

Revista de la Facultad de
CIENCIAS de la UNI
REVCUNI

Editor: *Armando Bernui Leo*

Comité editorial:

Félix Escalante Del Águila
Manfred Horn
Holger Valqui Casas

Oficina de publicación:

Facultad de Ciencias - UNI
Av. Túpac Amaru 210 - Rímac
Teléfono: (0051) (1) 481-0824
E-mail: bernui@uni.edu.pe

Ley del Depósito Legal N° 15010199-3597

Revista de la Facultad de
CIENCIAS de la UNI
REVCUNI

Presentación

En el presente número de la Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI (REVCIUNI) se presentan 9 artículos. La mayoría corresponden a tesis de Licenciatura y de Maestría sustentadas en nuestra Facultad, otros son resultados de los cursos de Tópicos de Investigación, otros son de carácter divulgativo y uno corresponde a un trabajo de investigación realizado en otra institución por un egresado nuestro. Consideramos que estas publicaciones reflejan las actividades realizadas actualmente en nuestra Facultad.

Con motivo de la publicación del número anterior (Vol. 5, N° 1, julio 2001) se ha incluido la siguiente presentación:

“En estos seis años de vida de nuestra revista solamente se han podido publicar seis números, siendo el último de octubre de 1999. A pesar de este modesto resultado no perdemos la esperanza que en un futuro cercano cumplamos la meta de publicar –por lo menos– dos números por año”.

Aparte de los objetivos de REVCIUNI indicados en esta presentación anterior y los cuales por supuesto se mantienen, se expresó allí la esperanza de publicar en el futuro por lo menos dos números por año. En este sentido nos complace que el presente número pueda ser publicado seis meses después del anterior.

Análisis del método numérico de Runge-Kutta

Aldo Arroyo Montero, Armando Bernui Leo***

RESUMEN

En Mecánica Clásica, el análisis del movimiento de un sistema conduce tarde o temprano a un sistema de ecuaciones diferenciales, muchas de las cuales son ecuaciones diferenciales ordinarias.

El presente trabajo analiza algunos métodos numéricos comúnmente usados en la solución numérica de tal sistema de ecuaciones diferenciales. También mostramos como se obtienen los coeficientes para el conocido método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden, desarrollo que no suele aparecer en la literatura.

ABSTRACT

In Classical Mechanics the analysis of the motion of a system leads sooner or later to a system of differential equations, many of which are ordinary differential equations.

The present work analyzes some numeric methods commonly used in the numeric solution of such a system of differential equations. We also show how the coefficients are obtained for the well-known numeric method of Runge-Kutta of fourth order, calculations that doesn't usually appear in the literature.

* J19970390@uni.edu.pe

** bernui@uni.edu.pe

Facultad de Ciencias / Universidad Nacional de Ingeniería.

Introducción

El estudio del movimiento, es decir la evolución temporal de un sistema mecánico clásico, conduce a la obtención de ecuaciones diferenciales ordinarias; estas ecuaciones se conocen con el nombre de ecuaciones del movimiento o ecuaciones de evolución del sistema. Dichas ecuaciones del movimiento, tanto para una partícula como para un sistema de partículas, pueden ser ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales cuya solución analítica, en general, es difícil de obtener. En este sentido el análisis numérico de las ecuaciones, basado en métodos numéricos confiables, constituye una herramienta complementaria importante.

Métodos numéricos

MÉTODO DE EULER

Sea $y = y(t)$ una función continua de la variable real $t \in [t_0, \infty)$

Sea también la ecuación diferencial ordinaria

$$\frac{dy}{dt} \equiv y' = f(t; y) \quad (1)$$

con la condición inicial $y(t_0) = y_0$.

Buscaremos ahora una solución numérica aproximada, para esto será necesario discretizar la variable t .

En el método de Euler la solución aproximada es generada por:

$$y_{n+1} = y_n + h f(t_n; y_n), \quad (2)$$

donde $t_{n+1} \equiv t_n + h$, $y_{n+1} \equiv y(t_{n+1})$. Como $y(t_0) = y_0$ es conocido, usando (1) obtenemos los siguientes valores aproximados para $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n, y_{n+1}$, según las iteraciones que se muestran:

$$\begin{aligned} y(t_0) &= y_0 \\ y_1 &= y_0 + h f(t_0; y_0), & t_1 &= t_0 + h \\ y_2 &= y_1 + h f(t_1; y_1), & t_2 &= t_1 + h \\ &\vdots & & \vdots \\ y_{n+1} &= y_n + h f(t_n; y_n), & t_{n+1} &= t_n + h \end{aligned}$$

El método de Euler no es muy útil en problemas prácticos porque para obtener una precisión razonable se necesita un paso h muy pequeño.

MÉTODO DE TAYLOR

Usando la serie de Taylor de la función $y(t)$ podemos obtener la solución numérica de la ecuación (1) con la condición inicial $y(t_0) = y_0$,

$$y_{n+1} = y_n + h y_n' + \frac{h^2}{2} y_n'' + \frac{h^3}{6} y_n''' + \dots \quad (3)$$

El problema está en calcular las derivadas de orden superior $y''(t)$, $y'''(t)$, etc. las cuales, en principio, se pueden obtener a partir de la ecuación (1). Por ejemplo si tenemos

$$y' = f(t; y) \quad (4)$$

luego calculamos y''

$$y'' = f(t; y) \frac{\partial f}{\partial y}(t; y) + \frac{\partial f}{\partial t}(t; y)$$

y evaluando en $t = t_n$ obtenemos

$$y_n'' = f(t_n; y_n) \frac{\partial f}{\partial y}(t_n; y_n) + \frac{\partial f}{\partial t}(t_n; y_n)$$

Por lo general obtener las derivadas de orden superior a partir de la ecuación (4) resulta ser una tarea tediosa y más aún si se trata de un sistema de ecuaciones diferenciales.

Por esto se requiere un método alternativo que use solo a la función $f(t; y)$ sin la necesidad de obtener sus derivadas.

MÉTODO DE RUNGE-KUTTA

Los métodos de Runge-Kutta tratan de obtener mayor precisión con un paso h no tan pequeño. Deduiremos ahora el método de Runge-Kutta más conocido esto es, el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

Sea el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden:

$$\frac{dX_i}{dt} \equiv X_i' = f_i(X_1, X_2, X_3, \dots, X_m), \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (5)$$

con las condiciones iniciales $X_i(t_0) = X_{i0}$, $i = 1, 2, \dots, m$, donde X_i son funciones de la variable real $t \in [t_0, \infty)$.

La expansión en serie de Taylor de cada una de las funciones X_i resulta en:

$$X_i(t_n + h) = X_i(t_n) + hX_i'(t_n) + \frac{h^2}{2} X_i''(t_n) + \frac{h^3}{6} X_i'''(t_n) + \frac{h^4}{24} X_i''''(t_n)$$

con $i = 1, 2, 3, \dots, m$. Denotando $X_i(t_n) \equiv X_{in}$ y $X_i(t_{n+1}) \equiv X_{i,n+1}$, donde $t_{n+1} = t_n + h$, tenemos:

$$X_{i,n+1} = X_{in} + hX_{in}' + \frac{h^2}{2} X_{in}'' + \frac{h^3}{6} X_{in}''' + \frac{h^4}{24} X_{in}'''' \quad (6)$$

en la cual se ha considerado hasta el término de cuarto orden. Las derivadas X_i'' , X_i''' , X_i'''' se obtienen a partir de la ecuación (5) aplicando la regla de la cadena,

$$X_i'' = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\partial f_i}{\partial X_j}$$

De ahora en adelante, en el término donde aparezcan dos índices iguales entenderemos una suma sobre dicho índice, es decir

$$X_i'' = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \equiv f_j \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \quad (7)$$

También calculamos

$$X_i''' = f_k \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + f_j f_k \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_k \partial X_j} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} X_i'''' = & f_p \frac{\partial f_k}{\partial X_p} \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + f_k f_p \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \frac{\partial^2 f_j}{\partial X_p \partial X_k} + 3 f_k f_p \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_p \partial X_j} + \\ & + f_k f_p f_j \frac{\partial^3 f_i}{\partial X_p \partial X_k \partial X_j} \end{aligned} \quad (9)$$

Reemplazando (5), (7), (8), (9) en (6) resulta:

$$\begin{aligned}
 X_{i_{n+1}} = & X_{i_n} + h f_i + \frac{h^2}{2} f_j \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \frac{h^3}{6} \left(f_k \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + f_j f_k \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_k \partial X_j} \right) + \\
 & + \frac{h^4}{24} \left(f_p \frac{\partial f_k}{\partial X_p} \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + f_k f_p \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \frac{\partial^2 f_j}{\partial X_p \partial X_k} + 3 f_k f_p \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_p \partial X_j} + \right. \\
 & \left. + f_k f_p f_j \frac{\partial^3 f_i}{\partial X_p \partial X_k \partial X_j} \right). \quad (10)
 \end{aligned}$$

El método consiste en expresar (10) como:

$$\begin{aligned}
 X_{i_{n+1}} = & X_{i_n} + \alpha_0 h f_i + \alpha_1 h f_i (X_n + \gamma_1 h F(X_n)) + \\
 & + \alpha_2 h f_i (X_n + \gamma_2 h F(X_n + \gamma_3 h F(X_n))) + \\
 & + \alpha_3 h f_i (X_n + \gamma_4 h F(X_n + \gamma_5 h F(X_n + \gamma_6 h F(X_n)))) , \quad (11)
 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}
 X_n = & (X_1(t_n), X_2(t_n), X_3(t_n), \dots, X_m(t_n)) \equiv (X_{1n}, X_{2n}, X_{3n}, \dots, X_{mn}) \\
 F(X_n) = & (f_1(X_n), f_2(X_n), \dots, f_m(X_n)).
 \end{aligned}$$

En los cálculos siguientes usaremos la expresión:

$$\begin{aligned}
 f_i(X + H) = & f_i(X) + h_j \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right) (X) + \frac{h_j h_k}{2} \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial X_j \partial X_k} \right) (X) + \\
 & + \frac{h_j h_p h_k}{6} \left(\frac{\partial^3 f_i}{\partial X_j \partial X_p \partial X_k} \right) (X) \quad (12)
 \end{aligned}$$

donde $X \equiv (X_1, X_2, \dots, X_m)$, $H \equiv (h_1, h_2, \dots, h_m)$. La expresión (12) es la serie de Taylor de una función real de varias variables, en donde se ha considerado hasta el término de tercer orden.

Así la expansión de $f_i(X_n + \gamma_1 h F(X_n))$ considerando solo los términos que contengan hasta h^3 resulta:

$$\begin{aligned}
 f_i(X_n + \gamma_1 h F(X_n)) = & f_i(X_n) + h \gamma_1 f_j \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \frac{\gamma_1^2 h^2}{2} f_j f_k \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_j \partial X_k} + \\
 & + \frac{\gamma_1^3 h^3}{6} f_k f_p f_j \frac{\partial^3 f_i}{\partial X_p \partial X_k \partial X_j} \quad (13)
 \end{aligned}$$

Ahora la expansión de $f_i (X_n + \gamma_2 hF (X_n + \gamma_3 hF (X_n)))$ considerando solo los términos que contengan hasta h^3 como factor:

$$\begin{aligned}
 f_i (X_n + \gamma_2 hF (X_n + \gamma_3 hF (X_n))) &= f_i (X_n) + h \gamma_2 f_j \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \gamma_2 \gamma_3 h^2 f_k \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \\
 &+ \gamma_2 \gamma_3^2 \frac{h^3}{2} f_k f_p \frac{\partial^2 f_j}{\partial X_p \partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \gamma_2^2 \frac{h^2}{2} f_k f_j \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_j \partial X_k} + \gamma_3 \gamma_2^2 h^3 f_p f_k \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_j \partial X_p} + \\
 &+ \gamma_2^3 \frac{h^3}{6} f_k f_p f_j \frac{\partial^3 f_i}{\partial X_p \partial X_k \partial X_j}
 \end{aligned} \tag{14}$$

Luego la expansión de $f_i (X_n + \gamma_4 hF (X_n + \gamma_4 hF (X_n + \gamma_6 hF (X_n))))$ considerando solo términos que contenga hasta h^3 como factor:

$$\begin{aligned}
 f_i (X_n + \gamma_4 hF (X_n + \gamma_5 hF (X_n + \gamma_6 hF (X_n)))) &= f_i (X_n) + h \gamma_4 f_j \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \\
 &+ \gamma_5 \gamma_4 h^2 f_k \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \gamma_4 \gamma_5 \gamma_6 h^3 f_p \frac{\partial f_k}{\partial X_p} \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \\
 &+ \gamma_4 \gamma_5^2 \frac{h^3}{2} f_k f_p \frac{\partial^2 f_j}{\partial X_k \partial X_p} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \gamma_4^2 \frac{h^2}{2} f_j f_k \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_j \partial X_k} + \\
 &+ \gamma_5 \gamma_4^2 h^3 f_k f_p \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_p \partial X_j} + \gamma_4^3 \frac{h^3}{6} f_j f_p f_k \frac{\partial^3 f_i}{\partial X_j \partial X_p \partial X_k}
 \end{aligned} \tag{15}$$

De las ecuaciones (13), (14) y (15) en (11), y agrupando términos obtenemos:

$$\begin{aligned}
 X_{i_{n+1}} &= X_{i_n} + h (\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) f_i + (\alpha_1 \gamma_1 + \alpha_2 \gamma_2 + \alpha_3 \gamma_4) h^2 f_j \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \\
 &+ (\alpha_2 \gamma_2 \gamma_3 + \alpha_3 \gamma_4 \gamma_5) h^3 f_k \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \left(\frac{\alpha_1 \gamma_1^2}{2} + \frac{\alpha_2 \gamma_2^2}{2} + \frac{\alpha_3 \gamma_4^2}{2} \right) h^3 f_j f_k \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_j \partial X_k} + \\
 &+ (\alpha_3 \gamma_4 \gamma_5 \gamma_6) h^4 f_p \frac{\partial f_k}{\partial X_p} \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial f_i}{\partial X_j} + \left(\frac{\alpha_2 \gamma_2 \gamma_3^2}{2} + \frac{\alpha_3 \gamma_4 \gamma_5^2}{2} \right) h^4 f_k f_p \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \frac{\partial^2 f_j}{\partial X_p \partial X_k}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + (\alpha_2 \gamma_3 \gamma_2^2 + \alpha_3 \gamma_5 \gamma_4^2) h^4 f_k f_p \frac{\partial f_j}{\partial X_k} \frac{\partial^2 f_i}{\partial X_p \partial X_j} + \left(\frac{\alpha_1 \gamma_1^3}{6} + \frac{\alpha_2 \gamma_2^3}{6} + \frac{\alpha_3 \gamma_4^3}{6} \right) \\
 & h^4 f_k f_p f_j \frac{\partial^3 f_i}{\partial X_k \partial X_p \partial X_j}
 \end{aligned} \tag{16}$$

comparando (16) con (10) tenemos:

$$\begin{aligned}
 \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 &= 1 \\
 \alpha_1 \gamma_1 + \alpha_2 \gamma_2 + \alpha_3 \gamma_4 &= 1/2 \\
 \alpha_2 \gamma_2 \gamma_3 + \alpha_3 \gamma_4 \gamma_5 &= 1/6 \\
 \alpha_1 \gamma_1^2 + \alpha_2 \gamma_2^2 + \alpha_3 \gamma_4^2 &= 1/3 \\
 \alpha_3 \gamma_4 \gamma_5 \gamma_6 &= 1/24 \\
 \alpha_2 \gamma_2 \gamma_3^2 + \alpha_3 \gamma_4 \gamma_5^2 &= 1/12 \\
 \alpha_2 \gamma_3 \gamma_2^2 + \alpha_3 \gamma_5 \gamma_4^2 &= 3/24 \\
 \alpha_1 \gamma_1^3 + \alpha_2 \gamma_2^3 + \alpha_3 \gamma_4^3 &= 1/4
 \end{aligned} \tag{17}$$

haciendo $\gamma_1 = \gamma_3 = \gamma_6 = x \neq 0$ y $\gamma_2 = \gamma_5 = y \neq 0$ tenemos:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1 \tag{18}$$

$$\alpha_1 x + \alpha_2 y + \alpha_3 \gamma_4 = 1/2 \tag{19}$$

$$\alpha_2 y x + \alpha_3 \gamma_4 y = 1/6 \tag{20}$$

$$\alpha_1 x^2 + \alpha_2 y^2 + \alpha_3 \gamma_4^2 = 1/3 \tag{21}$$

$$\alpha_3 \gamma_4 y x = 1/24 \tag{22}$$

$$\alpha_2 y x^2 + \alpha_3 \gamma_4 y^2 = 1/12 \tag{23}$$

$$\alpha_2 x y^2 + \alpha_3 y \gamma_4^2 = 3/24 \tag{24}$$

$$\alpha_1 x^3 + \alpha_2 y^3 + \alpha_3 \gamma_4^3 = 1/4 \tag{25}$$

Se tiene un sistema de ocho ecuaciones con siete incógnitas, veamos si encontramos una solución compatible.

De (20) y (22) despejamos α_2 y α_3 y obtenemos:

$$\alpha_2 = (4x-1) / (24 x^2 y) \tag{26}$$

$$\alpha_3 = 1 / (24 x y \gamma_4) \tag{27}$$

$$\text{De (26) y (27) en (24) obtenemos } \gamma_4 = 3x - 4xy + y \tag{28}$$

$$\text{De (26) y (27) en (23) obtenemos } y = 3x - 4x^2 \quad (29)$$

$$\text{De (29) en (28) obtenemos } \gamma_4 = 16x^3 - 16x^2 + 6x \quad (30)$$

$$\text{De (29) en (26) obtenemos } \alpha_2 = (4x-1) / (24x^2(3x-4x^2)) \quad (31)$$

De (29) y (30) en (27) obtenemos:

$$\alpha_3 = 1 / (24x(3x-4x^2)(16x^3-16x^2+6x)) \quad (32)$$

De (30), (31) y (32) en (19) despejamos α_1 :

$$\alpha_1 = 1/(2x) - (4x-1) / (24x^3) - 1 / (24x^2(3x-4x^2)) \quad (33)$$

De (29), (30), (31), (32) y (33) en (21) obtenemos la siguiente ecuación para la incógnita x :

$$\begin{aligned} 48x^4 - 36x^3 + 12x^2 - 3x &= 0 \\ x(x-1/2)(48x^2 - 12x + 6) &= 0 \end{aligned}$$

descartamos $x = 0$ pues por hipótesis $x \neq 0$ así $x = 1/2$ es la única raíz real ya que la ecuación cuadrática $48x^2 - 12x + 6 = 0$ tiene dos raíces complejas.

Así con $x = 1/2$ obtenemos:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 1/6 & \gamma_2 &= 1/2 \\ \alpha_1 &= 2/6 & \gamma_3 &= 1/2 \\ \alpha_2 &= 2/6 & \gamma_4 &= 1 \\ \alpha_3 &= 1/6 & \gamma_5 &= 1/2 \\ \gamma_1 &= 1/2 & \gamma_6 &= 1/2 \end{aligned} \quad (34)$$

Obsérvese que la ecuación (25) no ha sido empleada para obtener este conjunto de valores para los coeficientes; pero dicha ecuación es compatible con estos valores encontrados (es decir se verifica que: $\alpha_1 x^3 + \alpha_2 y^3 + \alpha_3 \gamma_4^3 = 1/4$). Reemplazando (34) en (11) tenemos:

$$\begin{aligned} X_{i_{n+1}} &= X_{i_n} + \frac{h}{6} f_i(X_n) + \frac{2h}{6} f_i\left(X_n + \frac{hF}{2}(X_n)\right) + \\ &\quad + \frac{2h}{6} f_i\left(X_n + \frac{hF}{2}\left(X_n + \frac{hF}{2}(X_n)\right)\right) + \\ &\quad + \frac{h}{6} f_i\left(X_n + h F\left(X_n + \frac{hF}{2}\left(X_n + \frac{hF}{2}(X_n)\right)\right)\right) \end{aligned} \quad (35)$$

Esta última expresión viene a ser el algoritmo más usado para resolver numéricamente un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Aplicaciones

Vamos a resolver numéricamente la siguiente ecuación diferencial ordinaria (EDO) de segundo orden:

$$X'' + \sin X = 0, \quad (36)$$

con las condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} X(0) &= 1, \\ X'(0) &= 0, \end{aligned}$$

Hacemos $X = X_1$, $X' = X_2$ y obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden:

$$\begin{aligned} X_1' &= X_2, \\ X_2' &= -\sin X_1, \end{aligned} \quad (37)$$

con las condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} X_1(0) &= 1, \\ X_2(0) &= 0, \end{aligned}$$

así el sistema de EDOS (37) resulta equivalente a la EDO (36). Veamos los resultados en forma gráfica, usando el método de Euler, de Taylor (de segundo orden) y de Runge-Kutta (de cuarto orden).

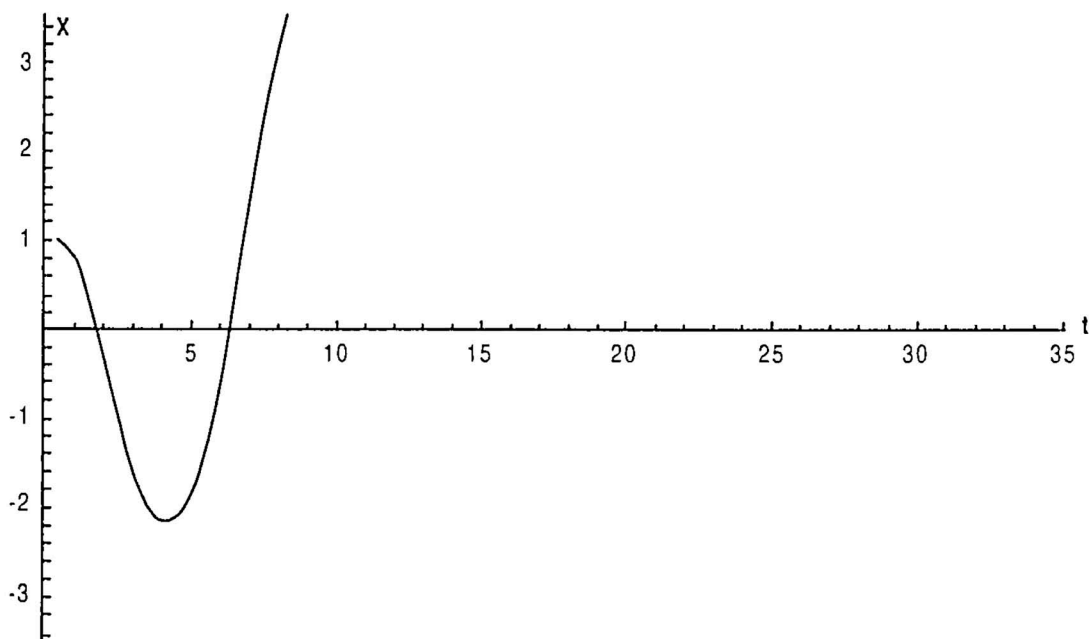


Figura 1. Solución numérica obtenida usando el método de Euler, con un paso $h = 0,5$.

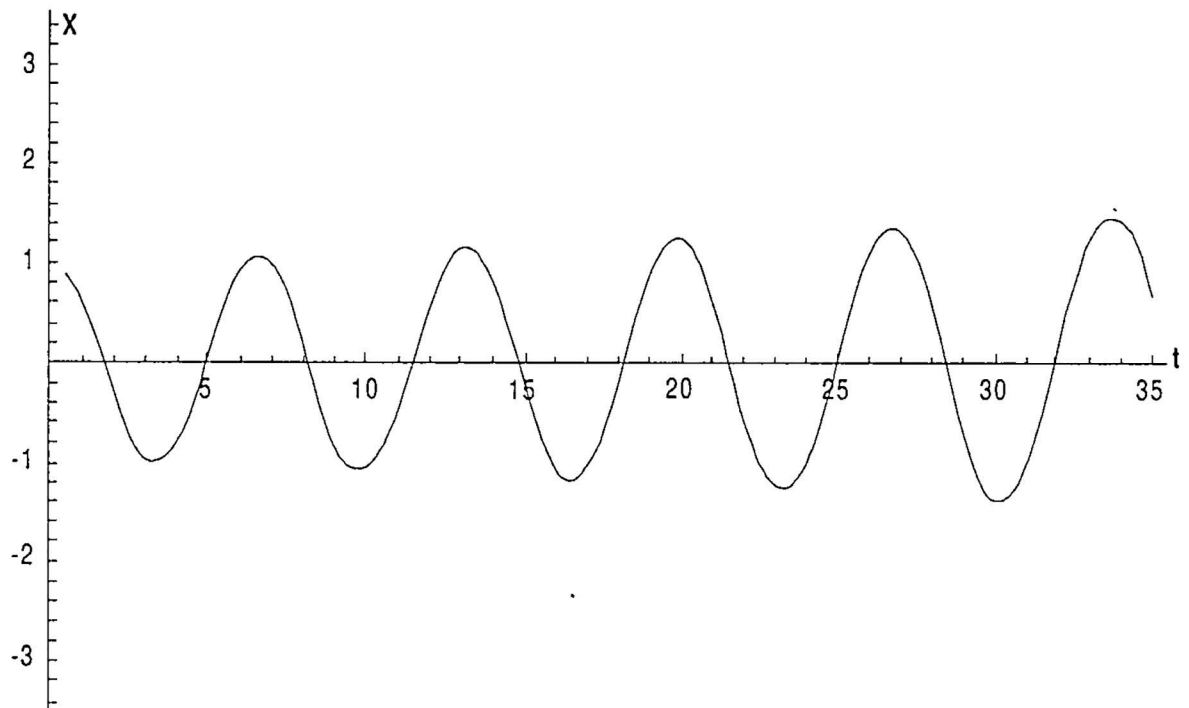


Figura 2. Solución numérica obtenida usando el método de Taylor de segundo orden, con un paso $h = 0,5$.

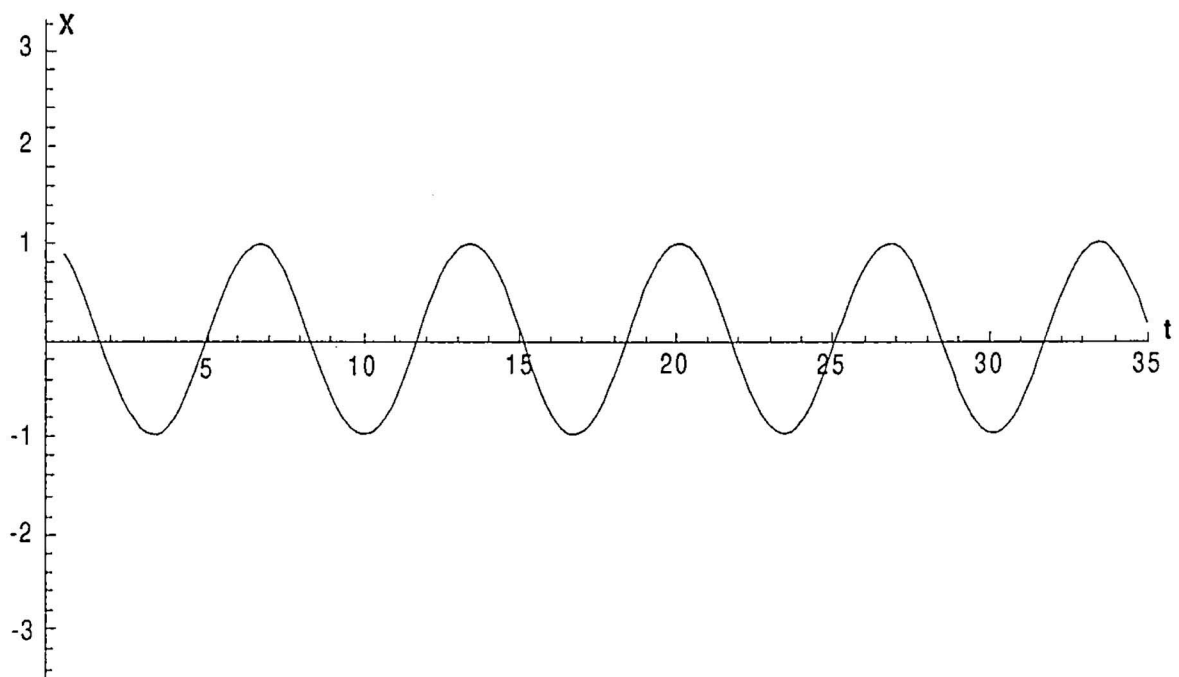


Figura 3. Solución numérica obtenida usando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, con un paso $h = 0,5$.

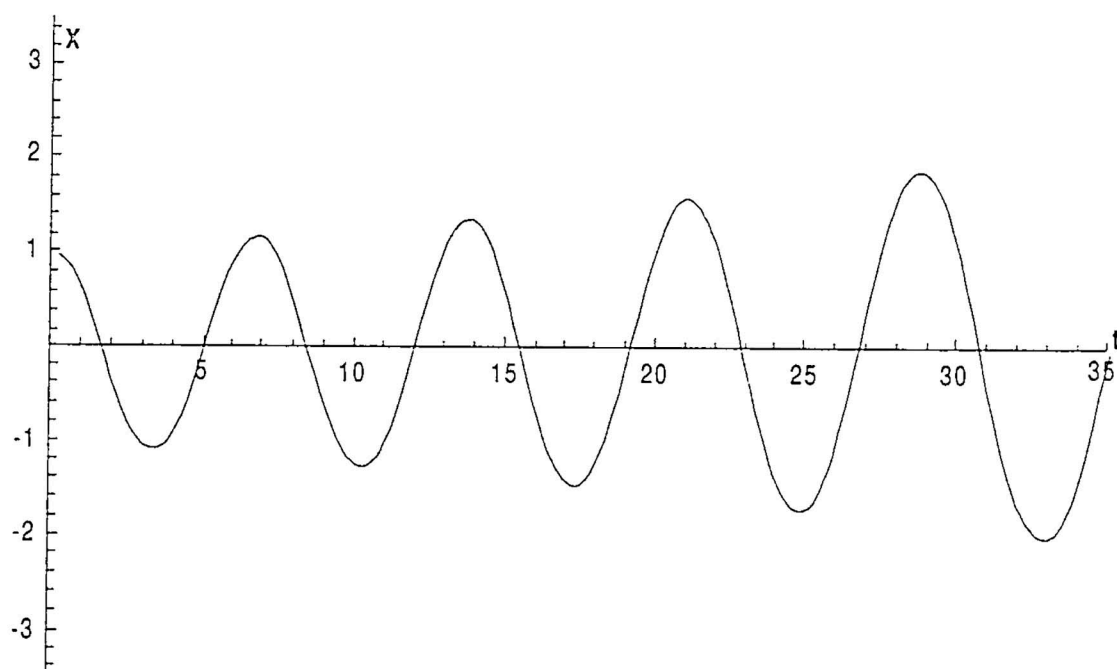


Figura 4. Solución numérica usando el método de Euler, con un paso $h = 0,05$.

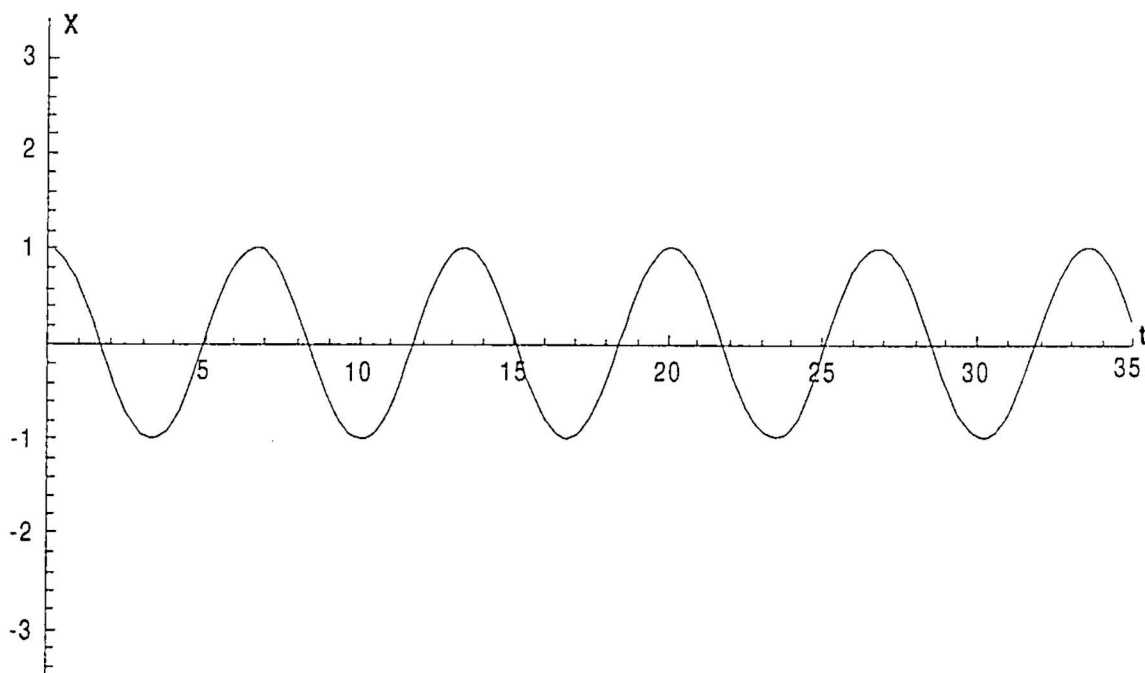


Figura 5. Solución numérica usando el método de Taylor de segundo orden, con un paso $h = 0,05$.

