

Apéndice 2

Símbolos y ayudas matemáticas

Símbolos

Se han seguido las recomendaciones internacionales sobre nomenclatura científica (con la sola excepción del potencial de Helmholtz, para el que se ha retenido la vieja forma F frente a la recomendada A).

En particular, se ha usado como radix (separador decimal) la coma en lugar del punto.

Además de los símbolos que se detallan a continuación, a veces se han introducido otros en un contexto muy concreto, como A y B para constantes cualesquiera.

Mayúsculas latinas

A	afinidad área primera constante de radiación
ADC	convetidor analógico digital
B	segunda constante de radiación
B_i	número de Biot
B_o	número de Bond
C	número de componentes o especies químicas puras constante de Wien del desplazamiento constante de Curie capacitancia eléctrica
D	diámetro
Da	número de Damkhöler
DAC	convertidor digital analógico
D_i	difusividad másica de la especie i en la mezcla
DMR	depósito mecánico reversible
DTR	depósito térmico reversible
E	energía total módulo elástico de Young intensidad del campo eléctrico número de elementos conservativos
\mathcal{E}	potencial eléctrico
E_c	energía cinética
E_m	energía mecánica

E_p	energía potencial
F	fuerza
	potencial de Helmholtz
	número de fases (en la regla de las fases)
	factor de forma de radiación
Fo	número de Fourier
G	potencial de Gibbs
Gr	número de Grashof
H	entalpía
\mathcal{H}	intensidad del campo magnético
I	irreversibilidad
	intensidad de corriente
J	flujo de una magnitud
Ja	número de Jakob
K	constante de equilibrio químico
L	longitud característica
	coeficiente de acoplamiento lineal entre fuerzas y flujos
	inductancia eléctrica
Le	número de Lewis
M	masa molar
	número de Mach
	magnetización (momento magnético)
	momento
N	número de partículas
	número de unidades de transferencia térmica (cambiadores de calor)
Nu	número de Nusselt
N_A	número de Avogadro
P	potencia mecánica o eléctrica
	polarización eléctrica
PCI	poder calorífico inferior
PCS	poder calorífico superior
Pr	número de Prandtl
Q	calor
	carga eléctrica
R	constante de un gas o constante universal de los gases
	resistencia térmica
	resistencia eléctrica
	número de reacciones químicas
RTD	termómetro de resistencia
R_u	constante universal de los gases
Ra	número de Rayleigh
Re	número de Reynolds
S	entropía
	factor de forma de conducción
Sc	número de Schmidt
Sh	número de Sherwood

S_{gen}	generación de entropía
T	temperatura
U	energía interna
	coeficiente global de transmisión de calor
V	velocidad
	volumen
	potencial eléctrico
	varianza (grados de libertad en la regla de las fases)
W	trabajo
W_u	trabajo útil
Z	factor de compresibilidad
	función de partición

Minúsculas latinas

a	actividad
	difusividad térmica
	velocidad del sonido
c	velocidad de la luz
	capacidad térmica de un sólido o líquido perfecto
	relación de capacidades térmicas de las corrientes en un cambiador de calor
c_p	capacidad térmica a presión constante
c_{sat}	capacidad térmica de un líquido en saturación
c_v	capacidad térmica a volumen constante
d	diámetro, distancia
	operador diferencial
e	energía total específica o molar
	irradiación emitida
	exceso de aire en combustión
e_m	energía mecánica específica
f	fugacidad
	potencial de Helmholtz específico o molar
g	aceleración gravitatoria terrestre
	potencial de Gibbs específico o molar
h	constante de Planck
	entalpía específica o molar
	coeficiente de convección térmica
h_m	coeficiente de convección másica
h_t	entalpía total específica o molar
i	corriente eléctrica
	irreversibilidad específica
	irradiación recibida
j	exitancia o radiosidad
k	constante de Boltzmann
	constante elástica de un muelle
	conductividad térmica
m	masa

\dot{m}	gasto másico
n	cantidad de sustancia exponente politrópico coordenada normal a la superficie
p	presión
ppm	partes por millón
q	calor intercambiado por unidad de masa
r	radio radio vector coordenada radial
s	entropía específica o molar
t	tiempo
u	energía interna específica o molar velocidad en dirección x (en cartesianas) o en dirección r (en cilíndricas)
v	volumen específico o molar velocidad en dirección y (en cartesianas) o en dirección θ (en cilíndricas) velocidad (módulo o vector)
v_{di}	velocidad de difusión másica de la especie i en la mezcla
w	trabajo específico humedad (absoluta) velocidad en dirección z
x	fracción másica de vapor en una mezcla agua-vapor fracción molar coordenada x
y	fracción másica coordenada y
z	altura coordenada z carga eléctrica de valencia

Mayúsculas griegas

Γ	gamma	densidad superficial
Δ	delta	operador incremento
Φ	phi	exergía
Π	pi	operador producto
Σ	sigma	operador suma
Ψ	psi	función de onda
Ω	omega	número de estados cuánticos accesibles

Minúsculas griegas

α	alpha	coeficiente de expansión volumétrica isobárica coeficiente termoeléctrico absortancia
γ	gamma	relación de capacidades térmicas a presión y a volumen constante
δ	delta	espesor de la capa límite declinación solar

