Un nuevo método general de análisis y su aplicación a la química nuclear

Masotta, Juan Carlos

1965

Tesis Doctoral

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

UN NUEVO METODO GENERAL DE ANALISIS Y SU APLICACION A LA QUIMICA NUCLEAR

JUAN CARLOS MASOTTA

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE : " DOCTOR EN QUIMICA, ORIENTACION TEORICA HACIA LA QUIMICA NUCLEAR "

1965

A MIS PADRES

INDICE

1. INTRODUCCION

Se trata de un método para analizar sistemas binarios de componentes inseparables (o difícilmente separables) y recíprocamente interferentes en cualquier otro método conocido de detrminación de los mismos,y para determinar,en algunos casos, el valor de las propiedades de uno de ellos sin aislación previa. Se desconoce el valor de todas las propiedades de este último,ni se dispone de él aislado. Se dispone,en cambio,del otro componente.

Sean los componentes mencionados las sustancias A y B,siendo A el conocido y B el conocido. Se supone,por ahora,que B forma una pequeña parte del sistema,un 10% a lo sumo,digamos.

Si se dispusiera de A y B aislados,se prepararían sintéticamente sistemas en todo el intervalo de composiciones; se mediría una propiedad (intensiva) -a cuyo valor contribuirían ambos,pues son recíprocamente interferentes- en esos sistemas y en el dado,y por interpolación se determinaría la composición buscada,como es sabido. El problema consistente en determinar el valor de las propiedades de A sin separación,no tendría sentido como problema pues se podrían medir directamente en A aislado.

Pero no se dispone de A aislado.

Si no obstante el no disponer de A aislado se conociera el valor de una propiedad del mismo,se podría proceder así:

Se prepararía cierto número de sistemas conteniendo cada uno cantidades iguales del sistema dado más sendas cantidades cada vez mayores,a partir de cero,del componente conocido,o sea del que está originariamente a menor concentración: B. De esta manera se tendría una serie de sistemas sucesivamente enriquecidos en B,tendiendo en el límite a B puro. Supuesta la máxima homogeneización compatible con las condiciones,se mediría en los sistemas así obtenidos la propiedad de la cual se conoce el valor de A,y se graficarían los valores respectivos en función de la cantidad agregada de B. Si se extrapolara entonces la gráfica hacia los valores negativos del agregado de B hasta encontrar en ordenadas el valor conocido de la propiedad de A,la abscisa correspondiente expresaría la cantidad de B que habría que quitar del sistema dado para tener A solo,con lo cual se obtendría la composición buscada. Para conocer los valores de otras propiedades de A se medirían las mismas en todos los sistemas preparados y las gráficas correspondientes se extrapolarían hasta la abscisa ya determinada.

Pero como no se conoce el valor de ninguna propiedad de A, no se sabe hasta dónde extender la primera extrapolación, surgiendo la indeterminación motivo del presente trabajo.

2. PARTE TEORICA

2.1. $\overline{P}(z)$ y grado de enriquecimiento arbitrarios.

a. Primer enfoque del problema.

La composición de un sistema formado por dos componentes A y B, puede expresarse con la fracción o título z_A o z_B según el cual se encuentra cada uno, definido como la relación entre la cantidad del componente y la cantidad del sistema. Nosotros, en lo que sigue nos referiremos siempre, salvo indicación contraria, al título de B y lo simbolizaremos simplemente con z. Al sistema dado lo designaremos S y a los sistemas preparados como se dijo en la Introducción, SX. Sea s la cantidad fija de S y a y b las cantidades de A y B que la componen ($s=a+b$). Si x representa la cantidad agregada de B a la cantidad s de S, la composición de cada SX que da la unión de ambas está determinada por $z=(b+x)/(s+x)$ o bien por x (s,a,b: constantes).

Toda propiedad intensiva, fijadas las demás condiciones, es función solo de la composición del sistema. Cuando utilicemos a z como variable determinante de la composición, la función representativa de la propiedad la simbolizaremos con $\overline{P}(z)$; y con $P(x)$, cuando la refiramos a x.

Naturalmente:

$$\overline{P}(0)=P(-b)=P_A \quad \text{(valor de la propiedad de A)} \tag{2.1}$$

$$\overline{P}(1)=P(\infty)=P_B \quad \text{(valor de la propiedad de B)}, \tag{2.2}$$

pues en el primer caso el sistema está compuesto solo por A y en el segundo, siendo a finita, está compuesto virtualmente solo por B.

Nuestro problema está implícito en las ec. 2.1 : se trata precisamente de determinar b y P_A.

La gráfica de $P(x)$ pertenecerá en general al tipo representado en las Figs. 1 a,b,c o d. Por razones de simplicidad no se consideran funciones con discontinuidades o mayor número de máximos o mínimos. Se comprenderá más adelante que ello no afectaría en general los razonamientos que se expondrán a continuación.

Si se conociera el valor de una propiedad de A, es en las gráficas de las Figs. 1 donde podría hacerse la extrapolación mencionada en la Introducción (en el supuesto de que b sea pequeña en relación con a). Véase como ejemplo la Fig. 1a, donde se ilustra la extrapolación de $P(x)$ hasta encontrar en ordenadas el valor P_A para determinar así b. Pero como dijimos, A es desconocido y por lo tanto, también lo es

P_A. Es más: en el caso más general debemos contar con la posible interacción entre A y B, de modo que se plantea la pregunta acerca de cuánto de la variación de P(x) producida por una dada variación de x se debe a la diferencia entre las propiedades de los componentes puros (además de la diferencia entre los valores de z correspondientes a cada valor de x), y cuánto a la interacción.

b. Solución formal.

Es sabido [1] que la función P(x+h) se puede escribir como producto del operador exp $(\partial/\partial x)$ por la función P(x):

$$P(x+h) = \exp(\partial/\partial x)\, P(x) \tag{2.3}$$

El incremento h no tiene por qué ser función de x. Pero no hay inconveniente en suponer que sí lo es. Así hacemos

$$h = (b+x)\, g(x,t) \tag{2.4}$$

siendo g(x,t) una función finita de x y de un cierto parámetro t, o sea:

$$|g(x,t)| \leqslant G. \tag{2.5}$$

Con mayor generalidad t representa más que un parámetro, un conjunto de parámetros.

Además, convengamos en llamar M al operador definido arriba, es decir:

$$M = \exp(\partial/\partial x). \tag{2.6}$$

Luego, la ec. 2.3 se puede escribir:

$$M\, P(x) = P(x+h) \tag{2.7}$$

La 2.7 corresponde a una familia de funciones de x, según los diferentes valores de t. Llamaremos D(x) a cada una de las funciones componentes de la familia:

$$D(x) = M\, P(x) \tag{2.8}$$

agregando un subíndice cuando deseemos especificar el valor de t correspondiente, así:

$$D_i(x) = \Big[M\, P(x)\Big]_{t=t_i}. \tag{2.9}$$

Sea, además:

$$Q_{ij}(x) = D_i(x) - D_j(x) \tag{2.10}$$

la función definida como la diferencia entre las $D(x)$ correspondientes a $t=t_i,t_j$.

Veamos qué valores adquieren $D(x)$ y $Q(x)$ para $x=-b$ y $x\rightarrow\infty$, independientemente de t y de $g(x,t)$.

Según las ecs. 2.4,5,6 y 8:

$$D(-b) = e^{0}P(-b) = P(-b). \qquad (2.11)$$

Y por la 2.1:

$$D(-b) = P_A. \qquad (2.12)$$

Resulta inmediato, entonces, de las 2.10 y 12 que

$$Q(-b) = 0 , \qquad (2.13)$$

resultados, los expresados por las dos últimas ecs., independientes de g y por lo tanto también de t.

Por las 2.4 y 5, para $x\rightarrow\infty$, también $h\rightarrow\infty$. Luego, por las 2.4,5,6,7 y 8:

$$D(\infty) = \lim_{\substack{x\to\infty \\ (h\to\infty)}} \exp(\partial/\partial x)\, P(x) = \lim_{\substack{x\to\infty \\ (h\to\infty)}} P(x+h) = P(\infty). \qquad (2.14)$$

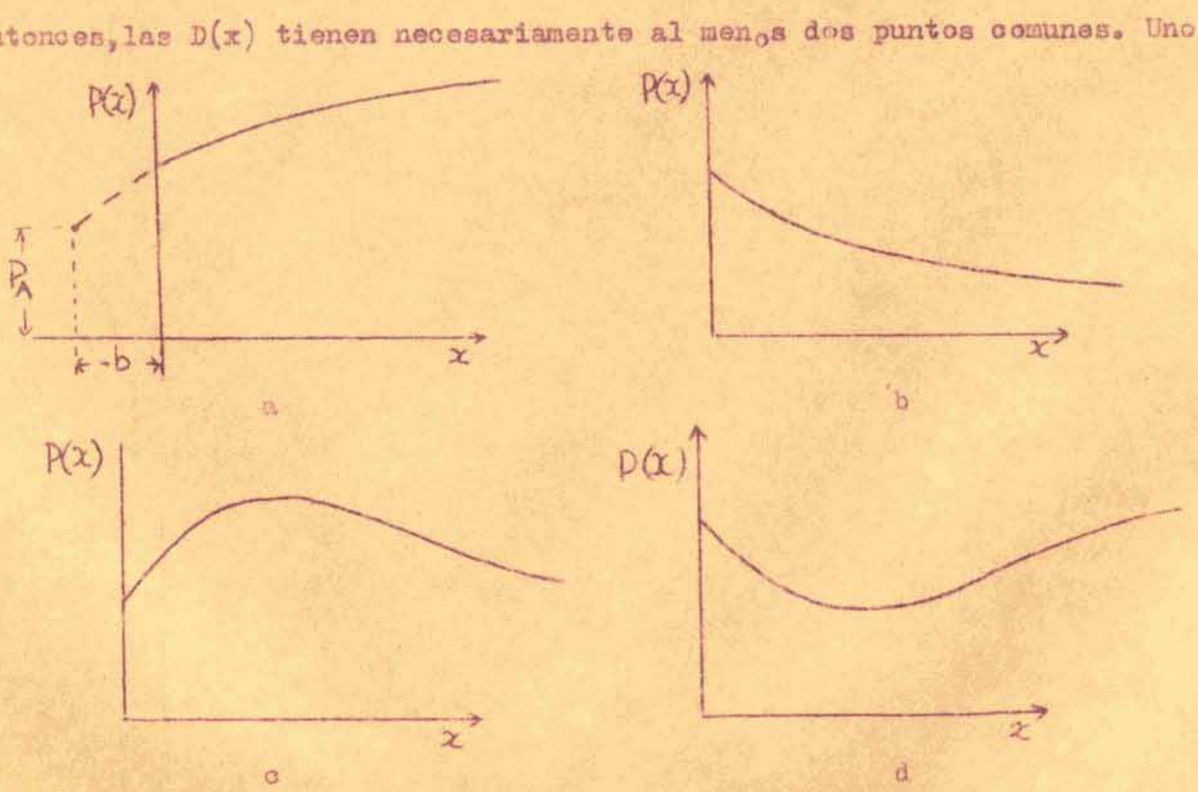
Y por la 2.2:

$$D(\infty) = P_B. \qquad (2.15)$$

Finalmente, de las 2.10 y 15 resulta:

$$Q(\infty) = 0. \qquad (2.16)$$

Entonces, las $D(x)$ tienen necesariamente al menos dos puntos comunes. Uno es,



Figs. 1 a,b,c y d. Gráficas correspondientes a cuatro posibles formas de $P(x)$. En 1 a, determinación de b por extrapolación, conociéndose P_A.

por la 2.12, $(-b;P_A)$. El otro, por la 2.14, $(\infty;P_B)$. También resulta que las $Q(x)$ tienen necesariamente al menos dos puntos comunes. Uno, por la 2.13 es $(-b;0)$. El otro, por la 2.15, es $(\infty;0)$. Luego, podemos poner:

$$Q_{ij}(x) = D_i(x) - D_j(x) = 0 \quad \text{para } x = -b, \infty . \tag{2.17}$$

Las ecs. 2.11 y 14 expresan que los dos puntos comunes de las $D(x)$ pertenecen también a $P(x)$. Así era de esperar, pues en realidad $P(x)$ es una de las $D(x)$ definidas por la 2.8. Pero con una característica especial: es la $D(x)$ correspondiente a la función $g(x,t)$ para la cual h es idénticamente nulo, para todo x. Efectivamente, así resulta de las 2.8, 6 y 7:

$$D(x) = M\,P(x) = \exp(\partial/\partial x)\,P(x) = P(x+0) = P(x). \tag{2.18}$$

Para el caso particular en que una de las $D(x)$ sea $P(x)$, la 2.17 se puede escribir:

$$Q(x) = P(x) - D(x) = 0 \quad \text{para } x = -b, \infty. \tag{2.19}$$

En el supuesto ya mencionado en la Introducción y en el parágrafo a de la sección 2.1, referente a que b es pequeña en relación con a, y siempre que podamos conocer $D(x)$ para $x \geqslant 0$, la 2.12 nos resuelve formalmente el problema de determinar la composición y P_A. Ya vimos la dificultad que había para extrapolar $P(x)$ para $x < 0$: como no se conoce b ni P_A queda completamente indeterminada la abscisa (o la ordenada) hasta la cual hay que extrapolar (ver Fig. 1 a). Pero ahora no disponemos solo de una función que pasa por $(-b;P_A)$. Disponemos de toda una familia: las $D(x)$, incluyendo $P(x)$. Si las conocemos para $x \geqslant 0$, todas referentes a una misma propiedad, las gráficas extrapoladas para $x < 0$, pertenecientes a dos o más $D(x)$, esté o no incluída $P(x)$, deben concurrir, en general, al punto $(-b;P_A)$. Determinado el punto de intersección de las gráficas extrapoladas, quedan así determinados a la vez b y P_A. (Fig. 2).

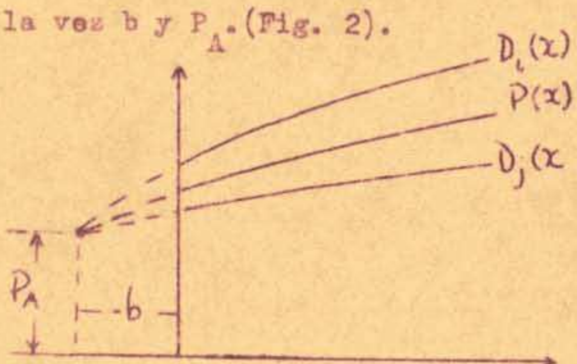


Fig. 2. Determinación de b y P_A por extrapolación de las $D(x)$ y $P(x)$ hasta el punto de intersección.

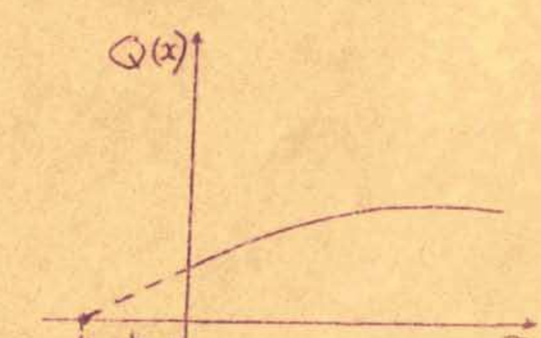


Fig. 3. Determinación de b por extrapolación de $Q(x)$ hasta anular la ordenada.

Análogamente, la 2.13 nos permite extrapolar $Q(x)$ hasta anular la ordenada para determinar b. (Fig. 3). No consideramos ahora, pero sí lo haremos más adelante, las condiciones en que, más allá de un tratamiento puramente formal será viable la realización de las extrapolaciones.

c. Significado del operador M.

Debemos dar contenido a la solución formal a que hemos arribado y para ello es necesario dar significado al operador M para luego darlo a $D(x)$ y a $Q(x)$.

Hemos visto que en nuestras condiciones (a y b constantes), la composición queda determinada por x. Entonces, podemos expresar cualquier propiedad dependiente de la composición como $P(x)$. De acuerdo con la 2.7 el operador M aplicado a $P(x)$ la transforma en $P(x + h)$. Luego, aplicar M a $P(x)$ implica medir no la propiedad de un sistema de cantidad s + x, constituído por a de A y (b + x) de B, sino de un sistema constituído por la misma cantidad de A y (b + x + h) de B.

Imaginemos un proceso cualquiera capaz de alterar la composición de los sistemas. Nada más que alterar la composición, pues si el proceso fuera capaz de separar completamente A y B sin mayores dificultades, estaría resuelto el problema. Como no se conoce A no se conoce tampoco en qué grado el proceso altera la composición de los sistemas compuestos por A y B. Ni siquiera se sabe, en principio, si la acción del proceso alterador de la composición (que para abreviar lo designaremos en lo que sigue con p.a.) ejercida sobre uno de los componentes es influída o no por la presencia del otro.

Veamos qué ocurre en un sistema SX de agregado x de B, al ser sometido a un p.a.:

La cantidad a pasará a valer, digamos, $af_A(x,t)$, siendo $f_A(x,t)$ una función que en general dependerá de las condiciones en que actúe el p.a., incluyendo la cantidad deSX sometida al mismo, representadas por el parámetrp t y de la composición, representada por x. Por ahora no establecemos ninguna relación entre ese parámetro y el parámetro t con que tratamos antes.

Del mismo modo, la cantidad de B se modificará como para que por cada b+x se tenga $(b+x)f_B(x,t)$. Así, $f_A(x,t)$ y $f_B(x,t)$ quedan definidas como la relación entre las cantidades de A y B, respectivamente, después y antes de la actuación del p.a.:

$$f_A(x,t) = \frac{\text{cantidad de A después de actuar el p.a.}}{\text{cantidad de A antes de actuar el p.a.}} \tag{2.20}$$

$$f_B(x,t) = \frac{\text{cantidad de B después de actuar el p.a.}}{\text{cantidad de B antes de actuar el p.a.}} \tag{2.21}$$

Similarmente, introducimos para los sistemas SX:

$$f_{SX}(x,t) = \frac{\text{cantidad de SX después de actuar el p.a.}}{\text{cantidad de SX antes de actuar el p.a.}} \tag{2.22}$$

Y en particular, para el sistema dado S,

$$f_S(x,t) = \frac{\text{cantidad de S después de actuar el p.a.}}{\text{cantidad de S antes de actuar el p.a.}} \qquad (2.23)$$

Resulta inmediato que:

$$f_A(x,t) \neq 0 \qquad (2.24)$$

$$f_B(x,t) \neq 0 \qquad (2.25)$$

pues, por una parte, si una de estas funciones pudiera anularse, el componente correspondiente desaparecería, con la consiguiente aislación del otro, no contemplada en las condiciones de nuestro problema. Por otra parte, si pudieran anularse ambos sería nula la cantidad de sistema después de la actuación del p.a., situación de la que naturalmente no extraeríamos ninguna conclusión de interés.

Considerando las 2.20 y 21, surgen, además, las condiciones:

$$0 < f_A(x,t) < \infty \qquad (2.26)$$
$$0 < f_B(x,t) < \infty , \qquad (2.27)$$

(con valores en general comprendidos entre 0 y 1), pues partimos de cantidades de A y B no nulas y no consideramos ningún p.a. que pueda hacerlas infinitas.

Las condiciones a las que están sujetas f_{SX} y f_B resultan de las de f_A y f_B. Más adelante veremos la relación que hay entre unas y otras funciones.

Ahora trataremos de encontrar alguna relación entre f_A y f_B características del p.a. (así también como de A y B) y h.

De acuerdo con lo expuesto cada sistema SX, en virtud de la actuación del p.a. pasará a ser un sistema transformado SX' compuesto a razón de $af_A(x,t)$ de A por cada $(b+x)f_B(x,t)$ de B, o bien a razón de a de A por cada $(b+x)f_B(x,t)/f_A(x,t)$. Luego, en cuanto al cambio de composición todo ocurre como si la cantidad de A se mantuviera constante mientras que la cantidad de B se incrementara en

$$\Delta x = (b+x)\left[\frac{f_B(x,t)}{f_A(x,t)} - 1\right]. \qquad (2.28)$$

Vimos al principio de esta sección que aplicar M a P(x) implica medir la propiedad después de alterar la composición del sistema SX para pasar a la composición correspondiente a un agregado de B igual a x+h, en vez de x, como lo expresa la 2.7. Se comprende que Δx no es más que h, por lo que la anterior puede escribirse:

$$h = (b+x)\left[\frac{f_B(x,t)}{f_A(x,t)} - 1\right]. \qquad (2.29)$$

Comparando con la 2.4, es natural identificar el parámetro t que figura en ella con el introducido en las definiciones de f_A y f_B (ecs. 2.20 y 21). Es inme diato entonces, también por comparación de la 2.29 con la 2.4 que

$$g(x,t) = \frac{f_B(x,t)}{f_A(x,t)} - 1 \qquad (2.30)$$

Podemos advertir que las condiciones impuestas a f_A y a f_B por las 2.24 y 27 son coherentes con las impuestas a g por la 2.5.

Vimos (ecs. 2.20 y 21) que f_A y f_B son simplemente las fracciones de las cantidades originales de A y B que se obtienen después de la actuación del p.a. La relación entre ambas tiene también un significado distinto del emergente directamente de lo que acabamos de decir, acaso más ilustrativo aún. En efecto:

Los títulos de A y B antes del p.a. son z_A y z_B. Después, z'_A y z'_B. Tenemos entonces:

$$\frac{z'_B}{z'_A} = \frac{\dfrac{(b+x)f_B}{af_A + (b+x)f_B}}{\dfrac{af_A}{af_A + (b+x)f_B}}$$

$$\frac{z_B}{z_A} = \frac{(b+x)/(a+b+x)}{a/(a+b+x)} \quad .$$

Dividiendo:

$$\frac{z'_B/z'_A}{z_B/z_A} = \frac{f_B}{f_A} \qquad (2.31)$$

Así vemos que f_B/f_A expresa el número de veces que la relación de los títulos de B y A después del p.a. es mayor que la misma relación antes del p.a.. Por ello definimos

$$r(x,t) = f_B(x,t)/f_A(x,t) \qquad (2.32)$$

que llamaremos factor de enriquecimiento (sobreentenderemos: en B).

Teniendo presente la 2.28 y 29 puede ponerse:

$$h = \Delta x = (b+x)\ (\ r(x,t) - 1\ )\ . \qquad (2.33)$$

De acuerdo con el significado de r dado por la 2.31, se comprende que $r(x,t) - 1$ expresa el aumento relativo de la relación entre los títulos de B y A al actuar el p.a., por lo que a esa diferencia podemos llamarle grado de enriquecimiento (en B), y teniendo en cuenta la 2.30 ése es el nombre que puede darse a $g(x,t)$. Vale decir:

$$g(x,t) = r(x,t) - 1. \qquad (2.34)$$

d. Significado de $D(x)$ y $Q(x)$.

De lo expuesto en el parágrafo anterior y de la ec. 2.9 que define $D_i(x)$, resulta que esta función nos da los valores de una propiedad de los sistemas SX formados por la cantidad s de S más la cantidad x de B, después que un proceso hubo alterado su composición, en las condiciones simbolizadas con t_i. En cuanto al significado de $Q_{ij}(x)$ definida por la 2.10, resulta que esta función nos da la diferencia entre los valores de la propiedad después que se hubo alterado la composición en las condiciones t_i y los valores después de una alteración en las condiciones t_j (recuérdese que en general t representa un conjunto de parámetros).

Vimos que $D(x)$ es idéntica a $P(x)$ para h idénticamente nulo (ecs. 2.7 y 8). Para que esta condición se cumpla, como b+x no puede ser idénticamente nula, debe cumplirse por la 2.33, para un t dado:

$$r(x,t) - 1 = 0$$

para todo x.

O bien, por las 2.29 y 30:

$$g(x,t) = 0.$$

O, por la 2.32:

$$f_A(x,t) = f_B(x,t),$$

para todo x y un t dado. Ello era de esperar: es claro que si para todo x la propiedad después de la actuación del p.a. es igual a la propiedad antes de la misma, el "p.a." no ha actuado como tal, pues en ese caso no se ha alterado la composición y $f_A = f_B$. Indice de ello nos lo daría el hecho de que al volver a medir la propiedad en cuestión obtendríamos los mismos valores de $P(x)$.

En resumen: $P(x)$ se obtiene midiendo directamente la propiedad en cada sistema SX y en S, (x=0). Las $D(x)$ se determinan midiendo la propiedad después de la actuación del p.a. en esos sistemas. Como caso particular, en el que el supuesto p.a. no modifique la composición, se reobtiene $P(x)$, que puede así considerarse perteneciente a la familia de las $D(x)$. Si incluímos entonces a $P(x)$ como una de las $D(x)$ cuya diferencia nos da $Q(x)$, en este caso particular $Q(x)$ es simplemente la diferencia entre la propiedad antes y después de la actuación del p.a.

Se comprende que para cada propiedad hay tantas $D(x)$ como condiciones en que puede actuar el p.a. y tantas $Q(x)$ como pares de esas condiciones. Cuando decimos p.a. hablamos en general, de modo que las "condiciones" incluyen el p.a. particular de que se trate; aún cuando las condiciones operativas sean las mismas, dos p.a. diferentes alterarán en diferente grado la composición de los sistemas y así se da lugar a dos $D(x)$. O sea que en el conjunto de parámetros simbolizado por t, está incluído el que caracterizará cada p.a., un simple número, por ejemplo.

El significado dado de $D(x)$ explica lo que expresan las ecs. 2.12y15. Para $x=-b$, ,los sistemas están compuestos solo por A y por B,respectivamente,y por más que se los someta a procesos alteradores de la composición,los sistemas seguirán compuestos solo por A y por B,y sus propiedades serán P_A y P_B.

Se comprende así también lo que expresan las ecs. 2.13 y 16. Si tenemos un sistema compuesto solo por A ($x=-b$) y lo sometemos al p.a. tendremos ,evidentemente,otro sistema compuesto solo por A.

Unicamente podemos hacer mediciones en sistemas de $x>0$,por lo cual $D(x)$ y $Q(x)$ nos son solo directamente conocidas para tales valores. Pero si S es suficientemente pobre en B en general se podrá,como se expuso en el parágrafo b de esta sección,extrapolar dos o más $D(x)$ para $x<0$ y determinar el punto en que se igualan,es decir $(-b;P_A)$. O bien extrapolar $Q(x)$ hasta anular la función para obtener $-b$ (ver nuevamente Figs.2 y 3). En el primer caso resolvemos el problema de la determinación de la propiedad de A y la composición sin separación de los componentes y en el segundo el de la composición solamente. Más adelante discutiremos acerca de las extrapolaciones.