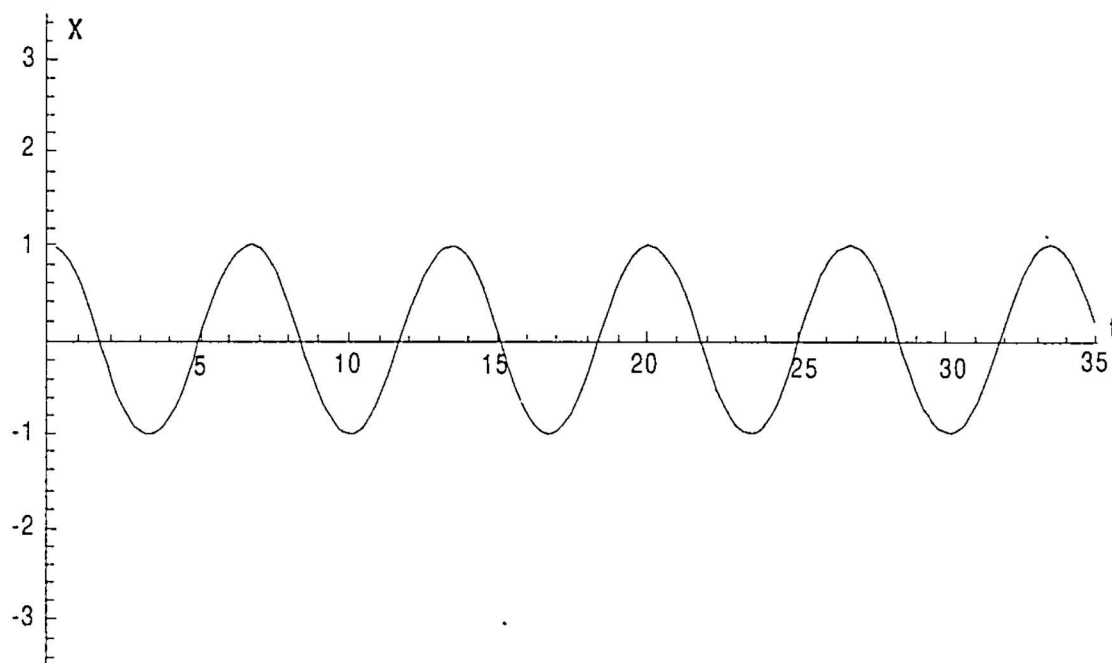


Figura 6. Solución numérica usando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, con un paso $h = 0,05$.

Apéndice

- a) Sea el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$X_i' = f_i(X_1, X_2, X_3, \dots, X_m, t), \quad i = 1, 2, \dots, m$$

donde aparece explícitamente el parámetro t . Hagamos el siguiente artificio:

$$\begin{aligned} X_{m+1} &= t \\ X_{m+1}' &= 1 \end{aligned}$$

con la condición inicial $X_{m+1}(t_0) = t_0$, con esto tendremos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned} X_i' &= f_i(X_1, X_2, X_3, \dots, X_m, X_{m+1}), \quad i = 1, 2, \dots, m \\ X_{m+1}' &= 1 \end{aligned}$$

que no depende explícitamente de t .

- b) Cualquier ecuación diferencial de orden n se puede transformar a un sistema de n ecuaciones diferenciales de primer orden.

De hecho, dado la ecuación diferencial de orden n :

$$\frac{d^n r}{dt^n} = r^{(n)} = f(r, r', r'', \dots, r^{(n-2)}, r^{(n-1)}) \quad (38)$$

con las condiciones iniciales

$$r(t_0) = r_0, r'(t_0) = r_0', r''(t_0) = r_0'', \dots, r^{(n-1)}(t_0) = r_0^{(n-1)}$$

Hacemos

$$\begin{aligned} r &= X_1 \\ r' &= X_2 \\ r'' &= X_3 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ r^{(n-2)} &= X_{n-1} \\ r^{(n-1)} &= X_n \end{aligned}$$

De este modo obtenemos el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{k-1}}{dt} &= X_k \quad k = 2, 3, 4, \dots, n \\ \frac{dX_n}{dt} &= f(X_1, X_2, \dots, X_{n-1}, X_n) \end{aligned}$$

con las condiciones iniciales $X_1(t_0) = r_0, X_2(t_0) = r_0', \dots, X_n(t_0) = r_0^{(n-1)}$. Así este sistema resulta equivalente a la ecuación (38).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] *David Kincaid y Ward Cheney, Análisis numérico, Addison-Wesley Iberoamericana, 1994.*
- [2] *Anthony Ralston, Introducción al análisis numérico, Limusa-Wiley S.A., 1970.*
- [3] *Curtis F. Gerald, Análisis numérico, Alfaomega S.A., 1991.*
- [4] *Richard L. Burden y J. Douglas Faires, Análisis numérico, Iberoamérica.*
- [5] *S.D. Conte y Carl de Boor, Análisis numérico elemental, Mc Graw-Hill, segunda edición.*
- [6] *A.M. Cohen, J.F. Cutts, R. Fielder, D.E. Jones, J. Ribbans, E. Stuart, Análisis numérico, Reverté S.A., 1977.*

Geometría y Topología

Armando Bernui Leo*

RESUMEN

Estudiaremos aquí las propiedades geométricas y topológicas de m -superficies¹, esto es espacios continuos -de dimensión $m = 2,3$ - donde alrededor de cada punto existe una vecindad que se parece a un subconjunto de \mathcal{R}^m . Al final aplicamos lo aprendido a la cosmología matemática.

ABSTRACT

We study here the geometric and topological properties of m -surfaces¹, that is continuous spaces -of dimension $m = 2,3$ - where around each point a neighborhood that resembles a subset of \mathcal{R}^m exists. Finally we apply some of these properties to mathematical cosmology.

Geometría

La *geometría* de una superficie designa todas aquellas propiedades que cambian cuando la superficie sufre deformaciones. Por ejemplo la **distancia** entre dos puntos de una superficie cambia cuando estiramos la superficie; pensemos por ejemplo en la distancia entre dos puntos marcados sobre una pelota de plástico la cual deformamos con la ayuda del calor. De esta forma, observamos que la *distancia* entre dos puntos depende de la geometría.

* Facultad de Ciencias / Universidad Nacional de Ingeniería.

¹ básicamente se trata de variedades diferenciables de dimensión m [ver refs. 1, 2].

No solo la **distancia** sino también otras propiedades de una superficie pueden cambiar cuando la deformamos. En efecto, con el mismo ejemplo de la pelota de plástico podemos comprobar que las **áreas**, los **ángulos** y la **curvatura** de una superficie son propiedades que se modifican cuando deformamos la superficie. De esta forma concluimos que la superficie de un huevo y la de una pelotita de ping-pong tienen diferentes geometrías, pero una hoja de papel y otra hoja de papel doblada y engomada formando la superficie de un cilindro tienen la misma geometría.

Intuitivamente entendemos que una de 2-superficie carece de curvatura cuando se trata del plano euclideo \mathcal{R}^2 o parte de él. En cambio, la superficie de una pelota o la de una silla de montar caballo son superficies no-planas, luego tienen curvatura no-nula, porque como se observa en la figura 1 no pueden ‘aplanarse’ para formar parte de \mathcal{R}^2 (en el primer caso faltan puntos, en el segundo caso sobran puntos).

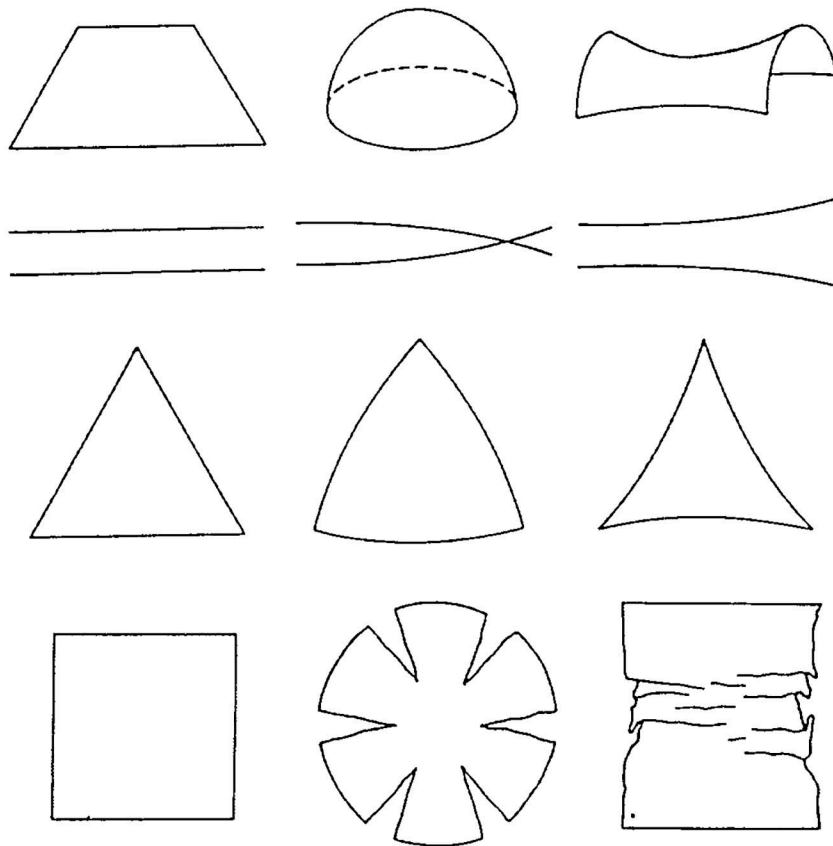


Figura 1: Las geometrías de un espacio 2-dimensional. Si el espacio es plano, entonces los rayos de luz que parten paralelos permanecerán siempre perfectamente paralelos; la suma de los ángulos de un triángulo gigante sería exactamente de 180° . Si el espacio es curvado positivamente, entonces los rayos de luz que parten paralelos finalmente se cruzarán; la suma de los ángulos de un triángulo gigante en este caso será mayor que 180° . Si el espacio es curvado negativamente, entonces los rayos de luz que parten paralelos deberán finalmente divergir; en este caso, la suma de los ángulos de un triángulo gigante será menor que 180° .

Estrictamente hablando, la medición de la curvatura de una superficie depende de cuanto se desvían dos líneas geodésicas que tienen sus vectores tangentes inicialmente paralelos (fig. 1). En otras palabras la no-desviación, que sabemos ocurre en superficies planas, implica curvatura cero. En general, es posible construir una función -conocida como *tensor de curvatura*- que para cada superficie cuantifique la desviación de dicho paralelismo inicial (para mayor información consúltese e.g. [2]), es decir que mida su curvatura. Aquí nos concentraremos en estudiar *m*-superficies con curvatura constante. En tal caso el tensor de curvatura cede su lugar para una función más simple de evaluar: el *escalar de curvatura* \mathcal{R} . A su vez este escalar está relacionado con un parámetro normalizado, denominado *constante de curvatura* $k = 0, \pm 1$, de la siguiente forma:

$${}^m\mathcal{R} = \frac{m(m-1)k}{R^2} \quad (1)$$

donde R es el denominado *radio de curvatura*. De esta forma clasificamos las *m*-superficies según su curvatura en superficies con curvatura nula ($k = 0$), positiva ($k = +1$) y negativa ($k = -1$). Estudiemos ahora las propiedades métricas de las *m*-superficies según su curvatura.

La geometría de las *m*-superficies

Como la curvatura de una superficie determina la distancia entre puntos cercanos -distancia que denominamos *métrica*- entonces la curvatura determina la geometría local de la *m*-superficie. Así la métrica de una 3-superficie de curvatura constante, con cada una de las 3 geometrías posibles, es:

$$ds^2 = R^2 [d\chi^2 + f_k(\chi)^2 (d\theta^2 + \sin^2\theta d\phi^2)], \quad (2)$$

donde $\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi]$, R es el radio de curvatura de la 3-superficie, y

$$f_k(\chi) \equiv \begin{cases} \chi & , \quad \chi \in [0, \infty) & \text{si } k = 0, \\ \sin \chi & , \quad \chi \in [0, \pi] & \text{si } k = +1, \\ \sinh \chi & , \quad \chi \in [0, \infty) & \text{si } k = -1. \end{cases} \quad (3)$$

Para 2-superficies ($m = 2$), basta hacer $\theta = \pi/2$ en la métrica (2) para obtener las correspondientes métricas.

Según el valor de $k = 0, +1, -1$ las geometrías se denominan *plana* o *euclídeana*, *esférica* e *hiperbólica* respectivamente.

Topología

Topología son aquellas propiedades de una superficie que permanecen invariantes bajo deformaciones continuas. No son válidas operaciones tales como sacar pedazos (i.e. abrir huecos), ni estirar hasta que se forme una esquina en la superficie. Entre estas propiedades están [3, 4]:

- La *orientabilidad*, esto es si al recorrer cualquier curva cerrada se retorna a las mismas condiciones iniciales entonces la superficie es orientable.
- La *conexidad*, esta propiedad divide a las m-superficies en:
 - **simplemente conexas**, son aquellas m-superficies para las cuales toda curva cerrada es contraible a un punto; ejms.: \mathcal{R}^m , \mathcal{S}^m , \mathcal{H}^m , $m = 2, 3$.
 - **múltiplemente conexas**, son aquellas m-superficies en las que toda curva cerrada no se puede contraer a un punto; ejms.:
 con $k = 0$: tenemos el toro T^2 , el tri-toro T^3 (ver la tabla 1), ...
 con $k = +1$: el dodecaedro de Poincaré, 'el plano proyectivo' $P^2 = \mathcal{S}^2 / Z_2$, 'el espacio proyectivo'² $P^3 = \mathcal{S}^3 / Z_2$, ...
 con $k = -1$: la variedad de Weeks, el dodecaedro de Seifert-Weber, etc.
- La *compacidad*, decimos que una m-superficie es compacta cuando tiene volumen finito (área finita en el caso de 2-superficies).
- *Localidad y globalidad*: las propiedades locales son aquellas observadas en entornos o regiones locales; las propiedades globales son aquellas que consideran al espacio como un todo. *La topología estudia las propiedades globales del espacio*. Consideremos por ejemplo la superficie de una esfera \mathcal{S}^2 y un plano \mathcal{R}^2 : localmente son iguales pues es posible encontrar entornos arbitrariamente pequeños en ambos espacios que tengan las mismas propiedades; sin embargo globalmente difieren geométrica y topológicamente pues, mientras \mathcal{S}^2 tiene geometría esférica y volumen finito, \mathcal{R}^2 tiene geometría plana y volumen infinito.
- La *homogeneidad* y la *isotropía*, **local** y **global**, la propiedad de homogeneidad local (global) de un espacio se refiere a su invariancia bajo translaciones locales (globales), y la isotropía local (global) se refiere a la invariancia bajo rotaciones infinitesimales (arbitrarias). Estas propiedades resultan particularmente importantes cuando consideramos la

² si representamos la tri-esfera \mathcal{S}^3 por $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = 1$, entonces P^3 se obtiene a partir de la tri-esfera identificando los puntos: $(x_1, x_2, x_3, x_4) \leftrightarrow (-x_1, -x_2, -x_3, -x_4)$.

evolución de sistemas físicos (como la propagación de ondas electromagnéticas) en espacios con estas propiedades; por ejm. \mathcal{R}^m , \mathcal{S}^m , \mathcal{H}^m , $m = 2, 3$ son superficies globalmente homogéneas y globalmente isotrópicas, en cambio el tri-toro T^3 es globalmente homogéneo pero solo localmente isotrópico (ver fig. 2).

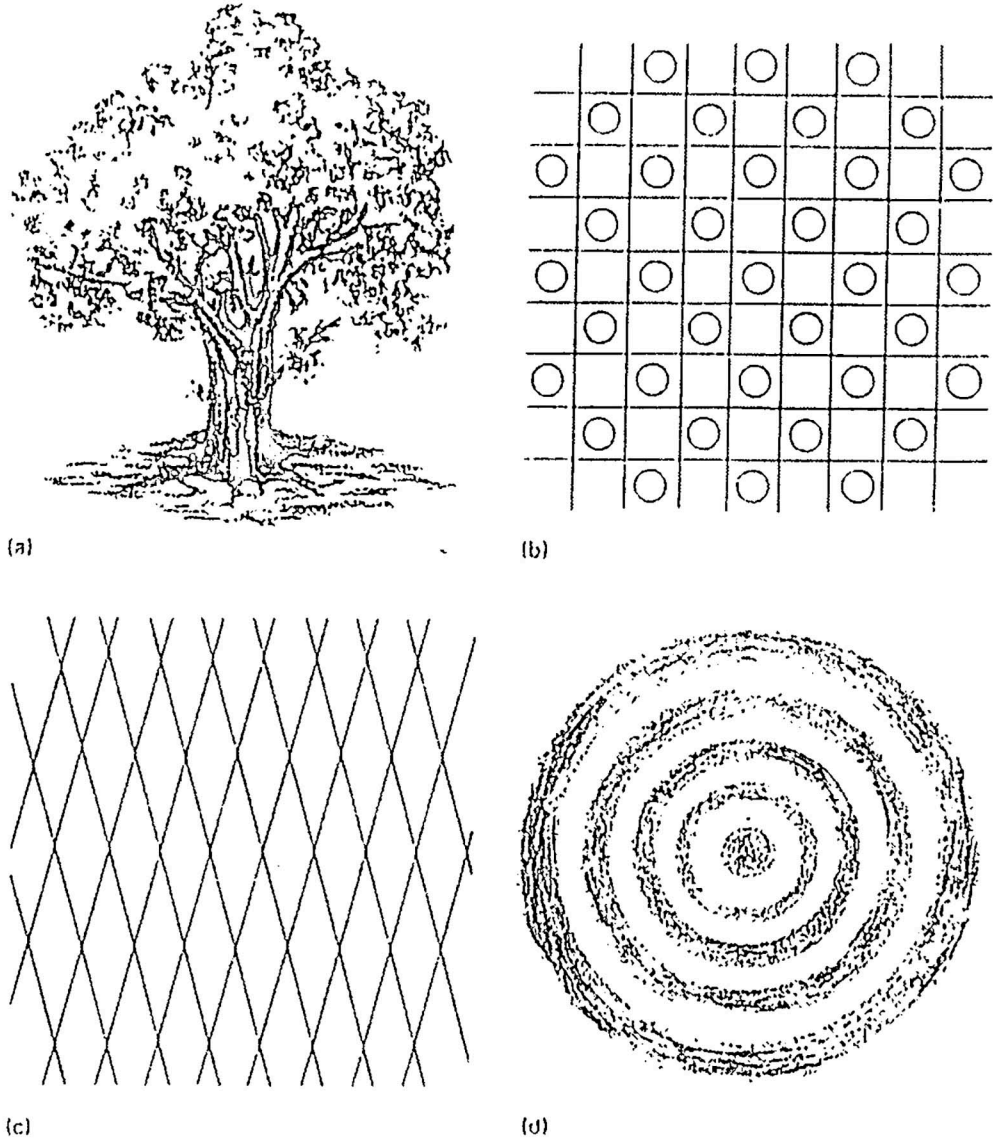


Figura 2: Which of these four illustrations is homogeneous and isotropic? homogeneous and anisotropic? inhomogeneous and isotropic? inhomogeneous and anisotropic?

DEFINICIÓN

Decimos que una m -superficie simplemente (multiplemente) conexa tiene topología trivial (topología no-trivial).

LA TOPOLOGÍA DE LAS M-SUPERFICIES

En realidad no es necesario ‘engomar’ los extremos de la hoja de papel para construir la superficie de un cilindro. En efecto los matemáticos han inventado la *identificación de lados*, esto es identificando punto-a-punto dos lados de la hoja de papel obtenemos igualmente la superficie de un cilindro (fig. 3).

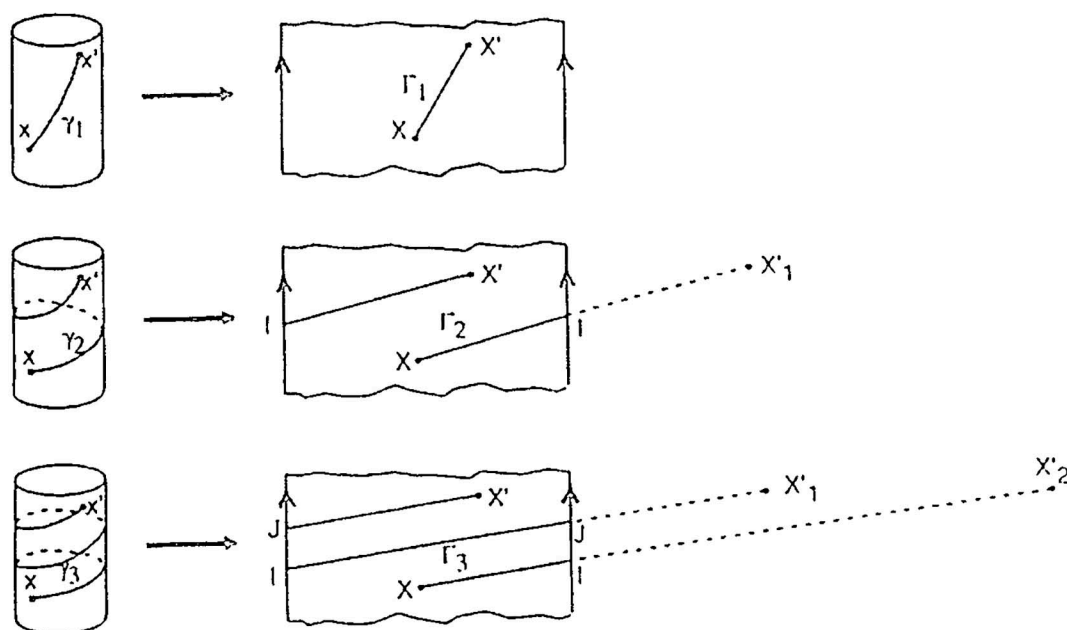


Figura 3: Las geodésicas del cilindro.

Así, las 2-superficies que se pueden formar haciendo estas identificaciones en los lados de un rectángulo plano -y por esto denominadas superficies **planas**- son (ver la fig. 4):

- El *cilindro*, identificando dos lados de un rectángulo.
- El *toro-plano* T^2 , identificando dos-a-dos los lados de un rectángulo.
- La *cinta de Möbius*, identificando dos lados de un rectángulo (fig. 4).
- La *botella de Klein*, identificando dos-a-dos los lados de un rectángulo (ver fig. 4).

Podemos observar que en efecto la distancia entre dos puntos no cambia si doblamos la hoja de papel para formar la superficie de un cilindro. En general, las cuatro superficies bi-dimensionales obtenidas mediante las identificaciones

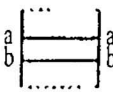

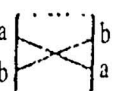
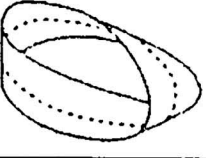
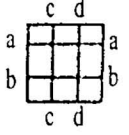
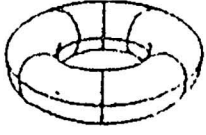
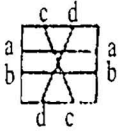
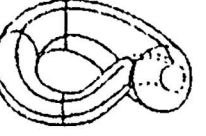
Name	FP and identifications	Shape	Closed	Orientable
cylinder			NO	YES
Möbius strip			NO	NO
torus			YES	YES
Klein bottle			YES	NO

Figura 4: The four types of multi-connected euclidean surfaces.

mencionadas son superficies con *geometría plana* ($k = 0$), es decir la métrica en ellas es la euclideana.

En el caso de 3-superficies euclideanas, las posibilidades de formar espacios orientables con topología no-trivial son solo 6. Se trata en realidad no de 6 variedades sino de 6 familias de 3-superficies euclideanas multiplemente conexas, compactas y orientables (ver tabla 1).

Tipo topológico	Celda básica	Identificaciones de caras
\mathcal{T}_1	cubo	3 pares no rotados
\mathcal{T}_2	cubo	2 pares no rotados, 1 par rotado 90°
\mathcal{T}_3	cubo	2 pares no rotados, 1 par rotado 180°
\mathcal{T}_4	cubo	caras rotadas según la fig. 1, ref. [5]
\mathcal{H}_1	prisma hexagonal	caras superior e inferior rotadas 60°
\mathcal{H}_2	prisma hexagonal	caras superior e inferior rotadas 120°

Tabla 1: Las únicas seis topologías compactas orientables para tri-espacios con geometría plana, obtenidas identificando las caras de una celda básica [6]

Es conveniente observar que la palabra toro designa también aquella 2-superficie que recuerda una cámara (de llanta) inflada de aire o también la superficie (idealmente lisa) de aquel bizcocho conocido como 'doughnut'. Sin embargo, este toro no es exactamente igual al toro-plano definido antes ya que tiene que sufrir estiramientos para aplanarse (ver fig. 5) y convertirse en el toro-plano obtenido al identificar dos-a-dos los lados de un rectángulo.

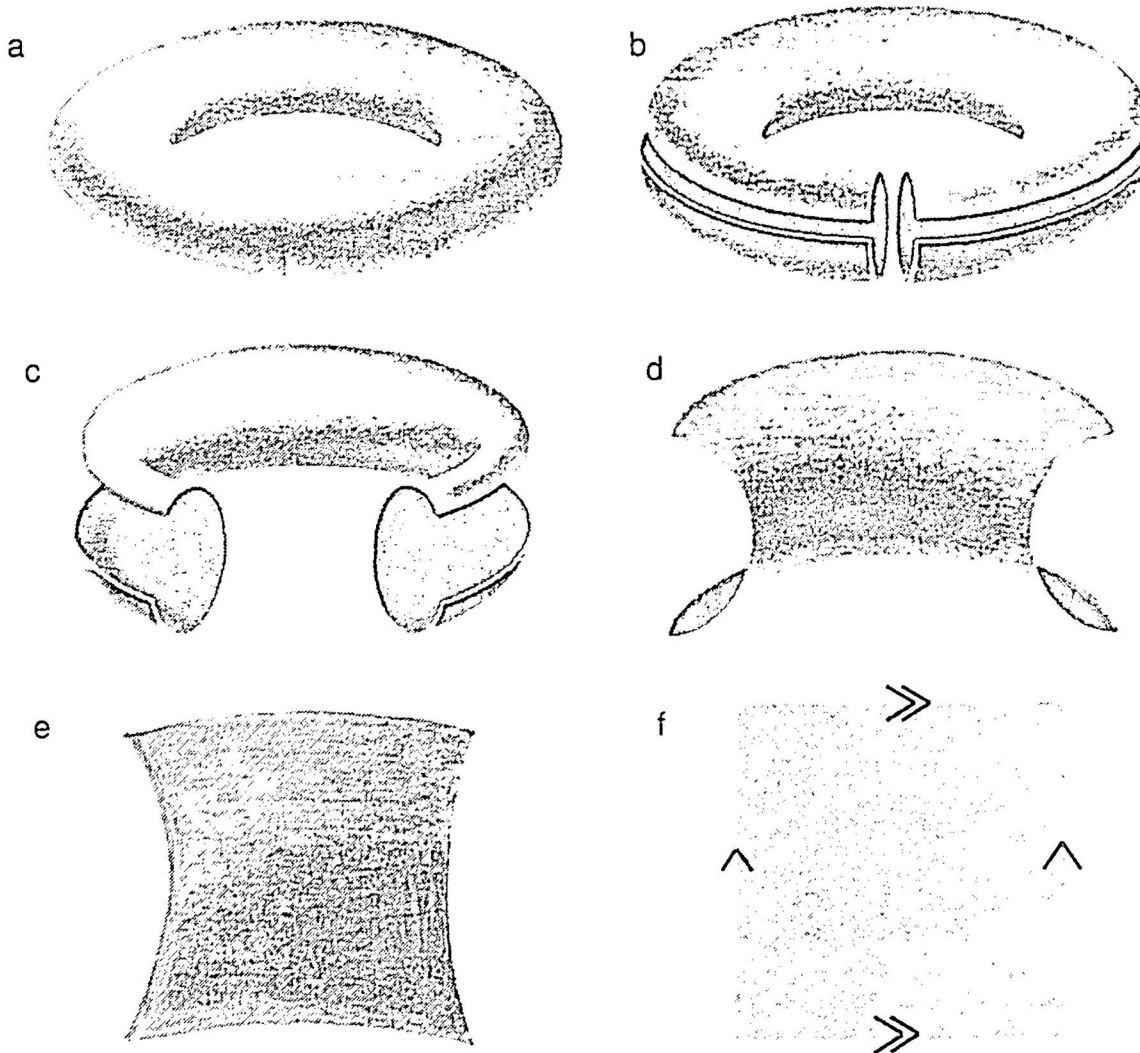


Figura 5: Doughnut with one hole can be slit open and stretched into a square. If the opposite edges of the square are abstractly glued, the resulting surface is topologically equivalent to the doughnut. Since the square is flat like the plane, its geometry is euclidean; hence from a topological point of view the one-hole doughnut is said to admit a euclidean geometry.

Otra forma equivalente de representar T^2 es como una partición del espacio euclideo \mathcal{R}^2 en un número infinito de rectángulos iguales (ver figura 6).

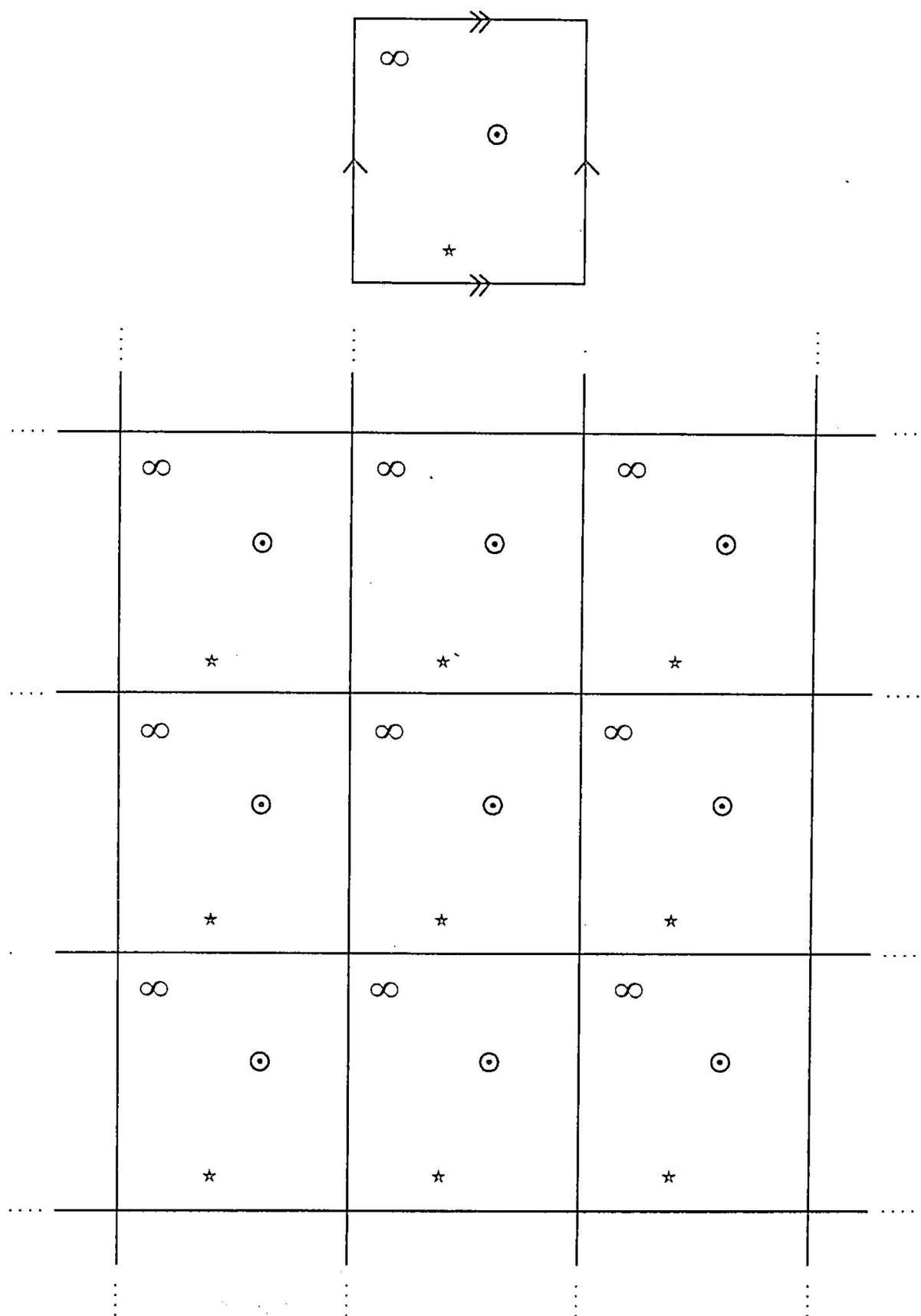


Figura 6: Representaciones del toro-plano T^2 : Un rectángulo con los lados opuestos identificados (figura superior) y la partición del espacio \mathbb{R}^2 en infinitas copias idénticas son representaciones equivalentes de T^2 .

Cosmología Matemática

Cosmología es el estudio de nuestro universo como un *todo*. Comprende su *contenido* (radiación y materia -luminosa y no luminosa-), su *forma* (plana, esférica, etc.), su *tamaño* (finito o infinito) y su posible *evolución* (¿tuvo un inicio o siempre fue así?).