ϵ	epsilon	emisividad fuerza electromotriz nivel energético microscópico
η	eta	rendimiento variable de semejanza
η_e		rendimiento energético
η_x		rendimiento exergético
θ	theta	ángulo azimutal temperatura adimensional coordenada azimutal
κ	kappa	coeficiente de compresibilidad isoterma
λ	lambda	longitud de onda distancia característica atómico-molecular
μ	mu	potencial químico viscosidad dinámica
μ_{JT}		coeficiente de Joule-Thomson (Joule-Kelvin)
ν	nu	coeficiente estequiométrico o de mezcla viscosidad cinemática frecuencia de un oscilador cuántico
ξ	xi	grado de reacción
π	pi	3,14... relación de presiones
ρ	rho	densidad reflectancia
σ	sigma	tensión superficial o interfacial constante de Stefan-Boltzmann sección eficaz (choques atómico-moleculares) conductividad eléctrica
τ	tau	tensor de esfuerzos tiempo adimensional transmitancia
τ		tensor de esfuerzos viscosos
ϕ	phi	exergía específica o molar humedad relativa función de disipación variable arbitraria usada como comodín
φ	phi	coordenada polar esférica
ψ	psi	función de onda
ω	omega	pulsación angular ángulo sólido

Subíndices

<i>IR</i>	infrarrojo
<i>MC</i>	masa de control
<i>R</i>	variable reducida (respecto a los valores en el punto crítico)
<i>VC</i>	volumen de control

<i>a</i>		aire
<i>bb</i>		cuerpo negro (<i>black body</i>)
<i>cm</i>		centro de masas
<i>cr</i>		crítico
<i>e</i>		entrada
<i>f</i>		formación
<i>g</i>		gas
<i>i</i>		sustancia (especie química)
		estado cuántico <i>i</i>
<i>j</i>		fase
<i>l</i>		líquido
<i>m</i>		mezcla
<i>o</i>		valor de referencia
<i>q</i>		quemado
<i>r</i>		reacción
<i>s</i>		sólido
		salida
<i>sat</i>		saturación
<i>sol</i>		solar
<i>t</i>		total
<i>v</i>		vapor
<i>w</i>		pared
<i>x</i>		en la dirección <i>x</i>
<i>y</i>		en la dirección <i>y</i>
<i>z</i>		en la dirección <i>z</i>
β	beta	angular
λ	lambda	espectral
∞	infinito	muy lejos

Supraíndices

.	punto	derivada respecto al tiempo
..	dos puntos	derivada segunda respecto al tiempo
=	igual	tensor
→	flecha	magnitud vectorial
⊕	nivel	estado de referencia estándar (en otros textos se usa el símbolo ⊖)
<i>id</i>		estado de referencia ideal
<i>cc</i>		corrección por compresibilidad

Otros

<i>D</i>		operador derivada convectiva o sustancial
∂	delta	operador diferencial parcial
∇	nabla	operador gradiente
$\nabla \cdot$	nabla	operador divergencia
\times	por	producto vectorial
$\langle \rangle$		operador promedio
\equiv	idéntico	introduce una variable por definición
\approx	aprox.	del mismo orden de magnitud, aproximadamente igual
\in		pertenece
♦	rombo	estado de transición de un reactivo

Derivadas parciales

La Termodinámica del equilibrio estudia las relaciones que se deducen de la condición de entropía máxima en el estado de equilibrio. La entropía, aun en el caso de un sistema simple compresible, es ya función de dos variables, $S=S(U,V)$, e interesa conocer las relaciones entre sus derivadas primeras (T,p), sus derivadas segundas (c_p, α, κ), etc. El hecho adicional de que las variables independientes de interés no sean únicas (podría pensarse que T y p son las mejores, pero muchas veces interesa más el volumen específico, p.e.), hace que el manejo de derivadas parciales sea más complicado en la Termodinámica del equilibrio que en otras disciplinas donde su uso suele ser más intenso, como Mecánica de fluidos y Transmisión de calor, pero donde las variables independientes (espacio y tiempo) son obvias.

Para simplificar la nomenclatura, y puesto que para sistemas simples compresibles bastan dos variables independientes para determinar el estado de equilibrio, nos limitaremos a considerar funciones de dos variables, tales como $Z(X,Y)$. Suponiendo que la función es suficientemente regular, se podrá establecer su forma diferencial:

$$dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial X} \right|_Y dX + \left. \frac{\partial Z}{\partial Y} \right|_X dY \quad (\text{A2.1})$$

donde $\left. \frac{\partial Z}{\partial X} \right|_Y$ significa la pendiente de la superficie $Z(X,Y)$ en el punto (X,Y) en la dirección $Y=cte$, y análogamente para el otro término.

Si la función es suficientemente regular, se verifica la igualdad de derivadas segundas cruzadas (teorema de Schwarz):

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X} \longrightarrow \left. \frac{\partial Z}{\partial X} \right|_Y \Big|_X = \left. \frac{\partial Z}{\partial Y} \right|_X \Big|_Y \quad (\text{A2.2})$$

A diferencia de otras disciplinas donde las variables independientes son obvias, en Termodinámica hay que llevar un riguroso cuidado en especificar cuáles son las variables que se están considerando como independientes, y ello se hace explícito con los subíndices de particularización como en (A2.1).

Resulta de gran ayuda establecer algunas relaciones generales entre las derivadas parciales cuando se cambia de variables independientes, lo que se hace a continuación.

