

NOTAS DE
INTRODUCCION A LA MICROMECHANICA DE FLUIDOS

José L. Sánchez Bribiesca

Febrero de 1985



DEPFI

T-DEPFI

D-57

1985

8.3

INDICE

PREAMBULO	1
1. FLUIDOS EN EQUILIBRIO	4
1.1 Introducción	4
1.2 Algunos problemas de cálculo de probabilidades	5
1.3 Algunos problemas de cálculo operacional	37
1.4 Algunos problemas de teoría de la información	38
1.5 Complementos de Mecánica	44
1.6 Complementos de Termodinámica	51
2. LA DISTRIBUCION DE PROBABILIDADES DE BOLTZMANN	72
2.1 Introducción	72
2.2.1 Relación entre la temperatura, energía interna y volumen de un gas	72
2.3 Entropía	74
2.4 Función de densidad de probabilidades	76
3. LOS GASES "PERFECTOS"	86
3.1 Introducción	86
3.2 Deducción de la ecuación de los gases perfectos	87
4. LOS GASES DENSOS	93
4.1 Introducción	93
4.2 Deducción de la ecuación de los gases densos	93
4.3 Líquidos	98
5. LA FUNCION DE DENSIDAD RADIAL	101
5.1 Introducción	101
5.2 Densidades de probabilidad	101
5.3 Consideraciones sobre la función de densidad radial	106

6.	LA DISTRIBUCION DE PROBABILIDADES DE MAXWELL	115
6.1	Introducción	115
6.2	Deducción de la distribución de Maxwell	115
7.	TEORIA CINETICA DE LOS FLUIDOS	122
7.1	Introducción	122
7.2	Teoría elemental de los coeficientes de transporte	123
7.3	Algunos resultados de la Mecánica del medio continuo	129
7.4	Complementos de Matemáticas (Propiedades de algunas funciones de variable compleja y correlograma de una función)	133
7.5	Algunas identidades termodinámicas	140
7.6	Elementos de teoría de colisiones y funciones de densidad	144
8.	LA ECUACION DE BOLTZMANN	158
8.1	Introducción	158
8.2	Desarrollo de la ecuación de Boltzmann	158
9.	LAS ECUACIONES HIDRODINAMICAS	167
9.1	Introducción	167
9.2	Primera ecuación hidrodinámica	167
9.3	Segunda ecuación hidrodinámica	168
9.4	Tercera ecuación hidrodinámica	172
10.	LAS ECUACIONES HIDRODINAMICAS LINEALIZADAS	178
10.1	Introducción	178
10.2	Ecuación de continuidad	179
10.3	Ecuación de Navier-Stokes	179
10.4	Ecuación de energía	180
10.5	Sistema de ecuaciones hidrodinámicas	181

11.	LOS MODOS HIDRODINAMICOS	184
11.1	<i>Introducción</i>	184
11.2	<i>Modos de cortante</i>	184
11.3	<i>Modos acústicos y modo calorífico; modo de difusión</i>	188
12.	BOSQUEJO DE TEORIAS MAS ELABORADAS PARA DETERMINAR LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE	195
12.1	<i>Introducción</i>	195
12.2	<i>Coefficientes de transporte</i>	196
12.3	<i>Fórmulas de Kubo y Green</i>	201
	APENDICE A	
	APENDICE B	
	APENDICE C	
	RECONOCIMIENTOS	

PREAMBULO

Probablemente el motivo por el que existan tantos libros sobre Mecánica de fluidos es que, no obstante la evidencia, los autores siempre han creído que pueden ofrecer a sus lectores un material diferente y novedoso. Como estas notas tratan sobre ese tema, no pueden ser una excepción.

Lo que aquí pretende tener esos atributos consiste en obtener las ecuaciones de estado y las ecuaciones hidrodinámicas a partir de las formulaciones de la Hidrodinámica molecular. Esta forma de proceder implica, desde luego, el empleo de una serie de conceptos difíciles de manejar; pero ofrece a cambio, una serie de ventajas.

En primer lugar permite establecer una vinculación más estrecha entre la Termodinámica y la Mecánica de fluidos tradicional, relación que suele ser soslayada no obstante la necesidad de destacarla cuando se pretende hacer estudios un poco más amplios sobre los fluidos.

En segundo término conduce a resultados que muestran cómo las formulas tradicionales corresponden solamente a casos particulares de leyes mucho más generales y, al mismo tiempo, permite juzgar el alcance de las simplifica-

ciones implicadas en el establecimiento de esas fórmulas.

En tercer lugar, faculta un mejor conocimiento de la naturaleza íntima de los fluidos como base para entender su comportamiento.

Y finalmente deja abierta la posibilidad de conocer los nuevos enfoques de la moderna Hidrodinámica molecular, disciplina que está tratando de llenar el hueco que actualmente existe entre el conocimiento de las leyes que rigen los comportamientos microscópico y macroscópico de los fluidos; este espacio, al irse ocupando, permitirá entender fenómenos que la teoría del continuo ha sido incapaz de explicar.

En resumen, puede decirse que el material expuesto en estas notas intenta mostrar la forma en que las ideas empleadas para manejar a los fluidos como agregados de partículas discretas (moléculas) se pueden transformar en los conceptos usados para tratarlos como medios continuos, discutiendo las implicaciones de esa transformación. De aquí el nombre de Micromecánica de fluidos. Este material se divide en dos partes; en la primera se estudian los fluidos en equilibrio, esto es, confinados y sin desplazarse. Para ello se emplean algunos conceptos de Mecánica estadística. En la segunda parte se analiza el comportamiento de los fluidos en movimiento, utilizando algunas ideas de la Teoría cinética. Ambas partes han sido escritas para ingenieros y aún cuando a ellos les parecerán "muy teóricas", seguramente a otros profesionistas les resultarán, en cambio, "poco rigurosas". Sin embargo, si estas notas sirvieran para que unos y otros pudieran valorar el trabajo ajeno y al hacerlo, llegaran a entenderse, este sencillo trabajo habría cumplido ampliamente su objetivo.

Por lo demás, estas notas tienen su antecedente en una monografía sobre Teoría elemental de los líquidos escrita por el autor. Como el propósito de ese trabajo era fundamentalmente informativo, no se puso especial énfasis en el significado y el alcance de muchos de los conceptos allí expuestos. En el presente escrito se ha cuidado más el aspecto didáctico, y aún cuando no puede considerarse como una segunda versión de esa monografía, toda vez que no tiene la misma finalidad, ni trata los mismos temas, es natural que

existan, entre ambas, algunos traslapes.

De esta manera resultan aplicables las palabras que Friedell usó en el prólogo de su célebre trabajo*: no es necesario leer la monografía antes que estas notas, o éstas antes que aquélla, o una en vez de las otras, o viceversa y, desde luego, tampoco es necesario leer ninguna de las dos.

* "Historia de la cultura de Egipto y del Oriente antiguo" Beck, Munich, 1953.

PRIMERA PARTE

1. FLUIDOS EN EQUILIBRIO

1.1 *Introducción*

La primera parte de estas notas tiene el propósito de estudiar algunas propiedades de los fluidos considerados como agregados de moléculas, que son tratadas como pequeñas esferas inertes, sin atender a su constitución interna, salvo en algunos casos en que será necesario recurrir a ciertos principios de la Mecánica cuántica para explicar algunas peculiaridades. Con este objeto se desarrolla primero una serie de subcapítulos introductorios que contienen los elementos de Matemáticas y Física requeridos para entender las ideas que se expondrán después. En el resto de esta primera parte de las notas se estudian someramente los gases perfectos y los densos para, finalmente, señalar algunas particularidades de los líquidos.

Por las razones expuestas, en esta introducción se exponen, con cierto detalle, una serie de ideas sobre Cálculo de probabilidades, Cálculo operacional, Teoría de la información, Mecánica y Termodinámica. El lector familiarizado con estos temas puede omitir la lectura de los subcapítulos 1.2 a 1.6.

Por lo demás, y no obstante la incomodidad que representa el continuo retorno a los subcapítulos introductorios, se ha preferido exponer primero todo el texto de los mismos, con el fin de dar continuidad al material que se expone en los capítulos 2 a 6.

Merece especial atención el subcapítulo 1.2 que versa sobre el Cálculo de probabilidades pues, como es sabido, al abordar dicho tema se confronta una doble dificultad. Por una parte, es necesario explicar una serie de detalles que aparentemente no tienen conexión con el material que se va a emplear posteriormente, de tal suerte que cuando ese material se expone, el lector está ya tan fatigado por la lectura previa, que ha perdido buena parte de su interés en el tema. Y, por la otra, si se omiten esos detalles, se exige al lector un gran esfuerzo para entender los conceptos fundamentales, lo que no siempre es deseable. En el caso particular de estas notas el problema se agudiza porque es en el capítulo 2 en donde se emplean los conceptos estudiados en el subcapítulo 1.2. Tratando de resolver este dilema, en el apéndice B se presenta un resumen del subcapítulo 1.2 que, se espera, permita al lector deseoso de entrar cuanto antes en materia, prescindir, en una primera lectura, de la revisión completa de por lo menos ese subcapítulo introductorio, que es el más extenso.

1.2 Algunos problemas de cálculo de probabilidades

Como un buen número de las propiedades de los fluidos depende de la probabilidad de que las moléculas que los constituyen ocupen determinadas posiciones, es conveniente estudiar ciertas peculiaridades del cálculo de probabilidades. Para ello se estudiará primero un sencillo modelo conceptual que está dado por la caja con gavetas que se muestra en la fig 1.2.1. Como puede verse, se trata de una caja de fondo plano y paredes verticales de altura H ; en uno de sus extremos se han dispuesto varios compartimentos de anchos $B_1, B_2, \dots$, no necesariamente iguales.

Dentro de la caja se pueden colocar varias pelota: $L, M, N, \dots$ todas iguales y de diámetro d , ligeramente menor que H , la altura de la caja. Los anchos B_i de las gavetas pueden ser mayores o menores que el diámetro d de las pe-

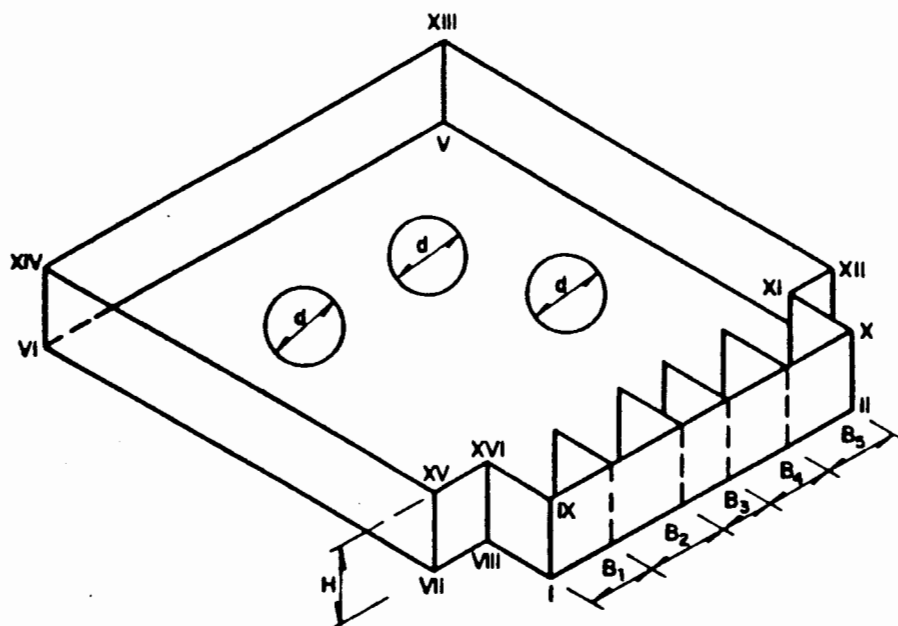


FIG 1.2.1

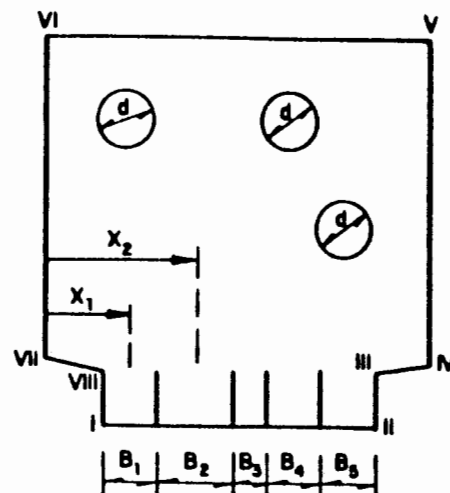


FIG 1.2.2

lotas; pero de tal manera que si bien hay casilleros en donde no puede alojarse ninguna pelota, no hay ninguno en donde pueda caber más de una. Se supone que las ampliaciones que tiene la caja en proximidad de las gavetas extremas garantizan que la posibilidad de que una pelota se aloje en ellas depende solamente de su ancho B_i y no de su posición relativa respecto a las otras.

Supóngase ahora que colocadas las pelotas L, M, N... se coloca una tapadera plana sobre la caja y que ésta se agita vigorosamente para después apoyarla sobre la cara I II X IX que es donde están dispuestos los casilleros. Con ello se conseguirá que las pelotas se alojen en los casilleros $i, j, k, \dots$, cuyas ubicaciones están definidas por las distancias horizontales $X_1, X_2, X_3, \dots$, medidas desde el centro de cada gaveta hasta la arista VI VII, como se indica en la fig 1.2.2, en donde la caja aparece vista desde arriba.

Interesa, en primer término, saber cuál es la probabilidad de que las pelotas L, M, N... caigan en los casilleros $i, j, k, \dots$. Desde luego que el número de pelotas, N , es menor que el número de casilleros, v_T . Para calcular

tal probabilidad se procederá como se indica en seguida.

Imagínese que se coloca en la caja una primera pelota (no importa cuál) y que se realiza NE veces el experimento, contando cuantas veces, Nx_i , cayó en la gaveta i . Se dirá que la probabilidad de que la primera pelota caiga en la posición X_i estará dada por el límite, cuando NE crezca indefinidamente, del cociente Nx_i entre NE. Como además la posibilidad de que esta primera pelota caiga en el casillero (i) depende de su ancho B_i , se aceptará también que la probabilidad de que la primera pelota ocupe la posición x_i , sea igual al cociente que resulte de dividir B_i entre la suma de todos los anchos de todas las gavetas en donde podría alojarse esta primera pelota (recuérdese que puede haber casilleros en donde no quepa ninguna pelota). Si v_p designa al total de casilleros en donde pueda caer la primera pelota, se escribirá

$$P(X_i) = \frac{B_i}{\sum_{i=1}^{v_p} B_i} \quad (1.2.1)$$

Supóngase ahora que la primera pelota se "quedó fija" en el casillero (i), se introduce una segunda pelota (sin importar cuál) y se repite el experimento. La probabilidad de que esta segunda pelota caiga en el casillero (j), sabiendo que la 1ª está ocupando el casillero (i), estará dada por

$$P(X_j/X_i) = \frac{B_j}{\sum_{j=1}^{v_p} B_j} \quad (1.2.2)$$

Por supuesto que ahora v_p designa al total de casilleros en donde puede caer la 2ª pelota con exclusión (símbolo (')) del casillero (i) que ya está ocupado por la 1ª pelota.

Si ahora se considera que la 1ª pelota está "fija" en el casillero (i) y la segunda en el (j), al introducir una 3ª pelota (sin importar cuál) y repetir el experimento, la probabilidad de que ella caiga en el casillero (k) estaría dada por

$$P(X_{3a} / X_{1a}, X_{2a}) = \frac{B_k}{\sum_{k=1}^v p B_k} \quad (1.2.3)$$

Es claro que en este caso v_p es el total de casilleros (con exclusión del (i) y del (j)) en donde puede caer la 3ª pelota.

En estas condiciones la probabilidad de que la 1ª pelota cayera en el casillero (i), la 2ª en el (j) y la 3ª en el (k), precisamente en ese orden, sería

$$P(X_{1a}, X_{2a}, X_{3a}) = P(X_{1a}) * P(X_{2a} / X_{1a}) * P(X_{3a} / X_{1a}, X_{2a}) \quad (1.2.4)$$

Obsérvese que los mismos casilleros (i), (j) y (k) podrían resultar ocupados si, por ejemplo, la 1ª pelota cayera en el casillero (j), la 2ª en el (k) y la tercera en el (i). En tal caso y de acuerdo con el razonamiento expuesto se tendría que

$$P(X_{1a}, X_{2a}, X_{3a}) = P(X_{ja}) * P(X_{ka} / X_{ja}) * P(X_{ia} / X_{ja}, X_{ka}) \quad (1.2.5)$$

Se comprende así que las probabilidades de que resulten ocupados los casilleros (i), (j) y (k) dadas por las fórmulas (1.2.4) y (1.2.5) serán en general diferentes, y que, de acuerdo con las expresiones (1.2.1), (1.2.2) y (1.2.3), los tres factores podrían ser distintos en uno y en otro casos.

Ahora bien, si lo que interesa es conocer la probabilidad de que al introducir las pelotas L, M, N... en la caja, resulten ocupados los casilleros i, j, k... (tantos casilleros ocupados como número de pelotas introducidas) se considerará que tal probabilidad está dada por la suma de las probabilidades con que las pelotas 1ª, 2ª, 3ª... pudieron ir ocupando los lugares (i), (j), (k)... En símbolos, la probabilidad de que los casilleros (i), (j) y (k) esten ocupados por tres pelotas será

$$\begin{aligned}
P(X_i, X_j, X_k) = & P(X_i)_{1a} * P(X_j/X_i)_{2a \ 1a} * P(X_k/X_i, X_j)_{3a \ 1a \ 2a} + \\
& + P(X_i)_{1a} * P(X_k/X_i)_{2a \ 1a} * P(X_j/X_i/X_k)_{3a \ 1a \ 2a} + \\
& + P(X_j)_{1a} * P(X_i/X_j)_{2a \ 1a} * P(X_k/X_j, X_i)_{3a \ 1a \ 2a} + \\
& + P(X_j)_{1a} * P(X_k/X_j)_{2a \ 1a} * P(X_i/X_j, X_k)_{3a \ 1a \ 2a} + \\
& + P(X_k)_{1a} * P(X_i/X_k)_{2a \ 1a} * P(X_j/X_k, X_i)_{3a \ 1a \ 2a} + \\
& + P(X_k)_{1a} * P(X_j/X_k)_{2a \ 1a} * P(X_i/X_k, X_j)_{3a \ 1a \ 2a} \quad (1.2.6)
\end{aligned}$$

Aún cuando esta última expresión puede generalizarse fácilmente, se comprende la necesidad de limitar la discusión a un número relativamente pequeño de pelotas. Por tal motivo se supondrá en adelante que este número N es igual a tres y que el número total de casilleros v_T es mayor que N .

Supóngase ahora que las N pelotas son distinguibles (*), esto es, se les puede designar con los números 1, 2 y 3. Obviamente con estos tres números se pueden hacer las $3!$ permutaciones siguientes:

1	2	3
1	3	2
2	1	3
2	3	1
3	1	2
3	2	1

(*) Debe tenerse presente que se habla indistintamente de pelotas distinguibles o inconfundibles cuando se puede diferenciar una de otra pelota, y por contraposición, indistinguibles o confundibles cuando no puede hacerse ninguna diferenciación. Es más, debe entenderse que en (1.2.6) se hace referencia a primera, segunda o tercera pelotas introducidas, las cuales pueden ser la 1, la 2 o la 3 pues, lo que importa en esta fórmula es el orden en que se van acomodando y no el número que las distingue, el cual, en cambio, sí importa en la discusión subsecuente.

En tales condiciones la probabilidad de escoger al azar una de estas permutaciones será $P_{srt} = \frac{1}{3!}$. Puesto que las pelotas son inconfundibles y cualquiera de las permutaciones es igualmente probable, la probabilidad de que al realizar el experimento de la caja con tres pelotas, resulte que la (r) caiga en (i), la (s) en (j) y la (t) en (k) será

$$P(X_i, X_j, X_k) = P_{rst} * P(X_i, X_j, X_k) \quad (1.2.7)$$

r s t

En esta fórmula r, s y t pueden tener los valores 1, 2 o 3 de las pelotas (sin repetición) en tanto que i, j y k pueden tomar los valores 1 a v_p (es decir, todos los números de los casilleros en donde puede caber una pelota, también sin repetición).

Como la notación $P(X_i, X_j, X_k)$ es muy complicada, se convendrá en decir que el resultado de poner las pelotas inconfundibles 1, 2 y 3 en la caja, agitarla y hacer que ellas se alojen en los casilleros (i), (j) y (k) de los v_p posibles es el arreglo A_{ijk} , indicándose así que la pelota 1 cayó en (i), la 2 en (j) y la 3 en (k). Naturalmente la probabilidad de que resulte el arreglo A_{ijk} se expresará como $P(A_{ijk})$ y su valor estará dado por la fórmula (1.2.7).

De acuerdo con las ideas expuestas, en la figura 1.2.3 se muestra el árbol de probabilidades para el caso particular de 3 pelotas inconfundibles y cinco casilleros, de los cuales el 3 no puede ser ocupado por tener un ancho B_3 menor que el diámetro d de las pelotas.

En el extremo derecho de la fig 1.2.3 se han incluido cuatro tablitas que permiten comprender mejor cómo se identifican los arreglos A_{ijk} . Así, por ejemplo, se ha señalado con una flechita el arreglo A_{154} que es uno en donde los lugares X_1 , X_4 y X_5 están ocupados de tal manera que la pelota 1 cayó en X_1 , la 2 en X_5 y la 3 en X_4 . El signo de multiplicación (*) que se muestra indica la necesidad de multiplicar la probabilidad de cada rama por la de la subrama correspondiente para obtener la del arreglo especificado.

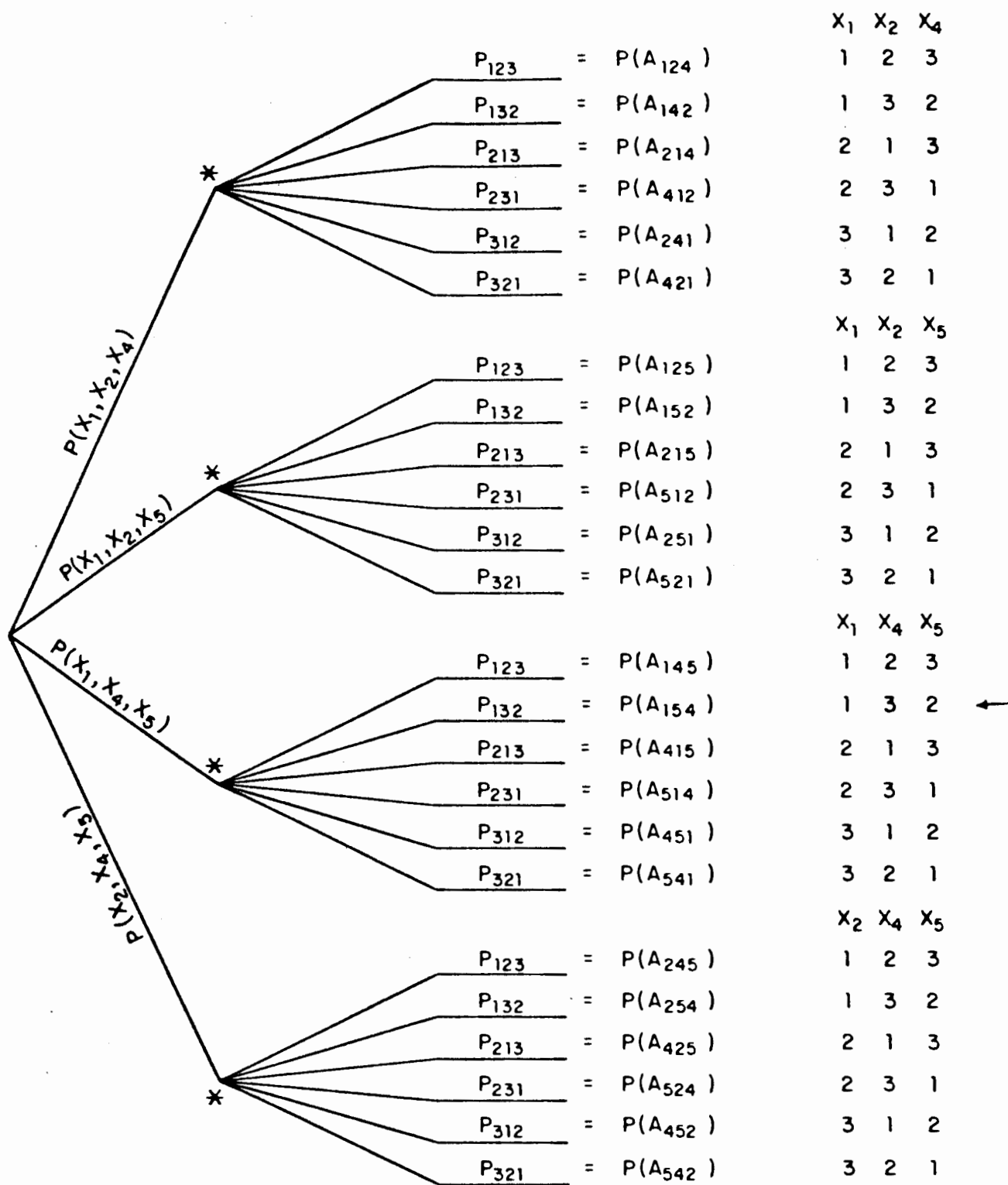


FIG 1.2.3

Ahora interesará conocer la probabilidad $P_1(X_1)$ de que al hacer el experimento con las tres pelotas, el lugar X_1 quede ocupado por cualquiera de ellas. A pesar de que el camino más sencillo para calcular tal probabilidad en el caso particular que se discute sería simplemente sumar las proba-

bilidades de las tres ramas superiores del árbol en la fig 1.2.3 (puesto que en cada una de ellas se considera que X_1 está ocupado), a continuación se desarrollará un procedimiento que, si bien parece más complicado, tendrá mucha utilidad en desarrollos subsecuentes.

Tal procedimiento para calcular $P_1(X_1)$ consiste en sumar las probabilidades de todos los arreglos A_{ijk} en los cuales figure el índice (1), sea en primero, segundo o tercer término, es decir

$$P_1(X_1) = \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{1jk}) + \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{j1k}) + \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{jk1}) \quad (1.2.8)$$

En esta fórmula se indica que las sumas deben hacerse para todos los lugares posibles, pero excluyendo la repetición; así por ejemplo

$$\sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{1jk}) = \sum_k^v P(A_{12k}) + \sum_k^v P(A_{14k}) + \sum_k^v P(A_{15k}) \quad (1.2.9)$$

$$\text{y} \quad \sum_k^v P(A_{12k}) = P(A_{124}) + P(A_{125}) \quad (1.2.10)$$

Esto significa que (1.2.9) resulta

$$\sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{1jk}) = P(A_{124}) + P(A_{125}) + P(A_{142}) + P(A_{145}) + P(A_{152}) + P(A_{154}) \quad (1.2.11)$$

Obsérvese que esta suma es igual a la probabilidad de que la pelota 1 ocupe el lugar 1. De la misma manera el segundo y tercer sumandos de 1.2.8 son, respectivamente, la probabilidad de que la pelota 2 ocupe el lugar 1 y de que la 3 ocupe ese mismo lugar.

De acuerdo con las fórmulas (1.2.9) y (1.2.10), la suma (1.2.8) contiene los 18 sumandos correspondientes a todos los arreglos $P(A_{ijk})$ que, conteniendo el índice (1), aparecen en las 18 primeras subramas del árbol mostrado en la fig (1.2.3).

De la misma forma pueden calcularse $P_1(X_2)$, $P_1(X_3)$ ó $P_1(X_4)$, de tal manera que la probabilidad de que cualquier lugar X_0 resulte ocupado por una pelota cualquiera al hacer el experimento con las tres pelotas se designará como $P_1(X^1)$ *

$$P_1(X^1) = \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{ijk}) + \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{jik}) + \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{jki}) \quad (1.2.12)$$

Si lo que interesara fuera conocer la probabilidad de que al hacer el experimento con las tres pelotas los lugares X_1 y X_2 resultaran ocupados por cualquiera de las tres (teniendo en cuenta que los arreglos que contengan a los índices 1 y 2 serían A_{12k} , A_{21k} , A_{1k2} , A_{2k1} , A_{k12} y A_{k21}) de modo análogo se dirá que

$$P_2(X_1, X_2) = \sum_{k=1}^v P(A_{12k}) + \sum_{k=1}^v P(A_{21k}) + \sum_{k=1}^v P(A_{1k2}) + \sum_{k=1}^v P(A_{2k1}) + \\ + \sum_{k=1}^v P(A_{k12}) + \sum_{k=1}^v P(A_{k21}) \quad (1.2.13)$$

En este caso, por ejemplo, el primer sumando sería

$$\sum_{k=1}^v P(A_{12k}) = P(A_{124}) + P(A_{125}) \quad (1.2.14)$$

De esta manera, la suma indicada en (1.2.13) corresponde a la de las 12 probabilidades de las 2 ramas superiores del árbol de la fig 1.2.3. Además, por las mismas razones expuestas para establecer la fórmula (1.2.11), se dirá que la probabilidad de que al hacer el experimento con las tres pelotas, 2 lugares resulten ocupados será

$$P_2(X^2) = \sum_{k=1}^v P(A_{ijk}) + \sum_{k=1}^v P(A_{jik}) + \sum_{k=1}^v P(A_{ikj}) + \sum_{k=1}^v P(A_{jki}) + \sum_{k=1}^v P(A_{kij}) + \\ + \sum_{k=1}^v P(A_{kji}) \quad (1.2.15)$$

* Obsérvese que $P_1(X_1)$ indica la probabilidad de que precisamente X_1 sea el lugar ocupado, en tanto que $P_1(X^1)$ se refiere a cualquier lugar.

Finalmente, si interesa calcular la probabilidad de que al hacer el experimento con las tres pelotas, resulten ocupados los lugares (i), (j) y (k) se tendrá

$$P_3(X^3) = P(A_{ijk}) + P(A_{ikj}) + P(A_{jik}) + P(A_{jki}) + P(A_{kij}) + P(A_{kji}) \quad (1.2.16)$$

Obsérvese que esta última fórmula es la suma de las 6 probabilidades de una de las cuatro ramas del árbol mostrado en la fig 1.2.3 e indica la manera de obtener la probabilidad de que tres pelotas cualesquiera (confundibles) ocupen 3 lugares determinados, conociendo las probabilidades de que esos 3 lugares fueran ocupados por tres pelotas inconfundibles.

Es interesante observar que la suma de todas las probabilidades $P(A_{ijk})$ es igual a 1, pues, de acuerdo con lo asentado

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^v \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{ijk}) &= \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{1jk}) + \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{2jk}) + \dots + \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v P(A_{5jk}) \\ &= \sum_{k=1}^v P(A_{12k}) + \sum_{k=1}^v P(A_{14k}) + \dots + \sum_{k=1}^v P(A_{54k}) \\ &= P(A_{124}) + P(A_{125}) + \dots + P(A_{542}) \\ &= 1 \end{aligned} \quad (1.2.17)$$

Este resultado muestra que la suma de todas las probabilidades de los arreglos de pelotas inconfundibles es igual a uno*.

Por otra parte, se llamará "densidad" de pelotas, ρ , al cociente que resulte de dividir el número total de pelotas, N , entre la suma de todas las gavetas, incluyendo aquellas en que no puede alojarse ninguna pelota, es decir

* Por supuesto que también la suma de todas las probabilidades de arreglos de pelotas indistinguibles debe ser igual a 1; pero esa suma no puede expresarse con la fórmula (1.2.17).

$$\rho = \frac{N}{v_T} \quad (1.2.18)$$

Además se llamará función G de orden 1 y se escribirá como G(1) a la definida como

$$G(1) = \frac{P_1(X^1)}{\rho} \quad (1.2.19)$$

Y, finalmente se llamará función G de orden 2 a la definida mediante la fórmula

$$G(2) = \frac{P_2(X^2)}{\rho^2} \quad (1.2.20)$$

Las fórmulas (1.2.18), (1.2.19) y (1.2.20) son absolutamente generales, es decir, se emplean tanto en el caso de que los anchos de los casilleros sean iguales entre sí, como en el caso de gavetas de anchos diferentes.

Por otra parte, como ρ^2 es una constante característica de cada sistema, pues depende solamente del número de pelotas y del de casilleros, resulta que G(2) es proporcional a la probabilidad $P_2(X^2)$, aún cuando ella misma no sea una probabilidad y por eso puede tomar valores superiores a 1.

Más aún, mientras G(1) se define para cada sitio en particular, para definir a G(2) es necesario especificar los casilleros X_i y X_j donde se hace la valuación de $P_2(X_i, X_j)$. Como se verá después, es posible escoger arbitrariamente un punto "inicial", que puede ser cualquier casillero y valuar la función G de orden 2 para los restantes, con relación al casillero seleccionado.

Ahora bien, en el caso de un gavetero con todos los casilleros del mismo ancho, es decir sin preferenciales, con B_i tales que puedan alojar más fácilmente a una pelota, ni imposibles (en donde no pueda caber ninguna pelota) el problema se simplifica notoriamente.

En tal caso el número de ramas del árbol de probabilidades será igual al

número de combinaciones de v lugares (puesto que todos son posibles) tomados de N en N . Con ello, la probabilidad de que al hacer el experimento resulten ocupados los casilleros (i) , (j) , (k) será el inverso del número de ramas, es decir

$$P(X_i, X_j, X_k) = \frac{N! (v-N)!}{v!} \quad (1.2.21)$$

Obviamente ésta será la probabilidad de que ocurra cada rama pues, como debe recordarse, los índices (i) , (j) y (k) pueden tomar todos los valores comprendidos entre 1 y v ; pero sin repetición.

Por otra parte, cada una de las subramas tendrá, como antes, una probabilidad de $1/N!$, ya que habrá las mismas $N!$ permutaciones de los índices r, s, t que designan a cada una de las pelotas inconfundibles. En estas condiciones la probabilidad de cualquier arreglo A_{ijk} (pelota 1 en (i) , pelota 2 en (j) y pelota 3 en (k)) estará dado por

$$\begin{aligned} P(A_{ijk}) &= P(X_i, X_j, X_k) * P_{rst} \\ &= \frac{N! (v-N)!}{v!} * \frac{1}{N!} \end{aligned}$$

$$\therefore P(A_{ijk}) = \frac{(v-N)!}{v!} \quad (1.2.22)$$

Además, cuando se trate de calcular la probabilidad de que un lugar determinado quede ocupado por una cualquiera de las pelotas, al utilizar la fórmula (1.2.11) deberán tenerse presentes dos circunstancias:

- 1ª. De las $N!$ permutaciones que pueden hacerse con los índices (i) , (j) y (k) , habrá $(N-1)!$ permutaciones iguales para cada posición que se escoja de (i) , según se indica a continuación.

A_{ijk}	(i) en primer término, después (j) y al final (k)
A_{ikj}	(i) en primer término, después (k) y al final (j)

$$\begin{array}{l}
 A_{jik} \leftarrow (i) \text{ en segundo término, } (j) \text{ en } 1^\circ \text{ y } (k) \text{ al final} \\
 A_{jki} \\
 A_{kij} \leftarrow (i) \text{ en segundo término, } (k) \text{ en } 1^\circ \text{ y } (j) \text{ al final} \\
 A_{kji}
 \end{array}$$

De esta manera resulta que el número de sumandos distintos (y con doble suma cada uno) que se obtienen en la fórmula (1.2.11) es precisamente $N!/(N-1)!$.

- 2a. Pero cada uno de esos sumandos, distintos en el caso de que los anchos B_i sean diferentes entre sí, se harán iguales cuando las B_i sean todas iguales pues, como ya se vió, contienen todos ellos el mismo número de sumandos, todos de valor $P(A_{ijk})$. De acuerdo con la interpretación dada a (1.2.29b), esto significa que ahora son iguales las probabilidades de que cada una de las pelotas inconfundibles ocupe el lugar (i).

En estas condiciones, para el caso en que no haya casilleros ocupables o preferenciales, la fórmula (1.2.11) se convierte en

$$P_1(X^1) = \frac{N!}{(N-1)!} \underbrace{\sum_{j=1}^V \sum_{k=1}^V P(A_{ijk})}_{N-1 \text{ sumas}} \quad (1.2.23)$$

Puesto que $N!(N-1)! = N$ la fórmula anterior puede escribirse también como

$$P_1(X^1) = N \sum_{j=1}^V \sum_{k=1}^V P(A_{ijk})$$

Lo que quiere decir que, para el caso, la probabilidad de que una de las pelotas indistinguibles ocupe el lugar 1 es simplemente igual al producto del número de pelotas por la probabilidad de que una de las pelotas inconfundibles ocupe dicho lugar.

En forma análoga se puede hacer ver que para el caso de casilleros del mismo ancho, la probabilidad de que 2 lugares resulten ocupados por 2 pelotas

confundibles será

$$P_2(X^2) = \frac{N!}{(N-2)!} \underbrace{\sum_{k=1}^v P(A_{ijk})}_{(N-2) \text{ sumas}} \quad (1.2.24)$$

Obsérvese que en este caso el número de sumandos es igual al cociente que resulta de dividir las $N!$ permutaciones de los índices (i) , (j) y (k) entre las $(N-2)!$ permutaciones que se obtienen al fijar las posiciones de 2 de ellos y variar la posición del restante.

Se deja al lector la comprobación de que, también para el caso de casilleros de anchos iguales resultará

$$P_3(X^3) = \frac{N!}{(N-3)!} \underbrace{(1)}_{(N-3) \text{ sumas}} P(A_{ijk}) \quad (1.2.25)$$

Si se tratara de $1, 2, 3, \dots, v$ casilleros de igual ancho, y de $1, 2, 3, \dots, N$ pelotas inconfundibles (con $v > N$), la probabilidad de que (i) , (j) , $(k) \dots n$ lugares (con $N > n$) quedarán ocupados por n cualesquiera de las N pelotas, se calcularía con la fórmula que se indica enseguida, resultado de un proceso de inducción a partir de las fórmulas (1.2.23, 24 y 25)

$$P_n(X^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \underbrace{\sum_{n+1}^v \dots \sum_N^v}_{(N-n) \text{ sumas}} P(A_{i,j,k \dots N}) \quad (1.2.26)$$

Naturalmente que los índices (i) , $(j) \dots, n, \dots, N$ podrían tomar los valores comprendidos entre 1 y v ; pero sin repetición.

Para este caso general la fórmula (1.2.17) tomaría la forma

$$\sum_{i=1}^v \sum_{j=1}^v \dots \sum_{N=1}^v P(A_{ij \dots N}) = 1 \quad (1.2.27a)$$

Como esta notación es larga y complicada se convendrá en designar al arreglo

de N pelotas inconfundibles como X^N y a la suma de todas las sigmas que aparecen en (1.2.27a) como Σ^N , de tal manera que se escribirá simplemente en la forma

$$\Sigma^N P(X^N) = 1 \quad (1.2.27b)*$$

Con ello, la expresión (1.2.26) se escribirá como

$$P_n(X^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \underbrace{\Sigma_{n+1}^2 \dots \Sigma_N^v}_{(N-n) \text{ sumas}} P(X^N) \quad (1.2.28)$$

Para el caso particular $N = n$ (recordando que $0! = 1$) la fórmula anterior tomará la forma

$$P_N(X^N) = N! P(X^N) \quad (1.2.29)$$

Esta expresión muestra la forma de calcular la probabilidad de que N pelotas confundibles ocupen N de los v casilleros de igual ancho, a partir de la probabilidad $P(X^N)$ de obtener un arreglo de N pelotas inconfundibles. Resulta de interés destacar que si se hace la suma Σ^N en ambos miembros de (1.2.29) y se tiene presente (1.2.17b) se obtendrá

$$\Sigma^N P_N(X^N) = N! \quad (1.2.30)$$

Por otro lado también para el caso de casilleros del mismo ancho, la probabilidad de que uno determinado quede ocupado se puede obtener simplemente si se piensa que N pelotas pueden caer en v casilleros de modo que la probabilidad de ocupar uno de ellos será simplemente

$$P_1(X^1) = \frac{N}{v} \quad (1.2.31)$$

* Obsérvese que esta fórmula es absolutamente general en el sentido en que, como la (1.2.16), incluye a la suma de las probabilidades de todos los arreglos posibles.

Desde luego que $P_1(X^1)$ también puede calcularse con la fórmula (1.2.23).

De la misma manera, si se piensa que ya una pelota ocupó un casillero, quedarían $N-1$ pelotas para ocupar $v-1$ casilleros, de tal suerte que la probabilidad de 2 casilleros queden ocupados por dos pelotas cualesquiera será

$$P_2(X^2) = \frac{N}{v} \frac{N-1}{v-1} \quad (1.2.32)$$

También el valor de $P_2(X^2)$ puede calcularse con la fórmula (1.2.24).

Si se sustituyen las fórmulas (1.2.31) y (1.2.18) en la (1.2.19) se encontrará que para el caso de casilleros de igual ancho la función G de orden 1 vale

$$G(1) = \frac{N/v}{N/v} = 1$$

Y si se sustituyen (1.2.32) y (1.2.18) en (1.2.20) se encuentra que

$$\begin{aligned} G(2) &= \frac{N}{v} \frac{N-1}{v-1} * \frac{v}{N} \frac{v}{N} \\ &= \frac{1 - \frac{1}{N}}{1 - \frac{1}{v}} \end{aligned} \quad (1.2.33)$$

Por supuesto que los valores de $G(1)$ y $G(2)$ también puede obtenerse a partir de las fórmulas generales (1.2.19) y (1.2.20) respectivamente.

Este último resultado muestra que cuando no hay casilleros preferenciales o imposibles $G(1) = 1$ y $G(2) \rightarrow 1$ si el número de pelotas y de lugares crecen indefinidamente.

EJEMPLO. Con el propósito de aclarar las ideas expuestas, a continuación se tratará un ejemplo concreto de una caja con 5 gavetas en donde se alojan 3 pelotas. Para empezar se supondrá que los anchos de las gavetas son $B_1 = a$, $B_2 = 1.5a$, $B_3 = .5a$, $B_4 = a$ y $B_5 = a$.

Posteriormente se analizará el caso en que todos los anchos B_i son iguales a $\underline{a}$. En uno y en otro casos se supone que $\underline{a}$ es ligeramente más grande que $\underline{d}$, el diámetro de las pelotas.

Primer caso.

Para calcular la probabilidad de la rama inferior del árbol mostrado en la fig 1.2.3, es decir $P(X_2, X_4, X_5)$, se utilizarán las fórmulas (1.2.1), (1.2.2) y (1.2.3) para calcular con ellas la expresión (1.2.6), haciendo $(i) = 2$, $(d) = 4$ y $(k) = 5$. Así se obtiene

$$\begin{aligned}
 P(X_2, X_4, X_5) &= \left(\frac{1.5}{4.5} * \frac{1}{3} * \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1.5}{4.5} * \frac{1}{3} * \frac{1}{2} \right) + \\
 &\quad .0556 \qquad \qquad \qquad .0556 \\
 &+ \left(\frac{1}{4.5} * \frac{1.5}{3.5} * \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{4.5} * \frac{1}{3.5} * \frac{1.5}{2.5} \right) + \\
 &\quad .0476 \qquad \qquad \qquad .0381 \\
 &+ \left(\frac{1}{4.5} * \frac{1.5}{3.5} * \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{4.5} * \frac{1}{3.5} * \frac{1.5}{2.5} \right) \\
 &\quad .0476 \qquad \qquad \qquad .0381 \\
 &= .2826
 \end{aligned}$$

En seguida se calculará la probabilidad de la rama inmediatamente arriba de la anterior, es decir $P(X_1, X_4, X_5)$, usando nuevamente las fórmulas (1.2.1), (1.2.2), (1.2.3) y (1.2.6) pero estableciendo que $(i) = 1$, $(j) = 4$ y $(k) = 5$. Se obtiene ahora

$$\begin{aligned}
 P(X_1, X_4, X_5) &= \left(\frac{1}{4.5} * \frac{1}{3.5} * \frac{1}{2.5} \right) + \left(\frac{1}{4.5} * \frac{1}{3.5} * \frac{1}{2.5} \right) + \dots + \left(\frac{1}{4.5} * \frac{1}{3.5} * \frac{1}{2.5} \right) \\
 &= .1524
 \end{aligned}$$

El lector puede comprobar fácilmente que las probabilidades de las dos ramas restantes son iguales a las de la inferior, es decir

$$P(X_1, X_2, X_4) = P(X_1, X_2, X_5) = P(X_2, X_4, X_5) = .2826$$

De acuerdo con estos resultados, las probabilidades de todos los arreglos de pelotas inconfundibles que no contengan al índice 2 valdrá

$$P(A_{ijk}) = \frac{.1524}{3!} = .0.254$$

En tanto que las probabilidades de todos los arreglos de pelotas inconfundibles que sí contengan al índice 2 serán

$$P(A_{ijk}) = \frac{.2826}{6} = .0471$$

Además, como se ha dicho, podrán calcularse $P_1(X_1)$ y $P_1(X_2)$ simplemente haciendo

$$\begin{aligned} P_1(X_1) &= P(X_1, X_2, X_4) + P(X_1, X_2, X_5) + P(X_1, X_4, X_5) \\ &= .2826 \quad + \quad .2826 \quad + \quad .1524 \\ &= .7176 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{y} \quad P_1(X_2) &= P(X_1, X_2, X_4) + P(X_1, X_2, X_5) + P(X_2, X_4, X_5) \\ &= .2826 \quad + \quad .2826 \quad + \quad .2826 \\ &= .8478 \end{aligned}$$

Con estos valores y mediante la fórmula (1.2.19) pueden encontrarse valores de la función $G(l)$ para los casilleros 1 y 2 por ejemplo, teniendo en cuenta que $\rho = \frac{3}{5}$, puesto que son 3 pelotas y el número total de casilleros (incluyendo el 3 en donde no cabe ninguna pelota) es 5

$$G_{x_1}(1) = \frac{5}{3} * .7176 = 1.195$$

$$G_{x_2}(1) = \frac{5}{3} * .8478 = 1.41$$

El lector puede comprobar fácilmente que

$$G_{x_3}(1) = 0$$

$$G_{x_4}(1) = 1.195$$

$$y \quad G_{x_5}(1) = 1.195$$

Por otra parte resultará que

$$\begin{aligned} P_2(X_1, X_2) &= P(X_1, X_2, X_4) + P(X_1, X_2, X_5) \\ &= .2826 + .2826 \\ &= .5652 \end{aligned}$$

En tanto que

$$\begin{aligned} P_2(X_1, X_4) &= P(X_1, X_2, X_4) + P(X_1, X_4, X_5) \\ &= .2826 + .1524 \\ &= .435 \end{aligned}$$

Para calcular la función $G(2)$ es necesario especificar los dos casilleros que permiten calcular $P_2(X^2)$. En este caso se considerará que el cálculo se hace a partir de X_1 y como $X_i - X_1$ define a una distancia v_{1i} entre ambos podrá escribirse, de acuerdo con la fórmula (1.2.20)

$$\begin{aligned} G_{r_{12}}(2) &= \left(\frac{5}{3} \right)^2 * .5652 = 1.57 \\ y \quad G_{r_{14}}(2) &= \left(\frac{5}{3} \right)^2 * .435 = 1.21 \end{aligned}$$

También puede comprobarse fácilmente que

$$G_{r_{13}}(2) = 0$$

$$G_{r_{15}}(2) = 1.21$$

Resulta de interés observar que, en los casilleros preferenciales (como el 2 cuyo ancho es $B = 1,5a$) la función $G(2)$ tiene un valor mayor que el que tiene en los otros casilleros, en tanto que es igual a cero en los casilleros que, como el 3, no admiten que se aloje ninguna pelota.*

Segundo caso.

Puesto que se trata de $N = 3$ pelotas y $v = 5$ casilleros, al utilizar la fórmula (1.2.22) resultará que la probabilidad de que resulte cualquier arreglo de pelotas inconfundibles será

$$P(A_{ijk}) = \frac{(5-3)!}{5!} = \frac{1}{60}$$

Si ahora se emplea la expresión (1.2.23), la probabilidad de que una pelota cualquiera se aloje en el casillero 1 será

$$P_1(X_1) = \frac{3!}{(3-1)!} \sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^5 P(A_{1jk})$$

$$= 3 * \left(\sum_{k=1}^5 P(A_{12k}) + \sum_{k=1}^5 P(A_{13k}) + \sum_{k=1}^5 P(A_{14k}) + \sum_{k=1}^5 P(A_{15k}) \right)$$

$$= 3 * (P(A_{123}) + P(A_{124}) + P(A_{125}) +$$

$$+ P(A_{132}) + P(A_{134}) + P(A_{135}) +$$

$$+ P(A_{142}) + P(A_{143}) + P(A_{145}) +$$

$$+ P(A_{152}) + P(A_{153}) + P(A_{154}))$$

$$\therefore P_1(X_1) = 3 * \frac{12}{60} = \frac{3}{5}$$

Este resultado concuerda, por supuesto, con el que se obtiene si se usa la fórmula (1.2.31) para $N = 3$ y $v = 5$.

* El interés de este tipo de cálculos quedará mostrado en el capítulo 5.

Por otra parte, para calcular $P_2(X_1, X_2)$ se empleará la fórmula (1.2.24):

$$P_2(X_1, X_2) = \frac{3!}{(3-2)!} \sum_{k=1}^5 P(A_{12k})$$

$$= 6 * (P(A_{123}) + P(A_{124}) + P(A_{125}))$$

$$\therefore P_2(X_1, X_2) = 6 * \frac{3}{60} = \frac{3}{10}$$

Este valor concuerda también con el que resulta al usar la fórmula (1.2.32) para $N = 3$ y $v = 5$, es decir

$$P_2(X_1, X_2) = \frac{3}{5} * \frac{2}{4} = \frac{3}{10}$$

Con ayuda de la fórmula (1.2.25) se puede obtener

$$P_3(X^3) = P_3(X_1, X_2, X_3) = \frac{3!}{(3-3)!} * P(A_{123})$$

$$= 6 * \frac{1}{60} = \frac{1}{10}$$

Por otra parte, usando la fórmula (1.2.19) es posible comprobar que $G(1) = 1$, puesto que $\rho = \frac{3}{5}$ y ya se ha hecho ver que $P_1(X_1) = \frac{3}{5}$.

Finalmente con ayuda de la expresión (1.2.20) resulta que

$$G(2) = \frac{3/10}{(3/5)^2} = \left(\frac{5}{3} \right)^2 * \frac{3}{10} = 0.833$$

Este valor es el que se obtiene si se usa la fórmula (1.2.33).

$$G(2) = \frac{1 - 1/3}{1 - 1/5} = \frac{.667}{.8} = .833$$

En este caso, en que todos los casilleros son del mismo ancho, $G(2)$ tendrá el mismo valor en todos ellos. Ha resultado un poco menor que 1 porque el número de pelotas y de casilleros es muy reducido.

Pero debe recordarse que al aumentar la cantidad de unos y otros su valor tenderá a 1.

AMPLIACIONES

Como los problemas que se estudiarán posteriormente implican cierto grado de complejidad, a continuación se analizarán algunos casos particulares, en orden creciente de complicación.