Si usamos el principio de Weyl podemos definir un tiempo cósmico $t \in \mathcal{R}^+$, y de este modo considerar que el espacio-tiempo \mathcal{M} tiene la forma: $\mathcal{M} = \mathcal{R} \times \mathcal{M}_3$, donde \mathcal{M}_3 es el 3-espacio que solemos llamar *universo*. Si además asumimos que los 3-espacios \mathcal{M}_3 son locamente homogéneos y localmente isotrópicos entonces se puede mostrar [1] que se trata de 3-superficies con la métrica dada en (2), que como vimos admite 3 diferentes geometrías. Pero, ¿cómo podemos averiguar cuál es la geometría del universo?

Supongamos que estamos en el espacio euclideo \mathcal{R}^3 , en donde existe una densidad uniforme de galaxias (u otros objetos cósmicos perfectamente reconocibles). Si observamos N galaxias dentro de una esfera de radio R , entonces en una esfera de radio $2R$ esperamos encontrar $8N$ galaxias porque al duplicar el radio el volumen de la esfera se octuplica ($V = \frac{4\pi}{3} R^3$). Sin embargo, si al realizar observaciones encontramos menos de $8N$ galaxias esto sería un indicio de que el espacio tiene geometría esférica. En efecto, el volumen en el espacio \mathcal{S}^3 viene dado por

$$V_+ = 4\pi R^3 \int_0^{\chi_0} \sin^2 \chi d\chi. \quad (4)$$

Así, mientras que para $\chi_0 = \pi / 6$, $V_+ = 0,181172\pi R^3$, para $\chi_0 = \pi / 3$ tenemos $V_+ = 1,22837\pi R^3$. Observamos pues que el cociente de estos volúmenes da $6,78 < 8$, es decir el volumen de \mathcal{S}^3 crece menos rápidamente que \mathcal{R}^3 . En cambio, en \mathcal{H}^3 el volumen crece más rápidamente que \mathcal{R}^3 .

Hay otra forma de aprovechar la información contenida en los catálogos astronómicos para revelar la geometría del universo. El método que vamos a describir vale tanto para $m = 2$ como para $m = 3$, sin embargo las simulaciones que aparecen en la figura 6 se refieren a 2-superficies.

Se tiene un conjunto de N galaxias uniformemente distribuidas en cada una de las 2-superficies: \mathcal{R}^2 , \mathcal{S}^2 , \mathcal{H}^2 . Luego mapeamos estas galaxias en el plano tangente -en el punto de observación- a la correspondiente 2-superficie. Las coordenadas de

cada galaxia en dicho plano tangente, siendo nosotros el origen o punto de observación, son $(x, y) = D (\cos\phi, \sin\phi)$, donde D es la distancia *medida*³ del origen a la galaxia y ϕ es el ángulo usual de las coordenadas esféricas. En nuestros resultados, mostrados en la figura 7, se observa que hay diferencias importantes en las tres geometrías. Mientras que para el caso $k = +1$ la región cercana al origen del plano tangente es más densa que la región lejana, en el caso $k = -1$ ocurre lo contrario. Como es lógico, para $k = 0$ la uniformidad se mantiene.

En realidad el problema con este método es que no resulta fácil ‘contar’ galaxias porque ellas están muy lejos y su luz nos llega muy débil o porque están detrás de otras (e.g. detrás del plano de nuestra galaxia!) y quedan opacadas por estas. Los catálogos actuales son poco profundos ($z < 1$) y no es posible obtener por este camino información relevante sobre la geometría de nuestro universo. Otros métodos, como la *Cristalografía Cósmica*, o una combinación de algunos de ellos, serán necesarios para conocer la forma del universo [8].

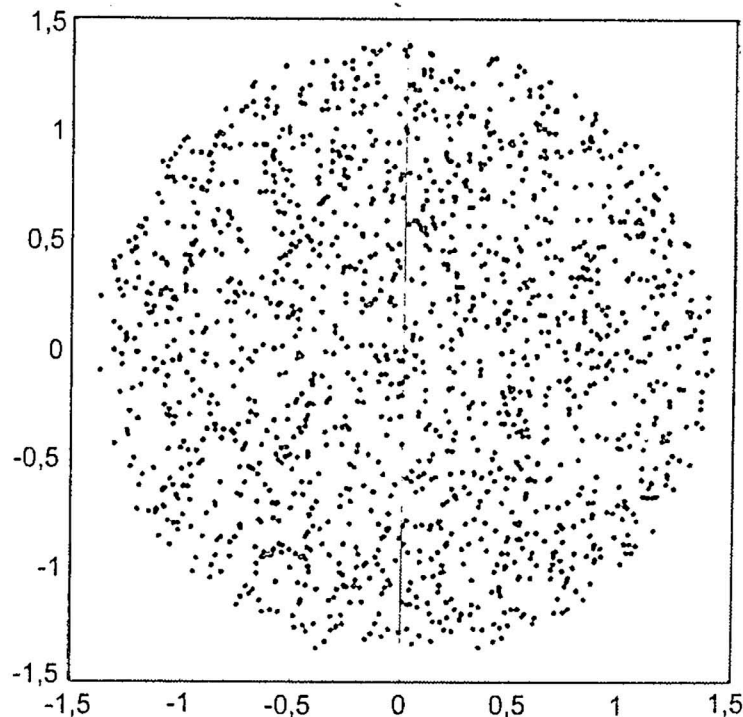


Figura 7.a. Distribución uniforme en \mathcal{R}^2

³ medición hecha por el observador que vive dentro de la 2-superficie, sin conocer la geometría de ésta.

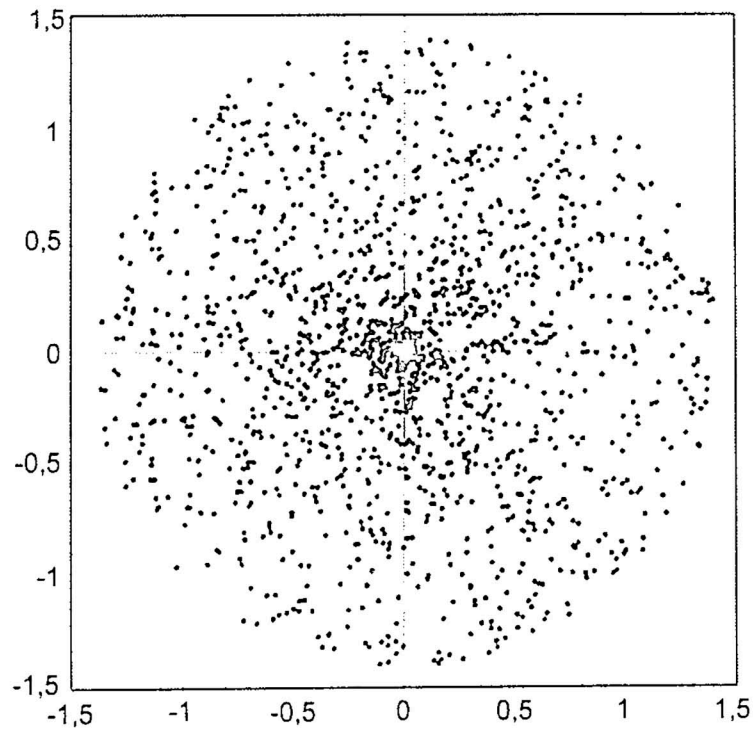


Figura 7.b. Dist. uniforme en \mathcal{S}^2 , dibujada en \mathcal{R}^2 .

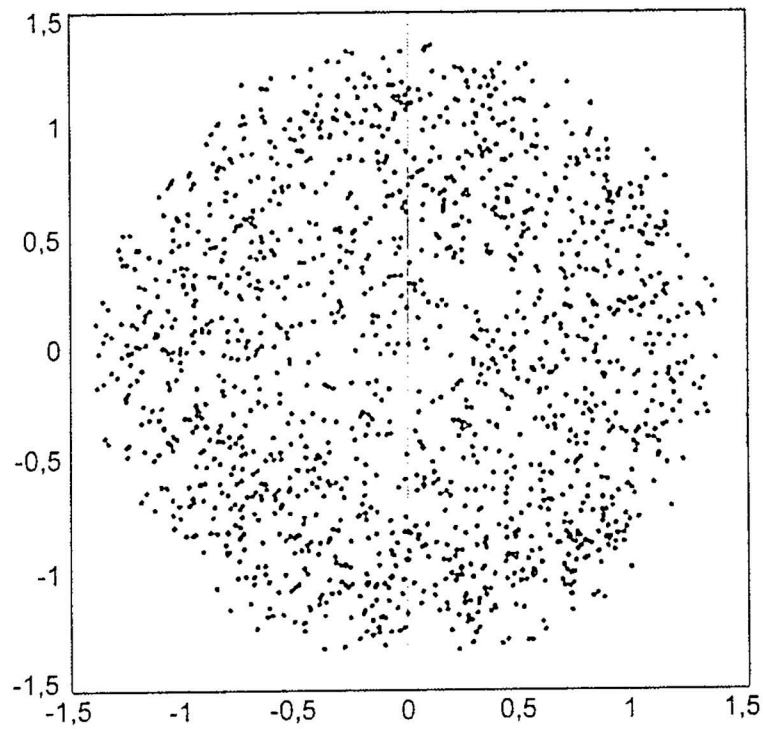


Figura 7.c. Dist. uniforme en \mathcal{H}^2 , dibujada en \mathcal{R}^2 .

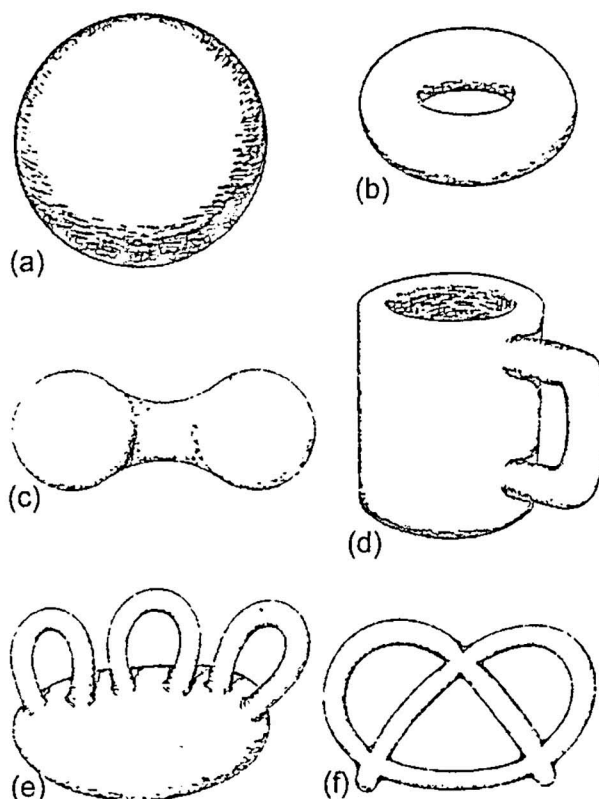


Figura 8. Ejercicio: ¿Qué superficies tienen la misma topología?

Comentarios finales

En la literatura sobre Cosmología estándar, o cuando se discute la métrica de Robertson-Walker (donde el 3-espacio tiene por métrica la expresión (2)), se discute solo las diferentes posibilidades geométricas para los 3-espacios \mathcal{M}_3 , es decir para $k = 0, \pm 1$ se considera solamente los espacios simplemente conexos: \mathcal{R}^3 , \mathcal{S}^3 , \mathcal{H}^3 .

En efecto, las propiedades *topológicas* (o propiedades *globales*) del espacio-tiempo no son generalmente consideradas en el estudio de la evolución de los fenómenos físicos de naturaleza cosmológica porque las leyes físicas vienen expresadas en términos de ecuaciones diferenciales, que por definición son *locales*. Las ecuaciones de evolución así obtenidas son resueltas conociendo la geometría local del tri-espacio y asumiendo (consciente o inconscientemente) una topología demasiado simple (la denominada *topología trivial*, es decir, la topología correspondiente a un espacio simplemente conexo. Decimos esto por que la geometría del 3-espacio restringe pero *no determina* la topología de él. Esto es lo que ha venido

ocurriendo al aplicar las teorías geométricas de la gravitación -como por ejemplo la teoría de la relatividad general- a los modelos cosmológicos. Para aclarar este punto, a título de ejemplo retornemos a los 3-espacios \mathcal{M}_3 y las tres posibles geometrías con las que se los puede dotar (globalmente): plana, esférica e hiperbólica. La topología trivial correspondiente a cada una de estas geometrías es la topología del tri-espacio euclideo \mathcal{R}^3 , de la tri-esfera \mathcal{S}^3 y del tri-espacio hiperbólico \mathcal{H}^3 respectivamente. Sin embargo, localmente los espacios \mathcal{M}_3 , topológicamente diferentes, que pueden dotarse de geometría plana son 18 (6 de ellos compactos y orientables, ver la tabla 1), mientras que aquellos compatibles con las geometrías esférica e hiperbólica son infinitos.

De todo esto concluimos que no existen argumentos teóricos para considerar solo las topologías triviales en el estudio de los fenómenos a escala cosmológica (véase [4] para una bibliografía actualizada sobre este tema).

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Misner, K. Thorne & J. A. Wheeler, *Gravitation*, Freeman, San Francisco 1973.
2. B. Schutz, *General relativity*, Cambridge 1985.
3. J.R. Weeks, *The shape of space*, "Pure and applied mathematics" Vol. 26, (Marcel Dekker Inc., New York 1985).
4. M. Lachièze-Rey & J. P. Luminet, *Phys. Rep.* 254, 135 (1995).
5. A. Bernui, M. Rebouças, A.F.F. Teixeira & G. Gomero, *Phys Rev. D*, 57,4699 (1998).
6. G.F.R. Ellis & G. Schreiber, *Phys. Lett. A* 115, 97 (1986).
7. S. Gregory & L. Thompson, *Investigación y Ciencia*, pag. 76, 68, (Mayo 1982)
8. G. Gomero, A. F. F. Teixeira, M. Rebouças, A. Bernui, *Spikes in Cosmic Crystallography*, Preprint gr-qc/9811038.

Las ecuaciones electromagnéticas de un superconductor

*Rafael Pérez, H. Valqui**

RESUMEN

En este trabajo analizamos las propiedades electromagnéticas de un material superconductor: Conductividad infinita y efecto Meissner. Mostramos que la propiedad de conductividad infinita no da cuenta del efecto Meissner, por último agregamos a las ecuaciones de Maxwell dos nuevas ecuaciones que caracterizan a las propiedades antes mencionadas.

ABSTRACT

In this work we analyze the electromagnetic properties of a material superconductor: Infinite conductivity and effect Meissner. We show that the property of infinite conductivity doesn't give bill of the effect Meissner, lastly we add to the equations of Maxwell two new equations that characterize before to the properties mentioned.

* Facultad de Ciencias / Universidad Nacional de Ingeniería.

Introducción

A continuación citaremos las dos propiedades electromagnéticas fundamentales en un material superconductor.

A. LA ALTA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Kamerlingh Onnes [1], en 1911, experimentando con *Hg*, descubrió que al descender la temperatura hasta unos cuantos Kelvin, la resistencia eléctrica del *Hg* (sólido) disminuía excepcionalmente de acuerdo al siguiente gráfico

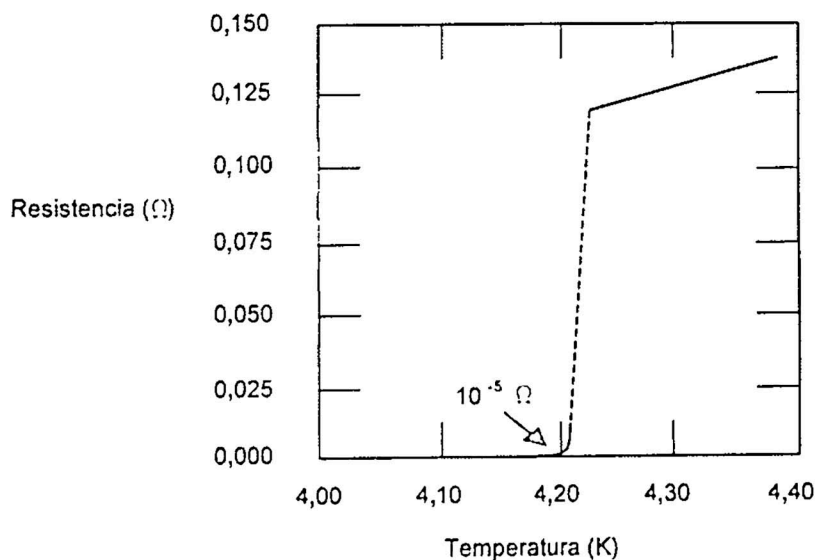


Figura 1

B. EL EFECTO MEISSNER

No sólo existen cambios significativos en las propiedades eléctricas, sino también en las propiedades magnéticas de un material conductor. Cuando un material masivo (no película delgada) se coloca en un campo magnético y se enfría por debajo de la temperatura crítica, el flujo magnético originalmente presente en el interior del material, es expulsado y concentrado en una capa superficial del mismo, a esta propiedad se le da el nombre de efecto Meissner [2].

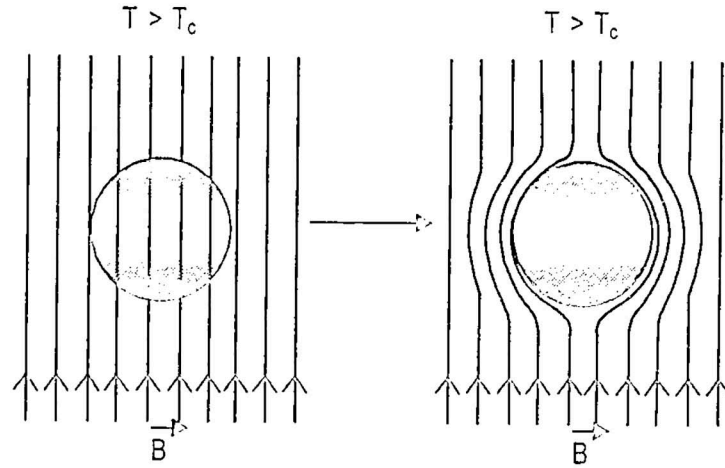


Figura 2

Predicciones del modelo de Drude [3]

A continuación veamos si las propiedades (A) y (B) se encuentran relacionadas. La propiedad (A) la podemos representar teniendo en cuenta las propiedades eléctricas de un material conductor perfecto, las cuales se pueden obtener según el modelo de Drude que establece que la ecuación clásica del movimiento de los electrones en un material conductor sometido a un campo eléctrico \vec{E} es:

$$q\vec{E} + \vec{f} = m_q \frac{d\vec{V}}{dt} \quad (1)$$

donde $\vec{f} = -\frac{m_q}{\tau} \vec{V}$ está asociado a la resistencia eléctrica del medio, \vec{V} es la velocidad de arrastre o desplazamiento de los electrones y $1/\tau$ es una constante que caracteriza a las colisiones de los electrones con las vibraciones de la red, imperfecciones e impurezas (τ es el llamado tiempo de relajación, y es muy grande ($\tau \rightarrow \infty$) cerca de $T = 0^\circ \text{ K}$).

$$q\vec{E} = m_q \frac{d\vec{V}}{dt} \quad (2)$$

Ahora asumiremos que el campo eléctrico \vec{E} varía muy poco especialmente, lo cual nos permite escribir $\frac{d\vec{V}}{dt} \approx \partial_t \vec{V} \equiv \frac{\partial \vec{V}}{\partial T}$, entonces (2) toma la forma

$$q\vec{E} = m_q \partial_t \vec{V} \quad (3)$$

Como sabemos, la expresión correspondiente a la densidad de corriente está dado por:

$$\bar{J} = nq\bar{V} \quad (4)$$

donde n es la concentración de portadores de carga $\left(\frac{\# \text{ de portadores}}{\text{unidad de volumen}} \right)$.

Derivemos (4) parcialmente respecto al tiempo, y combinemos con (3), lo cual nos da

$$\frac{m_q}{nq^2} \partial_t \bar{J} = \bar{E} \quad (5)$$

Sea la constante $\Gamma = \frac{m_q}{nq^2}$, con lo cual (5) toma la forma

$$\Gamma \partial_t \bar{J} = \bar{E}. \quad (6)$$

La expresión (6) sería una expresión candidata a representar la propiedad de alta conductividad eléctrica en los superconductores metálicos.

Veamos si (6) da cuenta del efecto Meissner; para esto consideremos las ecuaciones de Maxwell [3]:

$$\nabla \cdot \bar{D} = \rho \quad (7)$$

$$\nabla \times \bar{H} = \bar{J} + \partial_t \bar{D} \quad (8)$$

$$\nabla \times \bar{E} + \partial_t \bar{B} = \bar{0} \quad (9)$$

$$\nabla \cdot \bar{B} = \bar{0} \quad (10)$$

Donde $\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \bar{P} = \epsilon \bar{E}$ y $\bar{H} = \frac{1}{\mu_0} \bar{B} - \bar{M} = \frac{1}{\mu} \bar{B}$.

Consideremos un material metálico homogéneo e isotrópico, entonces ϵ y μ son cantidades escalares constantes espacial y temporalmente. De (6) y (9) obtenemos

$$\nabla \times (\Gamma \partial_t \bar{J}) = \nabla \times \bar{E} = -\partial_t \bar{B} = -\mu \partial_t \bar{H}, \quad (11)$$

de (8) y (9) encontramos que

$$\nabla \times \bar{J} = \nabla \times (\nabla \times \bar{H}) - \nabla \times \partial_t \bar{D} = \nabla \times (\nabla \times \bar{H}) - \partial_t \nabla \times \bar{D} = \nabla \times (\nabla \times \bar{H}) + \varepsilon \mu \partial_{tt} \bar{H},$$

entonces

$$\nabla \times \bar{J} = \nabla \times (\nabla \times \bar{H}) + \varepsilon \mu \partial_{tt} \bar{H} \quad (12)$$

recordemos la siguiente identidad vectorial

$$\nabla \times (\nabla \times \bar{F}) = \nabla(\nabla \cdot \bar{F}) - \nabla^2 \bar{F} \quad (13)$$

tomemos $\bar{F} = \bar{H}$ en (13) y de acuerdo a (10) obtenemos

$$\nabla \times (\nabla \times \bar{H}) = -\nabla^2 \bar{H} \quad (14)$$

(14) en (12) nos da

$$\nabla \times \bar{J} = -\nabla^2 \bar{H} + \varepsilon \mu \partial_{tt} \bar{H} \quad (15)$$

si derivamos parcialmente (15) respecto al tiempo y usamos (11) encontramos

$$\frac{\mu}{\Gamma} \partial_t \bar{H} = \nabla^2 \partial_t \bar{H} - \varepsilon \mu \partial_{ttt} \bar{H} \quad (16)$$

sea $\bar{G} = \partial_t \bar{H}$, con lo cual (16) toma la forma

$$\frac{\mu}{\Gamma} \bar{G} = \nabla^2 \bar{G} - \varepsilon \mu \partial_{tt} \bar{G} \quad (17)$$

De (17) no podemos observar directamente el comportamiento de \bar{G} , debemos proceder a resolver dicha ecuación.

Busquemos una posible solución de (17) en la forma de una onda, avanzando según \bar{q} , es decir

$$\bar{G} = \bar{G}_0 e^{(i\bar{q} \cdot \bar{r} - i\omega t)} \quad (18)$$

entonces

$$\nabla^2 \bar{G} = -q^2 \bar{G} \quad (19)$$

$$\partial_{tt} \bar{G} = -\omega^2 \bar{G} \quad (20)$$

(19) y (20) en (17) nos da

$$-q^2 \bar{G} + \varepsilon \mu \omega^2 \bar{G} = \frac{\mu}{\Gamma} \bar{G} \quad (21)$$

entonces $(-q^2 + \varepsilon \mu \omega^2 - \frac{\mu}{\Gamma}) \bar{G} = 0 \Rightarrow$

$$q^2 = \varepsilon \mu \omega^2 - \frac{\mu}{\Gamma} \quad (22)$$

si $q \in \mathbb{R}$ entonces

$$\varepsilon\omega^2 > \frac{1}{\Gamma}, \quad q = \pm \left(\varepsilon\mu\omega^2 - \frac{\mu}{\Gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

si $iq \in \mathbb{R}$ entonces

$$\varepsilon\omega^2 < \frac{1}{\Gamma}, \quad q = \pm i \left(\frac{\mu}{\Gamma} - \varepsilon\mu\omega^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Reemplazando (23) en (18) obtenemos la ecuación de una onda viajera, lo cual corresponde a $\varepsilon\omega^2 > \frac{1}{\Gamma}$. Si consideramos (24) en (18) obtenemos la ecuación de una onda que se atenúa (después de descartar la solución creciente) espacialmente, lo cual corresponde a $\varepsilon\omega^2 < \frac{1}{\Gamma}$, es decir para una frecuencia $\omega < \left(\frac{1}{\varepsilon\Gamma}\right)^{\frac{1}{2}}$ la onda se atenúa espacialmente en el interior del material. Lo mencionado anteriormente se puede apreciar fácilmente si tomamos $\vec{r} = z\hat{k}$ y $\vec{q} = q\hat{k}$, donde $q = \pm i \left(\frac{\mu}{\Gamma} - \varepsilon\mu\omega^2\right)^{\frac{1}{2}}$, lo cual debemos reemplazar en (18) para obtener lo siguiente:

$$\bar{G} = \bar{G}_0 e^{(\pm q^{(a)}z - i\omega t)}, \quad q^{(a)} \equiv \left(\frac{\mu}{\Gamma} - \varepsilon\mu\omega^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (25)$$

debemos tomar el signo $(-)$ para que \bar{G} no aumente indefinidamente cuando z sea grande. Entonces:

$$\bar{G} = \bar{G}_0 e^{(-q^{(a)}z - i\omega t)} \quad (26)$$

Tengamos en cuenta que la expresión (26) corresponde al comportamiento de $\bar{G} = \partial_t \bar{H}$ y no de \bar{H} , que es lo que nos interesa.

Las ecuaciones de Maxwell - London

De acuerdo al modelo de Drude hemos obtenido que la propiedad de conducción eléctrica no explica el efecto Meissner; sin embargo el procedimiento efectuado sugiere cual debería ser la expresión que dé cuenta de dicho efecto. De (11) tenemos:

$$\partial_t (\nabla \times (\Gamma \bar{J}) + \mu \bar{H}) = \bar{0} \quad (27)$$

$$\Rightarrow \nabla \times (\Gamma \bar{J}) + \mu \bar{H} = s(\bar{r}) \quad (28)$$

La constante temporal de integración $s(\bar{r})$ debe ser eliminada por las condiciones de frontera (efecto Meissner). Veamos que la condición de $s(\bar{r}) = 0$ es la adecuada.

$$\nabla \times (\Gamma \bar{J}) + \mu \bar{H} = \bar{0} \quad (29)$$

Partiendo de (29) y siguiendo un procedimiento similar al efectuado para encontrar la ecuación (17), obtenemos

$$\frac{\mu}{\Gamma} \bar{H} = \nabla^2 \bar{H} - \varepsilon \mu \partial_{tt} \bar{H} \quad (30)$$

Como ya sabemos esta expresión tiene como posible solución

$$\bar{H} = \bar{H}_0 e^{(-q^{(a)}z - i\omega t)} \quad (31)$$

$$\omega < \left(\frac{1}{\varepsilon \Gamma} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad q^{(a)} = \left(\frac{\mu}{\Gamma} - \varepsilon \mu \omega^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Lo cual significa que \bar{H} se atenúa espacialmente. Para poder cuantificar hasta que distancia el valor de \bar{H} es significativo vamos a definir la longitud de penetración (γ). Se define γ como la distancia para el cual el valor de \bar{H} se ha reducido hasta 1/e de su valor en la superficie del conductor,

$$\gamma = \frac{1}{q^{(a)}} = \left(\frac{\mu}{\Gamma} - \varepsilon \mu \omega^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (32)$$

De (31) tenemos $\omega < \left(\frac{1}{\varepsilon \Gamma} \right)^{\frac{1}{2}}$, para cuantificar el valor de γ consideremos

$\omega \ll \left(\frac{1}{\varepsilon \Gamma} \right)^{\frac{1}{2}}$, entonces $\omega^2 \rightarrow 0$, y

$$\lambda_0 = \left(\frac{\mu}{\Gamma} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Reemplacemos $\Gamma = \frac{m_q}{nq^2}$ en (33), obtenemos

$$\lambda_0 = \left(\frac{m_q}{nq^2 \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

Consideremos valores típicos, en un metal, para las cantidades involucradas en (34), tenemos

$$n = 8 \times 10^{28} \frac{\text{electrones}}{m^3}$$

$$m_q = m_e = 9,1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$q = e = -1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$$

\Rightarrow

$$\Gamma = 0,44 \times 10^{-21} \text{ kg.m}^{-3}.\text{C}^{-2}$$

si

$$\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.C}^{-2}$$

$$\Rightarrow \lambda_0 = 1,88 \times 10^{-8} \text{ m} = 188 \text{ \AA}$$

Nótese que λ_0 corresponde aproximadamente a 60 distancias interatómicas, por lo tanto \vec{H} se concentra en una capa superficial del conductor.

Por otra parte si adicionamos a la expresión (6) el término $-\nabla f$ vemos que no afecta en nada la deducción de (29), ya que en la deducción de dicha expresión aparece el término $\nabla \times (\nabla f) = 0$. La expresión representativa de la alta conductividad de un superconductor sería entonces

$$\Gamma \left(\partial_t \vec{J} - \frac{\nabla f}{\Gamma} \right) = \vec{E} \quad (35)$$

f está relacionado con la densidad de carga ρ de acuerdo a las ecuaciones de Maxwell, dicha relación es

$$f = -c^2 \Gamma \rho \quad (36)$$

Reemplazando (36) en (35) obtenemos:

$$\Gamma (\partial_t \vec{J} + c^2 \nabla \rho) = \vec{E} \quad (37)$$

Las ecuaciones de Maxwell, complementadas con las ecuaciones (37) y (29), son las llamadas ecuaciones de Maxwell - London [4]

$$\nabla \cdot \bar{D} = \rho \quad (38)$$

$$\nabla \times \bar{H} = \bar{J} + \partial_t \bar{D} \quad (39)$$

$$\nabla \times \bar{E} + \partial_t \bar{B} = \bar{0} \quad (40)$$

$$\nabla \times \bar{B} = \bar{0} \quad (41)$$

$$\nabla \times (\Gamma \bar{J}_s) + \mu \bar{H} = \bar{0} \quad (42)$$

$$\Gamma(\partial_t \bar{J}_s + c^2 \nabla \rho) = \bar{E} \quad (43)$$

Como podemos apreciar en las ecuaciones (42) y (43) hemos colocado un sub-índice en \bar{J} para especificar que estas expresiones sólo corresponden al estado superconductor. En cambio (39) vale en todos los casos; por ejemplo, en el estado superconductor $\bar{J} = \bar{J}_s$.

Conclusiones

1. Las propiedades magnéticas de un material en el estado superconductor no pueden basarse en la hipótesis de que el estado superconductor está caracterizado por las propiedades de un conductor ideal, como se ve de (26).
2. Las ecuaciones de Maxwell no predicen las propiedades electromagnéticas de los superconductores. Por ello las hemos complementado con (29) y (37), teniendo cuidado de que no exista contradicción con las ecuaciones de Maxwell. Son las ecuaciones de Maxwell-London las que además de explicar las propiedades de un material en el estado superconductor dan cuenta de todas las otras propiedades electromagnéticas conocidas de cualquier material.
3. No sólo el campo eléctrico, la densidad de carga y la densidad de corriente en un material conductor masivo en el estado superconductor manifiestan un comportamiento superficial sino también el campo magnético.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] *H.K. Onnes*, *Comm. Phys. Lab., Univ. Leyden*, Nos. 119, 120, 122 (1911).
- [2] *Meissner and Ochsenfeld*, '*Naturw*', 21, p. 787 (1933).
- [3] *J. Jackson*, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., p. 177, chap. 6; p. 225, chap. 7. New York. London (1963).
- [4] *F. and H. London*, Clarendon Laboratory, Oxford. *The Electromagnetic Equations of the Supraconductor* (communicated by F.A. Lindermann, F.R.S. - Received october 23, 1934).

Degradación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) por fotocatalisis heterogénea con TiO_2 /UV: Aplicación a alcoholes alifáticos

*E. Gabriel Tuesta, A. Gutarra, S. Ponce**

RESUMEN

Se ha desarrollado un sistema fotocatalítico para estudiar la degradación de compuestos orgánicos volátiles (COVs). El reactor combina la radiación de una lámpara UV y partículas nanométricas de TiO_2 como catalizador. Mediante un espectrofotómetro por transformada de Fourier (FTIR), se monitoreó la degradación de los compuestos volátiles y el proceso de fotomineralización. En este trabajo inicial, se ha seguido in situ el proceso de degradación de los siguientes alcoholes alifáticos: metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol. Además de la generación de CO_2 , se puede apreciar la generación de sub-productos como CO, H_2O y grupos carbonilos.

* Laboratorio de películas delgadas, Facultad de Ciencias / Universidad Nacional de Ingeniería. Lima - Perú.

ABSTRACT

In order to study the degradation of volatile organic compounds (VOCs) a photocatalytic system has been made. TiO_2 nanoparticles irradiated by UV lamp are able to eliminate air pollutant. VOCs degradation and mineralization were detected by a FTIR Spectrophometer.

In this preliminary research we report the degradation process of the follow aliphatic alcohols: methanol, ethanol, 2-propanol and 1-butanol.

Byproducts like CO , H_2O , ketones and CO_2 generated during radiation are also detected, giving us valuable information to formulate reaction mechanisms.

Introducción

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se ha puesto en evidencia desde 1972 cuando Honda y Fujishima descubrieron que, expuesto al sol, el dióxido de titanio, podía producir la disociación fotocatalítica del agua [1]. Este efecto se basa en la utilización de la pequeña fracción de radiación ultravioleta contenida en el espectro electromagnético solar (200-400 nm) para provocar una reacción de oxidación.