En la Introducción se vió la imposibilidad de realizar la extrapolación de $P(x)$ hasta $x=-b$ por desconocer P_A. Como en $P(x)$ están representadas todas las propiedades que se sabe pueden ser adscriptas a los sistemas y en P_A los valores correspondientes de A,surgía una dificultad insalvable. En esencia, el método expuesto para sortear esa dificultad nace de la definición de una nueva propiedad cuyo valor para A nos es conocido,aún sin conocerse A mismo. Esta propiedad es $Q(x)$,cuyo valor para A como para todo sistema formado por un componente único,es nulo. Es decir,podemos considerar $Q(x)$ como una $P(x)$ singular. De un componente desconocido no conocemos el valor de ninguna propiedad,excepto su Q,que es igual a cero. Esto constituiría una trivialidad si Q para sistemas compuestos por dos o más componentes fuera también nula, o sea si,en nuestro caso $Q(x)=0$ para todo x,pero no lo es. No hemos definido $Q(x)$ como la diferencia,por ejemplo,entre las densidades de los sistemas al tiem tiempo t_1 y las correspondientes a t_2,manteniéndose constantes las demás condiciones. Evidentemente así estaríamos frente a $Q(x)=0$ para todo x.Pero diferente es la situación si,siguiendo con el mismo ejemplo,t_1 y t_2 denotan dos valores de un mismo parámetro o conjunto de parámetros como temperatura,presión,etc. que impliquen dos alteraciones distintas de la composición. En tal caso,repetimos,$Q(x)=0$ para los valores $-b$ e ∞ de x,y además,eventualmente, para un <u>número finito</u> de valores intermedios,como se verá más adelante.

Se dijo antes que podemos considerar $Q(x)$ como una $P(x)$ singular. En realidad,para cada propiedad hay una familia de $Q(x)$,como también se dijo, y solo una de las integrantes de la familia puede considerarse una nueva $P(x)$,siendo las demás otras tantas $D(x)$.

e. Una generalización.

Se pueden generalizar las ecs. 2.9 y 10 que definen D(x) y Q(x). Para cada D(x) era necesario especificar un valor fijo de t y para Q(x), dos valores. La generalización reside en convertir a t en cierta función t(x), de modo que donde i se refería a t_i, ahora se refiere a $t_i(x)$, no a un determinado valor sino a una determinada función. El resto del razonamiento ya expuesto no se altera en lo que es de nuestro interés. Los valores de g(x,t), r(x,t), $f_A(x,t)$ y $f_B(x,t)$ quedan ahora determinados solo por x, y lo mismo puede decirse de h (o Δx), en una forma característica para cada D(x) (ver ecs. 2.4 ,29,32 y 33). Pero ello no afecta la validez de las 2.12,13,15 y 16. Esto implica que mediante la generalización es posible introducir nuevas D(x) y Q(x) para cada P(x), que pertenecerán a las respectivas familias de funciones.

f. Clases de p.a.

Todos los p.a. tienen como característica esencial el hecho de que debido a su actuación frente a sistemas de dos o más componentes, hay una celda en el espacio en la cual, para dos componentes i,k de los mismos, se cumple:

$$f_i(x,t) \neq f_k(x,t), \qquad (2.35)$$

desigualdad que representa el cambio de composición.

Además de la característica dada ,hay otras que no son comunes a todos los p.a. y que permiten clasificarlos en: no destructivos, destructivos, creadores y mixtos.

Llamaremos p.a. no destructivo a todo proceso que altere la composición de sistemas mediante el desplazamiento de sus componentes de modo tal que se presenten en diferentes celdas en distintas composiciones respecto de la original.

Como por definición en los p.a. no destructivos no hay aparición ni desaparición de los componentes sino solo desplazamiento de los mismos, además de la 2.35, se cumple, para todos los componentes:

$$\sum_j f_{ij}(x,t) = 1, \qquad (2.36)$$

donde i se refiere al componente y j a la j-ésima celda.

Ejemplos de p.a. no destructivos:

1) Difusión a través de una superficie límite, siempre que los sistemas estén compuestos por componentes tales que por lo menos dos de ellos difundan en diferente proporción, como lo requiere la 2.35. Al cabo de cierto tiempo, por lo menos en dos celdas estarán presentes los componentes en composición distinta de la original: a uno y otro lado de la superficie límite. Decimos dos celdas, <u>por lo menos</u>, pues por la inhomogeneidad de la

de la distribución de los componentes, cada celda será, en general, divisible en otras menores, cumpliéndose en cada una de éstas los requisitos impuestos por la 2.35 y en el conjunto total resultante, la 2.36.

2)Distribución en un par de líquidos no miscibles. Disolviendo en un par semejante un sistema de varios componentes, al recuperarlo en cada líquido se obtendrá, en general, sistemas de composición alterada respecto de la original.

3)Destilación. En general en cada instante, excepto el caso de los aceótropos, lo que se destila tiene composición diferente del destilado y ambas composiciones difieren de la original.

4)Sedimentación. Se puede dividir el medio en que se produce en celdas de diferente composición entre sí y respecto de la original.

5)Contacto del sistema con un disolvente. Antes de que se llegue a la homogeneización total, la solución resultante podrá dividirse en celdas como en los ejemplos anteriores.

Llamaremos p.a. destructivo a todo proceso capaz de alterar la composición de sistemas por desaparición (parcial) de por lo menos uno de sus componentes. En este caso sigue cumpliéndose la 2.35, pero no la 2.36, que es reemplazada por:

$$\sum_j f_{ij}(x,t) < 1 \,. \qquad (2.37)$$

Ejemplos de p.a. destructivos:

1)Desintegración radiactiva. Si el sistema está compuesto por radioisótopos independientes de diferentes períodos, con el transcurso del tiempo se modifica continuamente la composición con las características propias de los p.a. destructivos. Aquí el papel de la superficie límite mencionada en el ejemplo referente a la difusión está desempeñado por el fenómeno de la desintegración radiactiva. Contrariamente a lo que ocurre en ese ejemplo, esta "superficie límite" no permite el pasaje o traslado de los componentes como ellos son originariamente. Al cabo de cierto lapso, de un lado de la "superficie" quedará cierta fracción $f(x,t)$ de cada componente, fracción que en este caso es en realidad solo función del parámetro t, que aquí representa el tiempo, además del correspondiente período.

2)Reacción incompleta de los componentes frente a un reactivo.

Los procesos capaces de alterar la composición por incremento de la cantidad de uno o más de sus componentes, los designaremos como p. a. creadores .

De la definición precedente, resulta que para estos procesos, se cumple, por lo menos para un componente,

$$f(x,t) > 1$$

Ejemplo de p. a. creador:

La desintegración radioactiva puede considerarse p.a. creador si se conviene, en el ejemplo ya dado, en considerar tiempos negativos. Naturalmente, todos los p.a. destructivos que lo son en el transcurso del tiempo, pueden considerarse creadores en virtud del mismo artificio.

Por último, podemos definir los p.a. mixtos como todo p.a. que actúa frente a diferentes componentes del sistema según más de uno de los p.a. considerados hasta aquí : no destructivos, destructivos y creadores.

Ejemplo de p.a. mixto:

Imaginemos un sistema formado por varias sustancias tales que un reactivo reaccione incompletamente con una de ellas produciendo otra de las sustancias componentes, de modo que hay una sustancia que disminuye su cantidad y otra la aumenta.

Para otros ejemplos de p.a. en general véase Ref. 2, en Bibliografía. suponiendo en ellos que no se produce separación, sino solo alteración.

g. Un ejemplo detallado.

Para ilustrar lo expuesto precedentemente detallaremos uno de los ejemplos citados: el de la difusión. Nuestro propósito no es dar una técnica, sino una explicación acerca del modo de operar para obtener los valores de las D(x) en casos concretos.

Supongamos que los dos componentes A y B del sistema S son sustancias no volátiles, solubles en cierto líquido que en adelante llamaremos L.

Debemos, ante todo, preparar una serie de sistemas sucesivamente más ricos en B. Para ello, como se explicó en la Introducción y en el parágrafo a de la sección 2.1, agregamos a una serie de masas iguales s de S, sendas masas x de B, cada vez mayores, de manera que cada sistema así preparado de masa s+x contiene a de A y b+x de B. Medimos en cada SX (homogeneizados) la propiedad de nuestro interés y así obtenemos valores de P(x) para $0 \leq x \leq \infty$ Luego preparamos con cada uno una solución con L, de concentración determinada, digamos 1%. A cada solución se la hace difundir reproduciblemente, con la técnica adecuada, hacia L puro, a través de una membrana, orificio o superficie límite inerte cualquiera. Fijemos por ahora, además de la concentración de la solución, todas las demás condiciones (temperatura, tiempo de difusión, volumen de solución, de L, etc.) como constantes independientes de x. Al cabo de cierto tiempo, antes del equilibrio, tendremos dos soluciones : una a cada lado de la superficie límite. Aún cuando A y B son inseparables nos ponemos en el caso general en que, tratándose de dos sustancias diferentes, no difunden en la misma proporción, aunque de todos modos no sea practicable la aislación de una de ellas.

Cada una de las soluciones resultantes tendrá composición A-B diferente de la de S. Claro que no muy diferente, pues en tal caso, repitiendo unas pocas veces la operación se llegaría a la aislación ,virtualmente, lo cual no está contemplado en nuestro problema.

Entonces, si consideramos para todo x la solución que se obtiene a un mismo lado de la superficie límite (otra condición, que no depende así de x), y en todas ellas evaporamos L , obtenemos sistemas SX' de composición alterada respecto de la de cada SX de los cuales provienen, de manera que si en cada uno originado por la difusión en solución del sistema de masa s+x medimos nuevamente la propiedad en cuestión, no obtendremos naturalmente el valor P(x) sino otro, el que corresponde a la nueva composición, es decir D(x). Es claro que fijadas como están todas las condiciones en que se realiza la difusión, los valores de la propiedad estudiada después dela misma solo dependerán de la composición de cada sistema S (antes de la difusión) , o sea, de x. Naturalmente, siendo dicha propiedad función de la composición actual de cada SX', se podría expresar teniendo en cuenta el nuevo valor de la misma que corresponde a un x'≠ x, y poner P(x') en vez de D(x). Pero ello no nos proveería la información deseada.

En resumen: P(x) nos da la propiedad de cada sistema antes de ser sometido a la difusión (p.a.); y D(x), la misma correspondiente a la fracción de cada sistema que se recupera después de la difusión. Para cada conjuntode condiciones, habrá una D(x) . Por ejemplo, operando a otra temperatura, o durante otro lapso, etc. Al conjunto de condiciones como ésas nos referíamos al decir en el parágrafo b de la sección 2.1 que t representa un conjunto de parámetros, como en la ec. 2.4. También puede surgir otra D(x) modificando la condición "p.a." es decir, utilizando para alterar la composición, en vez de la difusión, otro p.a.: distribución en un par de líquidos no miscibles, reacción incompleta con una tercera sustancia, etc.

Cualquiera sea la D(x) considerada, D(-b) da el valor de la propiedad que mediríamos después de la difusión en un sistema S al que previamente habríamos eliminadoel componente B .

Por otra parte, si sometemos a la difusión la solución preparada con el sistema SX de agregado x de B tan grande que la masa a de A es despreciable, al recuperar y medir la propiedad encontramos el valor P_B. Todo ello es válido independientemente de las condiciones a las cuales corresponda la D(x) considerada, condiciones que pueden modificar la forma de esa función pero sin afectar la validez de las ecs. 2.11, 12, 14 y 15, pues como ya habíamos dicho, las D(x) son una familia de funciones caracterizadas por ellas .

Cuando hablamos de la propiedad nos referimos a ella en determinadas condiciones, que son independientes de las condiciones en que se efectuó la difusión y en general, de las correspondientes al p.a. Por ejemplo, si se trata de la densidad a 2o °C , esta temperatura no está de ningún modo relacionada con la temperatura a que se realizó la difusión para las distintas D(x). Se comprende así que la 2.13 expresa el hecho -trivial, por cierto- de que teniendo la propiedad de A (a determinadas condiciones) siempre el mismo valor, la diferencia entre dos valores cualesquiera de ella, es obviamente nula. Lo mismo expresa, pero para B, la 2.16.

Como para los sistemas SX $x \geq 0$, conocemos P(x), D(x) y Q(x) para tales valores. (Naturalmente, P(0), D(0) y Q(0) corresponden al SX particular de x=0 , es decir, a S). Se puede, entonces, graficar en un mismo papel dos D(x), o P(x) y una D(x), o varias D(x) con o sin P(x), para $x \geq 0$ y extrapolar para $x<0$. Si S es suficientemente pobre en B, en general es posible determinar con cierta aproximación la intersección de las curvas extrapoladas. Este punto nos determinará P_A y $-b$, que son sus coordenadas (ver figura 2). Es evidente que también podrá extrapolarse Q(x) para $x<0$, hasta anular la ordenada, ya como diferencia entre dos D(x) o una D(x) y P(x), para determinar b .

Hemos considerado para todo x la solución que se obtiene a un mismo lado de la superficie límite. En cada caso, considerando las soluciones que se obtienen del lado restante, queda determinada a la vez otra D(x). Además, si se consideran varias superficies límites sucesivas, el espacio entre dos cualesquiera contendrá en general, antes de haberse llegado al equilibrio con la consiguiente homogeneización total, sistemas de composiciones diferentes entre sí y respecto del original. De esta manera, en una misma experiencia tendremos datos de más de una D(x) (sin considerar P(x)).

Por ahora, habíamos dicho, fijamos las condiciones (constantes para todo x), correspondientes a cada D(x). En realidad, no hay ningún inconveniente formal en admitir que el conjunto de parámetros simbolizados con t en las ecs. 2.9 y 10 pueden considerarse, todos o algunos, como funciones de x . Así, podemos establecer que para cierta D(x), al ser x mayor que un cierto valor recuperamos los sistemas a la derecha, digamos, de la superficie límite, mientras que para los valores de x menores o iguales que el especificado, recuperamos a la izquierda. Para desechar el caso singular en que ese cambio se pueda compensar con una variación en otro parámetro, consideremos constantes para todo x las demás condiciones. La D(x) resultante sigue cumpliendo las ecs. 2.12 y 15 y por lo tanto son válidas también las ecs. 2.13 y 16. Es decir, la nueva D(x) pertenece efectivamente a la familia de las D(x). Pero en general, presentará una discontinuidad para el valor de x indicado, correspondiente al salto en la composición al pasar de un lado a otro de la superficie límite, excepto, como es natural, que para ese valor de x no haya tal salto. Pues bien: en general se producirá así una D(x) discontinua . De su discontinuidad provocada no extraeremos ninguna información de interés. En algún caso puede presentarnos inconvenientes: es obvia, estando de por medio extrapolaciones para $x<0$, la dificultad emergente de una discontinuidad para valores próximos a x=0. En cambio, no molestan las discontinuidades para valores de x positivos tan lejanos de 0 que los correspondientes valores de $D(x)$ no los tomamos en cuenta para la extrapolación. (Esto señala la posibilidad de que aún cuando para un cierto valor de x se produzca un salto brusco en la composición de los sistemas recuperados a un mismo lado de la superficie límite o, en general, recuperados en una misma celda, ello no ocasione dificultades).

Podemos decir entonces que, generalmente, el cambio de celda de recuperación ocasiona una discontinuidad en la composición de los sistemas recuperados y por lo tanto en $D(x)$. También se puede producir la discontinuidad modificando bruscamente, por ejemplo, la temperatura a que se produce la difusión para los sistemas de x superior a cierto valor. O modificando bruscamente el tiempo de difusión -siempre menor que el necesario para la homogeneización total, etc. Llevando el razonamiento a un extremo, podemos decir que a partir de dos $D(x)$ es posible construír infinito número de $D(x)$, tomando para cada nueva función perteneciente a la familia, los valores de una u otra de las $D(x)$ dadas, alternadamente. Para cada conjunto de valores de x en que se haga el cambio, surge una nueva $D(x)$. Siendo las dos $D(x)$ originales continuas, la función resultante es evidentemente discontinua, excepto que las condiciones de una y otra de aquéllas, representadas como sabemos por el parámetro t, difieran solo en infinitesimales.

Con relación a la última salvedad, podemos imaginar una $D(x)$ construída mediante una serie de infinitas $D(x)$ cuyos t difieran, al pasar de una de éstas a la siguiente, precisamente en infinitesimales. En tal caso, la $D(x)$ así obtenida es continua, si las dadas también lo son. Llegamos de esta manera a considerar la posibilidad de que algunos o todos los parámetros simbolizados con t, correspondientes a las condiciones en que actúa el p.a. pueden transformarse en variables continuas de x para tener nuevas $D(x)$ continuas, siempre que $r(x,t)$ sea continua, por lo menos en el intervalo de t en que se opere, respecto de t, además de serlo respecto de x como lo requiere la continuidad fijada de las funciones originales (ver ecs. 2.9, 7 y 33). Por ejemplo, para tener una $D(x)$ no es forzoso mantener constante la temperatura para todo x. Se puede introducir un gradiente de temperatura que si es continuo no ocasionará, en general, ninguna discontinuidad en $D(x)$ aunque sí la modificará, respecto de la de temperatura constante, acaso favorablemente para facilitar la extrapolación.

Además, puede concebirse que la variación de los parámetros es susceptible de verificarse, cuando esté implicado el tiempo, durante la actuación misma del p.a. En el caso que ilustramos, podemos variar la temperatura en tanto se produce la difusión. Puede darse que si la ley de variación de la temperatura con el tiempo no es además función de x, los efectos de esa variación sobre la alteración de la composición sean idénticos para todos los sistemas sometidos al p.a. Destaquemos que ello es posible pero no necesario, pues si bien la ley de variación es la misma para todos, los sistemas no son los mismos ya que difieren en la composición.

Las consideraciones que anteceden pueden tener gran importancia práctica: por una parte, ellas implican que si el sometimiento de los sistemas a la difusión se hace sucesivamente, uno tras otro, a la temperatura ambiente, puede que la variación de la misma no ocasione inconvenientes para tener D(x) y Q(x) extrapolables. Por otra parte, las mismas consideraciones nos dicen que si el sometimiento al p.a. se hace para todos los sistemas simultáneamente, en condiciones idénticas, a menos de los parámetros que se haya decidido tornar variables de x (por ej. concentración de la solución, composición del líquido L, etc.) y operando en el mismo recinto, en general se podrá trabajar a temperatura ambiente, sin necesidad de termostatizar, aún cuando se produzcan variaciones bruscas de temperatura de un solo o ambos signos.

En resumen:

1) Recuperando a ambos lados de la superficie límite (para el caso más simple en que haya una sola), los valores de la propiedad en cuestión correspondientes a los sistemas SX' así obtenidos, pertenecen a dos D(x), una por cada lado. Midiendo la propiedad previamente al sometimiento al p.a. se tiene también P(x). O sea, de una sola serie de sistemas SX, tenemos tres D(x), incluída P(x) : tres funciones que, extrapoladas, concurrirán en general al punto $(-b; P_A)$, y también tres Q(x), desechando las que solo difieren de ellas en el signo.

Si en vez de haber una sola superficie límite hay dos o más, cada celda comprendida entre dos de ellas o entre una y la pared del recipiente donde se realiza la difusión, da lugar a una D(x). Para n celdas, n funciones D(x) propiamente dichas, más P(x). En total, n+1 D(x) y por lo tanto $\binom{n+1}{2}$ Q(x). Se comprende que el aumento del número de D(x) así obtenido trae consigo la disminución de la diferencia, para cada x, de la composición de los sistemas recuperados en celdas contiguas y la resultante proximidad, en general, de los valores de las D(x) correspondientes.

2) Se pueden obtener más D(x) sometiendo los SX a otros p.a., o bien por

3) Alteración de las condiciones referentes a cada p.a., ya sea dentro de una misma D(x) o al pasar de una a otra, según se decida o sea posible, por ej. :

a) modificación de la composición de L, como ya se mencionó, o simplemente su reemplazo.

b) difusión hacia un líquido distinto de aquel con el cual se preparan las soluciones originales.

h. <u>Acerca de las formas de D(x) y Q(x).</u>

Se comprende que como todas las $D(x)$ correspondientes a cada propiedad pasan por los puntos comunes ($-b;P_A$) e ($\infty;P_B$), ellas no son lineales. (Solo si $P_A = P_B$ puede concebirse al menos como posible el caso singular en que una $D(x)$ sea constante) En la sección siguiente veremos que, por ej., las $D(x)$ correspondientes a una propiedad tal que $\overline{P}(z)$ sea lineal, son hipérbolas equiláteras, si r es constante.

De las ecs. 2.8,7,4,30 y 32 se deduce que la forma de cada $D(x)$ queda determinada por la de $P(x)$ y la de la correspondiente $r(x,t)$. Al respecto, pueden presentarse varias situaciones típicas. Veamos algunas: (v.ec. 2.33)

1) $P(x)$ creciente y $r(x,t) > 1$ (en el intervalo de x considerado). Como se produce enriquecimiento en B ($r > 1$) y como $D(x)$ representa la propiedad de los sistemas enriquecidos, $D(x) > P(x)$. Además, resulta que $\Delta x > 0$ (ver ec. 2.33) y que la gráfica de $D(x)$ estará a la izquierda de la de $P(x)$. Véase Fig. 11 y sección 2.3, parágrafo a.

2) $P(x)$ creciente y $r(x,t) < 1$. Las conclusiones son aquí las contrarias de la situación anterior. Ver Fig. .

3) $P(x)$ decreciente y $r(x,t) > 1$. Resulta $D(x) < P(x)$, $\Delta x > 0$ y gráfica de $D(x)$ a la izquierda de la de $P(x)$.

4) $P(x)$ decreciente y $r(x,t) > 1$. Resulta lo contrario respecto de la situación precedente.

5) Si para algún valor $x = x_v$, $r(x_v,t) = 1$, resulta $D(x_v) = P(x_v)$ y $\Delta x = 0$. Depende de si en el entorno de ese valor $r(x,t) - 1$ cambia o no de signo el que la gráfica de $D(x)$ corte a la de $P(x)$ en $x = x_v$ (ver Figs. 4 y 5). Veremos que no siempre que se corten, o sea, no siempre que se igualen las dos funciones, $\Delta x = 0$.

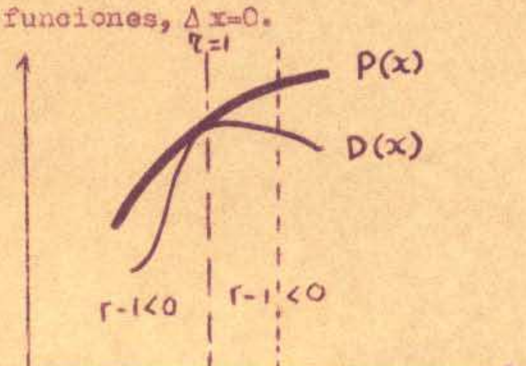


Fig.4. Como r-1 no cambia de signo al pasar x de un valor menor a uno mayor de x_v, la gráfica de $D(x)$ no corta a la de $P(x)$.

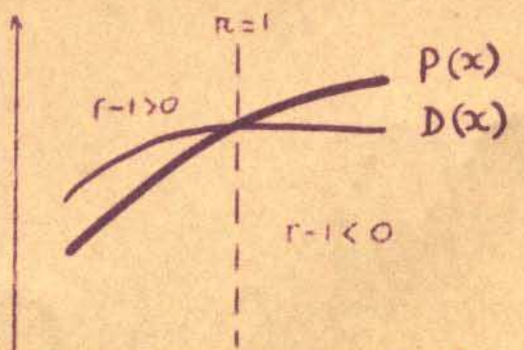


Fig. 5, en la cual como se produce el cambio de signo de r-1, las gráficas de las dos funciones se cortan.

6)$P(x)$ no monótona y $r(x,t)>1$. De lo expuesto en 1) y 3), resulta: $\Delta x>0$, $D(x)>P(x)$ y $D(x)<P(x)$ sucesivamente. Gráfica de $D(x)$ a la izquierda de la de $P(x)$. Ver Fig. 6 .

7)$P(x)$ no monótona y $r(x,t)<1$. De acuerdo con lo visto en 2) y 4), $\Delta x<0$, $D(x)$ es mayor y menor que $P(x)$ sucesivamente y la gráfica de $D(x)$ está a la derecha de la de $P(x)$. Ver Fig.7.

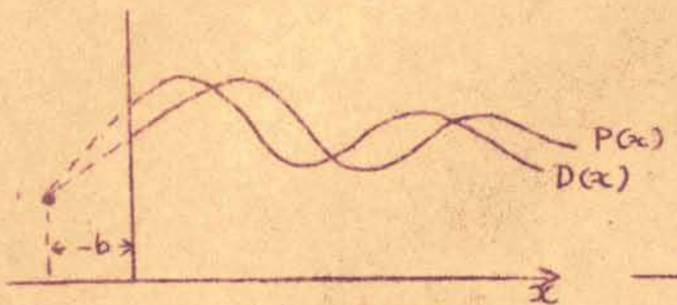


Fig.6. Una $P(x)$ no monótona con una de sus $D(x)$ para $r(x,t)>1$.

Fig. 7. Una $P(x)$ no monótona con una de sus $D(x)$ para $r(x,t)<1$.

En la Fig. 8 se ven representados los Δx correspondientes a $x=x_1, x_2$, etc. próximos al máximo de una $P(x)$ o, en general, a uno de sus valores estacionarios, siendo ella continua. También lo es $r(x,t)$, que además es mayor que 1. Veamos algunos aspectos de esta situación:

Para $x=x_1$, siendo $r>1$ y $P(x)$ creciente, $D(x)>P(x)$, como vimos. El sistema se enriquece en B pasando a tener la composición determinada por la abscisa del vector Δx. Al llegar a x_3 vemos que el valor de $D(x)$ es igual al de un máximo de $P(x)$. Luego, el SX considerado ($x=x_3$) pasa a tener la composición a la cual corresponde ese máximo (dada por la abscisa del extremo del correspondiente Δx). Para $x=x_4$, es evidente que el SX pasa a la composición dada por $x=x_5$ y no a la dada por $x=x_{5'}$. Se comprende también que aunque $D(x_v) = P(x_v)$, se ha alterado la composición del respectivo SX pues en realidad adquirió la composición dada por $x=x_6$, siendo $P(x_6)= P(x_v)$. Como lo habíamos anunciado más arriba en 5), vemos así que no siempre la intersección entre las gráficas de $P(x)$ y $D(x)$, o bien la igual-

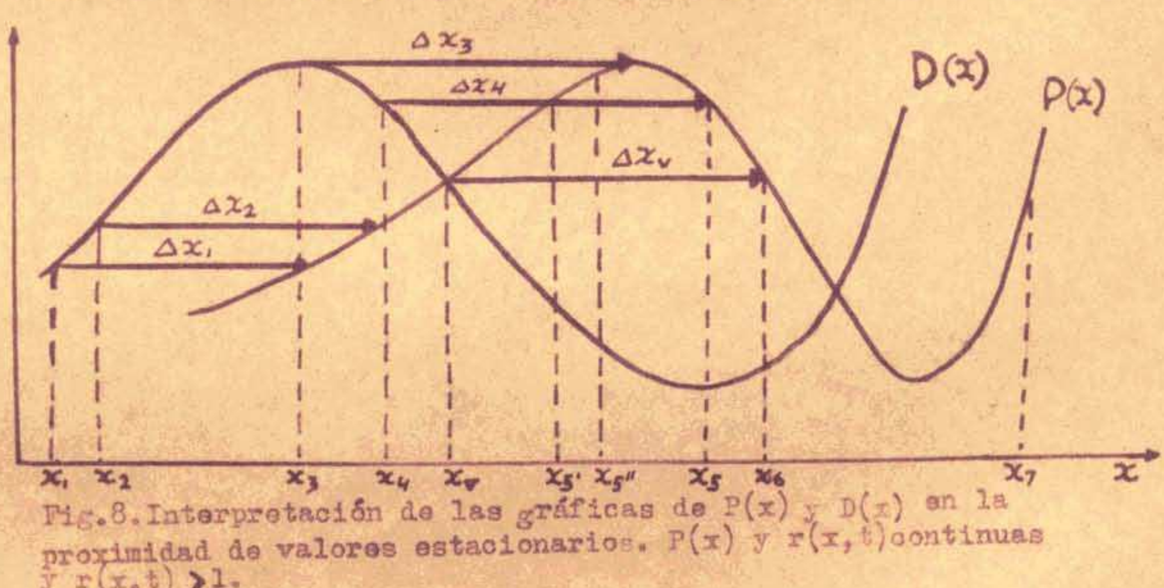


Fig.8. Interpretación de las gráficas de $P(x)$ y $D(x)$ en la proximidad de valores estacionarios. $P(x)$ y $r(x,t)$ continuas y $r(x,t)>1$.

dad entre las funciones, indica $\Delta x=0$ (o $r(x,t)=1$). Ello se tendrá en cuenta cuando sea de interés la determinación de Δx, como se verá en la sección 2.3, y se trate de una $P(x)$ nó monótona.