Al ser $Z=Z(X,Y)$, también se puede considerar $X=X(Y,Z)$, y su forma diferencial será análoga a la (A2.1). Combinando ambas se obtiene:

$$dX = \left. \frac{\partial X}{\partial Y} \right|_Z dY + \left. \frac{\partial X}{\partial Z} \right|_Y dZ = \left. \frac{\partial X}{\partial Y} \right|_Z dY + \left. \frac{\partial X}{\partial Z} \right|_Y \left(\left. \frac{\partial Z}{\partial X} \right|_Y dX + \left. \frac{\partial Z}{\partial Y} \right|_X dY \right) \quad (\text{A2.3})$$

o bien

$$dX \left(1 - \frac{\partial X}{\partial Z} \Big|_Y \frac{\partial Z}{\partial X} \Big|_Y \right) = dY \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \Big|_Z + \frac{\partial X}{\partial Z} \Big|_Y \frac{\partial Z}{\partial Y} \Big|_X \right) \quad (\text{A2.4})$$

y al considerar X e Y variables independientes se llega (a partir del primer miembro) por una parte a la relación:

$$\frac{\partial Z}{\partial X} \Big|_Y = \frac{1}{\frac{\partial X}{\partial Z} \Big|_Y} \quad (\text{relación de derivación inversa}) \quad (\text{A2.5})$$

y por otra, dividiendo el segundo miembro de (A2.4) por $\partial X/\partial Y|_Z$ y usando (A2.5), se llega a la relación:

$$\frac{\partial Z}{\partial Y} \Big|_X \frac{\partial X}{\partial Z} \Big|_Y \frac{\partial Y}{\partial X} \Big|_Z = -1 \quad (\text{relación de derivación cíclica}) \quad (\text{A2.6})$$

Otra relación de interés es la de diferenciación intermedia respecto a otra variable:

$$\frac{\partial Z}{\partial X} \Big|_Y = \frac{\frac{\partial Z}{\partial U} \Big|_Y}{\frac{\partial U}{\partial X} \Big|_Y} \quad (\text{relación de derivación intermedia}) \quad (\text{A2.7})$$

Formas de Pfaff

Se llaman formas de Pfaff (o formas pfaffianas) a las sumas de términos del tipo:

$$\sum_i^n A_i(X_1, X_2, \dots) dX_i \quad (\text{A2.8})$$

donde las A_i son funciones de las variables X_i . Las formas de Pfaff se clasifican así:

$$\text{Formas de Pfaff} \begin{cases} \text{Holónomas} \begin{cases} \text{diferenciales exactas} \\ \text{integrables (con factor integrante)} \end{cases} \\ \text{No holónomas (no son integrables)} \end{cases}$$

Las formas diferenciales exactas son aquéllas que verifican la ecuación $\nabla \times \vec{A} = 0$, donde \vec{A} es el vector de las funciones A_i en el espacio de los X_i . Para ellas siempre existe una función potencial $Z(X_i)$ tal que $A_i = \partial Z / \partial X_i$.

Las formas integrables con factor integrante son aquéllas que verifican la ecuación $\vec{A} \cdot (\nabla \times \vec{A}) = 0$. Para ellas siempre existen dos funciones, una llamada factor integrante $\lambda(X_i)$ y otra llamada función potencial $Z(X_i)$ tal que $\lambda A_i = \partial Z / \partial X_i$.

El teorema de Pfaff demuestra que cualquier forma binaria, es decir, tal como $A_1dX_1+A_2dX_2$, es siempre integrable (en los tratados sobre ecuaciones en derivadas parciales se enseña a calcular factores integrantes).

En la Termodinámica de los sistemas simples compresibles, eligiendo T y p como variables independientes, cualquier función F (p.e. Q o U) puede ponerse en la forma $dF=AdT+Bdp$ (p.e. $dQ=c_p dT+Bdp$) para un proceso infinitesimal, y calcular su valor en un proceso finito desde un estado de equilibrio 1 hasta otro estado de equilibrio 2 como $F = \int_1^2 dF$ (p.e. $Q = \int_1^2 (c_p(T,p)dT + B(T,p)dp)$). Pero existen ciertas funciones, como el calor Q y el trabajo W , cuyo valor integral depende no sólo de los estados 1 y 2 sino del camino seguido para la integración, mientras que otras funciones son funciones de estado y sólo dependen de los estados inicial y final y no de los estados intermedios, como p.e. la energía interna U o la entropía S .

El teorema de Pfaff bastaría para demostrar que para la diferencial de calor en un sistema simple compresible, $dQ=c_p dT+Bdp$, debe existir una función potencial (en este caso la entropía) y un factor integrante (en este caso $1/T$), pero lo que ya no es deducible matemáticamente es la realidad física de que en cualquier caso, aunque dQ dependa de muchas otras variables (p.e. $dQ=c_p dT+Bdp+\sum C_i dn_i$ y no sólo para formas binarias) existen esa función potencial y ese factor integrante.

Teorema de Euler de las funciones homogéneas

Se dice que una función F de las variables X_i es una función homogénea de grado n si, dado un escalar λ , se verifica:

$$F(\lambda X_i) = \lambda^n F(X_i) \tag{A2.9}$$

Para este tipo de funciones se verifica que $\sum X_i (\partial F / \partial X_i) = nF(X_i)$ (teorema de Euler de las funciones homogéneas).

Las magnitudes aditivas que utiliza la Termodinámica son funciones homogéneas de primer grado (p.e. $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda U(S, V, n_i)$). Ello permite integrar la ecuación energética fundamental en forma diferencial $dU=TdS-pdV+\sum \mu_i dn_i$ (llamada también ecuación de Gibbs) para dar simplemente $U=TS-pV+\sum \mu_i n_i$, que se denomina ecuación de Euler.

Para demostrarlo basta derivar respecto a λ la condición de homogeneidad (A2.9), y elegir $\lambda=1$ (ha de verificarse para cualquier valor) y $n=1$ (primer orden), obteniéndose:

$$\sum_i \frac{\partial F}{\partial (\lambda X_i)} X_i = n \lambda^{n-1} F \xrightarrow{\lambda=1, n=1} F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial X_i} X_i \tag{A2.10}$$

Aplicádoselo a la $U(S, V)$ se obtiene $U=TS-pV+\sum \mu_i n_i$ puesto que $\partial U / \partial S = T$, etc. De igual manera podría haberse obtenido $S=(1/T)U+(p/T)V-\sum (\mu_i/T)n_i$.