Los compuestos orgánicos volátiles (*COV's*) son contaminantes atmosféricos que producen efectos nocivos a la salud, además de aumentar la concentración de ozono troposférico que afecta la visibilidad en las ciudades, aumenta la corrosión en los materiales y produce irritaciones en las vías respiratorias. A este fenómeno se le llama comúnmente “smog fotoquímico”. Estos compuestos son utilizados ampliamente en la industria de pinturas, cosmética, fabricación de disolventes, plásticos, entre otros. Por estas razones, es tan importante controlar su emisión.

El método de fotocatálisis heterogénea TiO_2/UV , propuesto en éste trabajo, puede ayudar a reducir la concentración de los *COV's* en la atmósfera.

Aunque los mecanismos de degradación de los *COV's* por fotocatálisis, siguen siendo materia de investigación, uno de los modelos más consistentes es el que se ilustra en la figura 1. La primera etapa es la fotogeneración de un par electrón-hueco en el óxido, los cuales migran hacia la superficie, donde los grupos hidroxilo adsorbidos en el TiO_2 se presentan como $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ [2]. Los fotoelectrones pueden reducir a los átomos de Ti^{IV} a Ti^{III} , quienes a su vez se oxidan, reduciendo al oxígeno molecular del medio. Esta especie reducida origina radicales (que se muestran entre llaves, en la figura 1), que degradan finalmente al compuesto orgánico contaminante.

En el caso de los huecos, éstos llegan a la superficie y forman cationes radicales $Ti^{IV}-OH^+$ que degradan directamente al compuesto orgánico [3-4].

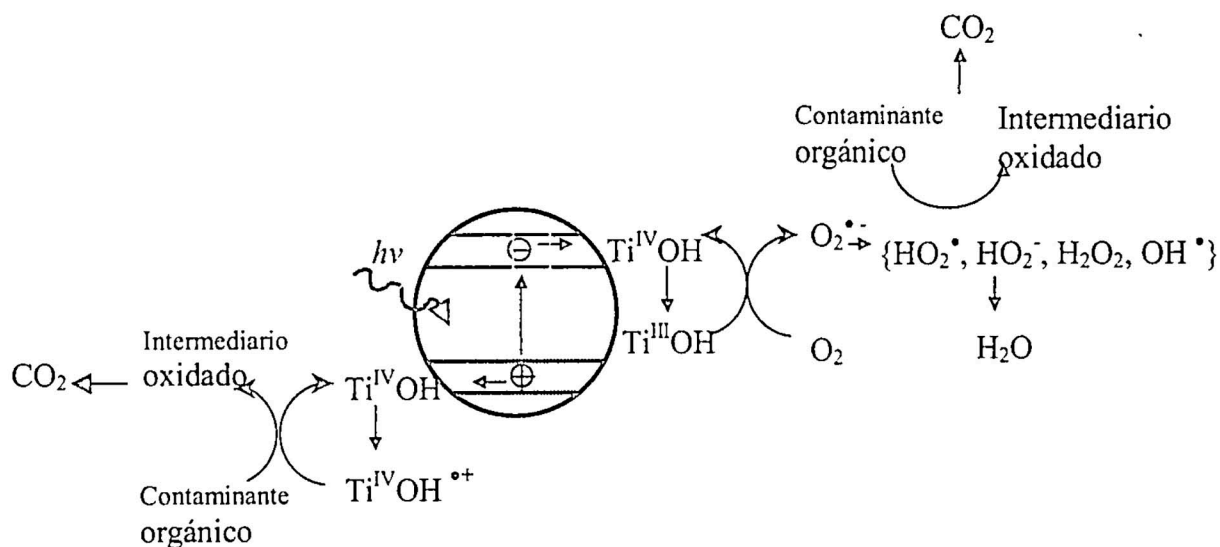


Figura 1. Proceso general para la mineralización fotooxidativa de contaminantes orgánicos con nanopartículas de TiO_2 .

Parte experimental

MONTAJE DEL SISTEMA DE MONITOREO DE VAPORES

Se diseñó un sistema para monitorear vapores con flujo recirculante, teniendo al aire como gas portador. El sistema consiste en: (1) fotoreactor anular cilíndrico de vidrio ($\phi = 43$ mm); (2) flujómetro de gases (ColeParmer 3216-45); (3) bomba peristáltica que permite la circulación forzada del aire y el vapor (ColeParmer 3554-85); (4) evaporador donde se introduce el alcohol que se desea degradar y (5) lámpara de arco con vapor de mercurio, a presión media, con una potencia de 80W. La identificación de las especies iniciales y subproductos fueron realizadas con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier, *FT-IR* Shimadzu 8300 (6). La lámpara UV, se desplazó por el interior de un tubo de cuarzo, hasta el nivel donde se encuentran los tubos con el catalizador (Fig. 2).

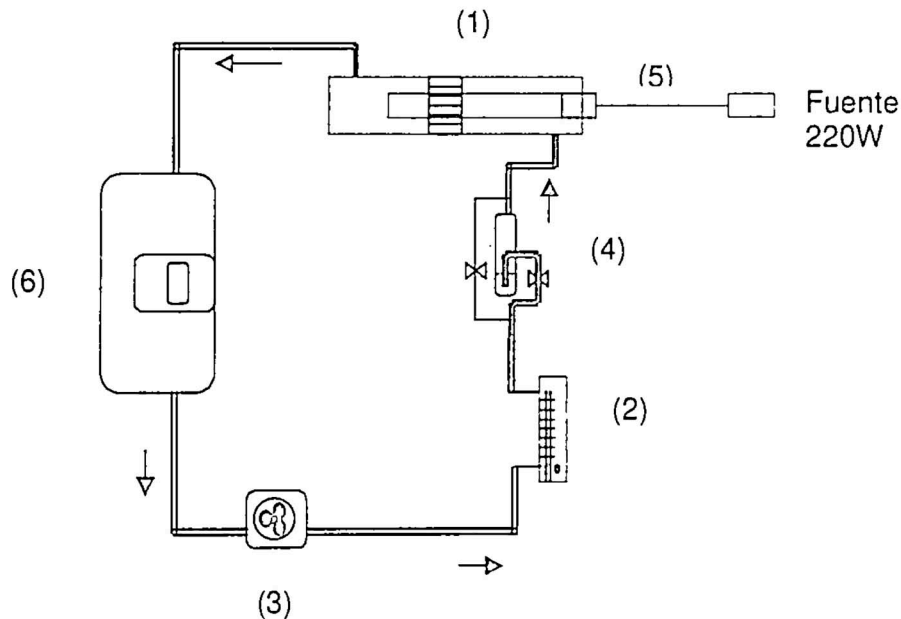


Figura 2. Sistema de monitoreo de vapores orgánicos.

FIJACIÓN DEL CATALIZADOR

El catalizador, dióxido de titanio (Degussa P25) se fijó sobre tubos de vidrio borosilicato de 4 cm de largo, 2 y 4 mm de diámetros interno y externo, respectivamente. Para ello, se preparó una suspensión con 3 g de dióxido de titanio disperso en una mezcla de agua (42 mL) y etanol (18 mL), agitando durante 10 minutos para homogenizar.

Los tubos de vidrio fueron sumergidos en la suspensión durante 5 min, luego se secaron con aire caliente para evaporar los solventes. Finalmente, los tubos recubiertos con dióxido de titanio fueron tratados térmicamente a 250 °C durante 6 horas en una estufa para asegurar adhesión[5].

Los tubos recubiertos con dióxido de titanio, se colocaron rodeando al tubo de cuarzo (2) (Fig. 3). El vapor de alcohol y el gas portador ingresan por la base (3), y se desplazan por el fotoreactor, haciendo contacto con las partículas de dióxido de titanio que recubren los tubos (4).

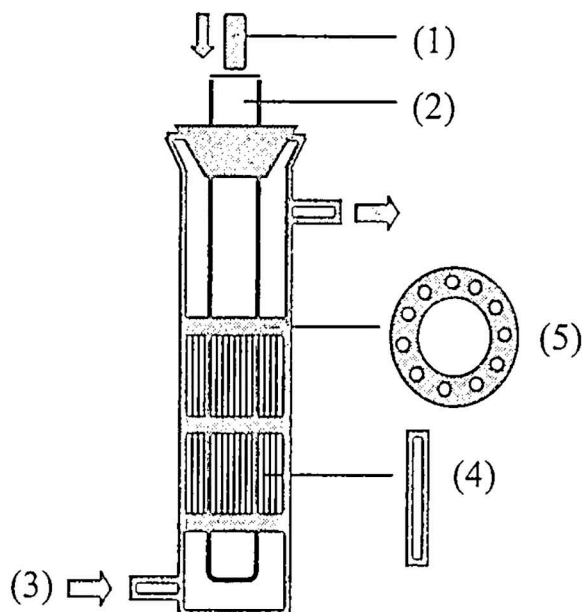


Figura 3. Esquema del fotoreactor. (1) Lámpara UV, (2) Tubo de cuarzo, (3) Entrada de gas portador y vapor, (4) Tubo recubierto con TiO_2 , (5) Anillo separador.

Cada fila se separa con anillos de teflón perforados (5), para permitir el flujo de vapor y gas portador hacia la salida del fotoreactor. El vapor de alcohol se generó por medio de una cámara de burbujeo de doble vía, con el que fue posible regular el volumen de los vapores introducidos en el sistema y ser transportados por el gas.

DEGRADACIÓN DE LOS ALCOHOLES

Antes de introducir el alcohol en el fotoreactor, se encendió la lámpara UV, elevando la temperatura interna del mismo hasta $\sim 95^\circ\text{C}$ y se dejó pasar argón por 30 min para eliminar especies adsorbidas en el catalizador. A continuación se hizo circular aire, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se inició la evaporación por burbujeo hasta que la transmitancia infrarroja de una de las vibraciones del alcohol, alcanzó $\sim 20\%$ (Fig 4). En ese momento, se cerró la vía de evaporación y se abrió la vía directa, fijando de este modo el porcentaje de transmitancia inicial de alcohol.

Para reducir el efecto de la temperatura en la fotoreacción, la cámara se irradió por intervalos de 4 min seguidos de 2 min sin irradiación. De ésta forma, el sistema sólo alcanza la temperatura de 60°C durante los 16 min de irradiación que duran las pruebas.

El flujo del gas portador fue de 67,3 L/min y se controló con una bomba peristáltica. El monitoreo de la degradación fue seguido *in situ* por Espectroscopía Infrarroja.

Resultados y discusiones

CATALIZADOR

El dióxido de titanio (Degussa P25) es el material utilizado frecuentemente en fotocatalisis, para uniformizar los resultados obtenidos en diferentes investigaciones. Aunque el fabricante y la mayoría de investigadores reportan que éste óxido tiene tamaño de partícula de 10-30 nm, área efectiva de $\sim 50 \text{ m}^2/\text{gr}$ y pureza de $\sim 95\%$, frecuentemente se reportan variaciones en cuanto a su composición de fases. El catalizador utilizado en éste trabajo presentó las fases anatasa y rutilo, lo cual se determinó por difracción de rayos X.

CURVAS DE DEGRADACIÓN

El monitoreo de la degradación del 2-propanol fue seguido por espectroscopia infrarroja (figuras 4 y 5) antes de la irradiación aparecen bandas de absorción correspondientes al estiramiento C-H entre $3000\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ (figura 4) y bandas correspondientes a la deformación OH, estiramiento CO y deformación CH entre $1400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ (figura 5) asignadas al modo vibracional del alcohol. Después de la irradiación aparecen las bandas correspondientes al dióxido de carbono a 2360 cm^{-1} (figura 4) y 668 cm^{-1} (figura 5). Además se observan bandas de absorción asignadas al modo rotacional del monóxido de carbono entre $2200 \text{ cm}^{-1} - 2050 \text{ cm}^{-1}$ (figura 4) y vibraciones de estiramiento de cetonas en 1730 cm^{-1} (figura 5). Es importante recalcar que luego de la irradiación también se detectaron bandas de absorción que corresponden a las vibraciones de H_2O (no se muestran en las figuras).

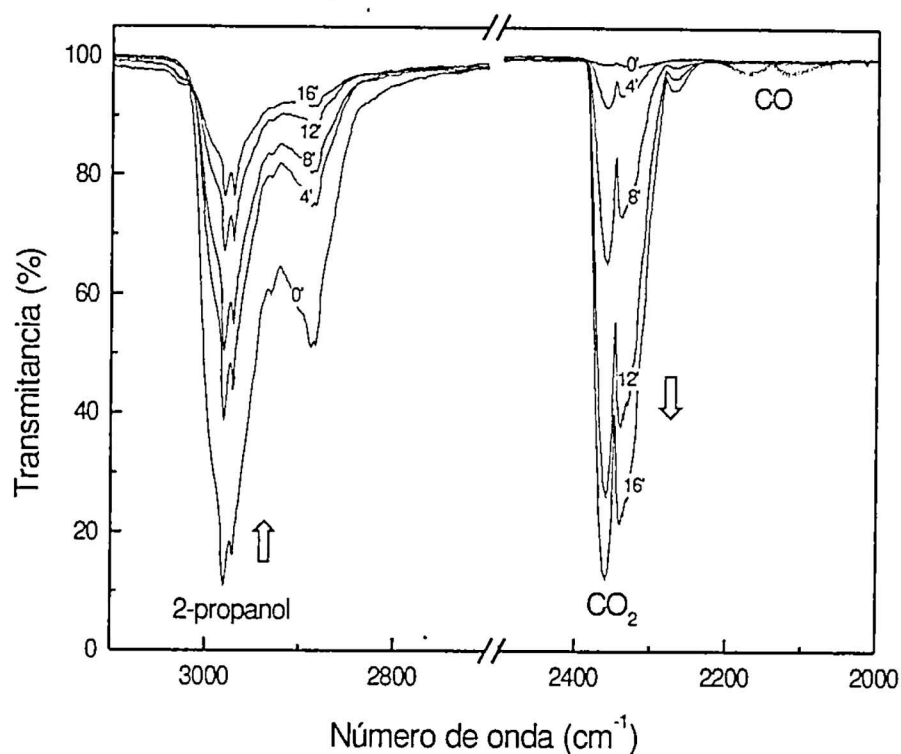


Figura 4. Espectro infrarrojo del 2-propanol correspondiente a $3100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.
Se indican los tiempos de irradiación en minutos.

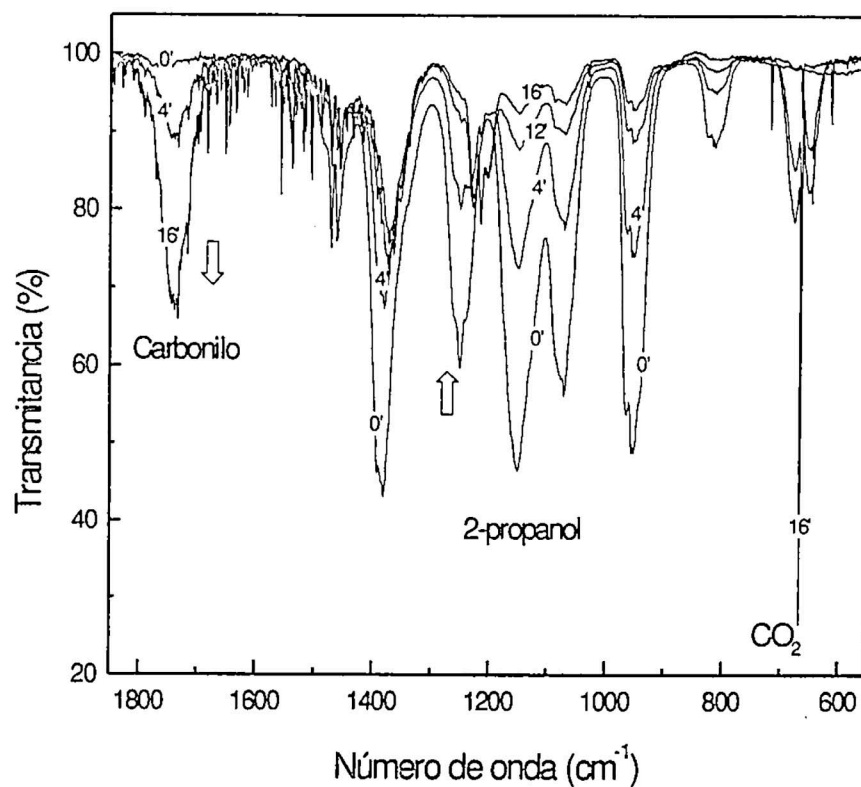


Figura 5. Espectro infrarrojo del 2-propanol correspondiente a $1850\text{-}550\text{ cm}^{-1}$.
Se indican los tiempos de irradiación en minutos.

El etanol y 1-butanol generan sub-productos similares, a diferencia del metanol, que adicionalmente, evidencia la banda de absorción del carboxilo, alrededor $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$.

La velocidad de mineralización de cada uno de los alcoholes se evaluó midiendo la variación de absorbancia relativa (respecto a sus valores máximos de absorción) vs. el tiempo de irradiación (Fig. 6 y 7) donde se puede ver que la generación de CO_2 es mayor para los alcoholes primarios de mayor peso molecular debido a la menor estabilidad de sus intermediarios y parcialmente menor para un alcohol secundario como el 2-propanol debido a la mayor estabilidad de sus intermediarios.

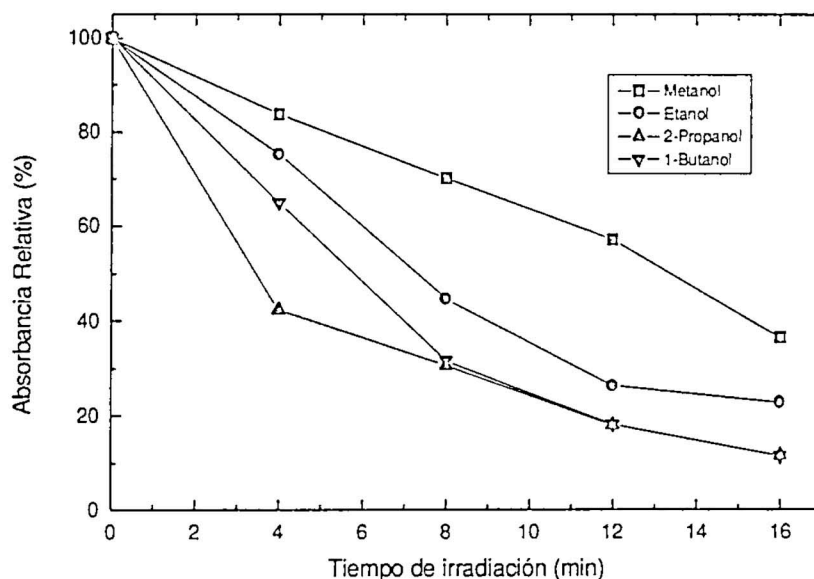


Figura 6. Variación de la absorbancia relativa de los alcoholes en función del tiempo de irradiación.

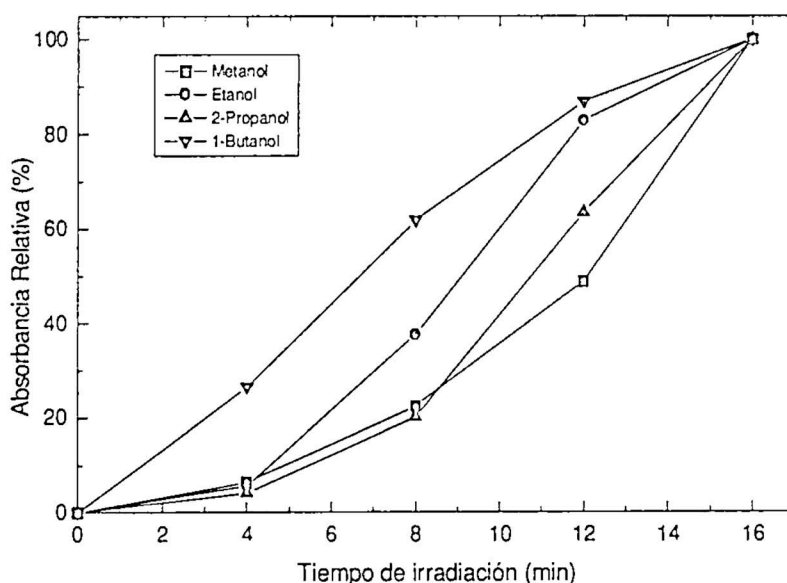
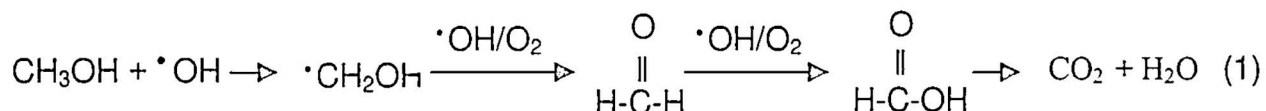


Figura 7. Variación de la absorbancia relativa del CO_2 generado en los mismos tiempos de irradiación indicados en la fig. 6.

POSIBLES MECANISMOS

El ataque de los radicales hidroxilo depende de la naturaleza de las especies orgánicas a degradar u oxidar. Una posibilidad puede darse con la abstracción de hidrógeno de los alcoholes para formar agua y CO_2 . En el caso del metanol, teniendo a los aldehídos y ácidos carboxílicos como sub-productos.

Esto último se puede explicar por la reacción siguiente [6]:



Tomando en cuenta la energía de disociación del enlace C-H y la estabilidad de los radicales intermediarios.

Conclusiones

Se diseñó un sistema fotocatalítico acoplado a un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier. Con este sistema, se ha logrado hacer un seguimiento al proceso de degradación fotocatalítica de alcoholes y la identificación de productos y sub-productos tales como CO_2 , CO , H_2O y grupos carbonilos.

Estos resultados demuestran que el sistema es suficientemente confiable para realizar estudios de otros compuestos orgánicos volátiles como los no alifáticos, clorados, nitrogenados entre otros.

Se observó una mayor velocidad de degradación para el 2-propanol por su energía de disociación del enlace C-H (95Kcal), seguido por el 1-butanol y el etanol. La menor velocidad de degradación fue medida para el metanol, lo cual está en concordancia con el hecho de tener una energía de disociación del enlace C-H (98 Kcal.), mayor que la del 2-propanol.

La velocidad de formación de dióxido de carbono es parcialmente menor para el 2-propanol por la mayor estabilidad del radical intermediario ($CH_3 \cdot CH_2OHCH_3$) y mayor para el 1-butanol, por la menor estabilidad de su radical intermediario ($CH_3CH_2CH_2 \cdot CHOH$).

Además se observó que para los alcoholes primarios la velocidad de degradación es proporcional a sus pesos moleculares.

Agradecimientos

Al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias por su apoyo económico para la compra de insumos y materiales. A J. Aguilar por la ayuda de la medida de DRX, a los Drs. J. Rodríguez, M. Gómez y R. Montero por la ayuda bibliográfica. A los colegas del Laboratorio de Películas Delgadas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, *Chem. Rev.*, **95**, 735-758, (1995).
- [2] A. Mills, S. Le Hunte, *J. of Chemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 1-35, (1997) .
- [3] J. Blanco, J. Malato, *Tecnología de Fotocatálisis Solar, Institutos de Estudios Almerienses de la Diputación de Almeria-CIEMAT, España*, 23-34, (1995).
- [4] N. Serpone, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **38**, 369-379, (1995).
- [5] J.Yu, L. Chan, P. Krause, *J. of Chemical Education*, **75**, N 6, (1998).
- [6] Solarechem Enviromental Systems, *The UV/Oxidation Handbook*, EEUU, 2-3, (1994).

Simulación numérica del problema del obstáculo con elementos finitos

Irla Mantilla Núñez*, Giovanna Piscoya R.**

RESUMEN

Se realiza la simulación del problema de una membrana que ocupa un dominio Ω , deformada por una carga perpendicular f , y cuyos desplazamientos están obstaculizados por un cuerpo sólido en \mathbb{R}^3 .

Para la formulación del modelo matemático se aplica el principio de la mínima energía potencial el cual, es equivalente a un problema que involucra una inecuación variacional de primera especie sobre un espacio de Hilbert. Para garantizar la existencia y unicidad de la solución se utiliza el teorema de Lions-Stampacchia.

La discretización del problema variacional no lineal se realiza mediante el método de Elementos Finitos. Luego, el problema discreto se resuelve como un problema de optimización, cuya solución se obtiene con el método de Uzawa.

* irlamn@uni.edu.pe

** karitogpr@starmedia.com

Laboratorio de Simulación e Investigación Numérica - Facultad de Ciencias - Universidad Nacional de Ingeniería.

ABSTRACT

He is carried out the simulation of the problem of a membrane that occupies a domain Ω , deformed by a perpendicular load f , and whose displacements are blocked by a solid body in \mathbb{R}^3 .

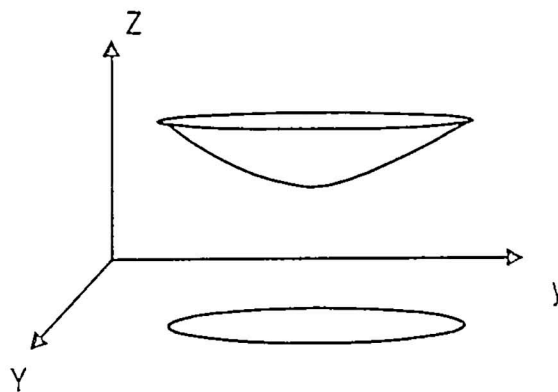
For the formulation of the mathematical pattern the principle is applied of the minimum potential energy the one which, it is equivalent to a problem that involves an inequation variacional of first species on a space of Hilbert. To guarantee the existence and unicidad of the solution the theorem of Lions-Stanpacchia it is used.

The discretización of the problem non lineal variacional is carried out by means of the method of Finite Elements. Then, the problem discreet he/she is solved as a problem of optimization, whose solution is obtained with the method of Uzawa.

Modelo físico matemático

Sean:

- $\Omega \subset \mathbb{R}^2$: región ocupada por una membrana elástica.
- f : fuerza perpendicular uniforme aplicada sobre la membrana.
- $u(x, y)$: Desplazamiento de cada punto de la membrana.
- La condición de contorno: $u(x, y) = g(x, y)$ sobre Ω



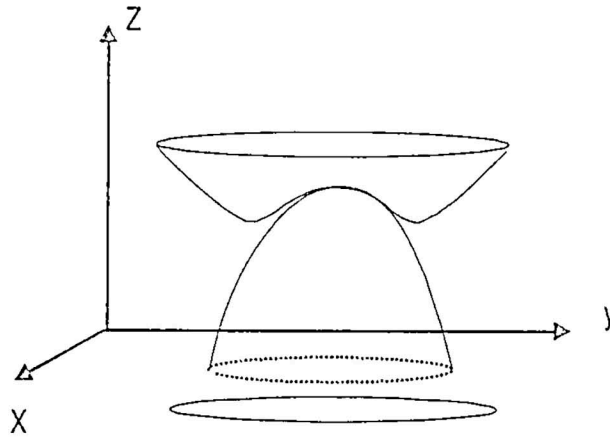
La energía potencial de la membrana deformada [1] está dada por:

$$E_p = \frac{1}{2} \int_{\Omega} |\nabla u|^2 \, dx dy - \int_{\Omega} f u \, dx dy$$

Introducimos un cuerpo obstáculo que restringe los desplazamientos de la membrana; definido por los puntos:

$$(x, y, z) \in R^3 / z \leq \Psi(x, y)$$

La función Ψ está definida en Ω y verifica $\Psi \leq g$ sobre $\partial\Omega$



Si V es el espacio de funciones con energía potencial finita entonces $K \subset V$, es el conjunto de los desplazamientos posibles restringidos por el obstáculo:

$$K = \{v \in V / v \geq \Psi \text{ en } \Omega\}$$

El principio de la mínima energía potencial, garantiza que en la posición de equilibrio,

$$(P1) \begin{cases} \text{Hallar } u \in K / \\ E(u) \leq E(v), \forall v \in K \end{cases}$$

el desplazamiento $u(x,y)$ debe minimizar dicha energía. Entonces se formula el siguiente problema: Para resolver este problema mediante el método de elementos finitos, debemos plantearlo de forma [2] variacional.

Formulación variacional

Con el objetivo de encontrar la solución de este problema en el contexto de los espacios de Sobolev [8]. Definimos entonces el espacio V de funciones, donde la energía potencial E_p es finita

$$V = \left\{ v \in H^1(\Omega) / v = 0 \text{ sobre } \partial\Omega \right\} = H_0^1(\Omega)$$

$$K = \left\{ v \in V / v \geq \Psi \text{ c.t.p. } \Omega \right\} \subset H_0^1(\Omega)$$

Buscamos ahora soluciones del problema del obstáculo, en K .

INECUACIÓN VARIACIONAL DE TIPO ELÍPTICO

Supongamos que $u \in K$ es la función que minimiza la energía E_p , si tomamos $v \in K$ y definimos la funcional de variación de la Energía $h: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, G -diferenciable, [3] por:

$$h(m) = E_p(u + m(v - u))$$

entonces podemos establecer que el problema (P1) es equivalente al siguiente:

$$(P2) = \begin{cases} \text{Hallar } u \in K / \\ \int_{\Omega} \nabla u \nabla (v - u) dx dy \geq \int_{\Omega} f(v - u) dx dy, \forall v \in K \end{cases}$$

EXISTENCIA Y UNICIDAD

Teorema: (Lions-Stanpacchia)

Sean:

- H un espacio de Hilbert.
- A un subconjunto de H no vacío, cerrado y convexo.
- Ω un subconjunto de \mathbb{R}^n , abierto, acotado y conexo.
- $\partial\Omega$ la frontera de Ω .
- $L: H \rightarrow \mathbb{R}$ funcional continua.
- $a(.,.): H \times H \rightarrow \mathbb{R}$ es una forma bilineal continua y coersiva.

Entonces el problema: Tiene solución única [2].

$$(P) = \begin{cases} \text{Hallar } u \in A / \\ a(u, v - u) \geq l(v - u), \forall v \in A \end{cases}$$

Veamos, que nuestro problema cumple las hipótesis del Teorema de Lions-Stampacchia:

$V = H_0^1(\Omega)$, es un espacio de Hilbert

$K = \{v \in H_0^1(\Omega) / v \geq \Psi \text{ c.t.p. en } \Omega\}$, se prueba que es no vacío, cerrado y convexo.

$a(u, v) = \int_{\Omega} \nabla u \nabla v \, dx dy$, bilineal continua y coersiva.

$L(v) = \langle f, v \rangle$, funcional continua

Entonces:

El problema variacional (P2) tiene solución única en K [3].

Resolución numérica

APLICACIÓN DEL MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

Discretización del dominio

Asumimos que Ω es un dominio poligonal de \mathbb{R}^2 . Consideramos una triangulación clásica [4, 5, 6]:

\mathfrak{T}_h es un conjunto finito de triángulos T_i tales que:

Si $T_1 \neq T_2$, exactamente una de las siguientes condiciones debe cumplirse:

(1) $T_1 \cap T_2 = \emptyset$

(2) T_1 y T_2 tienen sólo un vértice común.

(3) T_1 y T_2 tienen sólo un lado común.

Construcción de los espacios de aproximación V_h y K_h

Sean:

Π_1 : Espacio de polinomios en x, y de grado ≤ 1

$$\sum_h = \{p \in \overline{\Omega} : p \text{ es un vértice de } T \in \mathfrak{T}_h\}$$

El espacio V es aproximado por la familia de subespacios

$$V_h : V_h = \left\{ v_h \in C^0(\overline{\Omega}) / v_h|_{\partial\Omega} = 0 \text{ y } v_h|_T \in \Pi_1, \forall T \in \mathfrak{T}_h \right\}$$

Y entonces K será aproximado por:

$$K_h = \left\{ v_h \in V_h / v_h(p) \geq \Psi(p), \forall p \in \sum_h \right\}$$

Siendo V_h es el espacio de elementos finitos o espacios aproximador [6].

Si “ n ” es el número de nodos interiores de la malla, y $\{b_j / j = 1 \dots n\}$ la base del espacio aproximador. Entonces v_h se expresa como sigue:

$$v_h := \sum_{j=1..n} v^j b_j(x, y)$$

donde v^j es el valor de v_h en el nodo j .

Nota.- Con esta base del espacio V_h es de dimensión finita [4].

El problema discreto

En el espacio V_h , formulamos el problema discreto:

$$(P_h) = \begin{cases} \text{Hallar } u_h \in K_h, \text{ tal que} \\ a(u_h, v_h - u_h) \geq L(v_h - u_h), \forall v_h \in K_h \end{cases}$$

Este problema discreto tiene solución única, según el teorema de Lions-Stampacchia. Encontraremos la solución de este problema planteando el problema de optimización.

PROBLEMA OPTIMIZACIÓN Y SU RESOLUCIÓN POR DUALIDAD

Definición del funcional J

La forma bilineal $a(.,.)$ es como ya vimos, simétrica, coersiva y continua [4].