Si dos máximos (o mínimos) de $P(x)$ estuvieran suficientemente próximos, o bien si $r(x,t)$ tuviera valores suficientemente altos, podría darse el caso de que uno de ellos no aparezca en $D(x)$. Por ej., si el SX de $x=x_1$ pasa a tener la composición dada por x_7, y los de $x=x_2, x_3$, etc. a la dada por valores de x superiores a x_7 (ver Fig.3).

Otra situación especial se presentaría si para, digamos, x_4, una disminución en $r(x,t)$ causara que el aumento en x, respecto de x_3, fuera menor que la disminución en Δx (respecto del correspondiente a x_3) de modo que el SX pasara a la composición de x_5", por ej. En tal caso descendería el valor de $D(x)$ para alcanzar nuevamente el valor del máximo de $P(x)$ para algún valor de x superior a x_4. Es decir, un máximo de $P(x)$ habría dado origen a dos máximos en $D(x)$.

En los dos últimos párrafos tratamos dos casos singulares. Fuera de ellos, a cada máximo (o mínimo) de $P(x)$ corresponde uno de $D(x)$ y recíprocamente. En general, el examen de las gráficas nos dirá a qué parte de $P(x)$ corresponde cada parte de $D(x)$, para determinar Δx sin ambigüedad cuando se trate con funciones no monótonas. La mencionada correspondencia entre valores estacionarios, puede utilizarse para ello como referencia.

Sabemos que si para algún valor $x=x_v$, $r(x_v,t)=1$, resulta $P(x_v)=D(x_v)$ (Figs.4 y 5). Así resulta también $Q(x_v)=0$. Las dos últimas igualdades se cumplen también en el caso ilustrado por la Fig.8, para $P(x)$ no monótonas, sin que $r(x_v,t)=1$.

Esas igualdades no son las representadas por las ecs. 2.11 (y 2.15) y 2.13 (y2.16), siendo $x_v \neq -b$. Estas últimas ecuaciones dan cuenta de dos puntos comunes fijos para cada familia de $D(x)$, incluída $P(x)$ y de las dos raíces comunes a todas las $Q(x)$, <u>independientemente de t.</u> Pero ello no excluye, como lo anunciamos al final del parágrafo <u>d</u> de esta sección, la posibilidad de otros puntos comunes para las $D(x)$, aunque no comunes a todas ellas, y las consiguientes raíces en $Q(x)$, tampoco comunes a todas. La diferencia esencial reside en que aquí no podemos fijar independencia respecto de t.

La igualdad entre $P(x)$ y $D(x)$ o entre dos $D(x)$ para valores de x comprendidos entre -b e ∞ podría dar lugar a conclusiones incorrectas acer de las extrapolaciones si no fuera por la diferencia señalada y porque además se puede confirmar todo resultado extrapolando las $D(x)$ y $Q(x)$ correspondientes a otras propiedades, debiendo extenderse todas las extrapolaciones hasta el mismo valor $x=-b$.

Para ilustración, consideremos la Fig.4, suponiendo que la cantidad de B en S no es b sino $b+x_w$. El eje de abscisas sería en ese caso la recta $x=x_w$. Si extrapoláramos P(x) y D(x) determinaríamos como b el valor x_v. Pero de acuerdo con lo dicho, aún sin recurrir a otras propiedades, podremos advertir que no se trata de b tomando otras D(x) de la misma propiedad, es decir, variando t. Una situación similar puede presentarse en lo representado en las Figs.5 y 8. En todos los casos se apreciaría cómo x_v depende de t.

De todas maneras, los inconvenientes emergentes de la extrapolación de funciones no lineales y la forzosa limitación relativa a que B forme solo una pequeña parte de S, imponen la necesidad de mejoras en el método propuesto hasta ahora. De ello trataremos en las dos secciones siguientes.

2.2. $\overline{P}(z)$ lineal y grado de enriquecimiento constante respecto de x.

a. Acerca de las restricciones introducidas.

Hasta ahora no hemos impuesto ninguna restricción a la forma de P(x), o $\overline{P}(z)$, ni a la del grado de enriquecimiento g(x,t), excepto las que surgen de su mismo significado (por ej. las ecs. 2.1 y 2) y las referentes a continuidad (para poder extrapolar).

En esta sección consideraremos el caso en que $\overline{P}(z)$ es lineal y en que g(x,t) y por lo tanto (ec. 2.34) r(x,t) son constantes para cada D(x), sea o no para cada una t constante. Debe cumplirse, entonces:

$$\frac{dr}{dx} = \frac{\partial r}{\partial t}\frac{dt}{dx} + \frac{\partial r}{\partial x} = 0$$

La igualdad anterior se verifica si:

$$1)\quad \frac{\partial r}{\partial t}\;\frac{dt}{dx} = 0 \;;\quad \frac{\partial r}{\partial x} = 0 \tag{2.38}$$

O si:

$$2)\quad \frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{\partial r}{\partial t}\frac{dt}{dx}. \tag{2.39}$$

En la primera ecuación del caso 1), en realidad debe anularse dt/dx ya que $\partial r/\partial t \neq 0$ pues así lo exige la existencia de la familia de las D(x) (ver ec.2.9). Si no fuera por ello existiría una sola D(x) que sería naturalmente P(x). Por una parte, la mencionada ecuación indica que el p.a. actúa sobre todos los SX en las mismas condiciones y por otra, la que la acompaña expresa que,permaneciendo esa condiciones constantes,r no depende de x,lo cual,si la cantidad de los SX que se somete al p.a. es constante, implica además independencia de r respecto de la composición de los sistemas. Una situación particular perteneciente a este caso se presenta cuando, aparte de la constancia de t respecto de x,se verifica que en todos los SX A y B reaccionan ante el p.a. independientemente uno del otro. De esta manera no solo es constante r para cada $D(x)$,sino también $f_A(x,t)$ y $f_B(x,t)$ (ver ecs. 2.20,21 y 32). Con relación a los ejemplos 1) y 2) tratados en el parágrafo f de la sección anterior para p.a. no destructivos,difusión (tratado con detalle en el parágrafo g) y distribución en un par de líquidos no miscibles,aceptamos que lo precedente se cumple si las soluciones en cuestión son suficientemente diluídas. En cuanto al ejemplo 1) para procesos destructivos,la desintegración radiactiva de radioisótopos independientes,no hace falta ninguna "dilución".

En lo que respecta a la ec. 2.39,ella se refiere al caso en que la variación que para cada x experimenta r por x misma se compensa por la experimentada a través de t,que deberá entonces ser una determinada función de x para cada $D(x)$.

La linealidad impuesta a $\overline{P}(z)$ y la necesidad de que $\overline{P}(0)=P_A$ y $\overline{P}(1)=P_B$, implican que:

$$\overline{P}(z) = (P_B - P_A)z + P_A, \qquad (2.40)$$

que en forma más explícita se puede poner,llamando P a la propiedad de los sistemas compuestos por A y B:

$$P = P_A z_A + P_B z_B, \qquad (2.41)$$

escribiendo aquí para el título de B,z_B en lugar de z.

Para el caso general de un sistema de más de dos componentes,cada uno de propiedad P_j y título z_j se puede transformar la anterior en:

$$P = \sum_j P_j z_j \qquad (2.42)$$

Veamos ahora algunos ejemplos de propiedades que satisfacen esta ecuación.

En un sistema formado por varias sustancias el número n de moléculas que lo componen está dado naturalmente por la suma de los números de moléculas de cada una:

$$n = \sum_j n_j \ .$$

Por otra parte,el número correspondiente a cada sustancia es igual al cociente entre la masa m_j de la misma y el mol M_j respectivo. Para el sistema total, se tratará de la masa total m y del mol medio $\bar{M}$. Entonces:

$$\frac{m}{\bar{M}} = \sum \frac{m_j}{M_j}$$

De donde:

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum \frac{1}{\bar{M}_j} \frac{m_j}{m}$$

Luego:

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum \frac{1}{M_j} z_j .$$

Y para el peso molecular:

$$\frac{1}{\bar{PM}} = \sum \frac{1}{PM_j} z_j \qquad (2.43)$$

de la forma de la ec.2.42.

Supongamos que el sistema se ha formado sin variación de volumen de manera que el volumen V del mismo es igual al volumen suma de los de cada componente:

$$V = \sum V_j.$$

Siendo d_j la densidad de cada uno y $\bar{d}$ la del sistema, la ecuación anterior puede escribirse:

$$\frac{m}{\bar{d}} = \sum \frac{m_j}{d_j}$$

O bien:

$$\frac{1}{\bar{d}} = \sum \frac{1}{d_j} \frac{m_j}{m}$$

Es decir:

$$\frac{1}{\bar{d}} = \sum \frac{1}{d_j} z_j. \qquad (2.44)$$

Otro caso que conduce a la ec. 2.42 es el referente a la radiactividad inducida, por ej. por bombardeo con neutrones, si no se producen fenómenos secundarios como el efecto Szilard-Chalmers. La actividad inducida es en cada instante, para la masa total m y demás condiciones dadas:

$$A = \sum a_j m_j$$

expresando a_j la actividad inducida en la unidad de masa de cada componente. La actividad específica inducida total será:

$$a = \frac{A}{m} = \sum a_j \frac{m_j}{m}$$

Es decir,

$$a = \sum a_j z_j \qquad (2.45)$$

La 2.43 expresa que la propiedad definida como la inversa del peso molecular medio es de las que satisfacen la ec. 2.42. Algo similar puede decirse de las 2.44 y 45.

Por último trataremos un ejemplo muy general.

Consideremos como sistema la función U/suma de un cierto número de funciones u_j (componentes), de una o varias variables:

$$U = \sum u_j \tag{2.46}$$

Suponer una variación en las variables puede entenderse como el sometimiento del sistema a un p.a., supuesto que esa variación afecte en diferente proporción los valores de, por lo menos, dos funciones componentes (para asegurar la alteración de la composición) Así, una vez producida esa variación que, como queda dicho podemos adscribirla a la actuación de un p.a., tendremos un nuevo valor de U :

$$U_{p.a.} = \sum u_{j\,p.a.}$$

como se desprende de la ec. anterior 2.46.

Dividiendo por U, correspondiente al sistema antes de la actuación del p.a.:

$$\frac{U_{p.a.}}{U} = \frac{\sum u_{j\,p.a.}}{U}$$

que se puede poner:

$$\frac{U_{p.a.}}{U} = \sum \frac{u_{j\,p.a.}}{u_j}\,\frac{u_j}{U}$$

Ahora bien: a u_j/U podemos simbolizarlo con z_j, ya que expresa el "título" de u_j en el sistema (antes del p.a.). Además, de acuerdo con las ecs. 2.20 ó 21 y la 2.22, a $U_{p.a.}/U$ podemos representarlo con f y a $u_{jp.a.}/u_j$ con f_j. Entonces, reemplazando:

$$f = \sum f_j z_j \tag{2.47}$$

Es decir, f es una propiedad que satisface la ec. 2.42. Como caso particular resulta inmediatamente que:

$$f_{Sx}(x,t) = f_A(x,t)z_A + f_B(x,t)z_B$$

O más brevemente:

$$f_{Sx} = f_A z_A + f_B z_B$$

que se puede poner:

$$f_{Sx} = (f_B - f_A)z + f_A \tag{2.48}$$

Llamando z_o al valor de z correspondiente al sistema S, (x=0),

$$f_S = (f_B - f_A)z_o + f_A \tag{2.49}$$

(Téngase presente que $f_A(x,t)$, $f_B(x,t)$ y $f_{SX}(x,t)$, aún cuando los escribimos abreviadamente sin las variables entre paréntesis, son, además de funciones de t, funciones de x y por lo tanto de z, salvo que se indique lo contrario)

Más adelante haremos uso de la 2.47 y sus casos particulares 2.48 y 49. Por ahora nos limitamos a destacar que ellas no tienen ninguna limitación en cuanto al modo de actuar el p.a..

b. Formas que adoptan P(x), D(x) y Q(x).

Si hacemos un cambio de variable en la 2.40 teniendo en cuenta que $z = (b+x)/(s+x)$, tenemos:

$$P(x) = (P_B - P_A)\frac{b+x}{s+x} + P_A \qquad (2.50)$$

que es la forma de P(x) para toda propiedad que satisfaga la ec. 2.42, o bien sus casos particulares 2.41 ó 2.40.

La 2.50 se puede someter a una transformación:

$$P(x) = (P_B - P_A)\frac{b}{s}\,\frac{s}{s+x} + (P_B - P_A)\frac{x}{s+x} + P_A\frac{s}{s+x} + P_A\frac{x}{s+x}$$

Luego:

$$P(x) = \left[(P_B - P_A)\frac{b}{s} + P_A\right]\frac{s}{s+x} + P_B\frac{x}{s+x} \qquad (2.51)$$

De acuerdo con la 2.50, la expresión que en la ec. precedente figura entre corchetes es igual a P(0). Luego:

$$P(x) = P(0)\frac{s}{s+x} + P_B\frac{x}{s+x} \qquad (2.52)$$

Esta ecuación nos dice que la 2.42 también es satisfecha considerando el sistema S como un "componente" y el agregado de B como el otro.

Si sometemos los SX a un p.a., los recuperamos a razón de la cantidad $(s+x)f_{SX}$ por cada cantidad (s+x) original (ec. 2.22). Considerando el efecto del p.a. sobre las cantidades s, b y x separadamente, resulta (ecs. 2.21 y 23) que la cantidad s se transforma en sf_S, b en bf_B y x en xf_B.

Para tener la expresión de D(x), teniendo en cuenta el significado que le hemos dado en el parágrafo d de la sección 2.1, podemos utilizar la 2.50, donde deberemos reemplazar s por sf_S, b por bf_B y x por xf_B. Entonces,

$$D(x) = (P_B - P_A)\frac{(b+x)f_B}{sf_S + xf_B} + P_A,$$

que transformándola como hicimos antes con la expresión de P(x) nos da:

$$D(x)=\left[(P_B-P_A)\frac{bf_B}{sf_S}+P_A\right]\frac{sf_S}{sf_S+xf_B}+P_B\,\frac{xf_B}{sf_S+xf_B}, \qquad (2.53)$$

que también puede obtenerse directamente haciendo las sustituciones indicadas en la ec. 2.51.

Análogamente a lo dicho en relación con la 2.51, se advierte que lo que figura entre corchetes en la 2.53 es la propiedad del sistema S, (x=0), después de haberse alterado la composición, o sea, es D(0). Luego:

$$D(x)=D(0)\,\frac{sf_S}{sf_S+xf_B}+P_B\,\frac{xf_B}{sf_S+xf_B}\,. \qquad (2.54)$$

Esta es la expresión general para las D(x) relativas a cualquier propiedad lineal en z. Esválido un comentario similar al hecho en relación con la 2.52.

La anterior también podemos ponerla así:

$$D(x)=\frac{D(0)\,sf_S+xP_B f_B}{sf_S+xf_B}\,. \qquad (2.55)$$

En las condiciones simbolizadas por $t=t_m$, tendremos una D(x) particular:

$$D_m(x)=\frac{D_m(0)\,sf_{Sm}+P_B\,xf_{Bm}}{sf_{Sm}+xf_{Bm}} \qquad (2.56)$$

donde hemos agregado una m como subíndice a los símbolos correspondientes a magnitudes que dependen de las condiciones relativas al p.a. Sabemos que f_B y f_S dependen de ellas y por lo tanto, también D(0) que como dijimos es igual a la expresión que figura entre corchetes en la 2.53.

Para otras condiciones, que indicaremos con $t=t_n$:

$$D_n(x)=\frac{D_n(0)\,sf_{Sn}+P_B\,xf_{Bn}}{sf_{Sn}+xf_{Bn}} \qquad (2.57)$$

Teniendo en cuenta la 2.10, juntamente con las 2.56 y 57:

$$Q_{mn}(x)=\frac{D_m(0)\,sf_{Sm}+P_B\,xf_{Bm}}{sf_{Sm}+xf_{Bm}}-\frac{D_n(0)\,sf_{Sn}+P_B\,xf_{Bn}}{sf_{Sn}+xf_{Bn}} \qquad (2.58)$$

que es la expresión general de Q(x) para cualquier propiedad lineal en z.

c. Solución del problema.

La 2.58 se puede poner así:

$$Q_{mn}(x) = \frac{D_m(0)\, s \frac{f_{Sm}}{f_{Bm}} + P_B x}{s \frac{f_{Sm}}{f_{Bm}} + x} - \frac{D_n(0)\, s \frac{f_{Sn}}{f_{Bn}} + P_B x}{s \frac{f_{Sn}}{f_{Bn}} + x} \tag{2.59}$$

Además, por la 2.49:

$$\frac{f_S}{f_B} = \left(1 - \frac{f_A}{f_B}\right) Z_0 + \frac{f_A}{f_B}$$

O sea:

$$\frac{f_S}{f_B} = \left(1 - \frac{1}{r}\right) Z_0 + \frac{1}{r} \tag{2.60}$$

Como z_0 es el título de B en S y es por lo tanto una constante, f_S/f_B en la expresión anterior es función solo del factor de enriquecimiento r. Una de las restricciones que tenemos en consideración consiste precisamente en la constancia del grado de enriquecimiento y por lo tanto también de r para cada D(x). Luego, cada una de las D(x) cuya diferencia da Q(x) en la 2.58 es función de x solo explícitamente.

Por otra parte, podemos obtener para D(x) una expresión diferente de la 2.54 ó 55, haciendo intervenir el componente A directamente, no a través de S. Para ello, tenemos en cuenta que la 2.40 se puede escribir así:

$$\bar{P}(z) = (P_A - P_B)(1 - z) + P_B$$

Como 1-z es el título de A:

$$P(x) = (P_A - P_B)\frac{a}{a + b + x} + P_B$$

que es otra expresión de P(x).

Evidentemente:

$$D(x) = (P_A - P_B)\frac{a f_A}{a f_A + (b + x) f_B} + P_B$$

De donde:

$$D(x) = (P_A - P_B)\frac{a \frac{f_A}{f_B}}{a \frac{f_A}{f_B} + b + x} + P_B. \tag{2.61}$$

En el caso que consideramos r y por lo tanto f_A/f_B no dependen de x. De este modo volvemos a encontrar que D(x) es función de x explícitamente y solo explícitamente. En estas condiciones, un simple examen de la última ecuación nos muestra que cada D(x) es una hipérbola equilátera cuyas asíntotas son las rectas $y = P_B$ y $x = -\left[a(f_A/f_B) + b\right]$ (ver Fig.9). Se comprende, como siempre que tratamos con $p(x), D(x)$ y $Q(x)$, que sus valores con sentido físico están dados para $x \geqslant -b$.

La familia de $D(x)$ es entonces una familia de hipérbolas equiláteras cuyo parámetro característico es, según se advierte en la 2.61, f_A/f_B, o bien r, pues P_A, P_B, a y b son comunes a todas las integrantes de la misma. Al pasar de una a otra no se altera la asíntota $y = P_B$ (de acuerdo con el hecho de que como lo expresa la 2.15, para toda $D(x)$, $D(\infty) = P_B$). En cambio, se traslada la asíntota $x = -[a(f_A/f_B) + b]$ ya que se altera el valor de f_A/f_B. Este traslado, juntamente con el efecto de la modificación de ese valor en el producto del mismo por $P_A - P_B$, hace que en las condiciones que estudiamos la diferencia de dos $D(x)$ cualesquiera, es decir $Q(x)$, tenga dos únicas raíces, las ya conocidas para toda $Q(x)$: una finita, para $x = -b$ y la otra $x \to \infty$ (ver Fig. 9).

El análisis hecho precedentemente nos asegura que la raíz finita no solo existe sino que también es única. Además esta conclusión se confirma despejando x previa igualación a cero del segundo miembro de la 2.59, pues nos encontramos así con una ecuación de primer grado en x. La raíz calculada es, como sabemos, $-b$, resultando:

$$b = s \frac{D_m(0) - D_n(0)}{\frac{f_{Bn}}{f_{Sn}}\left[D_m(0) - P_B\right] - \frac{f_{Bm}}{f_{Sm}}\left[D_n(0) - P_B\right]} \qquad (2.62)$$

Teniendo en cuenta que $z_0 = b/s$, obtenemos:

$$z_0 = \frac{D_m(0) - D_n(0)}{\frac{f_{Bn}}{f_{Sn}}\left[D_m(0) - P_B\right] - \frac{f_{Bm}}{f_{Sm}}\left[D_n(0) - P_B\right]} \qquad (2.62')$$

P_B, $D_m(0)$ y $D_n(0)$ se pueden determinar de acuerdo con el significado de cada símbolo. Solo nos falta referirnos a la determinación de f_{Bm}/f_{Sm} y f_{Bn}/f_{Sn} para poder calcular la composición del sistema dado S con las ecs. 2.62 ó 62'.

No conocemos r; tampoco z_0. Luego, por la 2.60, no conocemos f_B/f_S. En cambio sabemos que z_0 es constante y también lo es, en el caso que estamos tratando, r. Entonces, por la misma ecuación, $f_B(x,t)/f_S(x,t)$ es constante para cada $D(x)$, es decir, para todo x y un dado t. Veamos cómo, en general, puede determinarse esta constante necesaria para dos valores de t.

Como sabemos, la cantidad $s+x$ de SX se transforma por la actuación del p.a. en

$$(s+x) f_{SX} = s f_S + x f_B \qquad (2.63)$$

Es decir que

$$f_S(x,t) = \frac{(s+x)f_{SX}(x,t) - x f_B(x,t)}{s} \qquad (2.64)$$

Como primera aproximación podemos aceptar que para valores de x muy grandes respecto de s, el valor de $f_B(x,t)$ que figura en la 2.64 es aproximadamente igual al correspondiente a B puro, o sea, $f_B(\infty,t)$. Este puede ser determinado pues disponemos de B.

Tomamos varios SX de x suficientemente grande y determinamos los valores $f_{SX}(x,t)$ correspondientes (las fracciones de SX que se recupera en cada caso), para el parámetro t relativo a la D(x) en cuestión. Aplicando la 2.64, calculamos un valor aproximado de $f_S(x,t)$ para cada x considerado. Aproximado, debido fundamentalmente a que tomamos como $f_B(x,t)$ a $f_B(\infty,t)$, correspondiente a B puro, como dijimos, y no el correspondiente a B para x finita, es decir, a B formando sistema con S y por lo tanto con A. El error así cometido tiende evidentemente a cero en tanto x tiende a infinito. Considerando los valores aproximados de $f_S(x,t)$, digamos $\bar{f}_S(x,t)$ función de 1/x, podremos en general determinar por extrapolación para 1/x=0 el valor de $f_S(x,t)$ " a dilución infinita" (dilución de S en B): $f_S(\infty,t)$. Ver Fig.10.

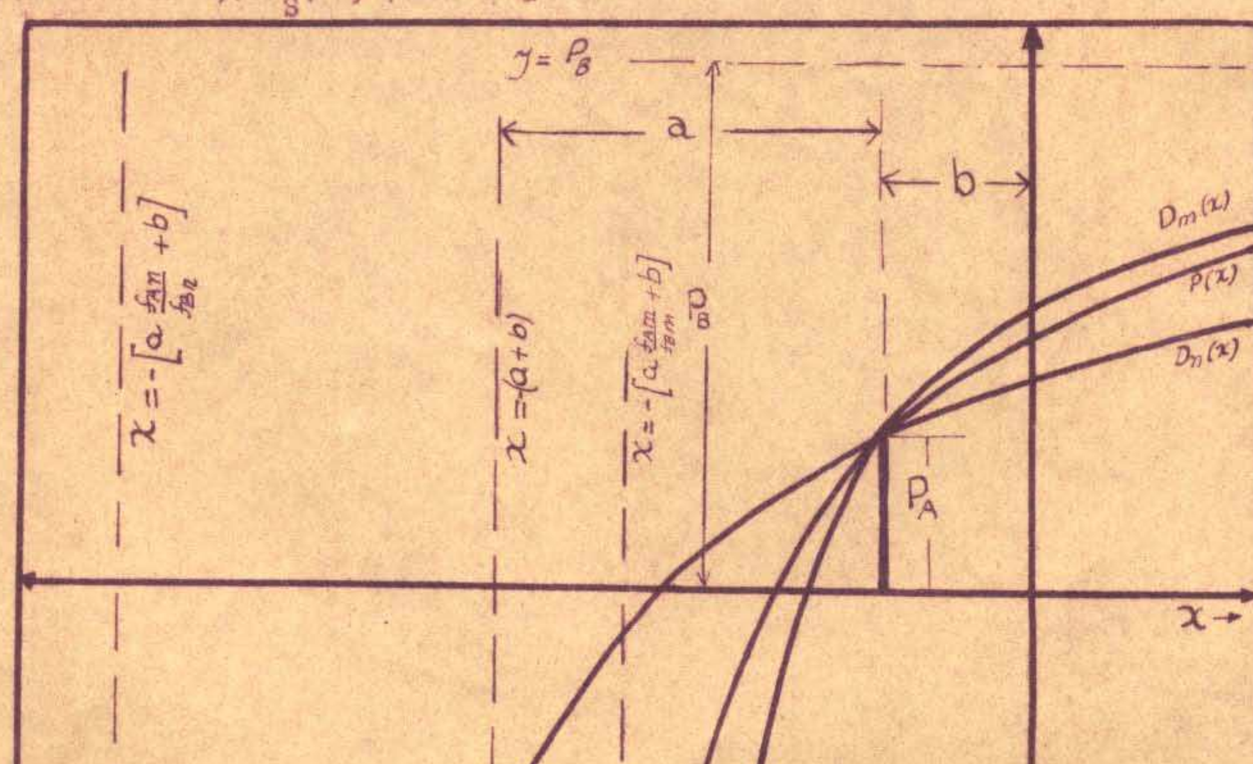


Fig. 9. $P(x)$ y $D(x)$ para $\bar{P}(x)$ lineal $(x \geq -b)$. En la Fig. $r_m = 1,5$; $r_n = 0,5$.