Transformadas de Legendre

En el Cap. 2 se vió que cualquiera de las funciones $S(U,V,n_i)$ o $U(S,V,n_i)$ contiene toda la información sobre las propiedades de un sistema en sus estados de equilibrio termodinámico, pero las variables independientes en esas funciones (la U o la S) no son cómodas de manejar. Resulta muy ventajoso disponer de otras funciones que sean también potenciales termodinámicos, es decir que, al igual que los potenciales de fuerza o de velocidad en Mecánica y el potencial eléctrico en Electricidad, se pudiera derivar de ellos todo el detalle de las funciones de estado, fuerzas aplicadas, campo de velocidades y fuerzas eléctricas, respectivamente. En nuestro caso interesaría conocer otros potenciales que utilizaran la variable T en lugar de la U o la S , por ejemplo. Pero una función tal que $U=U(T,V,n_i)$ ya no es función potencial (no contiene toda la información) pues es fácil ver que se trata de una ecuación diferencial parcial $U=U(\partial U/\partial S|_{V,n_i},V,n_i)$ en cuya integración aparecerían funciones arbitrarias. La solución a este problema matemático es bien conocida, basta hacer una transformación de Legendre (1789) a la función A para pasar a la función B sin pérdida de información:

$$B\left(\frac{\partial A}{\partial X_1}, \dots, \frac{\partial A}{\partial X_i}, X_{i+1}, \dots, X_n\right) = A(X_1, \dots, X_i, X_{i+1}, \dots, X_n) - \frac{\partial A}{\partial X_1} X_1 - \dots - \frac{\partial A}{\partial X_i} X_i \quad (A2.11)$$

Es fácil ver que si existen n variables independientes existirán 2^n-1 transformaciones posibles; p.e. para $U(S,V)$ es $n=2$ y $2^n-1=3$, que son $H \equiv U+pV$, $F \equiv U-TS$ y $G \equiv U+pV-TS$. Para verlo mejor, consideremos un ejemplo gráfico. Supongamos que, dada una función $y=y(x)$ como la de la Fig. A2.1a, queremos utilizar como variable independiente la pendiente $p \equiv dy/dx$ para describirla. Si nos quedásemos con $y=y(p)$ ya no sabríamos cuál de las curvas de la Fig. A2.1b representaría. La solución aquí es intuitiva: la pendiente p y la ordenada en el origen ϕ sí definen la curva, según se muestra en la Fig. A2.1c, y se comprueba que la función buscada es $\phi=\phi(p)$ que es la transformada de Legendre $\phi=y-px$.

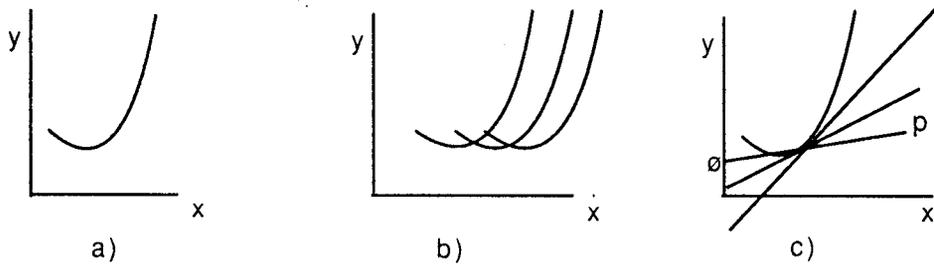


Fig. A2.1. Esquemas para mostrar que $y=y(x)$ es equivalente a $\phi=\phi(p)$, pero no a $y=y(p)$.

Multiplicadores de Lagrange

Se trata de encontrar los valores extremos de una función F de las variables X_i dentro del intervalo de definición (es decir, no en la frontera del dominio). Si no hay más condicionantes, las posibles soluciones (llamadas puntos críticos) se obtienen resolviendo la ecuación vectorial $\nabla F(X_i)=0$, o lo que es lo mismo, las I ecuaciones $\partial F/\partial X_i=0$. Si se trata de encontrar un extremo condicionado a J ($J < I$) funciones de ligaduras $G_j(X_i)$, las variables X_i quedan ligadas y no vale lo anterior, sino que la ecuación vectorial a resolver pasa a ser

$\nabla[F(X_i) + \sum \lambda_j G_j(X_i)] = 0$, o lo que es lo mismo, las I ecuaciones $\partial F / \partial X_i + \sum \lambda_j \partial G_j / \partial X_i = 0$, donde ahora sí se pueden considerar desacopladas las X_i a costa de haber introducido las J incógnitas λ_j , que se calculan posteriormente a partir de las J ecuaciones de ligadura iniciales.

