluidos supercríticos puros más comúnmente usados y estudiados. El CO_2 es ampliamente utilizado en diversas industrias gracias a sus propiedades en este régimen, incluyendo su aplicación en procesos de extracción supercrítica para la industria alimentaria y farmacéutica, así como en procesos de secado y síntesis química [23]. Por otro lado, el Ar ha sido empleado como fluido de referencia en estudios sobre transiciones de fase en el régimen supercrítico, dada su simplicidad y la alta precisión con la que se pueden modelar sus propiedades.

El **metano** (CH_4) [34], un hidrocarburo simple, también desempeña un papel clave en aplicaciones industriales y energéticas. Mientras que el **nitrógeno** (N_2) [35] y el **neón** (Ne) [36] también tienen grandes aplicaciones en la región supercrítica ya que ambos se emplean en procesos de refrigeración, así como en la industria química [37].

Estas sustancias fueron seleccionadas no solo por su compatibilidad con modelos teóricos simples y sus importantes aplicaciones como fluidos supercríticos, sino también por la disponibilidad de datos experimentales y de simulación sobre sus transiciones dinámicas y termodinámicas en la región supercrítica. Lo cual permite comparar las distintas propuestas de líneas separatrices y ponerlas en perspectiva con respecto a datos de transiciones dinámicas en sus propiedades, permitiendo discernir entre las diferentes propuestas.

Por último, se sabe que el **agua** (H_2O) [38] no se modela fácilmente con el potencial de Lennard-Jones debido a sus interacciones intermoleculares, las cuales representan una dificultad para encontrar modelos que describan adecuadamente sus propiedades. Es por esto que se eligió también al H_2O , ya que resulta interesante poder analizar las diferentes propuestas de líneas de Widom considerando datos experimentales y compararlos con los datos teóricos de la amplia gama de modelos existentes. Además, el agua, en su región supercrítica, también tiene aplicaciones importantes, sobre todo en procesos de oxidación y de generación de energía.

Se emplearon las ecuaciones de estado de los fluidos seleccionados siguiendo las re-

ferencias del *NIST Chemistry WebBook*, considerando tanto contribuciones de gas ideal como términos residuales que representan interacciones intermoleculares complejas.

Las ecuaciones de estado se expresaron en términos de la energía libre de Helmholtz reducida 3.7 como función de las variables reducidas δ y τ . Estas ecuaciones de estado cuentan con regiones de validez en temperatura y presión, ya que únicamente describen la región fluida de las sustancias. Por esta razón, el rango de validez en temperatura está limitado por una temperatura mínima correspondiente a la temperatura del punto triple de cada sustancia y se extiende a valores de presión y temperatura dentro de la región supercrítica mostrados en la Tabla 4.1.

Aunque es posible obtener datos más allá de los límites de validez siempre que se mantenga en la región fluida, como lo indican las fuentes originales de las ecuaciones [38, 32, 33], esta extensión en los rangos de validez se basa en extrapolaciones realizadas sobre los datos ajustados. Por lo tanto, la precisión de los resultados obtenidos fuera de los rangos establecidos es incierta. En consecuencia, cualquier propiedad calculada fuera de los límites de validez de la ecuación debe ser considerada con precaución.

Cuadro 4.1: Valores límites superiores para las diferentes ecuaciones de estado implementadas. El límite superior para cada caso corresponde a la temperatura y presión del punto triple. A la derecha del nombre de la sustancia se encuentra la referencia de la cual se extrajo la ecuación de estado. Los valores críticos fueron tomados de [15].

Sustancia	Unidades Reales		Unidades Reducidas			Valores Críticos	
	P(bar)	T (K)	P_r	T_r	τ	P_c (bar)	T_c (K)
Ar [32]	10000	2000	205.63	13.27	0.075	48.63	150.69
Ne [36]	10000	750	348.68	16.85	0.059	28.68	44.50
N ₂ [35]	10000	2000	294.48	15.85	0.063	33.96	126.19
CO ₂ [33]	8000	2000	108.44	6.57	0.152	73.773	304.1282
CH ₄ [34]	10000	625	217.43	3.28	0.305	45.992	190.564
H ₂ O [38]	10000	2000	45.322	3.091	0.323	220.64	647.096

Pese a que estas ecuaciones de estado no presentan limitaciones explícitas en las densidades que pueden abarcar, es recomendable considerar densidades que no se alejen significativamente de la densidad de la fase líquida a la temperatura del punto triple, tal como se sugiere en el *NIST Chemistry WebBook*.

La precisión de las ecuaciones de estado varía según la sustancia y la región en la que se calculan las propiedades, garantizando una precisión mínima del 1 % para propiedades obtenidas por medio de segundas derivadas [32, 34] con respecto a los valores experimentales.

Con el fin de corroborar la correcta implementación de la ecuación de estado, es posible

calcular diversas propiedades termodinámicas que permitan identificar posibles errores en las expresiones programadas, ya que estas incluyen múltiples términos con coeficientes de alta precisión. Para ello, se llevó a cabo un primer análisis mediante el cálculo de la curva de coexistencia utilizando la metodología indicada en la sección (2.0.1). Posteriormente, se comparó la curva obtenida con los datos disponibles en [15], encontrando una buena concordancia.

Además, se determinaron los exponentes críticos de las seis sustancias analizadas, comparándolos con el valor teórico correspondiente al exponente del modelo Ising 3D, el cual pertenece a la misma clase de universalidad [9]. Esta comparación permitió evaluar la capacidad predictiva de la ecuación de estado en el entorno crítico.

Asimismo, se verificó la correcta implementación de la ecuación de estado mediante el cálculo de propiedades clave, como la presión crítica, la presión en el punto triple y la validación de las condiciones de estabilidad a través del análisis de la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen en el punto crítico (2.7). Los resultados obtenidos no solo confirmaron la precisión de la implementación en la región subcrítica, sino que también evidenciaron la solidez de las ecuaciones de estado para describir correctamente puntos termodinámicamente complejos, como el punto crítico y sus alrededores.

Por otro lado, para corroborar la correcta reproducción de propiedades termodinámicas en la región supercrítica se calcularon funciones de respuesta provenientes de segundas derivadas como c_p y c_v y se compararon los valores obtenidos con los valores reportados en [15] para así reforzar la aplicabilidad del modelo en la predicción de propiedades termodinámicas en la región supercrítica.

4.1. Obtención de Líneas de Widom

Como se mencionó anteriormente, las líneas de Widom pueden construirse a partir de los extremos de las funciones de respuesta obtenidas mediante las segundas derivadas de la energía libre. Al analizar las capacidades caloríficas c_p y c_v , la compresibilidad isotérmica κ_T y el coeficiente de expansión térmica α_v en su forma adimensional, se observaron anomalías a lo largo de la región supercrítica. Para los seis fluidos estudiados, dichas anomalías estuvieron presentes en todas las funciones de respuesta mencionadas,

a diferencia de un fluido de Van der Waals, cuya ecuación de estado predice un valor constante de c_v .

En la Figura (4.1), se presentan las isothermas supercríticas de las funciones de respuesta calculadas para el argón. Se observa un comportamiento cualitativamente similar al de un fluido de Van der Waals, lo que refleja la relativa simplicidad del argón como fluido real.

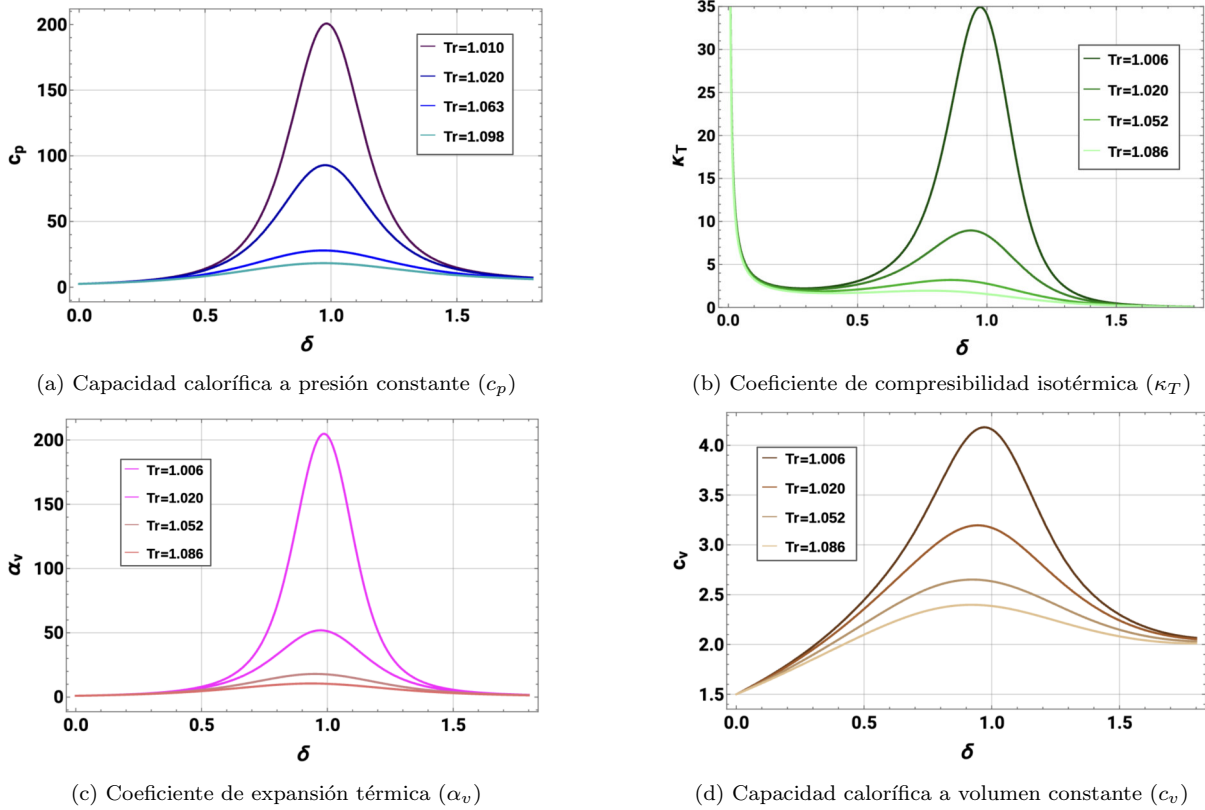


Figura 4.1: Isothermas supercríticas de las diferentes funciones de respuesta calculadas para el argón en su forma reducida. Se observa que, al acercarse al punto crítico, las anomalías se vuelven más pronunciadas.

Como se indicó previamente, la línea de Widom puede interpretarse como una manifestación de las perturbaciones en las funciones de respuesta cerca del punto crítico. La presencia de valores extremos o anomalías en estas funciones permite definir las líneas de Widom correspondientes. Sin embargo, estos valores extremos desaparecen progresivamente al alejarse del punto crítico, lo que implica que la extensión y la forma de las líneas de Widom varían entre diferentes funciones de respuesta, incluso para un mismo fluido.

Siguiendo la metodología desarrollada en capítulos anteriores, se determinaron las líneas de Widom a partir de los valores de temperatura y densidad (τ y δ) en los que se localizan los máximos o anomalías de cada función de respuesta en la región supercrítica para cada una de las sustancias. La temperatura a la que estos extremos desaparecen depende de la función de respuesta considerada, siendo κ_T (Widom κ_T) y c_v (Widom c_v)

las primeras en desaparecer, al igual que en el caso de un fluido de Van der Waals.

Como ya se ha mencionado, para las líneas de Widom de α_v (Widom α_v), solo se consideraron estados dentro de la región supercrítica, es decir, presiones y temperaturas superiores a las críticas. Además, los valores de presión y temperatura se limitaron a los rangos de validez de las ecuaciones empleadas (Tabla 4.1).

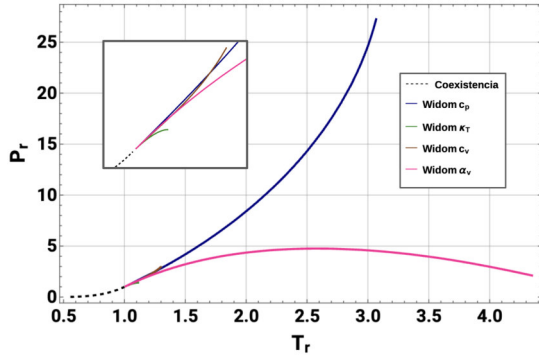
Para Ar , N_2 y Ne , las anomalías de c_p y α_v desaparecen antes de alcanzar los límites en presión y temperatura establecidos por la ecuación de estado correspondiente. Sin embargo, para CO_2 , CH_4 y H_2O , los altos valores críticos de presión y temperatura, combinados con límites de validez más restrictivos en comparación con otras sustancias, reducen los rangos de estudio en unidades reducidas. Como consecuencia, los estados termodinámicos que describen las anomalías de c_p y α_v se presentan solo hasta los límites de validez correspondientes, a pesar de que aún se observan claramente las anomalías en estas temperaturas y presiones.

Con el fin de validar la implementación de la ecuación de estado en estos rangos de temperaturas y presiones supercríticos, y los cálculos de las funciones de respuesta, se estudiaron y analizaron diferentes estados (T, ρ) obtenidos, comparando los valores obtenidos de presión y otras propiedades y comparándolos con los reportados en [15], asegurando así que los estados analizados se encontraran dentro de la región supercrítica y que se obtuviesen valores consistentes.