Para empezar, imagínese que el problema ya visto de la caja con gavetas de ancho diferente se estudia con una sola pelota; pero ahora se supone que la probabilidad de que al hacer el experimento, la pelota caiga en un cierto casillero depende no sólo del ancho de la gaveta, sino también de alguna otra causa adicional, por ejemplo, de la facilidad o rapidez con que pudieran abrirse unas compuertas imaginarias que regulan la entrada a cada casillero (como se muestra en la fig 1.2.4). De todas maneras se pue

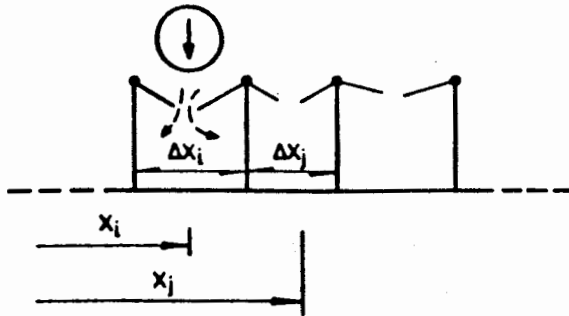


FIG 1.2.4

de suponer que, asociada a cada gaveta existe una probabilidad $P(X_i)$ de que la pelota caiga en ella. El ancho de la gaveta se llamará ahora su "entorno" y se designará como ΔX_i . Al cociente que resulte de dividir la probabilidad entre el entorno se le designará como la "densidad" de probabilidad de que la pelota caiga en X_i y se escribirá

$$p(X_i) = \frac{P(X_i)}{\Delta X_i} \quad (1.2.34)$$

Supóngase ahora que, como se indica en la fig 1.2.5, se hace una gráfica de los valores de $P(X_i)$ para cada valor de X_i puestos en orden creciente.

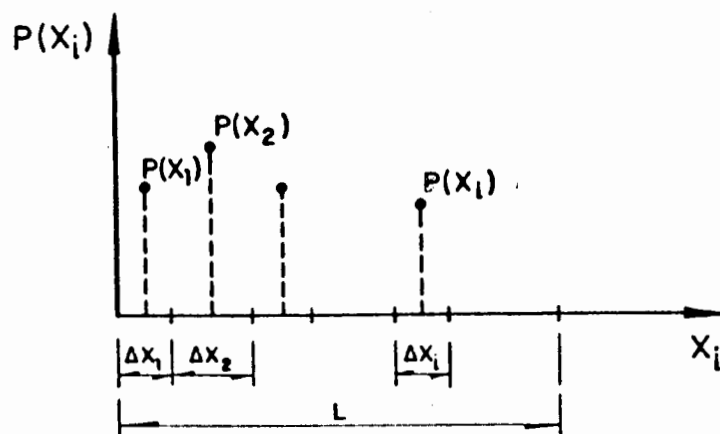


FIG 1.2.5

En esta gráfica se ha designado como L a la suma de todas las ΔX_i , es decir, $\sum_{i=1}^v \Delta X_i = L$. Supuesto que hay casilleros, obviamente deberá cumplirse que

$$\sum_{i=1}^v P(X_i) = 1 \quad (1.2.35)$$

Imagínese que, además, se define una función unívoca de X_i (que podría ser, por ejemplo, su cuadrado) y que se designa como $F(X_i)$. Se llamará la esperanza o la media de esta función a la suma en v de los productos de $P(X_i)$ por $F(X_i)$ y se escribirá

$$\overline{F(X)} = \sum_{i=1}^v P(X_i) F(X_i) \quad (1.2.36)*$$

Sí, por otra parte, cada sumando de (1.2.35) se multiplica por y se divide entre ΔX_i , de manera que, según la expresión (1.2.34), resulte

$$\sum_{i=1}^v P(X_i) \Delta X_i = 1 \quad (1.2.37)$$

Imagínese ahora que se tratara de pelotas de diámetro muy pequeño (con lo cual el tamaño de las ΔX_i se reduce mucho) y que el número de casilleros v se hiciera muy grande. En tal caso la suma indicada en (1.2.37) se acercaría al límite llamado integral de Riemann y podría escribirse

$$\lim_{(R)} \sum_{i=1}^v P(X_i) \Delta X_i = \int_0^L P(X) dX \quad (1.2.38)$$

Debe recordarse que en tal caso los extremos de la integral corresponden a cero y a la extensión total L , en donde se ha definido a $P(X)$. Como, por otra parte, las moléculas que forman un fluido se pueden considerar como pelotas de diámetro muy reducido, se aceptará que la suma dada por (1.2.35)

* Debe recordarse que $P(X_i)$ también puede ser definido como el cociente que resulte de dividir las n_i veces en que la pelota cayó en X_i entre el total de NE veces en que se realiza el experimento, si este número NE es suficientemente grande, es decir

$$P(X_i) = \frac{n_i}{NE}$$

Por tal razón la fórmula anterior también podrá escribirse como

$$\overline{F(X)} = \sum_{i=1}^v \frac{n_i}{NE} F(X_i)$$

o bien
$$\overline{F(X)} = \frac{1}{NE} \sum_{i=1}^v n_i F(X_i) \quad (1.2.36b)$$

Pero $\sum_{i=1}^v n_i F(X_i)$ representa a la suma de todos los valores de $F(X_i)$ que se obtienen al hacer los NE experimentos, de suerte que el cociente indicado no es más que el promedio (o la media) de todos ellos y de aquí el nombre con que se designa a la suma expresada en (1.2.36).

se puede escribir en términos de la integral de Riemann, teniendo cuidado de usar la densidad de probabilidad definida por (1.2.34), es decir

$$\int_0^L \left(\frac{P(X)}{\Delta X} \right) dX = 1 \quad (1.2.39)*$$

Por analogía con esta fórmula se aceptará, cuando así convenga, que una expresión equivalente a (1.2.36) será

$$\int_0^L p(X) F(X) dX = F(\bar{X}) \quad (1.2.40)$$

Complicando un poco más las cosas, supóngase ahora que el experimento se hace con N pelotas inconfundibles (por ejemplo 4) y con cierto número de casilleros v (por ejemplo 6) cada uno de ellos con su ancho diferente y sus compuertas. El número de arreglos de estas pelotas inconfundibles sería, de acuerdo con lo asentado en la pág 16, igual a $\frac{v!}{(v-N)!} = \frac{6!}{2!} = 360$. Estos arreglos se pueden disponer en orden creciente según los valores que tomarán los índices (i) , (j) , (k) y (ℓ) , es decir, primero el A_{1234} , después el A_{1235} , el A_{1236} y así hasta que, en el orden 360 se colocará el A_{6543} . Como a cada uno de ellos corresponde una probabilidad de ocurrencia $P(A_{ijkl})$, se puede hacer una gráfica similar a la de la fig 1.2.5, de la probabilidad de cada arreglo así ordenado, contra su número de orden correspondiente. En este caso el tamaño del entorno estaría dado por el producto de los entornos de los casilleros X_i , X_j , X_k y X_ℓ y se escribiría

$$\Delta X_{(u)}^4 = \Delta X_i \Delta X_j \Delta X_k \Delta X_\ell \quad (1.2.41)$$

* En realidad esta forma de utilizar la integral de Riemann como equivalente de la suma de valores de una función discreta no es privativa de la probabilidad. En tanto se cumplan las mismas condiciones también para cualquier función discreta $G(X_i)$ con "densidad" $g(X_i) = G(X_i)/\Delta X$ se puede proceder de la misma manera. Ver nota de la ecuación 1.2.60.

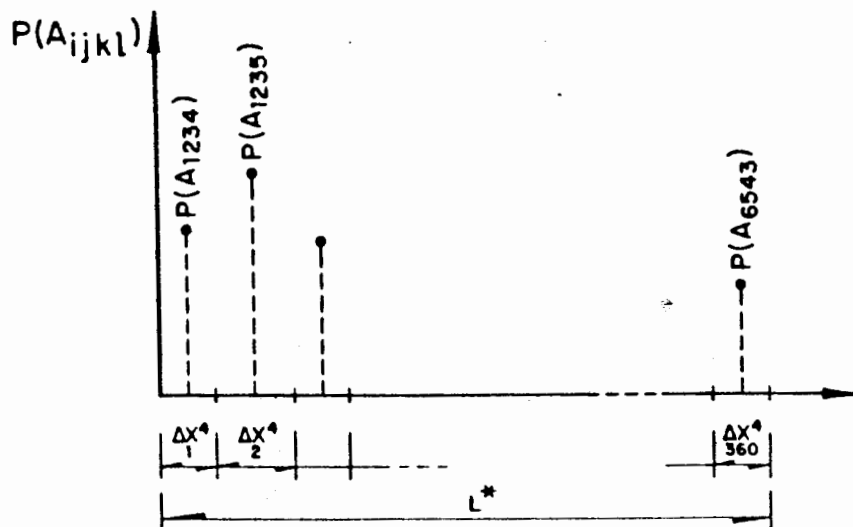


FIG 1.2.6

Naturalmente ahora existiría un "ancho" total L^* formado por la suma de los v^* entornos ΔX_u^4 . También, de manera análoga, se podría hablar de una "densidad" de probabilidad de cada arreglo entendida como

$$P(X^4) = \frac{P(X^4)}{\Delta X^4} \quad (1.2.42)$$

Por otra parte, la fórmula (1.2.27) seguirá siendo válida, de manera que podrá escribirse $\sum^N P(X^N) = 1$ en correspondencia a la expresión (1.2.35). Debe recordarse, sin embargo, que

$$\sum^N = \sum_{i=1}^v \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v \sum_{\ell=1}^v \quad (1.2.43)$$

En esta forma para el caso en estudio podrá escribirse, en lugar de la fórmula (1.2.37) que

$$\sum^N P(X^N) = \sum_i^v \sum_j^v \sum_k^v \sum_{\ell}^v \left(\frac{P(X^N)}{\Delta X^4} \right) \Delta X_i \Delta X_j \Delta X_k \Delta X_{\ell} \quad (1.2.44)$$

ΔX^4

Así, generalizando la expresión (1.2.35) resultará para este caso

$$\int^N \left(\frac{P(X^4)}{\Delta X^4} \right) dX^4 = \int_0^L \int_0^L \int_0^L \int_0^L P(X^4) dX_i dX_j dX_k dX_\ell \quad (1.2.45)$$

Es muy interesante destacar el hecho de que, en su complejidad, los desarrollos anteriores han podido hacerse gracias a que se trata de pelotas inconfundibles pues, mientras resulta relativamente simple establecer que $\sum^N P(X^N) = 1$ y comprender su alcance en términos de la igualdad (1.2.43), las cosas no son tan claras en el caso de pelotas indistinguibles. Por esta razón, aún cuando las moléculas "reales" sean indistinguibles, varios problemas se analizarán suponiendo, primero, que son distinguibles, para después hacer la corrección correspondiente (ver página 75).

También en el caso que se estudia, se puede suponer que existe una función unívoca de X_i, X_j, X_k y X_ℓ , tal que su media esté dada por

$$F(\overline{X}) = \sum^N P(X^N) F(X^N) \quad (1.2.46a)$$

o bien por
$$F(\overline{X}) = \int^N P(X^N) F(X^N) dX^N \quad (1.2.46b)$$

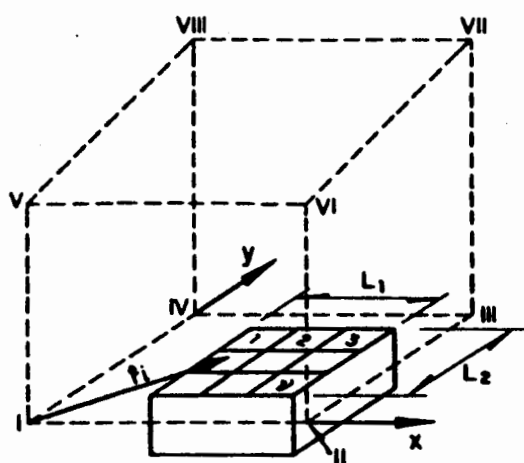


FIG 1.2.7

Un distinto tipo de complejidad se presentaría, aún para el caso de una sola pelota, si la caja en vez de ser plana, se hiciera en forma de paralelepípedo y en su cara inferior se dispusieran los casilleros como en una caja de huevos, según se muestra en la fig 1.2.7. En tal caso la ubicación de cada gaveta se especificaría mediante un vector $\hat{r}_i$ de componentes $\hat{r}_{x_i}$ y $\hat{r}_{y_i}$ con relación a un sistema coordinado cuyos ejes pasarán por las

aristas I II y I IV. Se diría entonces que la probabilidad de que la pelota cayera en el casillero (i) sería $P(\hat{r}_i)$ y que el entorno de la gaveta sería $\Delta r_{x_i} \Delta r_{y_i} = \Delta A_i$ (puesto que el producto define un área).

Además, la densidad de probabilidad se escribiría

$$P(\hat{r}_i) = \frac{P(\hat{r}_i)}{\Delta A_i} \quad (1.2.47)$$

En estas condiciones en lugar de (1.2.35) se tendrá

$$\sum_{i=1}^v P(\hat{r}_i) = 1 \quad (1.2.48)$$

v representa, como antes, el número de casilleros disponibles. De las fórmulas (1.2.47) y (1.2.48) se podría obtener la integral de Riemann; pero ahora sería vectorial, de tal manera que su valor podría calcularse en términos de una doble integral escalar cuyos extremos fueran L_1 y L_2 según el tamaño del recipiente en donde puede caer la pelota, es decir

$$\int P(\hat{r}_i) d\hat{r}_i = \int_0^{L_1} \int_0^{L_2} P(r_x, r_y) dr_x dr_y \quad (1.2.49)$$

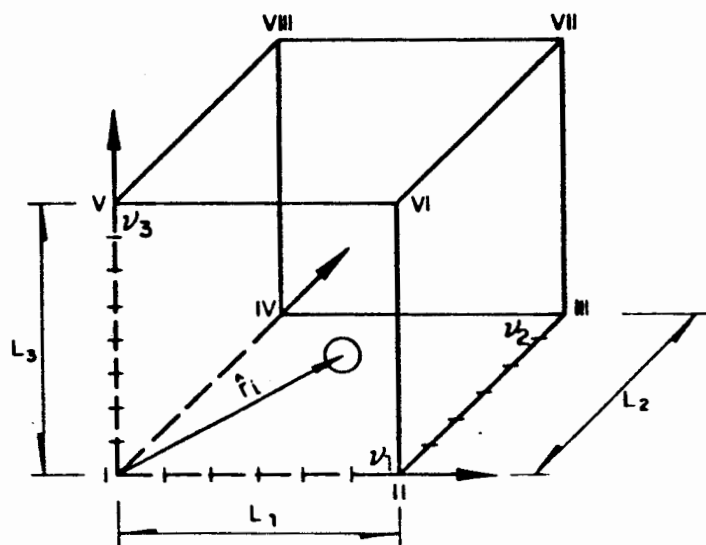


FIG 1.2.8

Imagínese ahora que siendo la caja transparente, a medida que se agita se van tomando fotografías de los lugares que va ocupando la pelota colocada en su interior. En ca da instante en que se tome la foto la pelota ocupará una po sición dentro de la caja, definida por un vector "en el espacio" $\hat{r}_i$, pero ahora de componentes $r_{x_i}, r_{y_i}, r_{z_i}$ (ver fig 1.2.8).

Si por alguna razón las probabilidades de que la pelota ocupe los lugares $\hat{r}_i$ fueran, en general diferentes, y dados por $P(\hat{r}_i)$, ahora el entorno estará dado por $\Delta V_i = \Delta r_{x_i} \Delta r_{y_i} \Delta r_{z_i}$, de modo que la densidad de probabilidad sería

$$P(\hat{r}_i) = \frac{P(\hat{r}_i)}{\Delta V_i}$$

En estas condiciones la fórmula (1.2.48) sería

$$\sum_{i=1}^v P(\hat{r}_i) = \sum_{u=1}^{v_1} \sum_{v=1}^{v_2} \sum_{w=1}^{v_3} P(r_x, r_y, r_z) = 1 \quad (1.2.50)$$

En este caso v_1, v_2 y v_3 designa el número de subdivisiones de las aristas I, II (según x) I, IV (según y) y (I, V) según z).

Por otra parte la fórmula (1.2.49) tomaría la forma

$$\int P(\hat{r}_i) d\hat{r}_i = \int_0^{L_1} \int_0^{L_2} \int_0^{L_3} P(r_x, r_y, r_z) dr_x dr_y dr_z \quad (1.2.51)$$

L_1, L_2 y L_3 serían los tamaños de las aristas I II, I IV y I V respectivamente. En estas condiciones la integral vectorial correspondería a una triple integral escalar.

Es evidente que también para cada casillero se puede definir el valor de una función escalar unívoca $F(\hat{r}_i)$ y que su media estaría dada por

$$\overline{F(\hat{r})} = \sum_{i=1}^v P(\hat{r}_i) F(\hat{r}_i) \quad (1.2.52)$$

o bien por

$$\overline{F(\hat{r})} = \int P(\hat{r}_i) F(\hat{r}_i) d\hat{r}_i \quad (1.2.53)$$

El siguiente grado de complejidad consistiría en combinar los dos casos anteriormente analizados, es decir, que hubiera N pelotas; pero que sus posiciones estuvieran definidas por N vectores $\hat{r}_i$ que pudieran tomar todos los

valores comprendidos dentro de la caja. No obstante la aparente complicación es fácil entender que ahora la probabilidad de un arreglo estaría dada por

$$P(\hat{r}^N) = P(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_N)$$

Y que, en correspondencia, la suma de todas las probabilidades de todos los arreglos sería ahora

$$\begin{aligned} \sum^N P(\hat{r}^N) &= \underbrace{\sum_{\hat{r}_1=1}^{\hat{R}} \sum_{\hat{r}_2=1}^{\hat{R}} \dots \sum_{\hat{r}_N=1}^{\hat{R}}}_{N \text{ sumas (una por cada vector de posición)}} P(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_N) \\ &= \underbrace{\sum_{u_1=1}^{v_1} \sum_{v_1=1}^{v_2} \sum_{w_1=1}^{v_3} \sum_{u_2=1}^{v_1} \sum_{v_2=1}^{v_2} \sum_{w_2=1}^{v_3} \dots \sum_u \sum_v \sum_w}_{3N \text{ sumas porque cada } \hat{r} \text{ tiene 3 componentes}} P(r_{1x}, r_{1y}, r_{1z}; r_{2x}, r_{2y}, r_{2z}; \dots; r_{Nx}, r_{Ny}, r_{Nz}) \end{aligned} \quad (1.2.54)$$

En este caso el entorno estaría dado por

$$\begin{aligned} \Delta \hat{r}^N &= \Delta \hat{r}_1 \Delta \hat{r}_2 \dots \Delta \hat{r}_N \\ &= \Delta r_{1x} \Delta r_{1y} \Delta r_{1z} \Delta r_{2x} \Delta r_{2y} \Delta r_{2z} \dots \Delta r_{Nx} \Delta r_{Ny} \Delta r_{Nz} \end{aligned} \quad (1.2.55)$$

Y la densidad de probabilidad sería

$$P(\hat{r}^N) = \frac{P(\hat{r}^N)}{\Delta \hat{r}^N} \quad (1.2.56)$$

En estas condiciones también puede imaginarse que será posible escribir que

$$\begin{aligned} \int^N P(\hat{r}^N) d\hat{r}^N &= \underbrace{\int \dots \int}_{N \text{ integrales vectoriales}} P(\hat{r}^N) d\hat{r}_1, d\hat{r}_2, \dots, d\hat{r}_N \\ &= \underbrace{\int \dots \int}_{3N \text{ integrales escalares}} P(r_{1x}, r_{1y}, r_{1z}; r_{2x}, r_{2y}, r_{2z}; \dots; r_{Nx}, r_{Ny}, r_{Nz}) dr_{1x} dr_{1y} dr_{1z} \dots dr_{Nx} dr_{Ny} dr_{Nz} = 1 \end{aligned} \quad (1.2.57)$$

Por supuesto que también puede existir una función unívoca $F(\hat{r}^N)$ tal que su media esté dada por

$$\overline{F(\hat{r}^N)} = \sum^N P(\hat{r}^N) F(\hat{r}^N) \quad (1.2.57a)$$

o por

$$\overline{F(\hat{r}^N)} = \int^N P(\hat{r}^N) F(\hat{r}^N) dr^N \quad (1.2.57b)$$

Infortunadamente, como se verá después, los casos "reales" corresponden a un último grado de complejidad, ya que interesa saber no solamente la posición que ocupan las N pelotas en un momento dado, sino también la velocidad con que en ese instante se están moviendo. Esto plantea la necesidad de especificar cada arreglo por medio de un supervector $\hat{X}^N = (\hat{r}^N, \hat{V}^N)$ que indique cuáles son la posición y la velocidad de cada una de las N pelotas que lo constituyen. No obstante la aparente complicación del caso, si se siguen las ideas expuestas en los párrafos anteriores se puede llegar para este caso tan general, a los siguientes resultados

$$\begin{aligned} \Delta(\hat{X}^N) &= \Delta(\hat{r}^N, \hat{V}^N) = \Delta\hat{r}^N \Delta\hat{V}^N = \Delta\hat{r}_1 \Delta\hat{r}_2 \dots \Delta\hat{r}_N * \Delta\hat{V}_1 \Delta\hat{V}_2 \dots \Delta\hat{V}_N \\ &= (\Delta r_{1x} \Delta r_{1y} \Delta r_{1z}) (\Delta r_{2x} \Delta r_{2y} \Delta r_{2z}) \dots (\Delta r_{Nx} \Delta r_{Ny} \Delta r_{Nz}) * (\Delta V_{1x} \Delta V_{1y} \Delta V_{1z}) \dots (\Delta V_{Nx} \Delta V_{Ny} \Delta V_{Nz}) \quad (1.2.58) \end{aligned}$$

Por otra parte

$$\begin{aligned} \sum^N P(\hat{X}^N) &= \underbrace{\sum_{\hat{r}_1} \dots \sum_{\hat{r}_N} \sum_{\hat{V}_1} \dots \sum_{\hat{V}_N}}_{2 \text{ N sumas (N para } \hat{r}^N \text{ y N para } \hat{V}^N)} P(\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N, \hat{V}_1, \dots, \hat{V}_N) \\ &= \underbrace{\sum_{r_{1x}} \dots \sum_{v_{3N}}}_{3 * 2 \text{ N sumas (3 para c/u de las componentes de } \hat{r}^N \text{ ó de } \hat{V}^N)} P(r_{1x}, r_{1y}, r_{1z}, \dots, v_x, v_y, v_z) \\ &= 1 \quad (1.2.59) \end{aligned}$$

Además, deberá ser, para el caso del supervector $\hat{X}^N$

$$\begin{aligned}
\int^{\hat{X}^N} P(\hat{X}^N) d\hat{X}^N &= \underbrace{\int^N \int^N}_{2N \text{ integrales vectoriales}} P(\hat{r}^N, \hat{v}^N) d\hat{r}^N d\hat{v}^N \\
&= \int \dots \int P(r_{1x}, r_{1y}, r_{1z}, \dots, v_{Nx}, v_{Ny}, v_{Nz}) dr_x dr_y dr_z \dots dv_{Nx} dv_{Ny} dv_{Nz} \\
&\quad 3 * 2N \text{ integrales escalares} \\
&= 1
\end{aligned} \tag{1.2.60}*$$

Y por supuesto, podrá definirse una función unívoca $F(\hat{X}^N)$ cuya media esté dada por

$$\overline{F(\hat{X}^N)} = \int^N P(\hat{X}^N) F(\hat{X}^N) d\hat{X}^N \tag{1.2.61a}$$

o por

$$\overline{F(\hat{X}^N)} = \int^{\hat{X}^N} P(\hat{X}^N) F(\hat{X}^N) d\hat{X}^N \tag{1.2.61b}$$

Para terminar con el estudio de este caso general de arreglos de pelotas especificados por el supervector $\hat{X}^N$ es necesario aclarar que, si se tratara de pelotas indistinguibles, la probabilidad $P_N(\hat{X}^N)$ debería entenderse como

$$P_N(\hat{X}^N) = P(\hat{r}_i, \hat{r}_j, \hat{r}_k \dots \hat{r}_N, \hat{v}_r, \hat{v}_s, \hat{v}_t \dots \hat{v}_N) \tag{1.2.62}$$

Esto presupone que hay una pelota cualquiera cuya posición está definida por $\hat{r}_i$ y que tiene velocidad $\hat{v}_r$; otra cualquiera localizada por $\hat{r}_j$ con velocidad $\hat{v}_s$, etc, hasta una cualquiera localizada por $\hat{r}_N$ con velocidad $\hat{v}_N$. Sin embargo si las pelotas fueran distinguibles con las mismas localizaciones $\hat{r}_{(i)}$ y las mismas velocidades $\hat{v}_{(r)}$ se podrían tener $N!$ arreglos diferentes de las N pelotas inconfundibles que tendrían la misma probabilidad de

* Por supuesto que ahora $P(\hat{X}^N) = \frac{P(\hat{X}^N)}{\Delta \hat{X}^N}$. Es más, suponiendo que se tratara de la suma de una función $G(\hat{X}^N)$, en la forma $\int^N G(\hat{X}^N)$, los desarrollos expuestos seguirían siendo válidos, en el sentido en que podría escribirse

$$\int^N G(\hat{X}^N) = \frac{1}{\Delta \hat{X}^N} \int_{2N} G(\hat{X}^N) d\hat{X}^N \quad (\text{ver nota de la ecuación 1.2.39}).$$

ocurrir al ser tomada al azar cualquiera de las $N!$ permutaciones. Por tal motivo resultará que la probabilidad de dar con un arreglo $P(\hat{X}^N)$ de pelotas inconfundibles estará dado por

$$P(\hat{X}^N) = \frac{P_N(\hat{X}^N)}{N!}$$

Así, para el caso de arreglos de pelotas especificados por el supervector $\hat{X}^N$ seguirá siendo válida la fórmula (1.2.29) pero ahora referida al supervector, es decir

$$P_N(\hat{X}^N) = N! P(\hat{X}^N) \quad (1.2.63)$$

Esta observación es importante porque en los párrafos anteriores se ha indicado solamente la manera de calcular $P(\hat{X}^N)$ y no $P_N(\hat{X}^N)$, siendo esta última la que corresponde al caso "real". En tales condiciones deberá tenerse presente que para calcular la probabilidad de un arreglo de pelotas indistinguibles definido por el supervector $\hat{X}^N$, será necesario determinar primero el valor de la probabilidad de un arreglo de pelotas distinguibles, $P(\hat{X}^N)$, para después encontrar el valor de $P_N(\hat{X}^N)$ con ayuda de la expresión (1.2.63) (ver pág 79).

1.3 Algunos problemas de cálculo operacional

La definición de derivada parcial de una función $F(X_i)$ de las variables escalares X_i , puede ampliarse para una función del vector $\hat{r}$, $F(\hat{r})$ si en sustitución del operador $\frac{\partial}{\partial X_i}$ se introduce el operador nabla, definido como

$$\hat{\nabla}_{\hat{r}} = \frac{\partial}{\partial \hat{r}} = \hat{i} \frac{\partial}{\partial r_x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial r_y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial r_z} \quad (1.3.1)$$

En esta igualdad $\hat{i}$, $\hat{j}$ y $\hat{k}$ son vectores unitarios en los sentidos y direcciones de los tres ejes ortogonales de referencia y r_x , r_y y r_z los módulos de las "componentes" de $\hat{r}$ en esas tres direcciones.

Cuando la función $F(\hat{r}^N)$ depende de las $\hat{r}^N$ variables vectoriales la defini-

ción anterior puede ampliarse para definir

$$\frac{\partial}{\partial \hat{r}^N} = \frac{\partial}{\partial \hat{r}_1} + \frac{\partial}{\partial \hat{r}_2} + \dots + \frac{\partial}{\partial \hat{r}_N} \quad (1.3.2)$$

En donde por supuesto la ℓ -ésima componente estaría dada por una fórmula similar a la (1.3.1), es decir

$$\frac{\partial}{\partial \hat{r}_\ell} = \hat{i} \frac{\partial}{\partial \hat{r}_{\ell x}} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial \hat{r}_{\ell y}} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial \hat{r}_{\ell z}} \quad (1.3.3)$$

Finalmente, en el caso de una función del supervector $\hat{X}^N = \hat{r}^N, \hat{V}^N$ que se estudió en el subcapítulo anterior, sería necesario definir el operador

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \hat{X}^N} &= \frac{\partial}{\partial \hat{r}^N} + \frac{\partial}{\partial \hat{V}^N} \\ &= \frac{\partial}{\partial \hat{r}_1} + \frac{\partial}{\partial \hat{r}_2} + \dots + \frac{\partial}{\partial \hat{r}_N} + \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial \hat{V}_1} + \frac{\partial}{\partial \hat{V}_2} + \dots + \frac{\partial}{\partial \hat{V}_N} \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Y nuevamente cada una de las componentes de este operador quedaría definido por una expresión similar a la (1.3.3).

1.4 Algunos problemas de Teoría de la información

En la fig 1.4.1 se muestra el histograma de una distribución discreta cualquiera de probabilidades $P(X_i)$, es decir, la gráfica de los valores que toma $P(X_i)$ para las distintas X_i , hasta X_v . Se llama entropía de esa distribución y se designa con la letra S a la suma

$$S = -k \sum_{i=1}^v P(X_i) \log_e P(X_i) \quad (1.4.1)*$$

* k es una constante cuyo significado y utilidad se discutirán posteriormente (ver nota de la ecuación 2.1.8).

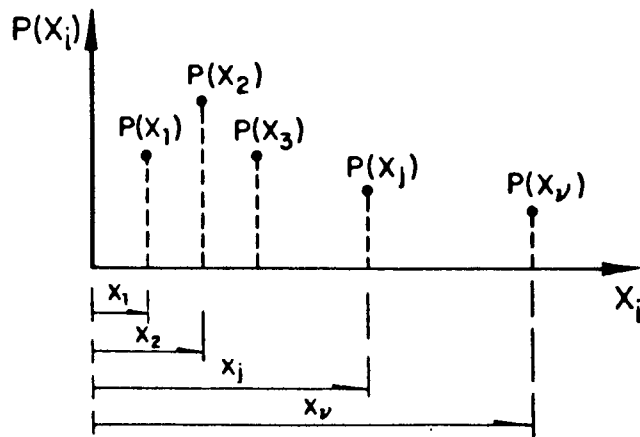


FIG 1.4.1

Desde luego que debe recordarse que se cumplirá la condición de que

$$\sum_{i=1}^v P(X_i) - 1 = 0 \quad (1.4.2)$$

Para el caso particular de $v = 5$ en las figs 1.4.2a hasta 1.4.2f se muestran distintos histogramas posibles. Aún cuando los primeros son simétricos, se podrían formar con cada uno de ellos histogramas asimétricos utilizando los mismos valores de $P(X_i)$ dispuestos en otro orden, sin que por ello dejaran de satisfacer (1.4.2), esto es, que corresponderían a otras distribuciones posibles que tuvieran, en cada caso, la misma entropía. En las figs 1.4.2d y 1.4.2e se muestran histogramas asimétricos dejando valores $P(X_i) = 0$ para ciertos valores de X_i . Para cada una de las distribuciones se ha calculado el valor de la entropía que se consigna en la figura correspondiente.

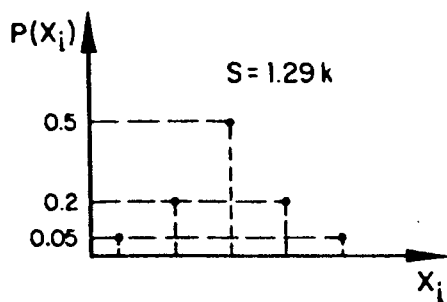


FIG 1.4.2a

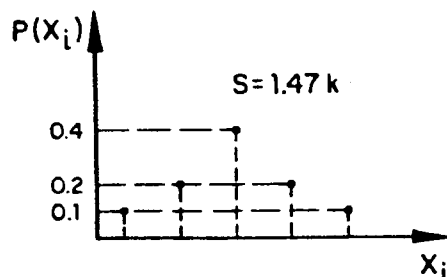


FIG 1.4.2b

Como puede verse entre más "picuda" es la distribución, tanto más reducido es el va-

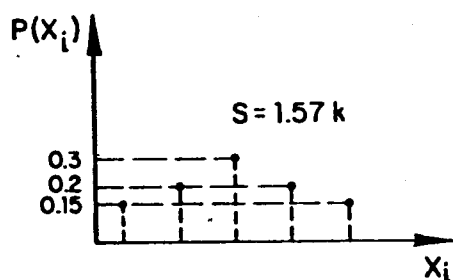


FIG 1.4.2c

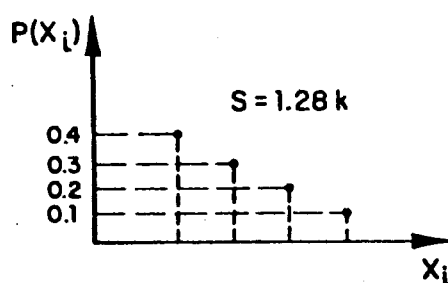


FIG 1.4.2d

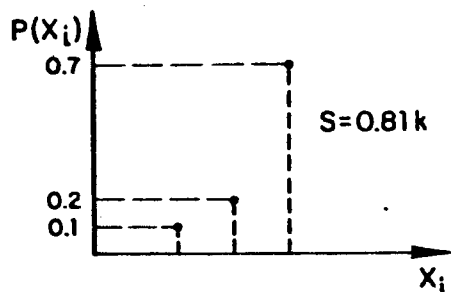


FIG 1.4.2e

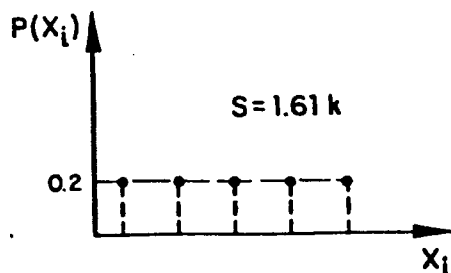


FIG 1.4.2f

lor de la entropía, al grado de que el máximo valor de ella ocurre en la fig. 1.4.2f en donde la distribución es uniforme. Este hecho se interpreta diciendo que el grado de desconocimiento de una distribución de probabilidades $P(X_i)$ disminuye en la medida en que se sabe que el valor de la probabilidad aumenta para determinados valores de X_i . Tal cosa significa que, cuando se tiene un desconocimiento total de la distribución, y por ello todos los valores de $P(X_i)$ son iguales, la entropía es máxima. Por este motivo se dice que la entropía mide "el grado de desconocimiento" que se tiene de una distribución dada.

En estas condiciones, para el caso de la entropía máxima que corresponde a la distribución uniforme es obvio que, para el caso de la fig 1.4.2f,

$$P(X_i) = \frac{1}{v} \quad (1.4.3)$$

De tal manera que la entropía valdrá

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{i=1}^v \frac{1}{v} \log_e \frac{1}{v} \\ &= -k \left(\log_e \frac{1}{v} \right) \\ &= k \log_e v \end{aligned} \quad (1.4.4)$$

Y, puesto que $v = 5$, resultará que $S = 1.61 k$, que es el valor que aparece mar

cado en la fig 1.4.2f, que es el que se obtiene también si se usa la fórmula (1.4.1). Por lo demás, las fórmulas (1.4.3) y (1.4.4) son válidas para cualquier valor de v , por grande que sea.

En correspondencia a la expresión (1.4.1), para una distribución continua $p(x)$ podrá escribirse

$$s = -k \int_0^A p(x) \log_e p(x) dx \quad (1.4.5)$$

De manera que en los términos discutidos en el subcapítulo 1.2, páginas 28 y 29, si $P(x)$ designa a la probabilidad discreta se tendrá que

$$\begin{aligned} s &= -k \int_0^A \frac{P(x)}{\Delta x} \log_e \frac{P(x)}{\Delta x} dx \\ &\doteq -k \sum_{i=1}^v P(X_i) \left(\log_e P(X_i) - \log_e \Delta x \right) \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

Si se supone que Δx es uniforme y muy pequeño, pero finito, resulta que

$$s \doteq -k \sum_{i=1}^v P(X_i) \log_e P(X_i) + k \log_e \Delta x \sum_{i=1}^v P(X_i) \quad (1.4.7)$$

Así que teniendo en cuenta a (1.4.1) y a (1.2.35) se obtiene

$$s \doteq S + k \log_e \Delta x \quad (1.4.8)$$

Este resultado muestra que s , la entropía para la distribución continua y, S , la de la discreta, difieren en una constante, de tal suerte que lo que se ha dicho para la segunda es válido para la primera, es decir, también para la función continua la entropía será menor entre más "picuda" sea.

Son dos los motivos para hacer esta consideración. El primero es que, como se verá en el resto de este subcapítulo, es más sencillo operar con funciones continuas que con discretas, aunque el concepto de entropía sea más accesible en la forma en que se ha presentado. El segundo motivo es que, como se verá en el capítulo 2, será necesario tener en cuenta la

equivalencia señalada por (1.4.8).

Por otra parte, se sabe que para optimizar una función $f(x,y)$ sujeta a la restricción $\phi(x,y) = 0$ se puede recurrir al empleo de los multiplicadores de Lagrange. Para ello se forma la función auxiliar

$$z_{\star} = f(x,y) + \lambda_i \phi_i(x,y) \quad (1.4.9)$$

En seguida se forma el sistema de ecuaciones

$$\begin{cases} \frac{\partial z_{\star}}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial z_{\star}}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial z_{\star}}{\partial \lambda} = 0 \end{cases}$$

La solución de este sistema de tres ecuaciones permite identificar los valores de λ , x y y , los últimos de los cuales son el valor de las incógnitas que hacen máxima a $f(x,y)$, respetando la restricción impuesta.

Este procedimiento puede generalizarse* si el problema consiste en encontrar la función $p(x)$ que en el intervalo 0 a A hace máxima a la función

$$s = \int_0^A f(p(x), x) dx \quad (1.4.10)$$

la cual está sujeta a las restricciones $\phi_1(p,x) = 0$ y $\phi_2(p,x) = 0$. Para ello se forma el funcional

$$s_{\star} = \int_0^A \left(f + \sum_{i=1}^2 \lambda_i(x) \phi_i \right) dx \quad (1.4.11)$$

$f_{\star}$

* Ver L. Elsgoltz "Ecuaciones diferenciales y cálculo variacional", Editorial Mir, Moscú, 1977, Capítulo 9, página 382.

Y con ello se forma el sistema

$$\begin{cases} \frac{\partial f_{\star}}{\partial p} = 0 \\ \phi_1(p, x) = 0 \\ \phi_2(p, x) = 0 \end{cases}$$

La solución de este sistema permite encontrar a las funciones $\lambda_1(x)$, $\lambda_2(x)$ y $p(x)$, siendo esta última la que hace máxima a s respetando las restricciones.

Resulta interesante comprobar la naturaleza de la función de probabilidades continua $p(x)$ que conduce a la máxima entropía empleando la técnica mostrada. El problema consiste en maximizar

$$s = \int_0^A -k p(x) \log_e p(x) dx \quad (1.4.12)$$

Sujeta a la restricción

$$\int_0^A p(x) dx - 1 = 0 \quad (1.4.13)$$

Siguiendo la metodología expuesta, en este caso resultará

$$f_{\star} = -k \left[p(x) \log_e p(x) + \lambda(x) \right] \left[\int_0^A p(x) dx - 1 \right] = 0 \quad (1.4.14)$$

$$\text{Así que} \quad \frac{\partial f_{\star}}{\partial p} = -k \left[1 + \log_e p(x) \right] + \lambda(x) \int_0^A dx = 0 \quad (1.4.15)$$

$$\text{De aquí resulta que} \quad 1 + \log_e p(x) = \frac{A}{k} \lambda(x) \quad (1.4.16)$$

$$\text{O bien} \quad p(x) = \frac{1}{e} e^{A/k \lambda(x)} \quad (1.4.17)$$

Al tener en cuenta a (1.4.13) deberá ser

$$1 = \int_0^A p(x) dx = \frac{1}{e} \int_0^A e^{A/k\lambda(x)} dx \quad (1.4.18)$$

Para satisfacer esta ecuación se escoge

$$\lambda(x) = \frac{k}{A} (1 - \log_e A) \quad (1.4.19)$$

En efecto, resulta entonces que de (1.4.18) y (1.4.19), se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{e} \int_0^A e^{(1-\log_e A)} dx &= \int_0^A e^{-\log_e A} dx \\ &= \frac{1}{A} \int_0^A dx = 1 \end{aligned}$$

Por otro lado al sustituir (1.4.19) en (1.4.17) resulta que

$$p(x) = \frac{1}{e} e^{1-\log_e A} = \frac{1}{A} \quad (1.4.20)$$

Este resultado muestra que, como era de esperarse, la distribución uniforme es la que hace máxima a la entropía.

Es importante terminar este subcapítulo con dos observaciones. La primera es que en otros casos, en donde existan otras restricciones, la distribución que haga máxima a la entropía puede resultar no uniforme, aún cuando la metodología expuesta, completamente general, también resulte aplicable.

La segunda observación es que el método también es aplicable cuando la distribución de probabilidades dependa del supervector $\hat{X}^N$, en cuyo caso se tratará de encontrar la $P(\hat{X}^N)$ que haga máxima la entropía en todo el rango de variación de $\hat{X}^N$. Ver capítulo 2.

1.5 Complementos de Mecánica

La posición de una partícula de masa m queda definida por un vector $\hat{r}$ en

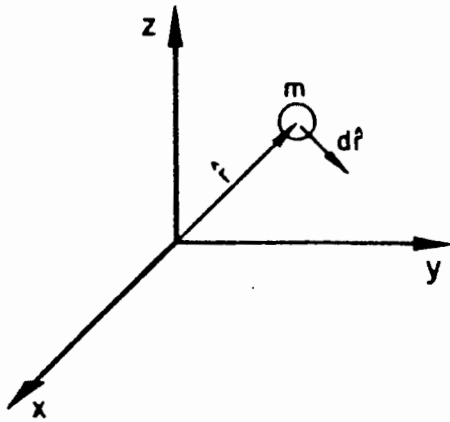


FIG 1.5.1

un sistema de referencia triortogonal derecho, según se indica en la fig. 1.5.1. Cuando en el intervalo de tiempo dt esta partícula se desplaza $d\hat{r}$, se dice que su velocidad es $\hat{v} = \frac{d\hat{r}}{dt}$ y que su momentum es $\hat{p} = m \hat{v}$.

El cambio de momentum en el tiempo dt se llama la fuerza que actúa sobre la partícula y se escribe

$$\hat{F} = \frac{d\hat{p}}{dt} = m \frac{d\hat{v}}{dt} \quad (1.5.1)^*$$

Multiplicando ambos miembros por $d\hat{r}$ se obtiene

$$\hat{F} \cdot d\hat{r} = m \frac{d\hat{v}}{dt} \cdot d\hat{r} = m \frac{d\hat{r}}{dt} \cdot d\hat{v} = m v dv \quad (1.5.2)$$

Si existe una función $\phi(\hat{r})$ que permite definir a las componentes de $\hat{F}$ como $-F_x = \frac{\partial \phi}{\partial x}$, $-F_y = \frac{\partial \phi}{\partial y}$ y $-F_z = \frac{\partial \phi}{\partial z}$, se dice que $\hat{F}$ es conservativa y que ϕ es su potencial, en tal caso resulta obvio que

$$\hat{F} \cdot d\hat{r} = -d\phi = m v dv \quad (1.5.3)$$

Si se integra esta igualdad entre los puntos inicial, 1, y final, 2, de una trayectoria seguida por la partícula se obtiene

$$-\int_1^2 d\phi = \int_1^2 m v dv$$

Y de aquí resulta que

$$\phi_1 - \phi_2 = m \frac{v_2^2}{2} - m \frac{v_1^2}{2}$$

* Además, se llama aceleración de la partícula a $\hat{a} = \frac{d\hat{v}}{dt}$.

Este último resultado se suele escribir en la forma

$$E = \phi_1 + \frac{m V_1^2}{2} = \phi_2 + \frac{m V_2^2}{2} \quad (1.5.4)$$

De acuerdo con esta fórmula la energía de una partícula de masa m es constante (si existe potencial) y dada por la suma de una energía potencial, definida por ϕ , más una energía cinética definida por su momentum $\hat{p}_i$.
Recuérdese que

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{2m^2 V^2}{2m} = \frac{m V^2}{2}$$

Así, la energía de la i ésima partícula de un conjunto de N vale

$$E_i = \phi_i + \frac{p_i^2}{2m} \quad (1.5.5)$$

Obsérvese que el índice (i) designa a la i ésima partícula y no se refiere a su posición.

La suma de las energías de un conjunto de N partículas se llama el hamiltoniano del conjunto o del sistema y se escribe

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \phi_i \right) \quad (1.5.6)$$

Es interesante observar que el valor del potencial solamente depende del vector de posición $\hat{r}_i$ de cada partícula y no de su momentum $\hat{p}_i$. En cambio este último no depende de $\hat{r}_i$. En estas condiciones resulta que el hamiltoniano así definido es, en realidad, una función del supervector $\hat{X}^N$, entendido ahora como $\hat{X}^N = (\hat{p}^N, \hat{r}^N)$, según las ideas expuestas en el subcapítulo 1.1.3.

En estas condiciones y empleando los operadores allí definidos se pueden calcular las derivadas parciales del hamiltoniano respecto a $\hat{p}_i$ y respecto a $\hat{r}_i$ con lo cual se obtiene sucesivamente

$$\frac{\partial H}{\partial \hat{p}_i} = \frac{\hat{p}_i}{m} = \hat{v}_i = \frac{d\hat{r}_i}{dt} \quad (1.5.7a)$$

$$y \quad \frac{\partial H}{\partial \hat{r}_i} = \frac{\partial \phi_i}{\partial \hat{r}_i} = -\hat{F}_i = -\frac{d\hat{p}_i}{dt} \quad (1.5.7b)$$

Por otra parte al usar los resultados del subcapítulo 1.3 y teniendo en cuenta las fórmulas (1.5.7) podrá escribirse que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \hat{X}^N} H(\hat{X}^N) &= \frac{\partial}{\partial \hat{p}^N} H(\hat{X}^N) + \frac{\partial}{\partial \hat{r}^N} H(\hat{X}^N) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \hat{p}_i} H(\hat{X}^N) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} H(\hat{X}^N) \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{v}_i - \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \end{aligned} \quad (1.5.8)$$

Supóngase ahora que se trata de un conjunto de partículas que, para cada uno de los arreglos particulares $\hat{X}_{(j)}^N$ tiene una probabilidad de ocurrencia $P(\hat{X}_{(j)}^N)$, dada en los términos discutidos en el subcapítulo 1.2. Pero que, además, se recuerda que tal probabilidad también podría definirse como el cociente que resulte de dividir las n_j veces en que salió el arreglo $\hat{X}_{(j)}^N$ entre el total de arreglos NE que pudieren observarse al ver como éstos se producen de manera aleatoria. Al multiplicar ambos miembros de (1.5.8) por esta $P(\hat{X}_{(j)}^N) = \frac{n_j}{NE}$ se obtiene

$$P(\hat{X}_{(j)}^N) \frac{\partial}{\partial \hat{X}^N} H(\hat{X}_{(j)}^N) = \frac{n_j}{NE} \sum_{i=1}^N \hat{v}_i - \frac{n_j}{NE} \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \quad (1.5.9)$$

Si en estas condiciones, al hacer la suma para todos los (j) arreglos posibles se obtendrá *

* Véase la nota de la ecuación 1.2.36.

$$\sum_{j=1}^v P(\hat{X}_j^N) \frac{\partial}{\partial \hat{X}_j^N} H(\hat{X}_j^N) = \sum_{j=1}^v \frac{V_1 n_j}{NE} + \sum_{j=1}^v \frac{V_2 n_j}{NE} + \dots + \sum_{j=1}^v \frac{V_N n_j}{NE} -$$

$$- \sum_{j=1}^v \frac{F_1 n_j}{NE} - \sum_{j=1}^v \frac{F_2 n_j}{NE} - \dots - \sum_{j=1}^v \frac{F_N n_j}{NE} \quad (1.5.10)$$

En tales condiciones los sumandos del miembro derecho son los valores promedio de $\hat{V}_1, \hat{V}_2, \dots, \hat{V}_N, \hat{F}_1, \hat{F}_2, \dots, \hat{F}_N$.

Ahora bien, si las N partículas estuvieran confinadas dentro de un cierto volumen constante Ψ , tales valores medios deberían ser nulos porque, de otra manera, por lo menos algunas partículas mostrarían su tendencia a desplazarse en algún sentido, más allá del volumen de confinamiento, lo que contradice la suposición de que estuvieran encerradas.

De esta manera podrá establecerse, que para un conjunto de v arreglos de N partículas confinadas

$$\sum_{j=1}^v P(\hat{X}_j^N) \frac{\partial}{\partial \hat{X}_j^N} H(\hat{X}_j^N) = 0 \quad (1.5.11)$$

Este resultado se utilizará posteriormente. Por lo demás, debe tenerse cuidado de recordar que para un sistema de partículas confinadas existirá un valor medio para el hamiltoniano, el cual será, en general, distinto de cero y estará definido por

$$\overline{H(\hat{X}^N)} = \sum_{j=1}^v P(\hat{X}_j^N) H(\hat{X}_j^N) \quad (1.5.12)$$

Por otro lado, es interesante recordar que en la Mecánica clásica, las variables $\hat{p}$ y $\hat{r}$ permiten conocer la energía de cada molécula con la exactitud necesaria. De acuerdo con las ideas expuestas en el subcapítulo 1.2, el entorno $d\hat{p} \cdot d\hat{r}$ se acostumbra definir como el "volumen" $d\hat{p} \cdot d\hat{r}$ en el cual se "encuentra" una determinada partícula cuya energía se supone definida en el entorno $\hat{p} + d\hat{p}$ y $\hat{r} + d\hat{r}$ del "super espacio" $\hat{p}, \hat{r}$. Para estudiar el comportamiento de partículas sumamente pequeñas, como las moléculas que se estudian en estas notas, es necesario recurrir a la Mecánica cuántica. En esta disciplina se considera un principio, debido a

Heisenberg, que establece que no se pueden precisar simultáneamente el momentum y la posición de una partícula, ya que, entre mayor sea la precisión con que se define a uno, menor será la exactitud con que pueda conocerse al otro. Esto equivale a considerar que un producto de la forma $dp_x dr_x$ ($\delta dp_y dr_y, \delta dp_z dr_z$) debe ser mayor o igual que una constante universal $\hbar$ llamada de Planck, cuyo valor es 6.63×10^{-37} joule-seg. De esta manera, el "volumen" de referencia deberá ser tal que

$$d\hat{p} \cdot d\hat{r} \geq \hbar^3 \quad (1.5.13)$$

Así, cuando se trate del supervector $\hat{X}^N$, se tendrá que

$$d\hat{X}^N \geq \hbar^{3N} \quad (1.5.14)$$

En estas condiciones, la densidad de probabilidad definida por la expresión 1.2.36b (ver nota al pie) podrá también escribirse como

$$P(\hat{X}^N) = \frac{P(\hat{X}^N)}{\hbar^{3N}} \quad (1.5.15)$$

Adicionalmente debe aclararse qué tipo de potencial ϕ será el que se maneje en estas notas. Como ya se ha dicho, las moléculas serán consideradas como "pelotas" inertes, independientemente de que estén constituidas, a su vez, por partículas elementales. Sin embargo, se sabe que las moléculas presentan la característica de atraerse con mayor o menor intensidad cuando se hallan relativamente próximas unas de otras, en tanto que se repelen violentamente cuando la distancia es menor que una cierta distancia σ . Por otro lado, la atracción alcanza un máximo, más

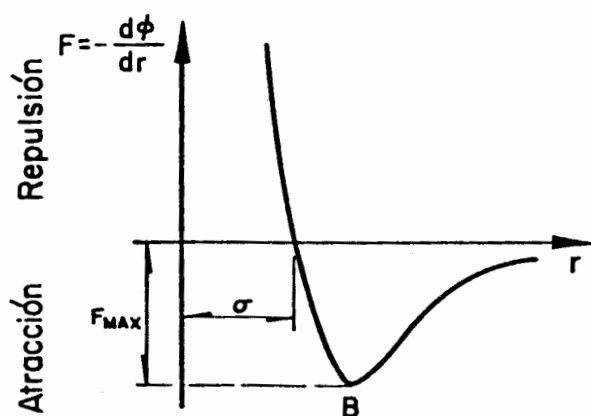


FIG 1.5.2

allá del cual su valor disminuye paulatinamente como se muestra en la fig 1.5.2 . La fórmula general del potencial $\phi(r)$ con el cual se dibuja la gráfica mostrada es de la forma

$$\phi = K \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^a - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^b \right] \quad (1.5.16)$$

Esta fórmula fue establecida por Lennard y Jones y se designa con sus nombres. En ella K , a , b y σ varían en cada caso particular, aún cuando puede decirse que para los gases a tiene un valor próximo a 6 y b uno próximo a 12 .