El razonamiento es como sigue. El problema planteado es encontrar los I valores de las X_i tal que:

$$\left. \begin{array}{l} F(X_i) = \text{extremo} \\ G_1(X_i) = \text{constante} \\ \dots \\ G_J(X_i) = \text{constante} \end{array} \right\} \quad (\text{A2.11})$$

La condición de extremo implica $dF = 0$, pero las condiciones de ligadura hacen que sólo se puedan elegir $I - J$ variables independientes de entre las X_i . En cualquier caso, se puede construir la función $\emptyset \equiv F + \sum \lambda_j G_j$, con ayuda de unos parámetros arbitrarios λ_j , y cuya forma diferencial es:

$$d\emptyset = dF + \sum_{j=1}^J \lambda_j dG_j = \sum_{i=1}^I \left[\frac{\partial F}{\partial X_i} + \sum_{j=1}^J \lambda_j \frac{\partial G_j}{\partial X_i} \right] dX_i = 0 \quad (\text{A2.12})$$

que es nula porque $dF = 0$ y $dG_j = 0$ al ser $G_j = \text{cte}$. De los I términos en (A2.12), J pueden anularse eligiendo apropiadamente los λ_j , y los $I - J$ restantes también han de ser nulos porque ha de verificarse para cualquier conjunto de X_i y en particular para aquél en que las restantes X_i se toman como independientes. En resumen, el problema de encontrar las I incógnitas X_i en (A2.10) ha pasado a ser el de encontrar $I + J$ incógnitas $X_i + \lambda_j$ con el sistema:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial F(X_i)}{\partial X_i} + \sum_{j=1}^J \lambda_j \frac{\partial G_j(X_i)}{\partial X_i} \quad i = 1 \dots I \\ G_j(X_i(\lambda_j)) = \text{constante} \quad j = 1 \dots J \end{array} \right\} \quad (\text{A2.13})$$

que queda desacoplado en dos, las primeras I ecuaciones con las incógnitas X_i , que se obtienen en función de los parámetros λ_j , y las otras J , que permiten determinar éstos.

Función error de Gauss

Una de las funciones matemáticas que, aunque elemental, todavía no suele venir predefinida en las calculadoras de bolsillo, es la función error de Gauss, $\text{erf}(x)$, la cual aparece en muchos desarrollos de la Termodinámica estadística, la Transmisión de calor y la Metrología experimental.

Esta función está basada en la distribución de probabilidad normal, que es a la que tienden todas las funciones de distribución de probabilidad al aumentar el número de casos que se consideran. A modo de ejemplo, considérese un tirador que dispara a un blanco puntual en un

espacio unidimensional $-\infty < x < \infty$. En ausencia de más información, pero asumiendo que siempre habrá ruido incontrolable, es de esperar que los impactos se repartan equiprobablemente a uno y otro lado del blanco, que supondremos situado en $x = \mu$, y con un grado de apiñamiento que será inversamente proporcional a la destreza del tirador; sea σ la desviación típica de los impactos. El problema de determinar con esas condiciones la distribución de probabilidad de impacto, $p(x)$, tal que $p(x)dx$ coincida con el límite de la frecuencia relativa de impactos entre x y $x+dx$ (número de impactos en ese tramo dividido por el número total de tiros), queda planteado matemáticamente en las ecuaciones siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \ln p(x) dx &= \text{máxima} \\ \int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx &= 1 \\ \int_{-\infty}^{\infty} x p(x) dx &= \mu \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x) dx &= \sigma^2 + \mu^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A2.15})$$

donde la primera es la condición de máxima entropía (máxima incertidumbre sobre las perturbaciones), la segunda es la condición de normalización, la tercera es la condición de que se conoce la posición de la media (basta con saber que está bien definida, es decir, que el tirador trata de apuntar siempre al mismo blanco), y la cuarta la condición de que se conoce el valor de la desviación típica (basta con saber que está bien definida, es decir, que el tirador mantiene una destreza constante durante los ensayos). El resultado se obtiene con ayuda de los multiplicadores de Lagrange minimizando $\Phi(p)$ sin ninguna restricción:

$$\begin{aligned} \Phi(p) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} [-p \ln p + \lambda_0 p + \lambda_1 x p + \lambda_2 x^2 p] dx = \text{máx} \rightarrow d\Phi / dp = 0 \quad \forall x \\ -\ln p - 1 + \lambda_0 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2 &= 0 \rightarrow p = \exp(-1 + \lambda_0 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2) = \\ &= \exp\left[-1 + \lambda_0 - \frac{\lambda_1^2}{4\lambda_2} + \lambda_2 \left(x + \frac{\lambda_1}{2\lambda_2}\right)^2\right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \end{aligned} \quad (\text{A2.16})$$

donde la última expresión de $p(x)$ se obtiene a partir de la anterior cuando se calculan los coeficientes λ_i en función de los datos μ y σ , con ayuda de las tres condiciones en (A2.15).

Cuando se reescala la variable para que el origen esté en la media (en el blanco) y la desviación típica sea la unidad, se obtiene la función de distribución de probabilidades de Gauss normalizada (curva *a* en la Fig. A2.2):

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (\text{A2.17})$$

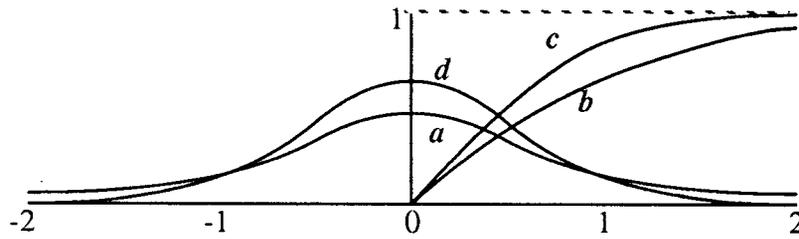


Fig. A2.2. Función de distribución de probabilidad normal o de Gauss (curva a); función de probabilidad acumulada (curva b); función error de Gauss (curva c); la curva d corresponde a $\exp(-x^2)/\pi^{1/2}$.