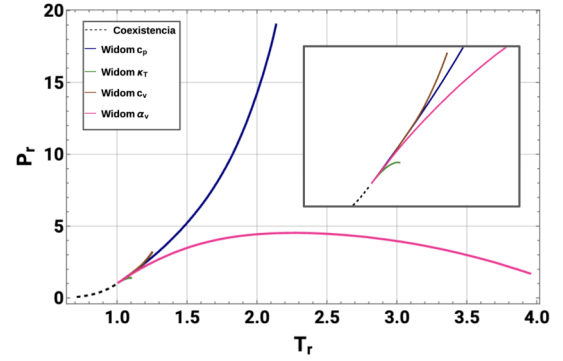
En el caso de α_v y c_p , se observó que, para todas las sustancias, los extremos persisten a temperaturas más altas, siendo α_v la función cuyos extremos desaparecen a temperaturas mayores. No obstante, las distintas líneas de Widom exhiben un comportamiento diferente. En particular, todas las líneas de Widom coinciden en la vecindad del punto crítico, formando una única línea. Esto evidencia una de las principales características de las líneas de Widom: su continuidad con la línea de saturación o línea de coexistencia líquido-vapor.

En las figuras 4.2 y 4.3 se observan las líneas de Widom calculadas en el diagrama P - T . Se puede notar que, desde una perspectiva cualitativa, el comportamiento es similar al encontrado para un fluido de Van der Waals. Sin embargo, en los fluidos reales no se observa con la misma claridad la suavidad característica del modelo de Van der Waals. Esto es esperable, ya que se está comparando un modelo teórico con un análisis basado en datos experimentales.

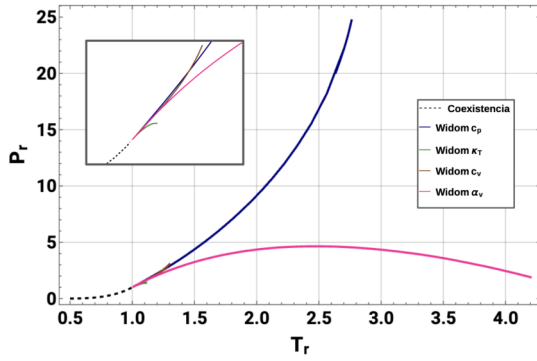
Entre estas similitudes destaca la forma de las líneas de Widom de κ_T , las cuales, para



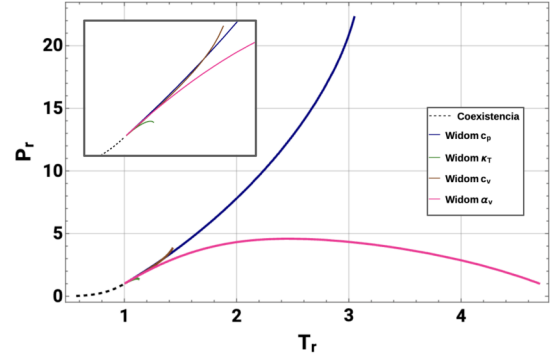
(a) Argón



(b) Dióxido de carbono



(c) Nitrógeno



(d) Neón

Figura 4.2: Líneas de Widom para Ar , Ne , N_2 y CO_2 , para estas sustancias los límites en presión y temperatura considerados (ver Tabla 4.1) permiten explorar hasta qué punto desaparecen las anomalías en las funciones de respuesta. Se observa que, en estos casos, las anomalías desaparecen dentro de los rangos de validez de la ecuación de estado utilizada, lo que permite un análisis más completo del comportamiento termodinámico en la región supercrítica. En los recuadros superiores se muestran las líneas calculadas en la vecindad del punto crítico donde se observa la convergencia entre las distintas líneas.

todas las sustancias estudiadas, son las primeras en desaparecer a valores más bajos de presión y temperatura. Además, presentan los valores mínimos de presión en comparación con otras líneas. Lo mismo ocurre con las líneas de Widom de α_v para las diferentes sustancias, las cuales muestran el mismo comportamiento reportado en el modelo de Van der Waals, con un cambio en la pendiente seguido de un descenso en los valores de presión conforme la temperatura aumenta.

Por otro lado, se evidencia una diferencia notable en la línea de Widom de c_p con respecto a un fluido de Van der Waals. En este último, la densidad se mantiene constante para distintos valores de temperatura, mientras que en los fluidos reales, la línea de Widom de c_p exhibe un comportamiento tipo exponencial. Como resultado, aunque las anomalías desaparecen a temperaturas no tan altas en comparación con la línea de Widom de α_v , los valores de presión aumentan rápidamente. Este comportamiento puede observarse en sustancias como Ar , N_2 y Ne , donde para el caso del *Argón* coincide con el reportado en [3].

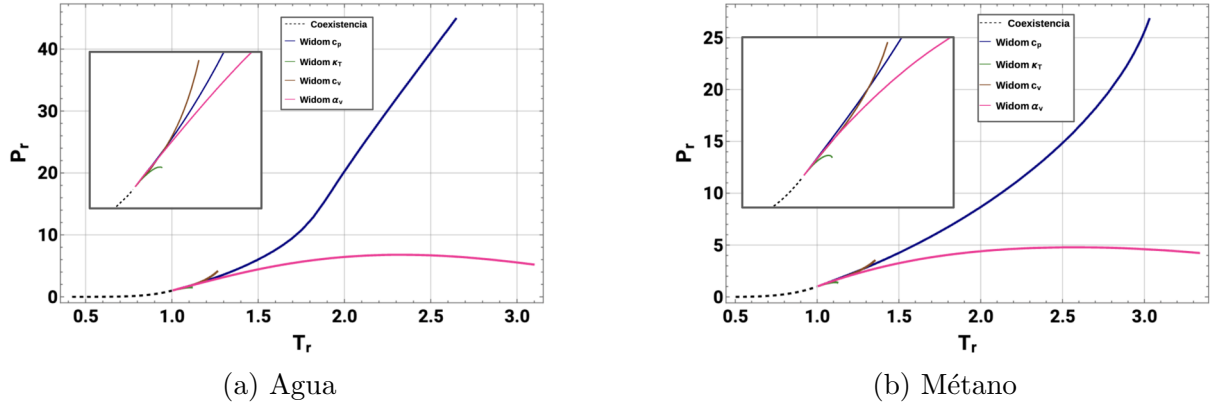


Figura 4.3: Líneas de Widom para H_2O y CH_4 , para estas sustancias los límites en presión y temperatura considerados no permiten explorar completamente las líneas de Widom. En estos casos, las líneas se reportan únicamente hasta los valores que se encuentran dentro del rango de validez de la ecuación de estado utilizada. Los recuadros superiores muestran las mismas líneas en la vecindad del punto crítico.

Para las demás sustancias, debido a las limitaciones en los rangos de validez de las ecuaciones de estado, no es posible concluir si presentan este mismo comportamiento. No obstante, en la proximidad del punto crítico, se observan tendencias similares a las demás sustancias.

En particular, las líneas de Widom del *agua* presentan un comportamiento menos suave en comparación con otras sustancias, lo que indica una mayor complejidad en su ecuación de estado. A pesar de esto, resulta interesante que la ecuación de estado utilizada permite obtener líneas de Widom con formas similares a las de sustancias más simples.

4.2. Obtención de Líneas de Widom *PCI*

En el capítulo 2 se introdujo una nueva propuesta de líneas separatrices, denominadas líneas de Widom *PCI*. Utilizando el modelo de Van der Waals como ejemplo, se presentó la metodología para obtener estas líneas en diferentes sistemas. Siguiendo esta misma metodología, es posible calcular las líneas de Widom *PCI* para fluidos puros a partir de ecuaciones de estado ajustadas a datos experimentales.

A partir de las ecuaciones de estado de las seis sustancias mencionadas al inicio de este capítulo, se determinaron las correspondientes líneas de Widom *PCI*. Esto permitió comparar su comportamiento con las líneas obtenidas para el modelo de Van der Waals y, más importante aún, analizar las diferencias y similitudes entre sustancias. Asimismo, se evaluó cómo estas nuevas propuestas de líneas separatrices se relacionan con las líneas de Widom tradicionales discutidas previamente.

Para cada fluido, se calculó, siguiendo la misma metodología ya mencionada, la susceptibilidad isotérmica a partir de la ecuación de estado correspondiente. Posteriormente, se identificaron los estados termodinámicos (T, ρ) asociados a los valores máximos de β_T para una distancia fija a la isócora crítica, es decir, los valores máximos de β_T para un valor fijo de δP_r . De esta manera, fue posible obtener las líneas de Widom PCI^\pm para cada uno de los fluidos analizados.

En particular, la obtención de estas líneas para el argón sirvió como una validación adicional de la metodología empleada. Esto se debe a que en [11] se presenta una descripción detallada del procedimiento de obtención de estas líneas para el caso particular del Ar , lo que permitió corroborar que la implementación del algoritmo utilizado en este trabajo reproduce correctamente los cálculos reportados en la fuente original. Esta comparación proporciona evidencia adicional sobre la correcta implementación y fiabilidad del algoritmo desarrollado.

Un aspecto relevante a destacar es que, al analizar las líneas obtenidas en unidades reducidas con respecto a sus valores críticos, se observa un comportamiento notablemente similar entre las seis sustancias estudiadas. Esto sugiere que, pese a las diferencias en la naturaleza de las interacciones intermoleculares de cada fluido, la estructura de las líneas PCI sigue un patrón universal cuando se expresan en términos de magnitudes adimensionales normalizadas por sus propiedades críticas. Este resultado podría indicar que la susceptibilidad isotérmica, al ser utilizada como criterio para definir estas líneas, captura propiedades fundamentales del comportamiento supercrítico de los fluidos, lo que refuerza la idea de que las transiciones dentro de esta región pueden describirse mediante principios generales aplicables a una amplia variedad de sustancias.

Por otro lado, al comparar los resultados obtenidos para el modelo de Van der Waals con los de las sustancias reales, se observa que el cálculo de las líneas PCI^- en los seis fluidos está acotado debido a la exclusión de valores negativos de densidad. Sin embargo, en el caso del modelo de Van der Waals, esta línea muestra una mayor extensión hacia regiones de presión cercanas a cero. Este comportamiento se debe a la naturaleza simplificada del modelo de Van der Waals, que no captura con precisión los efectos de interacciones más complejas presentes en sustancias reales. Como resultado, el modelo permite una extrapolación más amplia en la región de bajas presiones, aunque esta extensión no necesariamente refleje la realidad física de los fluidos estudiados.

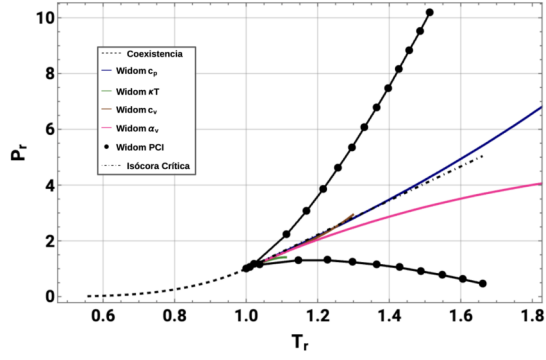
Por su parte, la línea PCI^+ no presenta una restricción impuesta por la metodología empleada, de manera similar a lo encontrado en el modelo de Van der Waals. No obstante, a diferencia de este modelo idealizado, en los fluidos reales la extensión de esta línea está limitada por los rangos de presión y temperatura definidos por la ecuación de estado utilizada (ver Tabla 4.1) .

Al comparar las líneas de Widom PCI con las líneas de Widom obtenidas para las diferentes sustancias, se observa que todas estas se encuentran contenidas dentro de la región delimitada por las líneas PCI^\pm , como se muestra en la Figura 4.4. Este resultado se debe a que las líneas PCI^+ presentan valores de presión más elevados, a una misma temperatura, en comparación incluso con la línea de Widom c_p .

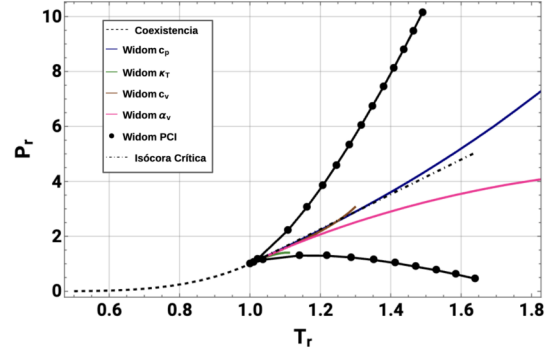
Además, es posible notar que, aunque las distintas líneas de Widom tienden a converger en una única línea en la vecindad del punto crítico, las líneas PCI solo coinciden exactamente en este punto, lo cual es consistente con su definición e indica que su comportamiento fuera de la región crítica no sigue la misma tendencia que otras líneas de Widom.

En la vecindad del punto crítico, donde algunas propuestas de líneas separatrices, como la línea de Frenkel [39]—la cual será analizada en detalle en capítulos posteriores—, no pueden ser obtenidas a partir de criterios termodinámicos [23], las líneas Widom PCI exhiben un comportamiento universal que es consistente con su definición. Además, presentan una notable concordancia con datos experimentales de transiciones dinámicas en ciertos fluidos supercríticos.

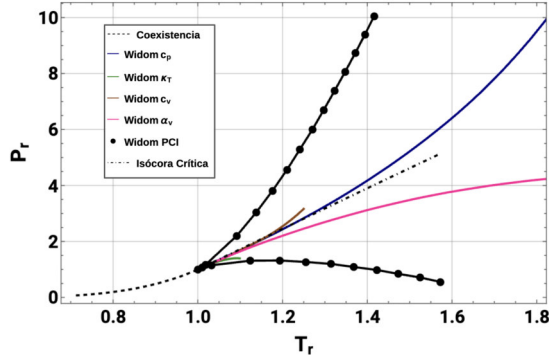
Este análisis comparativo entre distintas propuestas de líneas separatrices y los datos de simulación y experimentales de transición se desarrollará de manera detallada en capítulos posteriores. No obstante, es relevante resaltarlo en este punto, ya que pone de manifiesto la importancia de esta nueva propuesta en el estudio de las transiciones en sistemas fluidos dentro de la región supercrítica.