Definimos entonces la funcional:

$$J(v) := \frac{1}{2} a(v, v) - L(v)$$

que es estrictamente convexa y coersiva [7]. Además, la derivada de J , en el sentido de Gateux:

$$\langle J'(u), v \rangle = a(u, v) - L(v) \text{ es continua.}$$

Entonces: $\langle J'(u), v - u \rangle \geq 0, \forall v \in K$, si y sólo si

$u \in K$ minimiza la funcional $J(v)$:

Es así que podemos establecer la equivalencia del problema discreto, con el siguiente problema de minimización convexa:

$$\begin{cases} \text{Hallar } u_h \in K_h, \text{ tal que} \\ J(u_h) \leq J(v_h), \forall v_h \in K_h \end{cases}$$

donde: $J(v_h) = \frac{1}{2} a(v_h, v_h) - L(v_h)$

Como teníamos que: $v_h = \sum_{j=1..n} v^j b_j(x, y)$ entonces:

Tenemos ahora que:

Entonces:

$$J(v_h) = \frac{1}{2} \bar{v}^T B \bar{v} - \bar{v}^T \bar{L}, \quad \forall \bar{v} \in \mathbb{R}^n$$

Problema de minimización convexa

El problema de minimización se puede escribir matricialmente en la forma:

$$\begin{cases} \text{Hallar } \bar{u}_h \in \mathbb{R}^n, \text{ tal que} \\ \bar{J}(\bar{u}_h) = \min_{\bar{v}_h \in \Psi} \bar{J}(\bar{v}_h) \end{cases}$$

con $\bar{J}(\bar{v}) = \frac{1}{2} \bar{v}^T B \bar{v} - \bar{v}^T \bar{L}, \quad \forall \bar{v} \in \mathbb{R}^n$

Problema dual

Asociado a dicho problema, introducimos el Lagrangiano [7] definido en $\mathbb{R}^{n+} \times \mathbb{R}^{n+}$, por:

$$\mathcal{L}(v, p) = J(v) + \langle (\bar{\Psi} - v), p \rangle, \quad \forall v \in \mathbb{R}^n, p \in \mathbb{R}_+^n$$

con $\sup_{p \in \mathbb{R}_+^n} \mathcal{L}(v, p) = J(v)$, si $v \geq \bar{\Psi}$ donde $\bar{\Psi}$ es la función que define al obstáculo.

Si el punto de silla existe, entonces podemos formular el problema dual asociado al Lagrangiano:

$$\begin{cases} \text{Hallar } p \text{ tal que} \\ G(p) = \sup_{q \in \mathbb{R}_+^n} G(q) \end{cases}$$

siendo: $G(q) = \inf_{v \in \mathbb{R}^n} \mathcal{L}(v, q)$, si $q \in \mathbb{R}_+^n$

Si para cada $q \in \mathbb{R}_+^n$, existe $v_q \in \mathbb{R}^n$ que satisface:

$$\mathcal{L}(v_q, q) = \inf_{v \in \mathbb{R}^n} \mathcal{L}(v, q)$$

Haciendo $\nabla \mathcal{L} = 0$, tenemos que: $v_q = B^{-1}(L + q)$

Reemplazamos v_q en la expresión que se obtiene para G :

$$\begin{aligned} G(q) &= \mathcal{L}(v_q, q) = J(v_q) + \langle \bar{\Psi} - v_q, q \rangle \\ &= \frac{1}{2} v_q^T B v_q - v_q^T L + \langle \bar{\Psi} - v_q, q \rangle \end{aligned}$$

$$G(q) = -\frac{1}{2} q^T B^{-1} q - q^T (B^{-1} L - \bar{\Psi}) + \frac{1}{2} L^T B^{-1} L$$

$$\nabla G(q) = \bar{\Psi} - B^{-1}(L + q) = \bar{\Psi} - v_q$$

EL ALGORITMO DE UZAWA

Consiste en aplicar el método del gradiente con proyección [3] al problema dual. Veamos:

Paso 1. Se elige $q^0 > 0$, pues $q \in R_+^n$

Paso 2. En la etapa k -ésima se resuelve el sistema:

$$\begin{aligned} q_i^{k+1} &= \Pi_{R_+^n}(q_i^k + \rho \nabla G(q^k))_i) \\ &= \max(0, q_i^k + \rho (\nabla G(q^k))_i) \\ &= \max(0, q_i^k + \rho(\bar{\Psi}_i - \bar{v}_i^k)) \quad 1 \leq i \leq n \end{aligned}$$

Resultados numéricos

Consideramos como dominio una región elipsoidal contenida en \mathbb{R}^2 , y una triangulación clásica.

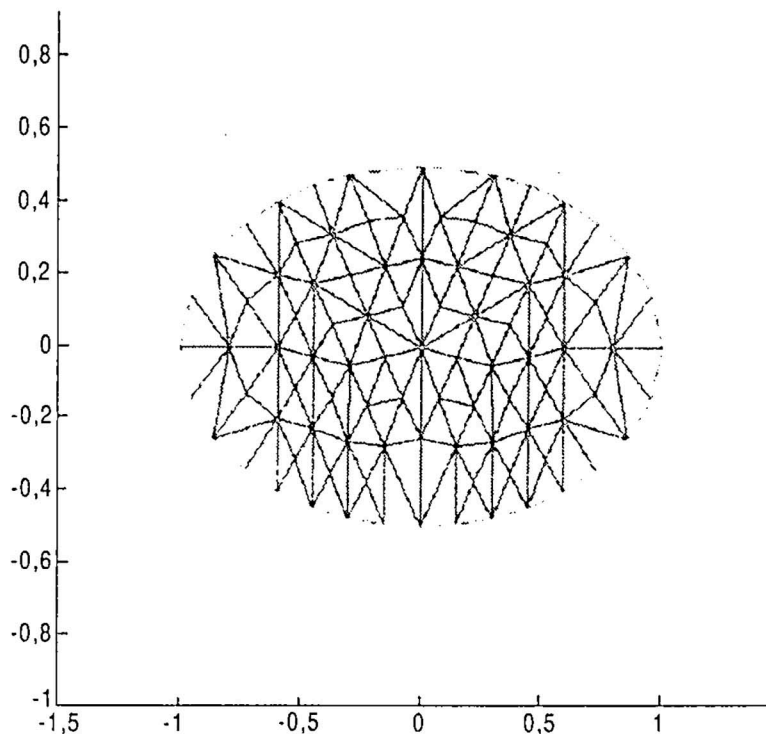


Figura 1

Sobre esta región se extiende una membrana sometida a una fuerza constante ($f = -15$), la cual origina una deformación, como a continuación se muestra en la figura 2.

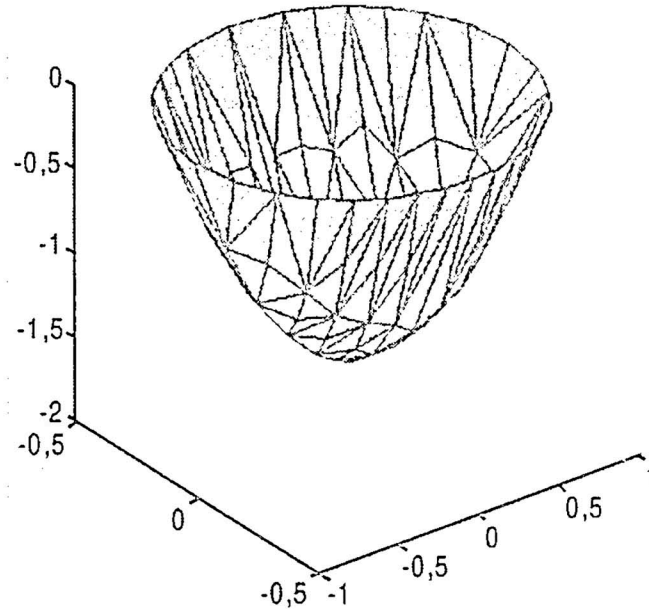


Figura 2. Membrana deformada sin obstáculo.

Sobre el mismo dominio se define un obstáculo sólido, definido por:

$$Z(x, y) = 2(x + 0,4)^2 - (y - 0,45)^2$$
 que interfiere el desplazamiento de la membrana.

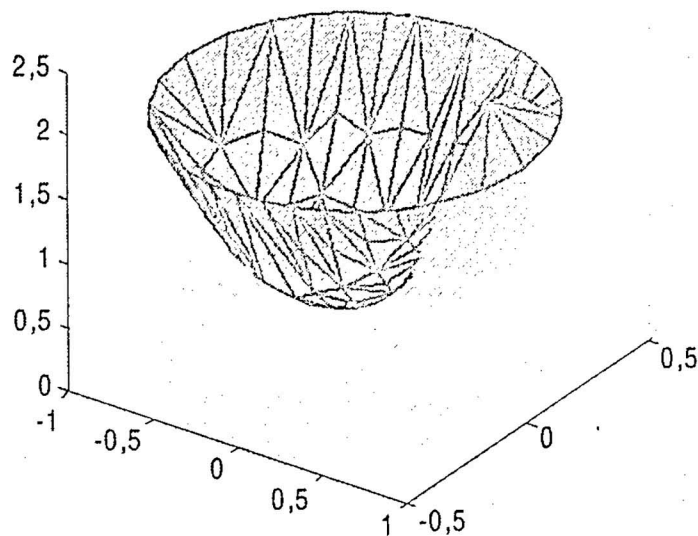


Figura 3. Membrana deformada con obstáculo.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Claes Johnson*, "Numerical solution of partial differential equations by the finite element method". Student Litteratur, Lund, 1994.
2. *Claudio Baiocchi*, "Variational and Quasivariational Inequalities" Ed. John Wiley & Sons (1986).
3. *Ivar Ekeland*, "Convex analysis and Variational Problems" Ed. North-Holland (1976).
4. *Mantilla Núñez, Irla Doraliza*, "Generación de un mallado óptimo para la resolución numérica de problemas de contorno mediante elementos finitos", volumen 10, Revista TECNIA, UNI, 1999.
5. *Miller, K. y Miller, R.N.* "Moving finite elements", I. SIAM Journal of Numerical Analysis, Vol. 18, 1019-1032 (1981).
6. *Girault, V. Raviart, P.A.* "Finite element approximation of the Navier-Stokes equations". Springer-Verlag, Berlin, 1981.
7. *Pardani, A. y Carey, G.F.* "Optimización of computational grids. Numerical methods for partial differential equations", Vol. 4, 95-117 (1988).
8. *Susanne C. Brenner*, "The Mathematical Theory of Finite Element Methods" Ed. Springer Verlag (1991).

Um ejemplo de caos

Roger J. Metzger*

RESUMEN

En este artículo introduciremos algunos conceptos de los Sistemas Dinámicos modernos a través de un ejemplo relativamente simple, el mapa logístico o aplicación logística $f(x) = cx(1-x)$.

ABSTRACT

In this note we introduce some of the basic concepts of the modern Dynamical Systems through a relatively simple example, the so called logistic map or logistic transformation $f(x) = cx(1 - x)$.

Introducción

Hoy en día se habla mucho de que la naturaleza es caótica, queriendo significar que es impredecible. Un ejemplo es la predicción del tiempo. Que aunque conozcamos bien la situación de hoy, no podemos decir mucho de como será dentro de una semana. Se ha avanzado mucho en esta área y a pesar de las super computadoras y los métodos numéricos, hay algo intrínseco en las leyes de la naturaleza (por lo menos así piensan algunos) que hace muy difícil saber el

*IMCA y Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú.

comportamiento futuro de los sistemas. En este artículo presentaremos, mediante un ejemplo, las definiciones y características de los sistemas que tienen este comportamiento caótico. No serán todas, es verdad, pero espero que consigan dar un sabor de lo interesante que puede ser esta área de la matemática.

El mapa logístico

Este modelo surgió del estudio de la dinámica de las poblaciones (digamos de bacterias, o seres humanos, da lo mismo). Se desea estudiar la variación de la cantidad de ejemplares de cierta especie en un ambiente cerrado, con las siguientes restricciones:

- Se mantiene constante el potencial reproductivo. Esto toma en cuenta el número de nacimientos y muertes por generación.
- También se mantiene el número máximo de ejemplares (digamos M). Lo cual es real pues depende entre otras cosas de la alimentación disponible.

Llamemos $p(n)$ al número de ejemplares de la generación número n . Por ejemplo, si $n = 8$, $p(8)$ es el número de ejemplares luego de 8 ciclos reproductivos. Es decir el número de ejemplares de la 8^{va} generación (n -ésima generación en caso de n cualquiera).

Si sólo influyera el potencial reproductivo, el número de ejemplares de la generación $n+1$ será proporcional al número de ejemplares de la generación n , es decir $p(n+1) = kp(n)$, donde la k constante refleja el potencial reproductivo.

- Pero el tamaño de la población también depende de su relación con el número máximo de ejemplares que el ambiente admite.

Si estamos lejos del tope, la población crecerá más rápidamente y crecerá más lentamente si estamos llegando a él. Inclusive, en este modelo, si en un momento se alcanza el máximo número de ejemplares de la especie, esta generación acabará con toda la comida y la siguiente generación no podrá subsistir hasta la edad reproductiva. Es decir, si alguna generación llega al máximo la población desaparece.

El factor por el que se multiplica es $M - p(n)$ que puede ser interpretado como los recursos disponibles de la naturaleza (espacio, alimento) para la siguiente generación.

La transformación iterativa queda:

$$p(n+1) = kp(n) (M - p(n)).$$

Para lo que sigue conviene dividir esta ecuación por M , y si definimos

$$x(n) = \frac{p(n)}{M}$$

y llamamos c a la constante kM entonces la ecuación queda

$$x(n+1) = cx(n) (1-x(n)).$$

Observe que si para algún n_0 se cumple que $x(n_0) = 1$ entonces $x(n) = 0$ para todo $n > n_0$.

DEFINICIÓN 1 (Mapa logístico)

La función $f(x) = cx(1-x)$ es llamada *mapa logístico*, o *aplicación logística*.

Para el caso que estamos investigando, si x_0 es la población inicial o generación 0, entonces la población de la primera generación será $x(1) = cx_0(1-x_0) = f(x_0)$ y la n -ésima generación estará dada por $x(n) = cx(n-1)(1-x(n-1)) = f \circ f^{n-1}(x_0) = f^n(x_0)$.

DEFINICIÓN 2 (Órbitas)

Llamamos *órbita del punto* x_0 al conjunto

$$\mathcal{O}(x_0) = \{f^n(x_0) | n \in \mathbb{N}\}.$$

Otro modo de expresar una órbita es

$$\mathcal{O}(x_0) = \{x_0, f(x_0), f^2(x_0), \dots, f^n(x_0), \dots\}$$

o también: la órbita del punto x_0 es la sucesión $\{x_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ donde $x_n = f(x_{n-1})$, $n \in \mathbb{N}$. En nuestro caso conocer la órbita de un punto x_0 equivale a conocer la evolución en el tiempo (contado en generaciones) de la población a partir de una población inicial x_0 .

En la figura 1 mostramos el gráfico del mapa logístico para un c cualquiera.

Algunas características del mapa logístico

Presentamos algunas características generales del mapa logístico.

1. El origen $x = 0$ es un *punto fijo* (i.e. $f(x) = x$) del mapa logístico para cualquier valor de c . Más aún, se cumple $f(1) = f(0) = 0$ para cualquier valor de c .
2. El máximo de la curva está en $1/2$ con $f(1/2) = c/4$.
3. Si $c \in [0, 4]$ entonces el rango de f está contenido en $[0, 1]$

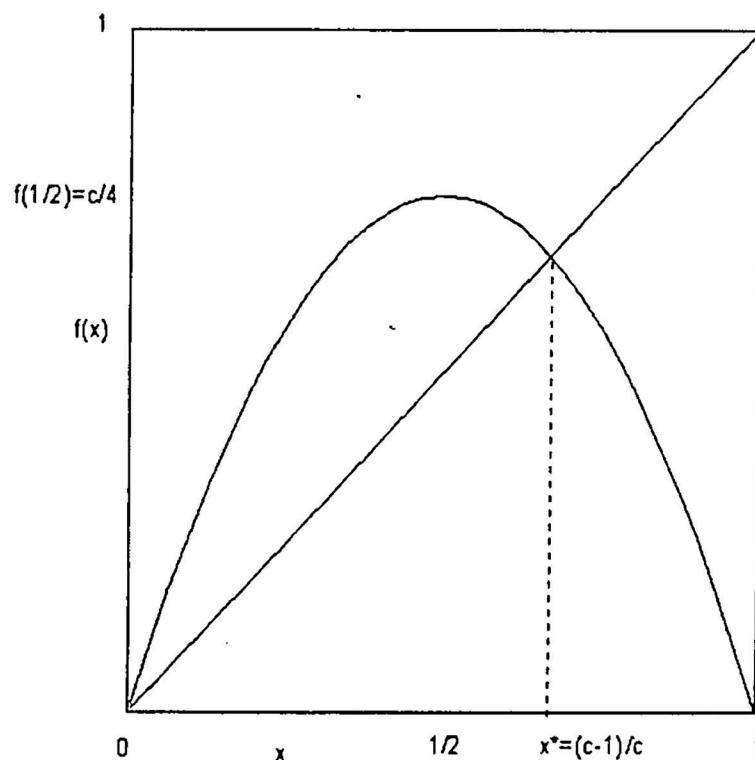


Figura 1: El mapa logístico.

Hagamos algunos experimentos mentales que pueden ser hechos en la computadora también.

Si c está entre 0 y 1 tenemos que el origen $x = 0$ es el único punto fijo del mapa logístico el cual es *atractor*, esto es:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f^n(x) = 0, \text{ para cualquier valor de } x \in I.$$

Para c entre 1 y 3 el origen se convierte en un *repulsor*^a (la órbita de cualquier punto cercano se aleja de él) y aparece otro punto fijo en $x^* = (c-1)/c$ que es atractor.

Antes de proseguir con las características de la función f para $c \in (3,4)$, hagamos un paréntesis para calcular el valor absoluto de las derivadas de f en los puntos fijos.

En el origen tenemos $|f'(0)| = c$, con lo que:

- $|f'(0)| < 1$ cuando $c \in (0,1)$, es decir cuando el origen es atractor.

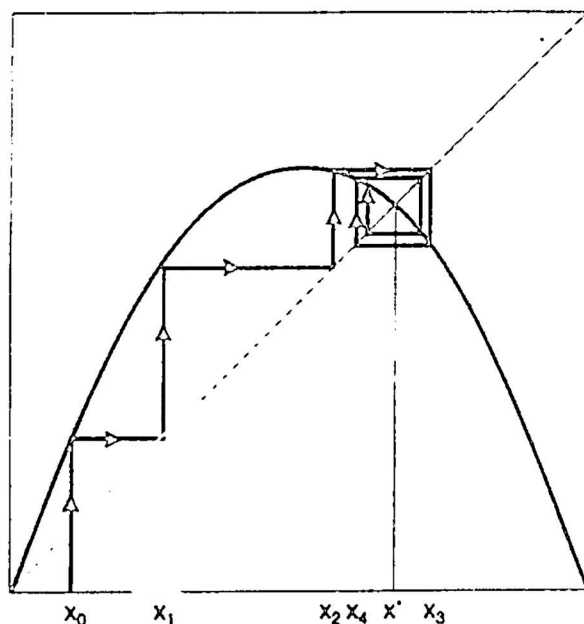


Figura 2: Algunos puntos de una órbita para el mapa logístico.

- $|f'(0)| > 1$ cuando $c \in (1,4)$, es decir cuando el origen es repulsor.

Para el punto fijo $x^* = \frac{c-1}{c}$ tenemos

$$\left| f' \left(\frac{c-1}{c} \right) \right| = \left| c \left(1 - 2 \left(\frac{c-1}{c} \right) \right) \right| = |2 - c|$$

^aMás aún, el origen es un repulsor para cualquier $c > 1$.

de modo que

- $|f'(x^*)| < 1$ cuando $c \in (1,3)$, es decir cuando el punto fijo x^* es atractor.

Ahora, volvamos a f . ¿Qué pasa cuando $c > 3$? En este caso el punto x^* hallado antes se convierte en un repulsor (observe que en este caso $|f'(x^*)| > 1$). Sin embargo la órbita de cualquier punto puede o no alcanzar una configuración estable dependiendo del valor de c . Sugiero que para entender el significado de esta afirmación se hagan los experimentos en la computadora. Aquí solo daremos una idea aproximada.

Entonces, para $c > 3$ el punto fijo x^* de f se convirtió en repulsor sin embargo para valores de c inmediatamente posteriores a 3 existen 2 puntos periódicos de periodo 2 esto es:

Existen dos puntos x_1^* y x_2^* tal que $f(x_1^*) = x_2^*$ y $f(x_2^*) = x_1^*$ de modo que $f \circ f(x_1^*) = f^2(x_1^*) = x_1^*$ y $f^2(x_2^*) = x_2^*$. En otras palabras, x_1^* y x_2^* son puntos fijos de la función f^2 , y si calculamos la derivada de f^2 en los puntos x_1^* y x_2^* encontraremos que es menor que 1 para valores cercanos de 3 y podremos encontrar el parámetro $c = c_1$ para el cual se cumple que:

- Si $3 < c < c_1$ los puntos fijos de x_1^* y x_2^* son atractores y vale que $\left| (f^2)'(x_i^*) \right| < 1$ para $i = 1$ y 2 .
- Si $c > c_1$ los puntos fijos x_i^* satisfacen $\left| (f^2)'(x_i^*) \right| > 1$ para $i = 1$ y 2 , y son repulsores.

Este fenómeno se conoce como *bifurcación de periodo* y se repite conforme vamos incrementando el valor de c acercándonos a $c = 4$. Esto es, cuando los puntos x_i^* mencionados anteriormente se convierten en repulsores, aparecen 4 puntos más (dos para x_1^* y dos para x_2^*), los cuales son puntos periódicos atractores de periodo 4 o, en otras palabras, puntos fijos atractores de la aplicación f^4 .

Este proceso de bifurcación de periodo ocurre cada vez más rápido. Con esto quiero decir que la sucesión $\{c_i\} \in \mathbb{Z}$ converge para un valor, que debido a mi

“mala memoria”, solamente puedo afirmar que es menor que 4^b . El diagrama de bifurcaciones se muestra en la figura 3.

Para simplificar la explicación tomemos $c = 4$, es decir $f(x) = 4x(1-x)$. En este valor del parámetro no existe ningún punto atractor y coexisten infinitos puntos periódicos (de cualquier periodo!!) todos repulsores. Si tratamos de imaginar esta situación tendremos que admitir que la órbita de cualquier punto que no sea alguna preimagen de los puntos periódicos será, por decir lo menos, caótica, pues será rechazado de cualquier punto periódico al cual se acerque. Es por eso que se afirma que el proceso de bifurcación de periodo es uno de los caminos al caos de sistemas inicialmente estables.

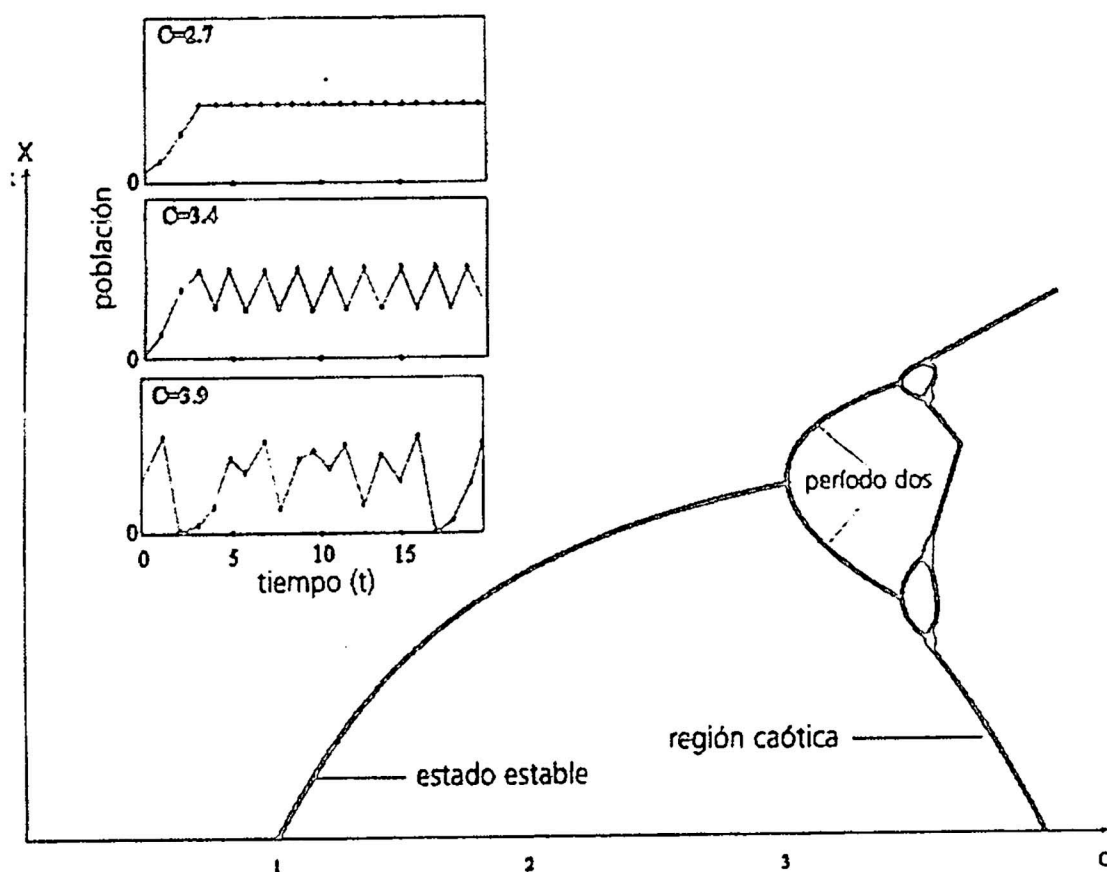


Figura 3: En la horizontal se han representado los valores del parámetro c , en la vertical los valores de x que constituyen los atractores del sistema si los hubiera. Por ejemplo, para $c = 2,7$ el atractor está formado por un solo punto, para $c = 3,4$ el atractor está formado por dos puntos (una órbita de periodo dos). Para $c = 3,9$ el sistema ya es caótico.

^bTal vez un lector interesado pueda hacer un experimento computacional para determinar este valor, quedaria muy agradecido que me lo comunicase.

Sensibilidad a las condiciones iniciales

Intuitivamente es claro, y se puede demostrar también, que dos puntos cercanos se mantienen juntos si los dos están en el intervalo de un punto periódico. Si no hay puntos atractores (en el caso $c = 4$ por ejemplo), las órbitas de dos puntos cercanos se separan en un tiempo relativamente corto. A este fenómeno se le denomina *sensibilidad a las condiciones iniciales* y está íntimamente ligado al valor absoluto de la derivada. Veamos como.

Si hacemos a la expansión de Taylor de una función suave cualquiera g , obtenemos:

$$g(x+h)=g(x)+g'(x).h+O(h).$$

Que escrito de otro modo queda

$$g(x+h)-g(x)=f'(x).h+O(h).$$

lo cual quiere decir que si dos puntos están cerca (a distancia $|h|$) en la siguiente iteración estarán, aproximadamente cerca (o alejados) una distancia $|g'(x).h|$ es decir más que $|h|$ si $|g'(x)| > 1$.

Queremos saber si un punto cercano a x se alejará o no y vemos que esto depende de la derivada, esto motiva la siguiente definición:

DEFINICIÓN 1 (*Exponente de Lyapunov*)

Al número

$$\lambda(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log |(f^n)'(x)|$$

se le llama *exponente de Lyapunov* de x para el sistema definido por la función f .

Por un teorema de teoría ergódica (Teorema de Birkhoff) este límite casi siempre existe y significa que si $\lambda(x) > 0$ entonces para n grande se tiene $|(f^n)'(x)| > 1$ y el sistema definido por f será sensible a las condiciones iniciales cercanas a x . Si un sistema tiene todos sus exponentes de Lyapunov positivos, se

dice que el sistema es sensible a las condiciones iniciales pues en este caso casi todo par de puntos inicialmente cercanos se alejarán a un ritmo prácticamente exponencial. Aquí estamos usando el lenguaje de Teoría de la Medida en donde *casi todo* x significa que solo no se cumple en un subconjunto de I con medida de Lebesgue cero. Así también *grande* significará un conjunto con medida positiva, y *todo* también querrá decir que el conjunto mencionado tiene medida total.

¿Tiene el mapa logístico exponentes de Lyapunov positivos?

Esta pregunta no es trivial si tomamos en cuenta que el mapa logístico tiene un punto $\left(x = \frac{1}{2}\right)$ con derivada igual a cero y por lo tanto los puntos cercanos a $1/2$ tienen derivadas arbitrariamente pequeñas en módulo. Sin embargo la respuesta es afirmativa para un conjunto grande de parámetros c . Esta afirmación puede ser enunciada de la siguiente manera:

TEOREMA 1

Considere la función $f_c: [0,1] \rightarrow [0,1]$ tal que $f_c(x) = cx(1-x)$. Entonces el conjunto

$$E = \{c \in [0,4] / f_c \text{ tiene exponentes de Lyapunov positivos}\}$$

es grande, en el sentido que tiene medida de Lebesgue positiva.

A la luz de este teorema podemos decir que el mapa logístico tiene comportamiento caótico o sensibilidad en las condiciones iniciales para un conjunto grande de parámetros c . Referencias para este resultado pueden encontrarse en los trabajos de Collet y Eckman [2], y Benedicks y Carleson [1].

Otra manera de ver el problema

De ahora en adelante para simplificar la exposición consideraremos $c = 4$, es decir estudiaremos la aplicación $f: [0,1] \rightarrow [0,1]$, $f(x) = 4x(1-x)$.

DEFINICIÓN 1 (Conjugación topológica)

Dos aplicaciones g y $f : I \rightarrow I$ se dicen topológicamente conjugadas si existe un homeomorfismo $h : I \rightarrow I$ tal que $g \circ h = h \circ f$.

Veamos en que nos ayuda este concepto. Si f y g son topológicamente conjugados entonces

$$h \circ f^n(x) = h \circ f(f^{n-1}(x)) = g \circ h \circ (f^{n-1}(x)) = \dots = g^n \circ h(x)$$

de modo que la órbita de x por f y la órbita de $h(x)$ están relacionadas del siguiente modo:

$$h\left(\mathcal{O}_f(x)\right) = \left\{ h \circ f^n(x) / n \in \mathbb{N} \right\} = \left\{ g^n \circ h(x) / n \in \mathbb{N} \right\} = \mathcal{O}_g(h(x)).$$

Así, como h es un homeomorfismo, las órbitas f tienen una relación buena con las órbitas de g .

Una consecuencia directa de este hecho es que puntos fijos son llevados en puntos fijos, es decir: x es punto fijo de f si y solo si $h(x)$ es punto fijo de g . Lo mismo se aplica a las órbitas periódicas. De modo que si g tiene órbitas con comportamiento caótico entonces f también las tendrá. Aun cuando f sea una función un poco difícil de analizar puede ser que una función g , conjugada a ella, sea relativamente más sencilla de estudiar.

Para el caso de la aplicación cuadrática, la conjugación se da con la siguiente función: $g: [0,1] \rightarrow [0,1]$, con $g(x) = 1 - |2x - 1|$, que es seccionalmente lineal, como

se muestra en la figura 4, y el módulo de su derivada es 2 excepto en $x = \frac{1}{2}$. Esto

nos da una consecuencia rápida, los exponentes de Lyapunov de la aplicación g son casi todos positivos (solo tenemos que sacar las preimágenes del punto $1/2$).

De ahí se puede concluir que g tiene sensibilidad a las condiciones iniciales. De modo que podríamos haber concluido que el mapa logístico tiene sensibilidad con respecto a las condiciones iniciales examinando solamente a g y observando que entre g y f existe una conjugación topológica, pues esta conjugación topológica siendo un homeomorfismo preserva la noción de vecindad y en este caso también la noción de cercanía.

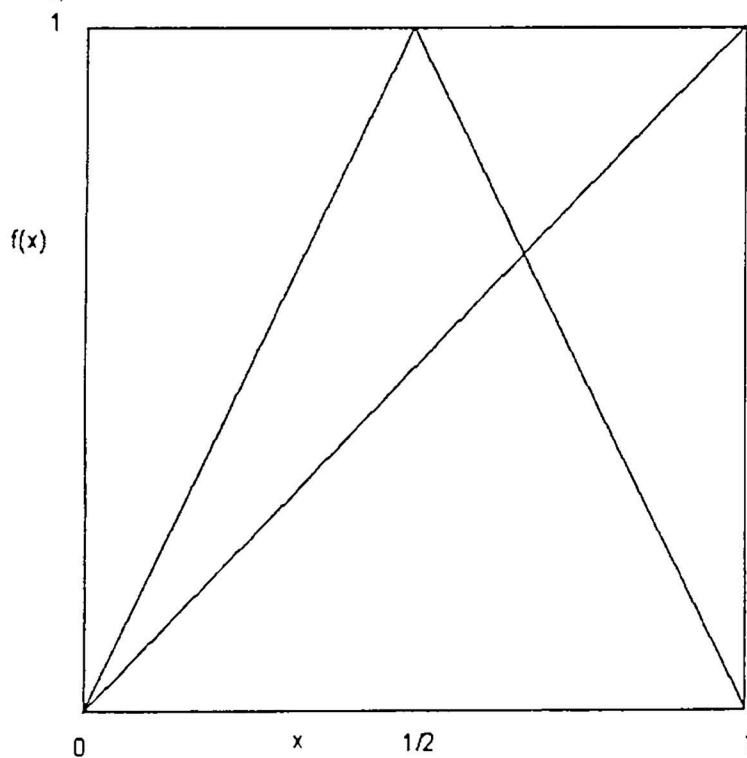


Figura 4: El mapa tienda.

Aunque la aplicación tienda tenga sus propias complicaciones, nadie negará que tiene una presentación mucho más fácil de estudiar que la aplicación cuadrática, por lo menos en lo que a órbitas se refiere. Para el lector interesado, el homeomorfismo que realiza la conjugación tiene la forma

$$h(x) = 1 - \cos^2 \frac{\pi x}{2}$$

Para concluir digamos que los Sistemas Dinámicos están llenos de ejemplos como éste, donde siempre hay otra manera de ver el problema.