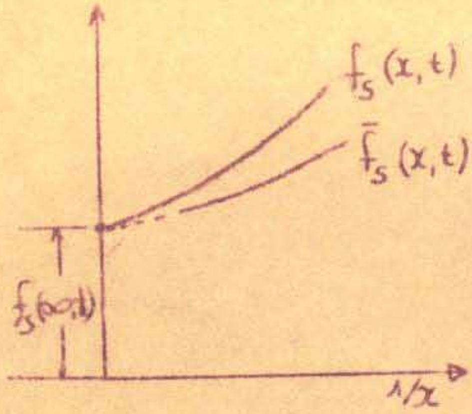


Fig. 10 (esquemática). Gráfica de $f_S(x,t)$ en función de $1/x$ según la 2.64 con la de $\bar{f}_S(x,t)$, calculado con la misma previo reemplazo de $f_B(x,t)$ por $f_B(\infty,t)$

Una vez determinado $f_S(\infty,t)$, calculamos $f_B(\infty,t)/f_S(\infty,t)$. Todo ello para $t=t_m$ y para $t=t_n$. Tenemos así las relaciones f_B/f_S que necesitamos para aplicar la 2.62 ó 62', pues estamos en el caso en que ellas no dependen de x, como vimos al considerar la 2.60.

El problema se simplifica si la independencia de r respecto de x se cumple mediante la independencia respecto de x tanto por parte de f_A como de f_B. Esto implica que también f_S es independiente de x (ver ec. 2.60). Luego, en tal caso se puede determinar f_B aplicando el p.a. sobre B puro, $(x=\infty)$, y f_S sobre S, $(x=0)$.

En resumen: hemos fijado las condiciones en que son conocidas las formas de $D(x)$ y $Q(x)$ y son aplicables las ecs. 2.62 y 62' para obtener la composición. Se comprende que no hay ahora razones para mantener la restricción consistente en que b debe ser pequeña en relación con a, naturalmente necesaria en el caso de extrapolación de funciones no lineales.

Determinada la composición de S, se puede conocer P_A haciendo el reemplazo de z_o dado por la 2.62' en una de las dos siguientes ecuaciones, que son inmediatas de la 2.53:

$$D_m(0) = (P_B - P_A) Z_o \frac{f_{Bm}}{f_{Sm}} + P_A \qquad (2.65)$$

$$D_n(0) = (P_B - P_A) Z_o \frac{f_{Bn}}{f_{Sn}} + P_A \qquad (2.66)$$

Hecho el reemplazo en cualquiera de ellas, resulta:

$$P_A = \frac{D_m(0) f_{Bn} f_{Sm} - D_n(0) f_{Bm} f_{Sn}}{f_{Bn} f_{Sm} - f_{Bm} f_{Sn}} \qquad (2.67)$$

Como entre las dos $D(x)$ cuya diferencia define $Q(x)$ puede estar incluída $P(x)$, tendremos dos ecuaciones casos particulares de las 2.62 (ó 2.62') y 2.67 que dan b (ó z_o) y P_A. Vimos que (ver ec.2.18 y parágrafo g de la sección 2.1) que considerar $P(x)$ como integrante de la familia de las $D(x)$, implica referirnos al caso en que en realidad no hay cambio de composición, ya sea, como dijimos, por incapacidad esencial del p.a. para producirlo o por operar en condiciones particulares, circunstancia ésta que incluye el hecho de que los SX no sean sometidos al p.a. Remitiéndonos a esto último, las nuevas ecuaciones que expresan b, z_o y P_A se pueden obtener directamente de las 2.62, 62' y 67, respectivamente, reemplazando $D_m(0)$, f_{Bm} y f_{Sm} de acuerdo con las tres igualdades siguientes:

$$D_m(0) = P(0)$$
$$f_{Bm} = 1$$
$$f_{Sm} = 1.$$

Se obtiene entonces:

$$b = s\,\frac{P(0) - D_n(0)}{\frac{f_{Bn}}{f_{Sn}}\left[P(0) - P_B\right] - \left[D_n(0) - P_B\right]} \qquad (2.68)$$

$$z_o = \frac{P(0) - D_n(0)}{\frac{f_{Bn}}{f_{Sn}}\left[P(0) - P_B\right] - \left[D_n(0) - P_B\right]} \qquad (2.68')$$

$$P_A = \frac{P(0)\,f_{Bn} - D_n(0)\,f_{Sn}}{f_{Bn} - f_{Sn}} \qquad (2.69)$$

Si el p.a. actúa pero sin alterar la composición, los resultados son los mismos : $D_m(0) = P(0)$ y en cuanto a f_{Bm} y f_{Sm}, si bien no se cumple que son iguales a 1, es suficiente que la relación sea igual a 1 y ello sí se cumple, pues si no hay cambio de composición $r = 1$ (ver ec.2.60).

Veamos qué ocurre si $f_{Bm}/f_{Sm} = f_{Bn}/f_{Sn}$. En este caso, por la 2.60, $r_m = r_n$. Luego, como por las 2.8, 7 y 33 $D(x) = P(x + h)$ y $h = (b+x)\,(r-1)$, resulta $D_m(x) = D_n(x)$ y en particular $D_m(0) = D_n(0)$. Esto conduce obviamente a una indeterminación: la correspondiente a tomar dos veces la misma $D(x)$.

Destaquemos que las 2.62, 62' y 67 y sus casos particulares 2.68, 68' y 69 no requieren información de toda la serie de sistemas SX, sino solo del sis tema dado S y el componente conocido B y que,como ya dijimos,no están sujetas a la restricción consistente en que B constituya solo una pequeña parte de S.

2.3. $\overline{P}(x)$ arbitraria y grado de enriquecimiento constante respecto de x.

a. Caso referente a P(x) y una D(x).

Hemos visto (parágrafo c de la sección 2.1) que al someter al p.a. un sistema SX pasa a ser un sistema SX' de diferente composición: la de un sistema formado por la cantidad s de S y un agregado de B igual a x más un cierto Δx ,positivo o negativo según se produzca enriquecimiento $(r>1)$ o empobrecimiento $(r<1)$ en B,como lo expresa la ec. 2.33,que reescribimos así:

$$\Delta x = (b + x) (r - 1) \qquad (2.70)$$

En el parágrafo h de la sección 2.1 referente a las formas de D(x) y Q(x). Ampliaremos ahora lo allí expuesto,con relación a Δx en especial.

Sea por ejemplo la gráfica de P(x) la que se ilustra en la Fig.11. Consideremos un SX de $x=x_1$ y propiedad $P(x_1)$,representada por el segmento MN. Si en ese sistema se produce un enriquecimiento en B de modo que pasa a tener la composición de un SX con $x = x_1 + \Delta x$,$(\Delta x > 0)$, medida nuevamente la propiedad encontraremos el valor $P(x_1 + \Delta x)$,representado por el segmento RT,que como sabemos es $D(x_1)$,segmento M'N. Aquí vemos que introducir el valor $D(x_1)$ equivale a una contracción del eje x, como lo requiere la definición de D(x),dada por la ec. 2.9 juntamente con la 2.7. En la Fig. 12 se trata el caso en que se produce empobreci-

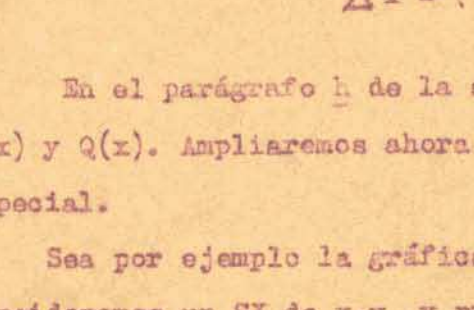


Fig.11. Δx para P(x) creciente y $r>1$.

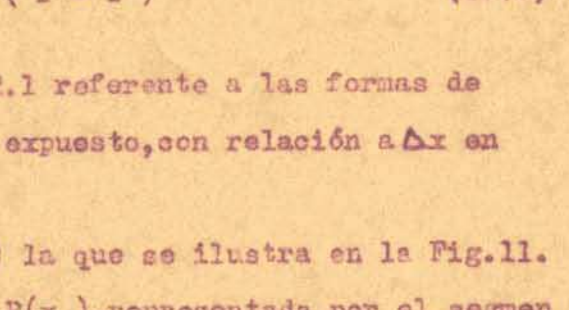


Fig.12. Δx para P(x) creciente y $r<1$.

miento en B y por lo tanto dilatación del eje x. En ambas figuras Δx

está representado (incluso el signo) por el vector $\overrightarrow{M'R}$, positivo o negativo según tenga o no el mismo sentido que el semieje x positivo.

Para cada $x = x_1$, en cualquiera de las dos situaciones se determina $\overrightarrow{M'R}$ y así Δx, trazando por M', o sea el punto (x_1 ; $D(x_1)$) una paralela al eje de abscisas hasta interceptar $P(x)$. Naturalmente, la intersección se produce en el punto ($x_1 + \Delta x$; $P(x_1 + \Delta x)$, que coincide con R .

Si $P(x)$ es decreciente (caso no ilustrado por las Figs. 11 y 12), el resultado anterior no se altera. Tampoco hay cambios esenciales en la proximidad de un valor estacionario, excepto el tener en cuenta que, por ej., el sistema de $x=x_4$ (Fig. 8) pasa, como dijimos en el parágrafo h de la sección 2.1, a la composición dada por x_5 y no a la dada por $x_{5'}$, de modo que para determinar R hay que considerar la segunda intersección de la paralela al eje x con $P(x)$.

Como es evidente, la ec. 2.70 se cumple independientemente de la forma de $\overline{P}(x)$. Vimos cómo se realiza la determinación de Δx sobre la base de las gráficas de $P(x)$ y $D(x)$. Ahora bien: considerando la restricción impuesta en esta sección (constancia de r respecto de x), vemos que cualquiera sea la propiedad en cuestión, Δx es una función lineal de x que se anula para $x = -b$. (Ver Fig. 13). Conseguimos entonces una modificación sustancial con relación a lo expuesto en la sección 2.1, donde para determinar b debíamos extrapolar funciones no lineales como lo son $P(x)$, $D(x)$ y $Q(x)$, con las consiguientes limitaciones, entre ellas la referente a que B forme una pequeña parte de S, limitación que evidentemente podemos ahora desechar.

Otra posibilidad consiste (Fig. 14) en considerar dos valores de x, digamos x_1 y x_2 y sus respectivos Δx: Δx_1 y Δx_2, que estarán dados por:

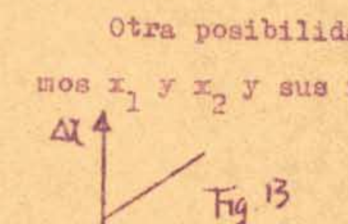


Fig 13

$$\Delta x_1 = (b + x_1)(r_1 - 1)$$

$$\Delta x_2 = (b + x_2)(r_2 - 1)$$

Como estamos considerando r constante respecto de x, $r_1 = r_2$. De las dos ecuaciones anteriores resulta, entonces:

$$b = \frac{x_1 \Delta x_2 - x_2 \Delta x_1}{\Delta x_1 - \Delta x_2} \qquad (2.71)$$

b. Más acerca de la ecuación 2.70.

En la ec. 2.70 x corresponde al sistema SX original, antes de actuar el p.a. Sabemos que en virtud de éste, cada SX pasa a tener la composición dada por, digamos, x'. Veamos cómo podemos expresar x en función de x'.

Como

$$x' = x + \Delta x,$$

reemplazando en la 2.70:

$$\Delta x = (b + x' - \Delta x)\,(r - 1)$$

Luego

$$\Delta x = -(b+x')\left(\frac{1}{r} - 1\right) \qquad (2.72)$$

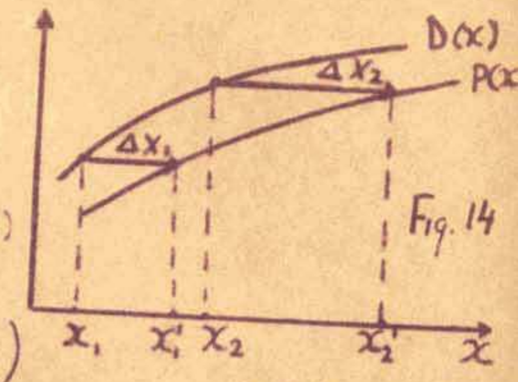


Fig. 14

Vemos con la última ecuación que Δx es también una función lineal de x' (r constante) que se anula para $x' = -b$. Como antes, x está dado por el valor absoluto y signo del vector $\overrightarrow{M'N}$ (Figs. 11 y 12), pero ahora la abscisa considerada no es la de su origen (M') sino la de su extremo (N).

Del mismo modo en que de la 2.70 obtuvimos la 2.71, de la 2.72 podemos obtener una ecuación similar donde x_1 y x_2 se sustituyen, respectivamente, por x'_1 y x'_2 (ver Fig. 14).

En efecto:

$$\Delta x_1 = -(b+x_1)\left(\frac{1}{r_1} - 1\right)$$

$$\Delta x_2 = -(b+x_2)\left(\frac{1}{r_2} - 1\right)$$

Siendo r constante, $r_1 = r_2$, obteniéndose de las dos ecs. anteriores:

$$b = \frac{x'_1\,\Delta x_2 - x'_2\,\Delta x_1}{\Delta x_1 - \Delta x_2} \qquad (2.73)$$

Tanto para la 2.71 como para la 2.73, $r_1 = r_2$. Por lo tanto, ya que así Δx_1 y Δx_2 son del mismo signo, en esas ecuaciones podemos poner en lugar de cada Δx, el valor absoluto correspondiente, que llamaremos v_1 y v_2, como se ilustra en la Fig. 15.

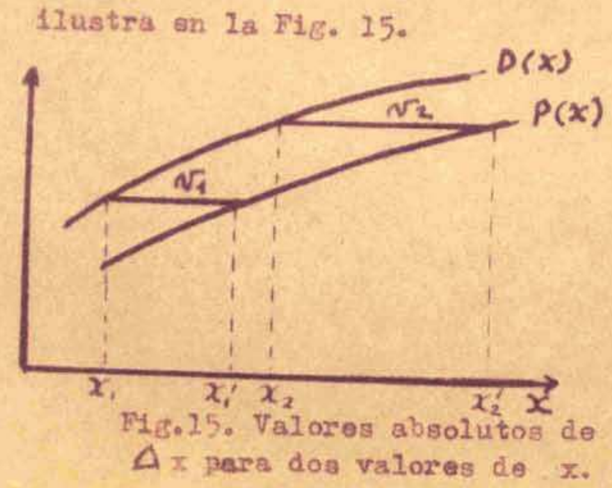


Fig. 15. Valores absolutos de Δx para dos valores de x.

O sea:

$$b = \frac{x_1 v_2 - x_2 v_1}{v_1 - v_2} \qquad (2.74)$$

y

$$b = \frac{x'_1 v_2 - x'_2 v_1}{v_1 - v_2} \qquad (2.75)$$

Recordemos que x_1 y x_2 son las abscisas de los orígenes de los vectores $\overrightarrow{\Delta x}$ (o $\overrightarrow{M'R}$) correspondientes a x_1 y x_2, y x_1' y x_2 las de sus extremos. Introducidos los valores absolutos v_1 y v_2 podemos convenir en que, por ejemplo, de las dos abscisas correspondientes a v_1, x_1 es la menor y x_1' la mayor y lo mismp para x_2 y x_2'.

b. Caso de dos D(x).

Consideremos P(x) juntamente con dos D(x), como se representa en las Figs. 16,17 y 18. Distinguiendo a las D(x) con $D_m(x)$ y $D_n(x)$, trazando paralelas al eje de abscisas quedan determinados, de acuerdo con lo que se explicó, los correspondientes Δx : Δx_m y Δx_n, para $x = x_m$ y $x = x_n$ respectivamente. A $D_m(x)$ corresponde $t = t_m$, y por lo tanto $r(x,t_m)$, $f_A(x,t_m)$, etc, que abreviaremos poniendo simplemente $r(x,m)$, $f_A(x,m)$, etc. Algo similar para $D_n(x)$ Entonces, por la 2.70:

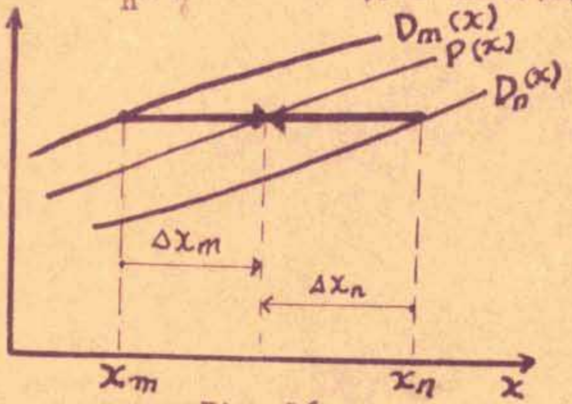


Fig. 16

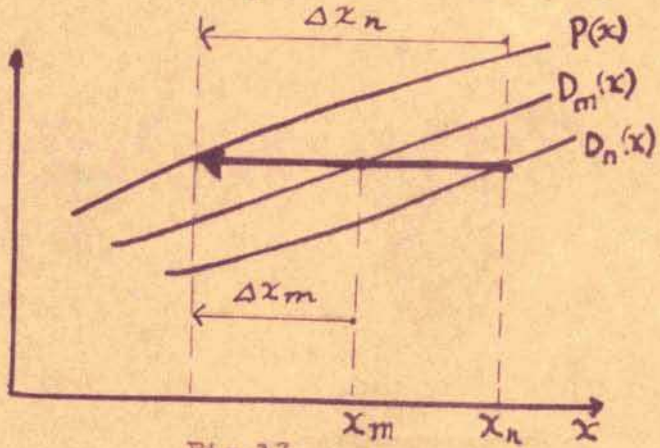


Fig.17

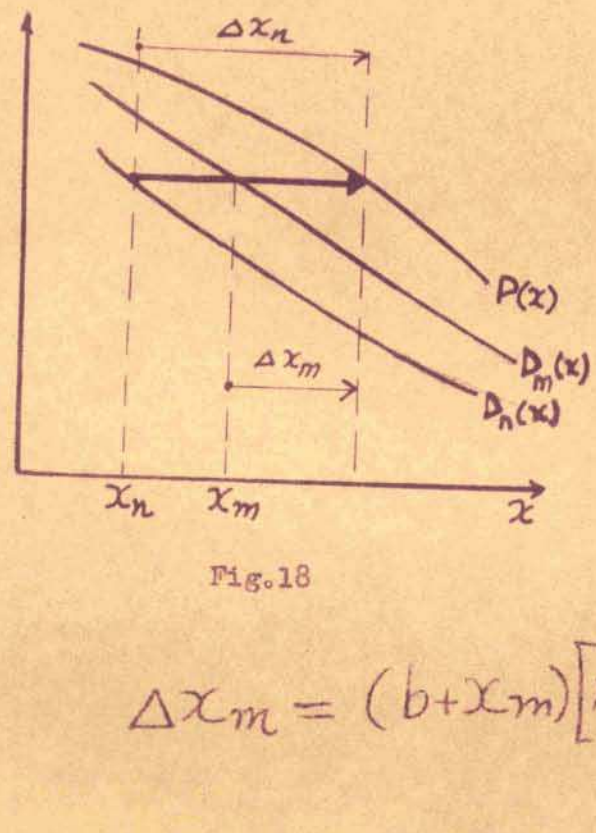


Fig.18

Figs. 16,17 y 18. Gráfica de P(x) con dos D(x), $D_m(x)$ y $D_n(x)$ con los correspondientes Δx para P(x) creciente en el intervalo de x considerado, $r_m > 1$ y $r_n < 1$, P(x) creciente y r_m y r_n menores que 1 y P(x0 decreciente y r_m y r_n mayores que 1.

$$\Delta x_m = (b + x_m)\left[r(x_m, m) - 1\right] \qquad (2.75')$$

$$\Delta x_n = (b + x_n)\left[r(x_n, n) - 1\right] \tag{2.76}$$

Como cualquiera sea el signo de Δx_m y el de Δx_n se cumple que (ver las figuras citadas):

$$x_n = x_m + \Delta x_m - \Delta x_n \, . \tag{2.77}$$

Reemplazando x_n en la 2.76:

$$\Delta x_n = (b + x_m + \Delta x_m - \Delta x_n)\left[r(x_n, n) - 1\right] \tag{2.78}$$

Restando 2.75' y 78:

$$\Delta x_m - \Delta x_n = (b + x_m)\left[r(x_m, m) - 1\right] -$$
$$-(b + x_m + \Delta x_m - \Delta x_n)\left[r(x_n, n) - 1\right]$$
$$= (b + x_m)\left[r(x_m, m) - r(x_n, n)\right] - (\Delta x_m - \Delta x_n) \cdot$$
$$\cdot \left[r(x_n, n) - 1\right]$$

De donde:

$$\Delta x_m - \Delta x_n = (b + x_m)\left[\frac{r(x_m, m)}{r(x_n, n)} - 1\right] \tag{2.79}$$

Llamando:

$$\Delta x_{nm} = x_n - x_m \tag{2.80}$$

y teniendo en cuenta la 2.77, la 2.79 se puede poner:

$$\Delta x_{nm} = (b + x_m)\left[\frac{r(x_m, m)}{r(x_n, n)} - 1\right] \tag{2.81}$$

que haciendo

$$R_{mn} = \frac{r(x_m, m)}{r(x_n, n)} \tag{2.82}$$

se puede finalmente escribir:

$$\Delta x_{nm} = (b + x_m)(R_{mn} - 1) \tag{2.83}$$

Esta ecuación (o la 2.81) contiene como casos particulares,otras ya vistas,según verificaremos a continuación.

Las 2.70 y 72 se refieren al caso de P(x) y una sola D(x) y Δx corresponde así al segmento de paralela al eje de abscisas comprendido entre ellas. En cambio la 2.83 u 81,se refieren al caso más general del segmento comprendido entre dos D(x) cualesquiera. Podemos pasar de este caso al primero,haciendo una de las D(x) idéntica a P(x).

Consideremos primeramente $D_n(x) \equiv P(x)$. Entonces (ver ecs. 2.18 y 33), $r(x,n) \equiv 1$,en particular $r(x_n,n) = 1$,y $\Delta x_n \equiv 0$,idéntidad esta última que resulta evidente imaginando la coincidencia de la gráfica de P(x) con la de $D_n(x)$.

Luego:

$$\Delta x_{nm} = \Delta x_m - \Delta x_n = \Delta x_m$$

y la 2.81 se reduce a

$$\Delta x_m = (b + x_m)\left[r(x_m, m) - 1\right]$$

que podemos escribir simplemente así:

$$\Delta x = (b+x)(r-1)$$

idéntica a la 2.70.

En segundo lugar veamos qué ocurre considerando $D_m(x) \equiv P(x)$. Resulta $r(x,m) \equiv 1$,en particular $r(x_m,m) = 1$,y $\Delta x_m \equiv 0$.

Además:

$$\Delta x_{nm} = \Delta x_m - \Delta x_n = -\Delta x_n$$

reduciéndose la 2.81 a:

$$-\Delta x_n = (b + x_m)\left[\frac{1}{r(x_n, n)} - 1\right] \qquad (2.84)$$

Ahora bien: en este caso en que $D_m(x)$ coincide con P(x),al anularse Δx_m, x_m es la abscisa del extremo de $\overrightarrow{\Delta x_n}$ (ver Figs. 16,17 y 18) y entonces,siguiendo el contexto de la 2.71,podemos poner en su lugar x'. Eliminada así la letra m,la 2.84 puede escribirse:

$$\Delta x = -(b+x')\left(\frac{1}{r} - 1\right),$$

que es la 2.72.

Veamos ahora la forma de la ec. general que corresponde a la particular 2.72. Reemplazando x_m en la 2.81 según la 2.80:

$$\Delta x_{nm} = (b + x_n - \Delta x_{nm})\left[\frac{r(x_m, m)}{r(x_n, n)} - 1\right]$$

de donde:

$$\Delta x_{nm} = -(b + x_n)\left[\frac{1}{r(x_m, m)/r(x_n, n)} - 1\right] \qquad (2.85)$$

o bien,por la 2.83:

$$\Delta x_{nm} = -(b + x_n)\left(\frac{1}{R_{mn}} - 1\right) \qquad (2.86)$$

de forma similar a la 2.72,como queríamos. Como ésta de la 2.70,podemos también obtener la 2.86 considerando un intercambio entre $D_m(x)$ y $D_n(x)$ con el consiguiente intercambio de las letras m y n,salvo para Δx_{nm} (de ahí el signo negativo).

Lo que se sostuvo antes acerca de la 2.70 se puede repetir ahora para las ecuaciones 2.72,81.84 y 86.En efecto: si bien estas últimas,como la 2.70 se han demostrado sin suponer la constancia de r respecto de x,es de interés fijar esa restricción pues entonces en todos los casos estudiados Δx es función lineal de x que se anula para x = - b. Para las 2.81 y 86 en realidad es suficiente para ello que se verifique la constancia de r(x,m)/r(x,n),aún cuando no para cada r individualmente.

Es decir que independientemente de las formas de P(x) y D(x),disponiendo en un mismo papel de las gráficas de P(x) y varias D(x),cada una de éstas con r constante (aunque,es claro,variable al pasar de una a otra), los segmentos de paralelas al eje de abscisas con origen en una de ellas, incluso la de P(x),y extremo en otra,graficados en función de la abscisa del origen o del extremo,representan una recta con abscisa al origen igual a - b.

Además,mediando la constancia de r o simplemente la igualdad de r para las dos abscisas implicadas,es posible aplicar la 2.71 adaptada a la forma general que involucre no solo P(x) y una D(x) sino también el caso de dos D(x). Del mismo modo que llegamos a esa ecuación,sobre la base de la 2.81 obtenemos:

$$b = \frac{x_{m1}\Delta x_{nm2} - x_{m2}\Delta x_{nm1}}{\Delta x_{nm1} - \Delta x_{nm2}} \qquad (2.87)$$

Y partiendo de la 2.86:

$$b = \frac{x_{n1}\,\Delta x_{nm,2} - x_{n2}\,\Delta x_{nm,1}}{\Delta x_{nm,1} - \Delta x_{nm,2}} \qquad (2.88)$$

Aquí también debemos decir que, en realidad, las 2.87 y 88 solo requieren la condición $R_{mn,1} = R_{mn,2}$ (ver Fig. 19).

Las 2.87 y 88 se pueden poner en forma similar a las de 2.74 y 75, es decir, considerando los valores absolutos de Δx_{nm}, de modo que estas últi son un caso particular de aquéllas.