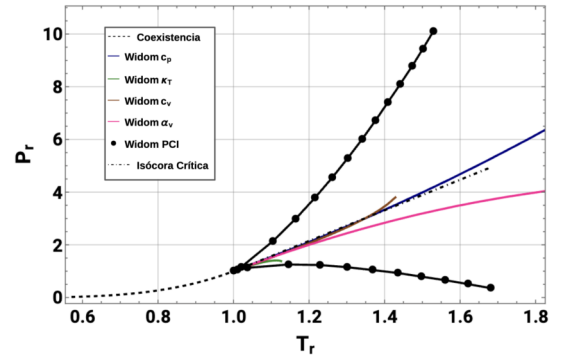
(a) Argón



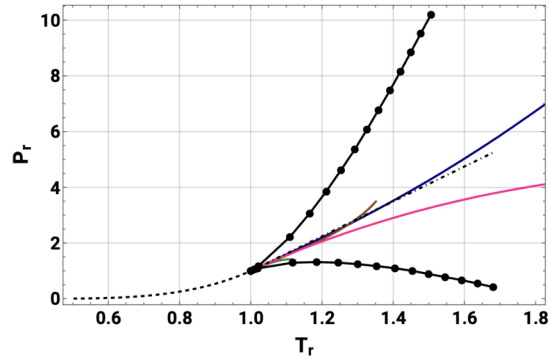
(b) Nitrógeno



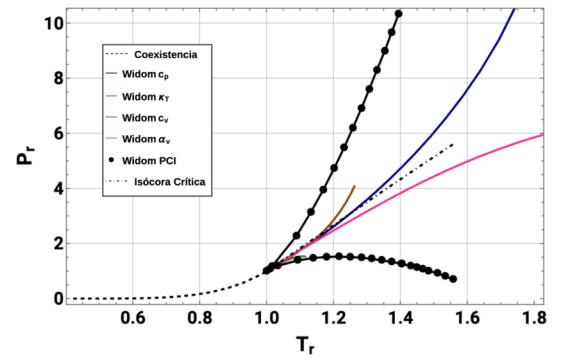
(c) Dióxido de Carbono



(d) Neón



(e) Metano



(f) Agua

Figura 4.4: Líneas de Widom PCI y otras líneas de Widom convencionales para los fluidos seleccionados. Se observa que, para todos los fluidos, las líneas de Widom calculadas en secciones anteriores se encuentran dentro de la región delimitada por las líneas PCI^\pm , las cuales solo coinciden en el punto crítico.

5. Termodinámica Geométrica de fluidos modelados con ecuaciones de estado provenientes de datos experimentales

En el capítulo 3 se introdujo el formalismo termodinámico geométrico, el cual permite estudiar las propiedades críticas y de interacción de sistemas termodinámicos a través del análisis de la curvatura del espacio termodinámico. Usando el modelo de Van der Waals como ejemplo, se calculó el escalar de curvatura R , lo que permitió explorar con mayor profundidad la relación entre las propiedades termodinámicas del sistema y la estructura geométrica subyacente.

En este capítulo se extiende dicho análisis para los fluidos reales analizados en el capítulo anterior: *argón*, *neón*, *dióxido de carbono*, *nitrógeno*, *metano* y *agua*. Implementando las mismas ecuaciones de estado ajustadas a datos experimentales reportadas en la tabla (4.1). El objetivo es estudiar si las propiedades geométricas observadas para el modelo de Van der Waals se conservan o modifican en estos casos más realistas, y qué información adicional puede extraerse del análisis del escalar de curvatura en estos sistemas.

Las ecuaciones de estado utilizadas han sido ajustadas empleando datos experimentales correspondientes a propiedades termodinámicas derivadas hasta segundo orden de la energía libre. No obstante, dada la precisión y consistencia de dichos ajustes, es factible realizar un análisis preliminar y principalmente cualitativo de propiedades asociadas al escalar de curvatura, cuya determinación involucra derivadas de cuarto orden de la energía libre. Además, el análisis del escalar de curvatura a partir de ecuaciones de estado ajustadas a datos experimentales ha sido realizado previamente en la región subcrítica

por otros autores [26], lo que respalda aún más la validez de emplear estos modelos para una exploración preliminar de propiedades de derivadas de orden superior, especialmente en la región supercrítica, donde el comportamiento de las propiedades es más continuo y regular.

5.1. Escalar de Curvatura de fluidos

Siguiendo la metodología aplicada previamente al modelo de Van der Waals, se partió de la expresión de la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen, formulada en términos de la energía libre adimensional, y utilizando las ecuaciones 3.2 y 3.3. A partir de esta construcción, se determinó el escalar de curvatura R para las seis sustancias mencionadas.

El escalar de curvatura fue calculado en unidades de nm^3 , lo que proporciona una escala natural para interpretar su magnitud en el contexto de los volúmenes moleculares típicos de los fluidos. Además, el uso de estas unidades permitió evaluar R en el punto triple y comparar con los resultados obtenidos en [26].

En la figura 5.1 se muestran las isothermas supercríticas del escalar de curvatura calculado para el Ar. El escalar de curvatura de los otros fluidos mencionados presenta, cualitativamente, un comportamiento muy similar al del *argón*, predominando valores negativos en la región supercrítica.

Asimismo, al igual que en el modelo de Van der Waals (ver figura 3.1), el escalar de curvatura en la región subcrítica presenta divergencias. Por otro lado, para temperaturas supercríticas cercanas al punto crítico, el escalar de curvatura muestra el comportamiento anómalo descrito en capítulos anteriores. El comportamiento del escalar de curvatura en sustancias como nitrógeno, argón y neón muestra una gran similitud con el encontrado para un fluido de Van der Waals, lo que refleja la simplicidad de estos fluidos. En contraste, el escalar de curvatura calculado para fluidos como el agua y el dióxido de carbono, aunque cualitativamente presenta características similares —como la prevalencia de valores negativos y la presencia de anomalías—, muestra diferencias notables tanto en la forma como en los valores de R , lo que indica una mayor complejidad en sus ecuaciones de estado.

Como se ha mencionado, R puede interpretarse como una medida de las interaccio-

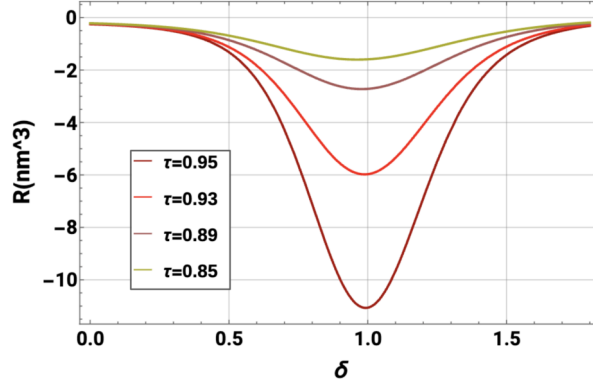


Figura 5.1: Isotermas supercríticas de R para el Ar. Al igual que para el caso de Van der Waals se observan anomalías las cuales disminuyen conforme el valor de temperatura se aleja del valor crítico.

nes microscópicas: su signo y magnitud proporcionan información sobre la naturaleza de dichas interacciones, permitiendo distinguir entre interacciones repulsivas y atractivas. Considerando esta interpretación, se observa que el escalar de curvatura para los seis fluidos analizados presenta valores negativos en un amplio rango de densidades reducidas. No obstante, a altas densidades reducidas, se produce un cambio de signo en R , lo cual indica una modificación en el carácter de las interacciones predominantes, pasando de ser principalmente atractivas a repulsivas.

Este comportamiento es consistente con la naturaleza de las fuerzas intermoleculares: a bajas densidades, las moléculas están relativamente separadas y las fuerzas atractivas son las más relevantes. En cambio, a altas densidades, las moléculas se encuentran muy próximas entre sí, haciendo que las fuerzas repulsivas dominen el comportamiento del sistema.

5.2. Obtención de Líneas de Widom termodinámica geométrica

De manera análoga a lo realizado en el análisis termodinámico geométrico de un fluido de Van der Waals, es posible obtener las líneas de Widom desde una perspectiva termodinámica geométrica para los seis fluidos estudiados. Analizando los mínimos de R en la región supercrítica, y siguiendo la metodología previamente mencionada, se obtuvieron las coordenadas (τ, δ) donde se presentan los mínimos del escalar de curvatura. Con estos estados fue posible trazar la línea de Widom desde el formalismo de la termodinámica geométrica (Widom R) en el espacio P - T en unidades reducidas, de manera similar a

otras propuestas de líneas de Widom.

Con un comportamiento muy similar al encontrado para el modelo de Van der Waals, las líneas Widom R de las seis sustancias estudiadas, pese a diferir a temperaturas lejanas al punto crítico con las demás propuestas de líneas de Widom, tienden a unirse formando una única línea en la vecindad del punto crítico.

Para todos los fluidos analizados, las temperaturas a las cuales desaparecen las anomalías en R son notablemente superiores a las temperaturas donde desaparecen las anomalías de otras funciones de respuesta, lo que implica una mayor extensión en temperatura de las líneas Widom R en comparación con otras líneas de Widom, a excepción de la línea PCI^+ . En las figuras 5.2 y 5.3 se muestran las líneas Widom R en el espacio $P - T$ en escala logarítmica.

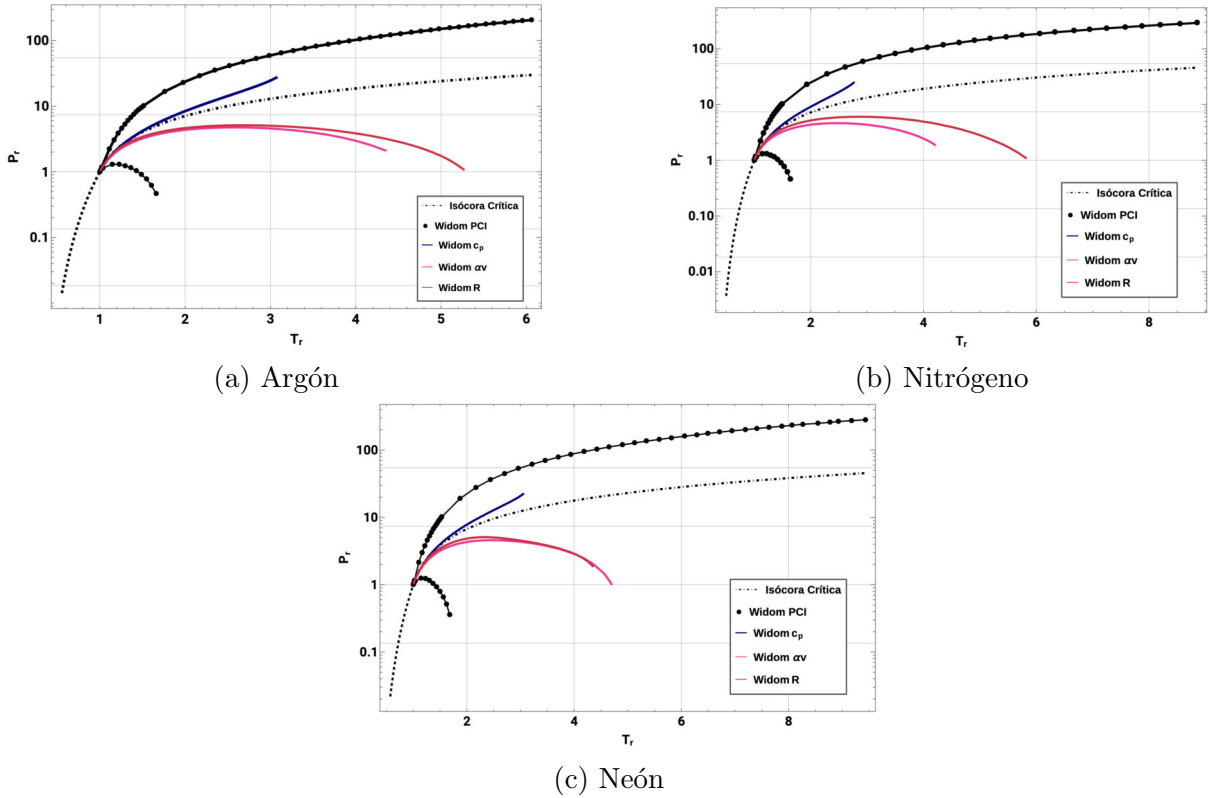
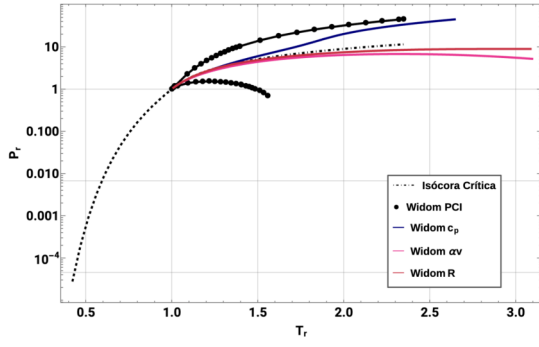
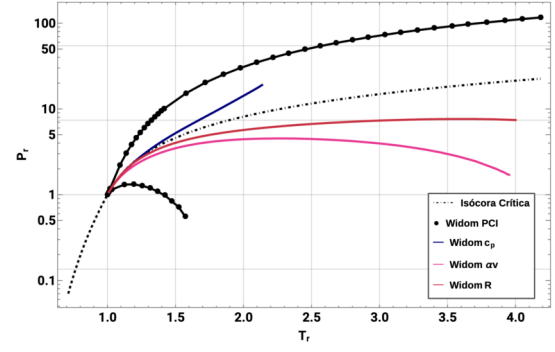


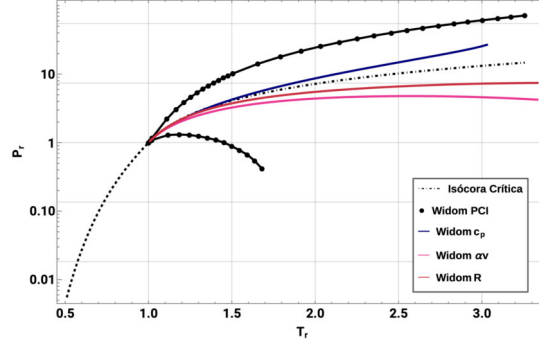
Figura 5.2: Línea de Widom R y otras líneas de Widom, incluyendo PCI, para Ar , Ne , N_2 , los límites en presión y temperatura considerados (ver Tabla 4.1) permiten explorar hasta qué punto desaparecen las anomalías en R . Se observa que, en estos casos, las anomalías desaparecen dentro de los rangos de validez de la ecuación de estado utilizada, lo que permite un análisis más completo del comportamiento termodinámico en la región supercrítica.