A partir de ella se define la función probabilidad acumulada $\text{prob}(x)$ (curva b de la Fig. A2.2) y la función error de Gauss $\text{erf}(x)$ (curva c de la Fig. A2.2) como:

$$\text{prob}(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-x}^x e^{-\frac{x^2}{2}} dx = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^x e^{-\frac{x^2}{2}} dx \tag{A2.18}$$

$$\text{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx = \text{prob}(\sqrt{2}x) \tag{A2.19}$$

Por ejemplo, el valor $\text{prob}(1)=0,683$ ($\text{prob}(3)=0,997$) indica que en una distribución gaussiana el 68,3% (99,7%) de los sucesos están comprendidos en el intervalo $x=\mu \pm \sigma$ ($x=\mu \pm 3\sigma$).

A veces también se trabaja con la función error complementaria $\text{erfc}(x) \equiv 1 - \text{erf}(x)$.

Puede demostrarse de una manera sencilla que $\text{erf}(\infty)=1$ calculando el producto $\text{erf}(x)\text{erf}(y)$ y viendo que se llega a una integral extendida a todo el primer cuadrante; esto es:

$$\begin{aligned} \text{erf}(x) \cdot \text{erf}(y) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy = \frac{4}{\pi} \int_0^x \int_0^y e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \\ &\xrightarrow{x \rightarrow \infty, y \rightarrow \infty} = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} e^{-r^2} r dr d\theta = \int_0^{\infty} e^{-r^2} dr^2 = 1 \end{aligned} \tag{A2.20}$$

De modo análogo se pueden calcular otras integrales que también aparecen en el estudio de distribución de velocidades moleculares en el equilibrio, como:

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-(x/\sigma)^2} dx = \frac{(2n-1)! \sqrt{\pi} \sigma^{2n+1}}{2^{2n+1}} \quad \text{y} \quad \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-(x/\sigma)^2} dx = \frac{n! \sigma^{2n+2}}{2} \tag{A2.21}$$

El valor de estas integrales entre $-\infty$ y $+\infty$ será el doble para las de índice par, y nulo para las de índice impar.

Aproximación de Stirling

En la termodinámica estadística hay que hacer uso frecuente de factoriales de números muy grandes, y resulta muy ventajosa la siguiente aproximación (debida a Stirling):

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \approx N \ln N - N \quad (\text{A2.22})$$

Puede deducirse esta aproximación mediante la analogía gráfica presentada en la Fig. A2.3, donde se aprecia que $\ln N! = \ln(1.2.3.4.5\dots) = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \ln 4 + \ln 5 + \dots \approx \int_1^N \ln x \, dx$, que integrada por partes da $\ln N! \approx N \ln N - N - 1$.

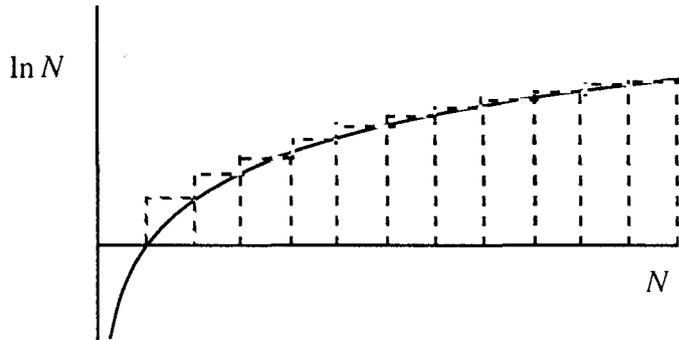


Fig. A2.3. Aproximación de $\ln N!$ por $\int \ln N dN$.

Métodos numéricos

La solución de los problemas físicos, o mejor dicho, de los modelos matemáticos de los problemas físicos, puede abordarse con ayuda del análisis simbólico (hoy día existen varios programas de ordenador que lo facilitan grandemente, como el *Maple*, *Reduce*, *Mathematica*), del análisis numérico (es el caso más corriente), del análisis gráfico (actualmente en desuso), de analogías físicas, etc., o con una combinación de estos métodos.

Se va a hacer aquí un escueto resumen de los métodos numéricos usuales, a modo de glosario de términos que permitan dirigir mejor la búsqueda en la bibliografía especializada.

Interpolación y extrapolación

Cuando sólo se dispone de valores discretos de una función y se desea estimar un valor interior al intervalo definido se trata de un problema de interpolación. Si se conoce por otro lado el tipo de función (p.e. se sabe que es de la forma $y(x) = a \exp(x)$) basta determinar las constantes con ayuda de los valores conocidos y calcular el valor de la función en el punto deseado (vale tanto para interpolar como para extrapolar). Pero el caso más corriente es que la función sea desconocida y sólo se conozcan los puntos discretos dados, en cuyo caso hay que suponer que se trata de una función regular y suave, y se puede aproximar en el entorno de un punto por el valor en dicho punto, o por una recta entre los dos puntos más próximos, o por una parábola entre los tres puntos más próximos, etc., según convenga a la precisión estimada de los datos y de la aproximación buscada.

Generalmente suele bastar una interpolación lineal, donde la función $y(x)$ se aproxima a partir de dos puntos (x_1, y_1) y (x_2, y_2) por:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1) \quad (\text{A2.23})$$

Si los puntos (x_1, y_1) y (x_2, y_2) están muy próximos, hay que comprobar que su incertidumbre no enmascare el resultado, particularmente cuando los puntos se obtienen a partir de un gráfico.

Otras veces se conoce algún detalle de la función buscada, como alguna simetría, o que su derivada es nula en algún punto próximo, y ello ayuda a mejor ajustar la curva.

Para la extrapolación se procede igual, pero la incertidumbre puede crecer mucho al alejarse de los puntos conocidos, pues suele ocurrir que si no hay más puntos disponibles es porque a partir de ahí la función es más complicada.