Apéndice: Algunas definiciones

Damos aquí algunas definiciones que fueron usadas en el transcurso de esta exposición.

- *Punto fijo* de una aplicación $f : X \rightarrow X$ es un punto $x \in X$ tal que $f(x) = x$.

- *Un homeomorfismo* es una función biyectiva $f : X \rightarrow Y$ entre espacios topológicos X e Y tal que tanto f como su inversa f^{-1} son continuas.
- *La medida de Lebesgue* en el intervalo es una extensión de la medida natural. Es decir es aquella que al intervalo $[a, b] \subset I$ le asigna la medida $b - a$.

Un ejemplo de conjunto con medida de Lebesgue cero es cualquier conjunto numerable de puntos.

REFERENCIAS

- [1] *M. Benedicks and L. Carleson, On iterations of $1-x^2$ on $(-1,1)$, Ann. of Math. 122 (1985). 1-25.*
- [2] *P. Collet and J.P Eckmann, On the abundance of aperiodic behaviour for maps of the interval, Comm. Math. Phys. 73 (1980), 115-160.*
- [3] *R. Markarián, Incertidumbre, caos: una visión físico-matemática, Certidumbres. Incertidumbres, Caos R. Markarián y R. Gambini(eds), Montevideo 1999.*
- [4] *J.Palis and W. de Melo, Introdução Sistemas Dinâmicos, Projeto Euclides, IMPA -Rio de Janeiro, 1978.*
- [5] *J. Palis and F. Takens, Hyperbolicity and Sensitive Chaotic Dynamics at Homoclinic Bifurcations, Cambridge University Press, 1993.*

Construcción de un algoritmo de seguimiento de trayectoria para el problema de la programación lineal

Carlos Vargas, Juan Villalobos*

RESUMEN

En este artículo presentamos un algoritmo de seguimiento de trayectoria de paso corto, el cual resulta de la aplicación del método de barrera logarítmica al problema de la programación lineal, una de las razones por la cual solo presentamos este tipo de algoritmos es debido a que cierta variante de él (el algoritmo primal-dual-predictor-corrector) ha demostrado ser particularmente eficiente en la solución del problema lineal.

Iniciamos la presentación de nuestro algoritmo como un método de barrera, para luego mediante una sucesión de lemas llegar al teorema central que establece su convergencia polinomial.

* Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Económica y Ciencias Sociales. Escuela profesional de Ingeniería Estadística.

1. Construcción de un algoritmo de seguimiento de trayectoria

En este capítulo, consideraremos el problema de la programación lineal en su forma estándar:

$$(P) \begin{cases} \min & c^T x \\ \text{sujeto a} & Ax = b, \\ & x \geq 0; \end{cases}$$

con las siguientes hipótesis

- 1) El interior de la región factible $\mathcal{P}^0 = \{x \in \mathbb{R}^n / Ax = b, x > 0\}$ es no vacío.
- 2) El conjunto factible $\mathcal{P} = \{x \in \mathbb{R}^n : Ax = b, x \geq 0\}$ es acotado.
- 3) $A \in \mathbb{R}^{m \times n}$ es una matriz de rango m .

Estas hipótesis son comúnmente hechas por muchos autores en este campo.

La esencia de un algoritmo de seguimiento de trayectoria es conceptualmente simple. Básicamente deseamos encontrar una trayectoria la cual se halla en el interior de la región factible \mathcal{P}^0 y lleve a la única solución óptima x^* de (P).

Por seguimiento de la trayectoria, esperamos vía un proceso iterativo, alcanzar la solución óptima x^* . No obstante, realizar la idea de seguimiento de trayectoria es técnicamente difícil. Una trayectoria continua arbitraria en el interior del dominio factible podría ser muy complicada y difícil de seguir.

Aquí nos restringimos a estudiar una función de barrera que induce una trayectoria con 'buen comportamiento'.

El medio tradicional de generar una trayectoria es incorporar una función de barrera logarítmica con un parámetro de barrera $\mu > 0$ al problema (P). Esto lleva a considerar el siguiente problema

$$(P_\mu) \begin{cases} \min & c^T x - \mu \sum_{i=1}^n \ln x_i \\ \text{sujeto a} & Ax = b, \\ & x > 0. \end{cases}$$

Se puede probar que cuando $\mu \rightarrow 0$ $x(\mu) \rightarrow x^*$, donde x^* es la solución óptima del problema de programación lineal (P), deseamos generar a partir de $(P\mu)$ un algoritmo iterativo en tiempo polinomial para el problema de programación lineal (P), por lo cual, consideremos las correspondientes condiciones de Karash-Kuhn-Tucker (K-K-T) siguientes:

$$\begin{cases} c - \mu X^{-1}e - A^T y = 0, \\ Ax - b = 0, \\ x > 0, \end{cases} \quad (1)$$

donde $X^{-1} = \text{diag} \left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n} \right)$, $e = (1, 1, \dots, 1)^T$, y el vector de multiplicadores de Lagrange es denotado por y .

Introduciendo la variable de holgura $s = \mu X^{-1}e$, podemos reescribir (1.1) como

$$\begin{cases} A^T y + s - c = 0, \\ Ax - b = 0, \\ \mu e - Xs = 0. \end{cases} \quad (2)$$

De la tercera ecuación de (2), $Xs = \mu e$ tenemos que $x_i s_i = \mu$. Ya que x_i es positivo, s_i es también positivo, y luego $s > 0$. Luego, el multiplicador de Lagrange y corresponde a la solución dual factible (y, s) . Además, cuando μ es pequeño, la condición de holguras complementarias están cerca de ser satisfechas.

Asumamos que $\bar{x} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)^T > 0$, $\bar{s} = (\bar{s}_1, \bar{s}_2, \dots, \bar{s}_n)^T > 0$ y

$\bar{y} = (\bar{y}_1, \bar{y}_2, \dots, \bar{y}_n)^T$ son dados, con $A \bar{x} = b$ y $A^T \bar{y} + \bar{s} = c$. Nuestro objetivo es resolver (2) vía el método de Newton. Si definimos

$$g(x_i, s_i) = \frac{\mu}{x_i} - s_i, \quad (2)$$

vemos que esta es la única expresión no lineal del sistema (2), solo necesitamos linealizar esta cuando aplicamos el método de Newton. Para esto consideramos

$$g(x_i, s_i) = 0,$$

y entonces

$$0 = g(\bar{x}_i, \bar{s}_i) = \nabla g(\bar{x}_i, \bar{s}_i) \begin{pmatrix} x_i - \bar{x}_i \\ s_i - \bar{s}_i \end{pmatrix},$$

sustituyendo la expresión que define g obtenemos

$$\bar{s}_i - \frac{\mu}{\bar{x}_i} = \left(-\frac{\mu}{\bar{x}_i^2}, -1 \right) \begin{pmatrix} x_i - \bar{x}_i \\ s_i - \bar{s}_i \end{pmatrix},$$

de aquí

$$s_i = \frac{2\mu}{\bar{x}_i} - \frac{\mu}{\bar{x}_i^2} x_i. \quad (3)$$

Haciendo $\bar{X} = \text{diag}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)$ notamos que (3) se escribe matricialmente como

$$s = 2\mu\bar{X}^{-2}\bar{x} - \mu\bar{X}^{-2}x.$$

Usando $A^T y + s = c$, vemos que

$$x = \frac{1}{\mu} \bar{X}^2 \left[A^T y + 2\mu\bar{X}^{-2}\bar{x} - c \right]. \quad (4)$$

Multiplicando ambos lados de (4) por la matriz A obtenemos

$$b = Ax = \frac{1}{\mu} A\bar{X}^2 \left[A^T y + 2\mu\bar{X}^{-2}\bar{x} - c \right].$$

Consecuentemente,

$$y = (A\bar{X}^2 A^T)^{-1} (A\bar{X}^2 c - \mu b), \quad (5)$$

colocando (5) en (4) obtenemos

$$\Delta x = x - \bar{x} = -\frac{1}{\mu} \bar{X} \left[I - \bar{X} A^T (A\bar{X}^2 A^T)^{-1} A\bar{X} \right] \bar{X} c + \bar{X} \left[I - \bar{X} A^T (A\bar{X}^2 A^T)^{-1} A\bar{X} \right] e,$$

es decir

$$\Delta x = -\frac{1}{\mu} \bar{X} \left[I - \bar{X} A^T (A \bar{X}^2 A^T)^{-1} A \bar{X} \right] \bar{X} c + \bar{X} \left[I - \bar{X} A^T (A \bar{X}^2 A^T)^{-1} A \bar{X} \right] e,$$

la cual es la dirección de búsqueda que se usará en el algoritmo de seguimiento de trayectoria primal que desarrollaremos. Un nuevo punto interior factible es dado por $\bar{x} + \alpha \Delta x$ con un apropiado $\alpha \in (0,1]$.

Ahora examinando nuevamente la dirección de movimiento Δx y definiendo $\bar{P} = I - \bar{X} A^T (A \bar{X}^2 A^T)^{-1} A \bar{X}$ podemos escribir esta como

$$\begin{aligned} \Delta x &= -\frac{1}{\mu} \bar{X} \left[I - \bar{X} A^T (A \bar{X}^2 A^T)^{-1} A \bar{X} \right] \bar{X} c + \bar{X} \left[I - \bar{X} A^T (A \bar{X}^2 A^T)^{-1} A \bar{X} \right] e, \\ &= -\frac{1}{\mu} \bar{X} \bar{P} \bar{X} c + \bar{X} \bar{P} e, \\ &= -\frac{1}{\mu} \bar{X} \bar{P} \bar{X} (c - \mu \bar{X}^{-1} e), \\ &= -\frac{1}{\mu} \left(\bar{X}^2 - \bar{X}^2 A^T (A \bar{X}^2 A^T)^{-1} A \bar{X}^2 \right) (c - \mu \bar{X}^{-1} e), \\ &= -\frac{1}{\mu} \bar{X}^2 (c - A^T y - \mu \bar{X}^{-1} e), \\ &= -\frac{1}{\mu} \bar{X}^2 (s - \mu \bar{X}^{-1} e) = \bar{x} - \frac{1}{\mu} \bar{X}^2 s, \end{aligned} \tag{6}$$

es decir

$$\Delta x = \bar{x} - \frac{1}{\mu} \bar{X}^2 s \tag{7}$$

Esta forma simplificada de Δx será útil posteriormente, además probaremos que cuando x converge a x^* , el vector y converge a la solución óptima dual, y el vector $s = c - A^T y$ converge a el vector óptimo de holguras duales. Por esta razón nos referiremos a (y, s) como el 'dual estimado' en x .

Ejemplo: (Cálculo de la dirección generada por el algoritmo)

Consideremos el problema lineal

$$\begin{aligned} \text{Min } z &= -x_1 - 2x_2, \\ \text{Sujeto a } -2x_1 + x_2 &\leq 2, \\ -x_1 + 2x_2 &\leq 7, \\ x_1 &\leq 3, \\ x_1, x_2 &\geq 0. \end{aligned}$$

Después de añadir variables de holgura y poner el problema en forma estándar, tenemos que la matriz de restricciones y al vector de costos son:

$$A = \begin{pmatrix} -2 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ y } c = (-1 \ -2 \ 0 \ 0 \ 0)^T$$

Calculamos la dirección generada por el algoritmo con punto inicial

$$x = x_0 = (0,5 \ 0,5 \ 2,5 \ 6,5 \ 2,5)^T,$$

usamos $\mu = 10$. Entonces

$$c - \mu X^{-1}e = \begin{pmatrix} -1 \\ -2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} - 10 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,1539 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -21,000 \\ -22,000 \\ -4,000 \\ -1,539 \\ -4,000 \end{pmatrix}$$

ya que

$$AX = \begin{pmatrix} -1 & 0,5 & 2,5 & 0 & 0 \\ -0,5 & 1 & 0 & 6,5 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0 & 0 & 2,5 \end{pmatrix} \text{ y}$$

$$AX^2A^T = \begin{pmatrix} 7,50 & 1,00 & -0,50 \\ 1,00 & 43,50 & -0,25 \\ -0,50 & -0,25 & 6,50 \end{pmatrix},$$

Obtenemos

$$y = (AX^2 A^T)^{-1} AX^2 (c - \mu X^{-1} e) = \begin{pmatrix} -2,7832 \\ -1,5908 \\ -4,9291 \end{pmatrix},$$

$$s = c - A^T y = \begin{pmatrix} -3,2280 \\ 3,9647 \\ 2,7832 \\ 1,5908 \\ 4,9291 \end{pmatrix},$$

y

$$\Delta x = x - \frac{1}{\mu} X^2 s = \begin{pmatrix} 0,5807 \\ 0,4009 \\ 0,7605 \\ -0,2211 \\ -0,5807 \end{pmatrix}.$$

1.1 MEDIDA DE PROXIMIDAD

La trayectoria $\{x(\mu): \mu > 0\}$ es una curva continua en el interior de la región factible del problema primal (P) y cuando $\mu \rightarrow 0$ converge a la solución óptima de (P). Sin embargo, es difícil hallar el verdadero mínimo $x(\mu)$ del problema $(P\mu)$ para cada $\mu > 0$. De esta forma si renunciamos a la idea de hallar puntos centrados $x(\mu)$, lo que el algoritmo generará son puntos aproximadamente centrados. Así, es necesario tener una medida o criterio de cercanía para determinar cuando un punto x es 'próximo' a $x(\mu)$.

¿Qué es una medida de cercanía a la trayectoria central?

Para un valor dado de μ , x es «cercano» a la trayectoria central si, para algún vector de holgura dual s , las componentes de $x_j s_j$ son aproximadamente iguales a μ .

Roos y Vial [2] definen la siguiente medida de proximidad para la distancia de un punto interior factible x a $x(\mu)$.

Definición.

Dado el punto interior estrictamente factible x y dado $\mu > 0$, la medida de proximidad $\delta(x, \mu)$ es definida por

$$\delta(x, \mu) = \min_s \left\{ \left\| \frac{Xs}{\mu} - e \right\| : A^T y + s = c, y \in R^m \right\}$$

donde $\|\cdot\|$ denota la norma euclidiana.

La única solución de este problema de minimización convexo es denotado por $s(x, \mu)$. Así podemos también escribir

$$\delta(x, \mu) = \left\| \frac{Xs(x, \mu)}{\mu} - e \right\|$$

El siguiente lema establece una propiedad de $\delta(x, \mu)$.

Lema 1:

Para cada $\mu > 0$, $\delta(x(\mu), \mu) = 0$. Recíprocamente si $\delta(x, \mu) = 0$, entonces x debe ser la solución óptima de (P_μ) .

Prueba.

Observe que $\delta(x, \mu) \geq 0$, así 0 es el valor mínimo del problema convexo dado en la definición. Como $x(\mu)$ es la solución óptima del problema (P_μ) y ya que el par $(y(\mu), s(\mu))$ asociado a el, satisface

$$A^T y(\mu) + s(\mu) - c = 0, \text{ así como también} \\ X(\mu)s(\mu) = \mu e, \text{ vemos que}$$

$$\delta(x(\mu), \mu) = \left\| \frac{x(\mu)s(\mu)}{\mu} - e \right\| = 0$$

luego $x(\mu)$ da el mínimo valor al problema convexo de la definición, en otras palabras

$$\delta(x(\mu), \mu) = 0$$

Recíprocamente, como el problema (P_μ) tiene una única solución, si $\delta(x, \mu) = 0$ entonces x debe ser la solución óptima del problema (P_μ) . \square

El siguiente lema debido a Roos y Vial [2] establece una relación entre la medida $\delta(x, \mu)$ y la norma del vector Δx .

Lema 2:

Para un x y μ dados tenemos

$$\delta(x, \mu) = \|X^{-1} \Delta x\|$$

Prueba.

Sabemos que el vector Δx es determinado de

$$\Delta x = x - \frac{1}{\mu} X^2 s$$

de donde

$$X^{-1} (x - \Delta x) = \frac{1}{\mu} X s,$$

$$e - \bar{X}_{\Delta x}^{-1} = \frac{1}{\mu} X s,$$

de donde

$$\left\| \frac{Xs}{\mu} - e \right\| = \|X^{-1} \Delta x\|,$$

$$\delta(x, \mu) = \|X^{-1} \Delta x\| \quad \square$$

1.2 SELECCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE BARRERA

La trayectoria central está conformado por los minimizadores de una familia de problemas de programación convexos con diferentes parámetros μ , esta curva es continua en μ y lleva a la solución óptima del problema (P) cuando μ tiende a

cero. Es obvio que la selección de los parámetros de barrera afecta significativamente la velocidad de convergencia y el número total de iteraciones.

La forma más común de selección los parámetros de barrera es usar una sucesión geométrica del siguiente tipo: $\mu_{k+1} = (1 - \theta)\mu_k$.

Cuando $\theta = \frac{\gamma}{\sqrt{n}}$, $\gamma \in <0,1>$, se ha reportado que la función de barrera

logarítmica trabaja bien en la práctica y proporciona un análisis de complejidad simple que puede ser fácilmente generalizado.

En particular, si seleccionamos $\mu_{k+1} = (1 - \theta)\mu_k$ para $k = 0, 1, 2, \dots$ y terminamos las iteraciones cuando $\mu_k \leq e^{-L}$ para algún número grande $L > 0$, entonces requerimos que

$$(1 - \theta)^{k'} \mu_0 \leq e^{-L}$$

ó

$$k' \ln(1 - \theta) + \ln \mu_0 \leq -L$$

De este modo,

$$\ln \mu_0 + L \leq -k' \ln(1 - \theta).$$

Ya que $-k' \ln(1 - \theta) \geq k' \theta$, es suficiente escoger $k' \theta \geq \ln \mu_0 + L$.

En estas palabras, cuando

$$k' \geq \frac{1}{\theta} (\ln \mu_0 + L),$$

podemos terminar las iteraciones con $\mu_k \leq e^{-L}$.

Observe que en la sucesión geométrica atrae nuestra atención el estadio de θ , el cual realmente controla la razón de convergencia de todo el proceso iterativo. Si deseamos diseñar un algoritmo en tiempo polinomial (aun sin considerar lo complicado que puede ser cada paso) requerimos que $\frac{1}{\theta}$ sea un factor polinomial en el tamaño del problema.

1.3 ALGORITMO DE SEGUIMIENTO DE TRAYECTORIA PARA EL PROBLEMA PRIMAL

Los resultados de las secciones previas sugieren el siguiente algoritmo para la solución de (P).

Algoritmo

Datos:

$\beta \in <0,1>$ es el parámetro de proximidad,

$\theta = \frac{1}{6\sqrt{n}}$ es el parámetro de reducción,

μ_0 es un valor inicial del parámetro de barrera,

x^0 un punto interior inicial factible de (P) con $\delta(x^0, \mu_0) \leq \beta$,

L es el tamaño del problema.

Paso 0:

Sea $k := 0$

Paso 1:

Si $\mu_k \leq e^{-L}$ entonces parar, sino ir al siguiente paso.

Paso 2:

Calcular

$$y^k := (AX_k^2 A^T)^{-1} (AX_k^2 (c - \mu_k X_k^{-1} e))$$

$$s^k := c - A^T y^k,$$

$$\Delta x^k := x^k - \frac{1}{\mu_k} X_k^2 s^k$$

donde $X_k := \text{diag} (x_1^k, x_2^k, \dots, x_n^k)$

$$e := (1, 1, \dots, 1)^T,$$

Paso 3:

$$\text{Sea } \delta(x^k, \mu_k) := \|X_k^{-1} \Delta x^k\|$$

Si $(\delta(x^k, \mu_k) \leq \beta)$ hacer

$$\mu_{k+1} := (1 - \theta)\mu_k,$$

$$x^{k+1} := x^k + \Delta x^k,$$

$$k := k + 1,$$

ir al paso 1.

Según D. den Hertog [1] se define

Definición

Un algoritmo de seguimiento de trayectoria será llamado un:

a) Algoritmo de paso largo

Si $\theta \in (0,1)$ es constante independiente de n y ε ;

b) Algoritmo de paso medio

Si $\theta = \frac{\gamma}{\sqrt{n}}$ donde $\gamma > 0$ es una constante arbitraria, posiblemente grande e independiente de n y ε .

c) Algoritmo de paso corto

Si $\theta = \frac{\gamma}{\sqrt{n}}$, γ es pequeño (por ejemplo, $1/6$) y tal que, después de una reducción de μ , un paso de Newton de longitud unitaria es suficiente para llevarlo a la vecindad de un nuevo μ -centro.

El algoritmo de paso largo parece ser el más adecuado para propósitos prácticos. Sin embargo, es posible obtener un resultado que muestre que la complejidad teórica de estos algoritmos es inferior a la complejidad de los algoritmos de paso medio y corto. Es debido a esto que solo presentamos un algoritmo de seguimiento de trayectoria de paso corto. La figura 1 muestra algunas iteraciones para el algoritmo de paso largo y paso medio para un determinado problema de programación lineal. La figura 2 muestra algunas iteraciones del algoritmo de paso corto.

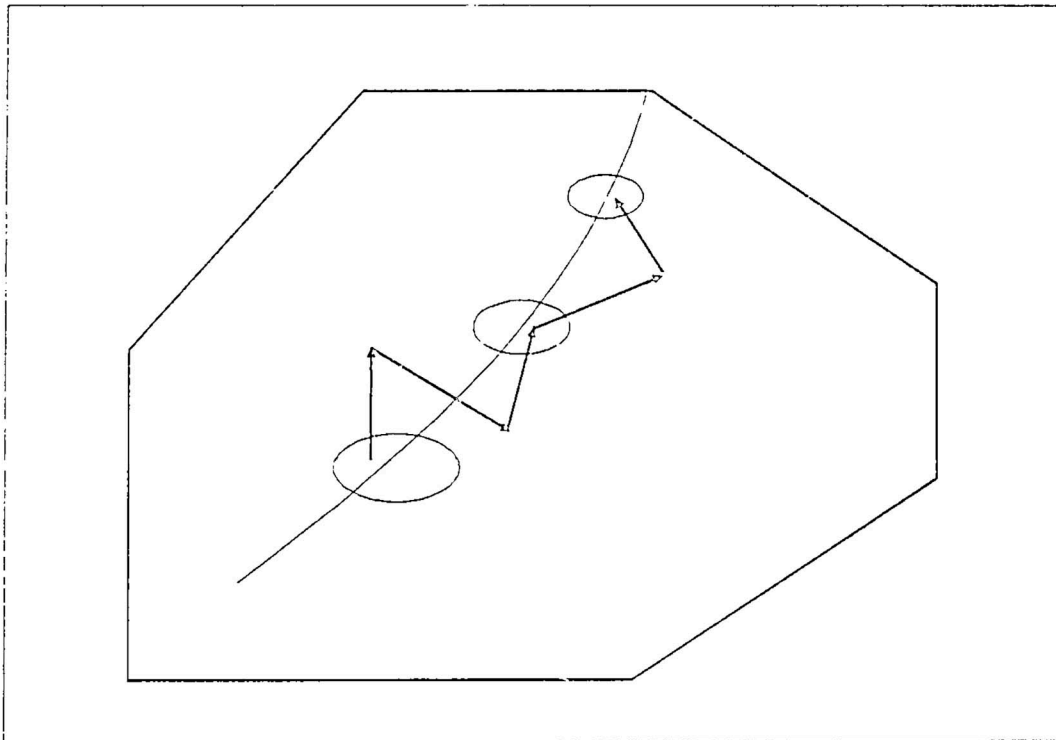


Fig.1. Interacciones del algoritmo de paso largo (medio).

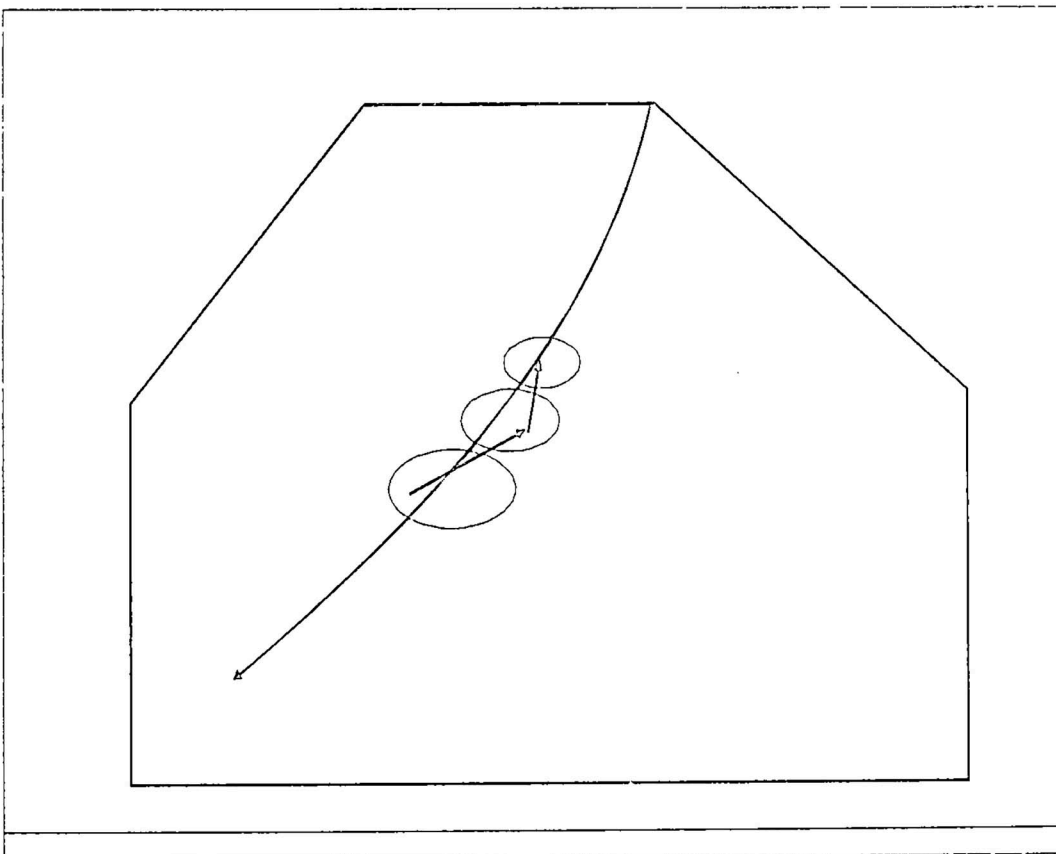


Fig.2. Interacciones del algoritmo de paso corto.

2. Análisis del algoritmo

En esta sección iniciamos el análisis del algoritmo, dando una serie de lemas para llegar finalmente al teorema que establece la complejidad polinomial del algoritmo.

En algunas demostraciones, definimos un vector $t = \frac{Xs}{\mu}$ cuyas componentes son $t_j = \frac{x_j s_j}{\mu}$. Usando esta notación, la medida de proximidad puede ser expresada como

$$\delta(x, \mu) = \|t - e\| = \left[\sum_{j=1}^n (t_j - 1)^2 \right]^{1/2}$$

Empezamos probando que si $\delta(x, \mu) < 1$, los puntos generados por aplicación del método de Newton para resolver (2) son factibles y su medida de proximidad decrece cuadráticamente. Esto es establecido en el siguiente lema adoptado de Roos y Vial [2].

Lema 1: (Reducción cuadrática en la medida de proximidad)

Sea x estrictamente factible para el problema primal (P), y sea $\bar{x} = x + \Delta x$. Si $\delta(x, \mu) < 1$, entonces \bar{x} es estrictamente factible y $\delta(\bar{x}, \mu) \leq \delta(x, \mu)^2$.

Prueba.

Primero probaremos que \bar{x} es factible. Ya que $A\bar{x} = b$ y $A\Delta x = 0$, se sigue $A\bar{x} = b$, así solo necesitamos probar que $\bar{x} > 0$. Para probar esto escribimos $\bar{x} = x + \Delta x = X(e + X^{-1}\Delta x)$. Ahora por hipótesis $\delta(x, \mu) = \|X^{-1}\Delta x\| < 1$; de aquí que cada componente de $X^{-1}\Delta x$ es menor que 1 en valor absoluto. Se sigue que $e + X^{-1}\Delta x > 0$, y luego $\bar{x} > 0$.

Para probar que $\delta(\bar{x}, \mu) \leq \delta(x, \mu)^2$ primero note que

$$\delta(\bar{x}, \mu) = \min_{\bar{s}} \left\{ \left\| \frac{\bar{X}\bar{s}}{\mu} - e \right\| : A^T \bar{y} + \bar{s} = c \right\} \leq \left\| \frac{\bar{X}s}{\mu} - e \right\|$$

donde $\bar{X} = \text{diag}(\bar{x})$ y s es la holgura dual estimada en x . Usando la relación

$$\bar{x} = x + \Delta x = x + x - \frac{1}{\mu} X^2 s = 2x - \frac{1}{\mu} X^2 s$$

y la relación $\bar{X}s = S\bar{x}$ donde $S = \text{diag}(s)$, obtenemos

$$\frac{\bar{X}s}{\mu} = \frac{S\bar{x}}{\mu} = \frac{2Sx}{\mu} - \frac{SX^2s}{\mu^2} = \frac{2Xs}{\mu} - \frac{(XS)(Xs)}{\mu^2}$$

sea

$$t = \frac{Xs}{\mu} \quad \text{y} \quad T = \text{diag}(t) = \frac{Xs}{\mu}$$

Entonces

$$\frac{\bar{X}s}{\mu} - e = 2t - T^2 e - e$$

De este modo

$$\delta(\bar{x}, \mu)^2 = \sum_{j=1}^n (2t_j - t_j^2 - 1)^2 = \sum_{j=1}^n (t_j - 1)^4 \leq \left[\sum_{j=1}^n (t_j - 1)^2 \right]^2 = \delta(x, \mu)^4$$

y luego

$$\delta(\bar{x}, \mu) \leq \delta(x, \mu)^2 \quad \square$$

La importancia de este lema es evidente si repetidamente reemplazamos x obtenemos una sucesión de puntos que converge cuadráticamente a $x(\mu)$.

El siguiente lema, tomado de Roos y Vial [2] da una cota sobre la medida de proximidad de x con respecto a un nuevo valor (reducido) del parámetro de barrera $\bar{\mu}$.

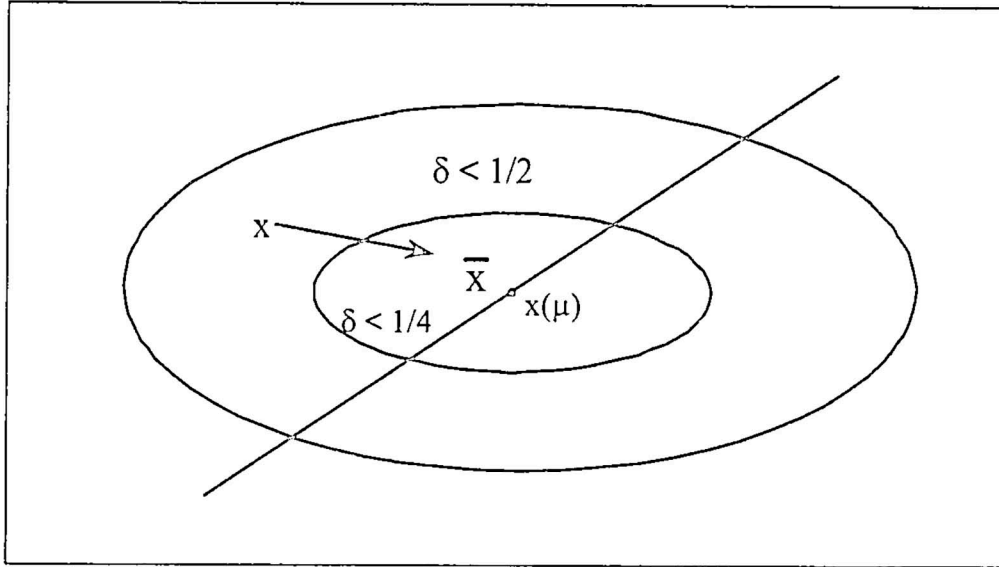


Fig. 3: Convergencia cuadrática en una vecindad de un μ -centro.

Lema 2:

Sea $\bar{\mu} = (1 - \theta)\mu$, con $0 < \theta < 1$, entonces

$$\delta(x, \bar{\mu}) \leq \frac{1}{1-\theta} (\delta(x, \mu) + \theta \sqrt{n})$$

Prueba 1.

Por la definición de la medida de proximidad tenemos

$$\begin{aligned} \delta(x, \bar{\mu}) &= \min_{\bar{s}} \left\{ \left\| \frac{X\bar{s}}{\bar{\mu}} - e \right\| : A^T \bar{y} + \bar{s} = c \right\} \\ &\leq \left\| \frac{Xs}{\bar{\mu}} - e \right\| = \left\| \frac{Xs}{(1-\theta)} - e \right\| \\ &= \left\| \frac{t}{1-\theta} - e \right\| \\ &\leq \frac{1}{1-\theta} (\|t - e\| + \theta \|e\|). \end{aligned}$$

Ya que $\|t - e\| = \delta(x, \mu)$ y $\|e\| = \sqrt{n}$ esto implica el lema. \square

Ahora combinamos los resultados de los lemas 2 y 3, para obtener una cota sobre las medidas de proximidad de un punto obtenido por un paso de Newton, para un nuevo valor del parámetro de barrera.

En particular, si $\delta(x, \mu) \leq \frac{1}{2}$ y la reducción en μ es suficientemente conservadora (esto es, θ es cercano a 1) entonces también $\delta(\bar{x}, \bar{\mu}) \leq \frac{1}{2}$. Este es precisamente el contenido del siguiente lema tomado de Roos y Vial [2].