(a) Agua



(b) Dióxido de carbono



(c) Métano

Figura 5.3: Al considerar únicamente los rangos de validez en temperatura de las ecuaciones de estado implementadas (Tabla 4.1), la línea de Widom R del CO_2 se muestra solo hasta el límite de temperatura permitido, lo mismo que ocurre con las líneas de H_2O y CH_4 , donde las líneas de Widom convencionales, como Widom c_p y Widom α_v , también se muestran únicamente hasta los valores límite de temperatura en el caso de la línea Widom α_v , y de presión para la línea Widom c_p del agua

5.3. Líneas Ideales

Otro aspecto importante en el análisis termodinámico geométrico que surge de la interpretación física del escalar, y que ya ha sido explorado para el caso de Van der Waals, es la construcción de la *línea ideal*, definida desde la perspectiva de la termodinámica geométrica como el conjunto de estados donde el escalar de curvatura de un sistema termodinámico es cero.

Al igual que en el análisis realizado para un fluido de Van der Waals, se identificaron los estados que satisfacen la condición 3.12 para cuatro sustancias: *argón*, *nitrógeno*, *metano* y *neón*. En este caso, el dióxido de carbono y el agua fueron excluidos del análisis debido a que los estados termodinámicos encontrados se ubicaban fuera de los rangos de validez, lo que imposibilita la obtención de la línea ideal $R = 0$ para estos fluidos sin exceder los valores de presión límites.

La otra propuesta de línea que define el comportamiento ideal de un sistema es la *línea Zeno*, también conocida como *línea de Batschinski*, la cual fue discutida previamente

y proviene del formalismo de la termodinámica convencional. Por esta razón, resulta una comparación natural contrastarla con la propuesta de la termodinámica geométrica obtenida a través de la línea ideal $R = 0$.

Para llevar a cabo este análisis comparativo, se determinaron las líneas Zeno para las cuatro sustancias mencionadas. Debido a las características del factor de compresibilidad Z , es posible extender el análisis a la región subcrítica, ya que, a diferencia del escalar de curvatura R , Z presenta un comportamiento más uniforme para temperaturas subcríticas, lo que permite explorar esta región de manera más amplia. Sin embargo, para mantener la coherencia con el análisis realizado para las líneas ideales, se consideraron únicamente estados subcríticos fuera de la región de coexistencia, asegurando que los estados analizados correspondan a fases estables y evitando la inclusión de regiones de inestabilidad termodinámica o de la región espinodal [1].

A diferencia de lo estudiado en el caso de Van der Waals, para sustancias reales no se tiene una dependencia en parámetros libres lo que permite hacer un análisis directo de la condición $Z = 1$, a diferencia de lo usado para Van der Waals (3.16).

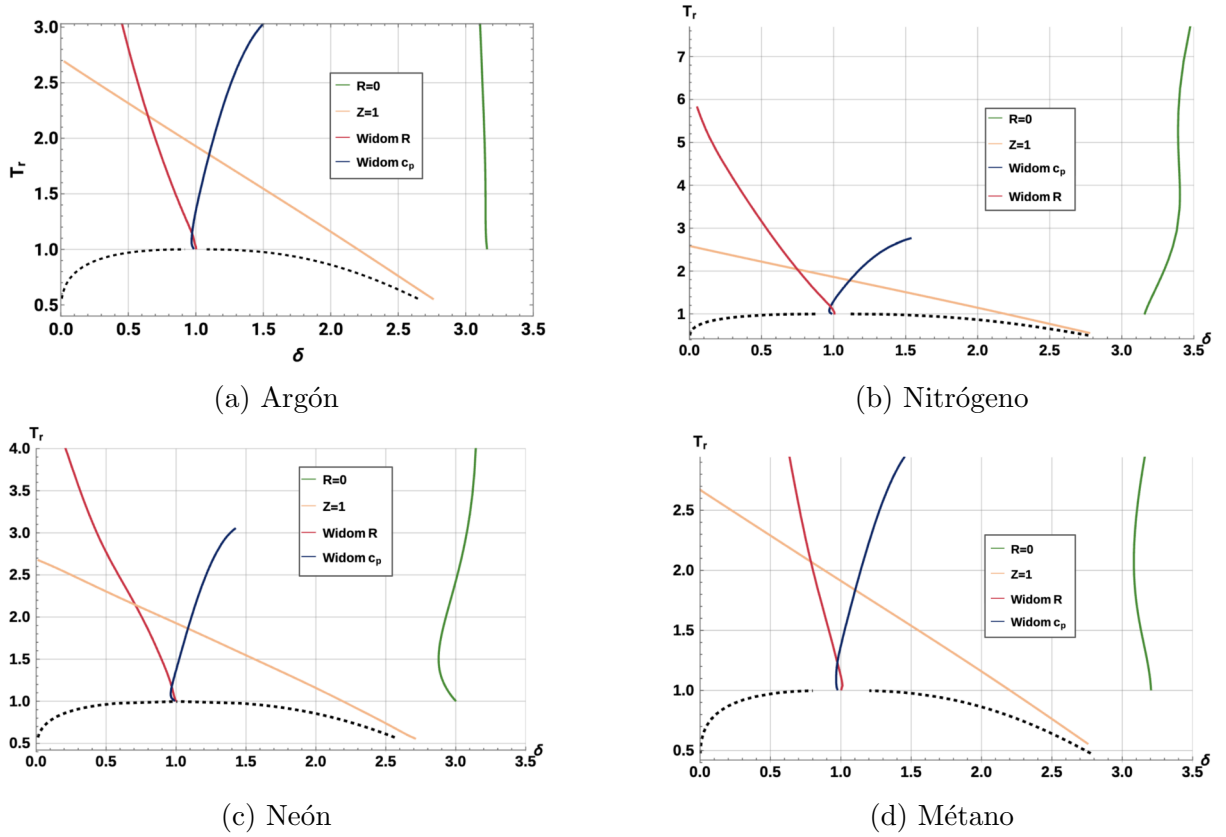


Figura 5.4: En el caso del argón, el comportamiento de la línea ideal se asemeja a una isócora para $\delta = 3,5$, consistente con lo reportado por Mausbach, Fingerhut y Vrabec en 2022 [40] para sistemas fluidos del tipo Lennard-Jones. Dado que el argón se ajusta bien a este modelo, este resultado es esperado. Para los otros fluidos, el comportamiento es similar al del argón, aunque con una ligera desviación cerca de la temperatura crítica y una extensión hacia temperaturas más altas.

En la figura 5.4 se observan las líneas Zeno y $R = 0$ para los cuatro fluidos analizados, donde es posible identificar un comportamiento similar en todas las sustancias. La línea Zeno presenta una forma diagonal, muy similar a la obtenida en el caso de Van der Waals, mientras que las líneas ideales exhiben comportamientos próximos a una isócora, siendo este efecto particularmente notable en el caso del argón.

Para los otros fluidos, aunque se observa la misma tendencia general, las líneas ideales $R = 0$ presentan pendientes elevadas pero no tan rectas como en el caso del argón, mostrando una curvatura más pronunciada.

En general, se observa un comportamiento similar al encontrado en el análisis del modelo de Van der Waals, aunque con diferencias notables en la forma y continuidad de las líneas, atribuibles al hecho de que dicho modelo describe un sistema fluido simple y teórico. Por otro lado, el análisis realizado en este trabajo considera fluidos reales, cuyo comportamiento es más complejo debido a la naturaleza específica de sus interacciones intermoleculares, por lo que es esperable que existan discrepancias en la forma y suavidad de las curvas obtenidas. Dentro de las similitudes más destacadas, se encuentra el hecho de que, al igual que en el modelo de Van der Waals, la línea Zeno intersecta el eje de temperatura (en el límite de densidad reducida $\delta \rightarrow 0$) en una temperatura que coincide con la temperatura de Boyle reportada para cada fluido.

Modelos teóricos más realistas, como sistemas con interacciones tipo Lennard-Jones, también han sido analizados en el contexto de las líneas ideales y Zeno [40]. En dichos sistemas, se observa un comportamiento cualitativamente similar al encontrado en este trabajo, con líneas ideales próximas a isócoras y líneas Zeno con tendencia diagonal, aunque presentando desviaciones más suaves y continuas respecto a este análisis, pero no tan simples como las obtenidas para un modelo de Van der Waals. Esto sugiere que, al incorporar interacciones más realistas en la descripción de los fluidos, las líneas ideales y Zeno mantienen su estructura general, aunque presentan una menor regularidad, en concordancia con los resultados obtenidos para las sustancias reales estudiadas en este capítulo.

5.4. Exponentes Críticos

Otro punto importante abordado en el análisis termodinámico geométrico para un fluido de Van der Waals, y que resulta relevante estudiar también en sistemas más realistas, es la relación entre el escalar de curvatura y la longitud de correlación.

Como se discutió previamente, en la vecindad del punto crítico el escalar de curvatura R se ha propuesto como una cantidad proporcional a la longitud de correlación elevada a la dimensión del sistema. Esta relación implica que R diverge en el punto crítico siguiendo una ley de potencias análoga a la divergencia de ξ , caracterizada por un exponente crítico propio (3.21). Extender este análisis a fluidos reales permite verificar si dicha proporcionalidad entre el escalar y la longitud de correlación se mantiene más allá de modelos simplificados como el de Van der Waals.

Realizando el análisis numérico descrito en el capítulo 3, consideraron temperaturas para valores de τ entre $0,992 - 0,9998$, se encontró el exponente crítico de R para los seis fluidos estudiados.

El valor teórico predicho para el exponente es:

$$a = 2 - 0,11 = 1,89 \quad (5.1)$$

donde se considera el valor de $\alpha = 0,11$ para sistemas fluidos [9, 41], a diferencia del valor predicho para sistemas de campo medio como Van der Waals donde $\alpha = 0$ y $a = 2$ (2.13).

Los exponentes críticos obtenidos al estudiar el escalar de curvatura en la vecindad del punto crítico arrojaron valores similares para las seis sustancias analizadas. Para fluidos como el argón (Ar) y el nitrógeno (N_2) se encontraron exponentes muy próximos entre sí y cercanos al valor teórico predicho. Por otro lado, sustancias como el dióxido de carbono (CO_2) y el neón (Ne) presentaron valores distintos a los de los dos fluidos mencionados anteriormente. Estas discrepancias son una consecuencia directa de la forma de las ecuaciones de estado utilizadas y de su capacidad para describir con mayor o menor precisión los fenómenos que ocurren en el punto crítico y en su vecindad.

Sin embargo, algunos de los valores encontrados para las seis sustancias están más próximos al valor teórico predicho para sistemas fluidos que al valor de los sistemas de campo medio. Esto evidencia, una vez más, que aunque el modelo de Van der Waals

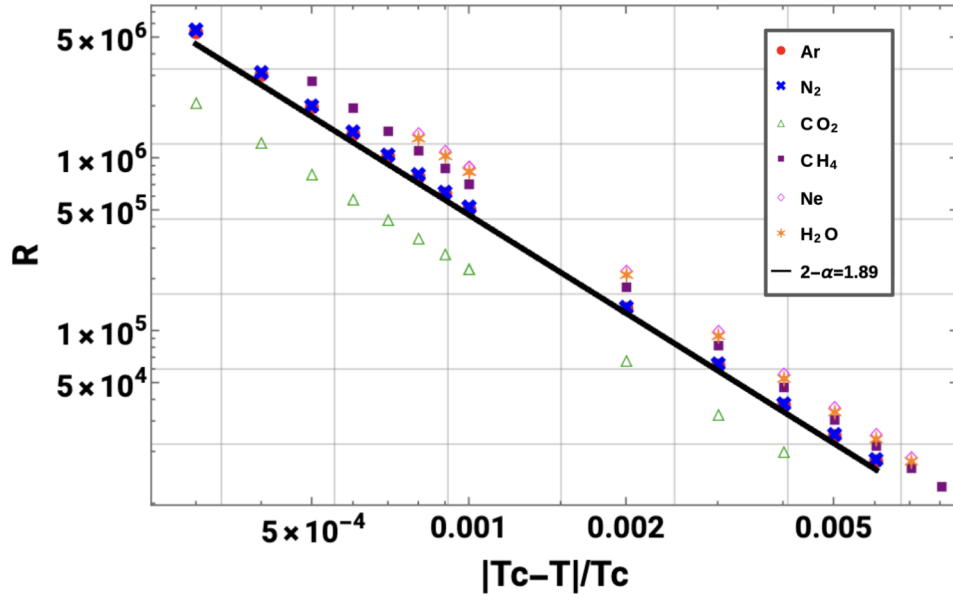


Figura 5.5: El exponente crítico encontrado para los seis fluidos presenta consistencia con el valor teórico predicho por la conjetura de Ruppeiner, respaldando la hipótesis de la universalidad del comportamiento crítico.

proporciona una descripción razonablemente buena del comportamiento de los fluidos reales, no logra capturarlo por completo. En contraste, la implementación de ecuaciones de estado derivadas directamente de ajustes de datos termodinámicos específicos para cada fluido permite describir de manera más precisa el comportamiento crítico de estas sustancias.