En cualquier caso, conviene recordar el desarrollo de Taylor de una función $y(x)$ en el entorno de un punto x_0 :

$$y(x) = y(x_0) + \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2y}{dx^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots \quad (\text{A2.24})$$

donde las derivadas pueden evaluarse numéricamente por cociente incremental como se menciona más adelante.

Ajuste paramétrico

Dados una serie de puntos (x, y) , y deseando encontrar una función $y(x)$ que los aproxime convenientemente en todo el dominio, se distingue entre interpolación y ajuste en que la interpolación obliga a que la función pase por los puntos dados (por lo que coincide el número de parámetros de la función con el número de datos usados), mientras que en el ajuste se usan más datos que número de parámetros tiene la función, con lo cual ésta no pasará por los puntos dados, en general.

Sean $(x_i, y_i) \ i=0, 1, \dots, N$ el conjunto de puntos dados e $y=y(x, p_j) \ j=1 \dots P$ la función de ajuste (también llamada de correlación), con $P < N+1$. El problema de encontrar el valor de los p_j se reduce a minimizar la desviación típica σ_y :

$$\sigma_y^2 \equiv \sum_{i=0}^N [y(x_i, p_j) - y_i]^2 = \text{mínima} \Rightarrow \sum_{i=0}^N (y - y_i) \frac{\partial y}{\partial p_j} = 0 \quad \forall j \quad (\text{A2.25})$$

Si la dependencia de $y=y(x, p_j)$ con p_j es lineal (p.e. $y=a+bsenx$), el sistema anterior puede resolverse explícitamente.

El caso más corriente es el de un ajuste lineal (también llamado correlación o regresión lineal), en el que se trata de encontrar la función $y=ax+b$ que mejor ajuste a una serie de puntos (x_i, y_i) , cuya solución es:

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\mu} \\ b &= \sum y_i - a \sum x_i = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{\mu} \end{aligned} \right\} \text{ con } \mu = N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \quad (\text{A2.26})$$

La bondad del ajuste puede juzgarse por la desviación típica asociada a la función, σ_y , o por la desviación típica asociada a los parámetros, σ_a y σ_b , dados por¹:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_a^2 &= \frac{N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 - \mu a^2}{(N-2)\mu} \\ \sigma_b^2 &= \sigma_a^2 \frac{\sum x_i^2}{N} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A2.27})$$

Un tema que suele ir ligado a la aproximación de una función incógnita como desarrollo en serie de funciones elementales (con vistas a un ajuste o a un análisis), es el de las funciones ortogonales. Se dice que dos funciones $f_i(x)$ y $f_j(x)$ de una familia $f_n(x)$ son ortogonales con respecto al factor ponderal $w(x)$ en el intervalo $[a, b]$, si:

$$\int_a^b w(x) f_i(x) f_j(x) dx = \begin{cases} = 0 & \text{si } i \neq j \\ = c(i) & \text{si } i = j \end{cases} \quad (\text{A2.28})$$

Si eso ocurre para todo i y j , se dice que la familia constituye un conjunto de funciones ortogonales. Las familias más conocidas son las de las funciones trigonométricas $\text{sen}(kx)$ y $\text{cos}(kx)$. En cuanto a familias de funciones racionales, la de monomios, $a_i x^i$, no es ortogonal, pero existen otras combinaciones que sí lo son, como los polinomios de Legendre, los de Laguerre, los de Chebychev y los de Hermite. Todas estas funciones aparecen en la solución analítica de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden del tipo $y'' + f(x)y' + g(x)y = 0$, que también dan lugar a las funciones trigonométricas antedichas y a las funciones de Bessel (éstas últimas aparecen en los problemas con simetría cilíndrica).

Raíces (soluciones) de una ecuación

Dada una ecuación con una incógnita, $y(x)=0$, y no siendo despejable directamente la x en función de los demás parámetros, existen varios procedimientos numéricos para determinar el valor o los valores de x que satisfacen dicha ecuación. Ante todo, conviene tener *in mente* la solución gráfica, que consiste en dibujar la curva explícita $y=y(x)$ y ver donde corta al eje de abscisas.

El mejor método numérico suele ser el de las bisecciones, donde se selecciona un intervalo de interés (hay que asegurarse de que no haya más de una raíz, para lo cual suele ser de gran ayuda un dibujo previo) y el punto medio del intervalo antedicho, descartando el extremo que dé un valor de la función con el mismo signo que el punto medio, y repitiendo la partición hasta el grado de aproximación deseado.

1. Daniel, I., "Fitting equation to data", McGraw-Hill, 1988.

Otro método muy elemental, pero muchas veces inestable, es el de las sustituciones sucesivas, donde se introduce un valor de prueba x_i y se itera p.e. en la forma $x_{i+1}=x_i+y(x_i)$.

Si se es capaz de calcular la derivada $y'(x)$ de la función a anular, $y(x)=0$, puede usarse el método de Newton-Raphson, que, si funciona, es muy eficiente:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{y(x_i)}{y'(x_i)} \tag{A2.29}$$

Sistemas de ecuaciones

Si se trata de un sistema lineal de ecuaciones $[a]x=b$, puede encontrarse la solución explícita $x=[a]^{-1}b$ (p.e. por el método de eliminación de Gauss-Siedel). Para los sistemas de ecuaciones no lineales suele ser fundamental el conocimiento del entorno en que se debe encontrar la solución, y entonces se aplica el método de Newton-Raphson, que se reduce a la misma ecuación de iteración (A2.29) pero ahora considerada matricialmente para todas las dimensiones (una ecuación por cada incógnita).