Lema 3:

Sea x un punto estrictamente factible para el problema primal y suponga que $\delta(x, \mu) \leq \frac{1}{2}$. Sea $\bar{x} = x + \Delta x$ y suponga que $\theta = \frac{1}{6\sqrt{n}}$.

Entonces $\delta(\bar{x}, \bar{\mu}) \leq \frac{1}{2}$.

Prueba.

Usando el lema 1 y el lema 2 sucesivamente, podemos escribir

$$\begin{aligned} \delta(\bar{x}, \bar{\mu}) &\leq \frac{1}{1-\theta} (\delta(\bar{x}, \mu) + \theta\sqrt{n}) \\ &\leq \frac{1}{1-\theta} \left(\delta(x, \mu)^2 + \theta\sqrt{n} \right) \\ &\leq \frac{1}{1-\theta} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{6} \right) = \frac{5}{12(1-\theta)} \leq \frac{1}{2} \end{aligned}$$

y luego

$$\delta(\bar{x}, \bar{\mu}) \leq \frac{1}{2} \quad \square$$

De los lemas 3 y 4 podemos concluir que si tenemos un punto estrictamente factible x_0 y un parámetro de barrera satisfaciendo $\delta(x_0, \mu_0) \leq \frac{1}{2}$, entonces la sucesión de puntos iterados (x_k, μ_k) obtenida por tomar repetidamente un solo paso de Newton y reducir μ por el factor $\left(1 - \frac{1}{6\sqrt{n}}\right)$ es estrictamente factible y mantiene una medida de proximidad $\delta(x_k, \mu_k) \leq \frac{1}{2}$.

¿Convergerá esta sucesión a una solución óptima cuando μ tiende a cero?

El siguiente lema, tomado de Roos y Vial [2], nos ayudará a responder esta pregunta.

Este lema proporciona cotas sobre la brecha dual en un punto x en términos de μ y $\delta(x, \mu)$.

Lema 4: (Brecha dual acotada)

Sea x un punto estrictamente factible para el problema primal, y sea (y, s) el dual estimado en x con respecto a μ . Si $\delta(x, \mu) \leq \delta \leq 1$ entonces (y, s) es dual factible y

$$\mu(n - \delta\sqrt{n}) \leq c^T x - b^T y \leq \mu(n + \delta\sqrt{n})$$

Prueba.

Primero probaremos la factibilidad dual. Por definición $A^T y + s = c$, de aquí solo necesitamos probar que $s \geq 0$.

Ahora por hipótesis

$$\delta(x, \mu) = \left\| \frac{Xs}{\mu} - e \right\| \leq 1$$

cada componente de $\frac{Xs}{\mu} - e$ es a lo más 1 en valor absoluto. Esto implica que $x_j s_j \geq 0$ para todo j , y como $x > 0$, se sigue que $s \geq 0$.

Debido a que x es factible para el primal y (y, s) es factible para el dual,

$$c^T x - b^T y = x^T s .$$

Ahora

$$\Delta x = x - \frac{1}{\mu} X^2 s = X e - \frac{1}{\mu} X^2 s ,$$

de aquí

$$s = \mu X^{-1}(e - X^{-1} \Delta x) .$$

Consecuentemente, la brecha dual es

$$\begin{aligned} x^T s &= \mu x^T X^{-1} (e - X^{-1} \Delta x) = \mu e^T (e - X^{-1} \Delta x) \\ &= \mu (n - e^T X^{-1} \Delta x), \end{aligned}$$

así tenemos que

$$\mu(n - \|e\| \|X^{-1} \Delta x\|) \leq x^T s \leq \mu(n + \|e\| \|X^{-1} \Delta x\|) ,$$

ya que $\|X^{-1} \Delta x\| = \delta(x, \mu) \leq \delta$, obtenemos el resultado deseado

$$\mu(n - \delta \sqrt{n}) \leq x^T s \leq \mu(n + \delta \sqrt{n}) \quad \square$$

De este lema se sigue que cuando el parámetro de barrera tiende a cero, los puntos iterados convergen a la solución óptima. El teorema siguiente, tomado de Roos y Vial [2], da una cota superior sobre el número de iteraciones requeridos por el algoritmo. En el algoritmo usaremos $\beta = 1/2$.

Teorema 1: (Complejidad del algoritmo de paso corto)

Asumamos que el algoritmo es inicializado con x_0 y $\mu_0 > 0$ tal que $\delta(x_0, \mu_0) \leq \frac{1}{2}$. Asumamos que en cada iteración un solo paso de Newton es tomado, y que

el parámetro de barrera es adaptado por $\mu_{k+1} = (1 - \theta)\mu_k$, donde $\theta = \left(1 - \frac{1}{6\sqrt{n}}\right)$.

Entonces el número de iteraciones requeridas para encontrar una solución con brecha dual de a lo más ε está acotada por $6\sqrt{n}M$ donde $M = \ln \left(1.5 \frac{n\mu_0}{\varepsilon} \right)$.

Prueba.

Después de la k -ésima iteración tenemos $\mu_k = \theta^k \mu_0$. Sea x el punto obtenido, y y el correspondiente dual estimado. El lema previo implica que x es primal factible,

y es dual factible, y $c^T x - b^T y \leq \mu_k (n + \delta(x, \mu_k) \sqrt{n}) \leq \mu_k (1.5n) = 1.5n\mu_0 \left(1 - \frac{1}{6\sqrt{n}} \right)^k$

Entonces, el algoritmo terminará si $1.5n\mu_0 \left(1 - \frac{1}{6\sqrt{n}} \right)^k \leq \varepsilon$ o equivalente si

$$k \ln \left(1 - \frac{1}{6\sqrt{n}} \right) \leq -\ln \left(1.5 \frac{n\mu_0}{\varepsilon} \right)$$

Ya que el logaritmo del lado izquierdo es negativo, esta condición implica que

$$-k \ln \left(1 - \frac{1}{6\sqrt{n}} \right) \geq M$$

Usando la desigualdad

$$-\ln(1 - \alpha) \geq \alpha \quad \forall 0 < \alpha < 1,$$

esta inecuación se mantiene válida si $\frac{k}{6\sqrt{n}} \geq M$ esto es, si $k \geq 6\sqrt{n} M$.

Entonces tenemos la cota requerida sobre el número de iteraciones.

REFERENCIAS

- [1] *Den Hertog, D., Interior-Point Approach To Linear, Quadratic, and Convex Programming: Algorithms and Complexity, Klumer Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 1993.*
- [2] *C. Roos and J.- Ph. Vial. A polynomial method of Aproximate Centers for Linear Programming. Math. Programming, 54:295-305, 1992.*

Calorimetría de combustión: Un método termoquímico para la determinación experimental de entalpías de formación de compuestos orgánicos.

Juan Z. Dávalos, María Victoria Roux, Pilar Jiménez*

RESUMEN

En este trabajo se presenta una revisión sobre los fundamentos y la metodología experimental de la calorimetría de combustión. Esta técnica se considera como uno de los métodos termoquímicos más adecuados para la determinación experimental de las entalpías molares de formación de compuestos orgánicos, datos de importancia crucial para la discusión de la energética de enlaces y reactividad moleculares.

Introducción

En la actualidad el consumo y producción de energía no-contaminante, la producción y control eficaz de alimentos, la preservación del medio ambiente, la

*Instituto de Química-Física «Rocasolano», C.S.I.C. Departamento de Estructura y Dinámica Molecular c/ Serrano 119, 28006 Madrid. España.

obtención de nuevos fármacos, etc. constituyen algunos de los problemas críticos que interesan y preocupan a la sociedad. El estudio científico-tecnológico de estos problemas requiere la comprensión molecular de los mismos, que hace posible no solo la explicación satisfactoria de los mecanismos y cambios estudiados sino que también permite el desarrollo de nuevas tecnologías y nuevos materiales.

La Termoquímica Molecular estudia la estabilidad termodinámica y la energética de los enlaces químicos de las moléculas. Sus conocimientos constituyen una información valiosa para diversas áreas que van desde la ciencia básica hasta las aplicaciones tecnológico-industriales.

La Termoquímica dispone de una considerable variedad de métodos experimentales [1] para determinar los cambios energéticos que se producen en las reacciones químicas, que contribuyen a entender las relaciones energético-estructurales y de reactividad de las especies químicas estudiadas.

Uno de los métodos experimentales termoquímicos que tiene especial relevancia particularmente en la química-física-orgánica es la calorimetría [2]. Las medidas calorimétricas proporcionan información experimental directa, que a menudo no se puede obtener por cualquier otro método, de la energética de los enlaces en un rango amplio de energías que van desde las interacciones moleculares débiles hasta las más fuertes como las que se dan en los enlaces covalentes. Muchos procesos físico-químicos de importancia en la química orgánica incluyen transferencias de calor que se pueden medir o determinar (con precisión mejor que ± 0.4 kJ mol) mediante calorímetros relativamente sencillos y baratos de construir.

La calorimetría de combustión es uno de los métodos calorimétricos más ampliamente usados para obtener entalpías de formación de compuestos orgánicos y de varios organometálicos [3]. Esta basado en la combustión, generalmente en atmósfera de O_2 , de un compuesto que, como consecuencia, sufre la total ruptura de su esqueleto carbonado. La combustión produce cambios de temperatura en el calorímetro, los que se miden en función del tiempo que dura el experimento. Estas medidas permiten determinar la energía de combustión del compuesto, $\Delta_c U$, con una precisión del orden o mejor que 0.02%.

El valor de la $\Delta_c U$ de los compuestos estudiados en estado condensado, sirve para calcular las correspondientes entalpías molares de combustión, $\Delta_c H^\circ$ (cd., 298,15°K) y de formación, $\Delta_f H^\circ$ (cd., 298,15°K), en condiciones estándar y a 298,15°K. Para calcular la entalpía molar de formación en fase gaseosa del compuesto, $\Delta_f H^\circ(g, 298,15^\circ K)$, es necesario determinar su entalpía de transición

desde el estado condensado al gaseoso por métodos directos (calorimétricos) o indirectos (medidas de presión de vapor) [4].

Una de las mayores limitaciones de la calorimetría de combustión convencional o de “macrocombustión”, para el estudio de compuestos costosos o de difícil síntesis; es la cantidad de muestra requerida (entre 0,5 y 1 g por experimento). Sin embargo, en la última década y con la ayuda de técnicas analíticas y dispositivos de control modernos (balanzas con resolución de 0,1 μg , microtituladores, técnicas cromatográficas, etc.) se han podido emplear calorímetros de “microcombustión” para estudiar compuestos con, incluso, unos pocos miligramos de muestra [5].

Consideraciones generales

El estudio experimental de un proceso termoquímico consiste esencialmente de dos partes, la calorimétrica y la química. La parte calorimétrica incluye la determinación de cantidades energéticas y la parte química, la especificación del tipo de reacción junto con la medida del número de moles de todos los compuestos de la reacción.

Los métodos calorimétricos, conocidos también como métodos de la “1ª ley de la Termodinámica”, permiten determinar las entalpías de formación o de reacción, utilizando calorímetros altamente termorregulados y de conocida capacidad calorífica (equivalente energético). Existen varios tipos de calorímetros [6], que se emplean según los procesos específicos estudiados. En algunos de ellos se miden directamente el calor absorbido o producido por el proceso, y en muchos otros se miden más bien los cambios de temperatura producidos por el proceso.

Uno de los calorímetros más ampliamente usados es el de tipo “*isoperibol*”. En estos el ambiente se mantiene a temperatura constante y el intercambio de calor entre el calorímetro y sus alrededores es pequeño, controlado y determinado por las conocidas leyes de transferencia de calor de Newton.

Las medidas experimentales, con las correcciones necesarias y el tratamiento de datos adecuado, permiten el cálculo de las entalpías o energías de las reacciones estudiadas. Estas magnitudes se suelen expresar en términos referidos al estado estándar ($p^0 = 10^5 \text{ Pa}$) [7] y a la temperatura de 298,15°K.

La determinación del equivalente energético del calorímetro -ε-, relacionada con el “calibrado” del mismo, se puede realizar de dos maneras: 1/ eléctricamente, 2/ utilizando el proceso o reacción química de un patrón o sustancia estándar cuya ΔU_r (ΔH_r) está bien determinada.

Calorimetría de combustión

La calorimetría de combustión es considerada como uno de los métodos experimentales más adecuados para la determinación directa y precisa de las entalpías de formación de compuestos en estado condensado¹. La combustión en atmósfera de O₂ del compuesto tiene lugar en el interior de un recipiente presurizado (bomba) y se obtiene principalmente CO₂ (combustión completa), H₂O y otros productos finales.

En esta calorimetría es imprescindible que tanto los productos iniciales y los productos finales como sus correspondientes estados estén rigurosamente bien definidos. Tales condiciones se obtienen con relativa facilidad cuando se estudian compuestos orgánicos que contienen C, H, O, N, pero las dificultades son mayores para los que incluyen azufre, halógenos (F, Cl y Br) y sobre todo los organometálicos [8].

PREPARACIÓN, CONTROL Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS.

Antes y después de realizar un experimento calorimétrico es importante realizar mediciones y controles con todos los componentes del proceso de combustión. Así, con respecto a:

- la sustancia estudiada,
 - es imprescindible que tenga una pureza >99 %, la que es controlada y asegurada por técnicas como la cromatografía de gases, HPLC, DSC, NMR, IR, etc.,
 - deben quedar bien establecidas sus propiedades termodinámicas (c_p , transiciones de fase, etc.), realizando mediciones, p.ejem. con DSC,
 - si es sólido conviene prensarlo en forma de pastilla y si es líquido o sólido higroscópico o que sublima, encapsularlo en una bolsa de polietileno, poliéster u otro material adecuado y perfectamente caracterizado,

¹ La calorimetría de llama es la adecuada para estudiar la combustión de gases [4].

- las cantidades de masa requeridas tienen que ser determinadas con una precisión $< \pm 2 \mu\text{g}$,
- el O_2 de la bomba de combustión, es necesario que sea de alta pureza y sin materias orgánicas. La presión del O_2 en la bomba suele ser $\sim 3,04 \text{ MPa}$.,
- los productos finales, tienen que ser caracterizados y controlados utilizando técnicas analíticas (cromatografía iónica y de gases, titulación y valoración de disoluciones, tubos de absorción Dragüer, etc.) y técnicas espectroscópicas (visible-UV, FTIR, Raman, etc.).

Finalmente es importante asegurar la combustión completa del compuesto estudiado mediante análisis cuantitativo de CO_2 ; en caso contrario será necesario el uso de sustancias auxiliares (vaselina, ácido benzoico, etc.) y/o introducir modificaciones en la metodología experimental (p.ejem. aumentando o disminuyendo la presión del O_2).

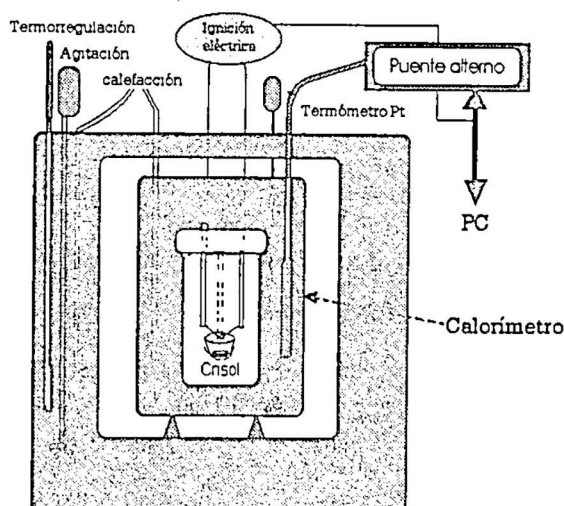


Fig.1. Esquema de un calorímetro "isoperibol"

DESCRIPCIÓN DEL CALORÍMETRO DE COMBUSTIÓN.

El calorímetro de combustión consiste básicamente de una bomba y de un sistema de medida o calorímetro propiamente dicho.

La bomba está construida de una aleación especial, p.ejem. "Illium"² o acero inoxidable con revestimiento interno de Pt o de Ta. El calorímetro propiamente dicho

² Una aleación con 66,6 % Ni; 18% Cr; 8,5% Cu; 3,3% W; 2 Al; 1% Mn; 0,6% (Ti+B+Si).

es una vasija llena de agua, o como en el caso de los calorímetros “aneroides” un bloque metálico (de Cu o Ag), en cuyo interior está situada la bomba. Según el movimiento la bomba se puede distinguir dos tipos de calorímetros:

- Calorímetro con bomba estática, adecuado para estudiar sustancias que contiene CHON, e incluso I y F.
- Calorímetro con bomba móvil, especialmente el de bomba rotatoria (rotación alrededor del eje horizontal o vertical) que permite obtener mezclas de composición homogénea entre los distintos contenidos del estado final de la bomba, adecuado para estudiar sustancias que contienen CHOS, CHO_X (X= Cl, Br, I), y varios organometálicos [8].

En la fig.1 se muestra un típico calorímetro “*isoperibol*”. El baño está termostatzado a una temperatura constante T_b (~25 °C) con una estabilidad mejor que $\pm 0,001$ °C.

MEDIDAS CALORIMÉTRICAS

En la fig.2 muestra la curva del registro temperatura vs. tiempo (T vs t) de un experimento típico de combustión que dura ~1h. Las medidas de temperatura se registran de modo automático con un termómetro de resistencia de Pt (25 Ω) que va unido a un puente alterno de resistencias. La precisión de las medidas es de $\pm 0,00005$ °C [9].

La curva T vs t se divide en tres partes o periodos: inicial, principal y final. En los periodos inicial y final los cambios de temperatura son debidos al flujo de calor proveniente del baño y al calor generado por agitación del calorímetro. El periodo principal empieza a la temperatura T_i cuando se inicia la combustión del compuesto que produce el súbito incremento térmico (entre 1 y 2 °C) y finaliza a la temperatura T_f , próxima a la del baño, T_b .

Del tratamiento de datos obtenidos de la curva Tvs t [10,11] se obtiene el denominado incremento de temperatura adiabático, que vendría a ser el incremento producido por la combustión del compuesto en un calorímetro adiabático,

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + \Delta T_{corr} \quad (1)$$

ΔT_{corr} representa las correcciones de no-adiabatismo, debidos tanto a la agitación térmica del calorímetro como al intercambio de calor con el baño ($q_{agit} + q_{ex}$).

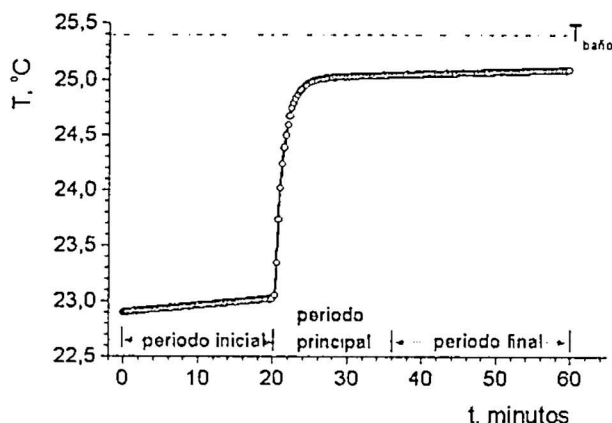


Fig.2. Curva T vs t de un experimento típico de calorimetría.

DETERMINACIÓN DEL EQUIVALENTE ENERGÉTICO DEL CALORÍMETRO, ε_0 .

Es práctica habitual determinar ε_0 ("calibrado del calorímetro") utilizando la combustión del ácido benzoico (sustancia de referencia primaria) cuya energía másica de combustión, $\Delta_c u$ ha sido determinada con precisión bajo condiciones específicas certificadas por el NIST (-26434 ± 3 J/g para la muestra estándar de referencia 39j), de modo que,

$$\varepsilon_0 = (-m \cdot \Delta_c u^0 / \Delta T_{ad}) - \varepsilon^i \quad (2)$$

m , es la masa del ac. benzoico quemado, ε^i es la suma de las capacidades caloríficas de los elementos que contiene la bomba en el estado inicial.

Una vez determinado ε_0 , los experimentos con el compuesto estudiado tienen que ajustarse lo más posible a las condiciones en las que se hizo el calibrado, eliminándose de esta manera los errores sistemáticos personales.

DETERMINACIÓN DE ENTALPIÁS DE COMBUSTIÓN Y DE FORMACIÓN EN ESTADO CONDENSADO

La determinación de $\Delta_c U^0$ (298,15°K) asociado a la conversión de los productos iniciales a finales en sus estados estándar ($p^0 = 10^5$ Pa) y bajo condiciones isotérmicas a la temperatura $T = 298,15^\circ\text{K}$ se muestra en el diagrama adjunto (fig. 3), esta determinación incluye el cálculo de dos términos,

$$\Delta_c U^0 (298,15^\circ\text{K}) = \Delta U_{IBP}(298,15^\circ\text{K}) + \Delta U_\Sigma \quad (3)$$

- ΔU_{IBP} , es el cambio en la energía interna entre los productos iniciales y los finales bajo condiciones isotérmicas de la bomba a 298,15°K.
- $\Delta U_S = \Delta U_{S,i} + \Delta U_{S,f}$ es la reducción de ΔU_{IBP} al estado estándar, conocido también como las “correcciones de Washburn” [12], ampliamente descritas por Hubbard y col. [11] para compuestos tipo CHON, CHOS y CHOX (X=Cl, Br, I) y representan menos del 0,5% de la energía de combustión determinada.

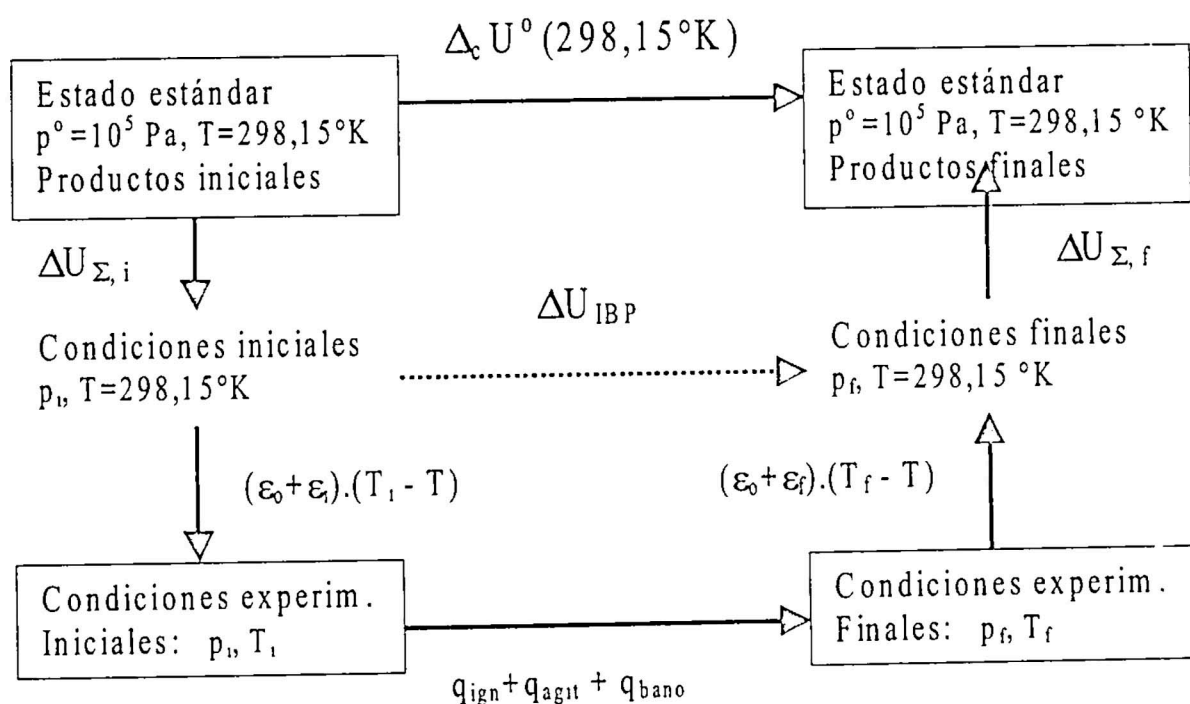


Fig. 3. Esquema de la reducción de resultados calorimétricos al estado estándar.

Se considera como incertidumbre de $\Delta_c U^\circ$, a $2s_{U_o}$ [13] donde la desviación estándar s_{U_o} incluye: las incertidumbres y desviaciones estadísticas de las medidas realizadas [ϵ_o , $\Delta u(\text{ac. benzoico})$, $\Delta u(\text{sust. auxiliares})$].

La entalpía molar de combustión en el estado estándar y a $T = 298,15^\circ\text{K}$ queda establecida como,

$$\Delta_c H_m^\circ (298,15^\circ\text{K}) = \Delta_c U^\circ (298,15^\circ\text{K}) + \Delta(pV)^\circ \quad (4)$$

donde $\Delta(pV)^\circ = RT \cdot \Delta n$, Δn es la variación en el número de moles de las especies gaseosas de la combustión.

Para el cálculo de la entalpía estándar de formación de la sustancia estudiada en su estado condensado, $\Delta_f H^\circ$ (cd., 298,15°K), se tiene en cuenta las entalpías de formación de los compuestos formados en el estado final de la combustión: CO_2 , H_2O y otros como H_2SO_4 si el compuesto incluye S, XH si incluye halógenos ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br).

Determinación de entalpías de formación en fase gas.

La determinación de la entalpía de transición del estado condensado al estado gas se puede realizar directamente -mediante calorímetros adecuados- o indirectamente, ajustando la ecuación de Clausius-Clapeyron a los datos de las medidas de presión de vapor vs temperatura. Describimos brevemente el método de Efusión de Knudsen para determinar las entalpías de sublimación y el calorímetro de vaporización de Wadsö para determinar las entalpías de vaporización.

MÉTODO DE EFUSIÓN DE KNUDSEN

Es uno de los métodos de Knudsen [4,14] que sirve para determinar las presiones de vapor (entre ~0,05 y 3 Pa) de una sustancia, midiendo el flujo de masa que sublima a través del orificio de la "célula de Knudsen". Los datos (T , p) obtenidos en un determinado rango de temperaturas se ajustan -por el método de mínimos cuadrados- a la ecuación de Clausius-Clapeyron expresada como, $\lg p = -B \cdot T^{-1} + A$. El valor del coeficiente B permite determinar la entalpía de sublimación del compuesto, $\Delta_{\text{sub}} H^\circ (<T>)$, a la temperatura media $<T>$ del rango considerado.

Para calcular $\Delta_{\text{sub}} H^\circ_m$ (298,15°K) es necesario conocer las capacidades caloríficas $C^\circ_{p,m}(\text{g})$ en fase gas, y $C^\circ_{p,m}(\text{cr})$ en fase sólida (cristalina). Las primeras se pueden determinar p.ejem. usando los esquemas de aditividad de grupos de Benson [15] y las segundas, por medidas de DSC.

CALORIMETRÍA DE VAPORIZACIÓN

El calorímetro diseñado por Wadsö [4] permite determinar de modo directo- por compensación eléctrica- la entalpía de vaporización de sustancias líquidas, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_m$ (298,15°K), utilizando muestras de ~100 μg de masa y cuyas presiones de vapor están comprendidas entre 66 y $2.6 \cdot 10^3$ Pa. La precisión del valor de la entalpía determinada puede llegar a ser $\pm 0,08$ kJ/mol.

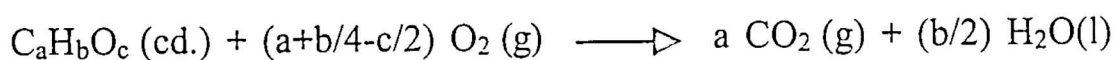
Finalmente, la entalpía molar estándar de formación de un compuesto en fase gas de un compuesto a 298,15°K, se calcula mediante la relación,

$$\Delta_f H^\circ_m (\text{g}, 298,15^\circ\text{K}) = \Delta_f H^\circ (\text{cd.}, 298,15^\circ\text{K}) + \Delta_{\text{sub} \text{ ó } \text{vap}} H^\circ_m (298,15^\circ\text{K}) \quad (1)$$

Parte química del proceso de combustión. Ejemplos de aplicación.

COMPUESTOS QUE CONTIENEN C, H Y O

Se estudian usando calorímetros con bomba estática. La combustión de estos compuestos queda expresada como,



Nuestro grupo ha estudiado sistemáticamente las propiedades termodinámicas en fase gas de carbonilos acíclicos con la finalidad de valorar los efectos estéricos en estos compuestos. Luego ampliamos el estudio a los carbonilos cíclicos, específicamente a determinadas cicloalcanonas, para comprender los efectos de ciclación en la estabilidad de los mismos. En este contexto, nuestras determinaciones de las $\Delta_f H^\circ_m (\text{g})$ de la ciclododecanona ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) y de la ciclopentadecanona ($\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$) [16,17] contribuyeron a mostrar la excelente correlación lineal entre el número de átomos de C en el anillo, n_C , de las cicloalcanonas $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ ($5 \leq n_C \leq 15$) y sus correspondientes $\Delta_f H^\circ_m (\text{g})$. Asimismo hemos estudiado los efectos de tensión en la pentaciclo [5.4.0.0^{2.6}.0^{3.10}.0^{5.9}] undecano-8,11-diona ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$) [18], un compuesto de “diseño”, con estructura altamente compacta y tensa, que pertenece a la familia de los policíclicos del tipo “jaula” (Fig. 4) e interesante como todos sus homólogos (las PCUD y derivados) tanto del punto de vista energético-estructural (presencia de tipos de enlaces inusuales), como por sus múltiples aplicaciones: farmacológicas (antivirales), combustibles, explosivos, etc. A partir de nuestros resultados determinamos la tensión de esta molécula debido a la presencia de sus dos grupos carbonilos.

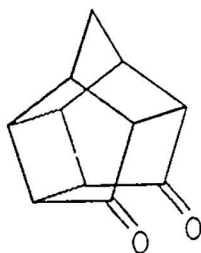
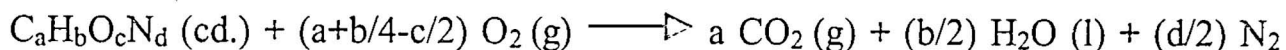


Fig.4 .Pentaciclo [5.4.0.0 .0. 0.] undecano -8,11-diona.

COMPUESTOS QUE CONTIENEN C, H, O Y N

Se estudian, como en el caso anterior, usando calorímetros con bomba estática. La combustión de estos compuestos queda referida a la siguiente reacción,



Aproximadamente el 90% del nitrógeno del compuesto pasa a N_2 y el resto forma principalmente una disolución de HNO_3 , que es valorada y tomada en cuenta en el balance energético de la combustión.

Como un ejemplo de los distintos compuestos orgánicos C, H, O y N estudiados por nuestro grupo, mencionamos las determinaciones experimentales de $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ y $\Delta_f H^\circ$ de la N-metil-acetamida (C_3H_7ON) y de la 2-Azetidinona (C_3H_5ON) [19] (Fig. 6). Los resultados obtenidos combinados con los resultados de sus afinidades protónicas en fase gas permitieron la determinación de las entalpías de formación, en fase gas, de las correspondientes especies protonadas ($C_3H_7ONH^+$ y $C_3H_5ONH^+$). Estos resultados mostraron una buena concordancia con los cálculos químico-cuánticos “*ab-initio*” en el nivel G2(MP2) y toda la información obtenida fue usada para determinar la tensión en los anillos b-lactámicos neutros y protonados en ausencia de solvente.

Como se sabe, la 2-Azetidinona es considerada como la unidad estructural más pequeña o núcleo activo de la familia de los antibióticos b-lactámicos y posee una elevada reactividad probablemente debido a la tensión de su anillo de cuatro lados que determinaría la actividad biológica de esta familia de antibióticos. El valor de la tensión de la 2-Azetidinona determinada por nuestro grupo (119.4 ± 5.7 kJ/mol), es la primera determinación experimental que se conoce.

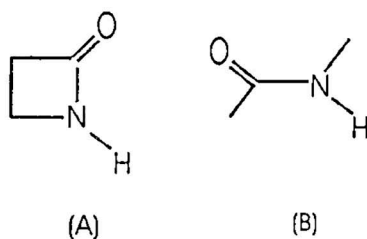


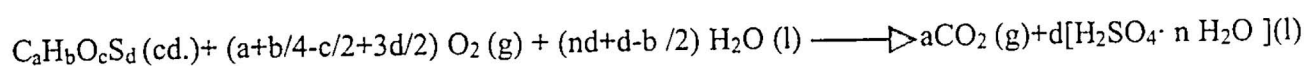
Fig.5. (A) 2-Azetidinona. (B) N-metil azetdmida.

COMPUESTOS QUE CONTIENEN C, H, O Y S

Se estudian mediante calorímetros con bomba rotatoria. La combustión de estos compuestos produce una mezcla de dióxidos y trióxidos de S, que son catalizados a SO_4^{2-} (disol.) por los óxidos de nitrógeno formados a partir de las trazas del N_2 presentes en la atmósfera de O_2 . La presencia de suficiente cantidad de agua en la bomba (en una proporción $\sim 1/25$ respecto del volumen de la bomba) y la rotación de la misma inmediatamente después de la combustión, permiten que la disolución acuosa de H_2SO_4 formado alcance una concentración homogénea y bien definida.

La fiabilidad de las medidas se suele comprobar utilizando tiantreno, como sustancia de referencia secundaria.