6. Líneas de Frenkel de fluidos modelados con ecuaciones de estado provenientes de datos experimentales

Hasta ahora, se han introducido diversas líneas separatrices en el diagrama de fases basadas en criterios termodinámicos, tales como las líneas de Widom y las líneas Widom PCI. Estas líneas marcan regiones caracterizadas por máximos en propiedades como la capacidad calorífica, la compresibilidad y las fluctuaciones de densidad, reflejando cambios en el comportamiento del sistema sin una transición de fase estricta. No obstante, más allá de estos enfoques termodinámicos, han surgido diferentes propuestas de líneas dinámicas que permiten dividir el diagrama de fases en regímenes con propiedades físicas cualitativamente distintas. Entre estas propuestas destaca la **línea de Frenkel**, que introduce un criterio basado en la dinámica microscópica de las partículas y proporciona una nueva perspectiva para el análisis de fluidos densos y supercríticos.

La línea de Frenkel, nombrada así en honor a Yaakov Frenkel, quien realizó importantes contribuciones a la descripción microscópica del estado líquido como un sistema de vibraciones locales combinadas con saltos difusivos [42], constituye, junto con las líneas de Widom, una de las propuestas más destacadas para introducir una separación en el diagrama de fases. La relevancia de la línea de Frenkel radica en que proporciona un criterio dinámico, basado en la naturaleza del movimiento de las partículas, para distinguir entre diferentes regímenes del fluido.

La propuesta de la línea de Frenkel parte de la observación fundamental de que, a temperaturas cercanas al punto de fusión, un líquido presenta numerosas similitudes con

un sólido [23]. A pesar de carecer de orden de largo alcance característico de los cristales, los líquidos mantienen una densidad comparable a la del sólido y exhiben un orden de corto alcance claramente definido. Además, bajo escalas temporales breves o frecuencias suficientemente altas, los líquidos se comportan como sólidos, mostrando un espectro de excitaciones tipo-sólido que incluye modos vibracionales transversales [23, 4].

Esta cercanía dinámica entre líquidos y sólidos fue descrita por Yaakov Frenkel en su teoría cinética del estado líquido [42], en la que propone que las partículas en un líquido vibran alrededor de posiciones locales de equilibrio, realizando ocasionalmente saltos difusivos cuando la energía térmica permite superar las barreras de energía interparticular. De acuerdo con esta descripción, el estado líquido puede entenderse como una superposición de movimientos vibracionales tipo-sólidos y eventos de difusión.

A partir de esta perspectiva, surge la idea de que en los líquidos pueden distinguirse dos regímenes dinámicos cualitativamente diferentes. Por un lado, el *líquido rígido*, en el cual las vibraciones dominan sobre los saltos y las propiedades sólidas prevalecen en escalas de tiempo cortas. Por otro lado, el *líquido no rígido* o *fluido suave*, caracterizado por un movimiento predominantemente balístico de las partículas, similar al comportamiento de un gas denso [23].

La línea de Frenkel se define como la frontera dinámica que separa estos dos regímenes. El criterio fundamental que caracteriza esta transición es la condición en la que el tiempo de relajación τ , asociado a los saltos difusivos, se vuelve comparable al periodo mínimo de vibraciones τ_0 , es decir, cuando $\tau \approx \tau_0$ [23]. Esta igualdad indica la desaparición de los modos de vibración transversales y la consecuente pérdida de rigidez elástica a todas las escalas de frecuencia, marcando así el cruce dinámico entre el comportamiento tipo-sólido y el comportamiento fluido tipo-gas. Esta transición dinámica en el patrón de movimiento refleja la desaparición progresiva de los modos vibracionales transversales y la pérdida de la rigidez a todas las escalas temporales y espaciales relevantes [23, 4].

A diferencia de las líneas de Widom convencionales, las cuales poseen una extensión finita en el diagrama de fases debido a la desaparición de las anomalías en las distintas funciones de respuesta lejos del punto crítico, la línea de Frenkel no presenta limitaciones en su extensión. Esto se debe a que la línea de Frenkel se basa en un criterio dinámico fundamental relacionado con la naturaleza del movimiento de las partículas, y no depende de fluctuaciones críticas o extremos termodinámicos que desaparecen a altas temperaturas

o presiones. Como consecuencia, la línea de Frenkel puede trazarse a lo largo de un amplio rango de presiones y temperaturas, abarcando tanto regiones cercanas al punto crítico como condiciones de presión extrema [23, 4].

6.1. Criterio Termodinámico

La condición dinámica que define la línea de Frenkel está dada por

$$\tau \approx \tau_0, \quad (6.1)$$

donde τ es el tiempo de relajación asociado al salto difusivo de una partícula, y τ_0 representa el período mínimo de vibraciones en el líquido [23]. No obstante, la obtención directa de esta condición a partir de datos experimentales o simulaciones resulta altamente compleja, debido a la dificultad de medir con precisión estos tiempos y los espectros de excitaciones en una amplia variedad de condiciones [4].

Como resultado, se han propuesto criterios análogos que permiten identificar indirectamente la ubicación de la línea de Frenkel en el diagrama de fases. Dichos criterios surgen de las consecuencias que el cruce dinámico tiene sobre propiedades macroscópicas del sistema, manifestándose en variaciones notables de la difusión, la viscosidad, la propagación del sonido y, en particular, de la capacidad calorífica [4].

Dado que este trabajo adopta un enfoque centrado en líneas separatrices basadas en propiedades termodinámicas, resulta natural considerar como criterio principal la evolución de la capacidad calorífica a volumen constante, c_V , la cual ha sido propuesta como un marcador del cruce dinámico [43].

El cruce entre el régimen de líquido rígido tipo-sólido y el de fluido suave tipo-gas implica una reorganización cualitativa de los modos de excitación del sistema. En el régimen tipo-sólido, la energía interna incluye contribuciones tanto de modos longitudinales como transversales, asociados a oscilaciones colectivas. Al cruzar la línea de Frenkel, los modos transversales desaparecen progresivamente debido a la reducción del tiempo de relajación, lo que conlleva una disminución en los grados de libertad activos y, por ende, en el valor de c_V .

Simulaciones de dinámica molecular y datos experimentales muestran que en la región supercrítica, c_V exhibe un *crossover* característico, disminuyendo desde el valor típico del

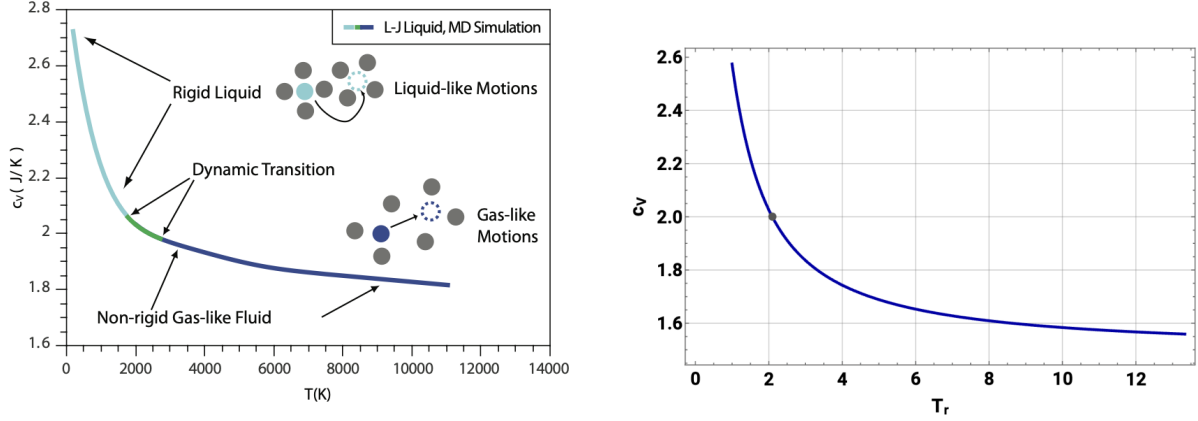


Figura 6.1: Comparación entre el comportamiento del calor específico a volumen constante c_V en (a) simulaciones de un fluido de Lennard-Jones y (b) argón experimental a alta presión. En ambos casos se observa una transición dinámica asociada a la desaparición de los modos transversales. Imagen (a) adaptada de [43].

sólido, $3k_B$, hasta aproximadamente $2k_B$ [43]. Este descenso señala el cruce dinámico de la línea de Frenkel, donde el movimiento de las partículas pasa de un régimen oscilatorio a uno balístico.

Así, se adopta el criterio termodinámico práctico para el cruce dinámico como:

$$c_V \approx 2k_B, \quad (6.2)$$

donde c_V se expresa por partícula. Este valor corresponde a la situación en la que las contribuciones energéticas transversales han desaparecido, subsistiendo únicamente los modos longitudinales. Aunque la transición no ocurre de forma abrupta, el valor de $c_V \approx 2k_B$ se ha demostrado efectivo y reproducible como estimación del cruce.

Previo al cruce, los líquidos pueden sostener oscilaciones transversales a altas frecuencias [23], reflejando su naturaleza tipo-sólido. Una vez desaparecen, el sistema pasa a un estado tipo-gas, donde solo persisten los grados de libertad traslacionales. En este régimen, c_V tiende hacia el valor del gas ideal monoatómico, $c_V \approx \frac{3}{2}k_B$.

Este comportamiento ha sido reproducido en simulaciones de fluidos Lennard-Jones [43], como se muestra en la Figura 6.1, y también observado experimentalmente para gases nobles como Ar, Ne, Kr y Xe, cuyos cálculos de c_V se realizaron en este trabajo a partir de ecuaciones de estado [44, 32, 36].

Este análisis confirma la validez del criterio $c_V \approx 2k_B$ para fluidos monoatómicos. Sin embargo, en sustancias diatómicas como el nitrógeno (N_2) o el monóxido de carbono (CO), deben considerarse los grados de libertad rotacionales, plenamente activos en el régimen de interés [30]. En estos casos, el valor total de c_V por molécula es aproximadamente $3k_B$,

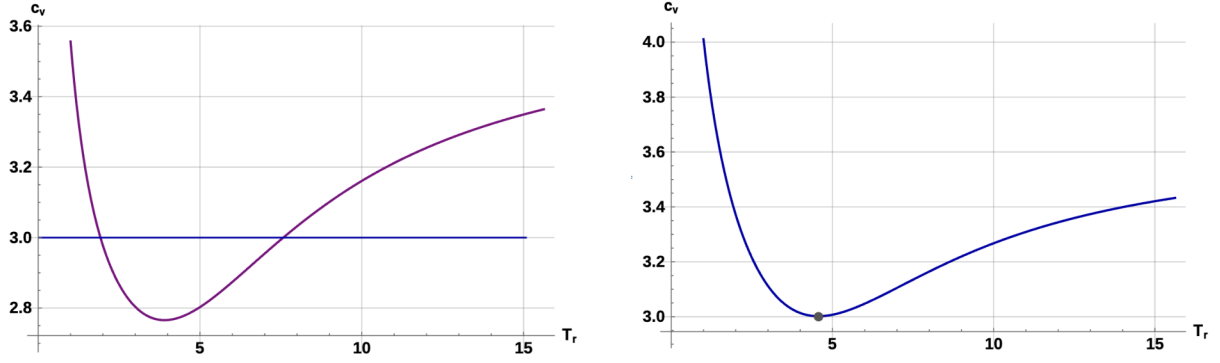


Figura 6.2: Isóbaras de c_v para el nitrógeno a presiones de $P = 50P_c$ (izquierda) y $P = 85P_c$ (derecha). Para un valor de presión existen dos valores de temperatura que satisfacen la condición $c_v^* = 3$, pero a presiones superiores a $P = 85P_c$ el criterio mencionado ya no funciona ya que c_v no toma valores cercanos a 3

donde sólo $2k_B$ corresponden a grados de libertad relacionados con la dinámica colectiva (oscilaciones) y $1k_B$ adicional proviene de las rotaciones [45]. Esta separación justifica la adopción del umbral $c_V = 3k_B$ como criterio termodinámico efectivo para la línea de Frenkel en estas moléculas.

Para el agua (H_2O), al tratarse de una molécula compuesta por tres átomos que participan individualmente en la dinámica colectiva, se ha propuesto un umbral de $c_V \approx 6k_B$ por molécula [46], como una extensión lógica del criterio $2k_B$ por átomo.