Por lo que se ha dicho, se comprende que el potencial definido por (1.5.16) se ejerce por parejas de moléculas, hecho que deberá recordarse en discusiones posteriores (ver capítulo 4).

Además, deben tenerse en cuenta las siguientes observaciones:

- 1^a. La fórmula de Lennard-Jones se refiere a moléculas inertes y no a moléculas polares, como la del agua, entre las cuales se ejerce otro tipo de atracción de naturaleza eléctrica que no se estudiará en estas notas.
- 2^a. El hablar de repulsión implica más bien la idea de choque, dado que las moléculas no pueden estar a distancias, centro a centro, menores que σ que, por ese motivo, se designa como "diámetro nominal". Esto significa que, como se verá más adelante, el valor del potencial entre parejas de moléculas deberá estimarse para distancias mayores que σ , toda vez que en otros casos las moléculas se estarán alejando después de haber chocado.
- 3^a. Como la expresión (1.5.16) es más bien complicada, aunque razonablemente exacta, en muchos casos se usarán variantes simplificadas de la misma, representando, fundamentalmente la zona de atracción, (ver subcapítulo 4.2).

1.6 Complementos de Termodinámica

Se sabe que los gases están constituidos por moléculas bastante alejadas entre sí y en continuo movimiento. La posibilidad de que choquen es remota. Supóngase que hay una cierta masa de gas $M = N m$ (en donde N es el número de moléculas y m la masa de cada una de ellas) contenido en una caja en forma de paralelepípedo de lados Δx , Δy y Δz , como se indica en la fig 1.6.1a .

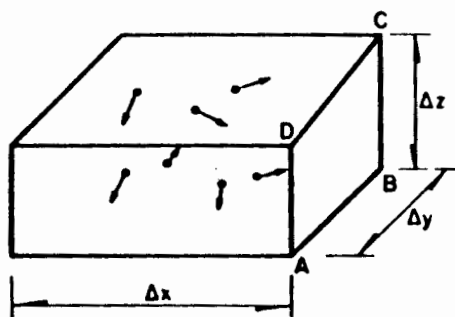


FIG 1.6.1a

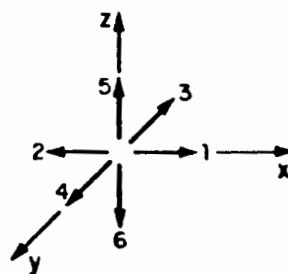


FIG 1.6.1.b

Supóngase que se puede conocer el módulo v de una velocidad media representativa de las velocidades de estas moléculas del gas* y que dado lo caótico del movimiento, pueda pensarse en que la sexta parte de las N moléculas se desplaza, en un instante dado, en la dirección 1 mostrada en la fig 1.6.1b con una velocidad de módulo v igual al de la velocidad representativa y que, las restantes, se desplazan otra sexta parte en la dirección 2, otra sexta en la 3 y así hasta la dirección 6. Esta forma de imaginar el desplazamiento es una tosca aproximación de lo que sucede en la realidad, pero representa de un modo aceptable el movimiento del conjunto.

Ahora bien, una de las moléculas de momentum $m v$ que se desplace en la dirección 1 llegará a chocar con la cara ABCD y rebotará allí, con lo que su momentum pasará a ser $-m v$. Con ello el cambio de momentum será $\Delta p = m v - (-m v) = 2 m v$. Por este motivo se dirá, según lo establecido en el subcapítulo 1.5 (si el tiempo en que ocu-

* Ver capítulo 6.

rió ese cambio de momentum es Δt) que la fuerza que actúa sobre esta molécula es

$$f = \frac{2 m v}{\Delta t} \quad (1.6.1)$$

Aún cuando en realidad el tiempo que cada molécula (que viaja en la dirección 1) tarde en chocar con la cara ABCD dependerá de lo alejada que se encuentre de ella, puede pensarse en que la velocidad representativa tendrá por módulo

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (1.6.2)$$

Sustituyendo (1.6.2) en (1.6.1) y al recordar que $N/6$ moléculas viajan en la dirección 1, la fuerza que el gas ejerza sobre la cara ABCD tendrá por módulo

$$F = \frac{N}{6} * \frac{2 m v^2}{\Delta x} \quad (1.6.3)$$

De esta manera resultará que la presión ejercida por el gas sobre dicha cara (cuya área es $\Delta y \Delta z$) será

$$\bar{P} = \frac{2}{3} N \left(\frac{m v^2}{2} \right) \frac{1}{\Delta x \Delta y \Delta z} \quad (1.6.4)^*$$

Puesto que el volumen del paralelepípedo es $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ y la energía cinética de cada molécula es $\frac{m v^2}{2}$, llamando U a la energía de las N moléculas en conjunto, de (1.6.4) se concluye que

$$\bar{P} V = \frac{2}{3} U \quad (1.6.5)$$

Si este burdo razonamiento se repite para cualquiera de las restantes caras del paralelepípedo, se obtendrá el mismo resultado. Por otra parte,

* Obsérvese que el momentum se designa con el símbolo $\hat{p}$, en tanto que la presión se escribe $\bar{p}$.

de (1.6.4) salta a la vista que el producto $\bar{p} \Psi$ deberá tener unidades de energía (o de trabajo).

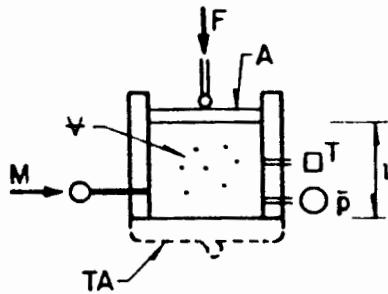


FIG 1.6.2

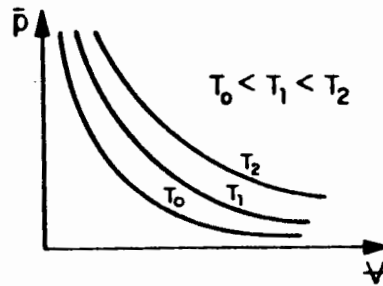


FIG 1.6.3

Por otro lado, en la fig 1.6.2 se muestra un cilindro de área A hecho con paredes aislantes. En la parte superior hay un émbolo cuya posición se controla mediante un vástago y en la parte inferior, que no es aislante, se puede colocar, a voluntad, una tapadera TA que sí lo es.

Supóngase que se introduce al recipiente así constituido una cierta masa M de un gas. Su presión $\bar{p}$, que será igual a la fuerza F ejercida por el vástago dividido entre el área del pistón, A, se puede medir con un manómetro y su temperatura, T, con un termómetro, instalados como se muestra en la fig 1.6.2. Finalmente Ψ , el volumen ocupado por el gas, es el producto lA .

Existe un buen número de gases, llamados "perfectos", para los cuales rige una ley que liga la variación de $\bar{p}$, Ψ y T en términos de una constante R, característica del tipo y masa de gas que se coloque dentro del recipiente. Esta ley, que puede comprobarse experimentalmente, se llama "ecuación de los gases perfectos" y establece que

$$\bar{p} \Psi = R T \quad (1.6.6)$$

Dos observaciones resultan pertinentes. La primera es que al comparar

(1.6.4) con (1.6.5) se deduce que, por ser R una constante, la energía interna U del gas por unidad de volumen dependerá de la temperatura en forma lineal, es decir puede esperarse una relación de la forma

$$U = C_{\star} T \quad (1.6.7)$$

La segunda observación es que, si se logra mantener una temperatura constante (sin importar, por el momento, como se consiga esto), la gráfica de la variación de $\bar{p}$ y Ψ estará representada por la rama positiva de una hipérbola equilátera en el plano $\bar{p}, \Psi$. Naturalmente para cada T constante esta hipérbola será diferente, tal y como se indica en la fig 1.6.3.

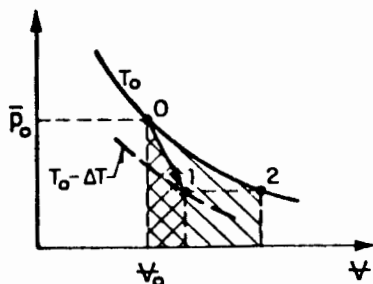


FIG 1.6.4

Supóngase ahora que se ha colocado la tapadera aislante, se ha introducido al recipiente la masa M de gas y que se miden la temperatura T_0 , la presión $\bar{p}_0$ y el volumen Ψ_0 , marcando un punto (0) en el plano $\bar{p}, \Psi$, como se indica en la fig 1.6.4. Si en esas condiciones se reduce lentamente a la fuerza F que actúa sobre el émbolo, se observará que la temperatura T_0 disminuye, mientras que el émbolo asciende, con lo cual

crece el volumen. Si ahora se detiene del vástago se observa que la fuerza F que se necesita ejercer para mantenerlo en esta nueva posición es menor que la original, lo que significa que la presión también disminuyó.

En esta forma el punto 1 que representa las nuevas condiciones

$T_1 = T_0 - \Delta T$, $\bar{p}_1 = \bar{p}_0 - \Delta \bar{p}$ y $\Psi_1 = \Psi_0 + \Delta \Psi$, quedará en la posición mostrada en la fig 1.6.4. Un hecho, sin embargo debe llamar la atención y éste es que al desplazarse el cilindro, la expansión del gas ha producido un trabajo mecánico de valor $\Delta \tau_{01} = \int_0^1 \bar{p} d\Psi$, e igual al área que aparece sombreada en la figura con trazo continuo.

En cambio, si se hace el experimento removiendo la tapadera aislante, y para lograr que la temperatura se mantenga constante, se introduce calor al

gas (por ejemplo mediante un mechero colocado en la parte inferior del dispositivo) se hará la expansión a temperatura constante, de modo que el nuevo punto quedará en la posición 2 (sobre la curva T_0), en condiciones tales que se haya registrado un nuevo descenso de la presión $\bar{p}$ y un nuevo incremento del volumen Ψ . El trabajo mecánico obtenido mediante esta expansión será igual al área sombreada con trazo discontinuo en la fig 1.6.4 y su valor será $\Delta\tau_{02} = \int_0^2 \bar{p} d\Psi$.

En el primer caso se dice que el gas estuvo sometido a un proceso adiabático reversible (en el que no entró ni salió calor) y en el segundo a uno isotérmico reversible (en el que se introdujo calor). El calificativo de reversible presupone que realizando la operación inversa, esto es, comprimir el gas en el primer caso, o sacarle calor y comprimirlo en el segundo, permitirían regresar al punto cero inicial. En estas notas se tratará únicamente con procesos de esta índole; sobre ello se insistirá posteriormente.

También pueden hacerse experimentos similares manteniendo la presión constante e introduciendo calor, o bien conservando constante el volumen e introduciendo calor. En el primer caso bastará con mantener constante la fuerza F , lo que no impediría la expansión, ni un cierto incremento de temperatura, puesto que ahora se avanzaría hacia una curva nueva $T = T_0 + \Delta T$. En esta forma se habrá llegado al punto 3 de la fig 1.6.5 y el trabajo mecánico obtenido mediante la expansión será $\Delta\tau_{03} = \bar{p}_0 \Psi$.

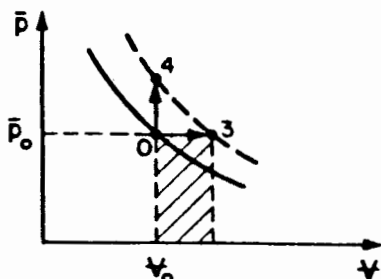


FIG 1.6.5

En cambio, cuando se mantiene constante el volumen, al añadir calor se registrarían incrementos de la presión y de la temperatura, aunque no se haya hecho trabajo mecánico. Así se habría llegado al punto 4 de la fig 1.6.5.

De acuerdo con lo indicado se concluye que si se llama ΔQ a la cantidad de calor introducido y si se tiene en cuenta la expresión (1.6.7) para considerar

los aumentos de temperatura (dado que tal cantidad de calor añadido produce, en general, incrementos de ésta y trabajo mecánico) podrá escribirse

$$\Delta Q = \Delta U + \bar{p} \Delta V \quad (1.6.8)$$

Esta fórmula debe manejarse con cautela por las razones siguientes:

- 1ª. En el caso del proceso adiabático no se introdujo ni se extrajo calor, de modo que la expansión del gas sólo puede explicarse ($\Delta Q = 0$) mediante una disminución de la energía interna, U .
- 2ª. La expresión no incluye al término $V \Delta \bar{p}$ (que corresponde al caso analizado para llegar al punto 4) mismo que no está incluido porque no se produce trabajo mecánico. Sobre este particular se insistirá posteriormente.
- 3ª. No se ha precisado todavía en qué consiste eso de añadir (y menos extraer) calor.

Para dilucidar este último asunto supóngase que la cantidad de calor introducido se mide en términos de la masa de combustible consumido por el mechero (que se usa al remover la tapadera TA) en la unidad de tiempo y que se hacen, sucesivamente dos experimentos.

En primer término, una vez introducida la masa M de gas al recipiente, se aplica el mechero a cierta distancia y se deja que se consuma una cierta cantidad de combustible en un tiempo dado, manteniendo constante el volumen y registrando el incremento de temperatura $T_{04} = T_4 - T_0$. En estas condiciones y según las fórmulas (1.6.7) y (1.6.8) el incremento de calor será igual a

$$\Delta Q = C_{\star} \Delta T_{04} \quad (1.6.9)$$

Después, el experimento se hace con la misma masa de gas y partiendo de las mismas condiciones iniciales e introduciendo la misma cantidad de calor en los términos descritos, pero conservando ahora constante la presión

y permitiendo la expansión. En tales condiciones se tendrá que

$$\Delta Q = C_{\star} \Delta T_{03} + \bar{p}_0 \Delta V_{03} \quad (1.6.10)$$

Como la presión $\bar{p}_0$ y los incrementos ΔT_{04} , ΔT_{03} y ΔV_{03} se pueden medir fácilmente, al recordar que ΔQ es la misma en los dos casos, se pueden igualar (1.6.9) y (1.6.10) para despejar después a $C_{\star}$. Se obtiene así

$$C_{\star} = \frac{\bar{p} \Delta V_{03}}{\Delta T_{04} - \Delta T_{03}} \quad (1.6.11)$$

En esta forma se puede valorar el coeficiente $C_{\star}$ y encontrar, para el primer caso, cuánto vale realmente la cantidad de calor introducido. Es más, si este tipo de experimento se repite en distintas condiciones, se concluye que $C_{\star}$ es prácticamente constante para una determinada masa de gas y que en atención a la fórmula (1.6.9) se le llama capacidad calorífica "a volumen constante", se escribe

$$C_v = \frac{\Delta Q_v}{\Delta T} \quad (1.6.12)$$

O bien, teniendo en cuenta a (1.6.7)

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (1.6.13)$$

Por otra parte la fórmula (1.6.7) podrá escribirse

$$\Delta Q = C_v \Delta T + \bar{p} \Delta V \quad (1.6.14)$$

Ahora bien, cuando se introduzca una cierta cantidad de calor ΔQ_p que produzca una expansión del gas conservando constante la presión se escribirá

$$\Delta Q_p = C_v \Delta T + \bar{p} \Delta V \quad (1.6.15)$$

Y por analogía con la fórmula (1.6.11) se definirá una nueva capacidad calorífica, a presión constante, que también es una característica propia de cada gas (para cada masa M):

$$C_p = \frac{\Delta Q_p}{\Delta T} \quad (1.6.16)$$

Al sustituir (1.6.16) en (1.6.15) se escribe

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + \bar{p} \Delta V \quad (1.6.17)$$

Por otro lado, al producirse la expansión a presión constante, de la ecuación de los gases perfectos (fórmula 1.6.6) se concluye que

$$\bar{p} \Delta V = R \Delta T \quad (1.6.18)$$

De manera que al sustituir (1.6.18) en (1.6.17) y simplificar resulta

$$C_p - C_v = R \quad (1.6.19)$$

Es interesante destacar que, mientras que para el proceso isotérmico la relación entre $\bar{p}$ y V queda representada por una hipérbola equilátera (para cada temperatura constante) en el plano $\bar{p}$, V , aún no se ha dicho qué tipo de curva representará a un proceso adiabático. Para este fin se empezará por utilizar las fórmulas (1.6.8) y (1.6.13) pero recordando que en un proceso de este tipo $\Delta Q = 0$. En estas condiciones se tendrá que

$$0 = C_v \Delta T + \bar{p} \Delta V \quad (1.6.20)$$

De aquí se concluye que

$$C_v \Delta T = - \bar{p} \Delta V \quad (1.6.21)$$

Adicionalmente se recordará que la forma diferencial de la ecuación (1.6.6) es

$$\bar{p} \Delta V + V \Delta \bar{p} = R \Delta T \quad (1.6.22)$$

De modo que puede escribirse

$$V \Delta \bar{p} = R \Delta T - \bar{p} \Delta V \quad (1.6.23)$$

Si se sustituye (1.6.21) en (1.6.22) se obtiene al factorizar

$$\Psi \Delta \bar{p} = (R + C_v) \Delta T \quad (1.6.24)$$

De esta manera de (1.6.19) y (1.6.24) se obtiene

$$\Psi \Delta \bar{p} = C_p \Delta T \quad (1.6.25)$$

Si se dividen miembro a miembro (1.6.25) entre (1.6.21) y se llama coeficiente politrópico k al cociente C_p/C_v *, se obtiene al simplificar

$$\frac{\Psi \Delta \bar{p}}{\bar{p} \Delta \Psi} = -k \quad (1.6.26)$$

En el límite y transponiendo los términos en Ψ resulta que

$$\frac{d\bar{p}}{\bar{p}} = -k \frac{d\Psi}{\Psi} \quad (1.6.27)$$

Al integrar esta ecuación, si a la constante de integración se le designa como $C_0 = \log_e C_{AD}$, se obtiene

$$\log_e \bar{p} = -k \log_e \Psi + \log_e C_{AD} \quad (1.6.28)$$

De aquí resulta la ecuación que define al proceso adiabático en el plano $\bar{p}$, Ψ , que es

$$\bar{p} \Psi^k = C_{AD} \quad (1.6.29)$$

Por lo demás, así como en el caso del proceso isotérmico se obtiene una hipérbola equilátera para cada valor de T constante seleccionada, para el proceso adiabático se tendrá una curva definida por (1.6.29) para cada valor de C_{AD} que se escoja.

* En rigor debería designarse como coeficiente politrópico del proceso adiabático. Por brevedad se conservará la designación expuesta.

Importará ahora calcular el valor del trabajo mecánico cuando se produce una expansión adiabática y cuando ocurre una isotérmica. En el primer caso y según (1.6.29) se tendrá que entre los extremos A y B

$$\Delta\tau_{AB} = \int_A^B \bar{p} d\psi = \int_A^B C_{AD} \psi^{-k} d\psi = \frac{C_{AD}}{1-k} \left[\psi^{1-k} \right]_A^B = \frac{1}{1-k} \left[C_{AD} \psi^{1-k} \right]_A^B \quad (1.6.30)$$

Nuevamente con ayuda de (1.6.29) se concluye que

$$\Delta\tau_{AB} = \frac{1}{1-k} \left[\bar{p}\psi \right]_A^B = \frac{1}{1-k} \left[\bar{p}_B \psi_B - \bar{p}_A \psi_A \right] \quad (1.6.31)$$

De manera que al tener en cuenta (1.6.6) podrá escribirse

$$\Delta\tau_{AB} = \frac{R}{1-k} (T_B - T_A) \quad (1.6.32)$$

Este resultado indica que el trabajo hecho por una expansión adiabática sólo depende de las temperaturas de los puntos final e inicial del proceso.

Cuando se trata de una expansión isotérmica, teniendo en cuenta a (1.6.5) podrá escribirse

$$\Delta\tau_{CD} = \int_C^D \bar{p} d\psi = R T_C \int_C^D \frac{d\psi}{\psi} = R T_C \left[\log_e \psi \right]_C^D = R T_C \log_e \left(\frac{\psi_D}{\psi_C} \right) \quad (1.6.33)$$

Supóngase ahora que con el dispositivo mostrado en la fig 1.6.2 se hacen sucesivamente las siguientes operaciones.

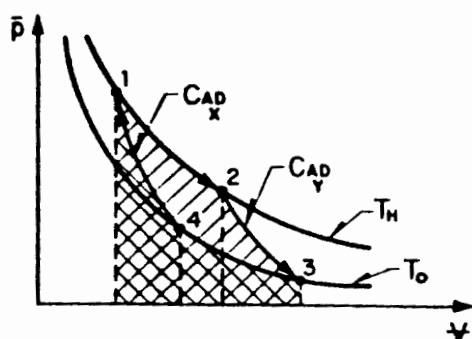


FIG 1.6.6

- 1ª. Se coloca la tapadera aislante y se introduce la masa M de gas hasta que se alcanzan la presión $\bar{p}_1$, el volumen ψ_1 y la temperatura T_H que definen al punto 1 en la fig 1.6.6 .
- 2ª. Se remueve la tapadera aislante y se efectúa una expansión

si3n isot3rmica introduciendo el calor necesario para mantener T_H , hasta llegar al punto 2 de caracter3sticas $\bar{p}_2$, Ψ_2 y T_H .

- 3^a. Se coloca la tapadera aislante y se permite una expansi3n adiab3tica (a lo largo de la curva C_{AD}) hasta llegar al punto 3 que est3 sobre la isoterma T y en donde la presi3n y el volumen son $\bar{p}_3$ y Ψ_3 .
- 4^a. Nuevamente se remueve la tapadera aislante y se deja escapar el calor cuidando de mantener la temperatura T_0 , hasta llegar al punto 4 sobre la isoterma de este valor, en donde la presi3n y el volumen var3en $\bar{p}_4$ y Ψ_4 .
- 5^a. Una vez m3s se coloca la tapadera aislante y se comprime al gas adiab3ticamente hasta que, viajando sobre la curva C_{AD} se llega al punto de partida 1, con caracter3sticas T_H , $\bar{p}_1$, Ψ_1 .

Este complicado proceso se llama ciclo de Carnot e, independientemente de las dificultades t3cnicas para ponerlo en pr3ctica, muestra la posibilidad de usar calor para obtener, a cambio, trabajo mec3nico. En efecto, seg3n las ideas que se han manejado y como se muestra en la fig 1.6.6, al restar del 3rea bajo las curvas 1-2 (isot3rmica) y 2-3 (adiab3tica) el 3rea bajo las curvas (3-4) (isot3rmica) y (4-1) adiab3tica, se obtendr3 el 3rea contenida por 1-2-3-4-1 que es el trabajo mec3nico al efectuar el ciclo. Se escribe

$$\Delta W_{12341} = \oint_{12341} \bar{p} d\Psi = \Delta \tau_{12}^{ISO} + \Delta \tau_{23}^{ADi} + \Delta \tau_{34}^{ISO} + \Delta \tau_{41}^{ADi} \quad (1.6.34)$$

Mediante el empleo de las f3rmulas (1.6.32) y (1.6.33) se concluye que

$$\Delta W_{12341} = R T_H \log_e \left(\frac{\Psi_2}{\Psi_1} \right) + \frac{R}{1-k} (T_0 - T_H) + R T_0 \log_e \left(\frac{\Psi_4}{\Psi_3} \right) + \frac{R}{1-k} (T_H - T_0) \quad (1.6.35)$$

Por otro lado es necesario percatarse de que por (1.6.29)

$$\bar{p}_2 \Psi_2^k = \bar{p}_3 \Psi_3^k \quad \text{por estar sobre } C_{AD}^x \quad (1.6.36a)$$

$$\text{y } \bar{p}_1 \Psi_1^k = \bar{p}_4 \Psi_4^k \quad \text{por estar sobre } C_{AD}^y \quad (1.6.36b)$$

Además, por (1.6.5) se puede ver que

$$\bar{p}_1 v_1 = \bar{p}_2 v_2 \quad \text{por estar sobre } T_H \quad (1.6.37a)$$

$$\text{y} \quad \bar{p}_3 v_3 = \bar{p}_4 v_4 \quad \text{por estar sobre } T_D \quad (1.6.37b)$$

Si se dividen miembro a miembro las ecuaciones (1.6.36) se obtiene

$$\frac{\bar{p}_2}{\bar{p}_1} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^k = \frac{\bar{p}_3}{\bar{p}_4} \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^k \quad (1.6.38)$$

Al sustituir las ecuaciones (1.6.37) en la (1.6.38) se concluye que

$$\left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k-1} = \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^{k-1} \quad (1.6.39)$$

De aquí resulta que

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$

$$\text{O bien que} \quad \log_e \frac{v_4}{v_3} = - \log_e \frac{v_2}{v_1} \quad (1.6.40)$$

Al sustituir esta relación en (1.6.35) y tener en cuenta que la suma del segundo y el cuarto términos es nula, se tiene al simplificar

$$\Delta W_{12341} = \left[R \log_e \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \right] (T_H - T) \quad (1.6.41)$$

El trabajo obtenido del ciclo de Carnot es positivo y varía linealmente con la diferencia de temperaturas de las ramas isotérmicas.

Ahora supóngase que se define una nueva magnitud, que se llamará entropía y tal que si ΔQ es el calor introducido, su incremento sea

$$\Delta S_{EF} = \frac{\Delta Q}{T} \quad (1.6.42)$$

En este caso $\bar{T}$ es la temperatura media entre los extremos E y F. De las fórmulas (1.6.42) y (1.6.14) se concluye que

$$\bar{T} \Delta S = C_v \Delta T + \bar{p} \Delta V \quad (1.6.43)$$

De esta manera, para un proceso isotérmico resultará que

$$\Delta S_{EF} = \frac{\bar{p} \Delta V}{\bar{T}} \quad (1.6.44a)$$

ISO

En tanto que para un proceso adiabático, simplemente será

$$\Delta S_{EF} = 0 \quad (1.6.44b)$$

ADi

Por lo demás, de (1.6.33) y (1.6.44a) se obtiene

$$\Delta S_{EF} = R \log_e \left(\frac{V_E}{V_F} \right) \quad (1.6.45)$$

ISO

Ahora imagínese que se hace la suma de todos los incrementos de entropía a lo largo de las cuatro ramas del ciclo de Carnot. De acuerdo con lo expuesto, se tendrá

$$\begin{aligned} \Delta S_{12341} &= \oint_{12341} ds = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} \\ &\quad \text{ISO} \quad \text{ADi} \quad \text{ISO} \quad \text{ADi} \\ &= R \log_e \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + 0 + R \log_e \left(\frac{V_4}{V_1} \right) + 0 \end{aligned} \quad (1.6.46)$$

Pero al tener en cuenta a (1.6.40) se tendrá que

$$\Delta S_{1234} = R \log_e \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - R \log_e \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 0 \quad (1.6.47)$$

Esto significa que al efectuarse el ciclo de Carnot no hay incremento de entropía como corresponde a un ciclo reversible. Existen otros en que esto no sucede y, obviamente, se llamarán irreversibles; pero no serán tratados en estas notas.

Es importante destacar el hecho de que la entropía es una magnitud que tendrá un valor definido en cada punto del ciclo de Carnot y que así, será mayor en 2 que en 1 según (1.6.45) en tanto que tendrá el mismo valor en 2 y en 3 según (1.6.44b). Además, como por cada punto del plano $\bar{p}$, $\bar{V}$ puede hacerse pasar un ciclo de Carnot, en cada punto quedará definida una entropía.

Más aún, puede imaginarse que cualquier ciclo cerrado que pase por un determinado punto, por ejemplo el 1, está constituido por una sucesión de pequeños ciclos de Carnot, de tal suerte que, al volver al mismo punto, no habrá crecido el valor de la entropía *. Cuando esto sucede se dice que la masa de gas cuyas condiciones están representadas por ese punto está en equilibrio termodinámico. Ahora, como no es posible que aumente la entropía cuando ocurren desviaciones para volver al punto en equilibrio termodinámico, se puede pensar en que la entropía en ese lugar es la "máxima posible" para esa condición. Esta manera de pensar establece una relación entre la entropía termodinámica del punto en equilibrio y la entropía matemática estudiada en el subcapítulo 1.4, ya que ambas son máximas. Sobre el particular se insistirá después (ver capítulo 2).

Por otro lado, al hablar de la fórmula (1.6.8) se indicó que no incluía el término $\bar{V} \Delta \bar{p}$. Con el objeto de tener en cuenta a este término se recurre a una nueva magnitud, llamada entalpía, tal que su incremento esté dado por

$$\Delta H = \Delta U + \bar{p} \Delta \bar{V} + \bar{V} \Delta \bar{p} \quad (1.6.48)$$

Esto significa que

$$\Delta H = \Delta(U + \bar{p} \bar{V})$$

* Es en este sentido en que, (en la fig 6.4), se llamó reversibles a los procesos isotérmico y adiabático, pues allí se indicó que al volver al punto de partida, prevalecerían las condiciones originales.

Y de aquí que

$$H = U + \bar{p} \Psi \quad (1.6.49)$$

De esta manera, la magnitud definida como entalpía del gas en cada punto puede conocerse a partir de los valores de la energía interna, la presión y el volumen. Se dice que H es una función de estado.

Además de (1.6.8) y (1.6.48) se concluye que

$$\Delta H = \Delta Q + \Psi \Delta \bar{p} \quad (1.6.50)$$

Y, al usar (1.6.41) en esta última expresión, resulta

$$\Delta H = \bar{T} \Delta S + \Psi \Delta \bar{p} \quad (1.6.51)$$

Esta fórmula sugiere que los incrementos de entalpía estén dados por los incrementos de entropía y presión, de manera que puede escribirse

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_* \Delta S + \left(\frac{\partial H}{\partial \bar{p}} \right)_s \Delta \bar{p} \quad (1.6.52)$$

Al comparar (1.6.51) con (1.6.52) se obtendrá que

$$\bar{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_* \quad (1.6.53a)$$

$$y \quad \Psi = \left(\frac{\partial H}{\partial \bar{p}} \right)_s \quad (1.6.53b)$$

Es por esta razón que se dice que H es el "potencial térmico" de $\bar{T}$ y Ψ .

Sí, por otro lado se parte, de (1.6.8) y (1.6.42) será posible escribir

$$- \bar{p} \Delta \Psi = \Delta U - T \Delta S \quad (1.6.54)$$

Pensando, como en el caso de la entalpía, en que es necesario disponer de una expresión que ahora incluya a $S\Delta T$, se puede definir una nueva magnitud llamada energía libre de Helmholtz, tal que su incremento valga

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S - S \Delta T \quad (1.6.55)$$

Nuevamente ésto implica que

$$\Delta A = \Delta(U - ST)$$

Y de aquí que

$$A = U - ST \quad (1.6.56)$$

Así como en el caso de la entalpía, si ahora se conocen la energía interna, la temperatura y la entropía, será posible definir a la energía de Helmholtz. Pero por otra parte, de (1.6.54) y (1.6.55) se concluye que

$$\Delta A = - \bar{p} \Delta V - S \Delta T \quad (1.6.57)$$

De suerte que ahora los incrementos de valor de la energía de Helmholtz estarán dados en términos de incrementos del volumen y la temperatura, es decir

$$\Delta A = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_* \Delta T \quad (1.6.58)$$

Y de la comparación de (1.6.57) y (1.6.58) resultará que la energía de Helmholtz es el potencial térmico de $\bar{p}$ y de S , toda vez que

$$\bar{p} = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (1.6.59)$$

$$y \quad S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_* \quad (1.6.60)$$

Ahora bien, es importante entender que dadas dos de las características termodinámicas de una masa de gas en un punto (0) en el plano $\bar{p}$, V , por ejemplo

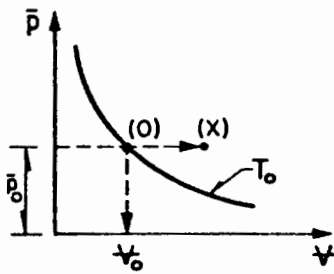


FIG 1.6.7

la presión, $\bar{p}_0$ y la temperatura T_0 , las restantes quedarán automáticamente definidas, como sucede con el volumen ψ_0 en la fig 1.6.7. Además, como la temperatura define a U (ver fórmula (1.6.7) y se ha hecho ver que en cada punto del plano $\bar{p}, \psi$ está definida una entropía, también podrían valuar la entalpía, mediante (1.6.49) y la energía de Helmholtz, mediante (1.6.56).

En la fig 1.6.8 se muestra un complicado dispositivo que incluye un recipiente de regulares dimensiones que está fijo dentro de otro de gran tamaño. El primero es del todo similar al de la fig 1.6.2 salvo que las paredes no son aislantes y permiten la entrada o salida de calor. Se han instalado dos termómetros; uno de los cuales, TR , capaz de registrar variaciones muy rápidas de temperatura y de enviar una "señal" a un aparato de control SC que opera sobre las valvulas VA_1 , VA_2 y VA_3 que permiten, las 2 primeras, cierta entrada de gasto (en masa) $\dot{M}_1$ ó $\dot{M}_2$ desde los recipientes RE_1 y RE_2 y la última que permite la salida de $\dot{M}_1$ ó $\dot{M}_2$ según el recipiente que esté funcionando. El termómetro TL sería muy lento de respuesta y sólo registraría la temperatura media.

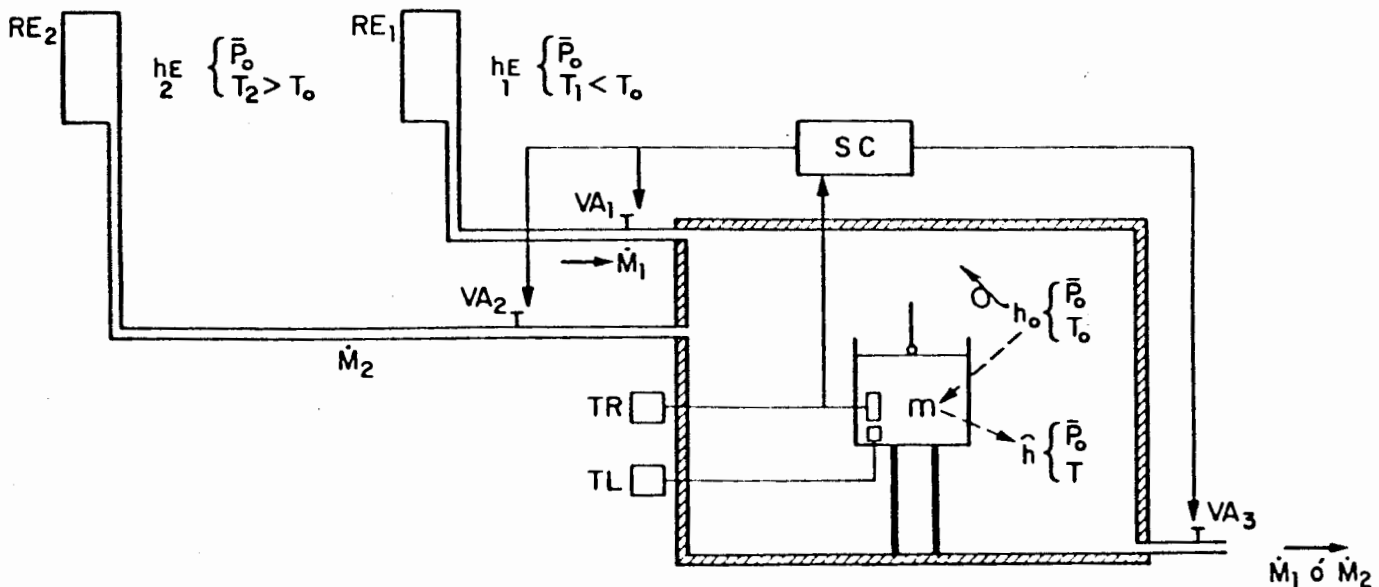


FIG 1.6.8

En el recipiente interior se ha colocado una cierta masa m de gas en unas condiciones iniciales $\bar{p}_0$ y T_0 , de manera que configuran una entalpía unitaria (por unidad, de masa) h_0 . En el recipiente mayor, que está aislado térmicamente, se ha puesto una masa m de gas en las mismas condiciones $\bar{p}_0$ y T_0 , por lo cual su entalpía unitaria es también h_0 . Así tanto el gas del recipiente interior como el del mayor están originalmente a la misma temperatura. En cambio en el recipiente RE_1 el gas está a la misma presión $\bar{p}_0$ pero tiene una entalpía $h_{E1} < h_0$ y una temperatura $T_1 < T_0$. En el recipiente RE_2 ocurre lo contrario, es decir, $h_{E2} > h_0$ y $T_2 > T_0$.

Supóngase ahora que al pasar el tiempo, la entalpía $\hat{h}$ del gas dentro del recipiente interno sufra variaciones no muy grandes, aleatorias y repentinas, según se indica en la fig 1.6.9a, pero de modo que la presión se conserve constante e igual a $\bar{p}_0$, lo que implicaría un cambio en la temperatura como se indica en la fig 1.6.9b.

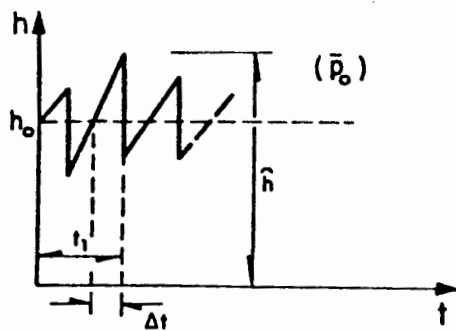


FIG 1.6.9a

Si la entalpía, y con ella la temperatura crecieran por encima de h_0 , el gas del recipiente interior está más caliente que el del más grande y el "calor" (como energía valuada por la entalpía) trataría de escapar del primero hacia el segundo, con lo cual se propiciaría un calentamiento del gas contenido en el recipiente mayor.

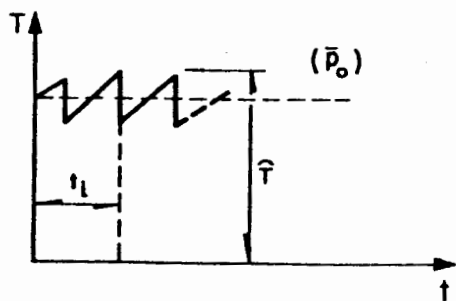
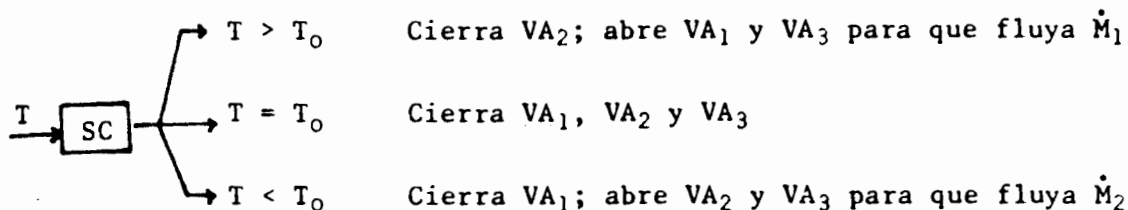


FIG 1.6.9b

Si por el contrario $\hat{h}$ y con ello $\hat{T}$ disminuyen se producirá el fenómeno contrario y el gas del recipiente mayor empezará a enfriarse. Para evitar que el gas del recipiente grande se caliente o se enfríe operará el sistema de control, con el siguiente programa:



Para calcular $\dot{M}_1$ habrá que hacer que el "excedente" de calor proveniente del recipiente interno sea "arrastrado" por el flujo proveniente de RE_1 , es decir

$$\begin{aligned}\dot{M}_1 (h_0 - h_{E1}) &= \dot{m} \frac{\Delta h}{\Delta t} \\ &= \dot{m} (\hat{h} - h_0)\end{aligned}$$

De la misma manera se tendría que $\dot{M}_2$ estará dada por

$$\dot{M}_2 = \dot{m} \frac{h_0 - \hat{h}}{h_{E2} - h_0}$$

En esta forma se lograría que las desviaciones de $\hat{h}$ estuvieran compensadas, con lo cual, a pesar de las fluctuaciones, siempre habría la misma temperatura promedio igual a T_0 .

Es de importancia entender que aún si la presión permanece constante y de valor $\bar{p}_0$, los cambios de temperatura implican variaciones en el volumen (punto X en la fig 1.6.7), aún cuando también el volumen promedio sea Ψ_0 .

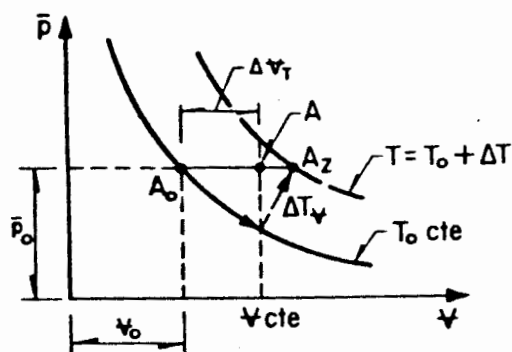


FIG 1.6.10

Por otro lado, al producirse las fluctuaciones de temperatura a la presión constante $\bar{p}_0$, habría un aumento de volumen a temperatura constante, $\Delta \Psi_T$, al cual corresponderá un nuevo valor A_Y de la energía de Helmholtz y un aumento de temperatura, a volumen constante ΔT_V , con otro valor A_2 de la energía de Helmholtz.

Ambos incrementos se han marcado en la fig 1.6.10 . De acuerdo con las fórmulas (1.6.58) y (1.6.59) y por definición de derivada parcial deberá cumplirse que

$$\bar{p} = - \left(\frac{\partial A}{\partial \Psi} \right)_T = - \frac{A_Y - A_O}{\Psi_Y - \Psi_O} \quad (1.6.61a)$$

y que

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\Psi = - \frac{A_2 - A_Y}{T_2 - T_O} \quad (1.6.61b)$$

Por lo cual, obviamente $A_{OZ} = A_2 - A_O$. En esta forma resulta que si las desviaciones estudiadas no son muy grandes la presión $\bar{p}_O$ puede calcularse en términos de la energía de Helmholtz que funciona como potencial térmico de la presión, cuando existen variaciones del volumen. Es decir, para el caso en estudio, la energía de Helmholtz definida por (1.6.56) es el potencial adecuado para calcular $\bar{p}$, dado que, por supuesto, para cada punto inicial del plano $\bar{p}$, Ψ , puede hacerse un razonamiento como el que se acaba de exponer.

Ahora bien, se pueden formular dos preguntas de interés, a saber:

- 1a. ¿Qué relación existe entre el experimento descrito y los problemas reales o, en todo caso, qué es lo que representa el dispositivo mostrado en la fig 1.6.8 ?
- 2a. ¿Cómo pueden explicarse las fluctuaciones de temperatura y volumen en un caso real?

Las respuestas a estas cuestiones son, en primer lugar, que una masa m de gas contenida en un recipiente de paredes no aislantes trataría de permanecer en las mismas condiciones del "ambiente" que le rodea porque siendo éste "infinito" absorbería las variaciones recibiendo calor si esa masa m se calentara, o proporcionándosele si ella se enfriara y esto ocurriría de manera natural y sin que hubiera sistema de control, toda vez que la gran masa m del gas del entorno podría, sin variaciones sensibles, hacer esta tarea. En segundo lugar habría que pensar que al hablar de equilibrio termodinámico no se trata de un equilibrio estático porque el gas está

formado, como se ha dicho, de muchas moléculas en continuo movimiento, de tal suerte que su energía interna podría sufrir pequeñas y rápidas fluctuaciones, con los cambios correspondientes, aunque el promedio permaneciera constante. Es más, en el dispositivo de la fig 1.6.7 se dijo que había dos termómetros; uno, ideal, de respuesta muy rápida que indicaría que sí hay variaciones; y, el otro, real, de respuesta lenta que no alcanzaría a registrar fluctuaciones y que diría que la temperatura (y con ella las otras magnitudes termodinámicas) permanece constante e igual a T_0 . Puede pensarse así que, aún cuando los aparatos "de la realidad" marquen temperaturas (o volúmenes) constantes, dentro del símil establecido, lo que ocurre en esa realidad es que sí hay fluctuaciones.

Por lo demás, así como se ha hablado de una presión constante e igual a $\bar{p}_0$, también puede pensarse en una entropía constante e igual a S_0 , dada como aquélla, en términos de la energía de Helmholtz.

2. LA DISTRIBUCION DE PROBABILIDADES DE BOLTZMANN

2.1 Introducción

En este capítulo se estudiará la distribución de probabilidades de ocurrencia de los distintos arreglos de las moléculas de un gas, arreglos que configuran un estado de equilibrio termodinámico del mismo. Esta distribu-ción, encontrada por Boltzmann, será el punto de partida para estudiar al-gunas de las propiedades de los fluidos en equilibrio.

2.2.1 Relación entre la temperatura, energía interna y volumen de un gas

Se puede suponer que existe una masa de gas $M = N m$ formada por N moléculas, todas de igual masa m , en equilibrio termodinámico definido por una temperatura media $\bar{T}$ y un volumen medio $\bar{V}$ constantes, entendido este equi-librio en los términos descritos al final del subcapítulo 1.6 .

Las N moléculas pueden tener los arreglos $\hat{X}_1^N, \hat{X}_2^N \dots \hat{X}_i^N \dots \hat{X}_z^N$ que descri-ben, cada uno, las posiciones y velocidades de cada una de las moléculas

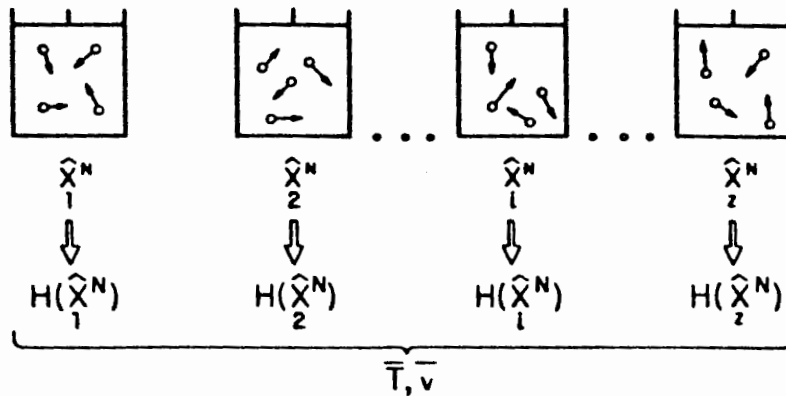


FIG 2.1.1

(fig 2.2.1), es decir, $\hat{X}_i$ es el supervector $(\hat{p}_i^N, \hat{r}_i^N)$ descrito en el subcapítulo 1.2. A cada uno de los arreglos corresponde una energía interna del gas dada por el hamiltoniano $H(\hat{X}_i^N)$ definido en el subcapítulo 1.5. Estas energías internas para cada arreglo serán, en general, diferentes para cada uno, de manera que recordando la fórmula (1.6.6) se admitirá que para cada arreglo hay una temperatura diferente dada por

$$T_i = \frac{H(\hat{X}_i^N)}{C_*} \quad (2.2.1)$$

Sin embargo, dado que se trata de una masa de gas en equilibrio termodinámico deberá cumplirse, según lo discutido al final del capítulo 1 que

$$\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z T_i = \bar{T} \quad (2.2.2)$$

Además, suponiendo que la presión fuera igual para todos los arreglos, para cada uno habrá un volumen diferente ψ_i , pero tal que

$$\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z \psi_i = \bar{\psi} \quad (2.2.3)$$

Las dos últimas observaciones son congruentes ya que, por una parte, según

(1.6.6) si la temperatura varía, también lo hará la energía $H(\hat{X}_i^N)$ y por la otra, según (1.6.4), aún cuando la presión permaneciera constante, las variaciones en Ψ_i podrían explicarse en términos de las fluctuaciones en $H(\hat{X}_i^N)$.

2.3 Entropía

Según se indicó en el subcapítulo 1.2, cada arreglo $\hat{X}_i^N$ tiene una probabilidad de ocurrencia $P(\hat{X}_i^N)$, de tal manera que para los Z arreglos que forman el total deberá cumplirse que

$$\sum_{i=1}^Z P(\hat{X}_i^N) = 1 \quad (2.3.1)$$

Adicionalmente y de acuerdo con lo asentado, la energía interna U de la masa de gas en equilibrio termodinámico está dada en términos de la fórmula (1.5.12) que para el caso tomará la forma

$$U = \sum_{i=1}^Z P(\hat{X}_i^N) H(\hat{X}_i^N) \quad (2.3.2)$$

Para seguir adelante es necesario formular dos hipótesis fundamentales, cuya validez sólo podrá comprobarse a la luz de los resultados que de éstas se obtengan. Estas hipótesis son:

- 1ª. Entre mayor sea la temperatura T_i asociada a $H(\hat{X}_i^N)$ respecto a la temperatura media medible $\bar{T}$ para la cual se hace la evaluación, menor será la probabilidad de que ocurra el arreglo $\hat{X}_i^N$. Sin embargo, como se ignora la forma de la ley de distribución de probabilidades $P(\hat{X}_i^N)$, se aceptará que ella corresponde al caso de máxima entropía. (Ver capítulo 1.4).
- 2ª. La entropía "matemática" de la distribución $P(\hat{X}_i^N)$ es igual a la entropía "termodinámica" de la masa de gas en estudio, misma que está definida por la condición de equilibrio dada por $\bar{T}$ y $\bar{\Psi}$.

Al conjunto de los Z arreglos $\hat{X}_1^N$ que satisface las dos hipótesis anteriores se le llamará el conjunto canónico para la masa de gas en estudio.

Además, aún cuando las moléculas del gas son en realidad indistinguibles, se aceptará una tercera hipótesis, complementaria de las dos anteriores, y es

3ª. Los arreglos $\hat{X}_1^N$ se suponen hechos con moléculas inconfundibles.

La aceptación de esta hipótesis complementaria implicará la molestia de hacer, posteriormente, la transformación a probabilidades para arreglos de moléculas indistinguibles; pero esta objeción se resolverá fácilmente con sólo emplear la fórmula (1.2.63). En cambio, al aceptar la tercera hipótesis se tendrá la ventaja, ya señalada en el subcapítulo 1.2, de hacer equivalentes los símbolos $\sum_{i=1}^v$ y Σ^N .

En estas condiciones el símbolo $\sum_{i=1}^Z$ que aparece en las fórmulas (2.4) y (2.5) y que indica la necesidad de considerar a todos los elementos del conjunto canónico, se considerará equivalente a Σ^N y, por lo asentado podrá escribirse

$$\sum_{i=1}^Z = \Sigma^N = \sum_{a=1}^v \sum_{b=1}^v \cdots \sum_{N=1}^v \quad (2.3.3)$$

Debe recordarse que en esta fórmula v representa al número total de posiciones ocupables y momenta (o velocidades) que puede tener cada una de las moléculas, de tal manera que (2.3.3) indica la suma en términos de todas las permutaciones (sin repetición de índices) para $a, b, \dots, N$, de acuerdo con todos los valores de v .

Por otra parte, al seguir un razonamiento como el indicado para la ec (1.2.60) y recordando la fórmula (1.5.14), de (2.3.3) se concluye que para una función $F(\hat{X}^N)$ podrá escribirse

$$\Sigma^N F(\hat{X}^N) = \sum_{i=1}^Z F(\hat{X}^N) = \sum_{a=1}^v \sum_{b=1}^v \cdots \sum_{N=1}^v F(\hat{X}^N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} F(\hat{X}^N) d\hat{X}^N \quad (2.3.4)$$

Este resultado indica que sumas como la (2.3.1) y (2.3.2) pueden sustituirse por las $2N$ integrales vectoriales, en todo el rango de variación de $\hat{X}^N$ que abarque el conjunto canónico, empleando el factor correctivo $1/h^{3N}$.