La reacción de combustión de los compuestos con fórmula general $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{S}_d$ es:



El estudio de los compuestos heterocíclicos que contienen oxígeno y azufre ocupa un lugar destacado en la química orgánica y en particular la energética de los heterocicloalcanos despierta un vivo interés tanto desde el punto de vista teórico como del experimental. Para poder comprender las estabilidades isoméricas de los 1,3- y 1,4-di-heterociclohexanos, y también calcular la energía de la tensión "ultradiagonal" del tiirano, determinamos las $\Delta_f H^\circ$ del 1,3- y 1,4-ditianos [20,21], resultados que mostraron una buena concordancia con los cálculos teóricos realizados en los niveles G3 y G2(MP2). Encontramos que los isómeros 1,3- y 1,4-ditianos tienen entalpías de formación muy parecidas entre sí, lo que no ocurre p.ejem. entre los correspondientes isómeros del dioxano. Estas diferencias se explicarían teniendo en cuenta las propiedades conformacionales de los segmentos O-C-C-O («attractive gauche effect») y S-C-C-S («repulsive gauche effect»), y del efecto anomérico, más fuerte en los segmentos O-C-O que en los S-C-S.

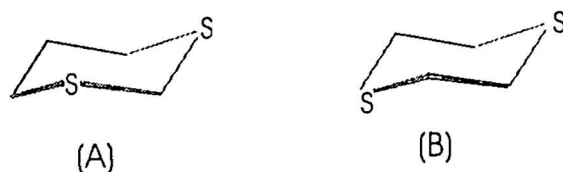
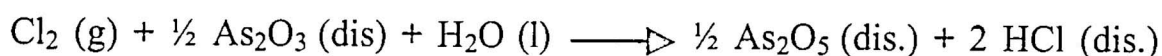


Fig.6. (A) 1,3Ditiano. (B) 1,4 Ditiano.

COMPUESTOS QUE CONTIENEN C, H, O Y CL.

El calorímetro con bomba rotatoria es el método más adecuado para estudiar los compuestos orgánicos halogenados con fórmula general $C_aH_bO_cX_d$ ($X = F, Cl, Br, I$).

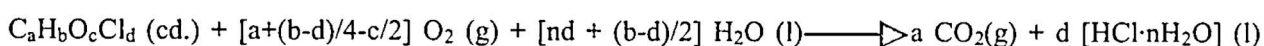
La combustión de compuestos organo-clorados (y organo-bromados) produce una mezcla de halógeno libre e hidrácido del halógeno. Para obtener un estado final de combustión bien definido se añade previamente a la bomba una disolución, en exceso, de óxido arsenioso o de dehidrocloruro de hidrazina que reduce todo el Cl_2 producido a HCl :



la rotación de la bomba asegura la homogeneización de la mezcla final, que es adecuadamente caracterizada, p.ejem. por titulación potenciométrica. En el conjunto de los análisis químicos se tiene en cuenta además, la preoxidación catalítica del As_2O_3 y la formación del H_2PtCl_6 , ambos procesos debidos a la presencia de Pt en el recubrimiento interno de la bomba.

La fiabilidad de las medidas se suele comprobar utilizando sustancias de referencia secundarias como el ácido paraclorobenzoico y también realizando experimentos de comparación [4].

La combustión de los compuestos organo-clorados con fórmula general $C_aH_bO_cCl_d$ es referida a la siguiente reacción:



La química de los compuestos clorados es uno de los temas que suscita interés y es objeto de numerosas investigaciones.

Uno de los compuestos ampliamente estudiados es el adamantano y sus derivados. Estos compuestos presentan propiedades interesantes (p.ejem. una estructura molecular tricíclica inusualmente rígida), que se aprovechan para múltiples aplicaciones: farmacológicas, agroquímicas o materiales poliméricos [22]. Nuestro grupo ha estudiado las propiedades termoquímicas del 1-cloroadamantano (1-AdCl) [23] (fig. 7). El valor de la $\Delta_f H^\circ(g)$ que determinamos fue concordante con el obtenido teóricamente (en el nivel G2(MP2)). Combinando estos resultados con otros resultados experimentales (ICR-FT, HPMS) y teóricos para el adamantano (AdH),

isobutano (**IbuH**), catión *ter*-butilo (**Ibu**⁺) y cloruro de *ter*butilo (**IbuCl**), determinamos el valor de la entalpía estándar de formación en estado gaseoso del catión 1-Adamantilo (1-**Ad**⁺) tanto desde el punto de vista puramente experimental (163.4 kcal/mol) como del puramente computacional. (160,7 kcal/mol) obteniendo valores concordantes y consistentes entre sí. Con este cuidadoso estudio teórico-experimental hemos refutado y cuestionado el valor de $\Delta_f H_m^\circ(1\text{-Ad}^+, \text{g}) = 152 \pm 3$ kcal/mol, determinado recientemente por el grupo de J.L. Holmes mediante espectrometría de masas de impacto electrónico (AEI-MS) [24].

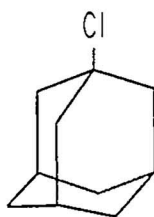


Fig.6. 1-Cloroadamantano.

Consideraciones finales

La calorimetría de combustión, una técnica «centenaria», continúa siendo un método irremplazable para obtener entalpías molares de formación de diversos compuestos en fase condensada. Estos datos son de importancia crucial para la discusión de la energética de enlaces y reactividad moleculares.

Igualmente hay que destacar su contribución a las áreas tecnológico-industriales, particularmente en el control de procesos químicos industriales, aprovechamiento energético de residuos orgánicos, biomasa, etc.

REFERENCIAS

- [1] J.A. Martinho Simoes y M.A.V. Ribeiro da Silva, En *NATO Science Series: Energetics of Stable Molecules and Reactivity Intermediates*. Editor: M.E. Minas da Piedade. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht-Boston-London) 1999. Cap. 1.
- [2] E. M. Arnett, *J. Chem. Thermodynamics* 31 (1999) 711.
- [3] M.E. Minas da Piedade. En *NATO Science Series: Energetics of Stable Molecules and Reactivity Intermediates*. Editor: M.E. Minas da Piedade. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht-Boston-London) 1999. Cap. 2.
- [4] J.D. Cox y G.Pilcher, en *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. Ed. Academic Press Inc. (London) 1970.

- [5] R. Sabbah y A. Rojas. *J.Chem. Thermodynamiscs* 27 (1995) 685.
- [6] O. Kubaschewski, C.B. Alcock y P.J. Spencer, en "Materials Thermochemistry". Pergamon Press (Oxford-N.York-Seul-Tokio) 1993.
- [7] I. Mills, T. Cvitas, K.Homann, N. Kallay y K. Kuchitsu en "Magnitudes, Unidades y Símbolos en Química Física". IUPAC (1993). Ed. Editorial Centro de Estudios Ramón Areces, S.A. (Madrid) 1999.
- [8] G. Pilcher, en NATO Science Series: Energetics of Organometallic Species, Editor: J.A. Martinho Simoes. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht-Boston-London) 1992. Cap. 2.
- [9] T.J. Quinn en "Temperature". Second Edition. Academic Press. (1990).
- [10] J.Coops, R.S. Jessup y K. Van Nes, en "Experimental Thermochemistry ". Ed. F.D. Rossini. Interscience Publishers Ltd. (London) 1956. Cap. 3.
- [11] W.N. Hubbard, D.W. Scott y G. Waddington; E.J. Prosen y otros, en "Experimental Thermochemistry". Ed. F.D. Rossini. Interscience Publishers Ltd. (London) 1956. Caps. 5-10.
- [12] E.W.Washburn, *J.Res.Nat.Bur:Stand.* 10(1933) 525
- [13] G. Olofson, en "Combustion Calorimetry". Ed. S. Sunner y M. Månson. Pergamon Pres: Oxford (1979) Cap. 6.
- [14] A. S. Carson, en NATO Science Series: Thermochemistry and Its Applications to Cjemical and Biochemical Systems, Editor: Ribeiro da Silva. D. Reidel Publishing Company (Dordrecht-Boston -Lancaster) 1984, pp 127.
- [15] S.W. Benson en "Thermochemical Kinetics. Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters". 2da. Ed. Wiley: New York. 1976.
- [16] M.V.Roux, P.Jiménez, J.Z.Dávalos, J.-L.M.Abboud y M.T.Molina. *J.Chem. Thermodynamics* 28 (1996) 1029.
- [17] J.-L.M. Abboud, J.Z. Dávalos, P. Jiménez, M.A. Martín-Luengo y M.V. Roux. *J.Chem. Thermodynamics* 29 (1997) 1281.
- [18] P. Jiménez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos , J.-L.M. Abboud y M.T. Molina. *J. Chem. Thermodynamics* 31 (1999) 263.
- [19] M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, O. Castaño, M.T. Molina, R. Notario y J.-L.M. Abboud. *J.Am. Chem. Society* 118 (1996) 12735.
- [20] M.V. Roux, J.Z. Dávalos, P. Jiménez, E. Juaristi, J.L. Saiz y J.-L.M. Abboud. *J. Chem. Thermodynamics* 31 (1999) 635.
- [21] J.Z. Dávalos, H. Flores, P. Jiménez, R. Notario, M.V. Roux, E. Juaristi, R.S. Hosmane y J. Liebman. *Enviado a J. Org. Chem.* (1999).
- [22] K. Tominaga y M. Haga. *Chem. Econ. Eng. Rev.*10 (1986) 23.
- [23] H. Flores, J.Z. Dávalos, J.-L.M. Abboud, O. Castaño, R. Gompers, P. Jimenez, R. Notario y M.V. Roux. *J.Phys. Chem. A. Vol. 103, Nº 38* (1999)7555.
- [24] Ch. Aubry, J.L. Holmes y J.C. Walton. *J.Phys. Chem. A.* 102 (1998) 1389.

Activación del substrato de cobre en soluciones de reducción autocatalítica de Ni -P

Adolfo La Rosa Toro Gómez*

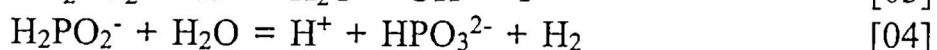
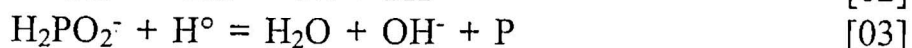
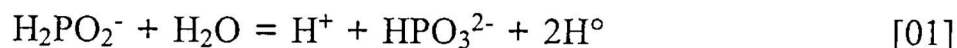
RESUMEN

El sistema para la obtención de depósitos Ni-P por reducción autocatalítica (electroless) ha proporcionado una novedosa técnica en el campo de los recubrimientos y acabados superficiales sobre substratos metálicos, en los cuales se busca proporcionar propiedades físicas mejoradas, entre otras, resistencia a la corrosión, dureza, resistencia al desgaste, etc., sin las conocidas limitaciones de las técnicas de electrodeposición. Por lo general, el método electroless ha estado limitado a metales catalíticos o superficies no conductoras activadas con paladio u otros metales nobles. El presente trabajo estudia el método de impulso galvánico aplicado a la activación de substrato de cobre fundamentado en los valores de potencial, condición termodinámica para llevar al substrato de su condición no catalítica a catalítica.

* Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú.

Introducción

Las soluciones de electroless, a diferencia de las soluciones de electrodeposición utilizan sales reductoras, los cuales “reemplazan” a la fuente externa de corriente, constituyéndose en “rectificadores químicos”. El comportamiento catalítico del sustrato metálico en soluciones de reducción química de níquel, que utiliza hipofosfito de sodio como reductor, está fundamentado en la capacidad del metal de adsorber iones de hipofosfito para generar los átomos de hidrógeno necesarios para una posterior reducción de Ni^{2+} . Es conocido el comportamiento de metales nobles como electrocatalizadores los cuales por lo general proporcionan valores muy bajos de sobrepotencial de hidrógeno, existen otros metales no-nobles que, sin embargo, se comportan como autocatalíticos, este es el caso del hierro, el cual debe su actividad a un alto valor de potencial de oxidación con respecto a la solución, lo mismo sucede con otros metales como aluminio, magnesio, etc. Por el contrario, el cobre no llega al potencial necesario para mostrar actividad, por lo tanto, la adsorción de iones hipofosfito es nula. El contacto momentáneo (4-5 seg.) de un metal con alto potencial de oxidación, como es el caso del aluminio al sustrato de cobre sumergido en la solución, le proporcionará el potencial necesario para iniciar el proceso de adsorción de iones hipofosfito, en consecuencia, el proceso de reducción química de Ni-P se habrá iniciado. Las ecuaciones siguientes son típicas de las soluciones de reducción química de Ni-P.



Parte experimental

Se ha utilizado muestras de cobre electrolítico 99,999% de pureza con 4 cm² de área expuesta.

PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO:

Como en los procesos de electrodeposición, la superficie del sustrato debe encontrarse exenta de películas pasivantes (óxidos, sales no solubles) suciedad y grasas en general. Este detalle se encuentra estrechamente relacionado a la adherencia de la película -sustrato.

Decapado de la superficie.- El sustrato fue sumergido en una solución 10% HCl durante 60 segundos mediante el cual se consigue disolver la película de pasivación, después del cual se enjuaga escrupulosamente en agua destilada.

Desengrase electrolítico.- Se ha utilizado la formulación del cuadro N° 1, utilizando acero inoxidable tipo 316L como ánodo operando a temperatura ambiente y 2 minutos de electrólisis, después del cual se realiza sucesivos enjuagues en agua destilada. El sustrato así tratado queda listo para el proceso de deposición química de Ni-P.

Cuadro N° 1
Desengrase electrolítico

Componentes	Composición (g/L)
Hidróxido de sodio	12
Carbonato de sodio	13,8
Metasilicato de sodio	15
Tripolifosfato de sodio	6
Operación:	
Densidad de corriente (A/dm ²)	3
Temperatura °C	Ambiente

ACTIVACIÓN DEL SUBSTRATO DE COBRE:

Estudio de la temperatura de activación por el método de potencial abierto.- Se ha estudiado la temperatura de activación utilizando una lámina de cobre de 2 cm x 2 cm, sumergido en la solución tipo C de composición según el cuadro N° 2 a 65°C, 70°C, 75°C respectivamente activándolo por el método de impulso galvánico, Fig. 1. El seguimiento de la variación del potencial respecto al tiempo fue seguido por el método de potencial abierto utilizando calomel como electrodo de referencia y un potenciómetro de alta impedancia marca SCHOTT GERATE modelo CG818. Los datos fueron tomados utilizando una interfase SCASSY modelo 5400.

El procedimiento se resume en los siguientes pasos:

1. Se monta el sistema sobre un agitador magnético a 500 r.p.m. con plato de calentamiento regulado y control de temperatura.
2. Se fija la temperatura de la solución.
3. Se sumerge el sustrato de cobre y se deja temperar por 1 minuto.

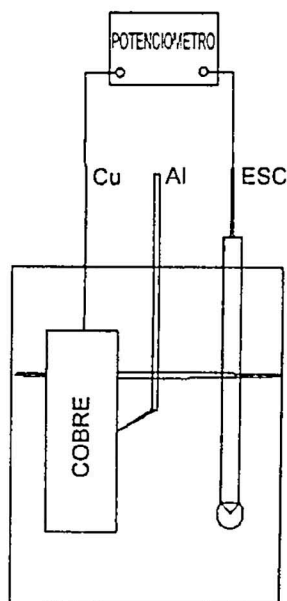


Fig. 1. Disposición de la celda de medición.

4. Se prepara un alambre de aluminio al 99,99% de 1 mm de diámetro sumergiéndola antes del contacto en una solución al 10% de hidróxido de sodio, la finalidad es remover la capa cerámica de óxido de aluminio. La formación de óxido es espontánea y rápida por lo que es imprescindible realizar el contacto inmediatamente después del enjuague.
5. Se contacta la lámina de cobre con el alambre de aluminio por espacio de 05 segundos. Luego de transcurrido el tiempo, se retira.

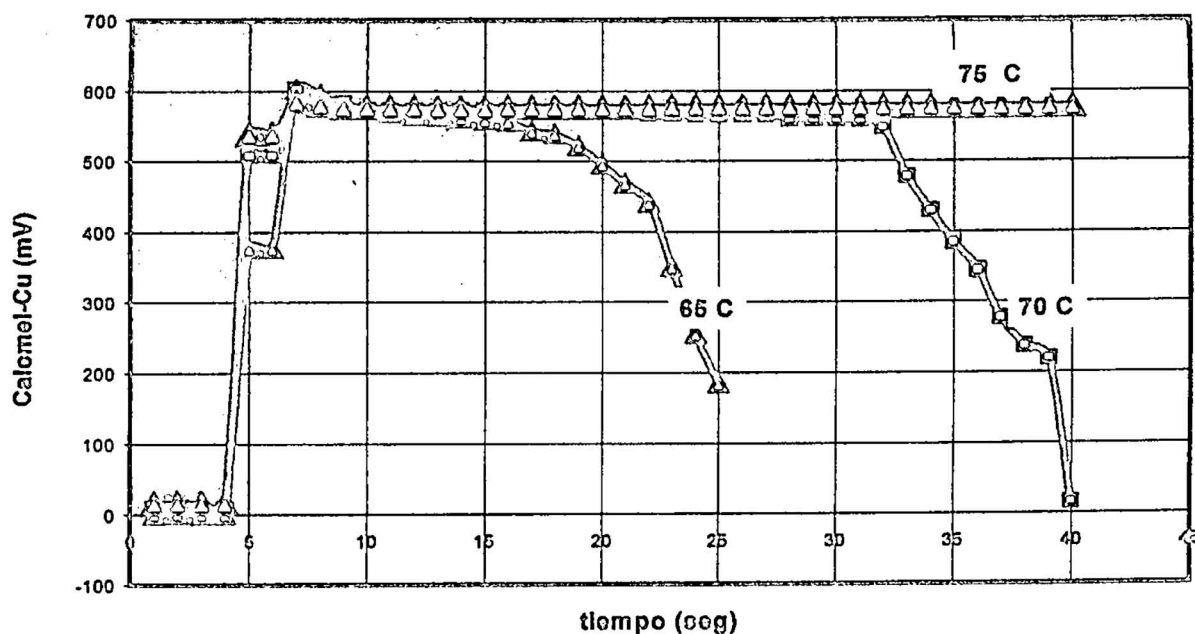


Fig. 2. Estudio de la activación del sustrato de cobre en solución de electroless a diferentes temperaturas por el método de potencial abierto.

ESTUDIO DEL POTENCIAL DE INICIO DE LA REACCIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA

El siguiente estudio se ha realizado utilizando tres tipos de soluciones, según el cuadro N° 2:

Soluc. A. Electrólito soporte + hipofosfito de sodio.

Soluc. B. Solución de deposición química sin hipofosfito de sodio.

Soluc. C. Solución de deposición química.

Se ha empleado un potenciostato marca PINE INSTRUMENTS modelo AFRDES.

Las condiciones de medición son:

PH: 5,0.

Temperatura: 25°C.

Velocidad de barrido 1m V/s.

Substrato: Cobre electrolítico.

Área de la superficie: 0,282 cm².

Las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno 5 minutos antes del inicio y se mantiene durante toda la medición, las curvas se presentan en la figura 3.

Las soluciones fueron constantemente homogenizadas mediante agitador magnético a 500 r.p.m.

Cuadro N° 2
Composición de las soluciones utilizadas para las mediciones de voltamperometría.

Componentes	Sol. A	Sol. B	Sol. C
Sulfato de níquel	x	26,27	26,27
Ácido acético	24,97	24,97	24,97
Ácido cítrico	24,02	24,02	24,02
Hipofosfito de sodio	19,35	x	19,35

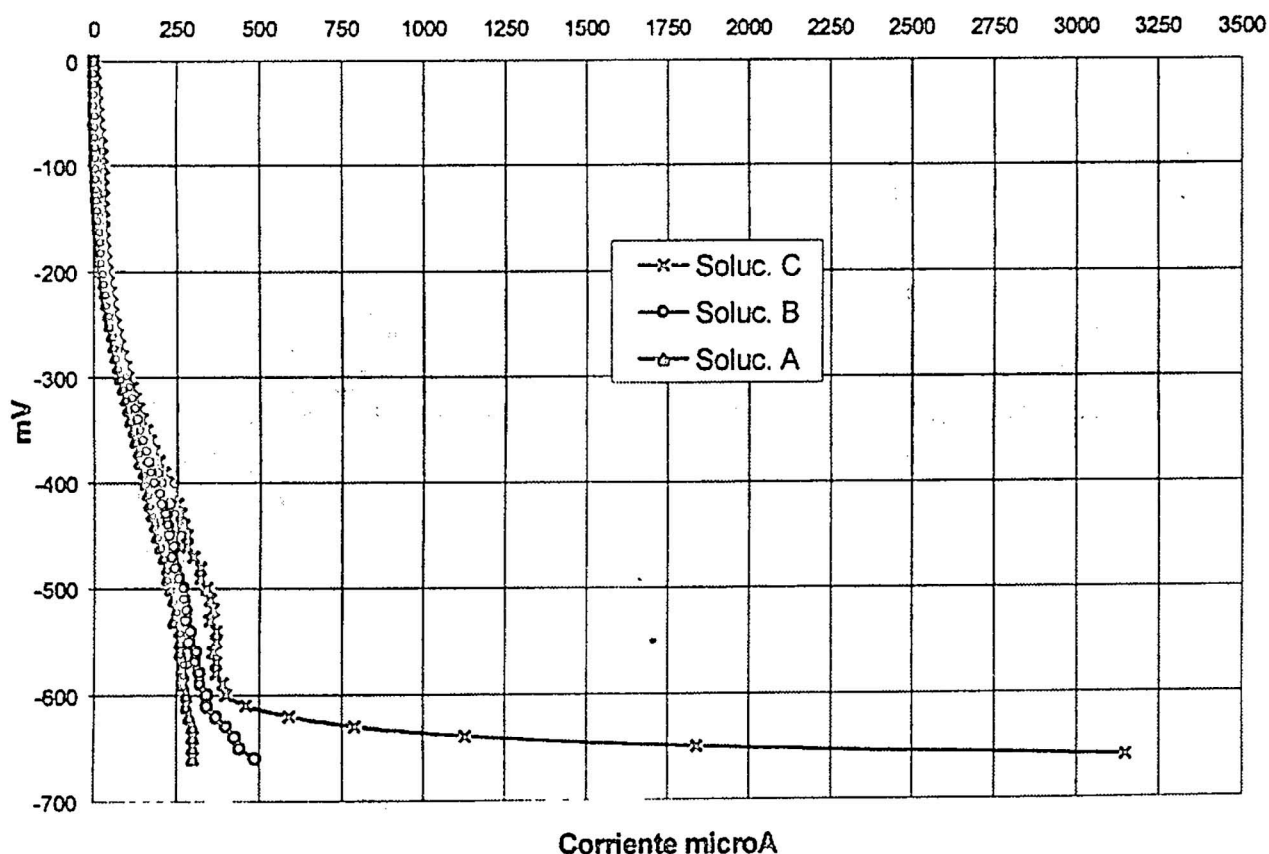


Fig. 3. Voltamperometría catódica: 1 m V/s de velocidad de barrido y 25°C sobre sustrato de cobre en diferentes soluciones de acuerdo al cuadro N° 2.

Resultados y discusión

El depósito Ni-P obtenido, sobre sustrato de cobre, fue caracterizado mediante DRX en un equipo PHILLIPS modelo XPERT. El difractograma de la Fig. 4 muestra la existencia de fósforo como elemento estequiométrico limitante en forma de fosfuro de níquel (Ni_3P) y níquel metálico.

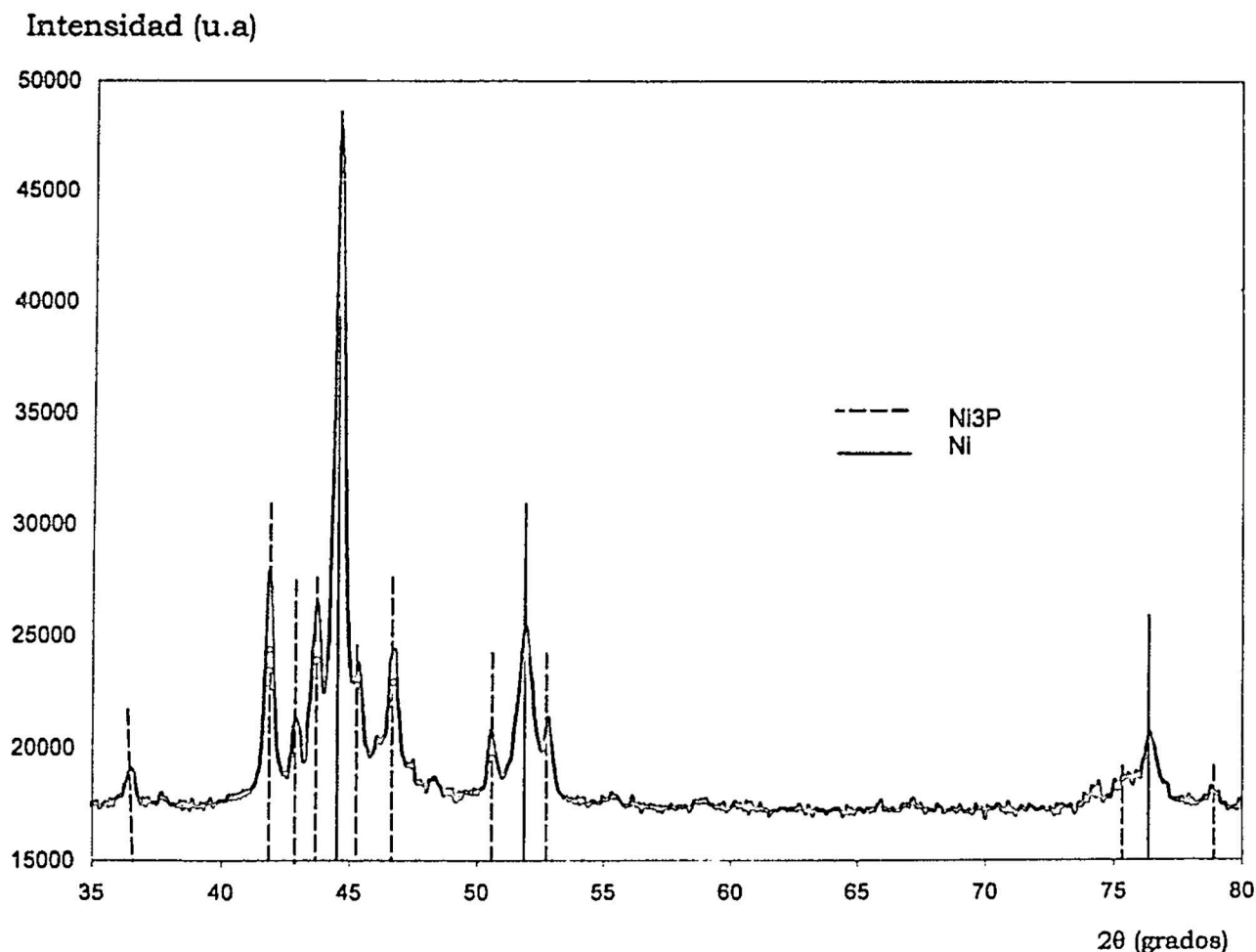


Fig. 4. Difractograma indexado del depósito Ni-P sobre sustrato de cobre después de su tratamiento térmico a 400°C por una hora.

Discusión de Resultados

El rápido incremento del valor de corriente para la curva de la solución C, a partir del potencial catódico 600 mV, (Fig. 3) indica el inicio de un proceso de Faraday o de transferencia electrónica, correspondiendo a la deposición Ni-P, tal como se ha podido observar visualmente por el depósito formado y por el incremento de peso registrado en la probeta. Este punto se conoce como potencial de descomposición. El hecho de que la sol. B no muestre deposición a este valor de potencial define la función del hipofosfito como un agente reductor y es a través de este componente que se inicia el depósito corroborándose el mecanismo de reacción señalado en las ecuaciones 1-4.

El gráfico de la figura 2 muestra que a la temperatura de 75°C, después de la interrupción del contacto del alambre de aluminio el potencial permanece constante

indicando que el proceso de deposición metálica es continua y la cantidad de partículas depositadas se incrementa con el tiempo a la vez que se observa la generación de gas hidrógeno. Por otro lado, a temperaturas menores de 75 °C, existe una corta fase de activación debido al impulso galvánico proporcionado por el contacto con aluminio, esto se demuestra por la considerable cantidad de Ni-P encontrada en las probetas, sin embargo esta condición es imposible de sostener debido a que la temperatura no resulta suficiente para mantener la activación de las partículas Ni-P recientemente generadas, dando lugar a la caída del potencial a medida que las partículas se van desactivando.

La diferencia existente entre la interrupción del contacto y el inicio de caída de potencial para las curvas a 65°C y 70°C es coherente con la interpretación dada, debido a que a mayor temperatura la velocidad de depósito es mayor y para el mismo tiempo de contacto (5 segundos), existe mayor cantidad de partículas de Ni-P formado en la probeta, de esta manera, el tiempo necesario para la desactivación es mayor para el de mayor temperatura.

Conclusiones

Si se compara el valor de potencial de descomposición obtenido por voltamperometría (figura 3), resulta coherente con el valor obtenido en potencial abierto determinado para la deposición continua a 75°C (figura 2). Esta coincidencia de valores para dos formas de activar el sustrato: El primero, mediante energía térmica y el segundo, por el suministro de energía eléctrica externa se puede atribuir a los mecanismos de reacción mediante el cual es necesario, en primer lugar, la adsorción de las moléculas de hipofosfito en la superficie del sustrato. Esta absorción puede lograrse independientemente de la temperatura, a condición, de que exista el suficiente potencial. En el primer caso, se logra por impulso galvánico mediante contacto con aluminio (se puede observar las coincidencias de pico para las tres temperaturas) y otra por corriente eléctrica externa, como en el caso de voltamperometría. La explicación de por qué para la activación por impulso galvánico el potencial no se sostiene y empieza a descender es debido a que una vez interrumpido el contacto de aluminio el potencial desciende a los valores propios de las partículas de Ni-P recientemente depositadas. En consecuencia para valores de temperaturas menores de 75°C el valor de potencial no es el suficiente para la condición activa, iniciando un proceso de desactivación masiva.

Agradecimientos

El autor expresa su agradecimiento al Laboratorio de Física por las facilidades brindadas para los espectros DRX y en forma particular a José Aguilar por su tiempo.

REFERENCIAS

- [1] *J. Flis and D.J. Duquette, J. Electrochem. Soc. Vol 131:34, Jan 1984.*
- [2] *J. Flis and D.J. Duquette, J. Electrochem. Soc. Vol 131 254, February-1984.*
- [3] *L. M Abrantes and J.P. Correia, J. Electrochem. Soc. Vol 141:9, September-1994.*
- [4] *L. Das, D.T.Chin, Plating and Surface Finishing 56, Oct.1995.*


FE DE ERRATA y aclaraciones

Solución local completa para un punto material sobre la Tierra rotante.
H.G. Valqui, REVCUNI, Julio 2001.

- 1) Pág. 70. Al inicio $R \equiv O^{\circ}P = R e_3 + r$, entonces
- $$r = x_1 e_1 + x_2 e_2 + x_3 e_3 \quad [10]$$
- $$R = x_1 e_1 + x_2 e_2 + X_3 e_3, \quad X_3 = x_3 + R \quad [10^*]$$

En todo lo que sigue, donde aparezca r ó x_3 debe considerarse que se trata de R ó de X_3 , respectivamente.

- 2) En la segunda fórmula después de [14] deben borrarse los ‘puntitos’ de derivación temporal:
- $$e_3^{\circ} \times v = (x_3^{\circ} \cos \psi - x_2^{\circ} \sin \psi) e_1 + x_1^{\circ} \sin \psi e_2 - x_1^{\circ} \cos \psi e_3$$
- $$e_3^{\circ} \times (e_3^{\circ} \times R) = -x_1 e_1 + (X_3 \cos \psi - x_2 \sin \psi) \sin \psi e_2 - (X_3 \cos \psi - x_2 \sin \psi) \cos \psi e_3$$
- 3) Aclaración: A partir de la expresión [16] todos los cálculos se realizan en la referencia S, donde los cuatro vectores e_1, e_2, e_3 y e_3° [14], son constantes.
- 4) Como consecuencia de lo anterior, la letra H, que aparece en la página 75, debe considerarse medida a partir del origen O° ; es decir, $H = R + h$, donde h es la altura medida a partir de la superficie terrestre.

 edición, diagramación e impresión por
Editorial **HOZLO S.R.L.**

Psje. Santa Rosa 191-501, Lima - Perú
Telefax: 428-4071
E-mail: GUZLOP@terra.com.pe

Esta edición consta de 0500 ejemplares.

Lima, enero del 2002.

Í N D I C E

■	Análisis del método numérico de Runge-Kuta. <i>Aldo Arroyo, Armando Bernui</i>	1
■	Geometría y Topología. <i>Armando Bernui</i>	14
■	Las ecuaciones electromagnéticas de un superconductor. <i>Rafael Pérez, H. Valqui</i>	28
■	Degradación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) por fotocatálisis heterogénea con TiO_2/UV : Aplicación a alcoholes alifáticos. <i>E. Gabriel Tuesta, A. Gutarra, S. Ponce</i>	38
■	Simulación numérica del problema del obstáculo con elementos finitos. <i>Irla Mantilla N., Giovanna Piscoya R.</i>	48
■	Un ejemplo de caos. <i>Roger Metzger</i>	59
■	Construcción de un algoritmo de seguimiento de trayectoria para el problema de la programación lineal. <i>Carlos Vargas, Juan Villalobos</i>	71
■	Calorimetría de combustión: Un método termoquímico para la determinación experimental de entalpías de formación de compuestos orgánicos. <i>Juan Z. Dávalos, María Victoria Roux</i>	92
■	Activación del sustrato de cobre en soluciones de reducción autocatalítica de Ni-P. <i>Adolfo La Rosa toro Gómez</i>	107