No obstante, este enfoque no es universal. En el caso del hidrógeno (H_2), por ejemplo, no se han observado valores de c_V cercanos a $3k_B$ en el régimen supercrítico, a pesar de tener grados de libertad rotacionales activos a las temperaturas consideradas [47, 30]. Además, para el N_2 , a distintas presiones fijas pueden encontrarse dos temperaturas donde $c_V = 3k_B$, y a presiones muy altas este valor ya no se alcanza. Esto contradice la expectativa de que la línea de Frenkel debe extenderse sin interrupciones a presiones y temperaturas altas, a diferencia de las líneas de Widom, que se desvanecen lejos del punto crítico.

Estas inconsistencias se acentúan en fluidos poliatómicos, donde definir un umbral universal de c_V se vuelve ambiguo. Las diferencias observadas pueden atribuirse a la naturaleza aproximada del criterio (6.2), derivado de la condición dinámica original (6.1). Dado que el cruce dinámico es un proceso continuo y dependiente de la estructura y dinámica molecular, no puede identificarse de forma única mediante un solo valor de c_V .

Por estas razones, en este trabajo se restringe el análisis a sustancias para las cuales el criterio termodinámico basado en c_V resulta físicamente lógico y consistente o que permitan reproducir resultados presentes en la literatura: gases monoatómicos (Ar, Ne, Kr, Xe)

con $c_V \approx 2k_B$ por átomo [4], gases diatómicos como CO y N₂ con $c_V \approx 3k_B$ por molécula [43, 45], y agua, con $c_V \approx 6k_B$ por molécula como extensión del criterio por partícula [46]. Esta selección garantiza la aplicabilidad del método en un marco termodinámico, minimizando las ambigüedades asociadas al criterio de capacidad calorífica.

6.2. Obtención de líneas de Frenkel para sustancias reales

Con el fin de determinar la ubicación de la línea de Frenkel a partir de datos experimentales, se utilizaron ecuaciones de estado disponibles en el repositorio NIST Chemistry WebBook [15]. La metodología empleada se basa en el criterio termodinámico previamente descrito, el cual define la posición de dicha línea a través del comportamiento de la capacidad calorífica a volumen constante, c_V .

Dado que el criterio consiste en identificar el valor de temperatura en el cual c_V alcanza un valor característico (por ejemplo, $c_V \approx 2k_B$ para fluidos monoatómicos), es necesario relacionar esta magnitud con las cantidades disponibles en las bases de datos experimentales. En particular, se emplea la capacidad calorífica molar c_v , a partir de la cual se define la capacidad calorífica reducida $c_v^* = c_v/R$, introducida en capítulos anteriores.

La conexión entre el valor de c_V por partícula y c_v^* se establece a partir de la relación entre el número de partículas N y el número de moles $n = N/N_A$, obteniéndose:

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{C_V}{Nk_B} = \frac{C_V}{nN_Ak_B} = \frac{c_v}{R} = c_v^*, \quad (6.3)$$

donde se ha utilizado que $R = N_Ak_B$, con N_A el número de Avogadro. De esta forma, el criterio termodinámico expresado en la ecuación (6.2) se traduce en una condición sobre la capacidad calorífica reducida $c_v^* \approx 2$ para gases monoatómicos. Esta reformulación permite aplicar el criterio de manera directa a partir de los datos experimentales disponibles, facilitando así el cálculo de la línea de Frenkel en distintas sustancias.

Para fines prácticos en la implementación numérica, es común considerar estas condiciones aproximadas como igualdades exactas. Por ejemplo, en el caso de *fluidos monoatómicos* se adopta la **condición $c_v^* = 2$ como umbral para identificar la línea**

de Frenkel. Aunque esta simplificación puede introducir una ligera pérdida de precisión en la localización exacta de la línea, se justifica por la propia naturaleza aproximada del criterio termodinámico, que representa una versión práctica de la condición dinámica original (6.1). Esta elección permite establecer un criterio claro y reproducible, especialmente útil al trabajar con datos experimentales.

Para determinar los estados termodinámicos (T, ρ) y (T, P) que delimitan la línea de Frenkel, se implementaron dos metodologías complementarias basadas en el análisis del comportamiento de c_V .

La primera metodología consistió en analizar c_V a lo largo de diferentes isotermas en la región supercrítica. En este enfoque, se fijaron temperaturas por encima de la temperatura crítica, y para cada isoterma se determinó numéricamente el valor de densidad ρ para el cual c_V alcanza el valor especificado por el criterio adoptado. Este procedimiento permite construir la línea de Frenkel en el plano (T, ρ) .

La segunda metodología se basó en el análisis de c_V a lo largo de isóbaras, es decir, para presiones fijas dentro de la región supercrítica. Dado que las ecuaciones de estado dependen explícitamente de la temperatura y la densidad, fue necesario construir estas isóbaras de forma numérica. Para ello, se calculó, para cada temperatura, la densidad correspondiente a una presión fija mediante un procedimiento análogo al utilizado previamente en el cálculo de la susceptibilidad en las líneas de Widom PCI. Esto permitió generar perfiles de c_V en función de la temperatura a presión constante y, con ellos, localizar los estados termodinámicos que cumplen el criterio especificado.

La implementación de ambas metodologías permite verificar la consistencia de los resultados por comparación cruzada. La coincidencia entre las líneas de Frenkel determinadas por ambos métodos refuerza la validez de los resultados numéricos obtenidos.

Es importante señalar que la aplicación del criterio basado en c_V presenta limitaciones en la vecindad del punto crítico, debido a la presencia de anomalías críticas que afectan el comportamiento de esta magnitud [23]. En dicha región, el crecimiento no monótono de c_V puede interferir con la identificación del cruce dinámico. Por este motivo, en el presente trabajo se ha restringido la búsqueda de los estados termodinámicos que definen la línea de Frenkel a presiones superiores a aquellas donde desaparecen las anomalías críticas. En la práctica, esto se traduce en considerar presiones por encima del valor máximo de la línea de Widom correspondiente al calor específico de cada sustancia. De este modo, se

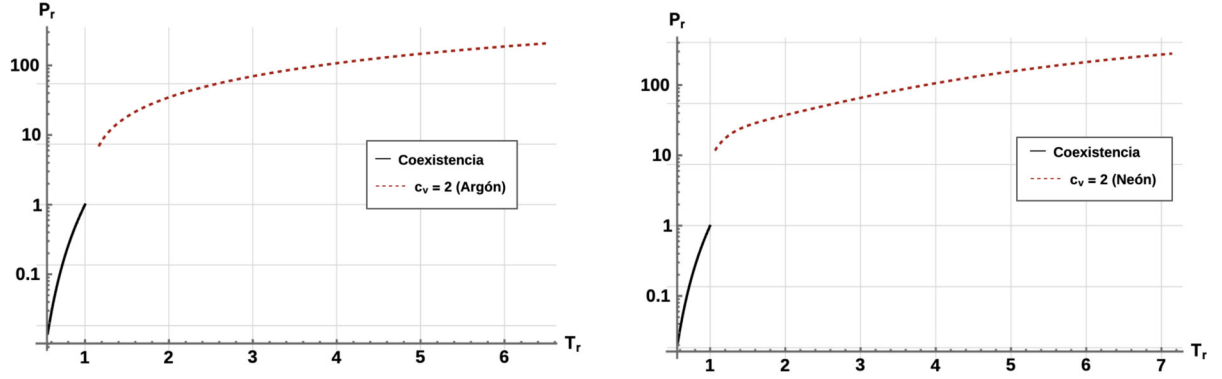


Figura 6.3: Línea de Frenkel del argón (izquierda) y Neón (Derecha) bajo el criterio termodinámico $c_v = 2k_B$, el resultado obtenido coincide con el reportado en diferentes fuentes [11, 4, 48]. Las líneas de Frenkel obtenidas para otras sustancias monoatómicas presentan un comportamiento similar

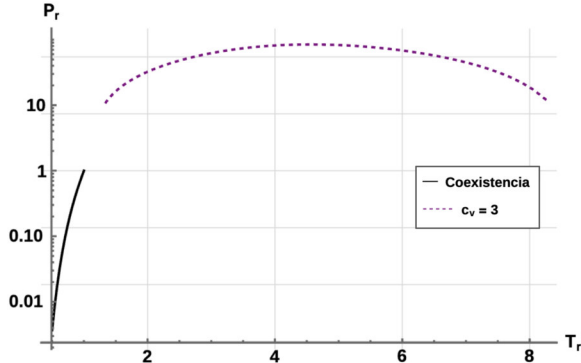
garantiza que el criterio aplicado mantenga su validez dentro del marco físico propuesto por la teoría de la línea de Frenkel.

Para los fluidos monoatómicos considerados (Ar, Ne, Kr y Xe), se aplicó el criterio $c_v^* = 2$, encontrando estados termodinámicos que cumplen esta condición en todo el rango de presiones cubierto por las ecuaciones de estado utilizadas. La línea de Frenkel obtenida para estas sustancias se comporta conforme a lo esperado desde el punto de vista teórico [4], extendiéndose hacia regiones alejadas del punto crítico, a diferencia de las líneas de Widom, que se extinguen al alejarse de éste.

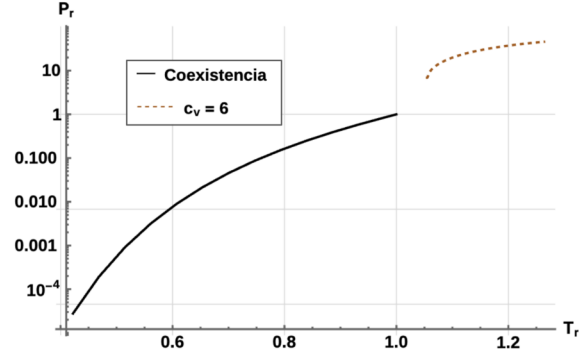
Además, se observó un crecimiento significativo de la densidad con la temperatura a lo largo de la línea de Frenkel, lo cual constituye una característica esencial de esta línea, propuesta originalmente como un criterio físico para separar dos regímenes dinámicos distintos [23].

En el caso de las *sustancias diatómicas*, se adoptó el **criterio $c_v^* = 3$** . Para el monóxido de carbono (CO), se identificaron estados termodinámicos que cumplen este criterio en todo el rango de validez de su ecuación de estado, mostrando un comportamiento de la línea de Frenkel similar al observado para gases monoatómicos. Sin embargo, para el nitrógeno (N_2), se observó un comportamiento inusual: a lo largo de ciertas isóbaras, el valor de c_v cumple el criterio en dos temperaturas distintas, generando un perfil tipo espejo en la línea de Frenkel. Esto da lugar a una estructura similar a la observada en algunas líneas de Widom, como las asociadas a R o α_V , como se muestra en la Figura 6.4a.

Si el análisis para el CO se extiende más allá del rango de validez de su ecuación de estado, se observa un comportamiento análogo al del nitrógeno. Aunque este fenómeno debe tomarse con cautela, podría sugerir una característica común a sustancias diatómicas



(a) Línea de Frenkel del nitrógeno bajo el criterio termodinámico $c_v = 3k_B$, se observa el comportamiento tipo espejo como consecuencia del comportamiento del c_v (ver figura 6.2). La línea de Frenkel obtenida coincide con la reportada en [45] para temperaturas inferiores a 300 K



(b) Línea de Frenkel para el Agua usando el criterio termodinámico $c_v = 6k_B$. En presiones la línea se extiende desde presiones cercanas a la presión donde termina la línea Widom c_v del Agua (4.3) hasta la presión límite permitida por la ecuación de estado. Los resultados obtenidos coinciden con los reportados en [46]

rígidas.

Finalmente, se construyó la línea de Frenkel para el *agua* (H_2O) utilizando el criterio $c_v^* = 6$. En este caso, se encontraron estados termodinámicos que satisfacen esta condición hasta el límite en presión y temperatura permitido por la ecuación de estado utilizada (ver Tabla 4.1) replicando los resultados obtenidos en [46].

6.3. Transiciones dinámicas en la región supercrítica

Como se ha mencionado, estudios experimentales y computacionales recientes han mostrado evidencia sobre la existencia de transiciones dinámicas y cambios estructurales sutiles que permiten diferenciar entre distintos regímenes dentro de la región supercrítica. Estos avances han sido posibles gracias al desarrollo de metodologías más precisas para el análisis de propiedades dinámicas, estructurales y termodinámicas de los fluidos supercríticos. Además, el uso combinado de técnicas experimentales junto con simulaciones de dinámica molecular ha permitido detectar cambios en el comportamiento de magnitudes como la viscosidad, la difusión, el calor específico y las funciones de correlación.

Una de las principales herramientas para identificar transiciones dinámicas en la región supercrítica ha sido el estudio de la dispersión positiva del sonido (PSD, por sus siglas en inglés). El concepto de dispersión positiva del sonido se refiere al aumento de la velocidad del sonido con la frecuencia, fenómeno asociado a la presencia de procesos de relajación característicos del régimen tipo-sólido [23]. Este fenómeno ha sido clave para cuestionar la idea tradicional de que la región supercrítica constituye una única fase continua con

propiedades intermedias entre el líquido y el gas.

Los primeros indicios experimentales de una transición dinámica en la región supercrítica se observaron en estudios sobre nitrógeno. Bencivenga et al. (2006) utilizaron técnicas de dispersión inelástica de rayos X (IXS) para caracterizar el comportamiento dinámico del nitrógeno supercrítico, revelando la existencia de dispersión positiva del sonido en condiciones cercanas al punto de fusión, que se atenúa progresivamente al aumentar la temperatura y la presión [5]. Aunque el objetivo de este trabajo no fue definir explícitamente una línea de transición, los resultados mostraron claramente un cambio en la naturaleza de las excitaciones acústicas, anticipando la posibilidad de dividir la región supercrítica en dominios dinámicamente distintos.