Por otra parte, si se establece la distribución continua $p(\hat{X}^N) = \frac{P(\hat{X}^N)}{h^{3N}}$ puede definirse, como en el subcapítulo 1.4 la entropía correspondiente

$$s = - k_B \int_{2N} p(\hat{X}^N) \log_e p(\hat{X}^N) d\hat{X}^N \quad (2.3.5)^*$$

De manera que con lo expuesto se tendrá

$$s = - K_B \int P(\hat{X}^N) \log_e P(\hat{X}^N) + K_B \log_e h^{3N} P(\hat{X}^N)$$

$$\text{O bien} \quad s = S + K_B \log_e h^{3N} \quad (2.3.6)$$

En esta forma, según lo asentado en el subcapítulo 1.4 podrá trabajarse con la entropía correspondiente a la distribución continua que, como ya se dijo, es más fácil de manejar. Por esta circunstancia las fórmulas (2.3.1) y (2.3.2) se usarán en su versión continua, sin olvidar después hacer la transformación impuesta por la expresión (2.3.4).

2.4 Función de densidad de probabilidades

Por todo lo expuesto hasta el momento en este capítulo, se comprende que el problema inmediato a resolver es encontrar la función de densidad de probabilidades $p(\hat{X}^N)$ que hace máxima a la entropía definida por (2.3.5) respetando las restricciones

* Como se verá después, la razón para escribir K_B en vez de k estriba en la necesidad de satisfacer la 2ª. hipótesis, toda vez que la entropía termodinámica está dada en determinadas unidades, esto es, K_B tiene por objeto homogeneizar la igualdad propuesta por dicha hipótesis.

$$\int_{2N} p(\hat{X}^N) d\hat{X}^N - 1 = 0 \quad (2.4.1)$$

$$e \int_{2N} H(\hat{X}^N) p(\hat{X}^N) d\hat{X}^N - U = 0 \quad (2.4.2)$$

Para resolver este problema se usará la técnica de los multiplicadores de Lagrange expuesta en el subcapítulo 1.4 . Así se tendrá

$$f_{\star} = -K_B p(\hat{X}^N) \log_e p(\hat{X}^N) + \lambda_1(\hat{X}^N) \left(\int_{2N} p(\hat{X}^N) d\hat{X}^N - 1 \right) + \lambda_2(\hat{X}^N) \left(\int_{2N} H(\hat{X}^N) p(\hat{X}^N) d\hat{X}^N - U \right).$$

De donde se concluye que

$$\frac{\partial f_{\star}}{\partial p} = -K_B (1 + \log_e p(\hat{X}^N)) + \lambda_1(\hat{X}^N) \int_{2N} d\hat{X}^N + \lambda_2(\hat{X}^N) \int_{2N} H(\hat{X}^N) d\hat{X}^N = 0 \quad (2.4.3)$$

Obsérvese que en esta fórmula las dos integrales que aparecen son dos constantes. Se designan como A y B respectivamente, de modo que (2.4.3) podrá escribirse en la forma

$$\log_e p(\hat{X}^N) = \frac{A}{K_B} \lambda_1(\hat{X}^N) - 1 + \frac{B}{K_B} \lambda_2(\hat{X}^N) \quad (2.4.4)$$

De aquí se concluye que

$$p(\hat{X}^N) = e^{\frac{A}{K_B} \lambda_1(\hat{X}^N) - 1} e^{\frac{B}{K_B} \lambda_2(\hat{X}^N)} \quad (2.4.5)$$

En este caso se escogerán por comodidad *

$$\lambda_1(\hat{X}^N) = -\frac{K_B}{A} (\log_e Q_{\star} - 1) \quad (2.4.6a)$$

* Obsérvese que $\lambda_1(\hat{X}^N)$ es constante, en tanto que $\lambda_2(\hat{X}^N)$ es una función "lineal" de $H(\hat{X}^N)$, única función que en adición a $p(\hat{X}^N)$ se sabe que existe para cada $\hat{X}^N$. Su empleo permite, como se verá después, satisfacer la 1ª. parte de la primera hipótesis (subcapítulo 2.3).

$$y \quad \lambda_2(\hat{X}^N) = \frac{\alpha H(\hat{X}^N)}{B} \quad (2.4.6b)$$

En estas fórmulas Q_* y α son dos constantes que se definirán posteriormente. De (2.4.6a) se concluye que

$$\log_e Q_* = - \frac{A}{K_B} \lambda_1(\hat{X}^N) + 1$$

$$\text{O bien} \quad \frac{1}{Q_*} = e^{\frac{A}{K_B} \lambda_1(\hat{X}^N) - 1} \quad (2.4.7)$$

La sustitución de (2.4.6b) y (2.4.7) en (2.4.5) permite escribir

$$p(\hat{X}^N) = \frac{e^{\frac{\alpha}{K_B} H(\hat{X}^N)}}{Q_*} \quad (2.4.8)$$

En esta forma la sustitución de (2.4.8) en (2.4.1) conduce a

$$\frac{1}{Q_*} \int_{2N} e^{\frac{\alpha}{K_B} H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N = 1$$

$$\text{Y de aquí} \quad Q_* = \int_{2N} e^{\frac{\alpha}{K_B} H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N \quad (2.4.9)$$

Al sustituir (2.4.9) en (2.4.8) se obtiene

$$P(\hat{X}^N) = \frac{e^{\frac{\alpha}{K_B} H(\hat{X}^N)}}{\int_{2N} e^{\frac{\alpha}{K_B} H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N} \quad (2.4.10)*$$

Como puede verse, mediante estos procedimientos las funciones definidas por las expresiones (2.4.6) satisfacen la restricción (2.4.1) y, por otra

* Obsérvese que cada uno de los $N!$ arreglos de moléculas inconfundibles tiene la misma $H(\hat{X}^N)$ puesto que están ocupados los mismos lugares y hay los mismos momenta, de tal manera que esta $H(\hat{X}^N)$ designa también al Hamiltoniano para el arreglo de moléculas indistinguibles.

parte, (2.4.2) resulta válida para cualquier densidad de probabilidad que cumpla (2.4.1), si U se entiende como el valor medio de $H(\hat{X}^N)$.

Ahora bien, como se ha dicho que $P(\hat{X}^N) = h^{3N} p(\hat{X}^N)$ de (2.4.10) se concluye que

$$P(\hat{X}^N) = \frac{h^{3N} e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)}}{\int_{2N} e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N}$$

O bien

$$P(\hat{X}^N) = \frac{e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)}}{1/h^{3N} \int_{2N} e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N} \quad (2.4.11)$$

Obsérvese que el denominador de esta fórmula, que define la probabilidad discreta que aparece en las expresiones (2.3.1) y (2.3.2), es simplemente la Q_* de la fórmula (2.4.9) multiplicada por $1/h^{3N}$, lo cual significa, según la expresión (2.3.4), que en la exponencial se están considerando los valores discretos de $H(\hat{X}^N)$, que son los únicos que se han definido, para cada arreglo $\hat{X}^N$ del conjunto canónico.

Por otra parte, al recordar la tercera hipótesis (subcapítulo 2.3) se hará necesario calcular la probabilidad $P_N(\hat{X}^N)$ de dar con arreglos de moléculas indistinguibles, como corresponde al caso real. Tal cosa se hará utilizando la fórmula (1.2.63). Así de (2.4.11) se obtiene

$$P_N(\hat{X}^N) = \frac{N! e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)}}{1/h^{3N} \int_{2N} e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N}$$

O bien

$$P_N(\hat{X}^N) = \frac{e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)}}{1/N! \frac{1}{h^{3N}} \int_{2N} e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N} \quad (2.4.12)$$

Se llama función de partición y se designa con la letra Q (sin asterisco) a la magnitud definida por

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{2N} e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N \quad (2.4.13)$$

Al sustituir (2.4.13) en (2.4.12) se escribe simplemente

$$Q P_N(\hat{X}^N) = e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)} \quad (2.4.14)$$

Tomando logaritmos e igualando a cero resulta

$$- \log_e P_N(\hat{X}^N) - \log_e Q + \frac{\alpha}{K_B} H(\hat{X}^N) = 0 \quad (2.4.15)$$

Si se multiplican ambos miembros por $K_B P_N(\hat{X}^N)$ y se establece la suma en (N), siendo éste el número de arreglos de moléculas indistinguibles se obtiene

$$- K_B \sum^{(N)} P_N(\hat{X}^N) \log_e P_N(\hat{X}^N) - K_B \log_e Q \sum^{(N)} P_N(\hat{X}^N) + \alpha \sum^{(N)} P_N(\hat{X}^N) H(\hat{X}^N) = 0 \quad (2.4.16)$$

Por definición de entropía, recordando que también es válido que $\sum^{(N)} P_N(\hat{X}^N) = 1$, de (2.4.16) se concluye que

$$S - K_B \log_e Q + \alpha U = 0 \quad (2.4.17)*$$

Por otro lado, de la fórmula (1.6.55) se obtiene

$$S - \frac{U}{T} + \frac{A}{T} = 0 \quad (2.4.18)$$

* Recuérdese que la expresión (2.3.2) está referida a arreglos de moléculas indistinguibles.

De manera que al recurrir a la segunda hipótesis (subcapítulo 2.3), para $T = \bar{T}$, al comparar (2.4.17) y (2.4.18) resultará que

$$\alpha = - \frac{1}{T} \quad (2.4.19)$$

$$Y \quad \frac{A}{T} = - K_B \log_e Q \quad (2.4.20a)$$

$$\text{O bien} \quad A = - K_B \bar{T} \log_e Q \quad (2.4.20b)$$

Como puede verse, K_B tiene por objeto hacer homogénea a esta expresión; se trata de una constante universal llamada de Boltzmann. Se acostumbra escribir

$$K_B \bar{T} = \frac{1}{\beta} \quad (2.4.21)$$

La sustitución de (2.4.1) en (2.4.20b) permite expresar a la energía de Helmholtz como:

$$A = - \frac{1}{\beta} \log_e Q \quad (2.4.22)$$

Y, en adición, de (2.4.19) y (2.4.21) resulta que

$$\frac{\alpha}{K_B} = - \frac{1}{T} \quad \beta \bar{T} = - \beta \quad (2.4.23)$$

Al sustituir (2.4.23) en (2.4.12) se obtiene la ley de distribución de probabilidades de Boltzmann, que establece que

$$P_N(\hat{X}^N) = \frac{e^{-\beta H(\hat{X}^N)}}{\frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{2N} e^{-\beta H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N} \quad (2.4.24)$$

$$\text{También se escribe} \quad P_N(\hat{X}^N) = \frac{e^{-\beta H(\hat{X}^N)}}{Q} \quad (2.4.25)$$

Con
$$Q = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{2N} e^{-\beta H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N \quad (2.4.26)$$

Ahora bien, si de acuerdo con (1.6.6) se establece que $H(\hat{X}^N) = C_* T$, de (2.4.25) y (2.4.21) se obtiene

$$P_N(\hat{X}^N) = \frac{1}{Q e^{C_*/K_B T/\bar{T}}} \quad (2.4.27)$$

Así puede verse que entre mayor sea el valor de la temperatura T asociada a $\hat{X}^N$, con respecto a la media $\bar{T}$, menor sería la probabilidad de ocurrencia de ese arreglo, es decir

$$\begin{aligned} P_N(\hat{X}^N) &\rightarrow 0 \\ T &\rightarrow \infty \end{aligned}$$

De esta manera resulta justificada la elección de los valores de $\lambda_1(\hat{X}^N)$ y $\lambda_2(\hat{X}^N)$ para satisfacer la primera parte de la primera de las hipótesis fundamentales.

Es interesante mostrar que siguiendo a Arfken*, cuando las restricciones para maximizar a la entropía están dadas por integrales en todo el rango de $\hat{X}^N$, como es el caso, se puede proceder de la manera siguiente:

1°. Se establece $g = -K_B p(\hat{X}^N) \log_e p(\hat{X}^N) + \lambda_1 p(\hat{X}^N) + \lambda_2 H(\hat{X}^N) p(\hat{X}^N)$, siendo $\lambda_1 = \beta$ y $\lambda_2 = \alpha$ dos constantes.

Además se hace $p_{\hat{X}^N} = \frac{\partial p(\hat{X}^N)}{\partial \hat{X}^N}$ (Ver subcapítulo 1.3)

2°. En tales condiciones la máxima entropía se encuentra si se satisfacen las condiciones y se anula la variación

* "Mathematical methods for physicists", subcapítulo 17.7, Academic, N. York, 1968.

$$\delta \int_{2N} \left[\frac{\partial g}{\partial p(\hat{X}^N)} - \frac{\partial}{\partial p_{\hat{X}^N}} \left(\frac{\partial g}{\partial \hat{X}^N} \right) \right] d\hat{X}^N \quad (2.1)$$

Por otra parte

$$\frac{\partial g}{\partial \hat{X}^N} = \left[-K_B (1 + \log_e p(\hat{X}^N)) + \beta + \alpha H(\hat{X}^N) \right] \frac{\partial p(\hat{X}^N)}{\partial \hat{X}^N} + \lambda_2 p(\hat{X}^N) \frac{\partial H(\hat{X}^N)}{\partial \hat{X}^N}$$

De manera que la condición de nulidad de (2.1) se escribe

$$\begin{aligned} \delta \int_{2N} \left[\frac{\partial g}{\partial p(\hat{X}^N)} - \frac{\partial}{\partial p_{\hat{X}^N}} \left(\left\{ -K_B (1 + \log_e p(\hat{X}^N)) + \beta + \alpha H(\hat{X}^N) \right\} \frac{\partial p(\hat{X}^N)}{\partial \hat{X}^N} \right) \right] d\hat{X}^N + \\ + \lambda_2 \delta \int_{2N} p(\hat{X}^N) \frac{\partial H(\hat{X}^N)}{\partial \hat{X}^N} = 0 \end{aligned}$$

Más, al tener en cuenta a (1.5.11) se obtiene

$$\delta \int_{2N} \left[\frac{\partial g}{\partial p(\hat{X}^N)} - \frac{\partial}{\partial p_{\hat{X}^N}} \left(\left\{ -K_B (1 + \log_e p(\hat{X}^N)) + \beta + \alpha H(\hat{X}^N) \right\} \frac{\partial p(\hat{X}^N)}{\partial \hat{X}^N} \right) \right] d\hat{X}^N = 0 \quad (2.11)$$

Como $\frac{\partial p(\hat{X}^N)}{\partial \hat{X}^N}$ tiene que ser distinto de cero para satisfacer la primera parte de la primera de las hipótesis fundamentales y dado que

$\frac{\partial g}{\partial p(\hat{X}^N)} = -K_B (1 + \log_e p(\hat{X}^N)) + \beta + \alpha H(\hat{X}^N)$, resulta que (2.11) se satisface si

$$-K_B (1 + \log_e p(\hat{X}^N)) + \beta + \alpha H(\hat{X}^N) = 0$$

De donde resulta $p(\hat{X}^N) = e^{\beta/K_B - 1} e^{\alpha H(\hat{X}^N)}$

Así que por la restricción (2.10) se obtiene

$$p(\hat{X}^N) = \frac{e^{\alpha/K_B H(\hat{X}^N)}}{Q_*} \quad (2.111)$$

Esta es la fórmula (2.4.8).

Por otro lado es importante percatarse de que, para cada pareja de valores $\bar{T}$ y Ψ seleccionada para una masa de gas, habrá un valor para la función de partición Q , de suerte que $\frac{\partial Q}{\partial \Psi}$ representa el cambio que se produce en ella al variar Ψ .

Ahora bien, si se recuerda la fórmula (1.5.6) de la página 46, el hamiltoniano $H(\hat{X}^N)$ puede escribirse en la forma

$$H(\hat{X}^N) = \sum_{\ell=1}^N \left(\frac{p_{\ell}^2}{2m} + \phi_{\ell} \right) \quad (2.4.28)$$

Esta fórmula es válida para cada arreglo particular $\hat{X}^N$, de manera que al sustituir en (2.4.13) se tendrá *

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_N e^{-\beta \sum_{\ell=1}^N \frac{p_{\ell}^2}{2m}} d\hat{p}^N \int_N e^{-\beta \sum_{\ell=1}^N \phi_{\ell}} d\hat{r}^N \quad (2.4.29)$$

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_N e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} e^{-\beta \frac{p_2^2}{2m}} \dots e^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}} d\hat{p}_1 d\hat{p}_2 \dots d\hat{p}_N \int_N e^{-\beta \phi_1} e^{-\beta \phi_2} \dots e^{-\beta \phi_N} d\hat{r}_1 \dots d\hat{r}_N$$

y más aún

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \underbrace{\int_N e^{-\beta \frac{\hat{p}_1^2}{2m}} d\hat{p}_1 \dots \int_N e^{-\beta \frac{\hat{p}_N^2}{2m}} d\hat{p}_N}_{N \text{ integrales vectoriales}} \underbrace{\int_N e^{-\beta \phi_1} d\hat{r}_1 \dots \int_N e^{-\beta \phi_N} d\hat{r}_N}_{N \text{ integrales vectoriales}} \quad (2.4.30)$$

Este último desarrollo será utilizado en los capítulos subsecuentes; por el momento basta recordar que las primeras integrales tendrán por límites

* Vale recordar que $d\hat{X}^N = d\hat{p}^N d\hat{r}^N$ y que las $2N$ integrales de (2.4.13) se entienden hechas en todo el rango de variación de $\hat{X}^N$ dentro del conjunto canónico.

a los valores que pueda alcanzar el momentum y, las segundas, las posiciones que puedan tener las moléculas.

Por último es pertinente aclarar que algunos autores acostumbran hacer las designaciones siguientes

$$\Lambda^{-3N} = \int_N e^{-\beta \sum \frac{p^2}{2m}} d\hat{p}^N \quad (2.4.31)$$

y

$$Z = \int_N e^{-\beta \Sigma \phi} d\hat{r}^N \quad (2.4.32)$$

De manera que la función de partición se escribe

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \Lambda^{-3N} Z \quad (2.4.33)$$

A la integral definida por (2.2.32) se le da el nombre de integral de configuración y será particularmente útil en el capítulo 5.

3. LOS GASES "PERFECTOS"

3.1 Introducción

Para entender el significado de la integral de configuración dada por la fórmula (2.4.32) es importante hacer un análisis más detallado.

Para ello se empezará por estudiar una integral de la forma $\int F(\hat{r}^N) d\hat{r}^N$, en el caso particular de que $F(\hat{r}^N) = 1$. De acuerdo con la N deducción de la ecuación (1.2.57)

$$\int_N d\hat{r}^N = \int_{\hat{r}_1} d\hat{r}_1 \int_{\hat{r}_2} d\hat{r}_2 \dots \int_{\hat{r}_i} d\hat{r}_i \dots \int_{\hat{r}_N} d\hat{r}_N \quad (3.1.1)$$

Y en particular que, para cada (i), deberá tenerse si

$$\int_{\hat{r}_i} d\hat{r}_i = \int_{r_i^x} \int_{r_i^y} \int_{r_i^z} dr_{ix} dr_{iy} dr_{iz} = \sum_{u=1}^{v_1} \sum_{v=1}^{v_2} \sum_{w=1}^{v_3} \Delta r_{ux} \Delta r_{vy} \Delta r_{wz} \quad (3.1.2)$$

vectorial escalares

De esta manera cada una de las integrales vectoriales que figuran en (3.1.1) no es más que el volumen "ocupable" por la i -ésima molécula. Suponiendo que el volumen que ocupa cada molécula es b y que hay N moléculas, para encontrar el volumen "ocupable" por una molécula debe considerarse que, del total, Ψ , habrá que descontar un volumen $(N-1)b$ que sería el que ya está ocupado por las otras $N-1$ moléculas restantes. En tales condiciones de (3.1.2) se concluye que

$$\int_{\hat{r}_i} d\hat{r}_i = \Psi - (N-1)b$$

$$= \Psi - Nb + b$$

Como $N \gg 1$ y $b \ll \Psi$ esta relación puede simplificarse escribiendo

$$\int_{\hat{r}_i} d\hat{r}_i = \Psi - Nb \quad (3.1.3)$$

En la naturaleza existen varios gases que para temperaturas y presiones "normales" (entre 0 y 100°C por ejemplo, y a presiones próximas a la atmosférica, para precisar un poco) que presentan las siguientes características.

- 1ª. Sus moléculas están tan distantes entre sí que prácticamente no ejercen acción unas sobre otras, de manera que el potencial ϕ_ℓ en cada una de ellas (ver página 50) puede considerarse nulo.
- 2ª. El volumen ocupado por las moléculas, Nb , es tan reducido en comparación con el volumen ocupado por el gas que puede suponerse despreciable.

Estos gases se llaman "perfectos" y su comportamiento será el objeto de este capítulo.

3.2 Deducción de la ecuación de los gases perfectos

Por lo arriba asentado, la integral de configuración definida por (2.4.32)

tomará la forma

$$Z = \int_N e^0 d\hat{r}^N = \int_N d\hat{r}^N \quad (3.1.4)$$

Mas de acuerdo con (3.2.2) y (3.1.3) y ya que $\Psi - Nb \doteq \Psi$, se tendrá que

$$Z = \int_{\hat{r}_1} d\hat{r}_1 \int_{\hat{r}_2} d\hat{r}_2 \dots \int_{\hat{r}_N} d\hat{r}^N$$

o bien

$$Z = \Psi^N \quad (3.1.5)$$

Por otra parte, la función Λ^{-3N} definida por (2.4.31) podrá escribirse en la forma (ver fórmula 2.4.30)

$$\Lambda^{-3N} = \int_{\hat{p}_1} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} d\hat{p}_1 \int_{\hat{p}_2} e^{-\beta \frac{p_2^2}{2m}} d\hat{p}_2 \dots \int_{\hat{p}_N} e^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}} d\hat{p}_N \quad (3.1.6)$$

Como las velocidades (y con ellas los momenta) pueden variar, para cada molécula entre los mismos límites, todas las integrales de (3.1.6) son iguales, de manera que puede escribirse

$$\Lambda^{-3N} = \left(\int_{\hat{p}} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d\hat{p} \right)^N \quad (3.1.7)$$

Se ha visto, además, que una integral vectorial equivale a tres escalares y como los momenta pueden variar de $-\infty$ a ∞ , de la fórmula anterior se concluye que

$$\Lambda^{-3N} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right)^{3N} \quad (3.1.8)$$

De una tabla de integrales puede verse que el valor de la que aparece en

(3.8) es $(2\pi m/\beta)^{1/2}$, de manera que resulta

$$\Lambda^{3N} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (3.1.9)$$

Así, sustituyendo (3.1.5) y (3.1.9) en (2.4.33), para los gases perfectos, la función de partición está dada por

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \Psi^N \quad (3.1.10)$$

Tomando logaritmos se escribe

$$\log_e Q = N \log_e \Psi + \log_e \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \right) \quad (3.1.11)$$

Al tener en cuenta la observación hecha anteriormente, si se sustituye (3.1.11) en (2.4.20b), la energía de Helmholtz, A, resulta

$$A = - K_B T \left[N \log_e \Psi + \log_e \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \right] \quad (3.1.12)$$

Si ahora se sustituye (3.1.12) en (1.6.58) la presión estará dada por

$$\bar{p} = \frac{\partial}{\partial \Psi} K_B T \left[N \log_e \Psi + \log_e \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \right) \right] \quad (3.1.13)$$

Efectuando las operaciones indicadas se obtiene

$$\bar{p} = \frac{N K_B T}{\Psi} \quad (3.1.14)$$

Al trasponer Ψ y ya que $N = n N_A$ (en donde n es el número de "moles" y N_A el número de Avogadro) de (3.1.11) se concluye

$$\bar{p} \psi = n \underbrace{K_B}_{R_*} \underbrace{NA}_R T \quad (3.1.15)$$

Esta es la ecuación de los gases "perfectos" (fórmula 1.6.5) en donde $R_* = K_B NA$ es una constante característica de cada gas y R depende de la cantidad y tipo de gas.

Cabe preguntarse si se justificaría tanto trabajo para llegar a la misma fórmula (1.6.5). No lo sería si no hiciera patente la validez de las hipótesis de partida para llegar a este resultado, hipótesis que, por otra parte, han permitido elaborar un criterio más general para analizar casos más complicados como los que se estudiarán en el capítulo siguiente.

Por otra parte, tomando logaritmos en (3.1.10) puede obtenerse la expresión (3.1.16) en lugar de la (3.1.11)

$$\log_e Q = \log_e \left(\frac{\psi^N}{N! h^{3N}} (2\pi m)^{3N/2} \right) - \frac{3N}{2} \log_e \beta \quad (3.1.16)$$

Derivando parcialmente respecto a β se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log_e Q = - \frac{3N}{2\beta} \quad (3.1.17)$$

Pero, por otra parte, como $\log_e Q$ es función de función de β deberá tenerse que

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log_e Q = \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \quad (3.1.18)$$

Al igualar (3.1.17) y (3.1.18) resulta entonces

$$- \frac{3N}{2\beta} = \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \quad (3.1.19)$$

De (2.4.26) también se obtiene

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = - \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{2N} H(\hat{X}^N) e^{-\beta H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N \quad (3.1.20)$$

En tal forma que dividiendo entre Q y teniendo en cuenta nuevamente a (3.1.10) resulta

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = - \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{2N} H(\hat{X}^N) \frac{e^{-\beta H(\hat{X}^N)}}{\frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(\hat{X}^N)} d\hat{X}^N} d\hat{X}^N \quad (3.1.21)$$

Al tener en cuenta (2.4.24) se tiene

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = - \int_{2N} \frac{H(\hat{X}^N)}{N!} \frac{P_N(\hat{X}^N)}{h^{3N}} d\hat{X}^N \quad (3.1.22)$$

Por la igualdad (2.3.4) podrá escribirse

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = - \frac{1}{N!} \sum^N H(\hat{X}^N) P_N(\hat{X}^N) \quad (3.1.23)$$

Y como la suma $\sum^N$ se refiere a los conjuntos de moléculas inconfundibles y hay $N!$ conjuntos $\hat{X}^N$ cada uno con la misma $H(\hat{X}^N)$, en sustitución de (3.1.23) podrá escribirse (fórmula 2.4.16)

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = - \sum^{(N)} H(\hat{X}^N) P(\hat{X}^N) \quad (3.1.24)$$

Finalmente, el miembro derecho de (3.1.24) es U , el valor medio de $H(\hat{X}^N)$ tal y como se ha usado, de modo que

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = - U \quad (3.1.25)$$

Al igualar (3.1.17) y (3.1.25) se tendrá que

$$U = \frac{3N}{2\beta} \quad (3.1.26)$$

De manera que al sustituir (2.4.15) en (3.1.26)

$$U = \frac{3}{2} N K_B \bar{T} \quad (3.1.27)$$

Como se ha dicho que $N = n N_a$, se obtiene finalmente

$$U = \frac{3}{2} n K_B N_a \bar{T}$$

o bien

$$U = \frac{3}{2} R \bar{T} \quad (3.1.28)$$

Este resultado también es congruente con la fórmula 1.6.7.

4. LOS GASES DENSOS

4.1 Introducción

Existen gases que no presentan las características mencionadas en el capítulo 3, por cuanto el volumen ocupado por sus moléculas, Nb , no es despreciable en comparación con V , el volumen ocupado por el gas. A su vez esto implica que sus moléculas están lo suficientemente próximas como para admitir que entre ellas existe un potencial como el definido por la ecuación (1.5.16). Estos gases se llaman densos.

Por lo que acaba de anotarse se comprende que para este tipo de gases será válida la ecuación (3.1.3).

4.2 Deducción de la ecuación de los gases densos

Para entender su comportamiento es necesario analizar la expresión

$$e^{-\beta \sum_{\ell=1}^N \phi_{\ell}} = e^{-\beta (\phi_1 + \phi_2 + \dots + \phi_N)} \quad (4.2.1)$$

La suma que aparece en esta igualdad debe entenderse como la energía potencial de todo el sistema de N moléculas y como en este caso los potenciales se dan por parejas de moléculas, tal suma representa a la suma de potenciales para cada pareja de ellas. Supóngase así que para simplificar las cosas hubiera 5 moléculas; los diferentes potenciales entre las parejas serían

$$\begin{array}{cccc} \phi_{12} & \phi_{13} & \phi_{14} & \phi_{15} \\ & \phi_{23} & \phi_{24} & \phi_{25} \\ & & \phi_{34} & \phi_{35} \\ & & & \phi_{45} \end{array}$$

Esto implica suponer que la suma en cuestión está formulada por diez sumandos. Del arreglo de potenciales arriba mostrado se comprende que si hubiera 4 moléculas, el número de sumandos sería 6 y que si hubiera solamente 3, el número de sumandos sería 3. De aquí se concluye que, en general, para N moléculas, el número de sumandos sería

$$N_s = \frac{N(N-1)}{2} \quad (4.2.2)$$

Ahora bien, el valor de cada potencial ϕ_{ij} quedará definido por la distancia entre la i ésima y la j ésima moléculas; pero, para simplificar las cosas, se considerará que este potencial está dado por un valor medio representativo. Para encontrar este valor medio se empezará por expresar el potencial de Lennard-Jones como se indica en la fig 4.1.1 con trazo lleno*.

* Obsérvese que en la figura 1.5.2 aparece dibujada la gráfica de $F = -\frac{\partial \phi}{\partial r}$ vs r , con el objeto de marcar las zonas de atracción y repulsión. En cambio, en la figura 4.2.1 lo que se indica es la gráfica de $\phi(r)$ porque lo que importa ahora es mostrar la distancia σ en la que se supone el mínimo valor de ϕ que se designa como ϕ_0 . Ambas gráficas son parecidas; pero no iguales, como fácilmente puede comprobarse si se determina la derivada $\frac{\partial \phi}{\partial r}$ a partir de la fórmula de Lennard-Jones.

Como allí puede verse se ha establecido que

$$\phi = \infty \quad \text{si} \quad r < \sigma \quad (4.2.3a)$$

$$\text{y} \quad \phi = -\phi_0 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^s \dots \text{si} \quad r \geq \sigma \quad (4.2.3b)$$

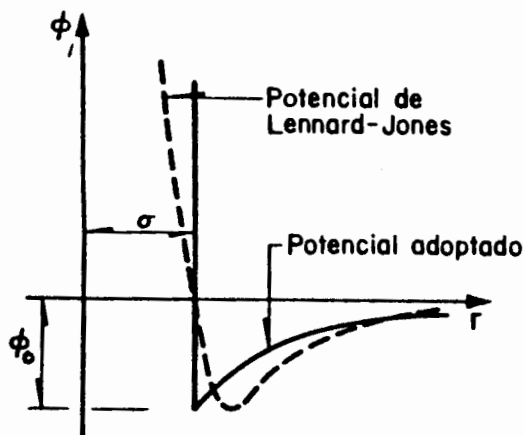


FIG 4.2.1

En la última fórmula s es un exponente que permite hacer el mejor ajuste posible, con tal que su valor sea superior a 3. Obsérvese que si $r = \sigma$ el potencial vale $-\phi_0$ como corresponde al máximo valor dentro de la zona de atracción (y de allí el signo $(-)$).

Por las razones expuestas en la ecuación 1.5.16, para encontrar el valor medio de ϕ , se considerará solamente la zona de atracción,

de manera que pensando en que se trata de un problema "en el espacio de tres dimensiones", dicho valor medio se encontrará dividiendo entre el volumen V a la integral dada por los valores que toma ϕ en esferas concéntricas cuyo radio varíe de σ a ∞ , es decir

$$\bar{\phi} = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \phi(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.2.4)$$

Al sustituir (4.1.3b) en (4.1.4) resultará que

$$\bar{\phi} = - \frac{4\pi \phi_0 \sigma^3}{V} \int_{\sigma}^{\infty} r^{2-s} dr \quad (4.2.5)$$

De manera que al calcular la integral indicada se obtiene

$$\bar{\phi} = \frac{4\pi \phi_0 \sigma^3}{V (s-3)} \left(r^{s-3} \right)_{\sigma}^{\infty} \quad (4.2.6)$$

O bien
$$\bar{\phi} = \frac{4\pi \phi_0 \sigma^3}{V (s-3)} \left(\frac{1}{r^{s-3}} \right) \Big|_0^\infty \quad (4.2.7)$$

Y como se ha dicho que $s > 3$, de esta ecuación se concluye que

$$\bar{\phi} = - \frac{4\pi \phi_0 \sigma^3}{V (s-3)} \quad (4.2.8)$$

Así, en atención al movimiento caótico de las moléculas puede admitirse que todos los potenciales ϕ_{ij} serán iguales y que su valor medio está definido por (4.2.8) independientemente de la posición en que se encuentren las moléculas.

Como por otra parte se ha hecho ver que hay $\frac{N(N-1)}{2}$ potenciales, resultará que la suma de todos ellos será, por (4.1.8)

$$\sum \phi_{ij} = - \frac{N(N-1)}{2} \frac{4\pi \phi_0 \sigma^3}{V (s-3)} \quad (4.2.9)$$

Para un número N muy grande de moléculas resulta que $N(N-1) \approx N * N$, de manera que puede escribirse

$$\sum \phi_{ij} = - N \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi \phi_0 \sigma^3}{s-3} \right) \quad (4.2.10)$$

a

La expresión contenida en el paréntesis, que se designa por a , depende para cada gas en particular (lo que define los valores de ϕ_0 y s) del "diámetro efectivo" σ .

Por todo lo antes dicho es claro que la fórmula (4.2.1) puede escribirse en la forma

$$e^{-\beta \sum_1^N \phi_0} = e^{-N \frac{N}{V} a} \quad (4.2.11)$$

En esta forma la integral de configuración dada por la expresión (2.4.32) resulta ser, para los gases densos

$$Z = \int_N e^{\beta N \frac{N}{V} a} d\hat{r}^N \quad (4.2.12)$$

Mas, en atención a que $N^2 a/V$ es una constante para cada masa de cada gas, podrá escribirse

$$Z = \left(e^{\beta \frac{N}{V} a} \right)^N \int_N d\hat{r}^N \quad (4.2.13)$$

Sustituyendo ahora (3.1.1) y (3.1.3) en (4.1.14) resulta que

$$Z = \left(e^{\beta a \frac{N}{V} (\psi - bN)} \right)^N \quad (4.2.14)$$

En esta forma la función de partición (fórmula 2.4.33) para el caso de los gases densos será

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{\Lambda^{-3N}}{h^{3N}} \left(e^{\beta a \frac{N}{V} (\psi - bN)} \right)^N \quad (4.2.15)$$

Al tomar logaritmos se encuentra que

$$\log_e Q = \log_e \left(\frac{\Lambda^{-3N}}{N! h^{3N}} \right) + N \log_e (\psi - bN) + N \beta a \frac{N}{V} \quad (4.2.16)$$

Y al derivar parcialmente respecto a ψ resultará

$$\frac{\partial}{\partial \psi} \log_e Q = \frac{N}{\psi - bN} - \beta a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (4.2.17)$$

Más al tener en cuenta (2.4.20a) y (2.4.21) se concluye que la presión $\bar{p}$ valdrá en este caso

$$\bar{p} = K_B T \left(- \frac{a}{K_B T} \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \frac{N}{\psi - bN} \right) \quad (4.2.18)$$

De aquí se obtiene la ecuación de Van der Waals

$$\left(\bar{p} + a \left(\frac{N}{\psi} \right)^2 \right) (\psi - bN) = K_B N T \quad (4.2.19)$$

Esta ecuación rige el comportamiento de los gases densos en sustitución a la expresión (1.6.5) para los gases perfectos. La ecuación de Van der Waals ha sido comprobada experimentalmente con resultados satisfactorios, dentro de las limitaciones que se exponen después. Por lo demás, tiene una serie de implicaciones que, de manera sucinta*, se discuten en seguida.

4.3 Líquidos

Una consecuencia interesante de la ecuación de Van der Waals es la necesidad de considerar que existen dos tipos de fluidos, uno, constituido por los gases que se han venido estudiando y otro por una distinta categoría formada por los líquidos, algunos de cuyas propiedades se discuten a continuación.

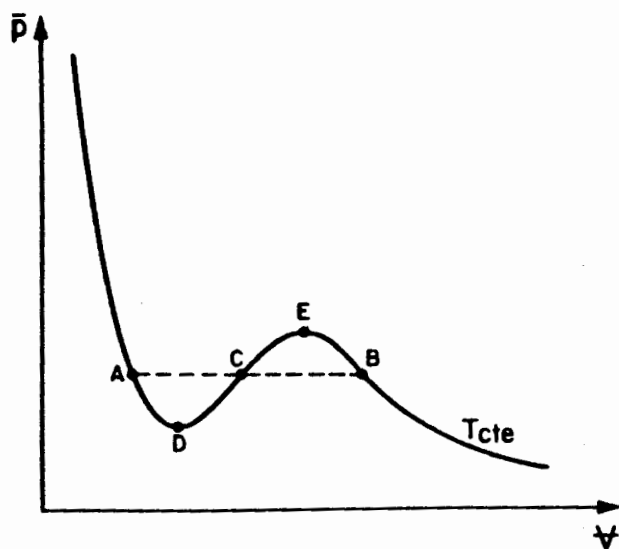


FIG 4.3.1

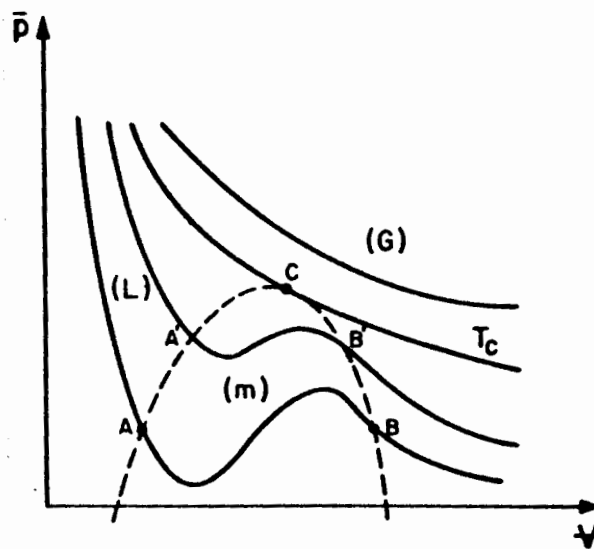


FIG 4.3.2

* Una discusión más extensa puede verse en la publicación D-19 del Instituto de Ingeniería, titulada "Elementos de teoría de los líquidos para ingenieros hidráulicos". México, D.F., diciembre de 1983.

La primera implicación de la ecuación (4.2.19) es que por ser de tercer grado en V tiene, en general, la forma característica mostrada en la fig 4.3.1 para distintas temperaturas. A medida que la temperatura aumenta, los puntos A, B, D y E tienden a reunirse en C, de modo que existe una temperatura crítica T_c para la cual todos esos puntos coinciden. Por encima de esa temperatura el gas se comporta como el gas diluido; por debajo se dice que se trata de un vapor.

Si cada una de las curvas para cada valor de $T < T_c$ se divide por medio de una horizontal, teniendo cuidado de que el área A C D sea igual al área C B E, y después se unen todos los puntos, A por una parte y todos los B por otra, hasta llegar al punto crítico C, como se muestra en la figura 4.3.2, se divide al plano $\bar{p}-V$ en tres zonas. La primera, limitada por la isotérmica T_c , para presiones superiores a $\bar{p}_c$ y después por la curva que une a todos los puntos B. En esta zona el fluido se comporta como un gas. La segunda queda limitada, por arriba, también por la isotérmica T_c , para valores superiores a $\bar{p}_c$ y hacia la derecha por la curva que une a todos los valores A. Dentro de esta zona el fluido se comporta como un líquido. La zona comprendida entre las curvas que unen a los puntos B y a los puntos A se llama zona de mezcla y en ella coexisten el líquido y el gas.

Es interesante observar que los tramos de curvas de Van der Waals representan razonablemente bien el comportamiento de los líquidos aún en los tramos A D (líquido metaestable) ver figura 4.3.2; otro tanto sucede con el comportamiento de los gases en el tramo B E. En cambio, los tramos D E no son adecuados para representar el comportamiento de líquidos ni de gases (obsérvese que corresponden a tramos en donde el volumen aumentaría al crecer la presión).

Finalmente, la ecuación de Van der Waals también puede escribirse en la forma

$$\bar{p} + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 = K_B T \frac{\frac{N}{V}}{1 - b \frac{N}{V}} \quad (4.3.1)$$

De manera que llamando "densidad" ρ al cociente N/V se obtiene

$$\bar{p} = - a \rho^2 + K_B T \left(\frac{\rho}{1-b \rho} \right) \quad (4.3.2a)$$

Al efectuar la división indicada en el paréntesis y factorizar, resulta

$$\bar{p} = \rho K_B T \left(1 + \underbrace{\left(b - \frac{a}{K_B T} \right)}_{B_1} \rho + \underbrace{b^2}_{B_2} \rho^2 + \underbrace{b^3}_{B_3} \rho^3 + \dots \right) \quad (4.3.2b)$$

Esta ecuación indica que en sustitución de la ecuación de los gases perfectos sería posible obtener un desarrollo en serie, donde la presión, para una temperatura dada, se pudiera calcular en términos de una serie de coeficientes que fueran "pesando" el valor de las potencias crecientes de la densidad. Estos coeficientes se llaman viriales, dependen de la temperatura y se han podido determinar hasta números de orden relativamente alto; sin embargo, la complejidad de su cálculo no está compensada por la concordancia con los resultados experimentales en la zona de comportamiento del fluido como líquido*.

No obstante las limitaciones señaladas, la ecuación de Van der Waals ha permitido ver, como se había anticipado, que existen dos tipos de fluidos y que uno de ellos, los líquidos, se caracterizan por lo pronto, porque requieren de incrementos considerables de presión para obtener sólo pequeños cambios de volumen (ver figura 4.3.3) al contrario de lo que ocurre con los gases. Sin embargo, la ecuación de Van der Waals únicamente induce a suponer que las moléculas de los líquidos estarán mucho más próximas unas de otras que lo que ocurre en el caso de los gases. Para comprender mejor las consecuencias de esta proximidad, se desarrollará el siguiente capítulo.

* Mayores detalles pueden verse en "Elementos de teoría de líquidos para ingenieros hidráulicos", op cit.

5. LA FUNCION DE DENSIDAD RADIAL

5.1 *Introducción*

En este capítulo se estudian las funciones de densidad de probabilidad que permiten comprender la función de densidad radial, se encuentran fórmulas alternativas a la de Van der Waals y se hace una interpretación molecular de la naturaleza de los líquidos.

5.2 *Densidades de probabilidad*

Supóngase que interesa conocer la probabilidad $\pi(\hat{r}^N)$ de dar con un cierto arreglo de moléculas de un gas, sin importar las velocidades de las mismas. Aceptando por el momento que se tratara de moléculas inconfundibles, tal probabilidad se encontraría sumando las probabilidades de todos los arreglos $\hat{X}^N$ que tuvieran el mismo $\hat{r}^N$, es decir

$$\pi(\hat{r}^N) = \sum^N (P) P(\hat{X}^N) \quad (5.2.1)$$

Según las ideas expuestas en el subcapítulo 2.3 esta suma puede expresarse también como

$$\pi(\hat{r}^N) = \frac{\Delta \hat{r}^N}{h^{3N}} \int_N P(\hat{X}^N) d\hat{p}^N \quad (5.2.2)^*$$

Por otra parte, y de acuerdo con las mismas ideas, de la fórmula (2.4.24) se concluye que para moléculas inconfundibles

$$P(\hat{X}^N) = \frac{e^{-\beta H(\hat{X}^N)}}{\frac{1}{h^{3N}} \int_{2N} e^{-\beta H(\hat{X}^N)} d\hat{x}^N} \quad (5.2.3)$$

Al sustituir (5.2.3) en (2.2.2), simplificar y transponer $d\hat{r}^N = \Delta \hat{r}^N$, y tener en cuenta (2.4.28) se obtiene

$$\pi(\hat{r}^N) = \frac{\pi(\hat{r}^N)}{\Delta \hat{r}^N} = \frac{e^{-\beta \Sigma \phi} \int_N e^{-\beta \Sigma \frac{p^2}{2m}} d\hat{p}^N}{\int_N e^{-\beta \Sigma \frac{p^2}{2m}} d\hat{p}^N \int_N e^{-\beta \Sigma \phi} d\hat{r}^N} \quad (5.2.4)$$

Se ha definido así una densidad de probabilidad (ver páginas 26 y siguientes) de dar con un arreglo $\hat{r}^N$ independientemente de las velocidades. Al simplificar (5.2.4) resulta

$$\pi(\hat{r}^N) = \frac{e^{-\beta \Sigma \phi}}{\int_N e^{-\beta \Sigma \phi} d\hat{r}^N} \quad (5.2.5)$$

Si se recuerda la definición de la integral de configuración (fórmula 2.4.32) esta última igualdad se escribe

$$\pi(\hat{r}^N) = \frac{e^{-\beta \Sigma \phi}}{Z} \quad (5.2.6)$$

Copiando la fórmula (1.2.28), pero referida ahora a densidades de probabili-

* Obsérvese que sólo se hace la suma en p.

dad, puede definirse la densidad de probabilidad de un arreglo de n de las N moléculas, consideradas como indistinguibles en la forma

$$\pi_n(\hat{r}^N) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \dots \int_{N-n} \pi(\hat{r}^N) d\hat{r}_{n+1} \dots d\hat{r}_N \quad (5.2.7)$$

De manera que la densidad de probabilidad de dar con un arreglo de las N moléculas indistinguibles será simplemente, por analogía con la fórmula (1.2.29)

$$\pi_N(\hat{r}^N) = N! \pi(\hat{r}^N) \quad (5.2.8)$$

Son de interés para estas notas las densidades de probabilidad de orden 1 y 2, que según (5.2.7) estarán dadas por

$$\pi_1(\hat{r}^1) = \frac{N!}{(N-1)!} \int \dots \int_{N-1} \pi(\hat{r}^N) d\hat{r}_2 \dots d\hat{r}_N \quad (5.2.9)$$

$$\text{y} \quad \pi_2(\hat{r}^2) = \frac{N!}{(N-2)!} \int \dots \int_{N-2} \pi(\hat{r}^N) d\hat{r}_3 \dots d\hat{r}_N \quad (5.2.10)$$

En correspondencia a la fórmula (1.2.10) se puede definir ahora a la densidad de moléculas como

$$\rho = \frac{N}{|\Delta\hat{r}| v_T} \quad (5.2.11a)$$

En este caso $|\Delta\hat{r}| = \Delta V$ representa a un volumen elemental, de manera que $v_T |\Delta\hat{r}| = V$, que es el volumen total ocupado por el gas; esto permite escribir a (5.2.11a) en la forma

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (5.2.11b)$$

En seguida, y copiando las fórmulas (1.2.19) y (1.2.20) podrán ser definidas

las funciones g de orden 1 y de orden 2 como

$$g(1) = \frac{\pi_1(\hat{r}^1)}{\rho} \quad (5.2.12)$$

y

$$g(2) = \frac{\pi_2(\hat{r}^2)}{\rho^2} \quad (5.2.13)$$

Por otro lado, según lo expuesto respecto a la ec 1.2.42 se comprende que también es posible escribir las siguientes igualdades

$$\pi_1(\hat{r}^1) = \frac{\pi_1(\hat{r}^1)}{|\Delta\hat{r}^1|} \quad (5.2.14)$$

y

$$\pi_2(\hat{r}^2) = \frac{\pi_2(\hat{r}^2)}{|\Delta\hat{r}^2|} \quad (5.2.15)$$

Adicionalmente, debe recordarse que

$$\pi_2(\hat{r}^2) = \pi_2(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \quad (5.2.16)$$

es decir, representa la probabilidad de que haya una molécula localizada por $\hat{r}_1$ y, simultáneamente, otra localizada por $\hat{r}_2$. Las fórmulas (5.2.10a) a (5.2.16) son generales, tanto para el caso en que haya lugares preferenciales como cuando no sea así. Cuando no hay sitios preferenciales según (1.2.31) $\pi_1(\hat{r}_1) = \frac{N}{v_T}$ con lo cual toma la forma

$$\pi_1(\hat{r}^1) = \frac{N}{v_T |\Delta\hat{r}|} \quad (5.2.17a)$$

Pero según lo expresado para establecer la fórmula (5.2.11b) esto equivale a escribir, para el caso

$$\pi_1(\hat{r}^1) = \frac{N}{v} \quad (5.2.17b)$$

De manera que al tener en cuenta a (5.2.11b) y sustituir (5.2.17b) en (5.2.12) resultará que, cuando no hay sitios preferenciales

$$g(1) = 1 \quad (5.2.18)$$

Este resultado concuerda con el establecido para $G(1)$ en el subcapítulo 1.2. Si en estas condiciones se dividen miembro a miembro (5.2.13) entre (5.2.12) se encuentra que

$$\frac{g(2)}{g(1)} = \frac{\pi_2(\hat{r}^2)}{\rho \pi_1(\hat{r}_1)} \quad (5.2.19a)$$

$$\pi_2(\hat{r}^2) = \rho \frac{g(2)}{g(1)} \pi_1(\hat{r}_1) \quad (5.2.19b)$$

Sustituyendo (5.2.16) y (5.2.18) en (5.2.19b) se encuentra que, cuando no hay sitios preferenciales

$$\pi_2(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \left| \rho g(2) \right| \pi_1(\hat{r}_1) \quad (5.2.20)$$

$$\pi(\hat{r}_2/\hat{r}_1)$$

Según las ideas expuestas en la primera parte del subcapítulo 1.2 este resultado muestra que $g(2)$ es proporcional a la densidad de la probabilidad condicionada de que, habiendo una molécula definida por $\hat{r}_1$, exista otra definida por $\hat{r}_2$. Así resulta que $g(2)$ misma no es una probabilidad y por lo mismo puede, al igual que $G(2)$ tomar valores superiores a 1. Por lo demás, aún cuando (5.2.20) solamente es aplicable al caso en que no haya lugares preferenciales, la interpretación que acaba de hacerse ayudará a comprender el caso más general que, desde luego, requerirá que el análisis se haga a partir de (5.2.13). Por otra parte no debe olvidarse, según se hizo ver en el segundo caso del subcapítulo 1.2, que $G(2)$ (y con ella $g(2)$) es constante cuando no hay sitios preferenciales y su valor tiende a 1 cuando el número de moléculas y, en este caso, el volumen V crecen indefinidamente*.

* Para comprender mejor las ideas que se manejan en este capítulo se recomienda releer el subcapítulo 1.2 .

5.3 Consideraciones sobre la función de densidad radial

Volviendo al caso general, se dice que se llama función de densidad radial $g_2(r)$ a la distancia r de una cierta molécula dada, al valor promedio que

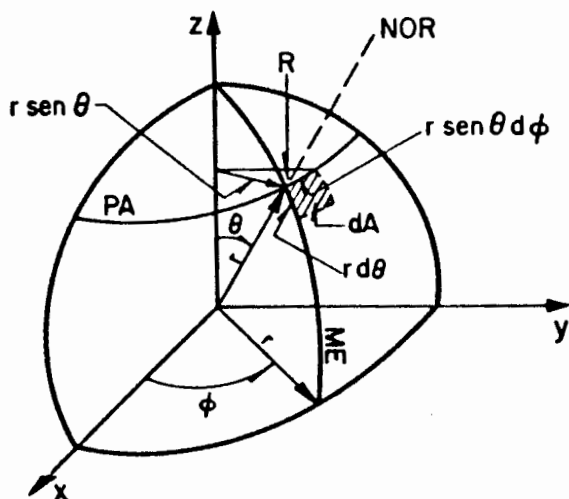


FIG 5.3.1

toma $g(2)$ para esa distancia r . Si, al pensar en el problema en tres dimensiones, se desea calcular este promedio, es conveniente usar casquetes esféricos de radio r . La posición de cada punto R (fig 5.3.1) queda así definida por el ángulo θ que fija al paralelo PA y el ϕ que determina al meridiano ME . Como el radio en el paralelo PA es $r \sin \theta$, un arco sobre éste valdrá $r \sin \theta d\phi$ y un arco sobre el meridiano ME valdrá $r d\theta$.