En el método implícito usado en Transmisión de calor por conducción en sistemas homogéneos bidimensionales hay que resolver un sistema de ecuaciones lineales (coeficientes constantes) cuya matriz $[a]$ sólo tiene términos no nulos en la diagonal principal y las dos adyacentes, lo que se llama un sistema tridiagonal, cuya solución se simplifica enormemente con respecto al caso general.

Derivación e integración

La diferenciación (o derivación) numérica se hace por cociente incremental, centrada o descentrada (hacia adelante o hacia atrás). Por ejemplo para la derivada primera:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_i} = \begin{cases} \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} & \text{(hacia adelante)} \\ \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{x_{i+1} - x_{i-1}} & \text{(centrada)} \\ \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} & \text{(hacia atrás)} \end{cases} \tag{A2.30}$$

En la discretización espacial de las ecuaciones diferenciales suele usarse derivación centrada, particularmente cuando los puntos de muestreo están equiespaciados. En cambio en la discretización de la variable tiempo suele usarse la derivada hacia adelante, o alguna de sus variantes, por razones obvias.

En cualquier caso hay que tener presente que la diferenciación numérica puede amplificar mucho la incertidumbre, como es fácil de comprobar dibujando con ordenador una función discretizada cualquiera como $y=\text{sen}x$ y su derivada numérica usando cualquiera de las (A2.30), para varios tamaños de salto de discretización, Δx .

En cuanto a la integración, cabe empezar diciendo todo lo contrario que para la diferenciación en lo que respecta a la amplificación de la incertidumbre, ya que si la incertidumbre típica en un valor de la función es σ_y y se usan N valores para la integración, la incertidumbre en la integral será $\sigma_I = \sigma_y / N^{1/2}$.

El método más sencillo de realizar una integración numérica de la función $y(x)$ discretizada en los valores y_i ($i=0\dots N$) en el intervalo $[x_a, x_b]$, es el de los trapecios, que puede ponerse en la forma:

$$I \equiv \int_{x_a}^{x_b} y(x) dx \approx \sum_{i=0}^{N-1} \frac{y_i + y_{i+1}}{2} (x_{i+1} - x_i) \quad (\text{A2.31})$$

Sin embargo, si la función $y(x)$ está discretizada en intervalos iguales de tamaño $h \equiv x_{i+1} - x_i$ y N es par ($i=0\dots N$), la regla de Simpson:

$$I \equiv \int_{x_a}^{x_b} y(x) dx \approx \frac{h}{3} \left[y_b - y_a + 2 \sum_{\substack{i=0 \\ \text{par}}}^{2N-2} y_i + 4 \sum_{\substack{i=1 \\ \text{impar}}}^{2N-1} y_i \right] \quad (\text{A2.32})$$

da mayor aproximación.

Solución de ecuaciones diferenciales

Si se trata de calcular la función $y(x)$ conociendo su derivada y' y ésta es sólo función de x , $y' = y'(x)$, se procede a una integración como antes se ha dicho; pero si la derivada es también función de y se trata propiamente de una ecuación diferencial, que puede resolverse numéricamente por varios procedimientos. El más sencillo es el método de Euler, donde se van calculando los valores de la función a partir de una condición inicial $y_a(x_a)$ y el proceso iterativo siguiente:

$$\left. \begin{aligned} y_0 &= y_a \\ y_{i+1} &= y_i + h y'(x_i, y_i) \quad 0 < i < N \end{aligned} \right\} \quad (\text{A2.33})$$

siendo h el intervalo de discretización, que se supondrá constante, y que conviene que sea pequeño puesto que la y' se aproxima por el valor en el punto adyacente hacia atrás.

Nótese que los errores debidos a aproximar la y' hacia atrás son acumulativos, por lo que cada vez va siendo peor la aproximación de la función (respecto a su valor exacto, p.e. obtenido analíticamente si se pudiera). Aunque no hay modo de impedir ese crecimiento de la incertidumbre, el método de Runge-Kutta de cuarto orden:

$$\left. \begin{aligned}
 y_0 &= y_a \\
 y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{6}[p_1 + 2p_2 + 2p_3 + p_4] \quad 0 < i < N \\
 \text{siendo} \quad p_1 &\equiv hy'(x_i, y_i) \\
 p_2 &\equiv hy'(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{p_1}{2}) \\
 p_3 &\equiv hy'(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{p_2}{2}) \\
 p_4 &\equiv hy'(x_i + h, y_i + p_3)
 \end{aligned} \right\}$$

es mucho más preciso que el de Euler (los errores son proporcionales a h^2 y a h^4 , respectivamente).

Como se desprende de los algoritmos de Euler o de Runge-Kutta, es fundamental partir de unas condiciones iniciales conocidas. Pero no siempre se conocen las condiciones iniciales, o bien en la función y' aparecen parámetros de valor desconocido que están ligados a los valores de la función $y(x)$ en otro punto distinto del inicial, o a valores integrales de la función. Estos problemas se dice que son de condiciones de contorno, y se resuelven por iteración en las condiciones iniciales supuestas (método balístico). Este no es el único método de resolución de los problemas de contorno, que también pueden resolverse por diferencias finitas, p.e., a partir de una función ficticia.

Aunque aquí se ha ceñido la explicación a ecuaciones diferenciales ordinarias y de primer orden, la generalización a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden es trivial (basta considerar las relaciones anteriores como vectoriales), y es bien sabido que cualquier ecuación diferencial de orden n se puede pasar directamente a un sistema equivalente de n ecuaciones de primer orden.

Para las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, el método más recurrido es el de las diferencias finitas, donde las variables espaciales y temporales se discretizan apropiadamente.