Posteriormente, Simeoni et al. (2010) reforzaron esta idea a través de un estudio sistemático del argón supercrítico, combinando datos experimentales obtenidos mediante dispersión inelástica con simulaciones de dinámica molecular [3]. En este trabajo, se propuso por primera vez una separación explícita de la región supercrítica en dos dominios: uno tipo-líquido, donde se mantiene la dispersión positiva y un comportamiento más estructurado, y otro tipo-gas, caracterizado por la desaparición de la PSD y propiedades más difusas. La transición dinámica observada fue asociada a la extensión de la línea de Widom c_P más allá del rango donde ya no se observan anomalías.

Posteriormente, el trabajo de Gorelli et al. (2013) amplió el análisis de la dispersión positiva del sonido en argón supercrítico, confirmando mediante espectroscopía Raman y dispersión inelástica de rayos X que los cambios dinámicos identificados por Simeoni no solo se mantenían a lo largo de diferentes trayectorias termodinámicas, sino que también se correlacionaban con una pérdida progresiva de la respuesta tipo-sólido al aumentar la temperatura y disminuir la densidad [49]. En este estudio se obtuvieron datos a temperaturas más próximas al punto crítico, lo que permitió observar el cambio en las propiedades dinámicas del argón en condiciones donde la línea de Widom C_p , aún es claramente visible, sin necesidad de extenderla hacia regiones más profundas del estado supercrítico como lo hizo Simeoni.

En años recientes, el desarrollo de nuevas técnicas experimentales y computacionales ha permitido extender este tipo de análisis a una variedad más amplia de fluidos. Por ejemplo, Brazhkin et al. (2017) aplicaron espectroscopía Raman y simulaciones de dinámica molecular para identificar una transición dinámica en neón supercrítico, observando un

comportamiento análogo al reportado previamente en argón [48]. En este caso, también se encontró una correlación clara entre el cambio en la dispersión positiva y la evolución de propiedades estructurales, asociando este cambio al cruce de la línea de Frenkel.

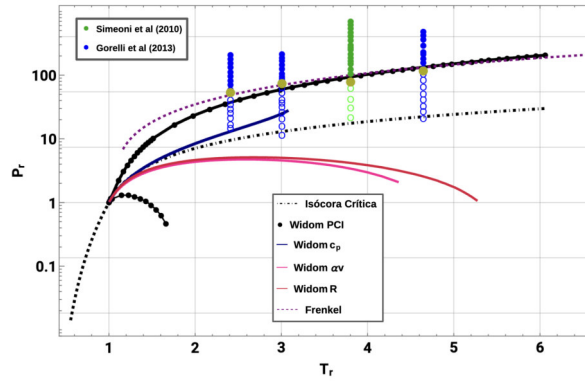
Asimismo, Pipich y Schwahn (2018) estudiaron dióxido de carbono (CO_2) supercrítico mediante técnicas de dispersión de neutrones, detectando una transición entre comportamiento tipo-líquido y tipo-gas en la evolución de la densidad y la función de correlación de pares, asociada al aumento de la temperatura y la presión [50].

Un aporte particularmente significativo es el estudio de Proctor et al. (2019), quienes combinaron dispersión de neutrones, espectroscopía Raman y simulaciones *ab initio* para caracterizar la transición dinámica del nitrógeno supercrítico a 300 K [45]. Este trabajo identificó un cambio abrupto en la estructura local y las propiedades dinámicas a una presión cercana a 150 MPa. Esta transición se manifestó como un aumento en el número de coordinación, rigidez estructural y propagación de modos vibracionales colectivos, marcando una frontera clara entre el comportamiento tipo-gas y tipo-líquido rígido del nitrógeno.

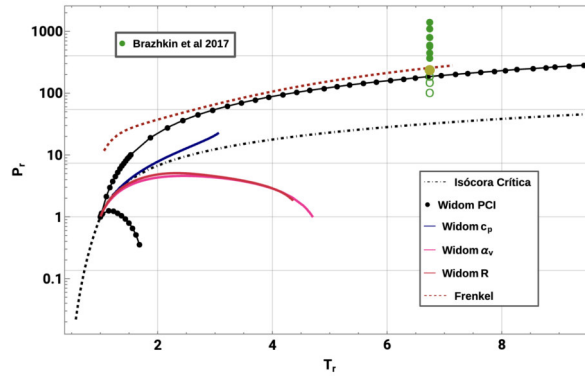
Finalmente, en trabajos más recientes como el de Ranieri et al. (2024), se han aplicado técnicas de espectroscopía ultrarrápida como dispersión cuasi-elástica de neutrones (QENS) para investigar el comportamiento del metano supercrítico [14]. El análisis detallado del perfil dinámico reveló una transición clara en la forma de las funciones de correlación: de un comportamiento gaussiano, característico de un régimen tipo-líquido, a uno lorentziano, asociado a un régimen tipo-gas. Este cambio refleja una transformación cualitativa en la dinámica del sistema, proporcionando evidencia directa de una transición dinámica en un hidrocarburo ligero.

Por medio de estos datos obtenidos mediante diferentes metodologías, es posible realizar un análisis de las distintas propuestas de líneas separatrices que han sido sugeridas para describir la región supercrítica. La variedad de datos disponibles para estas sustancias como el argón, nitrógeno, dióxido de carbono, metano y neón permiten contrastar con mayor detalle las predicciones de estas líneas teóricas con los puntos observados de transición dinámica. Este tipo de comparación resulta especialmente valioso para evaluar la aplicabilidad y robustez de los criterios propuestos, así como para identificar posibles limitaciones o inconsistencias en su extensión a diferentes tipos de fluidos y condiciones.

Para el caso del argón, los datos experimentales presentados coinciden con el cruce



(a) Argón



(b) Neón

Figura 6.5: Datos de transiciones dinámicas para el Argón y para el Neón, la presión se encuentra en escala logarítmica. Para temperaturas superiores a $2 T_c$ las líneas de Frenkel y Widom PCI^+ del argón muestran un comportamiento muy similar, coincidiendo notablemente en temperaturas en el rango de 3.6 a 6 veces T_c , mientras que para el neón se observa un comportamiento similar entre ambas línea para temperaturas superiores a $3T_c$. Para ambas sustancias la transición entre diferentes regímenes coincide con la línea de Frenkel y la línea Widom PCI^+ siendo difícil establecer cuál de estas tiene una mejor concordancia.

tanto de la línea de Frenkel como de la línea Widom PCI^+ , sin que sea posible establecer con certeza cuál de ambas ofrece una mejor concordancia. Además, como puede observarse en la Figura 6.5a, ambas líneas presentan un comportamiento cualitativo muy similar, llegando a coincidir en el rango de temperaturas comprendido entre aproximadamente 3.6 y 6 veces la temperatura crítica T_c . Esta coincidencia sugiere la posibilidad de explorar conexiones más profundas entre ambas construcciones, pese a estar definidas a partir de criterios diferentes.

Por otro lado, se identifican observaciones experimentales de transiciones dinámicas en regiones del diagrama de fases donde las líneas de Widom ya no están presentes, lo que impide realizar comparaciones significativas con estas líneas en dichos dominios. En contraste, en las regiones donde las líneas de Widom aún están definidas, no se encontró una concordancia clara entre su ubicación y los datos experimentales disponibles

Para el caso del neón (ver Figura 6.5b), se observa una situación similar a la del argón: los datos experimentales reportados se ubican en un rango de temperaturas donde

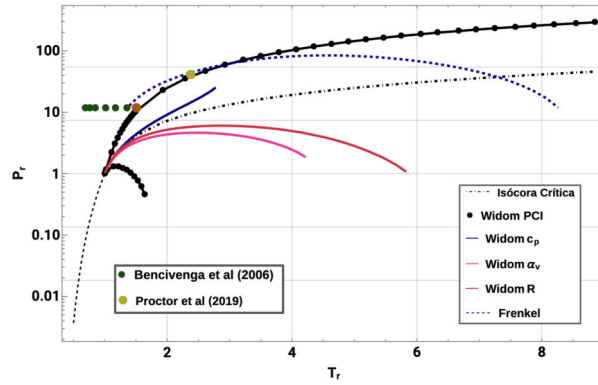


Figura 6.6: Datos de transiciones dinámicas para el nitrógeno, la presión se encuentra en escala logarítmica. Para temperaturas menores a $3T_c$

las líneas de Widom convencionales ya no están definidas. Sin embargo, existe una buena concordancia entre dichos datos y las líneas Widom PCI^+ y de Frenkel. Al igual que en el caso del argón, ambas líneas presentan un comportamiento cualitativo muy similar, lo que dificulta establecer con claridad cuál de las dos concuerda de mejor forma con los datos.

Para el nitrógeno, si bien la línea de Frenkel presenta un comportamiento atípico para temperaturas superiores a $4T_c$ —caracterizado por una disminución de la presión conforme aumenta la temperatura—, en el rango de temperaturas y presiones donde se encuentra el dato de cruce reportado en [45], se observa concordancia tanto con la línea de Frenkel como con la línea Widom PCI^+ ya que ambas líneas muestran trayectorias similares en esa región.

Cabe destacar que los datos reportados previamente en [5], obtenidos en un contexto independiente de la formulación de líneas separatrices, revelan la presencia de dispersión positiva del sonido (PSD) en la región supercrítica del nitrógeno, seguida por su desaparición progresiva al aumentar la temperatura. De manera notable, la región donde se observa la pérdida de PSD coincide con la zona en la que se ubican las líneas de Frenkel y Widom PCI^+ .

Finalmente, para el caso del dióxido de carbono y el metano no fue posible determinar la línea de Frenkel utilizando un criterio termodinámico consistente. Sin embargo, los datos experimentales reportados para CO_2 en [50] y para CH_4 en [14] se encuentran en una región del diagrama de fases muy próxima al punto crítico. Como se ha discutido anteriormente, esta proximidad complica la aplicación del criterio termodinámico basado en la capacidad calorífica, ya que en dicha región las anomalías críticas dominan el

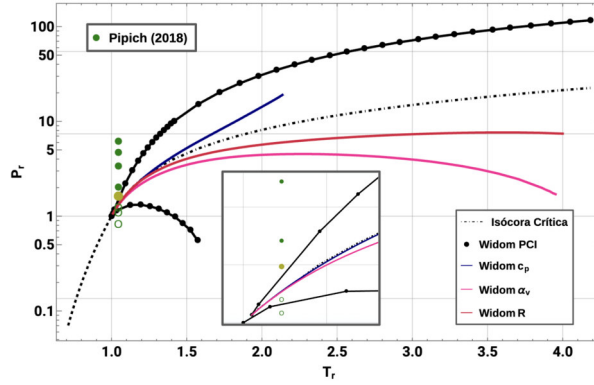


Figura 6.7: Datos de transiciones dinámicas para el Dióxido de Carbono, la presión se encuentra en escala logarítmica. El conjunto de datos se encuentra a temperatura cercana al PC, lo que sumado a la dificultad para establecer un criterio termodinámico claro para la obtención de la línea de Frenkel dificultan realizar una comparación de los datos con esta línea, sin embargo, se observa concordancia de los datos con el cruce de la línea Widom PCI^+ como se muestra en el recuadro inferior.

comportamiento de las propiedades termodinámicas. En consecuencia, incluso si se logra definir una línea de Frenkel para estas sustancias bajo dicho criterio, su comparación con los datos disponibles sería poco fiable, dado que las fluctuaciones críticas introducen incertidumbres significativas en la localización precisa de la línea.

Para el CO_2 , los datos experimentales se encuentran en la región donde están definidas tanto la línea de Widom convencional como la línea Widom PCI^+ , mostrando una mejor concordancia con esta última, como se aprecia en la Figura 6.7. En el caso del metano (CH_4), se muestran dos puntos experimentales que señalan una transición dinámica: el primero corresponde al inicio de un comportamiento gaussiano en el perfil dinámico, característico de un régimen tipo-líquido; el segundo marca la aparición de un perfil lorentziano, asociado a un régimen tipo-gas. Estos dos puntos coinciden, respectivamente, con las líneas Widom PCI^+ y Widom PCI^- como se observa en la figura 6.8, constituyendo la primera evidencia experimental que permite contrastar directamente la validez y relevancia de la línea PCI^- como separatriz en la región supercrítica. Cabe resaltar que, pese a que en este trabajo no se obtiene la línea de Frenkel para el metano por lo ya mencionado, algunos autores han reportado esta línea utilizando un criterio dinámico, el cual arroja una ubicación significativamente alejada de los puntos de transición reportados experimentalmente lo cual ha dado impulso al debate sobre las propuestas de líneas separatrices [14].

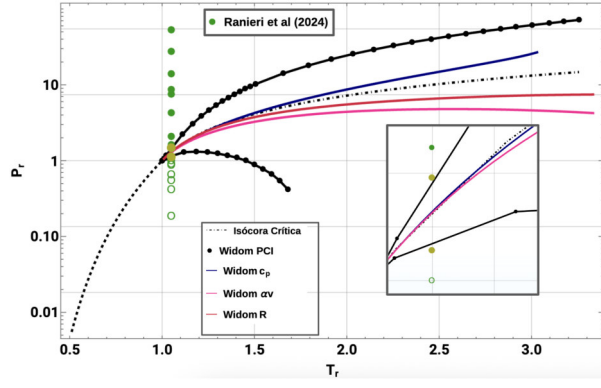


Figura 6.8: Datos de transiciones dinámicas para el Métano, la presión se encuentra en escala logarítmica. Al igual que para el CO_2 es difícil establecer un criterio termodinámico claro para la obtención de la línea de Frenkel dificultan realizar una comparación de los datos con esta línea. Los puntos que marcan un comportamiento gaussiano característico de un régimen tipo-líquido (punto superior) y uno lorentziano asociado a un régimen tipo-gas (punto inferior) coinciden con el cruce de la línea Widom PCI^+ y la línea de Widom PCI^- respectivamente como se muestra en el recuadro inferior.