Así resulta que el área "elemental" en torno al punto R es igual a $r^2 \sin \theta d\theta d\phi$. Y, como el área del casquete de radio r es $4\pi r^2$, la función de densidad radial será

$$g_2(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_r(2) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (5.3.1)$$

Para el caso particular en que no haya sitios preferenciales se obtendrá $g_r(2) = 1$ y con ello

$$g_2(r) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi = 1 \quad (5.3.2)$$

Este resultado muestra que, al igual que $g(2)$, la función de densidad radial también vale 1 cuando no hay sitios preferenciales. Por supuesto que, de no ser el caso, habrá que calcular su valor a partir de la definición dada al principio de esta página.

Para mostrar la utilidad de las funciones $g_r(2)$ y $g_2(r)$ se procederá en dos etapas. En la primera se hará ver que, mediante ellas, es posible encontrar fórmulas alternativas a la de Van der Waals y sus variantes, formas que, en opinión de varios autores, son más eficientes. En la segunda etapa se hará un análisis de estas funciones para tratar de interpretar la naturaleza molecular de los distintos cuerpos, con atención especial a los líquidos.

Así, se empezará por hacer notar que, de las fórmulas (3.1.18) y (3.1.25), puede concluirse que la energía interna U puede expresarse en la forma

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log_e Q \quad (5.3.3)$$

A su vez, la función de partición Q , dada por (3.1.10) puede escribirse

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m)^{3N/2} (1/\beta)^{3N/2} Z \quad (5.3.4)$$

De manera que, al sustituir (5.3.4) en (5.3.3) se obtiene

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\log_e \frac{(2\pi m)^{3/2}}{N! h^{3N}} + \log_e Z - \frac{3N}{2} \log_e \beta \right) \quad (5.3.5)$$

Al efectuar la diferenciación indicada y tener en cuenta que el valor de la integral de configuración está dada por (2.4.32) resulta

$$U = + \frac{3N}{2\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \int_N e^{-\beta \Sigma \phi} d\hat{r}^N \quad (5.3.6)$$

Ahora, como se hizo en el capítulo 4, se puede establecer que

$$\Sigma \phi = \frac{N(N-1)}{2} \phi_{12} \quad (5.3.7)$$

Al sustituir (5.3.7) en (5.3.6) y recordar (2.4.21) se obtiene

$$U = \frac{3N k_B T}{2} - \frac{N(N-1)}{2} \int_N \frac{\phi_{12} e^{-\beta \Sigma \phi} d\hat{r}_1 \dots d\hat{r}^N}{Z} \quad (5.3.8)$$

Ordenando convenientemente resulta que

$$U = \frac{3N K_B T}{2} - \frac{1}{2} \int_1 \int_2 \phi_{12} N(N-1) \int_2 \int_N \frac{e^{-\beta \Sigma \phi}}{Z} d\hat{r}_3 \dots d\hat{r}_N d\hat{r}_1 d\hat{r}_2 \quad (5.3.9)$$

Así, puesto que $N(N-1) = \frac{N!}{(N-2)!}$ y al recordar la fórmula (5.2.6) se tendrá que

$$U = \frac{3N K_B T}{2} - \frac{1}{2} \int_1 \int_2 \phi_{12} \left(\frac{N!}{(N-2)!} \int_{N-2} \int \pi(\hat{r}^N) d\hat{r}_3 \dots d\hat{r}_N \right) d\hat{r}_1 d\hat{r}_2 \quad (5.3.10)$$

De manera que al considerar (5.2.10) resultará que

$$U = \frac{3N K_B T}{2} - \frac{1}{2} \int_1 \int_2 \phi_{12} \pi_2(\hat{r}^2) d\hat{r}_1 d\hat{r}_2 \quad (5.3.11)$$

Más, al tener en cuenta a (5.2.13) se encuentra finalmente que

$$U = \frac{3N K_B T}{2} - \frac{\rho^2}{2} \int_1 \int_2 g_r(2) d\hat{r}_1 d\hat{r}_2 \quad (5.3.12)$$

Se puede demostrar * que una forma alternativa de esta igualdad es

$$U = \frac{3N K_B T}{2} - 2\pi \rho^2 \Psi \int_0^\infty \phi_{12} g_2(r) r^2 dr \quad (5.3.13)$$

Más aun, valiéndose de algunos artificios matemáticos *, para la presión puede encontrarse que

$$\bar{p} = \frac{N K_B T}{\Psi} - \frac{2\pi \rho^2}{3} \int_0^\infty \frac{\partial \phi_{12}}{\partial r} g_2(r) r^3 dr \quad (5.3.14)$$

Si se compara esta última fórmula con la (4.3.2b) se ve que, en ambas, la presión dada por la ecuación de los gases perfectos (3.1.14) debe corregirse

* Ver "Elementos de teoría de líquidos para ingenieros hidráulicos".

mediante un sumando adicional que depende de los coeficientes viriales que, como se ha dicho, son difíciles de valuar y conducen a resultados poco aproximados; en tanto que al emplear (5.3.14) solamente se hace necesario conocer el potencial entre parejas de moléculas, ϕ_{12} y la función de densidad radial, la cual puede obtenerse por los procedimientos que se discutirán después. Esto significa que (5.3.13) y (5.3.14) pueden usarse aún para la fase líquida con razonable aproximación.

Por otra parte, supóngase ahora que las moléculas de un cuerpo están regularmente dispuestas y casi fijas como se indica en la figura 5.3.2, en donde se considera, por simplicidad, que se trata de un plano.

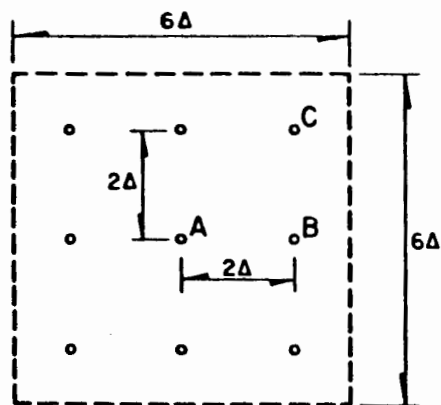


FIG 5.3.2

Imagínese que las moléculas estuvieran situadas a una distancia 2Δ como se muestra en la figura, siendo $\Delta = \sigma$, el radio efectivo de las moléculas. Como hay g moléculas la densidad "plana" en este caso estará dada por (fórmulas 5.2.11a y 11b)

$$\rho = \frac{g}{36 \Delta^2} = \frac{1}{4 \Delta^2} \quad (5.3.15)$$

De esta manera, por (5.2.13a) resultará que

$$g_r(2) = \frac{\pi_2(\hat{r}^2)}{\left(\frac{1}{4\Delta^2}\right)^2} = 16 \Delta^4 \pi_2(\hat{r}^2) \quad (5.3.16)$$

Pero en atención a (5.2.15), si se usa la probabilidad $\pi_2(\hat{r}^2)$ en vez de la densidad de probabilidad, resultará que

$$g_r(2) = 16 \pi_2(\hat{r}^2) \quad (5.3.17)$$

Por la definición de función de densidad radial dada en la página 84, resultará que, puesto que a la distancia $r = 2$ hay 4 moléculas,

$$g_2(r=2) = \frac{4 * 16 \pi_2(\hat{r}^2)}{2\pi * 2} *$$

o bien $g_2(r=2) = 5.1 \pi_2(\hat{r}^2)$ (5.3.18)

Así, supóngase que se tiene la certeza de que en A existe una molécula, de manera que la probabilidad de que otra esté en B (ver figura 5.3.2) fuera por ejemplo, 0.6, con lo cual podría aceptarse que, en forma similar a la discutida al analizar (5.2.20), $\pi_2(\hat{r}^2)$ tomará precisamente ese valor de 0.6. Resultaría entonces que

$$g_2(r=2) = 3.06$$

Por supuesto que si existiera la certeza de que hay una molécula en A y una en B resultaría que $g_2(r=2) = 5.1$.

Al repetir el mismo tipo de análisis para los puntos A y C se encontraría, de manera similar, un valor para $g_2(r=\sqrt{8})$, de suerte que podría construirse una gráfica como la mostrada en la figura 5.3.3, que diera la variación de $g_2(r)$ contra r .

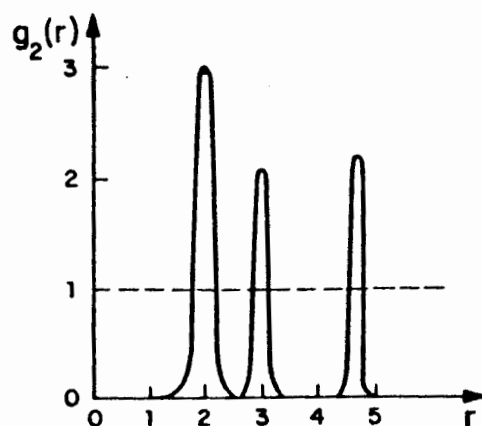


FIG 5.3.3

* Obsérvese que no se ha incluido la Δ porque debería figurar, si se hiciera la suma en el numerador, como la hecha en (5.3.1), en los dos términos de la fracción.

Se comprende así que entre más probable sea que a una distancia r dada se encuentre una segunda molécula, la gráfica se haría más pronunciada para ese valor y recíprocamente, de modo que si la probabilidad de dar con esa segunda molécula disminuyera, las ordenadas serían menores y los "anchos" de la gráfica en torno a los puntos r se harían más amplios. Por lo demás, podría verse que las ordenadas serían cero para puntos con $r < \sigma$, pues de acuerdo con lo asentado en la fig 1.5.2, las moléculas no podrían acercarse más. Más aún, habría zonas de ordenada también nula en aquellas distancias en las que el ordenamiento de las moléculas implicara que no puede encontrarse una segunda molécula.

Ahora bien, estudios realizados mediante difracción de rayos X o con haces de neutrones han permitido corroborar las predicciones que se pueden hacer simulando numéricamente * el comportamiento de las moléculas para deducir de allí las variaciones de $g_2(r)$ respecto a r . De acuerdo con estos resultados la sombra del espectro de difracción que se obtiene es más marcada en donde el valor de $g(r)$ es mayor y con ello la probabilidad de dar con una segunda molécula. Cuando estos estudios se hacen en un sólido cristalino, cuyas moléculas están regularmente dispuestas, se encuentran gráficas del todo similares a la de la figura 5.3.3. En cambio cuando se hacen para un líquido, el espectro es el mostrado en las figuras 5.3.4a y 5.3.4b. Lo

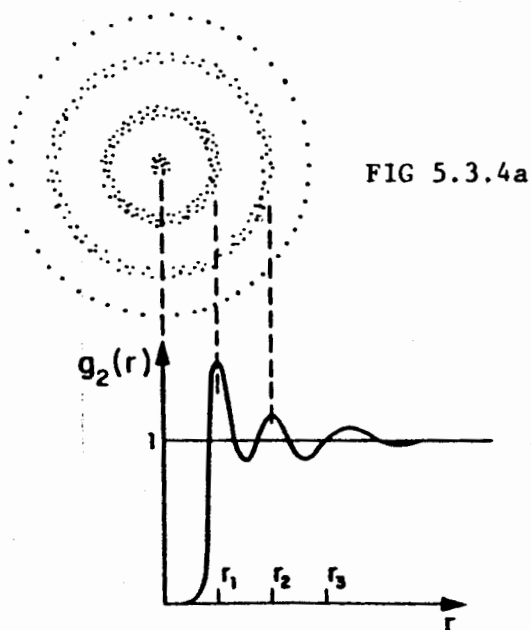


FIG 5.3.4b

* Ver "Non-newtonian phenomena in simple fluids". Evans, Hanley y Hess Physics today, January 1984, Págs 26 a 31.

interesante de este resultado es que permite comprender que en un líquido el arreglo de las moléculas se va perdiendo con la distancia, puesto que para valores de r grandes, $g_2(r)$ tiende a uno, como ocurre en el caso en que ya no hay lugares preferenciales. (ver fórmula 5.2.18).

Por lo demás, la gráfica 5.3.4a y 4b, permite asegurar que la movilidad de las moléculas de los líquidos es mayor que la de los sólidos. Pero hay más; para distancias Δ similares a las escogidas en el ejemplo numérico hecho con la figura 5.3.2, no son raros valores de $g_2(r)$ próximos a 3, como el encontrado, lo cual significa que, no obstante su movilidad, las moléculas de los líquidos se hallan separadas entre sí a distancias no mayores que las que hay entre las moléculas de los sólidos. Finalmente, cabe mencionar que si los estudios se hacen con un gas no se obtiene ningún resultado coherente dado que, como se ha dicho, sus moléculas forman un caos en continuo movimiento.

Todas estas circunstancias llevaron a varios investigadores a formular teorías sobre la estructura molecular de los líquidos. Según Kirkwood la fase líquida ocurre cuando quedan "huecos" entre las moléculas del sólido, los cuales son continuamente reocupados por otras moléculas que a su vez, dejan nuevos huecos, pero las distancias entre ellas no cambian sustancialmente. Llamando número de coordinación al número de moléculas que rodean a una dada, Bernal considera que la fase líquida se presenta cuando, sin variar sensiblemente las distancias entre las moléculas, los números de coordinación se tornan inestables y dice que por ejemplo, es posible hacer con hexágonos un arreglo estable en un espacio muy grande, pero no es posible hacerlo con pentágonos, de modo que si una distribución ideal plana hexagonal se volviera pentagonal, habría continuamente posibilidades de reacomodo. Alder y Wainwright han tratado de explicar la fase líquida estudiando los movimientos caóticos de moléculas que según la amplitud de sus desplazamientos pueden llegar a intercambiar sus posiciones.

Independientemente de todas estas teorías subsiste un hecho: desde el punto de vista de su arreglo molecular, los líquidos se parecen más a los sólidos que a los gases, al grado de que los estudios más recientes* parecen

* Ver "Non-newtonian phenomena in simple fluids" Op cit.

confirmar las ideas de Maxwell, según las cuales "un fluido viscoso se comporta como lo haría un sólido elástico si fuera periódicamente licuado en un instante y otra vez solidificado, de modo que en cada nuevo ciclo fuera un sólido elástico sin deformación".

Podría alargarse esta disertación con reflexiones sobre la existencia de la superficie libre en los líquidos y los fenómenos asociados a ella, como la tensión superficial, la nucleación o los cambios de fase. O bien podrían hacerse referencias a las peculiaridades del agua, que siendo el líquido por excelencia, resulta que se comporta como un líquido atípico. Sin embargo, se ha preferido reducir la extensión de estas notas remitiendo al lector interesado a dos trabajos de excelente calidad que, en orden de dificultad, son "Gases, liquids and solids" D. Tabor, Cambridge, 1979 y "Liquid State Physics" C.A. Croxton, Cambridge, 1974*.

Por otra parte, al examinar el material hasta aquí expuesto en las notas, resaltan dos cuestiones. La primera es el progreso alcanzado en el estudio de los fluidos gracias a la introducción de dos conceptos fundamentales que son las funciones de partición, Q , y la de densidad radial, $g_2(r)$. Dado el carácter exponencial de la primera puede pensarse en ampliarla para englobar otros tipos de energía (además de la potencial y la cinética) como serían, en el caso del agua, las acciones de naturaleza eléctrica, por el carácter polar de sus moléculas. Por lo que concierne a $g_2(r)$ las perspectivas parecen todavía más favorables, en atención a la posibilidad de obtenerla por simulación numérica** y de comprobar su valor experimentalmente.

La segunda cuestión es que, no obstante estas posibilidades, debido a la complejidad de los líquidos reales, el empleo de una y otra funciones presenta aún grandes dificultades y, por ahora, se limita al estudio de líquidos "simples" y tan poco usuales como los constituidos por el neón o el argón cuando están sometidos a elevadas presiones y muy bajas temperaturas.

Sin embargo, para terminar con este capítulo resulta conveniente señalar que,

* En su defecto puede verse "Elementos de teoría de líquidos para ingenieros hidráulicos", Op cit.

** Los intentos para valuar la función de densidad radial analíticamente han sido hasta ahora poco satisfactorios.

no obstante las semejanzas en la estructura molecular entre sólidos y líquidos, se acostumbra estudiar el comportamiento de estos últimos a partir de principios establecidos para los gases. Independientemente de la justificación que pudiera tener esa costumbre, el lector puede sacar de este hecho sus propias conclusiones.

6. LA DISTRIBUCION DE PROBABILIDADES DE MAXWELL

6.1 Introducción

La distribución de probabilidades de la velocidad que puede alcanzar una molécula de un gas que se encuentra a determinada temperatura fue encontrada originalmente por Maxwell. Los resultados que se obtienen a partir de esta distribución permiten comprender mejor las ideas expuestas al principio del subcapítulo 1.6 . Por otra parte, tales resultados se usarán también en el subcapítulo 7.1 . De aquí el interés en estudiar la distribución de Maxwell.

6.2 Deducción de la distribución de Maxwell

De acuerdo con las fórmulas (2.3.4) y (2.4.12), la probabilidad de dar con un arreglo $\hat{X}^N$ de las moléculas (supuestas inconfundibles) de un gas es

$$P(\hat{X}^N) = \frac{e^{-\beta H(\hat{X}^N)}}{\sum^N e^{-\beta H(\hat{X}^N)}} \quad (6.2.1)$$

Utilizando (2.3.4) también puede escribirse

$$P(\hat{X}^N) = \frac{e^{-\beta H(\hat{X}^N)}}{\frac{1}{h^{3N}} \int_{2N} e^{-\beta H(\hat{X}^N)} d\hat{x}^N} \quad (6.2.2)$$

Siguiendo las ideas expresadas al principio del capítulo 5 imagínese que ahora lo que interesa conocer es la probabilidad $F(\hat{p}^N)$ de dar con un arreglo de momenta de las moléculas del gas, independientemente de las posiciones que ocupan. Como se hizo entonces, para encontrar esta probabilidad, ahora sería necesario sumar las probabilidades de todos los arreglos $\hat{X}^N$ que tuvieran el mismo $\hat{p}^N$, lo que en vez de (5.2.1) implica escribir

$$F(\hat{p}^N) = \sum(r) P(\hat{X}^N) \quad (6.2.3)$$

Por las mismas razones que las enunciadas para establecer (5.2.2), esta última suma se puede escribir en la forma

$$F(\hat{p}^N) = \frac{\Delta \hat{p}^N}{h^{3N}} \int_N P(\hat{X}^N) d\hat{r}^N \quad (6.2.4)$$

Si se sustituye (6.2.2) en (6.2.4) y se traspone a $\Delta \hat{p}^N$ resulta

$$f(\hat{p}^N) = \frac{F(\hat{p}^N)}{\Delta \hat{p}^N} = \frac{\frac{1}{h^{3N}} \int_N e^{-\beta H(\hat{X}^N)} d\hat{r}^N}{\frac{1}{h^{3N}} \int_N e^{-\beta H(\hat{X}^N)} d\hat{x}^N} \quad (6.2.5a)$$

Más, al tener en cuenta a (2.4.38) resulta que

$$f(\hat{p}^N) = \frac{e^{-\beta \sum \frac{\hat{p}^2}{2m}} \int_N e^{-\beta \sum \phi} d\hat{r}^N}{\int_N e^{-\beta \sum \frac{\hat{p}^2}{2m}} d\hat{p}^N \int_N e^{-\beta \sum \phi} d\hat{r}^N} \quad (6.2.5b)$$

De manera que al simplificar se obtiene

$$f(\hat{p}^N) = \frac{e^{-\beta \sum \frac{\hat{p}_i^2}{2m}}}{\int_N e^{-\beta \sum \frac{\hat{p}_i^2}{2m}} d\hat{p}^N} \quad (6.2.6)$$

En forma similar a la usada para establecer (5.2.7) puede ahora definirse la densidad de probabilidad de dar con un arreglo $\hat{p}^n$ de momenta de n de las N moléculas, es decir

$$f_n(\hat{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int_{N-n} \dots \int f(\hat{p}^N) d\hat{p}_{n+1} \dots d\hat{p}_N \quad (6.2.7)$$

Para el caso particular en que $n=1$, al sustituir (6.2.6) en (6.2.7) y desarrollar se obtiene

$$f_1(\hat{p}^1) = N \frac{\int_{N-1} \dots \int e^{-\beta \frac{\hat{p}_1^2}{2m}} e^{-\beta \frac{\hat{p}_2^2}{2m}} e^{-\beta \frac{\hat{p}_N^2}{2m}} d\hat{p}_2 \dots d\hat{p}_N}{\int_N e^{-\beta \frac{\hat{p}_1^2}{2m}} e^{-\beta \frac{\hat{p}_2^2}{2m}} e^{-\beta \frac{\hat{p}_N^2}{2m}} d\hat{p}_1 \dots d\hat{p}_N} \quad (6.2.8)$$

De esta manera al simplificar resulta que la densidad de probabilidad de que las N moléculas inconfundibles tuvieran un momentum $\hat{p}^1$ estaría dada por

$$f_1(\hat{p}^1) = N \frac{e^{-\beta \frac{\hat{p}_1^2}{2m}}}{\int_N e^{-\beta \frac{\hat{p}_1^2}{2m}} d\hat{p}_1} \quad (6.2.9)$$

Pero de acuerdo con la interpretación dada a la fórmula (1.2.23b), esto sig

nifica que para cada una de las N moléculas indistinguibles habrá una densidad de probabilidad de tener el momentum $\hat{p}^1$ cuyo valor será

$$f_u(\hat{p}) = \frac{e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}}}{\int e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} d\hat{p}} \quad (6.2.10)$$

El subíndice u se refiere a la distribución de momenta para una molécula. Se ha omitido el índice 1 porque, como se hizo ver en el subcapítulo 1.2 (fórmula 1.2.11), (6.2.10) es válida para cada P_i que se escoja. Por otra parte, al establecer la fórmula (3.1.9) se hizo ver que el denominador vale

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} d\hat{p} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (6.2.11)$$

De manera que al sustituir (6.2.11) en (6.2.10) resulta

$$f_u(\hat{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} \quad (6.2.12)$$

Es interesante destacar que, por una parte, $\hat{p}^2$ es un escalar igual al cuadrado del módulo de $\hat{P}$ y que, por la otra, todos los momenta de módulo $|\hat{P}|$ (para cualquier dirección en el espacio de tres dimensiones) tendrán su extremo terminal alojado en un casquete esférico de área $4\pi \hat{p}^2$. En tales condiciones, si lo que interesa es conocer el valor medio del módulo de $\hat{P}$, según la fórmula (1.2.40) deberá tenerse que

$$|\bar{\hat{P}}| = \int_0^{\infty} f_u(\hat{p}) P 4\pi P^2 dp \quad (6.2.13)*$$

Los límites corresponden a la idea ya expresada de que las velocidades y con ella los momenta pueden estar comprendidos entre cero e infinito.

* Obsérvese que se considera como "incrementos de volumen" a $4\pi P^2 dp$.

Ahora bien, puesto que $p = m V$, resultará que

$$p^3 = m^3 V^3, dp = m dV, \frac{p^2}{2m} = \frac{m \bar{V}^2}{2} \text{ y } |\bar{\hat{p}}| = m \bar{V},$$

siendo $\bar{V}$ el módulo de la velocidad media.

Teniendo en cuenta esta circunstancia al sustituir (6.2.12) en (6.2.13) se obtiene

$$m \bar{V} = \int_0^\infty \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m V^2}{2}} 4\pi m^3 V^3 dV \quad (6.2.14)$$

Al simplificar, recordar (2.30) y ordenar convenientemente resulta

$$\bar{V} = \int_0^\infty \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m V^2}{2}}}_{f(V)} V \underbrace{4\pi V^2 dV}_{dV} \quad (6.2.15)$$

Por analogía con la fórmula (1.2.40), dado que se busca la media de V y que $4\pi V^2 dV$ es el "incremento de volumen de velocidad", resulta que la densidad de probabilidad de que una molécula tenga una velocidad de módulo V está dada por la fórmula de Maxwell

$$f(V) = \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m V^2}{2}} \quad (6.2.16)$$

Mas, volviendo a (6.2.15), ésta puede escribirse también como

$$\bar{V} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\beta \frac{m V^2}{2}} V^2 V dV \quad (6.2.17)$$

En cualquier tabla de integrales puede verse que

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (6.2.18)$$

Al asimilar la integral que aparece en (6.2.17) a la forma (6.2.18), de la

primera se concluye que

$$\bar{V} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2 K_B T}{m} \right)^2 \quad (6.2.19)$$

Al simplificar se obtiene

$$\bar{V} = \left(\frac{8 K_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (6.2.20)$$

También es de interés conocer la velocidad media cuadrática, cuyo módulo al cuadrado valdrá, por lo antes dicho

$$\bar{V}^2 = \int_0^\infty f(V) V^2 4\pi V^2 dV \quad (6.2.21)*$$

Al sustituir (6.2.16) y ordenar convenientemente resulta

$$\bar{V}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{m V^2}{2}} (V^2)^2 dV \quad (6.2.22)$$

También en una tabla de integrales puede verse que

$$\int_0^\infty (X^2)^n e^{-ax^2} dx = \frac{1 * 3 * 5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (6.2.23)$$

De esta manera al calcular la integral que aparece en (6.2.22) en la forma indicada por (6.2.23), resulta

$$\bar{V}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} \sqrt{\pi} \left(\frac{2 K_B T}{m} \right)^{5/2} \quad (6.2.24)$$

Al simplificar se obtiene

$$\bar{V}^2 = \frac{3 K_B T}{m} \quad (6.2.25)**$$

* Obsérvese que se ha escrito V^2 en lugar de V , como aparece en (6.2.15)

** Resulta interesante observar que el módulo de la velocidad media cuadrática puede considerarse formado por la suma de los cuadrados de los módulos de sus tres componentes y que, si dado el caos molecular éstos se consideraran iguales, cada uno tendrá por valor simplemente $v_o^2 = (K_B T/m)$

A fin de comparar los valores de la velocidad media cuadrática y la velocidad media se dividirá la raíz cuadrada de (6.2.25) entre (6.2.20)

$$\frac{\sqrt{\bar{V}^2}}{\bar{V}} = \left(\frac{3\pi}{8} \right)^{1/2} \quad (6.2.26)$$

De aquí se concluye que $\sqrt{\bar{V}^2} = 1.085 \bar{V}$, es decir que el módulo de la velocidad media es ligeramente (8.5%) más pequeño que el de la velocidad media cuadrática, de modo que en aproximaciones toscas podrían tomarse indistintamente.

Por otra parte, si ambos miembros de (6.2.25) se multiplican por $m/2$ se obtiene

$$\frac{m \bar{V}^2}{2} = \frac{3}{2} K_B T \quad (6.2.27)$$

Y al multiplicar ambos miembros por N , el número de moléculas resulta que

$$N \frac{m \bar{V}^2}{2} = \frac{3}{2} N K_B T \quad (6.2.28)$$

De acuerdo con (3.1.27) también puede escribirse

$$U = 3N \frac{m \bar{V}^2}{2} \quad (6.2.29)$$

Este resultado muestra que la velocidad media cuadrática es la adecuada para expresar la energía interna de las moléculas. Por lo demás, es muy interesante comparar las fórmulas (6.2.28) y (6.2.29) con las obtenidas al principio del subcapítulo 1.6, en donde se emplearon criterios de cálculo muy toscos.

7. TEORIA CINETICA DE LOS FLUIDOS

7.1 *Introducción*

La segunda parte de estas notas tiene tres objetivos. El primero es mostrar cómo las ecuaciones fundamentales de la Hidrodinámica corresponden a casos particulares de la ecuación de Boltzmann generalizada. El segundo consiste en estudiar la forma en que se transmiten perturbaciones espontáneas en un fluido, partiendo de las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas. En uno y otro casos se destacará la importancia de las simplificaciones introducidas para obtener tales resultados.

El tercer objetivo es mostrar el manejo de algunos métodos de la Hidrodinámica molecular en los casos más sencillos.

Como en la primera parte, se empezará por presentar una serie de conceptos de Física y Matemáticas que ayuden a la comprensión del material que se expondrá después.

7.2 Teoría elemental de los coeficientes de transporte

Por el hecho de que las moléculas de un fluido están en continuo movimiento puede pensarse que, cuando se desplazan, transportan con ellas ciertas magnitudes físicas, como la masa, la energía y el momentum. Asociados a esos "acarreos" existen tres coeficientes que, en su conjunto se llaman "de transporte". El primero está relacionado con la masa y se denomina de difusión; el segundo, ligado a la energía, se llama de conductividad térmica; y, el tercero, vinculado al momentum, se llama de viscosidad. La determinación de los tres está relacionada con el concepto de distancia media entre choques que se discute a continuación.

En la figura 7.2.1 se muestra una molécula que viaja en la dirección D, en cuyo entorno hay dos moléculas F_1 y F_2 que se consideran instantáneamente fijas. La molécula M chocará si la posición de F_1 ó F_2 es tangente (o secante) a un "tubo" imaginario cuyo eje coincida con la dirección D y cuya sección transversal tenga un área $\pi \sigma^2$, siendo σ el diámetro de las moléculas. Por ejemplo si F_1 ocupara la posición mostrada con

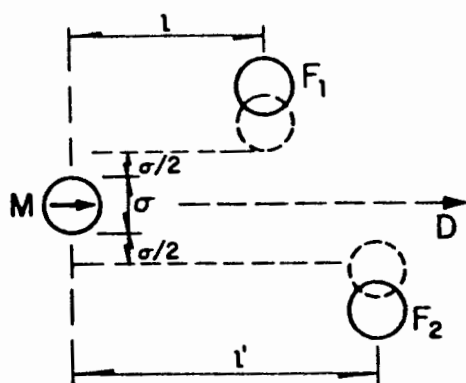


FIG 7.2.1

trazo puntuado la distancia que recorrería M antes de chocar sería l , en tanto que si no fuera el caso y en cambio F_2 estuviera en el sitio

indicado con trazo discontinuo, la distancia antes del choque sería l' .

Ahora bien, si la molécula móvil M estuviera rodeada por las moléculas $F_1, F_2, \dots, F_N$ instantáneamente fijas, las distancias que M podría recorrer antes de chocar, si se desplazara en las direcciones $D_1, D_2, \dots, D_N$ serían $l_1, l_2, \dots, l_N$ como se muestra en la figura 7.2.1. Se llamará distancia media entre choques, λ , al promedio de estas distancias l_i , es decir

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^N \ell_i}{N} \quad (7.2.1)$$

Si se multiplica y se divide a esta expresión por y entre el área $\pi \sigma^2$ se obtiene

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^N (\pi \sigma^2 \ell_i)}{N \pi \sigma^2} \quad (7.2.2)$$

En estas condiciones la suma que aparece en el numerador se puede considerar igual al volumen que rodea a la molécula M, en cuyo entorno están

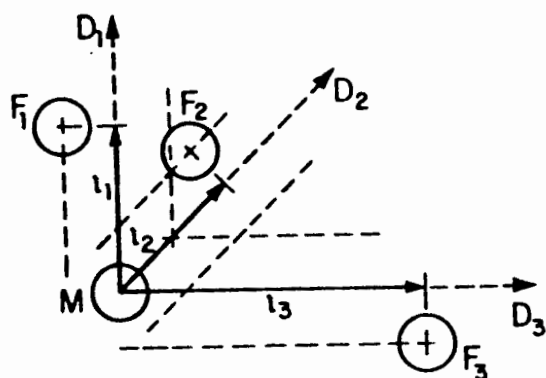


FIG 7.2.2
las moléculas $F_1, F_2 \dots F_N$. Y como la densidad en este entorno es $\rho = N/V$, de (7.2.2) se concluye que la distancia media entre choques vale

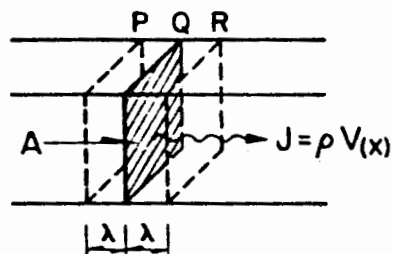
$$\lambda = \frac{V}{N \pi \sigma^2} \quad *$$

O bien

$$\lambda = \frac{1}{\rho \pi \sigma^2} \quad (7.2.3)$$

En la figura 7.2.3 se muestra un flujo de moléculas $J = \rho V_{(k)}$ en una cierta dirección x y a través de un plano Q normal a esta dirección. Se supone que

la densidad crece en el sentido del flujo, de tal modo que en el plano P "anterior" al Q vale $\rho - \frac{\partial \rho}{\partial x} \Delta x$ y en el plano R "posterior", vale $\rho + \frac{\partial \rho}{\partial x} \Delta x$



Se puede suponer que las moléculas están moviéndose con la velocidad media V calculada en el capítulo 6; pero de tal manera que la sexta parte de ellas

FIG 7.2.3

* En realidad el número de moléculas en el entorno V es $N+1$ considerando también a la molécula móvil, mas si N es muy grande, como ocurre "en la realidad", puede suponerse que $\rho \approx \frac{N+1}{V}$. Por otro lado en este enfoque tosco no se ha tenido en cuenta el potencial de atracción entre moléculas, hecho que no podrá ignorarse en otros casos.

viaje en la dirección x , como se dijo en el subcapítulo 1.6 (ver figura 1.6.1b). En esta forma, si la distancia Δx entre los planos P y Q se escoge igual a λ se puede pensar que las moléculas provenientes de P en la dirección x alcanzarían a llegar a Q, en tanto que si Δx fuera mayor que λ , muchas de estas moléculas no llegarían a Q porque habrían chocado antes y desviado su curso. Como otro tanto puede decirse para las moléculas que provenientes de R llegaran a Q al viajar con velocidad $\bar{V}$ en la dirección contraria a x , resultará que el flujo a través de Q estaría dado por

$$\rho V_{(x)} A = \frac{\bar{V}}{6} A \left(\rho - \frac{\partial \rho}{\partial x} \lambda \right) - \frac{\bar{V}}{6} \left(\rho + \frac{\partial \rho}{\partial x} \lambda \right) A \quad (7.2.4)$$

En esta fórmula A es el área de la sección transversal en donde se estudia el flujo. Simplificando (7.2.4) se obtiene

$$J = \rho V_{(x)} = - \left[\frac{\bar{V}}{3} \lambda \right] \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (7.2.5)$$

Se llama coeficiente de difusión D al primer factor del segundo miembro de esta igualdad

$$D = \frac{\bar{V} \lambda}{3} \quad (7.2.6)$$

Al recurrir a las fórmulas (6.2.20) y (7.2.3), (7.2.6) resulta

$$D = \frac{1}{3\rho \pi \sigma^2} \left(\frac{8 K_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$\text{O bien} \quad D = \frac{1}{3\rho \sigma^2} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{K_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (7.2.7)$$

Si ahora se designa por u a la energía de cada molécula, el producto $pu = U$ será igual a la energía interna por unidad de volumen de una cierta masa de fluido. En correspondencia al flujo J anteriormente estudiado, se llamará flujo de energía por unidad de área en la dirección x a la magnitud $q = U V_{(x)}$. Para valuar este flujo se pueden hacer, por supuesto, las mismas consideraciones que las hechas para establecer la fórmula (7.2.4), de

tal modo que, si la energía interna aumenta en el sentido del flujo, se tendrá

$$U V_{(x)} A = \rho \frac{\bar{V}}{6} A \left(u - \frac{\partial u}{\partial x} \lambda \right) - \rho \frac{\bar{V}}{6} A \left(u + \frac{\partial u}{\partial x} \lambda \right) \quad (7.2.8)*$$

De modo que al simplificar se obtiene

$$U V_{(x)} = - \rho \frac{\bar{V}}{3} \lambda \frac{\partial u}{\partial x} \quad (7.2.9)$$

Por otra parte si se supone que el flujo es a volumen constante, de la fórmula (1.6.13) se concluye que

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\Delta u}{\Delta x} = C_v \frac{\Delta T}{\Delta x} = C_v \frac{\partial T}{\partial x} \quad (7.2.10)$$

Al sustituir (7.2.10) en (7.2.9) resulta que

$$q = U V_{(x)} = - \frac{\rho}{3} C_v \lambda \bar{V} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (7.2.11)$$

En este caso se llama coeficiente de conductividad térmica, K, a la magnitud definida como

$$K = \frac{\rho}{3} C_v \lambda \bar{V} \quad (7.2.12)$$

La sustitución de (6.2.20) y (7.2.3) en (7.2.12) conduce a

$$K = \frac{\rho C_v}{3} \frac{1}{\rho \pi \sigma^2} \left(\frac{8 K_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

O bien

$$K = \frac{C_v}{3 \sigma^2} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{K_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (7.2.13)$$

* En esta expresión se supone que ρ es constante.

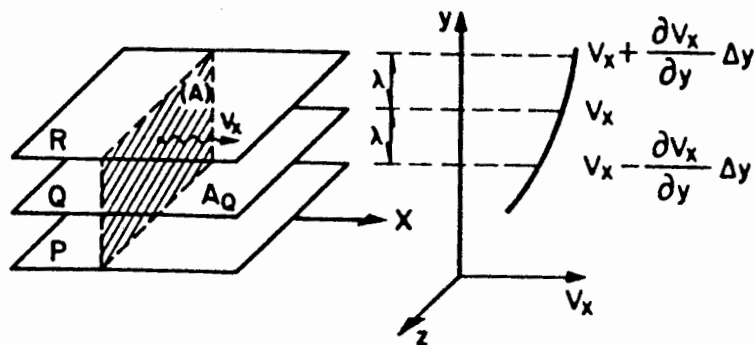


FIG 7.2.4

Supóngase ahora que a través de cierta área (A) está fluyendo un fluido en la dirección x con una velocidad V_x creciente en el sentido y como se indica en la figura 7.2.4. Con ésto quiere decirse que si la velocidad en el plano Q paralelo al flujo es V_x , en un plano paralelo a éste y arriba de él será $V_x + \frac{\partial V_x}{\partial y} \Delta y$, en tanto que en otro, también paralelo, pero abajo, será $V_x - \frac{\partial V_x}{\partial y} \Delta y$.

Por tratarse de un fluido, se puede aceptar que, en adición a la velocidad general de escurrimiento V_x , las moléculas también se mueven con velocidades $\bar{V}$ mucho mayores que V_x , y de tal manera que, como en los casos anteriores, la sexta parte de las moléculas viaja (animada de una velocidad de módulo $|\bar{V}|$) en el sentido del eje y y que otra sexta parte viaja en sentido contrario. Esto significa que, si los planos R , Q y P están colocados a la distancia λ entre choques, habrá moléculas que provenientes de R lleguen a Q llevando un momentum en la dirección x que, para cada una de ellas valdrá $m (V_x + \frac{\partial V_x}{\partial y} \lambda)$. Como el flujo de estas moléculas es $\rho \frac{\bar{V}}{6} A_Q$, resultará que las moléculas que lleguen al área A_Q (paralela al flujo) aportarán un incremento de momentum por unidad de tiempo de valor $\rho \frac{\bar{V}}{6} A_Q m (V_x + \frac{\partial V_x}{\partial y} \lambda)$. Simultáneamente llegarán a A_Q , provenientes de P , otras moléculas que, sin haber chocado, causen una disminución de momentum por unidad de tiempo, de valor $-\rho \frac{\bar{V}}{6} A_Q m (V_x - \frac{\partial V_x}{\partial y} \lambda)$. Puesto que la fuerza es el cambio de momentum por unidad de tiempo resultará que estos

flujos de momentum han engendrado una fuerza F alojada en A_Q , de valor

$$F_x = \rho \frac{\bar{V}}{6} A_Q m \left(V_x + \frac{\partial V_x}{\partial y} \lambda \right) - \rho \frac{\bar{V}}{6} A_Q m \left(V_x - \frac{\partial V_x}{\partial y} \lambda \right) \quad (7.2.14)$$

Si se llama esfuerzo "cortante" τ_{xy} al cociente de dividir F_x entre el área A_Q , al simplificar (7.2.14) resulta que

$$\tau_{xy} = \left(\rho \frac{m \bar{V} \lambda}{3} \right) \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad (7.2.15)$$

En este caso el primer factor del miembro derecho de (7.2.15) se designará como coeficiente de viscosidad μ , y se escribirá

$$\mu = \rho \frac{m \bar{V} \lambda}{3} \quad (7.2.16)$$

Al recurrir una vez más a las fórmulas (6.2.20) y (7.2.3), de (7.2.16) se obtiene

$$\mu = \rho \frac{m}{3} \frac{1}{\rho \pi \sigma^2} \left(\frac{8 K_B T}{m} \right)^{1/2}$$

O bien

$$\mu = \frac{1}{3 \sigma^2} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} (m K_B T)^{1/2} \quad (7.2.17)$$

Las fórmulas (7.2.6), (7.2.12) y (7.2.16) sugieren que existe una estrecha relación entre los tres coeficientes de transporte. Así por ejemplo de (7.2.6) y (7.2.16) puede concluirse que

$$\mu = \rho m D \quad (7.2.18)$$

Sin embargo, este tipo de fórmula debe manejarse con cautela porque no puede olvidarse la tosquedad de los procedimientos empleados en este subcapítulo.

7.3 Algunos resultados de la Mecánica del medio continuo

En la figura 7.3.1 se muestra un tetraedro diferencial en el entorno de un punto de un medio continuo, homogéneo e isótropo. Si sobre la cara ABC definida por su normal λ actúa un esfuerzo π , éste resulta equilibrado por

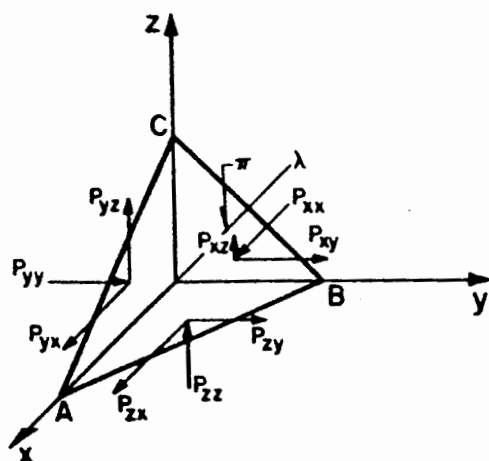


FIG 7.3.1

las seis componentes de un tensor simétrico, llamado de esfuerzo, alojadas en las tres caras restantes como se muestra en la figura. Debe recordarse que para los esfuerzos cortantes se admite que $P_{ij} = P_{ji}$ y que estos valores están relacionados con la rapidez con que se producen las deformaciones. Los esfuerzos normales están constituidos por la suma de la presión $\bar{P}$ en el punto más elementos también ligados con las deformaciones. Las relaciones entre los esfuerzos cortantes

y las partes de los esfuerzos normales que dependen de la rapidez de deformación se llaman ecuaciones de compatibilidad. De esta manera el tensor esfuerzo se escribe como la suma

$$\{ P_{ij} \} = \begin{Bmatrix} \bar{P} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{P} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{P} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{Bmatrix} \quad (7.3.1)$$

Si V_x , V_y y V_z son los módulos de las componentes de la velocidad $\hat{v}$; μ es el coeficiente de viscosidad; y, n el módulo de Poisson y si además se establece que

$$\alpha = 2\mu(1 + n) \quad (7.3.2)$$

Entonces las ecuaciones de compatibilidad que definen a las componentes del

segundo sumando de (7.3.1) son, para los normales

$$-\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{1}{3} (\sigma_x - n(\sigma_y + \sigma_z)) \quad (7.3.3a)$$

$$-\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{1}{3} (\sigma_y - n(\sigma_x + \sigma_z)) \quad (7.3.3b)$$

$$y \quad -\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{1}{3} (\sigma_z - n(\sigma_x + \sigma_y)) \quad (7.3.3c)$$

Y para los cortantes

$$\tau_{xy} = -\mu \left(\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) \quad (7.3.4a)$$

$$\tau_{xz} = -\mu \left(\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) \quad (7.3.4b)$$

$$y \quad \tau_{yz} = -\mu \left(\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial V}{\partial y} \right) \quad (7.3.4c)$$

Si se suman miembro a miembro las tres ecuaciones (7.3.3) y se recuerda la definición de divergencia, $\hat{V} \cdot \hat{V} = \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z}$, se obtiene

$$-\hat{V} \cdot \hat{V} = \frac{1-2n}{3} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (7.3.5)$$

Por otro lado, recordando que para cada punto $\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z$ es un invariante, se establece que

$$\sigma = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3} \quad (7.3.6)$$

Al sustituir (7.3.6) en (7.3.5) resulta que

$$\sigma = - \frac{3}{3(1 - 2n)} \hat{V} \cdot \hat{V} \quad (7.3.7)$$

Más aún, si se acepta que los lados de un paralelepípedo diferencial son dx , dy y dz antes de la deformación y $(1 + \frac{\partial V_x}{\partial x})dx$, $(1 + \frac{\partial V_y}{\partial y})dy$ y $(1 + \frac{\partial V_z}{\partial z})dz$ después de ella, la deformación volumétrica unitaria se puede expresar como

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\left(\left(1 + \frac{\partial V_x}{\partial x}\right) \left(1 + \frac{\partial V_y}{\partial y}\right) \left(1 + \frac{\partial V_z}{\partial z}\right) - 1 \right) dx dy dz}{dx dy dz} \quad (7.3.8)$$

De modo que simplificando e ignorando los términos de orden superior resulta que

$$\frac{\Delta V}{V} = \hat{V} \cdot \hat{V} \quad (7.3.9)$$

La sustitución de (7.3.4) en (7.3.7) conduce a

$$\sigma = - \left(\frac{3}{3(1 - 2n)} \right) \left(\frac{\Delta V}{V} \right) \quad (7.3.10)$$

Esta expresión permite identificar al primer factor del segundo miembro como el coeficiente de deformación volumétrica, dado por

$$v = \frac{3}{3(1 - 2n)} \quad (7.3.11)$$

En adición, la fórmula (7.3.3a) puede escribirse en la forma

$$- 3 \frac{\partial V_x}{\partial x} = \sigma_x - n(\sigma_y + \sigma_z) + n \sigma_x - n \sigma_x$$

$$\text{O bien} \quad - 3 \frac{\partial V_x}{\partial x} = (1 + n) \sigma_x - n(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (7.3.12)$$

Al sustituir (7.3.6) y (7.3.7) en (7.3.12) y despejar a σ_x se concluye que

$$\sigma_x = -\frac{3}{1+n} \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{n}{1+n} \left(1 - \frac{3}{1-2n} \right) \hat{v} \cdot \hat{v} \quad (7.3.13)$$

Y al tener en cuenta a (7.3.2) resulta que

$$\sigma_x = -2\mu \frac{V_x}{x} - 2\mu \frac{n}{1-2n} \hat{v} \cdot \hat{v} \quad (7.3.14)$$

Por otro lado de acuerdo con (7.3.11) y (7.3.2) podrá escribirse

$$\begin{aligned} \frac{2\mu}{3} - v &= \frac{2\mu}{3} - \frac{2\mu(1+n)}{3(1-2n)} \\ &= \frac{2\mu}{3} \left(1 - \frac{1+n}{1-2n} \right) \\ &= \frac{2\mu}{3} \left(\frac{-3n}{1-2n} \right) \end{aligned}$$

De modo que

$$\frac{2\mu}{3} - v = -2\mu \frac{n}{1-2n} \quad (7.3.15)$$

La sustitución de (7.3.15) en (7.3.14) permite escribir

$$\sigma_x = -2\mu \frac{\partial V_x}{\partial x} + \left(\frac{2\mu}{3} - v \right) \hat{v} \cdot \hat{v} \quad (7.3.16a)$$

De la misma manera puede concluirse que

$$\sigma_y = -2\mu \frac{\partial V_y}{\partial y} + \left(\frac{2\mu}{3} - v \right) \hat{v} \cdot \hat{v} \quad (7.3.16b)$$

$$y \quad \sigma_z = -2\mu \frac{\partial V_z}{\partial z} + \left(\frac{2\mu}{3} - v \right) \hat{v} \cdot \hat{v} \quad (7.3.16c)$$

Las ecuaciones (7.3.16) y (7.3.4) por una parte, y el empleo de la delta de Kronecker* por la otra, permiten escribir a las seis componentes del esfuerzo definido por (7.3.1) mediante una fórmula única, que establece que

* Recuérdese que $\delta_{ij} = 1$ si $i=j$ y $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$.

$$P_{ij} = \delta_{ij} \left[\bar{P} + \left(\frac{2}{3} \mu - \nu \right) \hat{v} \cdot \hat{v} \right] - \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (7.3.17)$$

En efecto, puesto que $\delta_{ij} = 1$ si $i=j$ se obtiene, por ejemplo

$$P_{xx} = \bar{P} + \left(\frac{2}{3} \mu - \nu \right) \hat{v} \cdot \hat{v} - 2\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} \right)$$

en tanto que dado que $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$, se tendrá, por ejemplo

$$P_{xy} = -\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right)$$

7.4 Complementos de Matemáticas (Propiedades de algunas funciones de variable compleja y correlograma de una función)

En la figura 7.4.1 se muestra la forma que una onda progresiva toma en los instantes $t_0 = 0$, $t_1 = \frac{1}{4} \left(\frac{2\pi}{T} \right)$, $t_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{T} \right)$, siendo T su período, L su longitud y a su semiamplitud. Como es sabido, la altura y de una onda

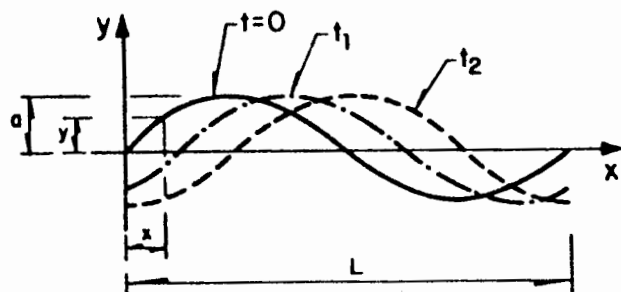


FIG 7.4.1

de ese tipo, en una cierta distancia x está dada por la fórmula

$$y = a \cos (kx - \omega t) \quad (7.4.1)$$

En esta expresión $k = 2\pi/L$ y $\omega = 2\pi/T$. Ahora bien, utilizando la fórmula de Euler

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

(con $i = \sqrt{-1}$), la expresión

(7.4.1) se puede expresar en términos de la parte real de

$$y = a e^{i(kx - \omega t)} \quad (7.4.2)$$

La utilización de (7.4.2) en vez de (7.4.1) implica una serie de ventajas, la primera de las cuales es obviamente la posibilidad de emplearla completa (con parte real e imaginaria) en casos más generales. Por lo pronto puede

pensarse por ejemplo, en representar los efectos de la onda en la dirección de un vector $\hat{r}$ distinta de la dirección de propagación de la propia onda que correspondería a la de un vector unitario $\hat{k}_u$. De esta manera si se establece que $\hat{k} = \hat{k}_u 2\pi/L$, permitiría escribir, en lugar de (7.4.2) a

$$y = a e^{i(\hat{k} \cdot \hat{r} - \omega t)} \quad (7.4.3)$$

Por otra parte, en la figura 7.4.2 se muestra un sistema oscilatorio constituido por dos cuerpos de masa m cada uno, ligados por resortes de constante k y sujetos a la acción de dos fuerzas de excitación que varían con el tiempo y de valores $f_1(t)$ en el cuerpo 1 y $f_2(t)$ en el cuerpo 2.