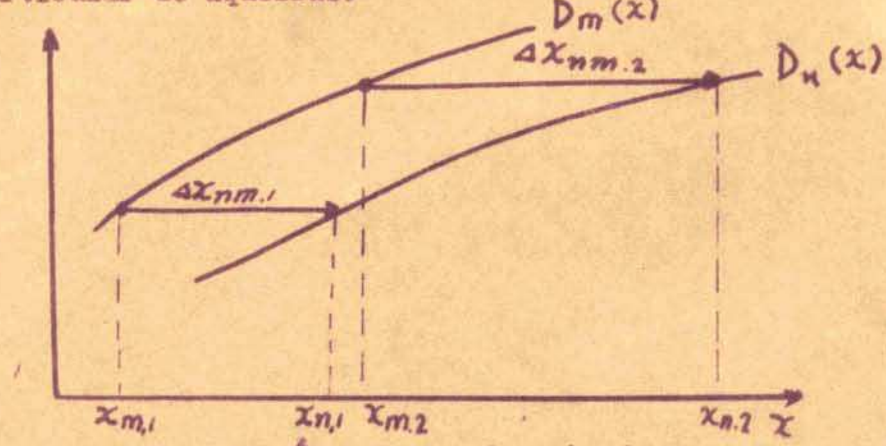


Fig. 19. Δx_{nm} para dos abscisas.

b. Generalización.

Consideremos una serie de pares de abscisas $x_{m,s}$ y $x_{n,s}$, correspondientes, como sabemos, al origen y extremo, respectivamente, de sendos vectores $\overrightarrow{\Delta x}_{nm,s}$. Fijemos la condición de que el extremo de uno tenga la misma abscisa que el origen del que le sigue, es decir:

$$x_{n,s} = x_{m,s+1}, \qquad (2.89)$$

como se ilustra en la Fig. 20, de manera que el sentido positivo de s coincida con el sentido positivo de los vectores $\overrightarrow{\Delta x}$ (siendo todos los considerados del mismo signo, en virtud de la 2.89). A los vectores $\overrightarrow{\Delta x}$ que satisfacen estas condiciones, los llamaremos escalonados y con el mismo nombre designaremos a las magnitudes escalares correspondientes, o sea a Δx, tal como aparece en nuestras ecuaciones.

Como por definición (ec. 2.80)

$$\Delta x_{nm,s-1} = x_{n,s-1} - x_{m,s-1},$$

$$x_{n,s-1} = x_{m,s-1} + \Delta x_{nm,s-1}$$

Teniendo en cuenta la 2.89:

$$x_{n,s-1} = x_{m,s}$$

Luego,

$$x_{m,s} = x_{m,s-1} + \Delta x_{nm,s-1} \qquad (2.90)$$

como se advierte en la Fig. 20

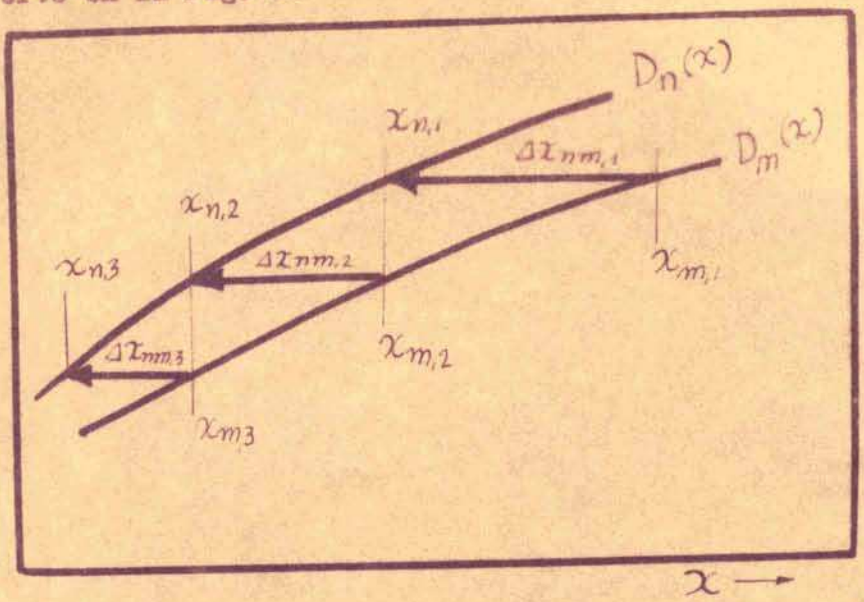


Fig. 20. Tres Δx_{nm} escalonados.

Además, por la 2.82:

$$\Delta x_{nm,s-1} = (b + x_{m,s-1})(R_{mn,s-1} - 1) \qquad (2.91)$$

Cambiando el subíndice s-1 por s, obtenemos:

$$\Delta x_{nm,s} = (b + x_{m,s})(R_{mn,s} - 1)$$

de la que, por la 2.90, resulta:

$$\Delta x_{nm,s} = (b + x_{m,s-1} + \Delta x_{nm,s-1})(R_{mn,s} - 1)$$

Y por la 2.91:

$$\Delta x_{nm,s} = \left[b + x_{m,s-1} + (b + x_{m,s-1})(R_{mn,s-1} - 1)\right](R_{mn,s} - 1) =$$
$$= (b + x_{m,s-1})\, R_{mn,s-1}\,(R_{mn,s} - 1)$$

A continuación, reiteramos el procedimiento anterior utilizando las 2.90 y 91 en las que se disminuye en 1 los subíndices s. Así tenemos:

$$\Delta x_{nm,s} = (b + x_{m,s-1})\, R_{mn,s-1}\,(R_{mn,s} - 1) =$$
$$= (b + x_{m,s-2} + \Delta x_{nm,s-2})\, R_{mn,s-1}\,(R_{mn,s} - 1) =$$
$$= \left[b + x_{m,s-2} + (b + x_{m,s-2})(R_{mn,s-2} - 1)\right] R_{mn,s-1}\,(R_{mn,s} - 1) =$$
$$= (b + x_{m,s-2})\, R_{mn,s-2}\, R_{mn,s-1}\,(R_{mn,s} - 1).$$

Análogamente, de la anterior:

$$\Delta x_{nm,s} = (b + x_{m,s-3} + \Delta x_{nm,s-3}) R_{mn,s-2} R_{mn,s-1} (R_{mn,s} - 1) =$$

$$= \left[b + x_{m,s-3} + (b + x_{m,s-3})(R_{mn,s-3} - 1) \right] R_{mn,s-2} R_{mn,s-1} (R_{mn,s} - 1)$$

O sea:

$$\Delta x_{nm,s} = (b + x_{m,s-3}) R_{mn,s-3} R_{mn,s-2} R_{mn,s-1} (R_{mn,s} - 1)$$

Como lo sugiere la forma de esta expresión, se puede demostrar por inducción que:

$$\Delta x_{nm,s} = (b + x_{m,s-j}) R_{mn,s-j} R_{mn,s-j+1} \cdots R_{mn,s-1} (R_{mn,s} - 1)$$

Haciendo $s = c + j$, la anterior se transforma en :

$$\Delta x_{nm,c+j} = (b + x_{m,c}) R_{mn,c} R_{mn,c+1} \cdots R_{mn,c+j-1} (R_{mn,c+j} - 1) \quad (2.92)$$

O bien:

$$\Delta x_{nm,c+j} = (b + x_{m,c})(R_{mn,c+j} - 1) \prod_{k=c}^{c+j-1} R_{mn,k} \quad (2.93)$$

siendo:

$$j \geq 0 \quad (2.94)$$

$$\prod_{k=c}^{\omega} R_{mn,k} = 1, \text{para } \omega < c \quad (2.94')$$

Como vemos, la 2.93 (ó 92) expresa el Δx_{nm} c+j-ésimo en función de la abscisa del origen del $\vec{\Delta} x_{nm}$ c-ésimo. Así, por ej., para c=3 y j=5:

$$\Delta x_{nm,8} = (b + x_{m,3})(R_{mn,8} - 1) R_{mn,7} R_{mn,6} \cdots R_{mn,3} \cdot$$

Si R_{mn} es constante, la 2.93 se puede poner:

$$\Delta x_{nm,c+j} = (b + x_{m,c}) R_{mn}^{j} (R_{mn} - 1) \quad (2.95)$$

Para j=0, la 2.93 da:

$$\Delta x_{nm,c} = (b + x_{m,c})(R_{mn,c} - 1)$$

que, como era de esperar, coincide con la 2.82, referente al caso particular considerado antes.

Expresaremos ahora $\Delta x_{nm,s}$ en función de la abscisa del extremo del correspondiente vector. Aplicando la 2.86:

$$\Delta x_{nm,s} = -(b + x_{n,s})\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right) \qquad (2.95)$$

Como por definición (ec. 2.80)

$$\Delta x_{nm,s+1} = x_{n,s+1} - x_{m,s+1}$$

resulta

$$x_{m,s+1} = x_{n,s+1} - \Delta x_{nm,s+1}$$

Y por la 2.89:

$$x_{n,s} = x_{n,s+1} - \Delta x_{nm,s+1} \qquad (2.96)$$

como se advierte en la Fig. 20.

Reemplazando en la 2.95:

$$\Delta x_{nm,s} = -(b + x_{n,s+1} - \Delta x_{nm,s+1})\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right)$$

Por la 2.86:

$$\Delta x_{nm,s+1} = -(b + x_{n,s+1})\left(\frac{1}{R_{mn,s+1}} - 1\right) \qquad (2.97)$$

Entonces, $\Delta x_{nm,s} = -\left[b + x_{n,s+1} + (b + x_{n,s+1})\left(\frac{1}{R_{mn,s+1}} - 1\right)\right]\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right)$

$$= -(b + x_{n,s+1})\frac{1}{R_{mn,s+1}}\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right)$$

Repitiendo los pasos seguidos, aplicando las 2.95 y 96 (con los subíndices aumentados en 1):

$$\Delta x_{nm,s} = -(b + x_{n,s+2} - \Delta x_{nm,s+2})\frac{1}{R_{mn,s+1}}\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right) =$$

$$= -\left[b + x_{n,s+2} + (b + x_{n,s+2})\left(\frac{1}{R_{mn,s+2}} - 1\right)\right]\frac{1}{R_{mn,s+1}}\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right)$$

$$= -(b + x_{n,s+2})\frac{1}{R_{mn,s+2}R_{mn,s+1}}\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right)$$

Reiterando el proceso anterior:

$$\Delta x_{nm,s} = -(b + x_{n,s+3} - \Delta x_{n,s+3})\frac{1}{R_{mn,s+2}R_{mn,s+1}}\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right) =$$

$$= -\left[b + x_{n,s+3} + (b + x_{n,s+3})\left(\frac{1}{R_{mn,s+3}} - 1\right)\right]\frac{1}{R_{mn,s+2}R_{mn,s+1}}\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right) =$$

$$= -(b + x_{n,s+3})\frac{1}{R_{mn,s+3}R_{mn,s+2}R_{mn,s+1}}\left(\frac{1}{R_{mn,s}} - 1\right)$$

Como lo sugiere la última ecuación, se puede demostrar por inducción que:

$$\Delta x_{nm,s} = -(b+x_{n,s+j-1})\left[R_{mn,s+j-1} R_{mn,s+j-2} \cdots R_{mn,s+j-(j-1)}\right]^{-1}\left(R_{mn,s}^{-1}-1\right)$$

Haciendo s = c - j,

$$\Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{n,c-1})\left[R_{mn,c-1} R_{mn,c-2} \cdots R_{mn,c-(j-1)}\right]^{-1}\left(R_{mn,c-j}^{-1}-1\right) \quad (2.98)$$

Y como por la 2.89

$$x_{n,c-1} = x_{m,c},$$

$$\Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{m,c})\left[R_{mn,c-1} R_{mn,c-2} \cdots R_{mn,c-(j-1)}\right]^{-1}\left(R_{mn,c-j}^{-1}-1\right) \quad (2.99)$$

O bien,

$$\Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{m,c})\left(R_{mn,c-j}^{-1}-1\right)\prod_{k'=c-(j-1)}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} \quad (2.100)$$

siendo

$$j > 0 \quad (2.101)$$

y conviniendo que

$$\prod_{\omega'}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} = 1, \text{ para } \omega' > c-1. \quad (2.101')$$

Como dijimos, la 2.93 expresa el Δx_{nm} c+j-ésimo en función de la abscisa del origen del $\vec{\Delta x}_{nm}$ c-ésimo. Análogamente, la 2.98 nos expresa el Δx_{nm} (c-j)-ésimo en función de la abscisa del extremo del $\vec{\Delta x}_{nm}$ c-ésimo y las 2.99 y 100, en función de la abscisa del origen de este vector.

Se puede advertir que la 2.86 es un caso particular de la 2.98 (para j = 0)

Si R_{mn} es constante, la 2.98 se puede poner:

$$\Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{n,c-1})R_{mn}^{-(j-1)}\left(R_{mn}^{-1}-1\right) \quad (2.102)$$

Y las 2.99 ó 100:

$$\Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{m,c})R_{mn}^{-(j-1)}\left(R_{mn}^{-1}-1\right) \quad (2.103)$$

Hallaremos ahora la expresión de $\sum_{j=u}^{v} \Delta x_{nm,c+j}$, para u,v $\geq$ 0.

Por la 2.93 resulta:

$$\sum_{j=u}^{v} \Delta x_{nm,c+j} = (b+x_{m,c}) \sum_{j=u}^{v} \left[(R_{mn,c+j}-1) \prod_{k=c}^{c+j-1} R_{mn,k} \right] \qquad (2.104)$$

sujeta a condiciones dadas por las 2.94 y 94'.

Ahora bien:

$$\sum_{j=u}^{v} \left[(R_{mn,c+j}-1) \prod_{k=c}^{c+j-1} R_{mn,k} \right] = \sum_{j=u}^{v} \left[\prod_{k=c}^{c+j} R_{mn,k} - \prod_{k=c}^{c+j-1} R_{mn,k} \right]$$

$$= \prod_{k=c}^{c+u} R_{mn,k} - \prod_{k=c}^{c+u-1} R_{mn,k} +$$

$$+ \prod_{k=c}^{c+u+1} R_{mn,k} - \prod_{k=c}^{c+u} R_{mn,k} +$$

$$+ \prod_{k=c}^{c+u+2} R_{mn,k} - \prod_{k=c}^{c+u+1} R_{mn,k} +$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$+ \prod_{k=c}^{c+v-1} R_{mn,k} - \prod_{k=c}^{c+v-2} R_{mn,k} +$$

$$+ \prod_{k=c}^{c+v} R_{mn,k} - \prod_{k=c}^{c+v-1} R_{mn,k} =$$

$$= \prod_{k=c}^{c+v} R_{mn,k} - \prod_{k=c}^{c+u-1} R_{mn,k}$$

Luego, reemplazando en la 2.104:

$$\sum_{j=u}^{v} \Delta x_{nm,c+j} = (b+x_{m,c}) \left(\prod_{k=c}^{c+v} R_{mn,k} - \prod_{k=c}^{c+u-1} R_{mn,k} \right) \qquad (2.105)$$

$$(u, v \geq 0)$$

Dado un conjunto de Δx_{nm} escalonados (ordenados como siempre según el sentido positivo de los mismos), se comprende que la suma del subconjunto de Δx_{nm} consecutivos comprendidos desde el número c+u hasta el número c+v, en total v-u+1 sumandos, está dada por la 2.105, en fun ción de la abscisa del primero de éstos (u=0) o de uno anterior, no perteneciente al subconjunto (u > 0)

Si u = 0, la 2.105 adopta la forma particular, teniendo en cuenta la 2.94':

$$\sum_{j=0}^{v} \Delta x_{nm,c+j} = (b + x_{m,c})\left(\prod_{k=c}^{c+v} R_{mn,k} - 1\right)_{(v \geq 0)} \quad (2.106)$$

Si R_{mn} es constante respecto de x, las dos ecuaciones anteriores se reducen a :

$$\sum_{j=u}^{v} \Delta x_{nm,c+j} = (b + x_{m,c})\left(R_{mn}^{v+1} - R_{mn}^{u}\right)_{(v \geq 0)} \quad (2.107)$$

y

$$\sum_{j=0}^{v} \Delta x_{nm,c+j} = (b + x_{m,c})\left(R_{mn}^{v+1} - 1\right)_{(v \geq 0)} \quad (2.108)$$

Ahora hallaremos la expresión de $\sum_{j=d}^{e} \Delta x_{nm,c-j}$, para d,e ≥ 0.

Por la 2.100 resulta:

$$\sum_{j=d}^{e} \Delta x_{nm,c-j} = -(b + x_{m,c}) \sum_{j=d}^{e}\left[\left(R_{mn,c-j}^{-1} - 1\right) \prod_{k'=c-(j-1)}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1}\right] \quad (2.109)$$

sujeta a las condiciones dadas por las ecs. 2.101 y 101'.

Ahora bien:

$$\sum_{j=d}^{e}\left[\left(R_{mn,c-j}^{-1} - 1\right) \prod_{k'=c-(j-1)}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1}\right] = \sum_{j=d}^{e}\left[\prod_{k'=c-j}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - \prod_{k'=c-(j-1)}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1}\right]$$

$$= \prod_{k'=c-d}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - \prod_{k'=c-d+1}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} +$$

$$+ \prod_{k'=c-d-1}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - \prod_{k'=c-d}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} +$$

$$+ \prod_{k'=c-d-2}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - \prod_{k'=c-d-1}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} +$$

$$- - - - - - - - - - - - - - -$$

- - - - - - - - - - - - - - - - -

$$+\sum_{k'=c-e+1}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - \sum_{k'=c-e+2}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} +$$

$$+\sum_{k'=c-e}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - \sum_{k'=c-e+1}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} =$$

$$= \prod_{k'=c-e}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - \prod_{k'=c-d+1}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} .$$

Luego,reemplazando en la 2.109:

$$\sum_{j=d}^{e} \Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{m,c})\left(\prod_{k'=c-e}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - \prod_{k'=c-d+1}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1}\right) \quad (d,e>0) \qquad (2.110)$$

Esta es la expresión que,con relación a un conjunto de Δx_{nm} escalonados,da la suma del subconjunto de un número de los mismos igual a e-d+1 (consecutivos),enfunción de la abscisa del origen de uno <u>posterior</u> (según el sentido positivo de los Δx_{nm}) y por lo tanto no perteneciente al subconjunto.

Para d=1,teniendo en cuenta la 2.101',la anterior toma la forma particular:

$$\sum_{j=1}^{e} \Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{m,c})\left(\prod_{k'=c-e}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - 1\right) \quad (e>0) \qquad (2.111)$$

O bien,por la 2.89:

$$\sum_{j=1}^{e} \Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{m,c-1})\left(\prod_{k'=c-e}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - 1\right) \quad (e>0 \qquad (2.112)$$

Además,si R_{mn} es constante respecto de x:

$$\sum_{j=d}^{e} \Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{m,c})\left(R_{mn}^{-e} - R_{mn}^{-d}\right) \qquad (d,e>0) \tag{2.113}$$

y

$$\sum_{j=1}^{e} \Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{m,c})\left(R_{mn}^{-e} - 1\right) \qquad (e>0) \tag{2.114}$$

como resulta de las 2.110 y 111.

También, por la 2.89:

$$\sum_{j=d}^{e} \Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{n,c-1})\left(R_{mn}^{-e} - R_{mn}^{-d}\right) \qquad (d,e>0) \tag{2.115}$$

y

$$\sum_{j=1}^{e} \Delta x_{nm,c-j} = -(b+x_{n,c-1})\left(R_{mn}^{-e} - 1\right) \qquad (e>0) \tag{2.116}$$

Ya hemos hallado la expresión de la suma de cierto número de Δx_{nm} consecutivos perteneciente a un conjunto de Δx_{nm} escalonados, en función de la abscisa del origen correspondiente al primero de aquéllos o de uno anterior, según el sentido positivo de los Δx_{nm}, (ec.2.105) y también la de en función de la abscisa del origen correspondiente a uno posterior (ec. 2.110) o en función de la abscisa del extremo correspondiente al último (ecs.2.111 ó 112 y 114 ó 116). Ahora expresaremos esa suma en función de la abscisa del origen correspondiente a cualquiera de los Δx_{nm} escalonados que constituyen el conjunto, pertenezca o no al subconjunto cuyos componentes son los sumandos.

Teniendo en cuenta las 2.106 y 111, siendo $v' \geq 0$ y $e' > 0$:

$$\sum_{i=-e'}^{v'} \Delta x_{nm,c+i} = \sum_{i=0}^{v'} \Delta x_{nm,c+i} + \sum_{i=1}^{e'} \Delta x_{nm,c-i} =$$

$$= (b+x_{m,c})\left(\prod_{k=c}^{c+v'} R_{mn,k} - 1\right) - (b+x_{m,c})\left(\prod_{k'=c-e'}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1} - 1\right).$$

O sea:

$$\sum_{i=-e'}^{v'} \Delta x_{nm,c+i} = (b+x_{m,c})\left(\prod_{k=c}^{c+v'} R_{mn,k} - \prod_{k'=c-e'}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1}\right) \qquad (v' \geq 0;\, e'>0) \tag{2.117}$$

Si R_{nm} es constante respecto de x:

$$\sum_{i=-e'}^{v'} \Delta x_{nm,c+i} = (b+x_{m,c})\left(R_{mn}^{v'+1} - R_{mn}^{-e'}\right) \tag{2.118}$$

Las dos ecuaciones anteriores son válidas,como se indicó,para $v' \geq 0$ y $e'>0$. Si fuera $e' \leq 0$ y $v' \geq 0$,la expresión de la suma la daría directamente la 2.105. Se comprende que lo mismo puede decirse de la 2.110 para el caso en que siendo $e'>0$, $v'<0$.(Si $v'<0$ y $e' \leq 0$ es aplicable de todos modos la 2.117 como también la 2.118 pues se trata de un cambio trivial respecto de las condiciones que requieren:intercambio de v' y e',o sea,inversión en el orden en que se suma).

La ec. 2.117 (y la 2.118 para R_{nm} constante) expresa la suma de $v'+e'+1$ Δx_{nm} consecutivos escalonados en función de la abscisa del origen correspondiente al $(e'+1)$-ésimo. Ello,unido a lo dicho en relación con las 2.105 (y 107) y 2.110 (y 113),nos permite decir,en resumen,que dado un conjunto de Δx_{nm} escalonados ,disponemos de las expresiones de la suma de un subconjunto de Δx_{nm} consecutivos en función de la abscisa del extremo u origen correspondiente a cualquiera de los componentes del conjunto (tener en cuenta la 2.89).

Resulta inmediato que si R_{nm} es constante respecto de x,tal suma es una función lineal de la abscisa considerada que se anula para $x = -b$.

Como la suma de funciones lineales es otra función lineal,el enunciado precedente pude hacerse extensivo a la suma de Δx_{nm} no consecutivos,aunque siempre pertenecientes al conjunto de Δx_{nm} escalonados,siendo la abscisa considerada la correspondiente al origen o extremo de uno de éstos,de posición relativa constante respecto de los primeros.Por ej. para un conjunto de cinco Δx_{nm} escalonados se puede tomar la suma del segundo más el cuarto más el quinto y considerar como variable la abscisa del origen del primero, o del extremo del tercero,etc. Designando la suma con S_i,en general,

$$S_i = (b+x_c)\rho_{ic},$$

donde ρ_{ic} representa la expresión correspondiente a los R_{mn}. Vemos que en realidad no es necesario que R_{mn} sea constante para que se cumpla la linealidad respecto de x_c,es decir,de la abscisa considerada:es suficiente que lo sea la mencionada expresión,que por ej. en el caso de la 2.117 es:

$$\prod_{k=c}^{c+v'} R_{mn,k} - \prod_{k'=c-e'}^{c-1} R_{mn,k'}^{-1}$$

También podemos considerar el producto de cierto número de sumas. La raíz q-ésima del producto de q sumas está dada,según la ec. anterior,por:

$$\sqrt[q]{\prod_{i=1}^{q} S_i} = (b+x_c)\sqrt[q]{\prod_{i=1}^{q} \rho_{ic}}$$

función de la misma forma de las ya vistas.

Representando todas ellas, y las que podrían agregarse combinándolas, con $\varphi(x)$, si la expresión de los R_{mn} es constante (o bien, simplemente, si R_{mn} es constante) y considerando dos valores de ellas para sendos valores de la abscisa considerada, se puede obtener del mismo modo en que se obtuvo la 2.71:

$$b = \frac{x_1\varphi(x_2) - x_2\varphi(x_1)}{\varphi(x_1) - \varphi(x_2)} \qquad (2.118')$$

La búsqueda de otras funciones además de la consistente en Δx_{nm}, que sean lineàles en x y se anulen para $x = -b$, se llevó a cabo con el propósito, por una parte, de disponer de la posibilidad de hacer otras tantas determinaciones de b con el mismo par de $D(x)$ y disminuír el error promediando los valores obtenidos; y por otra, para mejorar la exactitud de la determinación al usar funciones lineales de mayor pendiente

c. <u>Acerca de R_{nm}</u>.

De las 2.80 y 83 obtenemos:

$$x_n - x_m = (b + x_m)\ (R_{mn} - 1),$$

de donde,

$$x_n = R_{mn} x_m + b(R_{mn} - 1). \qquad (2.119)$$

Además, como los vectores Δx_{nm} son paralelos al eje de abscisas (ver Figs. 16 ,17 y 18):

$$D_n(x_n) = D_m(x_m) . \qquad (2.120)$$

Las dos ecuaciones anteriores expresan que si R_{mn} es constante, $D_n(x)$ resulta de aplicar a $D_m(x)$ una transformación afín (3,4) y recíprocamente.

Como es sabido, en toda transformación afín, definida (en el plano) por:

$$x' = cx + dy + s \qquad (2.121)$$

$$y' = ex + fy + t, \qquad (2.122)$$

la relación entre el área de un triángulo determinado por tres puntos imá genes y la del determinado por tres puntos originales respectivos, está dada por el siguiente determinante:

$$\begin{vmatrix} c & d \\ e & f \end{vmatrix}$$

En nuestro caso, $d = e = 0$ y $f = 1$. Por lo tanto aquella relacion está dada simplemente por c ó sea R_{mn}. Esto nos provee un medio para calcular R_{mn}, siempre que el mismo sea constante.

Ahora, trataremos de encontrar un medio para calcular R_{mn} sin necesidad de determinar las áreas antedichas. En efecto (ec. 2.119):

$$x_n = R_{mn}\, x_m + b\,(R_{mn} - 1)$$

Análogamente:

$$x'_n = R'_{mn}\, x'_m + b\,(R'_{mn} - 1)$$

Si R_{mn} es constante, restando se obtiene:

$$x'_n - x_n = R_{mn}\,(x'_m - x_m)$$

y poniendo $x' - x = d$, resulta finalmente:

$$R_{mn} = \frac{d_n}{d_m}$$

Es decir, se puede determinar R_{mn}, calculando la relacion entre la diferencia de dos x_n cualesquieras y la diferencia entre las dos x_m, correspondientes, como se ilustra en la fig. 21.