7. Conclusiones

En este trabajo se realizó un análisis detallado de las líneas de Widom asociadas a distintas funciones de respuesta para diversas sustancias reales, obtenidas en su extensión completa dentro del diagrama P - T . Para cada fluido, se identificó hasta qué región se mantienen definidos los máximos que dan lugar a estas líneas, lo que permitió caracterizar su alcance y comportamiento más allá de la proximidad inmediata al punto crítico. Este enfoque también se aplicó a la línea de Widom obtenida desde el formalismo de la termodinámica geométrica, permitiendo incluirla dentro del mismo marco comparativo. De esta forma, se logró construir un panorama más amplio de las distintas líneas de Widom, observando una notable similitud entre sustancias, lo que sugiere un posible comportamiento universal.

Dentro del marco de la termodinámica geométrica, el cálculo del escalar de curvatura para distintas sustancias permitió corroborar su conexión con la longitud de correlación mediante la obtención de exponentes críticos consistentes con la teoría de escala. Asimismo, la comparación entre la línea ideal $R = 0$ y la línea Zeno reveló diferencias significativas en su comportamiento, lo que sugiere que, aunque ambas delimitan estados con características idealizadas, describen regiones físicamente distintas del espacio termodinámico.

El cálculo de las líneas Widom PCI para diferentes sustancias permitió identificar un comportamiento notablemente similar entre fluidos al emplear unidades reducidas, lo que refuerza la hipótesis de que esta propuesta captura aspectos universales del comportamiento supercrítico. Además, la implementación de esta metodología para múltiples sustancias posibilitó una comparación sistemática con otras líneas separatrices previamente establecidas, como las líneas de Widom tradicionales y la línea de Frenkel.

Uno de los aportes más relevantes de este trabajo fue poner en perspectiva estas distintas propuestas frente a datos experimentales y simulaciones de transición. Se observó

buena concordancia entre los datos y la línea de Frenkel en algunas sustancias, especialmente en regiones alejadas del punto crítico. Sin embargo, la línea Widom PCI mostró consistencia con los datos en todos los casos analizados, tanto en sustancias monoatómicas como moleculares, lo que la posiciona como una propuesta sólida y general para delimitar el cambio de régimen en la región supercrítica.

A partir de los resultados obtenidos, se identifican diversos aspectos que podrían explorarse en futuros trabajos. En particular, la coincidencia parcial observada entre las líneas de Frenkel y las líneas Widom PCI en ciertas regiones del diagrama de fases sugiere una posible conexión entre ambos enfoques —dinámico y termodinámico— que podría esclarecerse mediante un análisis más detallado.

Asimismo, resultaría relevante extender la metodología utilizada para las líneas PCI a otras funciones de respuesta distintas de la susceptibilidad isotérmica, con el objetivo de evaluar las posibles similitudes o diferencias con respecto a las líneas obtenidas en este trabajo. Otra dirección que será explorada en futuros trabajos consiste en analizar el comportamiento de las líneas de Widom y Widom PCI entre sustancias con diferente polaridad, a fin de determinar si esta propiedad influye en la localización o forma de dichas líneas.

Finalmente, ampliar el estudio de distintas propuestas de líneas separatrices al caso de mezclas de sustancias permitiría examinar hasta qué punto los comportamientos universales identificados en fluidos puros se conservan en sistemas más complejos.

Bibliografía

- [1] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2nd. John Wiley & Sons, 1985. ISBN: 978-0471862567.
- [2] E. Kiran y Johanna M.H. Levelt Sengers, eds. *Supercritical Fluids: Fundamentals for Application*. Vol. 273. NATO Science Series E: Applied Sciences. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. ISBN: 978-94-015-8295-7. DOI: 10.1007/978-94-015-8295-7. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-015-8295-7>.
- [3] Giovanni G. Simeoni et al. “The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids”. En: *Nature Physics* 6 (2010), págs. 503-507. DOI: 10.1038/nphys1683.
- [4] V. V. Brazhkin et al. “Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram”. En: *Physical Review E* 85.3 (2012), págs. 031203. DOI: 10.1103/PhysRevE.85.031203.
- [5] F. Bencivenga et al. “Adiabatic and isothermal sound waves: The case of supercritical nitrogen”. En: *Europhysics Letters* 75.1 (jun. de 2006), págs. 70. DOI: 10.1209/epl/i2006-10091-y. URL: <https://dx.doi.org/10.1209/epl/i2006-10091-y>.
- [6] Vladimir Anikeev y Maohong Fan, eds. *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN: 978-0-444-62696-7.
- [7] Ernesto Reverchon y Iolanda De Marco. “Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter”. En: *The Journal of Supercritical Fluids* 38.2 (2006). A collection of papers dedicated to the memory of Prof. Aydin Akgerman, págs. 146-166. ISSN: 0896-8446. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.020>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844606001008>.
- [8] Miguel Herrero et al. “Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications”. En: *Journal of Chromatography A* 1217.16 (2010). Extraction Techniques, págs. 2495-2511. ISSN: 0021-9673. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.019>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967309018056>.

- [9] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Translated into Russian (Moscow: Mir, 1973). New York: Oxford University Press, 1971.
- [10] George Ruppeiner. “Thermodynamics: A Riemannian geometric model”. En: *Physical Review A* 20.4 (1979), págs. 1608-1613. DOI: 10.1103/PhysRevA.20.1608.
- [11] Xinyang Li y Yuliang Jin. “Thermodynamic crossovers in supercritical fluids”. En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 121.18 (2024), e2400313121. DOI: 10.1073/pnas.2400313121. eprint: <https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.2400313121>. URL: <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.2400313121>.
- [12] T. Bryk et al. “Behavior of Supercritical Fluids across the “Frenkel Line””. En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.20 (2017). PMID: 28945381, págs. 4995-5001. DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b02176. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b02176>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b02176>.
- [13] V. V. Brazhkin et al. “Comment on “Behavior of Supercritical Fluids across the ‘Frenkel Line’””. En: *The Journal of Physical Chemistry B* 122.22 (2018). PMID: 29724102, págs. 6124-6128. DOI: 10.1021/acs.jpcb.7b11359. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b11359>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b11359>.
- [14] Umbertolucá Ranieri et al. “Crossover from gas-like to liquid-like molecular diffusion in a simple supercritical fluid”. En: *Nature Communications* 15 (2024), pág. 4142. DOI: 10.1038/s41467-024-47961-7.
- [15] National Institute of Standards and Technology (NIST). *NIST Chemistry WebBook*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. 2024.
- [16] Kerson Huang. *Statistical Mechanics*. 2nd. John Wiley & Sons, 1987. ISBN: 978-0471815181.
- [17] R. K. Pathria y Paul D. Beale. *Statistical Mechanics*. 2nd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996. ISBN: 978-0750624695.
- [18] Silvio R. A. Salinas. *Introduction to Statistical Physics*. New York: Springer, 2001. ISBN: 978-0-387-95088-6.
- [19] John Lekner. “Parametric solution of the van der Waals liquid–vapor coexistence curve”. En: *American Journal of Physics* 50.2 (1982), págs. 161-163. DOI: 10.1119/1.12877. URL: <https://doi.org/10.1119/1.12877>.
- [20] Jaime Jaramillo Gutiérrez. “Curvas de coexistencia en termodinámica geométrica”. Licenciatura en Física. Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, 2020.

- [21] David C. Johnston. “Thermodynamic Properties of the van der Waals Fluid”. En: *arXiv* (2014). arXiv: 1402.1205 [cond-mat.soft]. URL: <http://arxiv.org/abs/1402.1205v1>.
- [22] Sergey Artemenko, Pieter Krijgsman y Victor Mazur. “The Widom line for supercritical fluids”. En: *Journal of Molecular Liquids* 238 (2017), págs. 122-128. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.03.107.
- [23] Vadim V Brazhkin et al. “Where is the supercritical fluid on the phase diagram?” En: *Physics-Uspekhi* 55.11 (nov. de 2012), pág. 1061. DOI: 10.3367/UFNe.0182.201211a.1137. URL: <https://dx.doi.org/10.3367/UFNe.0182.201211a.1137>.
- [24] L. D. Landau y E. M. Lifshitz. *Statistical Physics, Part 1*. 3rd. Vol. 5. Course of Theoretical Physics. Oxford: Pergamon Press, 1980. ISBN: 978-0-08-057046-4.
- [25] George Ruppeiner. “Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory”. En: *Reviews of Modern Physics* 67.3 (1995), págs. 605-659. DOI: 10.1103/RevModPhys.67.605.
- [26] George Ruppeiner. “Thermodynamic curvature from the critical point to the triple point”. En: *Physical Review E* 86.2 (2012), pág. 021130. DOI: 10.1103/PhysRevE.86.021130.
- [27] Steven Weinberg. *Gravitation and Cosmology: Principles and Applications of the General Theory of Relativity*. John Wiley & Sons, 1972. ISBN: 978-0471925675.
- [28] George Ruppeiner. “Thermodynamic curvature measures interactions”. En: *American Journal of Physics* 78.11 (2010), págs. 1170-1180. DOI: 10.1119/1.3459936.
- [29] A. Batschinski. “Abhandlungen über Zustandsgleichung; Abh. I: Der orthometrische Zustand”. En: *Annalen der Physik* 324.2 (1906), págs. 307-309. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19063240205>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19063240205>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19063240205>.
- [30] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. New York: Harper & Row, 1976. ISBN: 978-0060442736.
- [31] G. N. Sarkisov. “On the behavior of the ideal lines of thermodynamic functions”. En: *The Journal of Chemical Physics* 117.4 (2002), págs. 1729-1734. DOI: 10.1063/1.1488929. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1488929>.
- [32] C. Tegeler, R. Span y W. Wagner. “A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28 (1999), pág. 779.

- [33] R. Span y W. Wagner. “A New Equation of State for CO₂ Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 25 (1996), pág. 1509.
- [34] U. Setzmann y W. Wagner. “A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20.6 (1991), págs. 1061-1155. DOI: 10.1063/1.555898.
- [35] R. Span et al. “A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29 (2000), pág. 1361.
- [36] R. Katti et al. “Thermodynamic Properties of Neon for Temperatures from the Triple Point to 700 K at Pressures to 700 MPa”. En: *Advances in Cryogenic Engineering: Volume 31*. Ed. por R. W. Fast. Boston, MA: Springer US, 1986, págs. 1189-1197. ISBN: 978-1-4613-2213-9. DOI: 10.1007/978-1-4613-2213-9_132. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2213-9_132.
- [37] V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov et al. “The Frenkel Line and Supercritical Technologies”. En: *Russian Journal of Physical Chemistry B* 8.8 (2014), págs. 1087-1094. DOI: 10.1134/S199079311408003X.
- [38] W. Wagner y A. Pruss. “The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31 (2002), pág. 387.
- [39] V. V. Brazhkin et al. “Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram”. En: *Phys. Rev. E* 85 (3 mar. de 2012), pág. 031203. DOI: 10.1103/PhysRevE.85.031203. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.031203>.
- [40] Peter Mausbach, Robin Fingerhut y Jadran Vrabec. “Thermodynamic metric geometry and the Fisher-Widom line of simple fluids”. En: *Physical Review E* 106.3 (2022), pág. 034136. DOI: 10.1103/PhysRevE.106.034136.
- [41] M. E. Fisher. “The renormalization group in the theory of critical behavior”. En: *Reviews of Modern Physics* 46.4 (1974), págs. 597-616. DOI: 10.1103/RevModPhys.46.597.
- [42] J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford University Press, 1946.

- [43] Dima Bolmatov, V. V. Brazhkin y K. Trachenko. “Thermodynamic behavior of supercritical matter”. En: *arXiv preprint* arXiv:1303.3153 (2013). URL: <https://arxiv.org/abs/1303.3153>.
- [44] Eric W. Lemmon y Roland Span. “Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids”. En: *Journal of Chemical and Engineering Data* 51.3 (2006), págs. 785-850. DOI: 10.1021/jc050186n. URL: <https://doi.org/10.1021/jc050186n>.
- [45] J. E. Proctor et al. “Transition from Gas-like to Liquid-like Behavior in Supercritical N₂”. En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.21 (2019), págs. 6584-6589. DOI: 10.1021/acs.jpclett.9b02358.
- [46] Yu. D. Fomin et al. “Dynamical crossover line in supercritical water”. En: *Scientific Reports* 5 (2015), pág. 14234. DOI: 10.1038/srep14234.
- [47] J. W. Leachman et al. “Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 38 (2009), pág. 721.
- [48] C. Prescher et al. “Experimental evidence of the Frenkel line in supercritical neon”. En: *Phys. Rev. B* 95 (13 abr. de 2017), pág. 134114. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.134114. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.134114>.
- [49] Federico A. Gorelli et al. “Dynamics and Thermodynamics beyond the critical point”. En: *Scientific Reports* 3 (2013), pág. 1203. DOI: 10.1038/srep01203.
- [50] V. Pipich y D. Schwahn. “Densification of Supercritical Carbon Dioxide Accompanied by Droplet Formation When Passing the Widom Line”. En: *Phys. Rev. Lett.* 120.14 (2018), pág. 145701. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.145701.