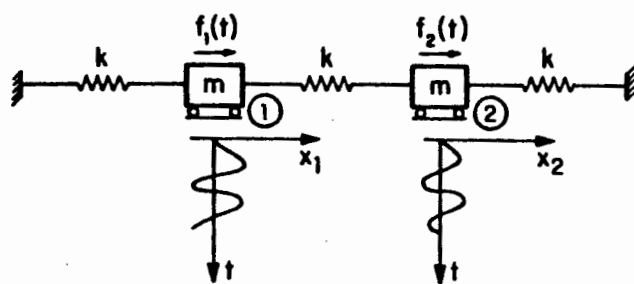


FIG 7.4.2

Lo que interesa es conocer la variación de los desplazamientos x_1 y x_2 en el transcurso del tiempo. Para ello puede empezarse por establecer las ecuaciones de cuerpo libre en cada uno de los dos, teniendo en cuenta que la acción del re

sorte central depende de la diferencia entre los desplazamientos de los cuerpos 1 y 2. Así se obtiene

$$\text{Para 1} \quad m\ddot{x}_1 + kx_1 + k(x_1 - x_2) = f_1(t)$$

$$\text{y para 2} \quad m\ddot{x}_2 + kx_2 + k(x_2 - x_1) = f_2(t)$$

Ambas relaciones forman el sistema

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 + 2kx_1 - kx_2 = f_1(t) \\ -kx_1 + m\ddot{x}_2 + 2kx_2 = f_2(t) \end{cases} \quad (7.4.4a)$$

$$(7.4.4b)$$

Un caso particular de interés ocurre cuando las fuerzas $f_\ell(t)$ solamente

actúan en un primer instante sacando a los cuerpos de su posición original de equilibrio y dejando después que el sistema vibre libremente; en tal caso se puede aceptar que las soluciones del sistema (7.4.4a), supuesto que no hay efectos que amortigüen el movimiento, son de la forma $x_1 = a_1 e^{-i\omega t}$ y $x_2 = a_2 e^{-i\omega t}$. En esta forma resulta que $\ddot{x}_1 = -\omega^2 x_1$ y $\ddot{x}_2 = -\omega^2 x_2$, de manera que el sistema podrá escribirse en la forma matricial

$$\begin{Bmatrix} -m\omega^2 + 2k & -k \\ -k & -m\omega^2 + 2k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{Bmatrix} = 0 \quad (7.4.5)$$

Para que exista solución distinta de la trivial el determinante del sistema debe ser nulo, lo que exige que

$$m^2 \omega^4 - 4k m \omega^2 + 4k^2 - k^2 = 0 \quad (7.4.6)$$

Las soluciones de esta ecuación son

$$\omega^2 = \frac{4km \pm \sqrt{16 k^2 m^2 - 12 k^2 m^2}}{2 m^2} = \frac{4km \pm 2km}{2m}$$

Es decir $\omega_1^2 = \frac{k}{m}$ y $\omega_2^2 = \frac{3k}{m}$

Esto significa que el sistema puede vibrar libre y espontáneamente con una de las dos frecuencias diferentes ω_1 y ω_2 . La primera, de menor valor corresponderá al mayor período y se presentará cuando los dos cuerpos se desplacen simultáneamente en el mismo sentido. Esta frecuencia se llama frecuencia fundamental del sistema. La segunda, llamada primer armónico, ocurrirá si los cuerpos se mueven en sentidos opuestos. Ambas se llaman frecuencias propias del sistema y son una propiedad de éste, toda vez que sus valores dependen solamente de sus características m y k .

Es evidente que habrá sistemas de mayor número de cuerpos vibrantes que tendrán mayor número de formas espontáneas de vibrar cuando se introduzcan en ellos determinadas perturbaciones iniciales. Al mismo tiempo pueden imaginarse sistemas oscilatorios mucho más complicados que el estudiado,

en los cuales alguna, o varias, de las frecuencias propias resultaran ser complejas. Es más, puede también pensarse en sistemas en los que las soluciones fueran de la forma $X = a e^{i(\hat{k} \cdot \hat{r} - \omega t)}$ o aún $\hat{V} = \hat{V}_\ell e^{i(\hat{k} \cdot \hat{r} - \omega t)}$ en donde $\hat{V}_\ell$ es un cierto vector de semiamplitud. Si se hace $\theta = \hat{k} \cdot \hat{r} - \omega t$ para simplificar las cosas, en el primer caso (de un escalar) se tendrá que

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -i \omega a e^{i\theta} = -i \omega x \quad (7.4.6)$$

$$y \quad \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\omega^2 a e^{i\theta} = -\omega^2 x \quad (7.4.7)$$

Utilizando el operador $\hat{V}_r = \frac{\partial}{\partial t}$ (ver subcapítulo 1.3) también para el primer caso podría establecerse que

$$\hat{V}_r x = i \hat{k} a e^{i\theta} = i \hat{k} x \quad (7.4.8)$$

$$y \quad \nabla_r^2 x = -k^2 a e^{i\theta} = -k^2 x \quad (7.4.9)$$

Para el caso más complicado de un vector puede obtenerse de modo similar que

$$\frac{\partial \hat{V}}{\partial t} = -i \omega \hat{V}_\ell e^{i\theta} = -i \omega \hat{V} \quad (7.4.10)$$

$$y \quad \frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial t^2} = -\omega^2 \hat{V}_\ell e^{i\theta} = -\omega^2 \hat{V} \quad (7.4.11)$$

Con el empleo del operador $\hat{V}_r$ se obtiene

$$\hat{V}_r \cdot \hat{V} = i \hat{k} \cdot \hat{V}_\ell e^{i\theta} = i \hat{k} \cdot \hat{V} \quad (7.4.12)$$

Es importante observar que para este caso particular resulta la equivalencia

$$\hat{V}_r = i \hat{k} \quad (7.4.13)$$

Por otro lado también puede obtenerse

$$\nabla_r^2 \hat{V} = -k^2 \hat{V}_\ell e^{i\theta} \quad (7.4.14)$$

Obsérvese que así se define un vector en la dirección de $\hat{V}_\ell$.

En ocasiones resulta interesante definir el producto de $\hat{V}_r$ por la divergencia de $\hat{V}$, entendida como $\hat{V}_r \cdot \hat{V}$. En tal caso y dada la igualdad (7.4.13) se escribe

$$\hat{V}_r (\hat{V}_r \cdot \hat{V}) = i \hat{k} (\hat{V}_r \cdot \hat{V})$$

Pero al tener en cuenta (7.4.12) resulta que

$$\hat{V}_r (\hat{V}_r \cdot \hat{V}) = i \hat{k} (i \hat{k} \cdot \hat{V}_\ell e^{i\theta})$$

De donde se concluye que

$$\hat{V}_r (\hat{V}_r \cdot \hat{V}) = -\hat{k} (\hat{k} \cdot \hat{V}_\ell e^{i\theta}) \quad (7.4.15)$$

Nótese que ahora se trata de un vector en la dirección $\hat{k}$. Por tal motivo debe tenerse cuidado de no confundir la expresión (7.4.14) que define a un vector en la dirección de $\hat{V}_\ell$, con (7.4.15) que define a otro en la dirección $\hat{k}$. Sobre este particular se insitirá posteriormente (ver capítulo 11).

Por otra parte debe recordarse que se llama transformada de Fourier de una función del tiempo $f(t)$ a la función de ω definida como

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (7.4.16)$$

Y que se llama antitransformada de Fourier de $F(\omega)$ a la función original $f(t)$, misma que puede calcularse mediante la expresión

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (7.4.17)$$

En realidad la colocación del factor $1/2$ es arbitraria y en otros escritos se verá asociada a la expresión (7.4.16). En estas notas se empleará la convención expuesta por (7.4.16) y (7.4.17)*.

Por lo demás también debe recordarse que existe una función impulso $\delta(t)$ definida mediante

$$\delta(t) \begin{cases} = 1 & \text{si } t = 0 \\ = 0 & \text{si } t \neq 0 \end{cases} \quad (7.4.18)$$

Esta función tiene una transformada de Fourier de valor $F_0(\omega) = 1$.

En forma análoga puede definirse una función $\delta(t-t_0)$ por medio de

$$\delta(t - t_0) \begin{cases} = 1 & \text{si } t = t_0 \\ = 0 & \text{si } t \neq t_0 \end{cases} \quad (7.4.19)$$

Así mismo esta función tiene una transformada de Fourier distinta de cero.

Por lo demás también puede pensarse en una función cuyas variables sean la posición, dada por un vector $\hat{r}$ y el tiempo t . Se llamará transformada de Fourier espacial de dicha función a

$$F(\hat{k}, t) = \int_0^\infty f(\hat{r}, t) e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r} \quad (7.4.20)$$

Por supuesto que, a su vez, esta función puede tener una transformada de Fourier en el tiempo, que se escribirá

$$S(\hat{k}, \omega) = \int_{-\infty}^\infty F(\hat{k}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (7.4.21)$$

O bien

* El lector interesado en todo el formalismo matemático que rodea a estos conceptos puede acudir al libro de Hsu, "Análisis de Fourier". Dado su empleo restringido en estas notas solamente se han recordado los conceptos principales.

$$S(\hat{k}, \omega) = \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\hat{r}, t) e^{i(\hat{k} \cdot \hat{r} - \omega t)} d\hat{r} dt \quad (7.4.22)$$

La segunda fórmula permite identificar a $S(\hat{k}, \omega)$ como la doble transformada de Fourier en el tiempo y espacial de $f(\hat{r}, t)$.

Como una extensión de la función impulso se puede imaginar una función $\delta(\hat{r}, t)$ que a su vez, tuviera transformada de Fourier espacial y doble.

Por otra parte, en la figura 7.4.3 se muestra la gráfica de la variación de una función del tiempo $x(t)$. Se recuerda que se llama covariancia de orden (τ) de esta función a la suma definida por

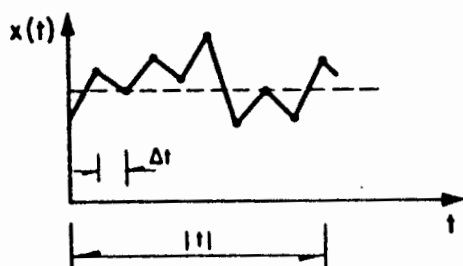


FIG 7.4.3

$$R_x(\tau) = \frac{1}{|t|} \sum_{t=0}^N x(t)x(t+\tau)\Delta t \quad (7.4.23)$$

En esta igualdad $|t|$ representa al lapso (que se considera "suficientemente" grande) en el que se hace la determinación de la covariancia. Se supone que $x(t)$ es tal que siempre se obtendrá el mismo

valor de $R_x(\tau)$ con tal que $|t|$ sea suficientemente grande. Por lo demás, en el límite resultará que (7.4.23) se escribe

$$R_x(\tau) = \frac{1}{|t|} \int_0^{\infty} x(t) x(t+\tau) dt \quad (7.4.24)$$

Es interesante observar que partiendo de (7.4.23) la covariancia de orden 1 implica la suma $x_0 x_1 + x_1 x_2 + x_2 x_3 + x_3 x_4 + \dots$, en tanto que la covariancia de orden -1 será la suma $x_1 x_0 + x_2 x_1 + x_3 x_2 + x_4 x_3 + \dots$. Tal resultado permite, al ser generalizado, afirmar que

$$R_x(\tau) = R_x(-\tau) \quad (7.4.25)$$

Debe recordarse, por otra parte, que la correlación de orden cero de una

población centrada (con $\overline{x(t)} = 0$) es igual a la variancia de $x(t)$. Por lo demás, se llama coeficiente de correlación de orden τ al cociente que resulta de dividir la covariancia de orden τ entre la covariancia de orden cero. Se escribe

$$C_{x(\rho)}(\tau) = \frac{R_x(\tau)}{R_x(0)} \quad (7.4.26)$$

La gráfica que muestra la variación de $C(\tau)$ con respecto a τ se llama el correlograma de $x(t)$ y suele tener un aspecto similar al mostrado con trazo

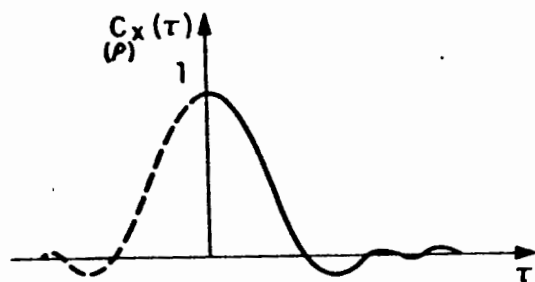


FIG 7.4.4

zo lleno en la figura 7.4.4. Por otra parte, de (7.4.25) y (7.4.26) puede concluirse que el correlograma es una curva simétrica, como se indica con trazo puntuado en la figura 7.4.4.

En ciertos problemas particulares resulta de interés conocer el área "bajo" el correlograma, misma que vale

$$A(C_{x(\rho)}) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{x(\rho)}(\tau) d\tau \quad (7.4.26)$$

7.5 Algunas identidades termodinámicas

Como en los capítulos subsecuentes la densidad jugará un papel importante y está íntimamente relacionada con el volumen, es conveniente conocer la forma en que el último puede ser sustituido por la primera en algunas fórmulas de la Termodinámica. Para ello se empezará por recordar que la igualdad (5.2.11b) establece que

$$\rho_r = \frac{N}{V}$$

En esta expresión N es el número de moléculas contenidas en el volumen V y ρ_r es la densidad. De aquí puede concluirse que

$$\bar{v} = \frac{N}{\rho_r} \quad (7.5.1)*$$

La forma diferencial de esta expresión es

$$d\bar{v} = - \frac{N}{\rho_r^2} d\rho_r \quad (7.5.2)$$

Por otra parte, de las fórmulas (1.6.8) y (1.6.42) puede concluirse la igualdad termodinámica

$$T \Delta s = \Delta U + \bar{P} \Delta \bar{v} \quad (7.5.3)$$

Sustituyendo (7.5.2) en (7.5.3) y ordenando convenientemente resulta

$$\Delta U = T \Delta s + \frac{N \bar{P}}{\rho_r^2} \Delta \rho_r \quad (7.5.4)$$

Si se dividen ambos miembros entre N se obtiene

$$\Delta(U/N) = T \Delta(S/N) + \frac{\bar{P}}{\rho_r^2} \Delta \rho_r \quad (7.5.5)$$

Las magnitudes $u = U/N$ y $s = S/N$ se llaman, respectivamente, energía por molécula y entropía por molécula, de manera que (7.5.5) puede escribirse en la forma

$$\Delta u = T \Delta s + \frac{\bar{P}}{\rho_r^2} \Delta \rho_r \quad (7.5.6)$$

Por otro lado debe recordarse que (según se asentó en la página 56), dadas dos magnitudes termodinámicas, como el volumen y la temperatura, las restantes características termodinámicas quedarán automáticamente definidas en el plano $\bar{P}$ (presión), $\bar{v}$ (volumen), de manera que si se suponen conocidas la entropía y la presión, los incrementos de densidad (en sustitución del volumen) y de la temperatura podrán expresarse como

* La razón para usar ρ_r en vez de ρ se discutirá posteriormente.

$$\Delta \rho_r = \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \Delta S + \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \Delta \bar{P} \quad (7.5.7a)$$

$$y \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S \Delta \bar{P} \quad (7.5.7b)$$

En estas fórmulas $\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z$ designa a la derivada de la magnitud X respecto a la Y cuando la Z se mantiene constante y es tal que se admitirá la identidad

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z} \quad (7.5.8)$$

Obsérvese que en ambos miembros Z es constante. Por otro lado, si se suponen conocidas la densidad y la temperatura, en correspondencia a las expresiones (7.5.7) podrá establecerse para la entropía que

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \rho_r} \right)_T \Delta \rho_r + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\rho_r} \Delta T \quad (7.5.9)$$

Más aún, dado que las ecuaciones (7.5.7) forman un sistema, se puede, a partir de éste, encontrar el valor de ΔS , para lo cual basta con utilizar la regla de Cramer, así que

$$|\Delta_{SIST}| = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} & \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}} & \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S - \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}}$$

$$y \quad |\Delta_{(\Delta S)}| = \begin{vmatrix} \Delta \rho_r & \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \\ \Delta T & \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S \Delta \rho_r - \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \Delta T$$

Con ello resulta que el valor buscado de ΔS será

$$\Delta S = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S}{\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S - \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}}} \Delta \rho_r - \frac{\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S}{\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S - \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}}} \Delta T \quad (7.5.10)$$

Así, al comparar (7.5.9) con (7.5.10), se tendrá que

$$\frac{- \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S}{\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S - \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\rho_r} \quad (7.5.11)$$

De aquí se obtiene, al utilizar la fórmula (7.5.8), que

$$- \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\rho_r} = \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S - \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \quad (7.5.12)$$

Ordenando convenientemente la igualdad anterior resulta

$$\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{P}} \right)_S \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}} - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\rho_r} \right] = \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S \quad (7.5.13)$$

De esta manera al recurrir nuevamente a (7.5.8) puede escribirse

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \rho_r} \right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}} - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\rho_r} \quad (7.5.14)$$

Por otro lado, de la fórmula (1.6.43) se concluye que, en atención a (7.5.2), si el volumen (y con él la densidad) es constante se tendrá que

$$T \Delta S_{\rho_r} = C_v \Delta T \quad (7.5.15)$$

Así resulta que, para el caso

$$\frac{\Delta T}{\Delta S_{\rho_r}} = \frac{T}{C_v}$$

De manera que puede escribirse finalmente

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\rho_r} = \frac{T}{C_v} \quad (7.5.16)$$

En forma análoga si $\bar{P}$ permanece constante podrá establecerse que

$$T \Delta S_{\bar{P}} = C_p \Delta T \quad (7.5.17)$$

de donde se concluye que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\bar{P}} = \frac{T}{C_p} \quad (7.5.18)$$

Si se sustituyen (7.5.16) y (7.5.18) en (7.5.14) se obtiene finalmente

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}} \right)_S \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial S} \right)_{\bar{P}} \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \rho_r} \right)_S = T \left(\frac{1}{C_p} - \frac{1}{C_v} \right) \quad (7.5.19)$$

Esta "identidad termodinámica" se utilizará posteriormente.

7.6 Elementos de teoría de colisiones y funciones de densidad

Se ha dicho que en el caso de los gases perfectos la posibilidad de choques entre sus moléculas es muy remota, pero se comprende que a medida que aumente la densidad, los efectos producidos por los choques no podrán ser ignorados, de modo que en el caso general del estudio de los fluidos, tales efectos deberán tenerse en cuenta. En estas notas solamente se considerarán choques binarios, es decir, entre dos moléculas, despreciándose los efectos de colisiones entre tres o más moléculas, por suponerse que serán muy poco probables. El análisis de los choques binarios se hará aceptando que se trata de choques elásticos, hipótesis que implica admitir los postulados

que se enuncian a continuación.

En la figura 7.6.1 se muestran dos moléculas de masa m cada una que, animadas de las velocidades $\hat{v}_{ai}$ y $\hat{v}_{aj}$, llegarán a chocar en el punto P para tomar las velocidades $\hat{v}_{di}$ y $\hat{v}_{dj}$ respectivamente después de haber chocado.

Si el choque entre ellas es elástico se admite que:

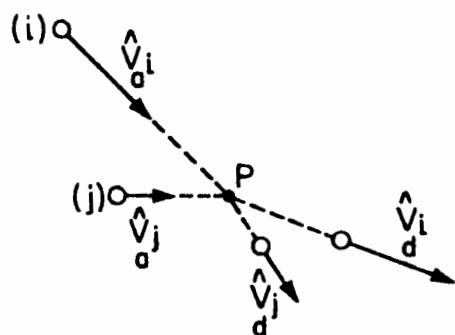


FIG 7.6.1

1°. Las masas m , los módulos de sus momenta mV y sus energías cinéticas $\frac{m}{2} V^2$ no cambian con el choque.

2°. La suma de los momenta de las dos moléculas es igual antes y después del choque, es decir

$$m\hat{v}_{ai} + m\hat{v}_{aj} = m\hat{v}_{di} + m\hat{v}_{dj} \quad (7.6.1)$$

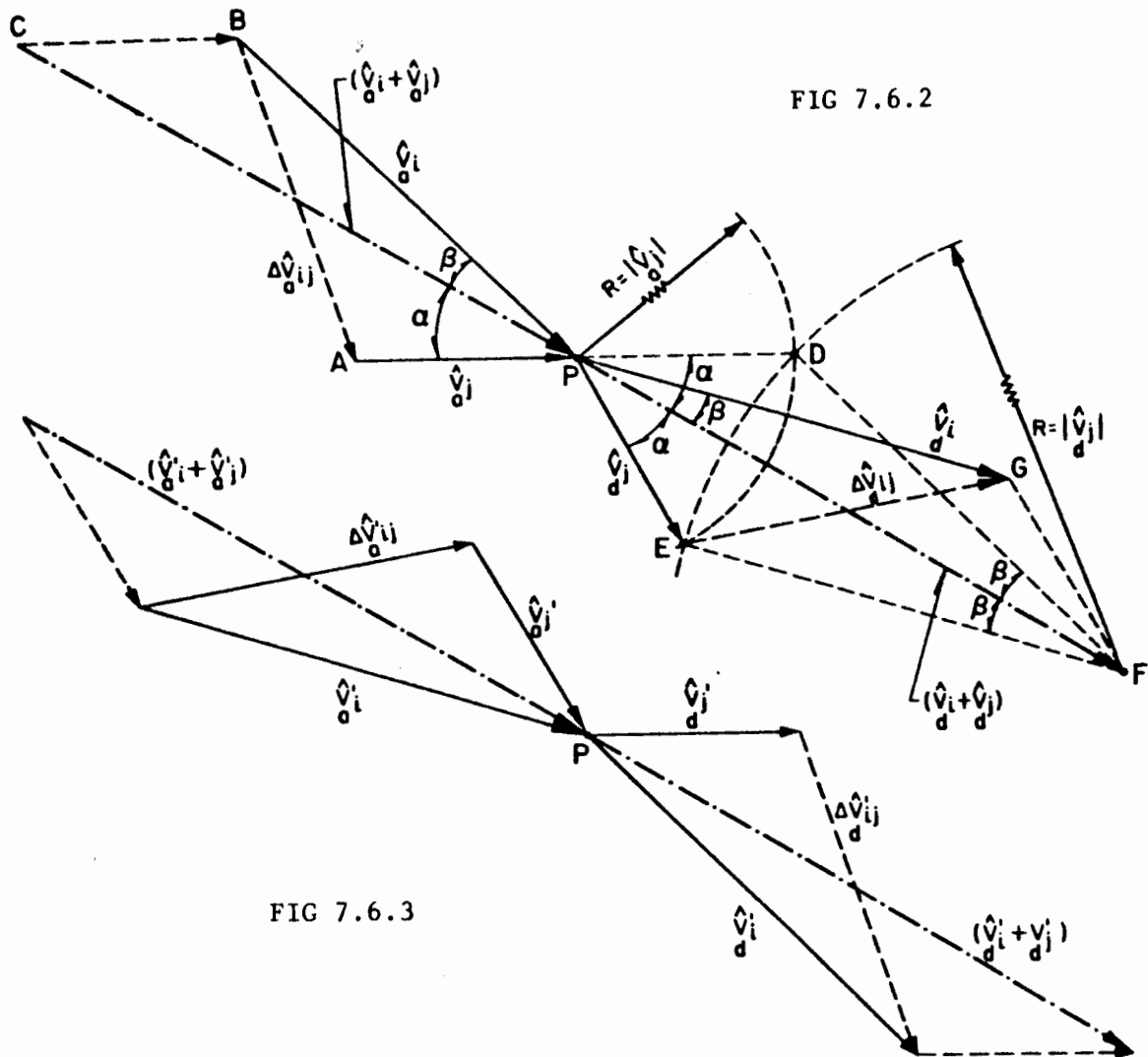
Como puede verse, para el caso el segundo postulado implica que la "resultante" de las velocidades antes y después del choque sea la misma, es decir

$$\hat{v}_{ai} + \hat{v}_{aj} = \hat{v}_{di} + \hat{v}_{dj} \quad (7.6.2)$$

Por otro lado se llamará velocidad relativa de aproximación de la molécula (i) respecto a la (j), antes del choque, al vector definido como

$$\Delta\hat{v}_{aij} = \hat{v}_{ai} - \hat{v}_{aj} \quad (7.6.3)$$

Interesa ahora conocer, en términos de los dos postulados, cuáles serán las velocidades después del choque elástico, suponiendo que se conocen las velocidades antes de que éste se produzca. Para ello se ha hecho la construcción que aparece en la figura 7.6.2 .



En primer término se dibujaron los vectores $\hat{v}_i$ y $\hat{v}_j$, lo que permitió identificar a $\Delta \hat{v}_{aij}$ como $\vec{BA}$ (ver fórmula 7.5.3). Después, por el extremo inicial de $\hat{v}_i$ (Punto B) se trazó un segmento CB de la misma longitud que AP y paralelo a éste, de manera que el vector $\vec{CP}$ resultará igual a la suma de $\hat{v}_i$ y $\hat{v}_j$. Este vector se prolongó hasta el punto F, de modo que $\vec{CP} = \vec{PF}$, con lo cual se identificó a la suma de las velocidades después del choque, es decir $\vec{PF} = \hat{v}_i + \hat{v}_j$.

Con centro en P se trazó un círculo de radio igual al módulo $|\hat{V}_{aj}|$ y con centro en F otro de radio igual al módulo $|\hat{V}_{ai}|$. Las intersecciones de ambos círculos son los puntos D y E. En esta forma los vectores cuya suma sea igual a $\vec{PF}$ serán o bien $\vec{PD}$ y $\vec{DF}$, que no tienen interés puesto que son iguales a $\hat{V}_{aj}$ y $\hat{V}_{ai}$ respectivamente, o bien $\vec{PE}$ y $\vec{EF}$ que, al tener los mismos módulos que $\hat{V}_{aj}$ y $\hat{V}_{ai}$ y la misma resultante $\hat{V}_{ai} + \hat{V}_{aj}$ permiten identificar a las velocidades después del choque, de acuerdo con los postulados establecidos.

Después, a partir de P se trazó un segmento PG paralelo a EF y de la misma longitud que éste, de modo que por lo asentado las velocidades después del choque serán

$$\hat{V}_{di} = \vec{PG}$$

$$y \quad \hat{V}_{dj} = \vec{PE}$$

Obsérvese que en correspondencia a $\Delta \hat{V}_{aij}$, se puede definir también un vector $\Delta \hat{V}_{dij} = \vec{EG}$. Por lo demás, los ángulos $\widehat{APC}$ y $\widehat{FPD}$ son opuestos por el vértice y como los triángulos PDF y PEF son iguales, resultará que el ángulo $\widehat{EPF}$ es igual al $\widehat{FPD}$. De esta manera puede escribirse

$$\alpha = \widehat{APC} = \widehat{EPF} \quad (7.6.4)$$

Por otro lado los ángulos $\widehat{DFP}$ y $\widehat{BPC}$ son correspondientes y como se ha dicho que los triángulos PDF y PEF son iguales, resulta que $\widehat{EFP} = \widehat{FPD}$. Pero además los ángulos $\widehat{EFP}$ y $\widehat{FPG}$ son alternos internos, de manera que finalmente puede establecerse que

$$\beta = \widehat{FPG} = \widehat{CPB} \quad (7.6.5)$$

En estas condiciones resulta, de (7.6.4) y (7.6.5) que

$$\widehat{APB} = \alpha + \beta = \widehat{EPG} \quad (7.6.6)$$

Así, puesto que los triángulos APB y EPG tienen dos lados y el ángulo subtendido iguales, serán iguales entre sí, de manera que la longitud del segmento AB es idéntico a la del EG, lo que equivale a decir que

$$|\Delta \hat{V}_{a'ij}| = |\Delta \hat{V}_{d'ij}| \quad (7.6.7)$$

Ahora bien, imagínese que se produce un choque en tal forma que la velocidad de la molécula (i) sea igual a la que se produjo después del choque en el caso anterior y la velocidad de la (j) sea igual a la que se produjo en la molécula (j) también después de haber chocado. Designando con $\hat{V}_{a'i}'$ y $\hat{V}_{a'j}'$ a estas velocidades se tendrá que

$$\hat{V}_{a'i}' = \hat{V}_{d'i}$$

$$\text{y} \quad \hat{V}_{a'j}' = \hat{V}_{d'j}$$

Si se hace una construcción similar a la de la figura 7.5.2, puede comprobarse (ver figura 7.6.3) que en tal caso

$$\hat{V}_{d'i}' = \hat{V}_{a'i}$$

$$\text{y} \quad \hat{V}_{d'j}' = \hat{V}_{a'j}$$

Este otro tipo de choque se llamará inverso y se caracterizará mediante el empleo del símbolo (') en sus magnitudes representativas. Como puede verse en la figura 7.6.3 resultará que la velocidad de aproximación de la molécula (i) respecto a la (j) en el choque inverso será

$$\Delta \hat{V}_{a'ij}' = \Delta \hat{V}_{d'ij} \quad (7.6.8)$$

De manera que al comparar las fórmulas (7.6.7) y (7.6.8) se concluye que los módulos de las velocidades relativas de aproximación son iguales en

el choque directo y en el choque inverso, es decir

$$|\Delta \hat{V}_{ij}| = |\Delta \hat{V}'_{ij}| \quad (7.6.9)$$

Se ha insistido en el concepto de velocidad relativa de aproximación porque el choque entre dos moléculas (i) y (j) puede imaginarse en las dos formas que se indican en la figura 7.6.4 . La primera, que es la que hasta

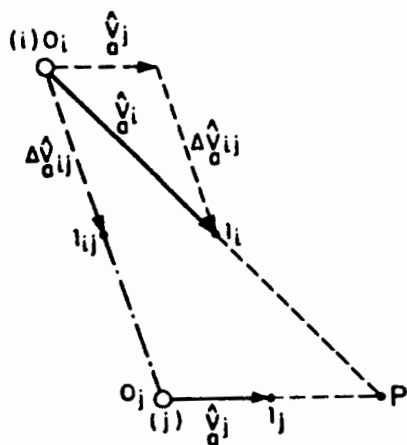


FIG 7.6.4

el momento se ha estudiado, consiste en suponer que ambas moléculas se mueven de tal manera que en el instante 0, la (i) está en la posición O_i y la (j) en la O_j para, en el instante 1 ocupar las posiciones l_i y l_j y así hasta llegar a chocar en P. La segunda manera consiste en suponer que la molécula (j) está fija y que la segunda, que originalmente estaba en O_i se acerca con velocidad $\Delta \hat{V}_{ij}$, de manera que alcanzaría a chocar con la (j) al cabo del mismo tiempo.

Por otra parte, debido al potencial de atracción entre las moléculas (ver subcapítulo 1.5), para que se produjera el choque de las moléculas que se aproximan con velocidad relativa $\Delta \hat{V}_{ij}$ no sería necesario que ellas "apunten" exactamente hacia la molécula fija (j). Como se muestra en la figura 7.6.5, si el potencial de atracción empieza a ser significativo dentro de una zona de influencia A, aquellas moléculas que pasaran por una trayectoria como la 1-1' no alterarían su curso; las que vinieran por la trayectoria 2 desviarían su curso como se indica, pero sin llegar a chocar. Pero aquellas que siguieran la trayectoria 3 alcanzarían a desviarse de tal suerte que sí podrían chocar con la molécula fija (j).

De esta manera, si la densidad de moléculas de velocidad $\hat{V}_i$ se designa como

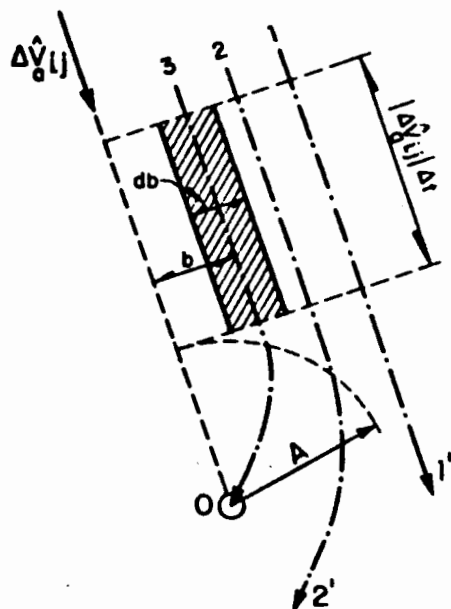


FIG 7.6.5

ja (j) con velocidades de aproximación $\Delta \hat{V}_{a ij}$ en las diferentes trayectorias que se muestran en la figura 7.6.5, sería necesario calcular

$\rho(i)$ se puede suponer que dentro de una corona cilíndrica de radio b , espesor db y altura $|\Delta \hat{V}_{a ij}| \Delta t$, siendo Δt el incremento necesario para acercarse a la zona de influencia del potencial, el número de moléculas (que teniendo velocidad V_i y con la trayectoria 3) podría chocar con la molécula (j) sería

$$\rho(i) |\Delta V_{a ij}| \Delta t 2\pi b db \quad (7.6.10)$$

De esta manera, si se quisiera conocer el número total de moléculas que se acercaran a la molécula fi-

$$\int_b \rho(i) |\Delta V_{a ij}| 2\pi b db \Delta t \quad (7.6.11)$$

Desde luego que los límites de esta integral deberían abarcar toda la posible zona de influencia del potencial de atracción.

Por otra parte, en atención a la importancia que tiene la densidad $\rho(i)$ en los razonamientos anteriores, a continuación se hará un análisis más detallado.

Supóngase que en la región R el volumen V_t está alojado un fluido y que en un subvolumen V_r identificado por el vector $\hat{r}$ están contenidas n_r moléculas que se mueven con distintas velocidades (en tamaño, dirección y sentido) (ver figura 7.6.6). Será necesario para las discusiones subsecuentes clasificar a esas velocidades. Para ello imagínese que una esfera como la

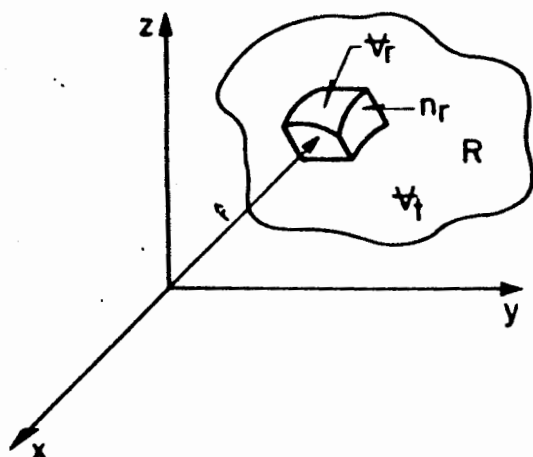


FIG 7.6.6

del ángulo θ_j que la normal trazada desde el centro de esa zona forma con el eje Z. Obsérvese que de esta manera las velocidades que tengan dirección en el entorno de θ_j pero con sentido opuesto al señalado pertenecerían a una zona localizada en el octante opuesto al de la región (j).

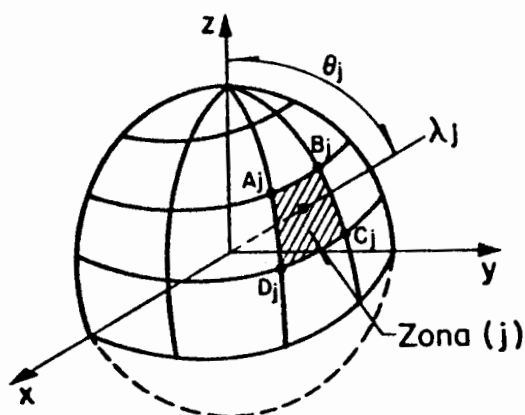


FIG 7.6.7

mostrada en la figura 7.6.7 se divide en zonas mediante meridianos y paralelos y que cada región se le asigna un número progresivo 1, 2, 3, ..., j, ...

En estas condiciones se puede decir que todas las velocidades cuyas direcciones estén comprendidas entre las normales a los cuatro puntos A_j , B_j , C_j y D_j que limitan a la zona (j) y cuyos sentidos apunten hacia el centro de la esfera, pertenecen a la zona (j) que se puede definir por medio

Además, las velocidades que pertenecen a la región (j) podrán, a su vez, clasificarse según su módulo, en aquellas cuyo tamaño esté comprendido entre $V_1 - \Delta V/2$ y $V_1 + \Delta V/2$, otras cuyo tamaño esté comprendido entre $V_2 - \Delta V/2$ y $V_2 + \Delta V/2$ y así sucesivamente.

En esta forma podrá decirse que $\hat{n}_r(\theta_j, V_\ell)$ será el número de moléculas que dentro del volumen V_r (identificado por $\hat{r}$ según se indicó) tendrán velocidades que pertenezcan a la categoría (j), esto es,

dirigidas en el entorno del ángulo θ_j y, al mismo tiempo, a la categoría (ℓ), es decir, con módulo en el entorno de V_ℓ . Se supone así que si el número de categorías (ℓ) es N , el número de moléculas de categoría (j) será

$$n_r(\theta_j) = \sum_{\ell=1}^N n_r(\theta_j, V_\ell) \quad (7.6.12)$$

Más aún, si el número de categorías (j) es Q , el número total de moléculas contenidas en el volumen V_r será

$$n_r = \sum_{j=1}^Q n_r(\theta_j) = \sum_{j=1}^Q \sum_{\ell=1}^N n_r(\theta_j, V_\ell) \quad (7.6.13)$$

Supóngase ahora que el subvolumen V_r está dividido a su vez en v_r subvolúmenes parciales, cada uno de tamaño $\Delta V = dr_x dr_y dr_z$ y a su vez igual al "tamaño" de cada molécula, en los términos discutidos en el subcapítulo 1.2. En tales condiciones la probabilidad de que n_r de los v_r lugares disponibles estén ocupados por las moléculas que hay en V_r será (ver fórmula 1.2.31)

$$P_{n_r} = \frac{n_r}{v_r} \quad (7.6.14)$$

Esto significa que la probabilidad de que una de las n_r moléculas ocupe uno de los v_r lugares será

$$P_u = \frac{1}{v_r} \quad (7.6.15)$$

Y también que la densidad de probabilidad de que n_r de los v_r lugares estén ocupados será

$$P_{n_r} = \frac{n_r}{\Delta V v_r} = \frac{n_r}{V_r} \quad (7.6.16)$$

De esta manera la densidad de probabilidad de que n_r de los v_r lugares estén ocupados coincide simplemente con la densidad de moléculas en la re

gión definida por $\hat{r}$, es decir

$$P_{n_r} = \frac{n_r}{\Psi_r} = \rho_r \quad (7.6.17)$$

En estas condiciones es posible definir a $f_{j\ell}$ como la función de densidad de la categoría $j\ell$, empleando el intervalo de clase ΔV que sirvió para clasificar a las velocidades según su módulo v_ℓ por medio de

$$f_{j\ell} = \frac{1}{\Delta V} \frac{n_r(\theta_j, v_\ell)}{\Delta \Psi_r} = \left(\frac{n_r(\theta_j, v_\ell)}{\Delta V \Delta \Psi} \right) \frac{1}{v_r} \quad (7.6.18)*$$

Resulta de interés observar que según (7.6.12)

$$\sum_{\ell=1}^N f_{j\ell} \Delta V = \sum_{\ell=1}^N \frac{n_r(\theta_j, v_\ell)}{\Delta V v_r} = \frac{n_r(\theta_j)}{\Psi_r} \quad (7.6.19)$$

De acuerdo con la expresión (7.6.17) esto permite identificar a la densidad de categoría (j) definida en el límite como

$$\int_V f_j(\ell) dV = \rho_j \quad (7.6.20)$$

En esta expresión se ha escrito entre paréntesis el índice (ℓ) para indicar que se ha hecho la suma en todos los tamaños de (ℓ) . Algunos autores acostumbran escribir (7.6.20) suprimiendo este índice lo cual, si bien simplifica la nomenclatura, puede introducir confusiones. Sobre el particular se insistirá posteriormente.

Por lo demás, obsérvese que la función de densidad $f_{j\ell}$ variará dentro de la región R con $\hat{r}$ y también, en el caso general, con el tiempo t , además de variar con la velocidad $\hat{V}$ (que implica tamaño, dirección y sentido).

Por otra parte de (7.6.19) y su equivalente (7.6.20) y teniendo en cuenta (7.5.15) se puede concluir que

* Obsérvese que en el "espacio de velocidades" para obtener la "densidad de velocidades" se ha dividido entre V , de la misma forma que en el espacio ordinario se divide entre Ψ .

$$\sum_{j=1}^Q \rho_j = \sum_{j=1}^Q \frac{n_{\hat{r}}(\theta_j)}{\Psi_r} = \frac{n_{\hat{r}}}{\Psi} = \rho_r \quad (7.6.21)$$

En adición, para cualquier propiedad ψ_j asociada a las moléculas de categoría $f_{j\ell}$ se llama valor medio de esta propiedad a la magnitud definida como

$$\bar{\psi}_j = \frac{\int_V \psi_j f_{j\ell} dv}{\int_V f_{j\ell} dv} \quad (7.6.22)$$

De (7.6.20) y (7.6.22) se concluye que

$$\rho_j \psi_j = \int_V \psi_j f_{j\ell} dv \quad (7.6.23)$$

De manera análoga y en atención a (7.6.21) resulta que

$$\sum_{j=1}^Q \bar{\psi}_j \rho_j = \rho_r \bar{\psi} \quad (7.6.24)$$

En esta última fórmula $\bar{\psi}$ representa al valor promedio de la propiedad ψ para todas las moléculas contenidas en Ψ_r .

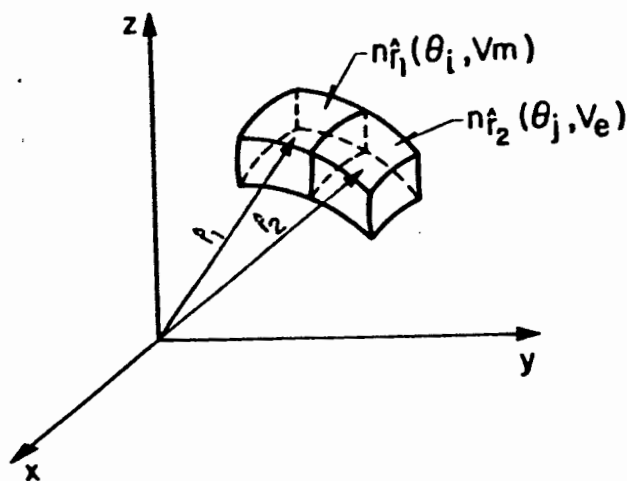


FIG 7.6.8

En la figura 7.6.8 se muestran dos subregiones contiguas, dentro de la región R de la figura 7.5.6, tales que la primera, identificada por el vector $\hat{r}_1$ tiene $n_{\hat{r}_1}(\theta_i, V_m)$ moléculas de la categoría (i), (m) y la segunda, identificada por el vector $\hat{r}_2$ contiene $n_{\hat{r}_2}(\theta_j, V_e)$ moléculas de la categoría (j), (l). Puede pensarse que la probabilidad de que una de las $n_{\hat{r}_1}(\theta_i, V_m)$ moléculas de la primera región choca

ra con una de las $n_{r_2}^{\wedge}(\theta_j, V_\ell)$ moléculas de la segunda, estará dada por el producto de la probabilidad de que la primera molécula esté efectivamente en alguno de los v_{r_1} lugares de la primera subregión por la probabilidad de que la segunda molécula esté localizada en uno de los v_{r_2} lugares de la segunda subregión. Como según (7.6.15) estas probabilidades son $1/v_{r_1}$ y $1/v_{r_2}$ respectivamente, la probabilidad de choque de una primera molécula de la primera subregión con alguna de las de la segunda valdrá

$$\frac{1}{v_{r_1}} \left(\underbrace{\frac{1}{v_{r_2}} + \frac{1}{v_{r_2}} + \dots + \frac{1}{v_{r_2}}}_{n_{r_2}^{\wedge}(\theta_j, V_\ell) \text{ sumandos}} \right)$$

La probabilidad de que una segunda, una tercera y así sucesivamente hasta la $n_{r_1}^{\wedge}(\theta_i, V_m)$ ésima molécula choquen, sería igual al producto anterior, de tal manera que la probabilidad de que las $n_{r_1}^{\wedge}(\theta_i, V_m)$ moléculas de la primera subregión chocaran con las $n_{r_2}^{\wedge}(\theta_j, V_\ell)$ de la segunda estaría dada por

$$P_{r_1 r_2}^{\wedge} = \frac{n_{r_1}^{\wedge}(\theta_i, V_m)}{v_{r_1}} * \frac{n_{r_2}^{\wedge}(\theta_j, V_\ell)}{v_{r_2}} \quad (7.6.25)$$

imjℓ

Si, en atención a la fórmula (7.5.14), se dividen ambos miembros de (7.5.23) entre $|\Delta V|^2$, se obtendrá una relación entre la densidad de probabilidad de choques de las moléculas de categorías (i)(m) y (j)(ℓ) y las densidades de las moléculas de esas categorías en las subregiones definidas por $\hat{r}_1$ y $\hat{r}_2$, es decir

$$\frac{P_{\hat{r}_1 \hat{r}_2}^{\wedge}}{|\Delta V|^2} = \frac{n_{r_1}^{\wedge}(\theta_i, V_m)}{v_{r_1}} * \frac{n_{r_2}^{\wedge}(\theta_j, V_\ell)}{v_{r_2}} \quad (7.6.26)$$

imj

Más aún, dividiendo entre $|\Delta V|^2$ (siendo ΔV el tamaño del intervalo de clase para clasificar a V_ℓ o V_m) y recordando (7.5.16), resulta

$$\frac{P_{r_1 r_2}}{|\Delta V|^2 |\Delta V|^2} = f_{im} * f_{j\ell} \quad (7.6.27)$$

Este último resultado indica que la densidad de choques (por unidad de volumen) es proporcional al producto de las funciones de densidad de las categorías (i)(m) y (j)(ℓ).

En estas condiciones puede pensarse que si f_{im} es la función de densidad de las moléculas que rodean a una de la categoría (j), (ℓ) el número de moléculas que podrían tener un choque directo con ella, sería proporcional, de acuerdo con (7.6.11) a

$$\int_b f_{im} |\Delta V_{imj\ell}| 2\pi b db dt \quad (7.6.28)$$

De modo que si no hay una sola molécula de la categoría (j), (ℓ) sino $n_r(\theta_j, v_\ell)$ de ellas por unidad de volumen, el número de choques sería proporcional a

$$\int_b f_{im} f_{j\ell} |\Delta V_{imj\ell}| 2\pi b db dt \quad (7.6.29)$$

Más aún, si se quisiera valuar el número de choques de todas las moléculas de la categoría (i) que independientemente del tamaño de su velocidad pudieran tener un choque directo con las de categoría (j) (ℓ), sería necesario tener en cuenta que este número sería proporcional a

$$\int_b \int_v f_{i(m)} f_{j\ell} |\Delta V_{i(m)j\ell}| 2\pi b db dv dt \quad (7.6.30)$$

Y si se tratara de conocer el número de choques directos que todas las moléculas que rodean a las de categoría (j) (ℓ) producirían con éstas, sería necesario hacer la suma en todas las direcciones i, es decir

$$\sum_{i=1}^Q \int_b \int_v f_{i(m)} f_{j\ell} |\Delta V_{i(m)j\ell}| 2\pi b db dv dt \quad (7.6.31)$$

Por simplicidad se acostumbra escribir esta suma sin el índice (m) y anotando el índice (i) bajo dV para indicar que en $f_{i(m)}$ se ha hecho la suma en todos los tamaños. Esto es, el número de choques directos de todas las moléculas que circundan a las de categoría (j) (ℓ) por unidad de volumen es proporcional a la suma anterior que se escribe

$$\sum_i \int_b \int_v f_i f_{j\ell} |\Delta V_{ij\ell}| 2\pi b db \frac{dV}{(i)} dt \quad (7.6.32)$$

Para terminar con este subcapítulo es conveniente hacer notar que las unidades en que se expresa esta suma son iguales que las que se usan para expresar a $f_{j\ell}$, toda vez que $|\Delta V_{ij\ell}| b db \Delta t$ corresponde a un volumen y dV se simplifica con el valor ΔV que aparece en el denominador de la expresión que define a f_{im} (ver fórmula 7.6.18). Sobre el particular se insistirá en el capítulo siguiente.

8. LA ECUACION DE BOLTZMANN

8.1 Introducción

En este capítulo se establece la ecuación de Boltzmann, que es una importante relación a partir de la cual se pueden obtener las tres ecuaciones de la Hidrodinámica.

8.2 Desarrollo de la ecuación de Boltzmann

Al final del subcapítulo anterior se ha hecho ver que la suma (7.6.32) se expresa en las mismas unidades que f_{jl} . En adición se puede hacer notar que es proporcional al número de choques directos que todas las moléculas en todas las direcciones y de todos los tamaños pueden ocasionar con las de categoría (j) (l).

Ahora bien, al producirse el choque directo, las moléculas de esta categoría pasarán a ser de la categoría (j') (l), según lo indicado en el subcapítulo 7. Esto significa que la suma (7.6.32) es también proporcional al número de moléculas que por el choque directo abandonan la categoría (j), lo que, dicho en otras palabras, equivale a decir que

(7.6.32) representa la disminución que se produce en $f_{j\ell}$ por la acción de los choques directos.

Pero al mismo tiempo, puede suponerse que se están produciendo, simultáneamente, choques inversos, de tal modo que, merced a ellos, algunas moléculas de la categoría (j') pasarán a ingresar a la categoría (j), (ℓ) en una cantidad dada por una suma similar a (7.6.32) que será

$$\sum_i \int_b \int_v f'_i f'_{j\ell} |\Delta V'_{ij\ell}| 2\pi b db dV dt \quad (8.2.1)*$$

Se puede admitir así que el incremento diferencial de la función de densidad $f_{j\ell}$ estará dado por la diferencia entre la suma (8.2.1) que representa el aumento de ella y la suma (7.6.32) que corresponde a su disminución, es decir

$$\begin{aligned} df_{j\ell} = & \sum_i \int_b \int_v f'_i f'_{j\ell} |\Delta V'_{ij\ell}| 2\pi b db dV dt - \\ & - \sum_i \int_b \int_v f_i f_{j\ell} |\Delta V_{ij\ell}| 2\pi b db dV dt \end{aligned} \quad (8.2.2)$$

De esta manera, si se tiene en cuenta la identidad (7.6.9), al factorizar la expresión anterior se obtiene

$$df_{j\ell} = \sum_i \int_b \int_v (f'_i f'_{j\ell} - f_i f_{j\ell}) |\Delta V_{ij\ell}| 2\pi b db dV dt \quad (8.2.3)$$

Por otra parte, se hizo notar que $f_{j\ell}$ es función de la posición $\hat{r}$, la velocidad $\hat{V}$ y el tiempo t , de tal manera que su variación, dada en términos de estas variables, se explica también en términos de los choques binarios, lo que equivale a escribir (8.2.3) en la forma

* Obsérvese el empleo del símbolo (') para designar a las magnitudes del choque inverso.

$$df_{j\ell} = \frac{\partial f_j}{\partial t} dt + \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{r}_j + \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v}_j = \sum_i \int_b \int_v (f'_i f'_{j\ell} - f_i f_{j\ell}) |\Delta \mathbf{v}_{ij\ell}| 2\pi b db dV dt \quad (8.2.4)$$

Para simplificar la notación en esta fórmula se ha suprimido el índice (ℓ) en los términos que indican las derivadas parciales; pero debe tenerse presente que se trata de valores de $f_{j\ell}$. Si en estas condiciones se divide entre dt a la ecuación (8.2.4) se obtiene

$$\frac{df_{j\ell}}{dt} = \frac{\partial f_j}{\partial t} + \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{r}} \hat{\mathbf{v}}_j + \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{v}} \hat{\mathbf{a}}_j = \sum_i \int_b \int_v (f'_i f'_{j\ell} - f_i f_{j\ell}) |\Delta \mathbf{v}_{ij\ell}| 2\pi b db dV \quad (8.2.5)$$

En esta fórmula $\hat{\mathbf{v}}_j$ representa la velocidad de las moléculas de la categoría (j) tanto en su tamaño como en su dirección y sentido. $\hat{\mathbf{a}}_j$ es su aceleración.

Supóngase ahora que ψ_j sea una propiedad asociada a las moléculas de la categoría (j). Si primero se multiplican ambos miembros de (8.2.5) por $\psi_j dV$ para integrar después, el resultado en todos los tamaños (ℓ), será

$$\int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV = \sum_i \int_b \int_v \psi_j (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta \mathbf{v}_{ij}| 2\pi b db dV \quad (8.2.6)$$

Obsérvese que esta notación es congruente con la empleada para definir la suma (7.6.32) en el sentido en que la integración en todos los tamaños (ℓ) permite suprimir este índice.