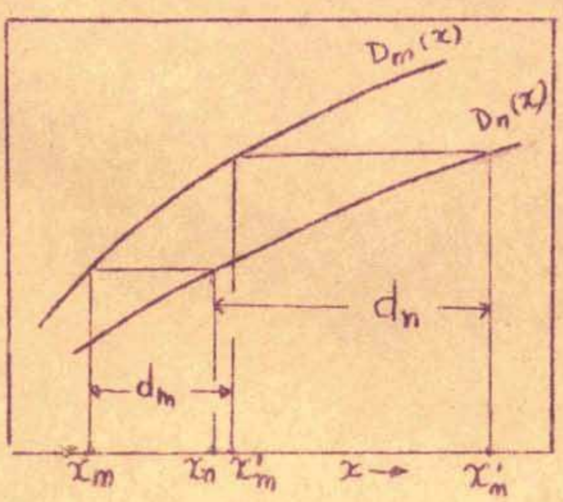


Fig. 21. Determinacion de d_n y d_m, cuya relacion da R_{mn}

Consideremos la Fig. 20. Reescribamos la ec. 2.108, siendo R_{mn} constante

$$\sum_{j=0}^{v} \Delta x_{mm,c+j} = (b + x_{m,c})\,(R_{mn}^{v+1} - 1)$$

En particular, ($v = 0$), como lo expresa directamente la 2.83

$$\Delta x_{nm,c} = (b + x_{m,c})\,(R_{mn} - 1)$$

Dividiendo:

$$\frac{\sum_{j=0}^{v} \Delta x_{nm,c+j}}{\Delta x_{nm,c}} = R_{mn}^{v} + R_{mn}^{v-1} + \ldots + R_{mn} + 1 \qquad (2.124)$$

que da la expresión general de la relación indicada en el primer miembro. En particular , si v = 1 (ver Figs. 22 y 23)

$$\frac{\Delta x_{nm,1} + \Delta x_{nm,2}}{\Delta x_{nm,1}} = R_{mn} + 1$$

Luego :

$$R_{mn} = \frac{\Delta x_{nm,2}}{\Delta x_{nm,1}} \qquad (2.125)$$

ecuación que coincide con la 2.123 si $x_n = x'_m$ (Fig. 21)

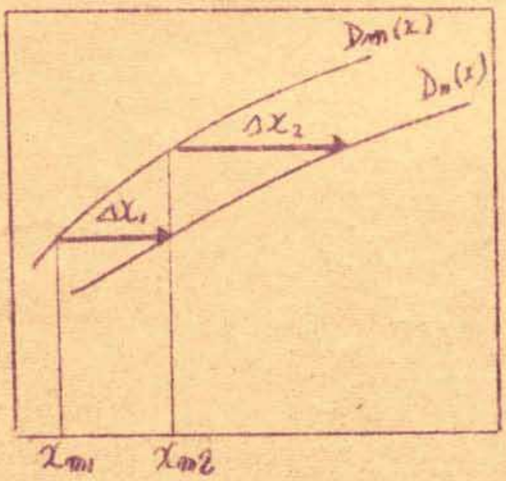


Fig. 22. Dos Δx_{nm} escalonados consecutivos, para la determinacion de R_{mn}

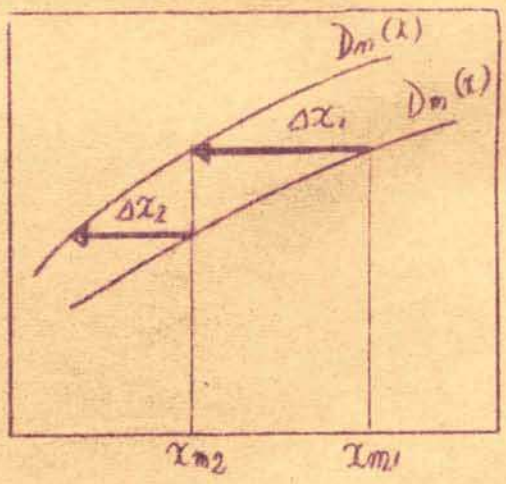


Fig. 23. Lo mismo que en la Fig. 22. Aquí los Δx_{nm} son negativos y como siempre, estan numerados segun el sentido en que son positivos.

Si en la expresión de Δx_{nm} , dada por la 2.83 , reemplazamos R_{mn} por su igual (ec. 2.125) encontramos :

$$b = \frac{\Delta^2 x_{nm,1}}{\Delta x_{nm,2} - \Delta x_{nm,1}} - x_{m,1}$$

(válida si $R_{mn,1} = R_{mn,2}$), que es un caso particular de la 2.95 , para $x_{m,2} = x_{m,1} + \Delta x_{nm,1}$

2.4. $\overline{P}(z)$ arbitraria, grado de enriquecimiento constante y proceso alterador de la composición no destructivo.

a. D(x) complementarias.

En el caso de un p.a. no destructivo, podemos dividir el espacio en que actua en dos celdas; en una de ellas se recuperaran sistemas según las fraccionos f_{SX} , o bien f_A y f_B . En la otra, las fracciones son, evidentemente, $1 - f_{SX}$, o $1 - f_A$ y $1 - f_B$. De una sola serie de sistemas SX sometidos al p.a. se tienen así dos series de sistemas SX' de composición diferente, entre sí y respecto de la original (salvo el caso para algún valor de x para el cual $r = 1$) . Surgen así dos D(x) , a las que por la conexión que hay entre ellas las llamaremos "complementarias".

Ya usamos las letras m y n como subíndices en $D_m(x)$ y $D_n(x)$ para distinguir dos D(x) cualesquiera, relativas a una cierta P(x). Para referirnos a dos D(x) complementarias emplearemos los subíndices p y q , a saber : $D_p(x)$ y $D_q(x)$. Veremos ahora qué nueva información podemos obtener de dos D(x) complementarias.

b. Determinación de f_A

Teniendo en cuenta las definiciones de f_A , f_B y f_{SX} , podemos decir que por cada cantidad de SX igual a $s+x$, se obtiene , después que hubo actuado el p.a. , la cantidad:

$$(s+x)f_{SX} = af_A + (b+x)f_B$$

De donde:

$$\frac{f_B}{f_A} = \frac{(s+x)\frac{f_{SX}}{f_A} - a}{b+x}$$

Como $f_B/f_A = r$, reemplazando en la 2.70, teniendo en cuenta que $a+b = s$ se tiene una nueva expresión de Δx :

$$\Delta x = (s+x)\left(\frac{f_{SX}}{f_A} - 1\right) \tag{2.126}$$

Luego,

$$f_A = \frac{f_{SX}}{\frac{\Delta x}{s+x} + 1} \tag{2.127}$$

Esta ecuación nos permite la determinación de f_A conociendo Δx y f_{SX} . Veremos que en el caso de tratar con D(x) complementarias es innecesaria, para ello, la previa determinación de f_{SX} .

A $D_p(x)$ corresponden $r(x,p)$, $f_A(x,p)$ y $f_B(x,p)$. Algo similar para $D_q(x)$
Como se trata de dos complementarias :

$$f(x,p) + f(x,q) = 1 \tag{2.128}$$

Ecuación que acorde con la 2.36. que caracteriza a los p.a. no destructivos, es válida para f_A y f_B así como para f_S y f_{SX}.
Dejando de lado el caso en que para algun valor de x sea r = 1 , siendo

$$r(x,p) = \frac{f_B(x,p)}{f_A(x,p)} \gtrless 1, \qquad (2.129)$$

siempre se cumple por la 2.128

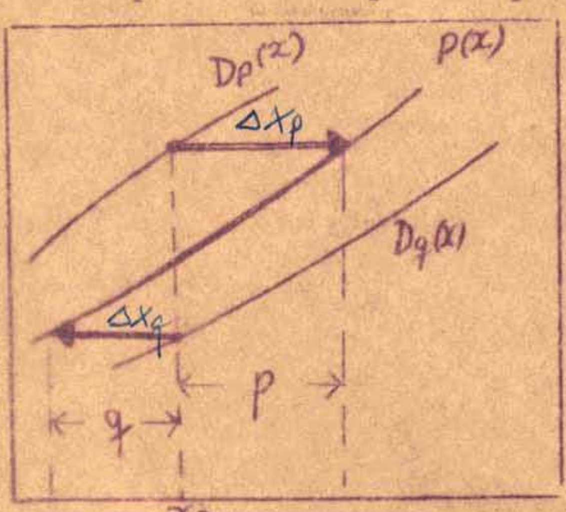
$$r(x,q) = \frac{f_B(x,q)}{f_A(x,q)} = \frac{1-f_B(x,p)}{1-f_A(x,p)} \lessgtr 1 \qquad (2.130)$$

O sea : a una complementaria corresponde enriquecimiento en B y a la otra, necesariamente ,enriquecimiento en A (o sea empobrecimiento en B).
Como consecuencia,los signos de Δx_p y Δx_q son contrarios. A la misma conclusión se llega teniendo en cuenta las ecs. 2.129 y 2.130 , expresando dichos Δx conforme la 2.70 , para una abcisa (común) del origen de cada vector (Fig. 24) :

$$\Delta x_p = (b+x_p)\left[r(x_p,p)-1\right] \qquad (2.131)$$

$$\Delta x_q = (b+x_p)\left[r(x_p,q)-1\right] \qquad (2.132)$$

Siendo x_p comun a Δx_p y Δx_q :



$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_q} = \frac{r(x_p,p)-1}{r(x_p,q)-1}$$

Fig.24. Δx_p y Δx_q para $x = x_p$

Y como $r = f_B/f_A$, resulta aplicando la 2.128:

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_q} = \frac{\dfrac{f_B(x_p,p)}{f_A(x_p,p)} - 1}{\dfrac{1-f_B(x_p,p)}{1-f_A(x_p,p)} - 1}$$

De donde:

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_q} = 1 - \frac{1}{f_A(x_p, p)}$$

Luego:

$$f_A(x_p, p) = \frac{\Delta x_q}{\Delta x_q - \Delta x_p} \qquad (2.133)$$

y por la 2.128 :

$$f_A(x_p, q) = -\frac{\Delta x_p}{\Delta x_q - \Delta x_p} \qquad (2.134)$$

Ya hemos visto que Δx_p y Δx_q son de signos contrarios,para cada valor de x . Entonces,las dos ecuaciones anteriores se pueden escribir como sigue:

$$f_A(x_p, p) = \frac{|\Delta x_q|}{|\Delta x_p| + |\Delta x_q|} \qquad (2.135)$$

$$f_A(x_p, q) = \frac{|\Delta x_p|}{|\Delta x_p| + |\Delta x_q|} \qquad (2.136)$$

Haciendo:

$$|\Delta x_p| = p \qquad (2.137)$$

$$|\Delta x_q| = q \qquad (2.138)$$

Podemos poner (ver Fig. 24)

$$f_A(x_p, p) = \frac{q}{p+q} \qquad (2.139)$$

$$f_A(x_p, q) = \frac{p}{p+q} \qquad (2.140)$$

Las ecuaciones anteriores nos permiten,pues,determinar la fracción f_A del componente desconocido sin conocer sus propiedades,sin separarlo del conocido (B) , sin necesidad de determinar f_{SX} como lo exige la 2.127, cualquiera sea la forma de P(x),y sean o no f_A o r constantes respecto de x. Veremos ahora que,en cambio,disponer de ecuaciones similares para f_B impone una restricción acerca de r .

c. Determinacion de f_B .

Prolonguemos $\overrightarrow{\Delta x_p}$ en la Fig. 24 hasta interceptar $D_q(x)$, como se ve en la Fig. 25 . Al nuevo Δx_q asi determinado lo llamaremos $\Delta x'_q$ y a la

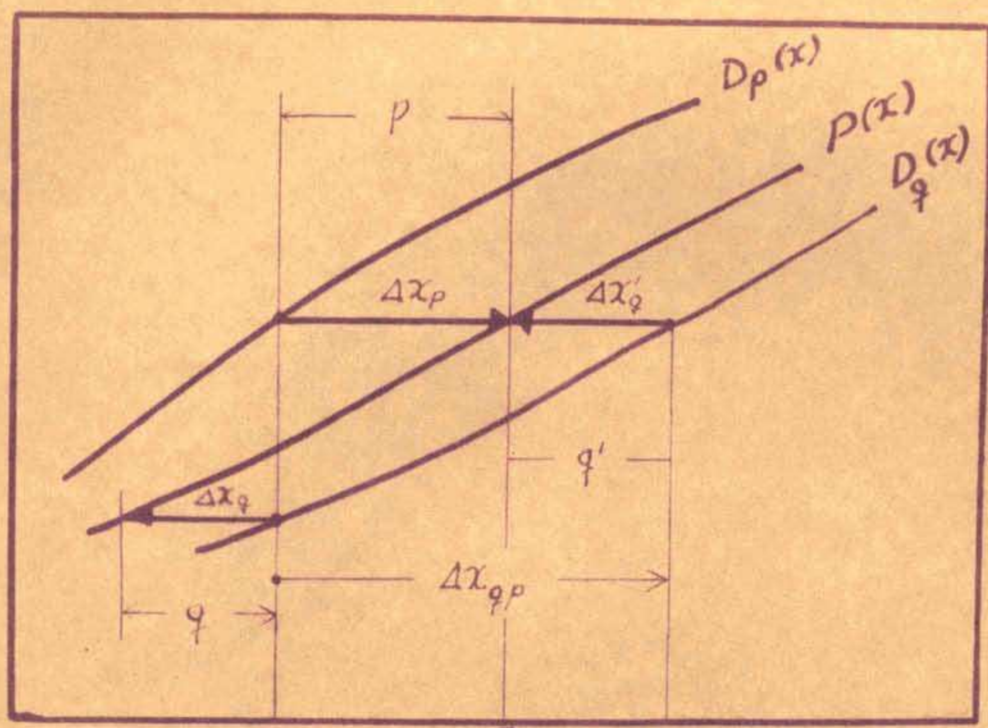


Fig. 25

abscisa de su origen x_q .
Recordemos que $D_p(x)$ y $D_q(x)$ son formas particulares de dos $D(x)$ cualesquiera referidas a la misma $P(x)$. Entonces, así como antes hicimos $\Delta x_{nm} = x_n - x_m$ (ec. 2.80) , ponemos ahora:

$$\Delta x_{qp} = x_q - x_p \qquad (2.141)$$

y de acuerdo con la 2.81 :

$$\Delta x_{qp} = (b + x_p)\left[\frac{r(x_p, p)}{r(x_q, q)} - 1\right] \qquad (2.142)$$

Dividiendo la 2.131 por la 2.142

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} = \frac{r(x_p, p) - 1}{\dfrac{r(x_p, p)}{r(x_q, q)} - 1} \qquad (2.143)$$

Aplicando las 2.32 y 2.128 :

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} = \frac{\dfrac{1 - f_B(x_p, q)}{1 - f_A(x_p, q)} - 1}{\dfrac{\dfrac{1 - f_B(x_p, q)}{1 - f_A(x_p, q)}}{r(x_q, q)} - 1} =$$

$$= \left[f_A(x_p, q) - f_B(x_p, q)\right] \Big/ \left\{\frac{1}{r(x_q, q)}\left[1 - f_B(x_p, q)\right] - 1 + f_A(x_p, q)\right\}$$

Multiplicando numerador y denominador por $r(x_p, q)$, teniendo en cuenta que $r\,f_A = f_B$:

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} = \frac{f_B(x_p,q) - r(x_p,q)\,f_B(x_p,q)}{\frac{r(x_p,q)}{r(x_q,q)}\left[1 - f_B(x_p,q)\right] - r(x_p,q) + f_B(x_p,q)}$$

De donde :

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} = \frac{f_B(x_p,q)\left[1 - r(x_p,q)\right]}{f_B(x_p,q)\left[1 - \frac{r(x_p,q)}{r(x_q,q)}\right] + \frac{r(x_p,q)}{r(x_q,q)} - r(x_p,q)} \qquad (2.144)$$

La 2.144 nos da la expresión general de $\Delta x_p / \Delta x_{qp}$ en términos adscriptos a $D_q(x)$. Ahora bien : si introducimos la restricción

$$r(x_p,q) = r(x_q,q) \qquad (2.145)$$

resulta de inmediato que

$$f_B(x_p,q) = \frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} \qquad (2.146)$$

Como (ver ec. 2.141 y Fig. 25)

$$\Delta x_{qp} = x_q - x_p$$
$$\Delta x_p = \bar{x} - x_p \qquad (2.147)$$

y como $\bar{x}$, abscisa del punto de $P(x)$ al cual concurren $\overrightarrow{\Delta x_p}$ y $\overrightarrow{\Delta x'_q}$, es un valor intermedio entre x_p y x_q , es decir :

$$x_p \gtrless \bar{x} \gtrless x_q \qquad (2.148)$$

resulta que Δx_{qp} y Δx_p tienen el mismo signo : ambos tienen su origen en la grafica de $D_p(x)$, uno su extremo enla $D_q(x)$ y el otro en la de $P(x)$. Luego la 2.146 se puede poner :

$$f_B(x_p,q) = \frac{|\Delta x_p|}{|\Delta x_{qp}|} \qquad (2.149)$$

Ya hemos convenido en designar con p el valor absoluto de Δx_p (ecuación 2.137) . Convengamos ahora en simbolizar con q' el valor absoluto de $\Delta x'_q$. Teniendo en cuenta que $x'_q = \bar{x} - x_q$, juntamente con las ecs. 2.141 , 2.147 y 2.148 , resulta (como se advierte en la Fig. 25)

$$|\Delta x_{qp}| = p + q' \qquad (2.150)$$

Luego , de la ec. 2.148 :

$$f_B(x_p, q) = \frac{p}{p+q'} \qquad (2.151)$$

y por la 2.128 :

$$f_B(x_p, p) = \frac{q'}{p+q'} \qquad (2.152)$$

Las ecs. 2.151 y 2.152 son similares en su forma a las 2.140 y 2.139 . Pero aparte de que aquéllas se refieren a f_B y éstas a f_A , hay una diferencia esencial. f_A esta dada en términos de dos valores de Δx : uno determinado por $D_p(x)$ y $P(x)$ y el otro por $D_q(x)$ y $P(x)$, pero , como dijimos con abscisa del origen del vector $\overrightarrow{\Delta x}$ comun a ambos.

En cambio , si bien también la 2.151 y 2.152 expresan f_B en término de dos valores de Δx , uno correspondiente a $D_p(x)$ y otro a $D_q(x)$, los orígenes de los vectores no tienen abscisa común ; la de uno es x_p y la del otro x_q . Así pudo surgir la restricción indicada por la 2.145 , a la cual están sujetas esas ecuaciones. Esta claro que no se requiere la constancia de $r(x,q)$ en el intervalo :

$$x_p \leq x \leq x_q$$

Sino simplemente lo impuesto por la 2.145 .

Si en la 2.143 aplicamos la 2.32 y 2.128 transformando a $r(x_q, q)$ en vez de hacerlo con $r(x_p, p)$ como antes , obtenemos:

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} = \frac{r(x_p,p)-1}{\dfrac{r(x_p,p)}{\dfrac{1-f_B(x_p,p)}{1-f_A(x_q,p)}}-1} = \frac{[r(x_p,p)-1][1-f_B(x_q,p)]}{r(x_p,p)[1-f_A(x_q,p)]-[1-f_B(x_q,p)]} =$$

$$= \frac{[r(x_p,p)-1][1-f_B(x_q,p)]}{r(x_p,p)[1-f_A(x_q,p)]-[1-f_B(x_q,p)]}$$

Dividiendo numerador y denominador por $r(x_q,p)$ y teniendo en cuenta que $f_B/r = f_A$:

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} = \frac{\left[\dfrac{r(x_p,p)}{r(x_q,p)} - \dfrac{1}{r(x_q,p)}\right]\left[1-f_B(x_q,p)\right]}{\dfrac{r(x_p,p)}{r(x_q,p)}\left[1-f_A(x_q,p)\right] - \dfrac{1}{r(x_q,p)} + f_A(x_q,p)} \qquad (2.153)$$

Asi como la 2.144 nos da la expresion general de $\Delta x_p / \Delta x_{qp}$ en función de términos vinculados con $D_p(x)$, la 2.153 lo hace en relación con $D_q(x)$. Si fijamos ahora la restricción :

$$r(x_p, p) = r(x_q, p) \qquad (2.154)$$

la ecuación se reduce a :

$$\frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} = 1 - f_B(x_q, p)$$

Y por la 2.128 :

$$f_B(x_q, p) = \frac{\Delta x_p}{\Delta x_{qp}} .$$

O sea , utilizando valores absolutos como ya se hizo :

$$f_B(x_q, p) = \frac{p}{p+q'} \qquad (2.155)$$

Y por la 2.128

$$f_B(x_q, q) = \frac{q'}{p+q'} \qquad (2.156)$$

Los resultados expresados por las dos ecuaciones anteriores eran de esperar. En efecto : dado que con $D_p(x)$ y $D_q(x)$ hemos distinguido cada una de las dos $D(x)$ complementarias respecto de la otra, sin ninguna especificación adicional, es correcto intercambiar p y q y términos asociados. En los primeros miembros de las 2.151 y 2.152 , x_p intercambia con x_q , q con p ; en los segundos miembros p con q'. Así resultan inmediatamente las 2.156 y 2.155 , que están sujetas a la restricción dada por la ecuacion 2.154 , que surge también por simple intercambio entre p y q , y entre x_p y x_q en la 2.145 .

Una simple comparación de las 2.151 y 2.152 con las 2.155 y 2.156 , teniendo en cuenta las 2.145 y 2.154a que esos pares de ecuaciones estan respectivamente sujetos, nos dice que si se verifican estas dos últimas ecuaciones simultáneamente

$$f_B(x_p, p) = f_B(x_q, p) \qquad (2.157)$$

$$f_B(x_p, q) = f_B(x_q, q) \qquad (2.158)$$

Recíprocamente , puede demostrarse que estas acuaciones son condiciones para que se satisfagan a la vez la 2.145 y 2.154 .

2.5. $\bar{P}(z)$ arbitraria y grado de enriquecimiento suavemente variable respecto de x .

Vimos una serie de funciones lineales de x que se anulan para $x = -b$, si, entre otros casos r es constante respecto de x. Por ejemplo , la dada por la 2.70 , la 2.83 , la 2.105 etc.; en resumen las que en general llamamos $\varphi(x)$.

Ahora bien: si r varía suavemente con x , la función $\varphi(x)$ se apartará de la linealidad , en general menos que las $D(x)$ o $Q(x)$. En este caso, si volvemos a introducir la restriccion referente a que B forme una pequeña parte de S, será preferible extrapolar $\varphi(x)$ para x menor que cero hasta anular la funcion y determinar b, pues aún siendo r variable $\varphi(x)$ se anula para $x = -b$ (ver Fig. 26) .

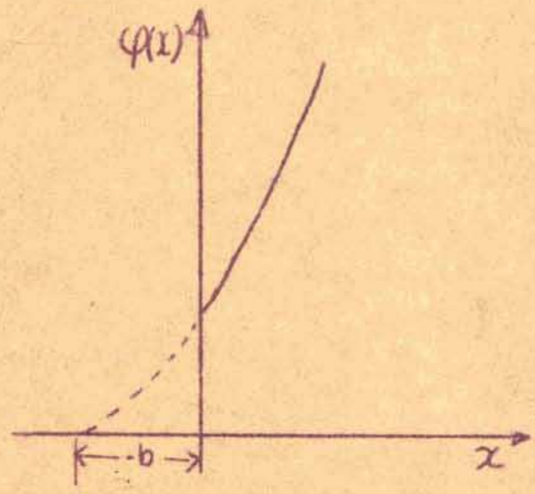


Fig. 26 - Determinación de b por extrapolacion de $\varphi(x)$ para r suavemente variable .

Por otra parte recordemos que las ecuaciones 2.71 o 2.73 o en la forma más general , la ecuación 2.118 requieren, para que sean rigurosamente válidas la igualdad de r , o de R_{mn} , o de la expresion formada por los R_{mn} , según la $\varphi(x)$ que se trate , para las dos abscisas en cuestión. Si los r no son constantes, pueden ser lo R_{mn} y si éstos no lo son , queda aún la posibilidad de que lo sea la expresión que contiene los R_{mn} , como por ejemplo la que aparecen en ec. 2.118 . De todos modos supongamos en todos estos casos se produce variación. Si la variación es suave y si las dos abscisas que se consideran no están muy alejadas entre si , podemos aceptar que aproximadamente se cumple la igualdad requerida entre los r , R_{mn} ,etc. , y aplicar las ecuaciones mencionadas al principio de este párrafo , lo cual nos permite nuevamente eliminar la restricción referente al bajo título de B en el sistema S .

3. CONTROL DE LA VALIDEZ DE LA TEORIA CON EXPERIENCIAS SIMULADAS

La teoría expuesta hasta aqui, en gran parte se fundamenta en el desarrollo realizado referente a cierto tipo de transformaciones afines (ver paragrafo c de la sección 2.3) . Por ejemplo en la seccion 2.4 (D(x) complementarias) estudiamos en realidad las transformaciones dadas por :

$$\left.\begin{aligned} X' &= \frac{k_B}{k_A} X \qquad k_A, k_B \neq 1 \\ y' &= y \end{aligned}\right\} \qquad (3.1)$$

y

$$\left.\begin{aligned} X' &= \frac{1-k_B}{1-k_A} X \\ y' &= y \end{aligned}\right\} \qquad (3.2)$$

donde

$$X = b + x \qquad (3.3)$$

es la cantidad total de B en cada SX ,

$k_B = f_B(x,p)$ y $k_A = f_A(x,p)$.

Vimos cómo disponiendo de las gráficas de la función original (P(x)) y las de las transformadas ($D_p(x)$ y $D_q(x)$) es posible determinar k_A y k_B (constantes) .

También estudiamos las transformadas por ecs. 3.1 y 3.2 para llegar a la conclusión de que la longitud del segmento horizontal que une las gráfica de una de ellas con la de la otra o con la de la funcion original , es una función lineal de la abscisa de uno de sus extremos y a las demás conclusiones relativas a los Δx_{nm} escalonados, etc.

De esta manera , el presente trabajo tiene un fundamento puramente matemático. De todos modos, con la doble finalidad de confirmar la teoría, controlar su validez en sus aspectos principales y de verificar su aplicabilidad con datos provenientes de la experiencia, afectados con el consiguiente error, hemos realizado una serie de experiencias simuladas [5,6] valiéndonos del método de Monte Carlo [5,7,8] con varias formas de $\overline{P}(z)$ y de $r(x,t)$.

Elegimos como $\overline{P}(z)$ a cuatro funciones : las dos primeras, de primer y segundo grado en z , y las dos últimas , en busca de mayor generalidad, las partes real e imaginaria de una función de Bessel de variable compleja.

Las funciones son :

$$\overline{P}(z) = 2z + 3 \qquad (3.4a)$$

$$\overline{P}(z) = -3z^2+4z+2 \qquad (3.4b)$$
$$\overline{P}(z) = Re\, J_1(10 z e^{i\frac{\pi}{2}}) \qquad (3.4c)$$
$$\overline{P}(z) = Im\, J_1(10 z e^{i\frac{\pi}{2}}) \qquad (3.4d)$$

todas sujetas naturalmente a :

$$0 \leq z \leq 1 \qquad (3.5)$$

Esas funciones nos dan cuatro propiedades de los sistemas SX en función de z antes de que haya actuado el p.a. (incluyendo valores para $-b \leq x < 0$ o sea $0 \leq z < z_0$, siendo , como sabemos, z_0 el valor de z para el sistema S .