Es interesante ahora señalar que en correspondencia a la fórmula (7.6.23) el miembro izquierdo de (8.2.6) puede escribirse

$$\int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV = \dot{\rho}_j \bar{\psi}_j \quad (8.2.7)$$

De esta manera $\bar{\psi}_j$ representa al promedio en el tiempo del valor de la propiedad ψ_j y $\dot{\rho}_j$ es la variación temporal de la densidad ρ_j .

Ahora bien, como simultáneamente, merced al choque directo las moléculas de la categoría (j) pasan a la (j'), en tanto que gracias al inverso las de categoría (j') pasan a la (j) puede pensarse en que, por el caos molecular, no habrá acumulación en el tiempo de moléculas en la categoría (j) o en la (j') de manera que aún cuando $f'_i f'_j$ y $f_i f_j$ sean diferentes en cada instante, los promedios $\bar{\psi}_j$ y $\bar{\psi}'_j$, por un lado y las variaciones temporales $\dot{\rho}_j$ y $\dot{\rho}'_j$ por otro, son iguales. Esto significa que si la ecuación (8.2.6) se establece a través del choque inverso se obtendrán los mismos resultados, es decir que

$$\int_v \frac{df'_j}{dt} \psi'_j dV_{(j)} = \int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV_j \quad (8.2.7)$$

Más, en atención a (8.2.6) también podrá escribirse

$$\int_v \frac{df'_j}{dt} \psi'_j dV_{(j)} = \sum_i \int_b \int_v \int_v \psi'_j (f_i f_j - f'_i f'_j) |\Delta V'_{ij}| 2\pi b db \frac{dV}{(i)} \frac{dV}{(j)} \quad (8.2.8)$$

Obsérvese que por tratarse del choque inverso se han intercambiado $f_i f_j$ y $f'_i f'_j$ y que además se emplea $|\Delta V'_{ij}|$.

Ahora bien, puesto que los segundos miembros de (8.2.6) y (8.2.8) son iguales, en atención a (8.2.7) resultará que el miembro izquierdo de (8.2.6) podrá escribirse como la suma de la mitad de cada uno de los miembros derechos de (8.2.6) y (8.2.8), es decir

$$\begin{aligned} \int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV_{(j)} &= \frac{1}{2} \sum_i \int_b \int_v \int_v \psi_j (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta V_{ij}| 2\pi b db \frac{dV}{(i)} \frac{dV}{(j)} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \int_b \int_v \int_v \psi'_j (f_i f_j - f'_i f'_j) |\Delta V'_{ij}| 2\pi b db \frac{dV}{(i)} \frac{dV}{(j)} \end{aligned} \quad (8.2.9)$$

Factorizando y al tener en cuenta a (7.6.9) se concluye que

$$\int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV = \frac{1}{2} \sum_i \int_b \int_v \int_v (\psi_j - \psi'_j) (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta V_{ij}| 2\pi b db dV dV \quad (8.2.10)$$

(i) (j)

Por otra parte, además de ampliar el resultado (8.2.5) para todos los tamaños (ℓ), ahora se puede hacer la ampliación para todas las direcciones (j) de tal manera que partiendo de (8.2.10) se obtenga

$$\sum_j \int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV = \frac{1}{2} \sum_j \sum_i \int_b \int_v \int_v (\psi_j - \psi'_j) (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta V_{ij}| 2\pi b db dV dV \quad (8.2.11)$$

(i) (j)

Pero sucede que en tales condiciones los índices (i) y (j) del miembro derecho son intercambiables. En efecto, este miembro es de la forma

$\sum_j \sum_i A_j B_{ij}$ y puede hacerse ver que en tal caso

$$\sum_j \sum_i A_j B_{ij} = \sum_j \sum_i A_i B_{ji} \quad (8.2.12)$$

Esto permite escribir a (8.2.11) en su forma alternativa

$$\sum_j \int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV = \frac{1}{2} \sum_j \sum_i \int_b \int_v \int_v (\psi_i - \psi'_i) (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta V_{ij}| 2\pi b db dV dV \quad (8.2.13)$$

(i) (j)

Nuevamente, puesto que los miembros derechos de (8.2.11) y (8.2.13) son iguales el miembro izquierdo de (8.2.11) se puede escribir como la suma de la mitad de cada uno de ellos, esto es

$$\begin{aligned} \sum_j \int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV &= \frac{1}{4} \sum_j \sum_i \int_b \int_v \int_v (\psi_j - \psi'_j) (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta V_{ij}| 2\pi b db dV dV + \\ &+ \frac{1}{4} \sum_j \sum_i \int_b \int_v \int_v (\psi_i - \psi'_i) (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta V_{ij}| 2\pi b db dV dV \end{aligned} \quad (8.2.14)$$

(i) (j)

De esta manera al factorizar se obtiene

$$\sum_j \int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dV = \frac{1}{4} \sum_j \sum_i \int_b \int_v \int_v (\psi_j + \psi_i - \psi'_j - \psi'_i) (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta V_{ij}| 2\pi b db dV dV \quad (8.2.15)$$

(i) (j)

Por otro lado al tener en cuenta a (8.2.5) el miembro izquierdo de (8.2.15) se puede escribir como

$$\sum_j \int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dv = \sum_j \left(\int_v \psi_j \frac{\partial f_j}{\partial t} dv + \int_v \psi_j \frac{\partial f_j}{\partial \hat{r}} \hat{v}_j dv + \int_v \psi_j \frac{\partial f_j}{\partial \hat{v}} \hat{a}_j dv \right) \quad (8.2.16)$$

A continuación se estudiará el significado de los tres sumandos dentro del paréntesis del segundo miembro.

En primer lugar podrá escribirse

$$\int_v \frac{\partial}{\partial t} (f_j \psi_j) dv = \int_v \psi_j \frac{\partial f_j}{\partial t} dv + \int_v f_j \frac{\partial \psi_j}{\partial t} dv \quad (8.2.17)$$

Como los símbolos $\int$ y $\frac{\partial}{\partial t}$ se pueden cambiar de orden en el miembro izquierdo de (8.2.17) se obtiene

$$\int_v \psi_j \frac{\partial f_j}{\partial t} dv = \frac{\partial}{\partial t} \int_v f_j \psi_j dv - \int_v f_j \frac{\partial \psi_j}{\partial t} dv \quad (8.2.18)$$

Al tener en cuenta (7.6.23) resulta que

$$\int_v \psi_j \frac{\partial f_j}{\partial t} dv = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_j \bar{\psi}_j) - \rho_j \frac{\partial \bar{\psi}_j}{\partial t} \quad (8.2.19)$$

Enseguida se puede establecer que

$$\int_v \frac{\partial}{\partial \hat{v}} (f_j \psi_j \hat{v}_j) dv = \int_v \psi_j \hat{v}_j \frac{\partial f_j}{\partial \hat{r}} dv + \int_v f_j \hat{v}_j \frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{r}} dv + \int_v f_j \psi_j \frac{\partial \hat{v}_j}{\partial \hat{r}} dv \quad (8.2.20)$$

Ahora los símbolos $\int$ y $\frac{\partial}{\partial \hat{r}}$ pueden permutarse en el miembro izquierdo; además si se tiene en cuenta que el tercer sumando del miembro derecho se anula porque la velocidad $\hat{v}_j$ de cada molécula no depende de su posición $\hat{r}$ (ver subcapítulo 1.5) a partir de (8.2.20) puede escribirse

$$\int_v f_j \hat{v}_j \frac{\partial f_j}{\partial \hat{r}} dv = \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \int_v f_j \psi_j \hat{v}_j dv - \int_v \psi_j \hat{v}_j \frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{r}} dv \quad (8.2.21)$$

Nuevamente el empleo de (7.6.23) permite concluir que

$$\int_v f_j \hat{v}_j \frac{\partial f_j}{\partial \hat{r}} dv = \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \rho_j (\overline{\psi_j \hat{v}_j}) - \rho_j (\overline{\hat{v}_j \frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{r}}}) \quad (8.2.22)$$

En tercer lugar se escribirá

$$\int_v \frac{\partial}{\partial \hat{v}} (f_j \psi_j \hat{a}_j) dv = \int_v \psi_j \hat{a}_j \frac{\partial f_j}{\partial \hat{v}} dv + \int_v f_j \psi_j \frac{\partial \hat{a}_j}{\partial \hat{v}} dv + \int_v f_j \hat{a}_j \frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{v}} dv \quad (8.2.23)$$

Ahora bien, la aceleración $\hat{a}_j$ de cada molécula de la categoría (j) se puede escribir como el cociente de la fuerza $\hat{x}_j$ que actúa sobre ella entre su masa. Pero al mismo tiempo deberá recordarse que esa fuerza está dada por la derivada respecto a la posición de su potencial (ver subcapítulo 1.5) y que esa fuerza no depende de la velocidad. Todo esto significa que

$$\frac{\partial}{\partial \hat{v}} \hat{a}_j = \frac{\partial}{\partial \hat{v}} \left(\frac{\hat{x}_j}{m} \right) = \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \hat{v}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \hat{r}} \right) = 0 \quad (8.2.24)$$

Además, en el miembro izquierdo de (8.2.23) son permutables los símbolos $\int$ y $\frac{\partial}{\partial \hat{v}}$ y como se acaba de indicar que $\hat{a}_j$ no depende de $\hat{v}$, podrá escribirse

$$\int_v \frac{\partial}{\partial \hat{v}} (f_j \psi_j \hat{a}_j) dv = \hat{a}_j \frac{\partial}{\partial \hat{v}} \int_v f_j \psi_j dv \quad (8.2.25)$$

Al recordar nuevamente a (7.6.23) resulta que

$$\int_v \frac{\partial}{\partial \hat{v}} (f_j \psi_j \hat{a}_j) dv = \hat{a}_j \frac{\partial}{\partial \hat{v}} (\rho_j \bar{\psi}_j) \quad (8.2.26)$$

Pero ahora se puede considerar que $\rho_j \bar{\psi}_j$ es un promedio y como tal una constante que ya no depende de $\hat{v}$, de suerte que

$$\int_v \frac{\partial}{\partial \hat{V}} (f_j \psi_j \hat{a}_j) dv = 0 \quad (8.2.27)$$

De esta manera al sustituir (8.2.24) y (8.2.27) en (8.2.23) se encuentra que

$$\int_v \psi_j \hat{a}_j \frac{\partial f_j}{\partial \hat{V}} dv = - \int_v f_j \hat{a}_j \frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{V}} dv \quad (8.2.28)$$

Y de aquí al recordar una vez más a (7.6.1) se obtiene

$$\int_v \psi_j \hat{a}_j \frac{\partial f_j}{\partial \hat{V}} dv = - \rho_j \left(\hat{a}_j \overline{\frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{V}}} \right) \quad (8.2.29)$$

Al sustituir (8.2.19), (8.2.22) y (8.2.29) en (8.2.16), al ordenar se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_j \int_v \frac{df_j}{dt} \psi_j dv &= \sum_j \frac{\partial}{\partial t} (\rho_j \bar{\psi}_j) + \sum_j \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \rho_j \overline{\hat{v}_j \psi_j} - \\ &- \sum_j \rho_j \left(\frac{\partial \bar{\psi}_j}{\partial t} + \overline{\hat{v}_j \frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{r}}} + \hat{a}_j \overline{\frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{V}}} \right) \end{aligned} \quad (8.2.30)$$

Dos circunstancias deben ser tenidas en cuenta. La primera es que en los dos primeros términos del miembro derecho son permutables los símbolos de suma y de derivación parcial. La segunda es que en los tres términos que aparecen en el paréntesis rectangular se está indicando la necesidad de hacer primero, en cada molécula, la operación que aparece indicada y después obtener el promedio de ella para todas las moléculas. Por lo demás, al sustituir (8.2.30) en (8.2.15) se obtendrá la ecuación de Boltzmann, que establece que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_j \rho_j \bar{\psi}_j + \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \sum_j \rho_j \hat{v}_j \bar{\psi}_j - \sum_j \rho_j \left(\frac{\partial \bar{\psi}_j}{\partial t} + \overline{\hat{v}_j \frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{r}}} + \hat{a}_j \overline{\frac{\partial \psi_j}{\partial \hat{V}}} \right) &= \\ = \frac{1}{4} \sum_j \sum_i \int_b \int_v \int_v (\psi_j + \psi_i - \psi'_j - \psi'_i) (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta V_{ij}| 2\pi b db \frac{dV}{(i)} \frac{dV}{(j)} & \quad (8.2.31) \end{aligned}$$

Como se verá después, a partir de esta importante relación se pueden obtener las tres ecuaciones de la Hidrodinámica. Por lo demás, en su forma tensorial se escribe

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \sum_j \rho_j \bar{\psi}_j + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j \rho_j \overline{v_{j\alpha} \psi_j} - \sum_j \rho_j \left(\frac{\partial \bar{\psi}_j}{\partial t} + \overline{v_{j\alpha} \frac{\partial \psi_j}{\partial x_\alpha}} + \overline{a_{j\alpha} \frac{\partial \psi_j}{\partial v_\alpha}} \right) = \\ & = \frac{1}{4} \sum_j \sum_i \int_b \int_v \int_v (\psi_j + \psi_i - \psi'_j - \psi'_i) (f'_i f'_j - f_i f_j) |\Delta v_{ij}| 2\pi b \, db \, \frac{dv}{(i)} \frac{dv}{(j)} \end{aligned} \quad (8.2.32)$$

9. LAS ECUACIONES HIDRODINAMICAS

9.1 Introducción

Cuando la propiedad ψ_j que aparece en la ecuación de Boltzmann representa la masa de las moléculas se obtiene, a partir de esta igualdad, la ecuación de continuidad; cuando representa al momentum, se obtiene la ecuación de Navier-Stokes y, finalmente, cuando representa a la energía se llega a la ecuación de conservación de energía. Estas tres ecuaciones se llaman, en conjunto, ecuaciones hidrodinámicas y obtenerlas será el propósito de este capítulo.

9.2 Primera ecuación hidrodinámica

Si se establece que $\psi_j = \psi_i = m$, la masa de una molécula, como ésta no cambia con el tiempo, la posición o la velocidad, resulta que

$$\frac{\partial \psi_j}{\partial t} = \frac{\partial \psi_j}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial \psi_j}{\partial V_\alpha} = 0$$

Como además para el choque elástico $\psi_j = \psi'_j$ y $\psi_i = \psi'_i$, se tendrá que la

ecuación de Boltzmann para este caso particular se reduce a

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_j \rho_j m + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j m \rho_j \bar{V}_{j\alpha} = 0 \quad (9.2.1)$$

Puesto que m es constante, también puede escribirse

$$\frac{\partial}{\partial t} m \sum_j \rho_j + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} m \sum_j \rho_j \bar{V}_{j\alpha} = 0 \quad (9.2.2)$$

Así que, de acuerdo con (7.6.24) se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} (m \rho_r) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (m \rho_r \bar{V}_\alpha) = 0 \quad (9.2.3)$$

En ocasiones conviene utilizar la densidad en masa definida como $\rho_m = m \rho_r$ y entonces se escribe

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho_m \bar{V}_\alpha) = 0 \quad (9.2.4)$$

En esta ecuación $\bar{V}_\alpha$ representa a la componente de la velocidad promedio de todas las moléculas en la dirección (α). Las fórmulas (9.2.3) y (9.2.4) son dos formas posibles de expresar la primera ecuación hidrodinámica.

9.3 Segunda ecuación hidrodinámica

La obtención de la segunda ecuación hidrodinámica requiere hacer las consideraciones que se enuncian enseguida.

1ª. En realidad lo que no cambia con el choque elástico es el módulo del momentum de cada molécula. Mas, en términos del segundo postulado tampoco cambia la suma de los momenta antes y después del choque, de manera que si se establece ahora que $\psi_j = m V_{j\Lambda}$ y $\psi_i = m V_{i\Lambda}$ resultará que $\psi_j + \psi_i = \psi'_j + \psi'_i$, lo que asegura la nulidad del miembro derecho en la ecuación de Boltzmann. Como, por otra parte el empleo del

momentum y no solamente de su módulo representa algunas ventajas, en la discusión subsecuente se supondrá que $\psi_j = m \bar{V}_j$, entendiéndose con ello que $\bar{V}_j$ está dirigido en cualquier dirección y no precisamente en la (α) , aún cuando no se excluye la posibilidad de que (α) y (Λ) coincidieran.

- 2ª. Se supone que $\bar{V}_\Lambda$ representa al promedio de las velocidades de todas las moléculas en la dirección (Λ) , de manera que la velocidad de una de ellas podrá expresarse como la suma de tal promedio más una cierta desviación $\Delta V_{j\Lambda}$ respecto a ese valor. Se escribe

$$V_{j\Lambda} = \bar{V}_\Lambda + \Delta V_{j\Lambda} \quad (9.3.1)$$

Por supuesto que para la dirección específica (α) , que coincide con la dirección de la x_α según la cual se hace la derivación parcial en la fórmula de Boltzmann, también podrá escribirse, para cada molécula en particular

$$V_{j\alpha} = \bar{V}_\alpha + \Delta V_{j\alpha} \quad (9.3.2)$$

- 3ª. Como puede verse, por definición de valor medio resultará que el promedio de $\Delta V_{j\Lambda}$ o el de $\Delta V_{j\alpha}$ son iguales a cero. En cambio, al multiplicar miembro a miembro (9.3.1) por (9.3.2) resultará que

$$V_{j\Lambda} V_{j\alpha} = \bar{V}_\alpha \bar{V}_\Lambda + \Delta V_{j\alpha} \Delta V_{j\Lambda} + \bar{V}_\Lambda \Delta V_{j\alpha} + \bar{V}_\alpha \Delta V_{j\Lambda} \quad (9.3.3)$$

En esta forma, al calcular el valor promedio de (9.3.3) y teniendo en cuenta que $\overline{\Delta V_{j\Lambda}} = \overline{\Delta V_{j\alpha}} = 0$, se obtendrá que

$$\overline{V_{j\Lambda} V_{j\alpha}} = \bar{V}_\alpha \bar{V}_\Lambda + \overline{\Delta V_{j\alpha} \Delta V_{j\Lambda}} \quad (9.3.4)$$

En estas condiciones si se hace $\psi_j = m \bar{V}_j$ resulta que el primer término de la ecuación de Boltzmann será *

* Ver fórmula (7.6.24).

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_j \rho_j m v_{j\Lambda} = \frac{\partial}{\partial t} m \sum_j \rho_j v_{j\Lambda} = \frac{\partial}{\partial t} m \rho_r \bar{v}_\Lambda = \frac{\partial}{\partial t} \rho_m \bar{v}_\Lambda \quad (9.3.5)$$

El segundo término de la ecuación de Boltzmann será

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j \rho_j m v_{j\alpha} v_{j\Lambda} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} m \sum_j \rho_j v_{j\alpha} v_{j\Lambda} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \rho_m \overline{v_{j\alpha} v_{j\Lambda}} \quad (9.3.6)$$

Pero al tener en cuenta a (9.3.4) podrá escribirse

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j \rho_j m v_{j\alpha} v_{j\Lambda} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \rho_m \bar{v}_\alpha \bar{v}_\Lambda + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \rho_m \overline{\Delta v_{j\Lambda} \Delta v_{j\alpha}} \quad (9.3.7)$$

Por otra parte puesto que el momentum de cada molécula no cambia con el tiempo o con la posición, resultará que

$$\overline{\frac{\partial}{\partial t} m v_{j\Lambda}} = 0 \quad (9.3.8a)$$

$$\overline{v_{j\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} m v_{j\Lambda}} = 0 \quad (9.3.8b)$$

Además, si como ya se ha hecho, se escribe $\hat{a}_{j\alpha} = \hat{X}_{j\alpha}/m$, siendo $\hat{X}_{j\alpha}$ la fuerza que actúa sobre la molécula, se tendrá que

$$\hat{a}_{j\alpha} \frac{\partial}{\partial v_\alpha} m v_{j\Lambda} = X_{j\alpha} \frac{\partial v_{j\Lambda}}{\partial v_\alpha} \quad (9.3.9)$$

Es claro que la parcial del segundo miembro es igual a la delta de Kronecker para $\Lambda\alpha$, toda vez que valdrá 1 si $\Lambda = \alpha$ y 0 si $\Lambda \neq \alpha$, de manera que

$$\hat{a}_{j\alpha} \frac{\partial}{\partial v_\alpha} m v_{j\Lambda} = X_{j\alpha} \delta_{\Lambda\alpha} = X_{j\Lambda} \quad (9.3.10)$$

Y de aquí

$$\overline{\hat{a}_{j\alpha} \frac{\partial}{\partial v_\alpha} m v_{j\Lambda}} = \bar{X}_\Lambda$$

Al sustituir las expresiones (9.3.8) y la (9.3.10) en el tercer término de la ecuación de Boltzmann se obtendrá

$$\begin{aligned}
 - \sum_j \rho_j \left(\overline{\frac{\partial}{\partial t} m V_{j\Lambda}} + \overline{V_{j\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} m V_{j\Lambda}} + \overline{\hat{a}_{j\alpha} \frac{\partial}{\partial V_\alpha} m V_{j\Lambda}} \right) &= - \sum_j \rho_j \overline{X_\Lambda} \\
 &= - \rho_r \overline{X_\Lambda} \quad * \\
 &= - \rho_m \frac{\overline{X_\Lambda}}{m}
 \end{aligned}$$

En esta ecuación $\overline{X_\Lambda}$ es la fuerza "máscica" promedio en la dirección Λ .

En esta forma, al sustituir (9.3.5), (9.3.7) y (9.3.11) en (8.2.32) y recordando que se ha hecho ver (primera consideración) que para el caso el segundo miembro es nulo, se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m \overline{V_\Lambda}) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho_m \overline{V_\alpha} \overline{V_\Lambda}) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho_m \overline{\Delta V_{j\Lambda} \Delta V_{j\alpha}}) - \rho_m \frac{\overline{X_\Lambda}}{m} = 0 \quad (9.3.12)$$

Efectuando las operaciones indicadas en los dos primeros términos resulta

$$\rho_m \frac{\partial \overline{V_\Lambda}}{\partial t} + \overline{V_\Lambda} \frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \rho_m \overline{V_\alpha} \frac{\partial \overline{V_\Lambda}}{\partial x_\alpha} + \overline{V_\Lambda} \frac{\partial \rho_m \overline{V_\alpha}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho_m \overline{\Delta V_{j\Lambda} \Delta V_{j\alpha}}) = \rho_m \frac{\overline{X_\Lambda}}{m} \quad (9.3.13)$$

De manera que al ordenar, puede escribirse

$$\rho_m \left(\frac{\partial \overline{V_\Lambda}}{\partial t} + \overline{V_\alpha} \frac{\partial \overline{V_\Lambda}}{\partial x_\alpha} \right) + \overline{V_\Lambda} \left(\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho_m \overline{V_\alpha}) \right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho_m \overline{\Delta V_{j\Lambda} \Delta V_{j\alpha}}) = \rho_m \frac{\overline{X_\Lambda}}{m} \quad (9.3.14)$$

Como puede verse el paréntesis del primer término es la derivada total de $\overline{V_\Lambda}$ respecto al tiempo y el paréntesis del segundo término es nulo en atención a (9.2.4), así que resulta

$$\rho_m \frac{d\overline{V_\Lambda}}{dt} = - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho_m \overline{\Delta V_{j\Lambda} \Delta V_{j\alpha}}) + \rho_m \frac{\overline{X_\Lambda}}{m} \quad (9.3.15)$$

* Ver fórmula (7.6.24).

Ahora bien, por el hecho de que $\rho_m \frac{\Delta V}{j\Lambda} \frac{\Delta V}{j\alpha}$ es un tensor simétrico de segundo grado, de que las unidades en que se expresan sus términos son unidades de esfuerzo y de que según se indicó en el subcapítulo 7.3 los esfuerzos cortantes pueden explicarse en términos de las velocidades transversales de las moléculas, se puede aceptar que este $\rho_m \frac{\Delta \bar{V}}{j\Lambda} \frac{\Delta \bar{V}}{j\alpha}$ representa al tensor esfuerzo definido en el subcapítulo 7.3 (fórmula 7.3.1)*. En esta forma (9.3.15) se escribirá

$$\rho_m \frac{d\bar{V}_\Lambda}{dt} = - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} P_{\Lambda\alpha} + \rho_m \frac{\bar{X}_\Lambda}{m} \quad (9.3.16)$$

La sustitución de (7.3.17) en (9.3.16) conduce a

$$\begin{aligned} \rho_m \frac{d\bar{V}_\Lambda}{dt} &= - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left[\delta_{\Lambda\alpha} \left(\bar{P} + \left(\frac{2\mu}{3} - \nu \right) \frac{\partial \bar{V}_\Lambda}{\partial x_\alpha} \right) - \mu \left(\frac{\partial \bar{V}_\Lambda}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \bar{V}_\alpha}{\partial x_\Lambda} \right) \right] + \rho_m \frac{\bar{X}_\Lambda}{m} \\ &= - \frac{\partial}{\partial x_\Lambda} \left(\bar{P} + \left(\frac{2\mu}{3} - \nu \right) \frac{\partial \bar{V}_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) + \mu \frac{\partial^2 \bar{V}_\Lambda}{\partial x_\alpha^2} + \mu \frac{\partial}{\partial x_\Lambda} \frac{\partial \bar{V}_\alpha}{\partial x_\alpha} \end{aligned} \quad (9.3.17)$$

De modo que al simplificar se obtiene

$$\rho_m \frac{d\bar{V}_\Lambda}{dt} = - \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_\Lambda} + \left(\nu + \frac{\mu}{3} \right) \frac{\partial}{\partial x_\Lambda} \left(\frac{\partial \bar{V}_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) + \mu \frac{\partial^2 \bar{V}_\Lambda}{\partial x_\alpha^2} + \rho_m \frac{\bar{X}_\Lambda}{m} \quad (9.3.18)$$

Esta es la ecuación de Navier-Stokes, que se designa como segunda ecuación hidrodinámica.

9.4 Tercera ecuación hidrodinámica

La deducción de la tercera ecuación hidrodinámica requiere de las consideraciones previas que se exponen a continuación:

1ª. La energía interna de cada molécula se expresará mediante la fórmula

* Es interesante señalar que en la teoría de la turbulencia se emplea una formulación similar pues en ella $\tau_{ij} = \rho \Delta v_i \Delta v_j$ representa al tensor de tensiones turbulentas, siendo Δv_i el incremento instantáneo de la velocidad, respecto a la media, en la dirección (i). Ver, por ejemplo, "Advanced Fluid Mechanics", Raudkivi e Callander, Cap 4, Arnold, Londres, 1975.

$$U_j = \frac{m}{2} \overline{v_{j\Lambda}}^2 \quad (9.4.1)$$

En esta igualdad $\overline{v_{j\Lambda}}$ es nuevamente la velocidad total de una molécula en cualquier dirección.

- 2ª. Como se indicó al deducir la fórmula de Navier-Stokes, esta velocidad puede expresarse como la suma de la velocidad promedio de todas las moléculas más una desviación respecto a este valor, es decir

$$\overline{v_{j\Lambda}} = \overline{v_{\Lambda}} + \Delta \overline{v_{j\Lambda}} \quad (9.4.2)$$

$$\text{De aquí resulta } \overline{v_{j\Lambda}}^2 = \overline{v_{\Lambda}}^2 + \overline{\Delta \overline{v_{j\Lambda}}^2} + 2 \overline{v_{\Lambda}} \overline{\Delta \overline{v_{j\Lambda}}} \quad (9.4.3)$$

Y como se ha hecho ver que $\overline{\Delta \overline{v_{j\Lambda}}} = 0$, al tomar promedios en la ecuación (9.4.3) se obtiene

$$\overline{\overline{v_{j\Lambda}}^2} = \overline{v_{\Lambda}}^2 + \overline{\Delta \overline{v_{j\Lambda}}^2} \quad (9.4.4)$$

- 3ª. Si se considera que existe un flujo de moléculas, se puede pensar que $\overline{v_{\Lambda}}$ representa la velocidad media en el sentido del flujo puesto que, independientemente de las velocidades propias de las moléculas del fluido, hay una tendencia a viajar en determinada dirección. Por otra parte, esta velocidad media del flujo es usualmente mucho menor que las velocidades propias de cada molécula (ver subcapítulo 7.1) de suerte que la igualdad (9.4.4) puede escribirse en la forma

$$\overline{\overline{v_{j\Lambda}}^2} = \overline{v_{\Lambda}}^2 \quad (9.4.5)$$

En estas condiciones $\overline{\overline{v_{j\Lambda}}^2}$ representa al cuadrado de la velocidad media propia de las moléculas del fluido, esto es, el cuadrado de la $\overline{v}$ del capítulo 6. Esto significa que si m es la masa de una molécula y ρ_r la densidad del fluido, la energía interna por unidad de volumen se expresaría en la forma

$$U = \rho_r \frac{m}{2} \overline{V_{j\Lambda}^2} \quad (9.4.7)$$

- 4a. Por otro lado $\overline{V_{j\Lambda}^2}$ es el cuadrado de la velocidad media de desplazamiento de las moléculas en el sentido del flujo, de tal modo que (q), el flujo de energía por unidad de área definido en el subcapítulo 7.2 (ver fórmulas 7.2.11 y 7.2.12) podrá expresarse en la forma general

$$q = \rho_r \frac{m}{2} \overline{V_{j\Lambda}^2} \overline{V_{j\Lambda}} = -K \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \quad (9.4.8)$$

Recuérdese que K, el coeficiente de conductividad térmica quedó definido por las fórmulas (7.2.12) y (7.2.13).

- 5a. Finalmente, si se recuerda que al deducir la fórmula de Navier-Stokes se hizo ver que

$$V_{j\alpha} = \overline{V}_\alpha + \Delta V_{j\alpha} \quad (9.4.9)$$

De (9.4.3) y (9.4.9) se concluye que

$$\begin{aligned} \overline{V_{j\alpha} V_{j\Lambda} V_{j\Lambda}} &= \overline{V}_\alpha \overline{V_{j\Lambda}^2} + \overline{V}_\alpha \overline{\Delta V_{j\Lambda}^2} + 2 \overline{V_{j\Lambda} \Delta V_{j\Lambda} \Delta V_{j\alpha}} + \\ &+ 2 \overline{V_{j\Lambda} \overline{V}_\alpha \Delta V_{j\Lambda}} + \overline{V_{j\Lambda}^2 \Delta V_{j\alpha}} + \overline{\Delta V_{j\alpha} \Delta V_{j\Lambda} V_{j\Lambda}} \end{aligned} \quad (9.4.10)$$

Al tomar promedios en la fórmula anterior, los últimos tres términos que son de grado impar se harán nulos, por lo cual resultará

$$\overline{V_{j\alpha} V_{j\Lambda} V_{j\Lambda}} = \overline{V}_\alpha \overline{V_{j\Lambda}^2} + \overline{V}_\alpha \overline{\Delta V_{j\Lambda}^2} + 2 \overline{V_{j\Lambda} \Delta V_{j\Lambda} \Delta V_{j\alpha}}$$

O bien, en atención a (9.4.5)

$$\overline{V_{j\alpha} V_{j\Lambda} V_{j\Lambda}} = \overline{V}_\alpha \overline{V_{j\Lambda}^2} + \overline{V}_\alpha \overline{V_{j\Lambda} V_{j\Lambda}} + 2 \overline{V_{j\Lambda} \Delta V_{j\Lambda} \Delta V_{j\alpha}} \quad (9.4.11)$$

Ahora bien, supóngase que en la ecuación de Boltzmann se hace ψ_j igual a la energía cinética de la molécula. De acuerdo con los postulados del choque elástico $\psi_j = \psi'_j$ y $\psi_j = \psi'_i$, con lo cual el miembro derecho valdrá cero.

Por lo demás, puesto que $\psi_j = \frac{m}{2} \overline{v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}}$, se tendrá que

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_j \rho_j \frac{m}{2} \overline{v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} = \frac{\partial}{\partial t} \rho_r \frac{m}{2} \overline{v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_r U) \quad (9.4.12)*$$

En esta ecuación U es la energía interna por molécula, de acuerdo con la fórmula (9.4.7).

Además

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j \rho_j \overline{v_{j\alpha} \frac{m}{2} v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \rho_r \frac{m}{2} \overline{v_{j\alpha} v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} \quad (9.4.13)*$$

De modo que al sustituir (9.4.11) en (9.4.13) y efectuar la diferenciación indicada se obtendrá

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j \rho_j \overline{v_{j\alpha} \frac{m}{2} v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} &= \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \rho_r \frac{m}{2} \overline{v_{j\Lambda}^2 v_{j\alpha}} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \overline{v_{j\alpha}} \rho_r \frac{m}{2} \overline{v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \overline{v_{j\Lambda}} \rho_r m \overline{\Delta v_{j\alpha} \Delta v_{j\Lambda}} \end{aligned} \quad (9.4.14)$$

Más, al tener en cuenta a (9.4.8) y (9.4.7) podrá escribirse

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j \rho_j \overline{v_{j\alpha} \frac{m}{2} v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} q + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \overline{v_{j\alpha}} \rho_r U + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \overline{v_{j\Lambda}} \rho_m \overline{\Delta v_{j\alpha} \Delta v_{j\Lambda}} \quad (9.4.15)$$

Además, al efectuar la diferenciación indicada en el tercer término del miembro derecho y recordando que $\rho_{\Lambda\alpha} = \rho_m \overline{\Delta v_{j\alpha} \Delta v_{j\Lambda}}$ se concluye que

* Ver fórmula (7.6.24).

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j \rho_j \overline{v_\alpha \frac{m}{2} v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} = \frac{\partial q}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \bar{v}_\alpha \rho_r U + \rho_{\Lambda\alpha} \frac{\partial \bar{v}_\Lambda}{\partial x_\alpha} + \bar{v}_\Lambda \frac{\partial P_{\Lambda\alpha}}{\partial x_\alpha} \quad (9.4.16)$$

Con relación a los últimos dos términos se puede pensar en que por definición de derivada parcial podrá escribirse

$$P_{\Lambda\alpha} \frac{\partial \bar{v}_\Lambda}{\partial x_\alpha} \doteq \bar{P} \frac{1}{\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\bar{P}}{\Delta t}$$

$$y \quad \bar{v}_\Lambda \frac{P_{\Lambda\alpha}}{\partial x_\alpha} \doteq \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{\Delta \bar{P}}{\Delta x} = \frac{\Delta \bar{P}}{\Delta t}$$

Este simple análisis permite decir que el último término es de un orden menor que el penúltimo, de suerte que aquél resulta despreciable al compararlo con éste. Tal cosa permite escribir a (9.4.16) en la forma

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_j \rho_j \overline{v_\alpha \frac{m}{2} v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} = \frac{\partial q}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \bar{v}_\alpha \rho_r U + P_{\Lambda\alpha} \frac{\partial \bar{v}_\Lambda}{\partial x_\alpha} \quad (9.4.17)$$

Por lo que se refiere al tercer término del miembro izquierdo de la ecuación de Boltzmann, como para cada molécula la energía no cambia con el tiempo o con la posición, dicho término se reducirá a

$$\sum_j \rho_j \overline{v_\alpha \frac{\partial}{\partial v_\alpha} \frac{m}{2} v_{j\Lambda} v_{j\Lambda}} = \sum_j \rho_j \overline{x_\alpha v_{j\alpha}} = \rho_r \overline{x_\alpha v_\alpha} \quad (9.4.18)$$

De este modo al sustituir (9.4.12), (9.4.17) y (9.4.18) en (8.2.32) y recordando que en este caso el miembro derecho vale cero se tendrá que

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_r U) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\bar{v}_\alpha \rho_r U) + \frac{\partial q}{\partial x_\alpha} + P_{\Lambda\alpha} \frac{\partial \bar{v}_\Lambda}{\partial x_\alpha} - \rho_r \overline{x_\alpha v_\alpha} = 0 \quad (9.4.19)$$

Por otra parte, si se efectúan las diferenciaciones indicadas en los dos primeros términos resulta, al ordenar, que

$$\rho_r \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \bar{v}_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} \right) + u \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \rho_r \bar{v}_\alpha \right) = - \frac{\partial q}{\partial x_\alpha} - P_{\Lambda\alpha} \frac{\partial \bar{v}_\Lambda}{\partial x_\alpha} + \rho_r \overline{x_\alpha v_\alpha} \quad (9.4.20)$$

Pero al tener en cuenta a (9.2.4) y puesto que m es constante se obtiene

$$\rho_r \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \bar{v}_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} \right) = - \frac{\partial q}{\partial x_\alpha} - P_{\Lambda\alpha} \frac{\partial \bar{v}_\Lambda}{\partial x_\alpha} + \rho_r \bar{x}_\alpha \bar{v}_{j\alpha} \quad (9.4.21)$$

Esta ecuación, llamada de energía, es la tercera ecuación hidrodinámica.

La solución simultánea de las ecuaciones (9.2.4), (9.3.15) y (9.4.21) permite resolver una amplia gama de problemas de la hidrodinámica. Para ello existen métodos numéricos que no son el propósito de estas notas. Aquí es más interesante destacar que, si bien estas ecuaciones son generales, se pueden ampliar para considerar fuentes o sumideros, o bien tener en cuenta condiciones especiales de frontera en cada caso particular. Sin embargo, no debe olvidarse que se han hecho una serie de consideraciones para llegar a estas ecuaciones (sobre todo para la tercera) y que las más importantes han sido suponer que solamente hay choques elásticos y que éstos son binarios. De no ser sostenible tal hipótesis se haría necesario añadir términos correctivos.

Resumiendo el material expuesto en este capítulo, puede decirse que, en su versión vectorial, las tres ecuaciones hidrodinámicas (9.2.4), (9.3.15) y (9.4.21) son

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \hat{v}_r (\rho_m \hat{v}) = 0 \quad (9.4.22)$$

$$\rho_m \frac{d\hat{v}}{dt} = - \hat{v}_r \bar{P} + \left(\nu + \frac{\mu}{3} \right) \hat{v}_r (\hat{v}_r \cdot \hat{v}) + \mu \nabla_r^2 \hat{v} \quad (9.4.23)$$

$$y \quad \rho_r \frac{du}{dt} = K \nabla_r^2 T - P_{\Lambda\alpha} \hat{v}_r \cdot \hat{v} \quad (9.4.24)*$$

* Recuérdese que $q = -K \nabla_r T$, ver fórmula (9.4.8).

10 LAS ECUACIONES HIDRODINAMICAS LINEALIZADAS

10.1 Introducción

En un buen número de casos se pueden considerar válidas dos hipótesis. La primera, establece que la variación en el espacio de ρ_r (la densidad de las moléculas) es prácticamente nula en pequeñas distancias de suerte que se puede suponer que $\hat{\rho}_r \hat{V} \approx \rho_r \hat{V} \cdot \hat{V}$. La segunda consiste en aceptar que términos "cuadráticos" de la forma $V \frac{\partial V}{\partial x}$ ó $V \frac{\partial U}{\partial x}$ son despreciables en comparación con otros términos, lo que implica aceptar que también las variaciones en cortas distancias de V ó de U son prácticamente nulas. Esto no significa desde luego que términos de la forma $\nabla_r^2 V$ sean nulos.

Cuando se aceptan estas hipótesis simplificatorias y además se introducen algunos parámetros termodinámicos en las fórmulas (9.4.22), (9.4.23) y (9.4.24) se obtiene la versión linealizada de las ecuaciones hidrodinámicas. Ello permite conocer los "modos" hidrodinámicos que se estudiarán en el capítulo 11. El objetivo de este capítulo 10 es la obtención de las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas.

10.2 Ecuación de continuidad

Al aceptar la primera de las hipótesis mencionadas y recordando que m es constante, de (9.4.22) se obtiene

$$\frac{\partial \rho_r}{\partial t} + \rho_r \hat{v}_r \cdot \hat{v} = 0 \quad (10.2.1a)$$

O bien
$$\frac{1}{\rho_r} \frac{\partial \rho_r}{\partial t} + \hat{v}_r \cdot \hat{v} = 0 \quad (10.2.1b)$$

Por otra parte, dividiendo ambos miembros de (7.5.7a) entre t , el incremento de tiempo, en el límite se obtiene

$$\frac{\partial \rho_r}{\partial t} = \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \frac{\partial s}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{p}} \right)_s \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} \quad (10.2.2)$$

Debe recordarse que en esta expresión $\bar{p}$ es la presión y s la entropía por molécula. Al sustituir (10.2.2) en (10.2.1a) resulta

$$\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \frac{\partial s}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{p}} \right)_s \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \rho_r \hat{v}_r \cdot \hat{v} = 0 \quad (10.2.3)$$

Esta es la ecuación de continuidad linealizada.

10.3 Ecuación de Navier-Stokes

Por otra parte (9.4.23) puede escribirse en la forma

$$m \rho_r \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial \hat{v}}{\partial x_\alpha} \right) = - \hat{v}_r \bar{p} + \left(\nu + \frac{\mu}{3} \right) \hat{v}_r (\hat{v}_r \cdot \hat{v}) + \mu \nabla_r^2 \hat{v} \quad (10.3.1)$$

De manera que aceptando la segunda hipótesis resultará simplemente

$$m \rho_r \frac{\partial \hat{v}}{\partial t} = - \hat{v}_r \bar{p} + \left(\nu + \frac{\mu}{3} \right) \hat{v}_r (\hat{v}_r \cdot \hat{v}) + \mu \nabla_r^2 \hat{v} \quad (10.3.2)$$

Esta es la ecuación de Navier-Stokes linealizada.

10.4 Ecuación de energía

Además, al dividir ambos miembros de (7.5.6) entre Δt , que como se ha dicho es un incremento de tiempo, en el límite se obtiene

$$\frac{\partial u}{\partial t} = T \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\bar{p}}{\rho_r^2} \frac{\partial \rho_r}{\partial t} \quad (10.4.1a)$$

O bien

$$\rho_r \frac{\partial u}{\partial t} = \rho_r T \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\bar{p}}{\rho_r} \frac{\partial \rho_r}{\partial t} \quad (10.4.1b)$$

Recuérdese que u es la energía interna por molécula y que T es la temperatura del fluido. En adición (9.4.24) también puede escribirse

$$\rho_r \left(\frac{\partial u}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} \right) = K \nabla_r^2 T - p_{\Lambda\alpha} \hat{v}_r \cdot \hat{v} \quad (10.4.2)$$

Recordando (7.3.17), se tendrá que

$$- p_{\Lambda\alpha} \frac{\partial v_\Lambda}{\partial x_\alpha} = - \left(\delta_{\Lambda\alpha} \bar{p} + \left(\frac{2}{3} \mu - \nu \right) \hat{v}_r \cdot \hat{v} - \mu \left(\frac{\partial v_\Lambda}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\Lambda} \right) \right) \frac{\partial v_\Lambda}{\partial x_\alpha} \quad (10.4.3)$$

De modo que en atención a la segunda hipótesis de (10.4.2) y (10.4.3), se obtiene simplemente

$$\rho_r \frac{\partial u}{\partial t} = K \nabla_r^2 T - \bar{p} \hat{v}_r \cdot \hat{v} \quad (10.4.4)$$

Con esto resulta que al igualar (10.4.1b) con (10.4.4) se obtiene

$$\rho_r T \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\bar{p}}{\rho_r} \frac{\partial \rho_r}{\partial t} = K \nabla_r^2 T - \bar{p} \hat{v}_r \cdot \hat{v} \quad (10.4.5a)$$

Al ordenar convenientemente resulta que

$$\rho_r T \frac{\partial s}{\partial t} = K \nabla_r^2 T - \bar{p} \left(\frac{1}{\rho_r} \frac{\partial \rho_r}{\partial t} + \hat{v}_r \cdot \hat{v} \right) \quad (10.4.5b)$$

Y al tener en cuenta a (10.2.1a) se obtiene simplemente

$$\rho_r T \frac{\partial s}{\partial t} = K \nabla_r^2 T \quad (10.4.6)$$

Por otro lado, al integrar (7.5.7b) entre dos puntos próximos de temperaturas T_0 (inicial y constante) y T de una temperatura dada se obtiene

$$T - T_0 = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} (s - s_0) + \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s (\bar{p} - p_0) \quad (10.4.7)$$

Que podrá escribirse en la forma

$$T = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} s + \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s \bar{p} + \left(T_0 - \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} s_0 + \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s p_0 \right) \quad (10.4.8)$$

Teniendo en cuenta que la magnitud que aparece dentro del paréntesis rectangular es constante, al aplicar el operador ∇_r^2 en ambos miembros de (10.4.8) se obtiene

$$\nabla_r^2 T = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \nabla_r^2 s + \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s \nabla_r^2 \bar{p} \quad (10.4.9)$$

La sustitución de (10.4.9) en (10.4.6) conduce a

$$\rho_r T \frac{\partial s}{\partial t} = K \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \nabla_r^2 s + K \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s \nabla_r^2 \bar{p} \quad (10.4.10)$$

Esta es la ecuación de energía linealizada.

10.5 Sistema de ecuaciones hidrodinámicas

Resumiendo puede decirse que las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas forman un sistema en donde las variables son s , la entropía, $\bar{p}$, la presión y $\hat{V}$ la velocidad. Este sistema constituido por las igualdades (10.1.3), (10.3.2) y (10.4.10) se escribe, en su versión vectorial,

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \frac{\partial s}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{p}} \right)_s \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \rho_r \hat{v}_r \cdot \hat{v} = 0 \quad (10.5.1a) \\ m \rho_r \frac{\partial \hat{v}}{\partial t} = - \hat{v}_r \bar{p} + \left(\nu + \frac{\mu}{3} \right) \hat{v}_r (\hat{v}_r \cdot \hat{v}) + \mu \nabla_r^2 \hat{v} \quad (10.5.1b) \\ \rho_r T \frac{\partial s}{\partial t} = K \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \nabla_r^2 s + K \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s \nabla_r^2 \bar{p} \quad (10.5.1c) \end{array} \right.$$

Ahora bien, un fluido se llama ideal si tiene la característica de que $K=0$, $\mu=0$ y $\nu=0$, de manera que para este tipo de fluido la ecuación (10.5.1c) resultará

$$\rho_r T \frac{\partial s}{\partial t} = 0$$

De aquí se concluye que $\frac{\partial s}{\partial t} = 0$, por lo cual las ecuaciones (10.5.1a) y (10.5.1b) para el fluido ideal resultan ser

$$\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{p}} \right)_s \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \rho_r \hat{v}_r \cdot \hat{v} = 0 \quad (10.5.2a)$$

$$y \quad m \rho_r \frac{\partial \hat{v}}{\partial t} = - \hat{v}_r \bar{p} \quad (10.5.2b)$$

Al derivar parcialmente respecto a t a (10.5.2a) y al aplicar el operador $\hat{v}_r$ a (10.5.2b) se obtiene, respectivamente

$$\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{p}} \right)_s \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial t^2} = - \rho_r \frac{\partial}{\partial t} \hat{v}_r \cdot \hat{v} \quad (10.5.3a)$$

$$y \quad m \rho_r \frac{\partial}{\partial t} \hat{v}_r \cdot \hat{v} = - \nabla_r^2 \bar{p} \quad (10.5.3b)$$

Así que al igualar (10.5.3a) y (10.3.b) y teniendo en cuenta a (7.5.8) puede escribirse

$$\frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial t^2} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s \nabla_r^2 \bar{p} = 0 \quad (10.5.4)$$

Esta es una ecuación hiperbólica en $\bar{p}$ en donde la celeridad está dada por

$$C_0 = \sqrt{\frac{1}{m} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s} = \sqrt{\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_m} \right)_s} \quad (10.5.5)$$

C_0 se designa como velocidad isentrópica del sonido en el fluido.

11. LOS MODOS HIDRODINAMICOS

11.1 *Introducción*

Así como en el subcapítulo 7.4 se dijo que un sistema vibratorio tenía frecuencias características que permitían estudiar las posibles formas de vibración del sistema cuando se introducían en él perturbaciones instantáneas, se comprende que la determinación de las frecuencias características del sistema formado por las ecuaciones (10.5.1) permitirá conocer la forma en que ondas caloríficas (representadas por s) y ondas de presión y velocidad se transmitirán en el seno de un fluido. Estas frecuencias se llaman los "modos" hidrodinámicos y su estudio será el propósito de este capítulo.

11.2 *Modos de cortante*

De acuerdo con lo expuesto resulta natural que en correspondencia a la solución dada para analizar el sistema (7.4.4), ahora que se pretende estudiar el (10.5.1), que es más general, podrá suponerse que la solución es de la forma

$$S = S_a e^{i\theta} \quad (11.2.1a)$$

$$\bar{p} = p_a e^{i\theta} \quad (11.2.1b)$$

$$y \quad \hat{V} = \hat{V}_a e^{i\theta} \quad (11.2.1c)$$

En estas relaciones S_a , p_a y $\hat{V}_a$ representan a las semiamplitudes características. Además debe recordarse que

$$\theta = (\hat{k} \cdot \hat{r} - \omega t) \quad (11.2.2)$$

A su vez $\omega = 2\pi/T_\pi$, en donde T_π es el período y $\hat{k} = \hat{k}_u 2\pi/L$, en donde $\hat{k}_u$ es un vector unitario en la dirección de propagación de la onda.

Por otra parte se tendrá presente que

$$\hat{V}_a = \hat{k}_u V_{11} + \hat{V}_{11} + \hat{V}_{12} \quad (11.2.3)$$

Con esto quiere decirse que la amplitud V_a se considera formada por tres componentes; la primera, en la dirección de propagación de la onda y con módulo V_{11} y las otras dos dirigidas en sentidos normales a esa dirección y, a su vez perpendiculares entre sí.