Así como en relación a la propiedad antes de actuar el p.a. introdujimos $\overline{P}(z)$ y $P(x)$ ahora contando ya con $D(x)$ simbolizamos con $\overline{D}(z)$ la propiedad despues de actuar el p.a. expresada en funcion de z , título de B antes de actuar el p.a. , del mismo modo que en $D(x)$, x expresa el agregado de B antes de la alteración de la composicion.

Siendo z' el valor de z después de haber actuado el p.a. , es entonces

$$\overline{D}(z) = \overline{P}(z') \qquad (3.6)$$

Veremos ahora como construímos las $\overline{D}(z)$.

Para cada SX , de acuerdo con la 33 :

$$z = \frac{X}{a+X} \qquad (3.7)$$

que después de la actuacion del p.a. pasa a valer :

$$z' = \frac{X f_B(x,t)}{a f_A(x,t) + X f_B(x,t)} = \frac{1}{\frac{f_A(x,t)}{f_B(x,t)}\frac{a}{X} + 1} \qquad (3.8)$$

Las cantidades a y X , de A y B , en cada SX son naturalmente proporcionales al respectivo título . Teniendo ello en cuenta la 3.7 queda

$$z' = \frac{1}{\frac{1}{r(x,t)}\frac{1-z}{z} + 1} \qquad (3.9)$$

Como $\overline{D}(z) = \overline{P}(z')$ (ec. 3.6) , para tener las $\overline{D}(z)$ correspondientes a cada propiedadsolo nos falta especificar $r(x,t)$. Fijada esta funcion , para cada valor de r (el correspondiente a cada valor de z) calculamos z' , conocemos asi $\overline{P}(z')$, que es igual a $D(z)$. En nuestro caso , $\overline{P}(z)$ o bien $\overline{P}(z')$ correspondientes a las ecuaciones 3.4a y 3.4b las calculamos directamente según las mismas . En cuanto a las dos restantes , dadas por 3.4c y 3.4d, tomamos sus valores de tablas[9].

Las Figs. 27,28,29 y 30 muestran las gráficas de las cuatro $\overline{P}(z)$, respectivamente , cada una con r = 1 , junto a las $\overline{D}(z)$. Para cada $\overline{D}(z)$ hay un t característico (ec. 2.9)y así $r(x,t)$ se torna función solo de x o en todo caso una constante.

Un cambio de variable nos haría pasar de $Q(x)$ a $\overline{Q}(z)$, cuyas gráficas omitimos pues se pueden imaginar fácilmente considerando en las mismas figuras citadas la diferencia de dos $\overline{D}(z)$ cualquiera , incluida $\overline{P}(z)$.

En la práctica no trabajaremos con z sino con x como variable.Las ecuaciones 3.4 y 3.5 determinan tambien cuatro formas para $P(x)$, mediante el reemplazo indicado por $z=(b+x)/(s+x)$. Pero para facilitar la exposición haremos uso de la sustitución dada por 3.7 obteniendo asi cuatro $\underline{P}(X)$, correspondientes a las propiedades en función de la cantidad total de B , X , en cada sistema de cantidad de A igual a : $\underline{a}$. Se entiende por la 3.3 que pasar de $P(x)$ a $\underline{P}(X)$ implica solo un dezplazamiento del eje de abscisas hasta $x = -b$ y considerar , en principio,nulo el contenido de B.Más adelante podremos correr nuevamente el eje para tratar con $P(x)$ según diferentes valores de b

Para que las cuatro $\underline{P}(X)$ queden numéricamente determinadas por las ecuaciones 3.4 y 3.5 solo nos falta convenir el valor de la cantidad fija $\underline{a}$ de A . (La cantidad $s = a + b$ quedará luego fijada cuando al determinar la posición del eje de abscisas para $P(x)$ quede especificada b , pues el eje será la recta $X = b$) .

Tomamos a = 100 unidades, y entonces,por la 3.7 :

$$X = 100\frac{z}{1-z} \qquad (3.10)$$

Por cálculo determinamos X correspondiente a los valores de z para los cuales conocemos los $\overline{P}(z)$ disponiendo así de $\overline{P}(X)$. Es claro que se puede partir invertidamente : de un X dado , calcular z (ec. 3.7) y así determinar $\overline{P}(z)$,naturalmente igual a $\overline{P}(x)$ para el correspondiente valor X.

Considerando las $D(z)$ en vez de las $P(z)$ determinamos las $\underline{D}(X)$, o sea , las D referidas al eje $x = -b$.
Ahora bien : los valores de las $P(z)$ obtenidas segun las ecuaciones 3.4 son todos valores "exactos" o teóricos . No habría inconveniente esencial en suponer que las propiedades son tales que los valores medidos están dados por esas ecuaciones si no fuera que, en general, valores tales no responden idealmente a una ecuación . Por ello para completar el modelo a que ajustaremos la simulación de experiencias para control de la teoría expuesta, alguno de cuyos aspectos se pueden ya apreciar en las Figs.27, 28, ~~29~~ y 30 (propiedades de las $D(x)$ y $Q(x)$, aun cuando allí estan en funcion de z) , distorsionamos las $\underline{P}(X)$ y $\underline{D}(X)$, o bien , las $P(x)$ y $D(x)$. Para ello multiplicamos cada valor de la función por un factor destinado a introducir cierto error . Con este fin utilizamos una tabla[8] con números al azar dentro de una distribucion normal , con $\mu = 0$ y $\sigma = 1$, a partir de la cual construimos otra con $\mu = 0$ y $\sigma = 1/3$. Identificamos a los números de estas tablas como los errores porcentules correspondientes a $\underline{P}(X)$, de modo que casi el 100 % de los errores está comprendido en $\pm$ 3 % y $\pm$ 1 % , respectivamente. Teniendo en cuenta que $\underline{P}(X)$ supone una medida directa (en tanto sea posible) de la propiedad y $\underline{D}(X)$ la medida de la propiedad previa actuación del p.a. , hicimos corresponder la primera tabla (error $\pm$ 3%) a $\underline{D}(X)$ y la otra a $\underline{P}(X)$. Consideramos nulo el error en abscisas.
En cuanto al modo en que los diferentes errores correspondientes a los valores de las funciones se asignaron a cada uno de ellos , se eligió el criterio más natural : elegido para cada funcion un cierto número de la tabla que corresponda (segun se trate de una $\underline{D}(X)$ o $\underline{P}(X)$) ese es el error asignado al primer valor de la serie de valores que se disponga de la función. Ypara los valores siguientes, los errores siguientes en la tabla.
En la práctica fué conveniente transformar previamente las tablas mencionadas poniendo en el lugar de cada número (es decir de cada error porcentual) el factor por el cual hay que multiplicar cualquier valor para introducir los correspondientes errores. O sea , las tablas originales formada con los errores porcentuales ϵ_i las transformamos en las constituidas por los factores f_i dados por:

$$f_i = 1 + \frac{\epsilon_i}{100}$$

De acuerdo conlo que antecede , obtuvimos los valores de $\underline{P}(X)$ y $\underline{D}(X)$ simuladamente experimentales , multiplicando correlativamente los valores exactos determinados por las ecuaciones 3.4 y 3.5 por los factores de la tabla de $\sigma = 1/3$ y $\sigma = 1$, respectivamente , respetando el orden en que se encuentran , a partir del considerado primero (diferente para cada función) . Naturalmente, se pudo también elegir cualquier otro criterio que seleccione la posición de los factores que se toman sucesivamente , pero sin seleccionar los valores de los mismos .

Las Figs. 31 , 32 , 34 y 37 muestran los supuestos valores experimentales de $\underline{P}(X)$ y $\underline{D}(X)$ para los diversos casos que allí se indican .

A continuación trataremos en particularlas determinaciones de b realizadas basándonos en la linealidad de $\varphi(x)$. En todos los casos, fijado de antemano el valor de b , se ignoraron los valores de $\underline{P}(X)$ y $\underline{D}(X)$ para $X<b$ lo cual significó volver a $P(x)$ y $D(x)$ y medir $\varphi(x)$ para $x \geq 0$. Se tomó como $\underline{D}_m(X)$ la correspondiente a $r = r_m = 1,250$ y como $\underline{D}_n(X)$ la de $r = r_n = 0,833$ ($R_{mn} = 1,500$) . En las Figs. 31 y 38 y tablas I a VII se dan los detalles correspondientes.

Por razones de uniformidad, en las tablas figura X y no x como variable, y por lo tanto cada valor de la variable independiente no se modifica al considerar diferentes valores de b .

En todos los casos se consideró b igual al menor valor de X afectado en cada determinacion. Por ej., en la tabla I , si hacemos una determinación suponiendo contar con todos los valores de X que allí figuran , b = 15 , pues el menor valor de X implicado es 15 . Pero no siempre este menor valor coincide con el menor valor de X en la tabla. En ese caso $\Delta x > 0$ y se consideró variable la abscisa del origen del vector correspondiente . Se comprende que si $\Delta x < 0$, al menor valor de la tabla hay que restarle el valor absoluto del Δx correspondiente al mismo, pues el extremo del vector no puede tener abscisa $X<b$, lo cual significaría penetrar la zona donde $x < 0$.

Las determinaciones de b se realizaron calculando la ecuación de la recta por el método de los cuadrados mínimos y hallando su abscisa al origen (= -b). Los correspondientes errores porcentuales figuran al pie de cada tabla. Cuando hay dos valores, el primero se refiere a la tabla más abajo de la lines divisoria (por ej. , en la tabla I , $X \geq 23,7$) y al segundo , a la tabla completa.

De la tabla I a la V se tomó como $\varphi(x)$ a Δx_m ó Δx_{mn} , en función de

Tabla I

X_m	Δx_m
15,0	2,6
17,0	3,5
19,3	4,0
21,2	4,5
23,7	5,0
25,5	5,2
26,5	5,5
29,0	5,7
31,0	6,2
33,3	6,5
35,5	7,1
37,0	7,6
38,6	8,0

$\bar{P}(z) = -3z^2+4z+2$

$\epsilon = 3{,}2\%;\ 6{,}8\%$

Tabla II

X_m	Δx_m
15.0	7.2
17.0	7.7
19.3	9.0
21.2	9.8
23,7	11.0
25,5	11,5
26,5	12,4
29.0	13,4
31.0	14,5
33,3	15,1
35,5	16,6
37.0	17,4
38.6	18
41,7	19
44,5	20,5

$\bar{P}(z) = -4z^2+4z+2$

$\epsilon = 3{,}9\%;\ 1{,}7\%$

Tabla III

X_m	ΔX_{nm}
33,3	15,1
35,5	16,6
37,0	17,4
38,6	18.0
41,7	19.0
44,5	20,5

$\bar{P}(z) = -3z^2+4z+2$

$\epsilon = 2{,}6\%$

Tabla IV

X_m	ΔX_{nm}
46,7	23,4
50,3	25,5
53,8	27,1
57,6	28,9
61,8	30,9
66,5	33,4

$\bar{P}(z) = \mathrm{Re}\, J_1(10z e^{i\pi/2})$

$\epsilon = 1{,}5\%$

Tabla V

X_m	ΔX_m	Δx_{nm}
66,5	17.0	33,5
70,0	17,7	35,1
73,2	18,6	36,6
76,5	19,0	38.4
80,5	19,5	40,0
83,7	20,5	41,6
87,0	21,6	43,5
90,0	22,5	45,3
93,0	23,1	46,7
96,5	24,0	48,6
100	25,5	50,0
	ϵ: 1,7%	ϵ: 1,5%

$\bar{P}(z) = \mathrm{Im}\, J_1(10z e^{i\pi/2})$

la abscisa del origen del correspondiente vector, X_m (ecs. 2.70 y 2.83)
En la tabla VI se consideran dos funciones, correspondientes a dos ΔX_{nm} escalonados sucesivos ; el primero y su suma, o sea Δx_{nm1}, y $\sum x$, que estan en ella simbolizados por y_1 e y_2. Para cada función se consideró como variable x_{m1}, x_{m2}, x_{m3} (es decir la abscisa correspondiente al origen del tercero, que no se suma), de modo que se determinan seis ecuaciones de rectas, que acorde con la teoría expuesta en la sección 2.3, principalmente en su parágrafo b, estan teóricamente dadas por :

$$\Delta x_1 = (b+x_{m,1})(k_{mn,1}-1) \qquad \text{(ver ec. 2.83)}$$

$$\Delta x_1 = -(b+x_{m,2})\, k_{mn}^{-1}(k_{mn}^{-1}-1) \qquad \text{(ec. 2.100 ó 103)}$$

$$\Delta x_1 = -(b+x_{m,3})\, k_{mn}^{-2}(k_{mn}^{-1}-1) \qquad \text{(ec. 2.100 ó 103)}$$

$$\sum \Delta x = (b+x_{m,1})(k_{mn}^{2}-1) \qquad \text{(ec. 2.106 ó 108)}$$

$$\sum \Delta x = (b+x_{m,2})(k_{mn}-k_{mn}^{-1}) \qquad \text{(ec. 2.105 ó 107)}$$

$$\sum \Delta x = -(b+x_{m,3})(k_{mn}^{-2}-1) \qquad \text{(ec. 2.111 ó 114)}$$

En la tabla VI que estamos tratando figuran las pendientes teóricas (α_0) y las calculadas (α) y el error de b ~~correspondiente~~ correspondiente a cada una. El indice doble ij se refiere al par X_{mi} ; y_i considerado. Se puede advertir el gran error relativo en α correspondientes a pendientes bajas, que en este caso esta asociado a gran error en el valor de b ; para y_1 en función de x_{m3}.
Vemos también que al poder aplicar la 2.106 (o 2.108) en vez de la 2.83 la pendiente α_0 pasa de 0,500 a 1,25 (150 % de aumento). En cuanto a los valores determinados, α pasó de 0,453 a 1,187 (162 % de aumento)
En la tabla VII se toma como $\varphi(x)$ a la suma de dos Δx_{nm} escalonados sucesivos, correspondientes a otra $\bar{P}(z)$ y como variable, a x_{m1}. Para este caso el valor de b teórico es 200 y por lo tanto (a=100), z_0 = 66,6 %.
La tabla VIII se refiere a la determinacion de f_{Am} y f_{Bm}. Según lo expuesto en la sección 2.4 $D_m(x)$ y $D_n(x)$, son complementarias dado los valores de f_{Am}, f_{An}, f_{Bm}, f_{Bn}, y como tales, podemos simbolizarlos respectivamente con $D_p(x)$ y $D_q(x)$. Compárense los resultados con los valores teóricos f_{Ap} = 0,40 , f_{Bp} = 0,50.

Para estudiar el efecto de variaciones en r, se fijó $r_p = z + 1$ que como vemos no puede decirse que varía suavemente: al pasar de z=0 a z=1 aumenta su valor en el 100%. Pero fijado además $f_{Bp} = -0,3z + 0,8$, r_q resul

Tabla VI

X_{m1}	X_{m2}	X_{m3}	y_1	y_2	i,j	α_0	α	$\epsilon_{b\,i,j}$
25.0	37.0	54,5	12,0	29,5	1,1	0,500	0,453	6,4
28.0	41,5	60,5	13,5	32,5	1,2	1,250	1,187	-2,4
32.0	47.2	68,4	15,2	36,4	2,1	0,222	0,312	6,4
35.0	51.7	75,4	16,7	40,4	2,2	0,833	0,817	-6,4
38.0	55,7	82,2	17,7	44,2	3,1	0,148	0,207	17,2
40.0	59	87.5	19,0	47.5	3,2	0,555	0,544	2,8

$\bar{P}(z) = -3z^2+4z+2$ $\quad y_1 = \Delta X_{mm_1}$ $\quad y_2 = \Delta X_{mm_1} + \Delta X_{mm_2}$

Tabla VII

X_{m1}	$\Delta X_1+\Delta X_2$
200	228
220	268
240	280
260	318
280	345
300	375
320	390
340	410
360	430
380	450
400	470

$\bar{P}(z) = \mathrm{Im}\, J_1(10ze^{i\frac{\pi}{2}})$

$\epsilon_b = 2,0\%$

Tabla IX

X	q	P	q'	f_B teór	f_B cal.	f_A teór	f_A cal.
75,0	28,4	31,5	66,0	0,671	0,676	0,470	0,474
77,5	29,5	33,2	68.0	0,669	0,673	0,466	0,470
80.0	30,1	35,0	70,5	0,666	0,668	0,461	0,463
87.0	32,7	39,5	76,0	0,660	0,658	0,450	0,459
90.0	33,5	42,5	78,6	0,658	0,649	0,446	0,440
95.0	36,5	46,7	83.0	0,654	0,639	0,440	0,438

$\bar{P}(z) = \mathrm{Im}\, J_1(10ze^{i\frac{\pi}{2}})$

$r_p = z+1 \qquad f_{Bp} = -0,3z+0.8$

Tabla VIII

X	q	P	q'	f_B teór	f_B cal	f_A teór.	f_A calc.
41	8,5	11,4	12,1	0,50	0,51	0,40	0,43
63	10,4	14,8	15,7	0,50	0,51	0,40	0,41
83	14,7	20,0	21,9	0,50	0,52	0,40	0,42
72	12,0	17.0	18,0	0,50	0,51	0,40	0,41
76	11,0	16,0	17,0	0,50	0,51	0,40	0,41

$\bar{P}(z) = \mathrm{Im}\, J_1(10ze^{i\frac{\pi}{2}})$ $\quad r_p = 1,25$

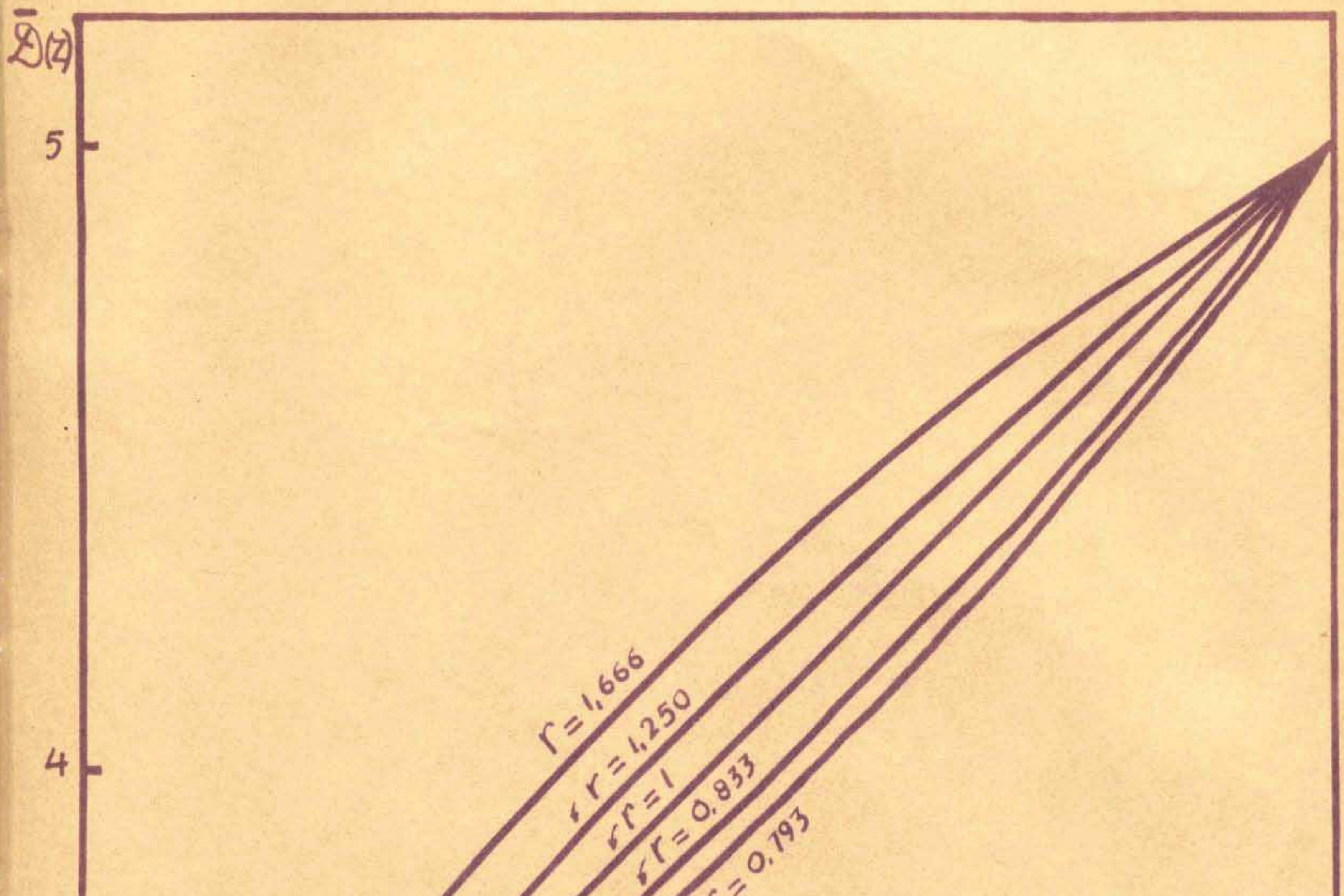


Fig. 27. $\bar{P}(z) = 2z+3$ con varias $\bar{D}(z)$.

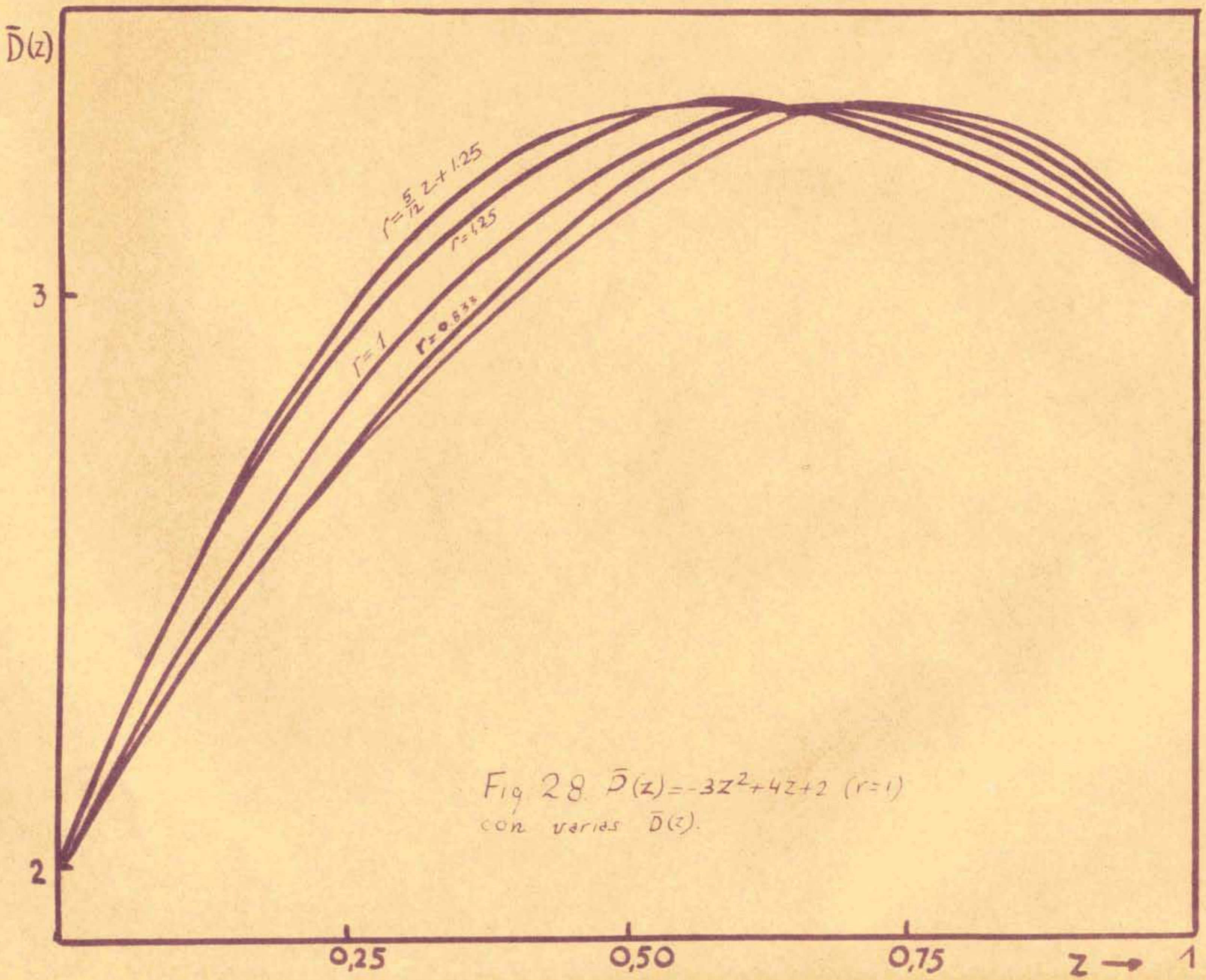


Fig 28 $\bar{D}(z) = -3z^2 + 4z + 2$ $(r = 1)$
con varias $\bar{D}(z)$.

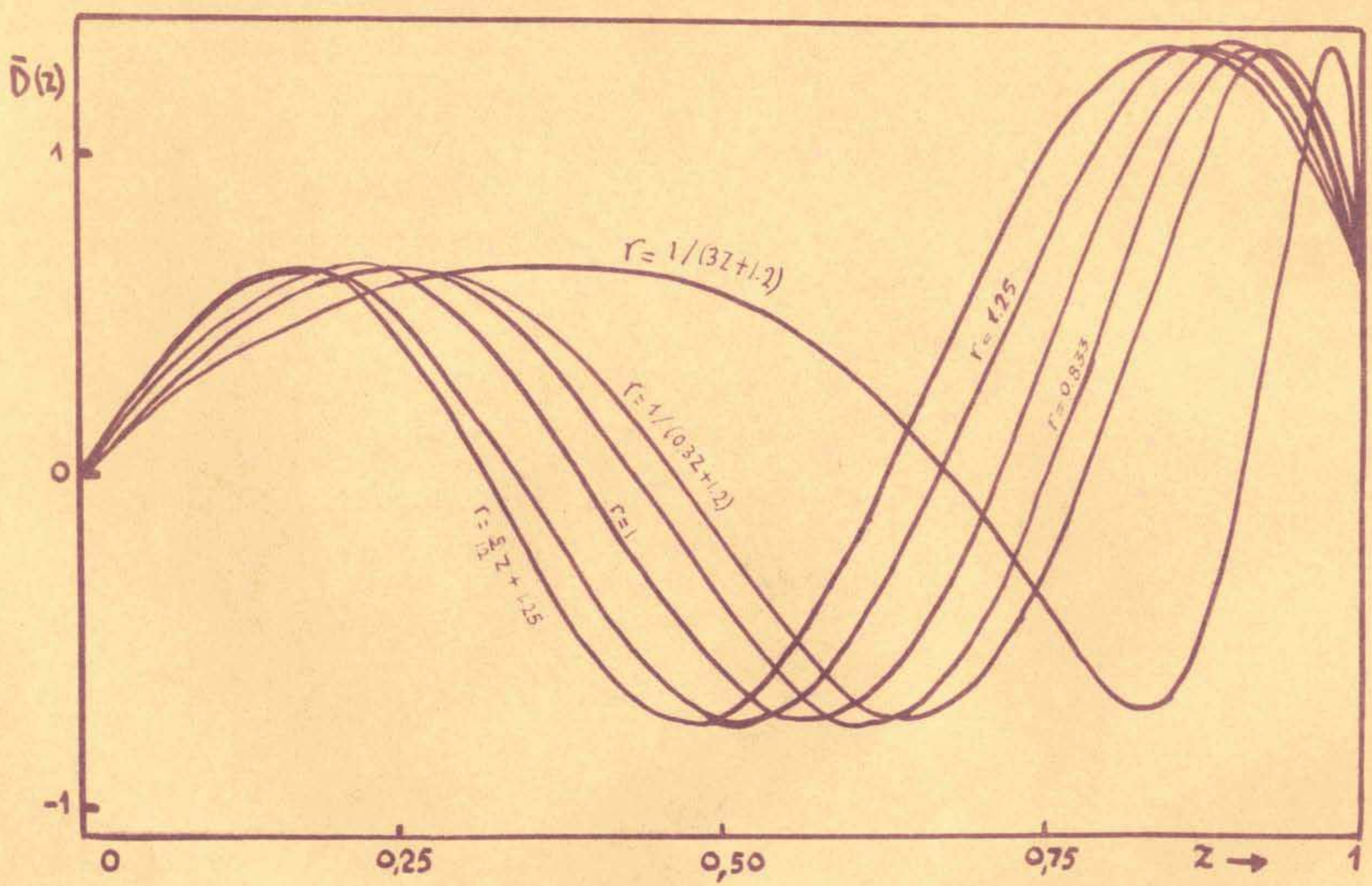


Fig 30. $\bar{P}(z) = Re\, J_1 (10 z e^{i\frac{\pi}{2}})$ $(r=1)$, con sus $\bar{D}(z)$ para varios r.