En estas condiciones, al sustituir las igualdades (11.2.1) en la primera de las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas (fórmula 10.5.1a) y tener en cuenta a (7.4.6) y (7.4.8) resulta que

$$-i\omega \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} S_a e^{i\theta} - i\omega \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{p}} \right)_s p_a e^{i\theta} + i \rho_r \hat{k} \cdot \hat{V}_a e^{i\theta} = 0$$

Al multiplicar por $i/e^{i\theta}$ se obtiene

$$\omega \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} S_a + \omega \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{p}} \right)_s p_a - \rho_r \hat{k} \cdot \hat{V}_a = 0 \quad (11.2.4)$$

Si se sustituyen las igualdades (11.2.1) en (10.5.1b) y se tienen en cuenta (7.4.10), (7.4.8), (7.4.15) y (7.4.14) resulta que

$$-i \omega m \rho_r \hat{v}_a e^{i\theta} = -i \hat{k} p_a e^{i\theta} - \hat{k}(\hat{k} \cdot \hat{v}_a e^{i\theta})(\nu + \mu/3) - \mu k^2 \hat{v}_a e^{i\theta}$$

Multiplicando por $i/e^{i\theta}$ se obtiene ahora

$$\omega m \rho_r \hat{v}_a = \hat{k} p_a - i \hat{k}(\hat{k} \cdot \hat{v}_a)(\nu + \mu/3) - i \mu k^2 \hat{v}_a \quad (11.2.5)$$

Finalmente, al sustituir las igualdades (11.2.1) en (10.15.1c) y tener presentes a (7.4.6) y (7.4.9) resultará

$$-i \omega \rho_r T S_a e^{i\theta} = -k^2 K \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} S_a e^{i\theta} - k^2 K \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s p_a e^{i\theta}$$

Expresión que al ser multiplicada por $i/e^{i\theta}$ toma la forma

$$\omega \rho_r T S_a = -i k^2 K \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} S_a - i k^2 K \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s p_a \quad (11.2.6)$$

Por otra parte, de acuerdo con (11.2.3) podrá escribirse

$$\rho_r \hat{k} \cdot \hat{v}_a = \rho_r \hat{k} \cdot (\hat{k}_u v_{11} + \hat{v}_{11} + \hat{v}_{12}) \quad (11.2.7)$$

Y dado que v_{11} y v_{12} son normales a $\hat{k}$ y que $\hat{k}_u$ es unitario y paralelo a $\hat{k}$ se tendrá que

$$\rho_r \hat{k} \cdot \hat{v}_a = \rho_r k v_{11} \quad (11.2.8)$$

De modo que al sustituir (11.2.8) en (11.2.4) se obtiene una ecuación en donde sólo figura v_{11} y no aparecen las $\hat{v}_{11}$; esto es

$$\omega \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} S_a + \omega \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \bar{p}} \right)_s p_a - \rho_r k v_{11} = 0 \quad (11.2.9)$$

Además, de (11.2.3) y (11.2.5) se concluye que

$$\begin{aligned} \omega m \rho_r (\hat{k}_u v_{11} + \hat{v}_1^1 + \hat{v}_1^2) &= \hat{k} p_a - i \hat{k} (\hat{k} \cdot (\hat{k}_u v_{11} + \hat{v}_1^1 + \hat{v}_1^2) (\nu + \mu/3) - \\ &- i \mu k^2 (\hat{k}_u v_{11} + \hat{v}_1^1 + \hat{v}_1^2) \end{aligned} \quad (22.2.10)$$

Recordando nuevamente las características de las tres componentes de la amplitud $\hat{v}_a$ puede escribirse

$$\begin{aligned} \hat{k}_u (\omega m \rho_r v_{11}) + \omega m \rho_r (\hat{v}_1^1 + \hat{v}_1^2) &= \hat{k}_u (k p_a - i k^2 v_{11} (\nu + \mu/3) - i \mu k^2 v_{11}) - \\ &- i \mu k^2 (\hat{v}_1^1 + \hat{v}_1^2) \\ &= \hat{k}_u (k p_a - i k^2 v_{11} (\nu + 4\mu/3) - \\ &- i \mu k (\hat{v}_1^1 + \hat{v}_1^2) \end{aligned} \quad (11.2.11)$$

De aquí se concluye que, en la dirección de propagación de la onda, se tendrá

$$\omega m \rho_r v_{11} = k p_a - i k^2 (\nu + 4\mu/3) v_{11} \quad (11.2.12)$$

En tanto que para cualquiera de las dos direcciones perpendiculares se podrá escribir

$$\omega m \rho_r |v_\perp| = - i \mu k^2 |v_\perp| \quad (11.2.13)$$

Entonces las direcciones normales a la de propagación de la onda la frecuencia vale

$$\omega = - \frac{i k^2}{m \rho_r} \mu \quad (11.2.14)$$

En estas condiciones puede pensarse que al propagarse una onda de presión ó

de calor en el seno de un fluido en una dirección dada, normalmente a ella se generarán ondas de velocidad transversales con una frecuencia dada por (11.2.14). Como su valor depende de μ , a las frecuencias asociadas a estas velocidades transversales se les llama "modos" de cortante. Estas ondas de velocidad transversales serán de la forma

$$\begin{aligned}\hat{v}_1 &= \hat{v}_{1a} e^{i(\hat{k} \cdot \hat{r} - (-i \frac{k^2}{m\rho_r} \mu t))} \\ &= \hat{v}_{1a} e^{i \hat{k} \cdot \hat{r}} e^{-\frac{k^2}{m\rho_r} \mu t}\end{aligned}\quad (11.2.15)$$

Como puede verse, se trata de ondas amortiguadas, toda vez que disminuyen al aumentar t .

11.3 Modos acústicos y modo calorífico; modo de difusión

Por otro lado, al usar la identidad (7.5.8), la ecuación linealizada de continuidad para la dirección paralela a la de propagación se escribe

$$\omega \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_p \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s S_a + \omega p_a - k \rho_r \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s v_{11} = 0 \quad (11.3.1a)$$

La ecuación de Navier-Stokes linealizada para misma dirección se puede obtener escribiendo (11.2.12) en la forma

$$k p_a + \left(\omega m \rho_r + i k^2 \left(\nu + \frac{2\mu}{3} \right) \right) v_{11} = 0 \quad (11.3.1b)$$

Y finalmente la ecuación de energía linealizada se obtiene al escribir (11.2.6) en la forma

$$\left(\omega + \frac{i k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p \right) S_a + \frac{i k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s p_a = 0 \quad (11.3.1c)$$

Como puede verse las ecuaciones (11.3) forman un sistema en donde las va

riables son S_a , p_a y V_{11} y tal que su forma matricial es

$$\begin{pmatrix} \omega \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s & \omega & -k \rho_r \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s \\ 0 & -k & \omega m \rho_r + i k^2 (\nu + 4\mu/3) \\ \omega + i \frac{k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} & \frac{i k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_a \\ p_a \\ V_{11} \end{pmatrix} = 0 \quad (11.3.2)$$

Según se indicó en el subcapítulo 7.4 para que este sistema tenga solución distinta de la trivial se requiere que se anule su determinante. Esto plantea la necesidad de definir una ecuación en ω cuyas soluciones corresponden a las frecuencias del sistema vibratorio. En tales condiciones la nulidad del determinante del sistema conduce a

$$\begin{aligned} & \omega \left(\omega m \rho_r + i k^2 (\nu + \frac{4\mu}{3}) \right) \left(\omega + \frac{i k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \right) - k^2 \rho_r \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s \left(\omega + \frac{i k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \right) - \\ & - i \omega \frac{k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s \left(\omega m \rho_r + i k^2 (\nu + 4\mu/3) \right) = 0 \quad (11.3.3) \end{aligned}$$

Al multiplicar por $\frac{1}{m \rho_r}$ y factorizar resulta

$$\begin{aligned} & \left(\omega^2 + i \frac{\omega k^2}{m \rho_r} (\nu + \frac{4\mu}{3}) - \frac{k^2}{m} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s \right) \left(\omega + \frac{i k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \right) - \\ & - i \omega \frac{k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial s} \right)_{\bar{p}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \rho_r} \right)_s \left(\omega + \frac{i k^2}{m \rho_r} (\nu + 4\mu/3) \right) = 0 \quad (11.3.4) \end{aligned}$$

Al emplear las fórmulas (7.5.14), (7.5.18) y (10.5.5) la expresión anterior toma la forma

$$\left(\omega^2 - k^2 C_0^2 + \frac{i k^2 \omega}{m \rho_r} \left(\nu + \frac{4\mu}{3} \right) \right) \left(\omega + \frac{i k^2 K}{\rho_r C_p} \right) - i \omega^2 \frac{k^2 K}{\rho_r} \left(\frac{1}{C_p} - \frac{1}{C_v} \right) +$$

$$+ \frac{\omega k^4 K}{m \rho_r^2} \left(\frac{1}{C_p} - \frac{1}{C_v} \right) \left(\nu + 4\mu/3 \right) = 0 \quad (11.3.5)$$

Pero como

$$\left(\omega + \frac{i k^2 K}{\rho_r C_p} \right) \left(\frac{i \omega k^2}{\rho_r} K \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right) + \frac{\omega k^4 K}{\rho_r C_p} \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) =$$

$$\frac{i \omega^2 k^2 K}{\rho_r} \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) - \frac{\omega k^4 K^2}{\rho_r^2 C_p} \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) + \frac{\omega k^4 K^2}{\rho_r C_p} \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) =$$

$$- \frac{i \omega^2 k^2 K}{\rho_r} \left(\frac{1}{C_p} - \frac{1}{C_v} \right) \quad (11.3.6)$$

Al sustituir (11.3.5) en (11.3.6) y factorizar resulta que

$$\left[\omega^2 - k^2 C_0^2 + \frac{i k^2 \omega}{m \rho_r^2} \left(\nu + \frac{4\mu}{3} + m K \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right) \right] \left(\omega + \frac{i k^2 K}{\rho_r C_p} \right) -$$

$$- \frac{\omega k^4 K}{m \rho_r^2} \left(\frac{1}{C_p} - \frac{1}{C_p} \right) \left(\nu + 4\mu/3 - \frac{m k}{C_p} \right) = 0 \quad (11.3.7)$$

Ahora bien, en el caso particular de que la longitud de onda fuera muy gran de podría aceptarse que $k^4 = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^4 \approx 0$, de suerte que (11.3.7) tendría una de dos justificaciones; la primera sería que

$$\omega = - \frac{i k^2}{\rho_r C_p} K \quad (11.3.8)$$

Como el valor de esta frecuencia está relacionada con el coeficiente K de transmisibilidad del calor, se dice que corresponde al modo calorífico; y, como puede verse, corresponde también a una onda amortiguada.

La segunda justificación de la ecuación (11.3.7) implica, en cambio, que

$$\omega^2 + \underbrace{\left\{ \frac{i k^2}{m \rho_r} \left(v + \frac{4\mu}{3} + mK \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right) \right\}}_{\beta} \omega - k^2 C_0^2 = 0 \quad (11.3.9)$$

La solución de esta ecuación es obviamente

$$\omega = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 + 4k^2 C_0^2}}{2}$$

Pero como $\beta^2 = - \frac{k^4}{(m \rho_r)^2} \left(v + \frac{4\mu}{3} + mK \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right)^2$, y se ha dicho que $k \neq 0$ resultará que

$$\omega = -\beta/2 \pm k C_0 \quad (11.3.10)$$

O bien

$$\omega = \pm k C_0 - \frac{i k^2}{2m \rho_r} \left(v + \frac{4\mu}{3} + mK \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right) \quad (11.3.11)$$

Estos valores de ω definen los modos "acústicos", que dependen de la velocidad del sonido en el fluido, C_0 . Ellos corresponden a las ondas menos amortiguadas de todas las que se han estudiado hasta el momento.

Supóngase ahora que siendo $S_a \neq 0$ el sistema (11.3.17) vibra con el modo calorífico dado por (11.3.8). La tercera ecuación tomará la forma

$$\left(-\frac{i k^2 K}{\rho_r C_p} + \frac{i k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p \right) S_a + \frac{i k^2 T}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s P_a = 0 \quad (11.3.12)$$

Al simplificar se obtiene

$$\left(-\frac{T}{C_p} + \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p \right) S_a + \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s P_a = 0$$

Pero en atención a (7.5.18) resulta que

$$(0) S_a + \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{p}} \right)_s P_a = 0$$

Lo cual significa que en este caso particular $P_a = 0$, con lo cual de la segunda ecuación del sistema (11.3.17) se concluye que también en este caso $V_{11} = 0$.

De esta manera puede verse que cuando hubiera ondas de calor, solamente se propagarían éstas y que no existirían, simultáneamente, ondas de presión y de velocidad.

Cuando se supone, en cambio, que $P_a \neq 0$ y se usa uno de los modos acústicos, la tercera ecuación del sistema (11.3.12) toma la forma

$$\left[k C_o - \frac{i k^2}{2m \rho_r} \left(v + \frac{4\mu}{3} + m K \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right) \right] S_a + \left(\frac{i k^2 K}{T \rho_r} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \right) P_a = 0 \quad (11.3.13)$$

En este caso no puede asegurarse, con el mismo grado de exactitud que en el análisis precedente que S_a resulte nula. Sin embargo, si se admite que para ondas de gran longitud de onda $k^2 \ll k$, la igualdad anterior toma la forma

$$k C_o S_a \doteq 0 \quad (11.3.14)$$

De aquí se deduce que para el modo acústico $S_a = 0$. En cambio para este caso la segunda ecuación del sistema (11.3.2) resulta

$$-k^2 P_a + m \rho_r \left[k C_o - \frac{i k^2}{2m \rho_r} \left(v + \frac{4\mu}{3} + m K \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right) + i k^2 \left(v + \frac{4\mu}{3} \right) \right] V_{11} = 0 \quad (11.3.15)$$

De manera que admitiendo nuevamente que $k^2 \ll k$ se tendrá que

$$-k P_a + m \rho_r C_o V_{11} = 0$$

$$\text{O bien} \quad V_{11} = \frac{P_a}{m \rho_r C_o} \quad (11.3.16)$$

De acuerdo con (11.3.14) y (11.3.16) se concluye que para el modo acústico

existirán, simultáneamente, ondas de presión y de velocidad y prácticamente no habrá ondas caloríficas.

Por otra parte la fórmula general de la expresión (7.25) es

$$\rho \hat{V} = - D \hat{\nabla}_r \rho \quad (11.3.17)$$

De manera que si se recuerda que m es constante y se admite que el flujo de densidad de moléculas está dado por (11.3.17), la primera ecuación hidrodinámica (fórmula 9.4.22) tomará la forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \hat{\nabla}_r (- D \hat{\nabla}_r \rho) = 0 \quad (11.3.18)$$

De aquí se concluye que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla_r^2 \rho \quad (11.3.19a)$$

Si se considera que, como para las otras variables estudiadas, en este caso $\rho = \rho_a e^{i\theta}$, al sustituir en (11.3.19a) e integrar entre 0 e ∞ para $d\hat{r}$ y entre $-\infty$ e ∞ para dt resulta

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} \rho_a e^{i\theta} d\hat{r} dt = D \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \nabla_r^2 \rho_a e^{i\theta} d\hat{r} dt \quad (11.3.19b)$$

Al efectuar las operaciones indicadas por los operadores, simplificar y tener en cuenta a (7.4.22) resulta que

$$- i \omega S(\hat{k}, \omega) = - D k^2 S_\rho(\hat{k}, \omega) \quad (11.3.20)$$

De modo que al suprimir la doble transformada de Fourier de $\rho(\hat{r}, t)$ y multiplicar por i se obtiene

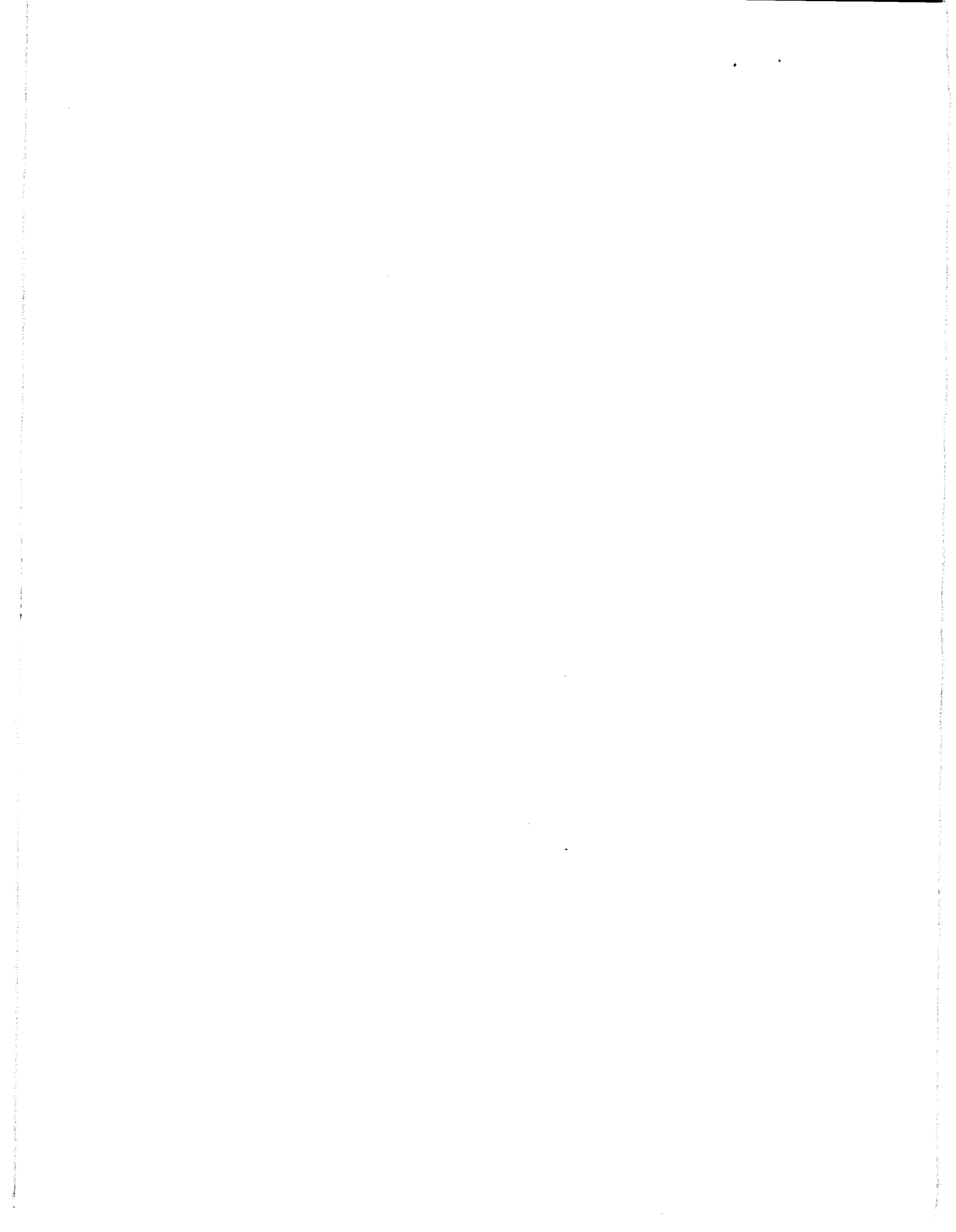
$$\omega = - i k^2 D \quad (11.3.21)$$

Por analogía con los otros modos hidrodinámicos, se dice que la ω definida

por (11.3.21) corresponde al "modo" de difusión y se supone que configura el comportamiento de ondas de este tipo que, como puede verse, también son amortiguadas.

Resumiendo el material expuesto en este capítulo 11, puede decirse que existen seis "modos" hidrodinámicos. Dos son de cortante y corresponden a oscilaciones en la velocidad normales a la propagación de ondas caloríficas o de presión. Otro es el calorífico y corresponde solamente a ondas de calor. Uno más es el de difusión y se daría en el caso de ondas producidas por cambios en la densidad. Todos estos cuatro modos hidrodinámicos corresponden a ondas claramente amortiguadas. En adición, existen dos modos acústicos que corresponden a ondas simultáneas de presión y velocidad en cuyo caso no existen prácticamente ondas caloríficas; estos modos corresponden a las ondas menos amortiguadas de todas las estudiadas.

Sin embargo debe tenerse presente que estos resultados son válidos solamente para ondas de gran longitud, entendiéndose por ello gran longitud en relación a las distancias medias entre las moléculas. Esta circunstancia ha hecho que en la moderna Hidrodinámica molecular se estudien los fenómenos atendiendo a su longitud de onda y que los más difíciles de tratar han resultado ser los de ondas de longitud intermedia, de manera que los fenómenos estudiados en este capítulo, que son los que se manejan en la Hidrodinámica clásica, son sólo un caso particular y el más simple de los que pueden estudiarse. El lector interesado puede acudir al trabajo de Boon I. Yip, referencia 1.



12. BOSQUEJO DE TEORIAS MAS ELABORADAS PARA DETERMINAR LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE

12.1 *Introducción*

En el subcapítulo 7.2 se expuso una teoría muy burda para valuar los coeficientes de transporte que se necesitaba emplear en los capítulos subsecuentes. Existen otras teorías más elaboradas*; una de las primeras fue hecha por Chapman y Enskog. Según estos autores, con el fin de resolver la ecuación de Boltzmann se introduce una complicada función dada en términos de una velocidad que se llama reducida y de funciones de ésta. Al sustituir estas funciones en las definiciones de tensor esfuerzo P_{ij} y de flujo de energía q y obligar a que el primero se ajuste a la ecuación de Navier-Stokes y el segundo a la de energía, se consigue expresar a los coeficientes de transporte μ y K en función de unos desarrollos en serie cuyos términos dependen, a su vez, de unas integrales llamadas de colisión, de estructura muy compleja. Lo desalentador del método es que conduce a valores de los coeficientes de transporte que no son muy diferentes de los que se obtienen con la teoría elemental.

* Ver capítulo 19, referencia 4.

Por este motivo resulta de interés esbozar una teoría moderna y un poco más elaborada para determinar los coeficientes de transporte, por lo menos en el caso más simple, que es el de difusión. Cabe aclarar que la breve exposición de esta teoría permite también conocer los nuevos enfoques que se están usando en la Hidrodinámica molecular actualmente.

12.2 Coeficiente de difusión

En la figura 12.2.1 se muestra un volumen Ψ subdividido en v_r subvolúmenes de tamaño $\Delta\Psi$ iguales al "tamaño" de una de las N moléculas que se suponen alojadas en él, es decir $\Psi = v_r \Delta\Psi$.

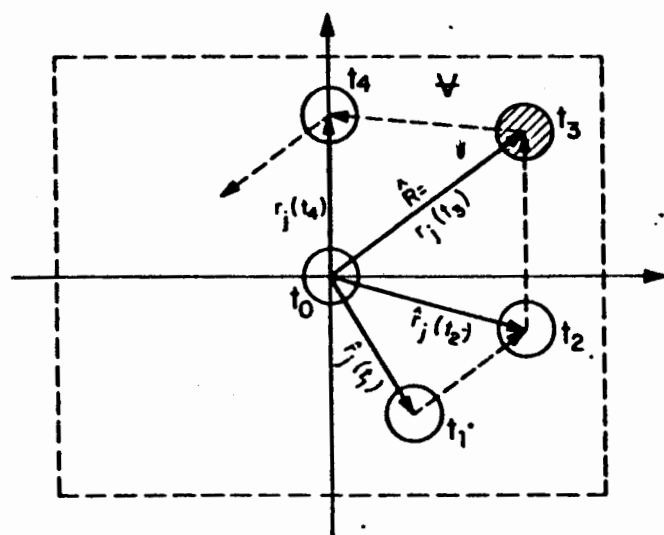


FIG 12.2.1

Como se hizo ver en el subcapítulo 7.6, la densidad está dada por

$$\rho_r = \frac{N}{\Psi} = \frac{N}{\Delta\Psi} \frac{1}{v_r} \quad (12.2.1)$$

pero, según se dijo, $1/v_r$ es el valor de la probabilidad de que una molécula ocupe uno de los v_r lugares disponibles.

Supóngase que uno de esos lugares se define mediante el vector $\hat{R}$ como se indica en la figura 12.2.1 e

imagínese que en intervalos sucesivos de tamaño Δt se ha seguido la trayectoria de una molécula (j) que, en el instante t_0 , estaba en un origen escogido arbitrariamente. En la misma figura puede verse que la j ésima molécula estaba en la posición t_1 , definida por $\hat{r}_j(t_1)$, en el instante t_1 , en la posición $\hat{r}_j(t_3) = \hat{R}$ en el instante t_3 , etcétera. Una forma alternativa de obtener $P_j(\hat{R})$, la probabilidad de que la j ésima molécula ocupe la posición definida por $\hat{R}$, se consigue utilizando la función δ estudiada en el capítulo 7.3 haciendo

$$\frac{1}{v_r} = P_j(\hat{R}) = \frac{1}{|t|} \sum_{j=1}^M \delta(\hat{R} - r_j(t_s)) \Delta t \quad (12.2.2)$$

En efecto, esta δ valdrá 1 si la molécula está en el lugar definido por $\hat{R}$ y cero en el caso contrario. Se supone que $|t| = M \Delta t$ y que M el número de intervalos considerados es muy grande; tal cosa equivale a decir que $P_j(\hat{R})$ es el "promedio" en el tiempo de $\delta(\hat{R} - r_j(t_s))$.

La densidad de probabilidad correspondiente será

$$P_j(\hat{R}) = \frac{P_j(\hat{R})}{\Delta V} = \frac{1}{\Delta V v_r} = \frac{1}{V} \quad (12.2.3)$$

En esta forma la densidad de probabilidad coincide con $P_j(\hat{R})$, la "densidad" de una sola molécula que se designa como ρ_s , es decir

$$\rho_s = \frac{1}{\Delta V |t|} \sum_{s=1}^M \delta(\hat{R} - r_j(t_s)) \Delta t \quad (12.2.4)$$

Por otra parte, dado el caos molecular puede suponerse que cualquiera de las otras moléculas tiene la misma probabilidad de ocupar el lugar definido por $\hat{R}$, de manera que la densidad de probabilidad de que alguna de las N moléculas ocupe ese sitio será

$$\rho_N(\hat{R}) = N \rho_s = \frac{N}{V} = \rho_r \quad (12.2.5)$$

Este resultado muestra que si en la fórmula (11.3.34a) se sustituye ρ por $N \rho_s$ y se tiene en cuenta que N es constante, se obtiene

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = D \nabla_r^2 \rho_s \quad (12.2.6)$$

El empleo de la transformada de Fourier en el espacio, de modo similar a la usada para obtener (11.3.34a) permite escribir (12.2.6) en la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^\infty \rho_s e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r} = D \int_0^\infty \nabla_r^2 \rho_s e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r}$$

$$\text{O bien} \quad \frac{\partial}{\partial t} \int_0^\infty \rho_s e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r} = -k^2 D \int_0^\infty \rho_s e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r} \quad (12.2.7)$$

De acuerdo con la definición dada por (7.4.20) las integrales que aparecen en (12.2.7) son la transformada espacial de Fourier, $F_s(\hat{k}, t)$, de ρ_s , función que será distinta de cero, toda vez que ρ_s está dada en términos de $\delta(\hat{R} - \hat{r}(t))$ y esta función, como se dijo en el subcapítulo 7.4 tiene transformada. De esta manera se concluye que

$$\frac{\partial}{\partial t} F_s(\hat{k}, t) = -k^2 D F_s(\hat{k}, t) \quad (12.2.8)$$

Obsérvese que en esta ecuación k es un escalar, de modo que la solución de (12.2.8) resulta ser

$$F_s(\hat{k}, t) = e^{-k^2 Dt} \quad (12.2.9)$$

De aquí se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial k} F_s(\hat{k}, t) = -2 k Dt e^{-k^2 Dt}$$

Y también

$$\frac{\partial^2}{\partial k^2} F_s(\hat{k}, t) = (2 k Dt)^2 e^{-k^2 Dt} - 2 Dt e^{-k^2 Dt}$$

De tal manera que para valores de k muy pequeños (gran longitud de onda, ver capítulo 11) se tendrá

$$\frac{\partial^2 F(\hat{k}, t)}{\partial k^2} = -2 D |t| \quad (12.2.10)$$

$k \rightarrow 0$

Se supone que $|t|$ es el tiempo de observación que permite definir a la segunda derivada.

Por otra parte, la transformada de Fourier de ρ_s en el espacio es

$$F_s(\hat{k}, t) = \int_0^\infty \rho_s e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r} \quad (12.2.11)$$

Así que
$$\frac{\partial}{\partial \hat{k}} F_s(\hat{k}, t) = i \int_0^\infty \hat{r} \rho_s e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r}$$

Y
$$\frac{\partial^2}{\partial \hat{k}^2} F_s(\hat{k}, t) = - \int_0^\infty r^2 \rho_s e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r} \quad (12.2.12)$$

Ahora bien, si se admite que no hay direcciones preferenciales al derivar según $\hat{k}$ se tendrá que

$$\frac{\partial^2}{\partial k^2} = \frac{\partial^2}{\partial k_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial k_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial k_z^2} = 3 \frac{\partial^2}{\partial k^2}$$

De tal manera que podrá escribirse (12.2.12) en la forma

$$3 \frac{\partial^2}{\partial k^2} F_s(\hat{k}, t) = - \int_0^\infty r^2 \rho_s e^{i\hat{k} \cdot \hat{r}} d\hat{r} \quad (12.2.13)$$

Así que para valores de k muy pequeños resulta

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial k^2} F_s(\hat{k}, t) = - \frac{1}{3} \int_0^\infty r^2 \rho_s d\hat{r} \quad (12.2.14)$$

En esta fórmula la integral del miembro derecho corresponde al promedio del cuadrado del módulo del vector $\hat{r}(t)$, mismo que, por la forma de valuar ρ_s (fórmula 12.2.4), es el vector de posición de una molécula que estaba en el origen en el instante cero. Se escribe

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial k^2} F_s(\hat{k}, t) = - \frac{1}{3} |\overline{\hat{r}(t)}|^2 \quad (12.2.15)$$

Al igualar (12.2.10) y (12.2.15) se obtiene

$$6 D |t| = |\overline{\hat{r}(t)}|^2 \quad (12.2.16)$$

Por otro lado y de acuerdo con la figura 12.2.1 el vector $\hat{r}(t_s)$ podrá es-

cribirse en términos de las velocidades $\hat{v}_1$, en t_1 , $\hat{v}_2$, en t_2 , etc; en la forma

$$\hat{r}(t_s) = (\hat{v}_1 + \hat{v}_2 + \hat{v}_3 + \dots + \hat{v}_s) \Delta t \quad (12.2.17)$$

Así que elevando al cuadrado se tendrá

$$\begin{aligned} \hat{r}(t) \cdot \hat{r}(t) = |\hat{r}(t)|^2 = & (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + 2 v_1 v_2 + 2 v_2 v_3 + 2 v_1 v_3 + \\ & 2 v_2 v_4 + \dots) \Delta t \Delta t \end{aligned} \quad (12.2.18)$$

$$\begin{aligned} \text{O bien } |\hat{r}(t)|^2 = & \left(\sum_{i=1}^S \hat{v}(t_i) \cdot \hat{v}(t_i) \Delta t + 2 \sum_{i=1}^S \hat{v}(t_i) \cdot \hat{v}(t_{i+1}) \Delta t + \right. \\ & \left. 2 \sum_{i=1}^S \hat{v}(t_i) \cdot \hat{v}(t_{i+2}) \Delta t + \dots \right) \Delta t \end{aligned} \quad (12.2.19)$$

Por definición de covariancia de orden τ (fórmula 7.4.23), resulta que

$$\begin{aligned} |\hat{r}(t)|^2 = |t| & (R_v(0) + 2 R_v(1) + 2 R_v(2) + \dots) \Delta t \\ = |t| & (R_v(0) + R_v(1) + R_v(-1) + R_v(2) + \\ & R_v(-2) + \dots) \Delta t \end{aligned} \quad (12.2.20)$$

Como Δt simplemente representa un incremento de tiempo, se puede escribir

$$|\hat{r}(t)|^2 = |t| \int_{-\infty}^{\infty} R_v(\tau) d\tau$$

Así resulta que el promedio vale

$$\overline{|\hat{r}(t)|^2} = |t| \int_{-\infty}^{\infty} \langle R_v(\tau) \rangle d\tau \quad (12.2.21)$$

Empleando la definición de coeficiente de correlación de orden τ puede es-

cribirse

$$|\overline{r(t)}|^2 = |t| \langle R_V(0) \rangle \int_{-\infty}^{\infty} C_{\rho_V}(\tau) d\tau \quad (12.2.22)^*$$

Por otro lado el correlograma es simétrico y $\langle R_V(0) \rangle = \frac{3K_B T}{m}$, es decir, representa a la velocidad media cuadrática**, de modo que resulta

$$|\overline{r(t)}|^2 = |t| \frac{6 K_B T}{m} \int_0^{\infty} C_{\rho_V}(\tau) d\tau \quad (12.2.23)$$

Finalmente al igualar (12.2.16) y (12.2.23) se obtiene

$$D = \frac{K_B T}{m} \int_0^{\infty} C_{\rho_V}(\tau) d\tau \quad (12.2.24)$$

Esta interesante fórmula corresponde a la primera de las ecuaciones que en moderna Hidrodinámica molecular se llaman expresiones de los coeficientes de transporte en términos de las funciones de correlación en el tiempo, mismos que ofrecen amplias posibilidades. En efecto, para algunos flúidos se ha podido valuar $C_{\rho_V}(\tau)$ para deducir de allí a D con resultados satisfactorios***. Es más, según se dijo en el subcapítulo 7.1, existe cierta relación entre los coeficientes de transporte que permite suponer que también para K y μ existen fórmulas similares a la (12.2.24). Su obtención excede los límites de estas notas; pero el lector interesado puede recurrir a la referencia 4 (capítulo 21).

12.3 Fórmulas de Kubo y Green

Por otro lado, de acuerdo con lo asentado en el subcapítulo 7.3, la doble transformada de Fourier de ρ_s es la transformada de Fourier en el tiempo de $F_s(\hat{k}, t)$ (fórmula 12.2.11) es decir

$$S_s(\hat{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F_s(\hat{k}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (12.3.1)$$

* Se supone que para un tiempo muy grande $C_{\rho_V}(\tau) = \langle C_{\rho_V}(\tau) \rangle$.

** Ver fórmula (6.2.25).

*** Ver Mc Quarry, referencia 4.

Ahora bien, en la referencia 1, capítulo 2 puede verse que si la transformada de Fourier en el tiempo de $C_{\rho_V}(\tau)$ se designa como $\psi(\omega)$, entre ella y $S_s(\hat{k}, \omega)$ existe la relación

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{\rho_V}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = \left(\frac{\omega}{k v_0} \right)^2 S_s(\hat{k}, \omega) \quad (12.3.2)$$

En esta expresión $v_0^2 = \frac{K_B T}{m}$. En esta forma la ecuación (12.2.24) podrá escribirse como

$$D = \frac{v_0^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} C_{\rho_V}(\tau) d\tau$$

O bien

$$D = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{v_0^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} C_{\rho_V}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (12.3.3)$$

Así que al sustituir (12.3.2) en (12.3.3) se obtiene una forma alternativa para definir al coeficiente de difusión, ahora en términos de la doble transformada de Fourier de ρ_s . Esta es

$$D = \lim_{\substack{\omega \rightarrow 0 \\ k \rightarrow 0}} \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{k} \right)^2 S_s(\hat{k}, \omega) \quad (12.3.4)$$

Expresiones de este tipo para los coeficientes de transporte se llaman fórmulas de Kubo y Green y también son empleadas en la moderna Hidrodinámica molecular.

Para terminar con este capítulo conviene mencionar que tanto las expresiones en términos de coeficientes de correlación como las de Kubo y Green han resultado todavía insuficientes para definir a los coeficientes de transporte en intervalos de tiempo grandes pues, en tal caso, las interacciones entre tres o más moléculas empiezan a resultar significativas. Esto ha dado lugar a un nuevo capítulo en la Hidrodinámica molecular (Long-time tails) que al lector interesado puede ver en el capítulo 16 de la referencia 5.

A P E N D I C E S

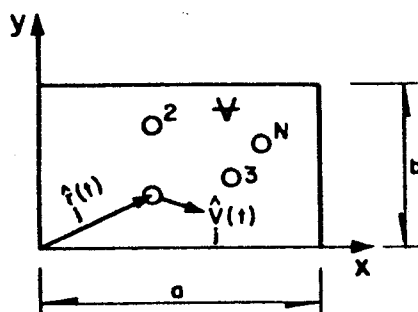
APENDICE A

ESBOZO DE UN METODO NUMERICO PARA SIMULAR EL COMPORTAMIENTO DE LAS MOLECULAS DE UN FLUIDO

La disponibilidad de computadoras de gran capacidad ha permitido desarrollar procedimientos numéricos para estudiar el comportamiento de los fluidos, que pueden complementar y aún competir con métodos experimentales como la difracción con rayos X de que se habló en el capítulo 5. Mediante estos procedimientos se simula el movimiento de las moléculas para después, usando las definiciones dadas en los capítulos 5 y 12, estudiar algunas propiedades de los fluidos.

Fundamentalmente existen dos tipos de métodos. El primero, que se usa para fluidos en equilibrio, es el Monte Carlo y permite calcular los movimientos aleatorios de las moléculas una vez que se ha calibrado la matriz de transición de un estado a otro; mas, como esa calibración exige que se cumplan una serie de restricciones termodinámicas, el proceso es más complicado de lo que parece. El lector interesado puede acudir al trabajo de Valleau y Whilfington que forma el capítulo 4 del libro editado por Berne, "Statistical Mechanics", Part A, Plenum, N.York, 1977.

Un segundo procedimiento, que es el que se esbozará aquí, está basado directamente en la dinámica molecular (Molecular dynamics approach) y puede emplearse también en el caso de fluidos que no están en equilibrio.



Para emplear este método se empieza por suponer que en un cierto volumen V están contenidas N moléculas como se indica en la figura A.1. En seguida se les asignan posiciones de acuerdo con una tabla de números casuales haciendo que para la molécula j ésimas sus coordenadas estén dadas por

FIG A.1

$$x_j(0) = NA_1 \quad a$$

$$y_j(0) = NA_2 \quad b$$

NA_1 y NA_2 son números aleatorios de dos columnas paralelas de la tabla con valores comprendidos entre 0.00 y 0.99 . De esta manera quedan determinados los vectores $\hat{r}_j(0)$ que definen la posición de las moléculas en el instante inicial. En seguida se fija la dirección de las velocidades de las moléculas, haciendo que la inclinación θ de ellas respecto al eje X esté dada por $\theta = 3.6 NA_3$ en donde NA_3 es un número aleatorio de una tercera columna de la tabla, con valores comprendidos entre 0 y 99. Finalmente, para una temperatura dada se dibuja la función de distribución de velocidades de Maxwell acumulada (ver capítulo 6) como se indica en la figura A.2 y al ir tomando los valores $NA_{(1)}$, $NA_{(2)} \dots NA_{(N)}$ de una cuarta columna de números aleatorios se puede asignar velocidades a las moléculas (1), (2) ... (N). Estos números están comprendidos entre 0.00 y 0.99 .

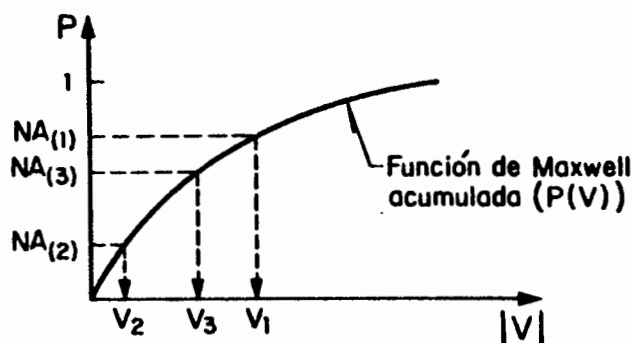


FIG A.2

En seguida se comprueba que la temperatura dada en términos de la velocidad media cuadrática (ver capítulo 6) concuerde con la que se ha escogido para hacer el estudio. Es decir se calcula, según la fórmula (6.2.25)

$$T = \frac{m}{3 K_B N} \sum_{j=1}^N V_j^2 \quad (A.1)$$

Si esta temperatura T coincide con la supuesta para valuar la gráfica de la figura A.2 con una tolerancia de ± 1 °K, se acepta la distribución de velocidades asignada, mediante la gráfica, como se ha descrito. Si no es así, se ajustan proporcionalmente los módulos de las velocidades, hasta conseguir la aproximación buscada.

Por otra parte al desarrollar en serie de Taylor a los vectores de posición $\hat{r}_j(t)$ y de velocidad $\hat{v}_j(t)$ se tiene

$$\hat{r}_j(t + \Delta t) = \hat{r}_j(t) + \Delta t \hat{r}'_j(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \hat{r}''_j(t) + \dots \quad (\text{A.2})$$

$$y \quad \hat{v}_j(t + \Delta t) = \hat{v}_j(t) + \Delta t \hat{v}'_j(t) + \dots \quad (\text{A.3})$$

Por definición de velocidad y aceleración se tiene que

$$\hat{v}_j(t) = \hat{r}'_j(t) \quad (\text{A.4})$$

$$y \quad \hat{a}_j(t) = \hat{v}'_j(t) \quad (\text{A.5})$$

Además si se considera el potencial que actúa en las N moléculas resultará que en cada una la aceleración es

$$\hat{a}_j = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^{N-1} \phi_{jk} \quad (\text{A.6})$$

De manera que al sustituir (A.6) en (A.5) y ésta y (A.4) en (A.2) se obtiene

$$\hat{r}_j(t + \Delta t) = \hat{r}_j(t) + \left[\hat{v}_j(t) \right] \Delta t + \left[\sum_{k=1}^{N-1} \phi_{jk} \right] \frac{\Delta t^2}{2m} \quad (\text{A.7})$$

Y de manera similar

$$\hat{v}_j(t + \Delta t) = \hat{v}_j(t) + \left[\sum_{k=1}^{N-1} \phi_{jk} \right] \frac{\Delta t}{m} \quad (\text{A.8})$$

En estas condiciones para pequeñísimos intervalos Δt (del orden de 10^{-4} seg) se pueden ir configurando, sucesivamente, nuevos arreglos de moléculas en posición y velocidad. Independientemente de lo laborioso del procedimiento, como puede verse, con una computadora adecuada el cálculo es realizable. Sin embargo hay que tener las siguientes precauciones:

- 1^a. Cada cierto número de iteraciones es necesario comprobar la temperatura T mediante la fórmula (A.1) y hacer los ajustes en el módulo de velocidad en la forma previamente descrita.
- 2^a. Hay que tener previsto que una molécula se "escape" del volumen V , en cuyo caso, para mantener constante a la densidad, se introducirá por la cara opuesta a la de la fuga una nueva molécula con velocidad igual a la "escapada".
- 3^a. Hay que tener presente que las moléculas no pueden estar situadas entre sí a una distancia menor que σ , de modo que al aproximarse a este valor (con una cierta tolerancia) debe suponerse que existe el choque elástico y proceder conforme a las ideas expuestas en el subcapítulo 7.5 .

Los cálculos previamente descritos permiten la determinación del coeficiente de difusión D dado por la fórmula (12.2.24) o de la función de densidad radial $g_2(r)$ según la expresión (5.3.1). En ambos casos hay que seleccionar una determinada molécula (tagged) y "seguirle la pista".

Para la determinación de D se encontrarían las velocidades sucesivas $\hat{v}_j(t)$ y con ellas se construirá el correlograma según se describió en el capítulo 12. Definido éste, sólo se haría necesario utilizar la igualdad (12.2.24).

Para el caso de la función de densidad radial habrá que imaginar una corona de radio R y espesor σ que "viajara" con la molécula seleccionada, como se indica en la figura A.3 .

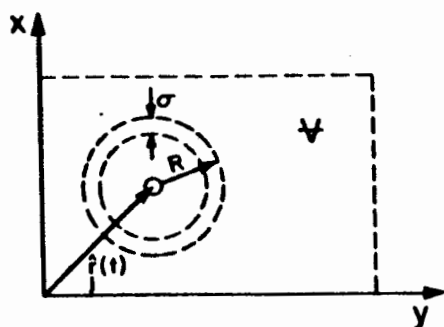


FIG A.3

Después en cada instante t_s hay que contar el número de moléculas $n_R(t_s)$ cuyos centros quedaren dentro de la corona mencionada. En esas condiciones si $|t| = M \Delta t$, de acuerdo con (5.2.13) y (5.3.1) la función de densidad radial valdrá

$$g_2(R) = \frac{1}{|t|} \sum_{s=1}^M \frac{n_R(t_s) \Delta t}{4\pi \rho^2} \quad (\text{A.9})$$

Naturalmente que para obtener gráficas como la 5.4.b habrá que repetir el cálculo para valores sucesivos de R .

Por otro lado, la ejecución de estos cálculos para diferentes moléculas permite obtener promedios que den valores más confiables y desde luego, comprobar los valores obtenidos.

Independientemente de la habilidad del calculista para llevar a cabo todas las operaciones previamente descritas, es obvio que se trata de procedimientos sumamente laboriosos, que sólo pueden ser realizados en una calculadora de gran capacidad. Sin embargo, es un hecho que cómputos similares se efectúan ya con éxito y que ellos han permitido avanzar a la Hidrodinámica molecular*.

* Ver "Computer simulation of many-body dynamics" escrito por W.G.Hoover, Physics Today, January 1984.

APENDICE B

RESUMEN DE LAS IDEAS Y FORMULAS PRINCIPALES DEL SUBCAPITULO 1.2

La idea principal que se maneja en ese subcapítulo es la determinación de la probabilidad de que ocurra un determinado arreglo de las moléculas de un fluido. Supuesto que ellas se mueven caóticamente, se dice que un arreglo de las mismas está definido si se conocen, en un momento dado, las posiciones que ocupa cada una y la velocidad de que está animada en ese instante. Para comprender el alcance de estos conceptos se hace la diferenciación entre moléculas distinguibles (o inconfundibles) y moléculas indistinguibles (o confundibles) aclarándose que dos arreglos de moléculas distinguibles son diferentes si los mismos lugares están ocupados por moléculas diferentes. También se señala la conveniencia de establecer tal distinción porque es más sencillo trabajar con probabilidades de arreglos de moléculas inconfundibles, aún cuando las moléculas "reales" son inconfundibles, de manera que es pertinente manejar ese tipo de probabilidades para después "convertirlas" al caso de probabilidades de arreglos con moléculas confundibles. Por lo demás, con el fin de simplificar la exposición, se habla en primer término sólo de posiciones y, posteriormente, se trata a las velocidades. Para desarrollar todas estas ideas se ha procedido de la manera siguiente:

IDEAS

FORMULAS

- 1°. Se muestra el modo de calcular la probabilidad de que estén ocupados N de los v lugares disponibles, por N moléculas, en el caso de que haya sitios preferenciales, teniendo en cuenta las formas en que puede ocurrir la ocupación (fórmula 1.2.6).
- 2°. Se indica la manera de calcular la probabilidad de que N moléculas distinguibles ocupen N lugares (fórmu-

la 1.2.7).

3°. Se expone la manera de identificar un arreglo de N moléculas inconfundibles mediante el símbolo $A_{ijk} \dots$ (págs 10 y 11).

4°. Se muestra la manera de calcular las probabilidades de que uno o más lugares estén ocupados por moléculas inconfundibles, por medio de sumas de probabilidades de arreglos de moléculas inconfundibles (fórmulas 1.2.12 a 1.2.17).

5°. Se introducen las definiciones de densidad ρ y de las funciones $G(1)$ y $G(2)$ en términos de N , el número de moléculas, v_T , el número de lugares, $P_1(X^1)$ y $P_2(X^2)$, probabilidades de que estén ocupados, por moléculas indistinguibles, uno o dos lugares.

$$\rho = \frac{N}{v_T} \quad (1.2.18)$$

$$G(1) = \frac{P_1(X^1)}{\rho} \quad (1.2.19)$$

$$G(2) = \frac{P_2(X^2)}{\rho^2} \quad (1.2.19)$$

6°. Se indica la manera de calcular las probabilidades de ocupación, con moléculas indistinguibles, de uno o más lugares, cuando no hay sitios preferenciales. Esto se hace empleando análisis combinatorio simple.

7°. Se muestra la forma de calcular la probabilidad $P_n(X^n)$ de que n de las N moléculas indistinguibles ocupen n de los v lugares ocupables, por medio de la suma de

$$P_n(X^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{i=1}^v \dots \sum_{i=1}^v P(X^n) \quad (1.2.28)$$

probabilidades $P(X^N)$ de arreglos de N moléculas inconfundibles.

8°. Se indica la manera de valuar las funciones $G(1)$ y $G(2)$ cuando no hay sitios preferenciales y se trata de moléculas indistinguibles (página 19).

9°. Se presentan ejemplos numéricos para facilitar la comprensión del material expuesto (páginas 19 a 26).

10°. Se introduce el concepto de "entorno" ΔX^N y el de densidad de probabilidad $p(X^N)$ y la forma en que pueden usarse para manejar como integrales a las sumas descritas en el inciso 4°, en distintos grados de complejidad creciente (páginas 26 a 36).

$$p(X^N) = \frac{P(X^N)}{\Delta X^N}$$

11°. Se muestra la equivalencia entre el valor medio y la esperanza (página 27).

12°. Se indica la forma de definir un arreglo mediante el supervector $\hat{X}^N = (\hat{r}^N, \hat{v}^N)$ que describe las posiciones $\hat{r}^N$ y las velocidades $\hat{v}^N$ de las moléculas (página 35).

13°. Se insiste en la equivalencia entre las sumas de probabilidades discretas y las integrales para probabilidades continuas definidas por la $p(\hat{X}^N)$ descrita en el

$$\begin{aligned} \sum^N P(X^N) &= \sum_{\hat{r}} \dots \sum_{\hat{v}} P(\hat{r}^N, \hat{v}^N) \\ &= \int \dots \int P(\hat{X}^N) d\hat{X}^N \\ &\quad 2N \text{ integrales} \end{aligned}$$

inciso 10.

14°. Se insiste en la forma de calcular la probabilidad de ocurrencia de un arreglo de N moléculas indistinguibles, $P_N(\hat{X}^N)$, a partir de la probabilidad de ocurrencia de un arreglo de N moléculas inconfundibles, $P(\hat{X}^N)$.

$$P_N(\hat{X}^N) = N! P(\hat{X}^N) \quad (1.2.63)$$

B I B L I O G R A F I A

APENDICE C

Breve bibliografía comentada

Para la elaboración de estas notas se consultaron los trabajos que se enlistan a continuación. Se añaden unos breves comentarios que podrían orientar al lector que desee ampliar la visión que pudiera ofrecerle este trabajo.

1. BOON & YIP "Molecular Hydrodynamics", Mc Graw, N. York, 1980.
Este libro, poco recomendable para el principiante, contiene una exposición interesante de las modernas tendencias de esta disciplina, mismas que parecen configurar lo que será su desarrollo en los próximos años.
2. CROXTON C. "Liquid State Physics", Cambridge, Cam, 1974.
Aún cuando existe una versión simplificada de este trabajo, que es de más fácil lectura, la obra original es un texto básico para quien esté interesado en el comportamiento de los líquidos. En particular, el capítulo que trata sobre métodos numéricos es altamente recomendable.
3. KREUZER H.J. "Non equilibrium Thermodynamics", Oxford, Oxf, 1981.
No es un libro de lectura sencilla, pero sí un trabajo bien escrito y bastante completo. La teoría de las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas está muy bien expuesta.
4. MC QUARRY "Statistical Mechanics", Harper & Row, N. York, 1976.
Es una obra de nivel medio de mucha utilidad para el estudiante. Sin embargo algunos capítulos están mucho mejor expuestos que otros.

5. REICHL "A modern course in statistical physics", Texas, Austin, 1980.
Se trata de un trabajo moderno y muy original, aunque tiene la desventaja de emplear una notación sumamente complicada que dificulta su lectura. No obstante ello es uno de los mejores libros sobre el tema.
6. REIF "Statistical and Thermal Physics", Mc Graw, N. York, 1965.
Se trata de un libro clásico, bastante didáctico y bien escrito, aunque ya un poco atrasado. La teoría de colisiones y la obtención de la ecuación de Boltzmann están muy bien expuestas.
7. TABOR "Gases, liquids and solids", Cambridge, Cam, 1979.
No obstante su carácter descriptivo es un trabajo escrito con claridad y sobre todo, con un entusiasmo que contagia al lector. El capítulo sobre líquidos es por todos conceptos interesante.
8. PHYSICS TODAY, January 1984. Es un número especial, de esta prestigiada revista, que contiene interesantes artículos sobre una variedad de temas sobre la teoría de fluidos. Su lectura es ampliamente recomendable.

RECONOCIMIENTOS

RECONOCIMIENTOS

El M en I Rafael Carmona, la M en C Ana María Sánchez y el Dr Oscar San Román hicieron la revisión crítica de la primera versión de estas notas. El material revisado sirvió de base para la realización de un seminario que se llevó a cabo en el Instituto de Ingeniería, con la participación de las siguientes personas: Rafael Almanza (Físico), Libia Carmona (Físico), Rafael Carmona (Físico), Manuel Chávez (Ing Civil), Felipe Muñoz (Ing Químico), Francisco Romero (Ing Químico), Oscar San Román (Físico) y María Viñas (Ing Químico).

Los resultados de las discusiones a que se sometió el trabajo durante el seminario permitieron al autor escribir una segunda versión que fue juzgada nuevamente por Ana María Sánchez y Oscar San Román.

La revisión oficial del escrito, requerida por las autoridades de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, fue hecha por los doctores José L. Fernández y Rafael Guarga.

Se agradece a todas estas personas su valiosa intervención. También se hace patente el reconocimiento a las autoridades y personal del Instituto de Ingeniería y de la División de Estudios de Posgrado cuya participación hizo posible la edición de estas notas.

Ciudad Universitaria, D. F.
Abril de 1985.

Este libro se terminó de
imprimir en IMPROSA en el
mes de octubre de 1985,
siendo Jefe de la DEPFI,
el Dr. Gabriel Echávez;
y de la Sección Editorial,
la Lic. Eugenia M. de Li-
zalde.

Tiraje: 100 ejs.