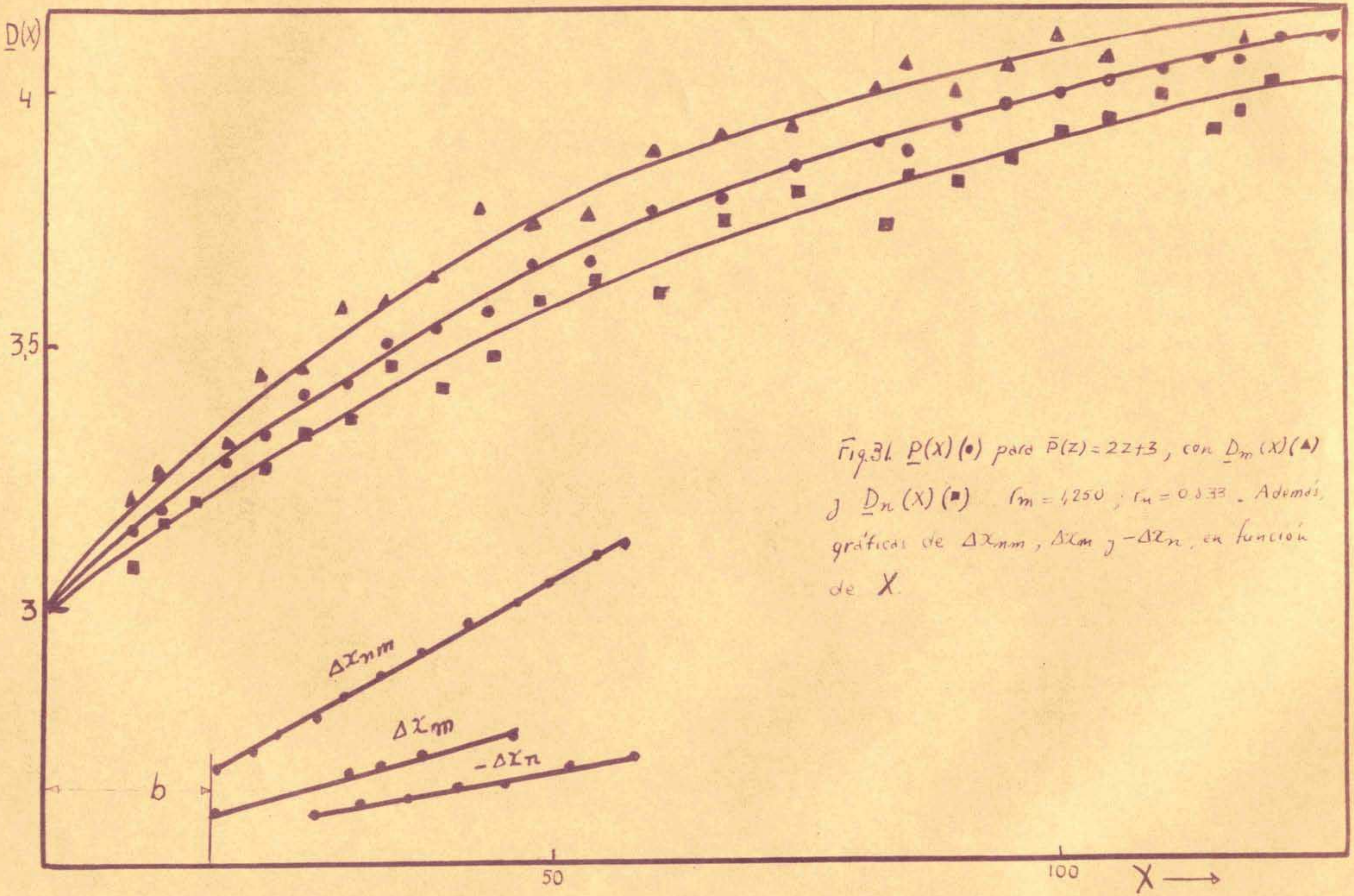


Fig.31. $\underline{P}(X)$ (•) para $\bar{P}(z) = 2z+3$, con $\underline{D}_m(X)$ (▲) y $\underline{D}_n(X)$ (■) $r_m = 1{,}250$; $r_n = 0{,}833$. Además, gráficas de Δx_{nm}, Δx_m y $-\Delta x_n$, en función de X.

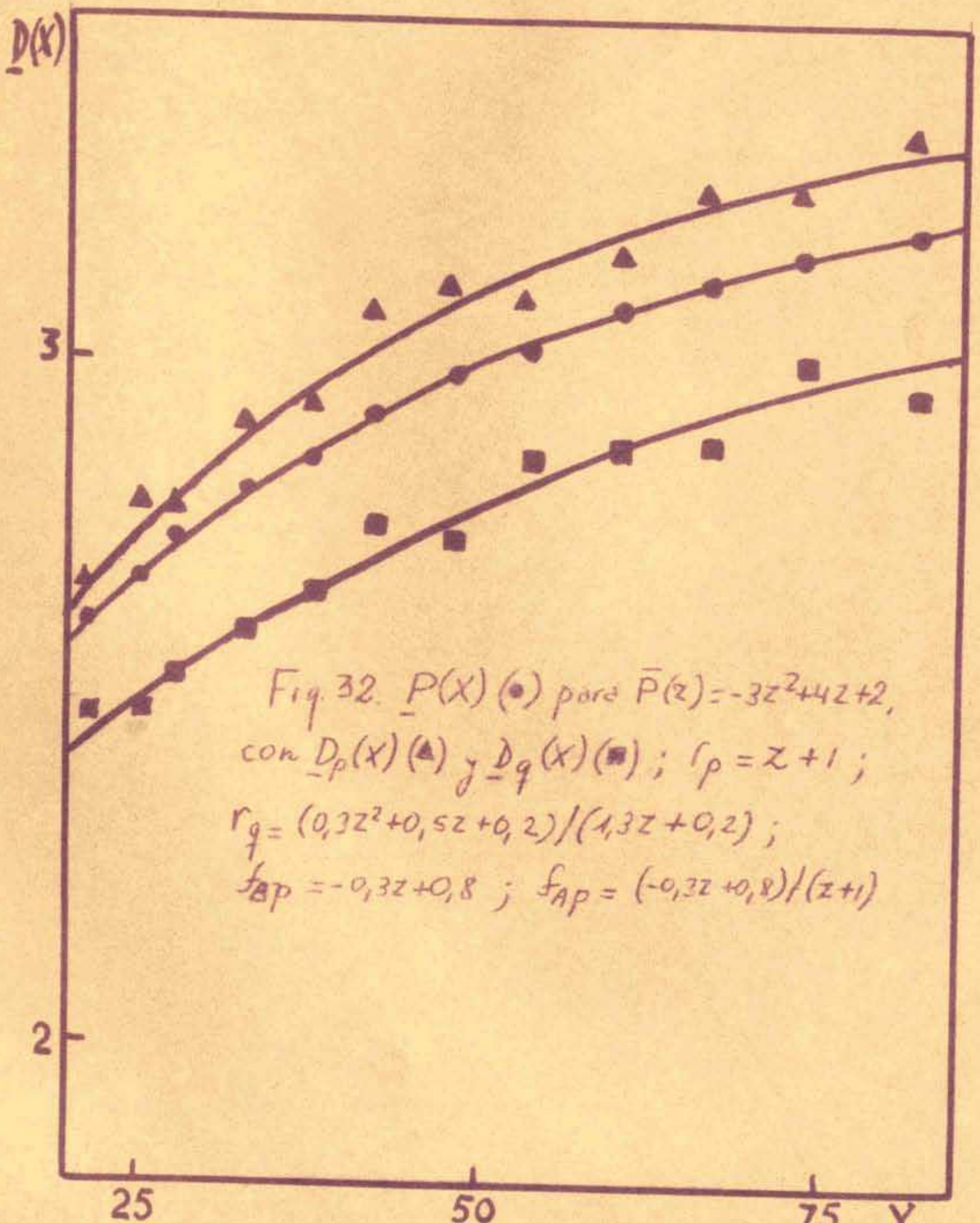


Fig. 32. $\underline{P}(X)$ (•) para $\bar{P}(z) = -3z^2+4z+2$, con $\underline{D}_p(X)$ (▲) y $\underline{D}_q(X)$ (■) ; $r_p = z+1$; $r_q = (0{,}3z^2+0{,}5z+0{,}2)/(1{,}3z+0{,}2)$; $f_{Bp} = -0{,}3z+0{,}8$; $f_{Ap} = (-0{,}3z+0{,}8)/(z+1)$

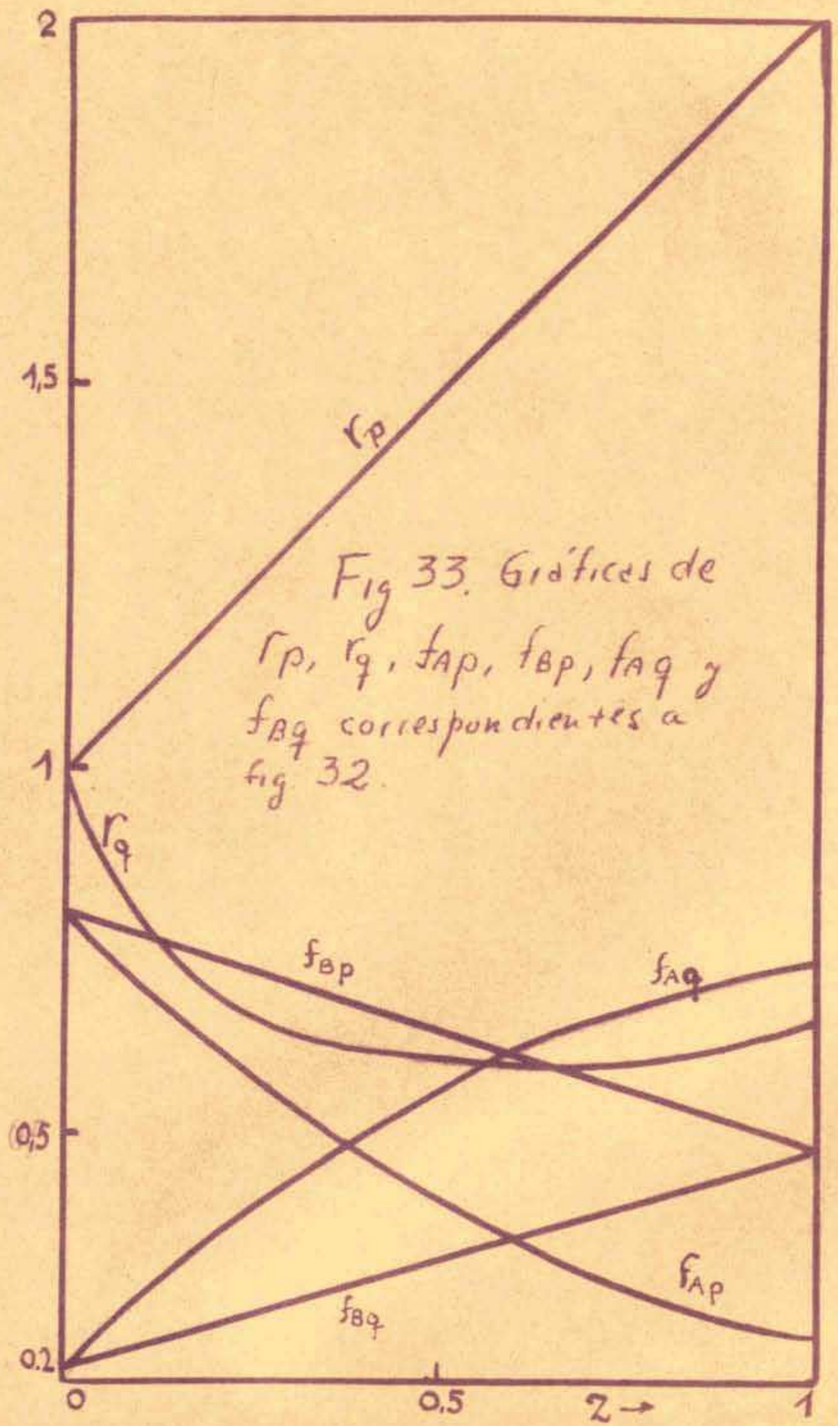


Fig 33. Gráficos de r_p, r_q, f_{Ap}, f_{Bp}, f_{Aq} y f_{Bq} correspondientes a fig 32.

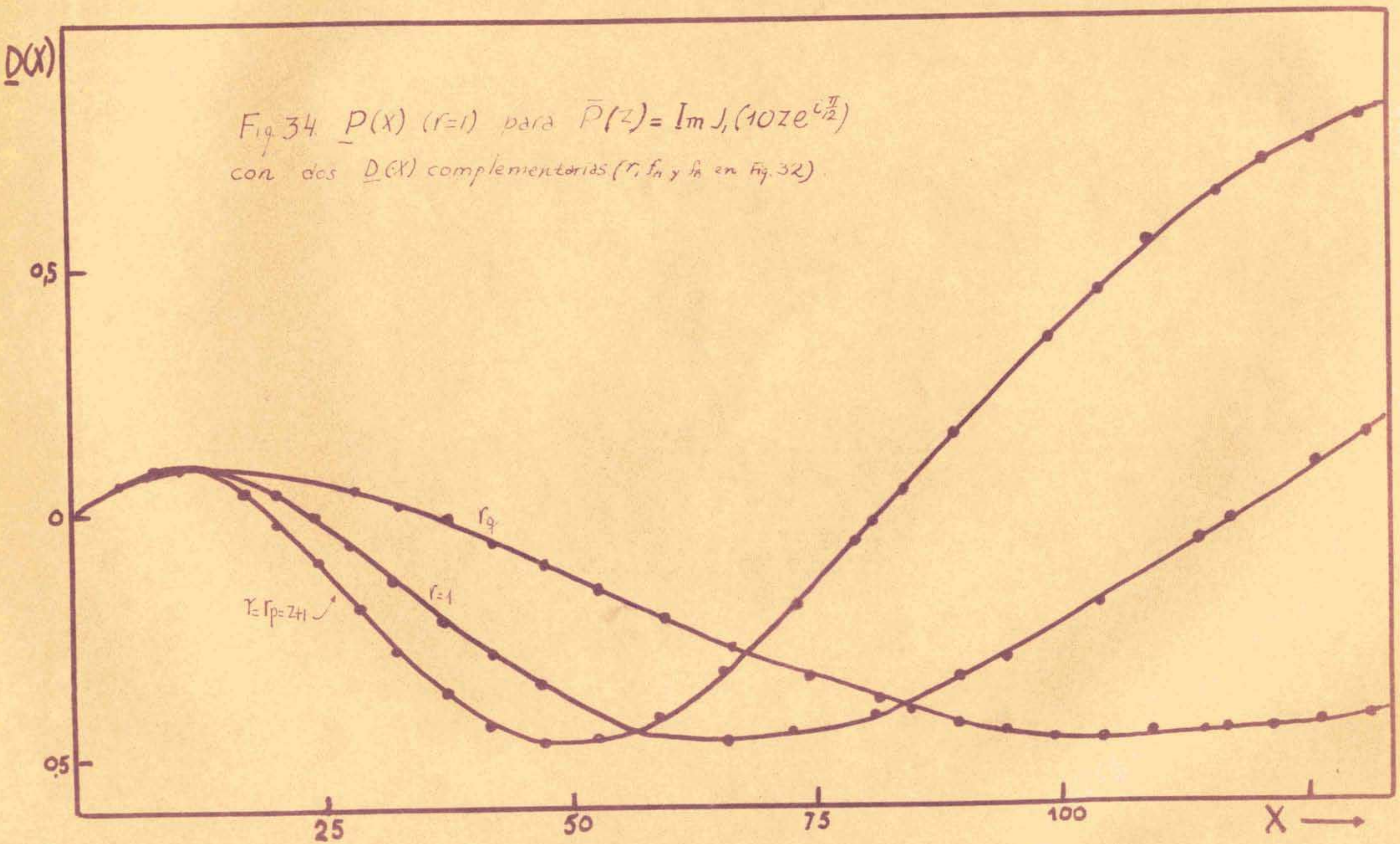


Fig. 34 $\underline{P}(x)$ $(r=1)$ para $\bar{P}(z) = \mathrm{Im}\, J_1(10 z e^{i\frac{\pi}{12}})$
con dos $\underline{D}(x)$ complementarias (r, f_n y f_n en Fig. 32)

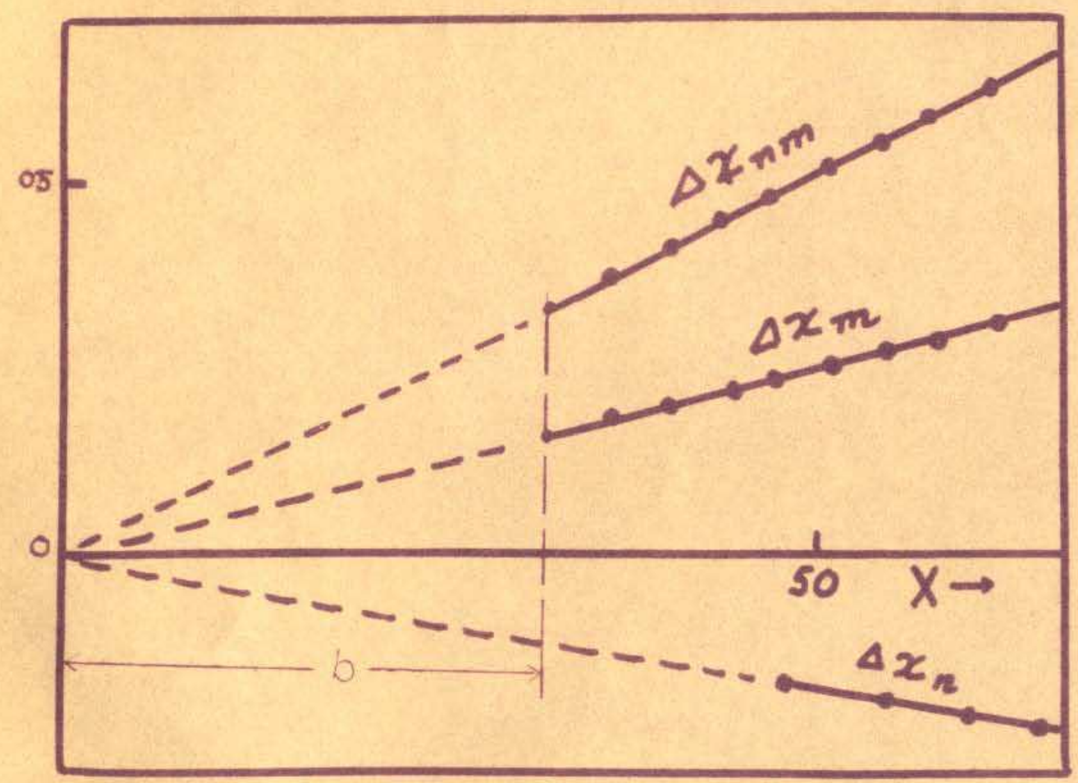


Fig. 36 $P(z) = \mathrm{Re}\, J_1(10 z e^{i\frac{\pi}{12}})$. Determinación de b por extrapolación de $\varphi(x)$ lineales. $r_m = 1.250$, $r_n = 0.833$

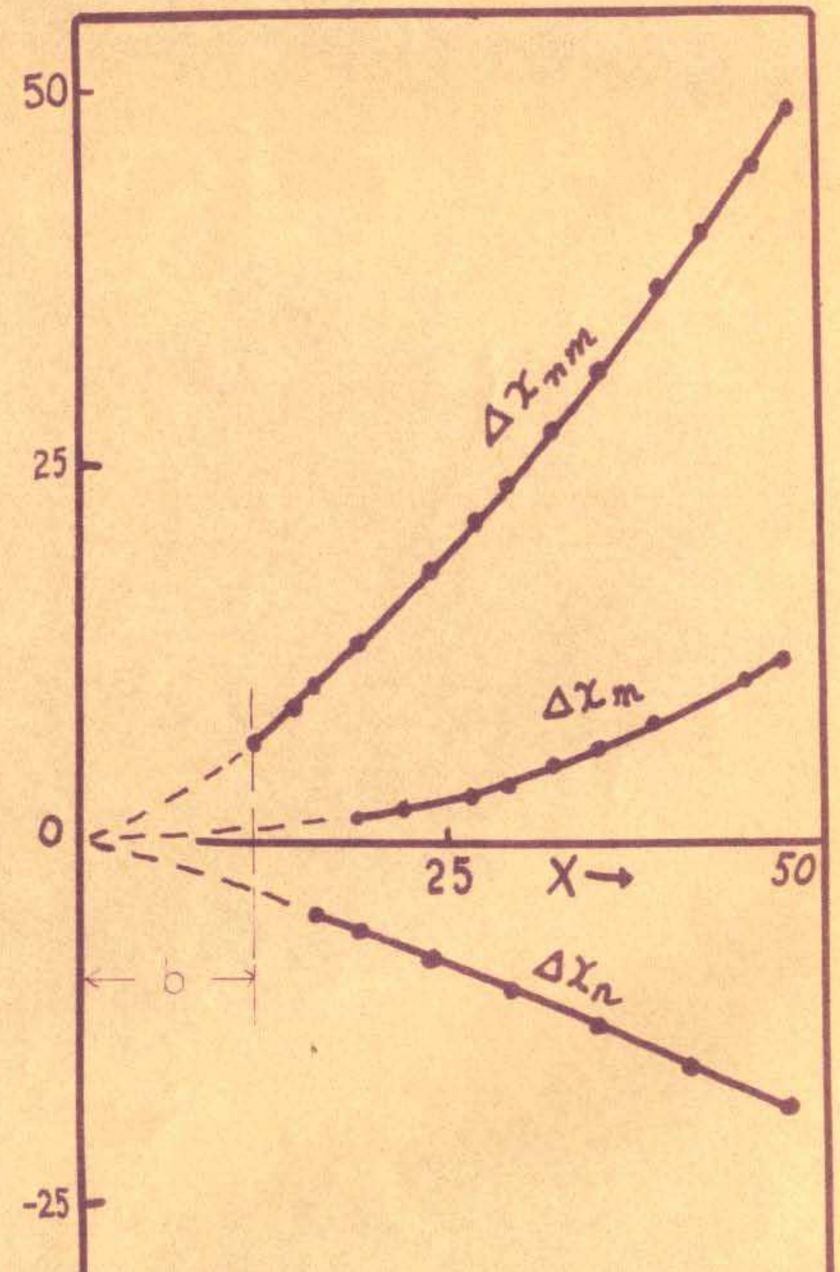


Fig. 35 Extrapolación de $\varphi(x)$ no lineales $r_m = r_p = z+1$, $r_n = r_q$ (ver Fig. 32). $P(z) = .3z^3 + 4z + 2$.

ta suavemente variable aproximadamente para $z > 0{,}3$ (ver Figs. 32,33,34 y 35). De acuerdo con lo que se expuso en la sección 2.5 se aplicó la ec. 2.118' utilizando como $\varphi(x)$ a Δx_q. En todas las determinaciones se eligieron los Δx_q según fueron vistos en la Fig. 25: Δx_q y $\Delta x'_q$, o bien sus valores absolutos q y q'.

De las mencionadas determinaciones se dan detalles en las tablas X,XI y XII, donde con q y q' figura una sola abscisa, la menor (la restante es evidentemente igual a la anterior más la suma (p+q')). En cada caso se tomó b igual a la respectiva abscisa (menor) menos q.

X	q	q'	ϵ_b %	X	q	q'	ϵ_b	X	q	q'	ϵ_b %
34,5	12,5	24,7	9,5	60,5	22,6	51,8	8,8	75,0	28,4	66,0	-3,0
38.0	14,0	28,8	11,2	67,5	25,5	59,2	6,3	77,5	29,5	68,0	0,2
40,7	15,1	31,0	6,6	74,0	28,0	65,0	0,4	80.0	30,1	70,5	2,6
44,5	16,4	34,2	8,9	80,3	30,7	70,7	5,2	87.0	32,7	76,0	0,6
47,5	17,5	37,0	9.0	65,0	24,5	56,2	7,0	90.0	33,5	78,6	0,1
52,3	19,5	40,2	0,3	70	26,2	60,7	6,1	95.0	36,5	83,0	3,1
$\bar{P}(z) = -3z^2+4z+2$, $r_p = z+1$				$\bar{P}(z) = R_e\, J_1(10z\, e^{i\frac{\pi}{12}})$, $r_p = z+1$				$\bar{P}(z) = I_m\, J_1(10z\, e^{i\frac{\pi}{12}})$, $r_p = z+1$			

En la tabla IX se ven los resultados correspondientes a la determinación de f_B según las fórmulas demostradas en la sección 2.4, aún cuando, como allí se expuso, las mismas son rigurosamente válidas solo cumpliéndose la restricción referente a la igualdad de los r. Es claro que si r varía suavemente, en primera aproximación podemos aceptar que efectivamente son iguales. En la tabla se dan, además, los resultados obtenidos en la determinación de f_A.

IV. APLICACION A LA QUIMICA NUCLEAR: Análisis de curvas de desintegración.

Uno de los problemas que suelen presentarse en Química Nuclear y disciplinas relacionadas es el consistente en el análisis de curvas de desintegración. Aquí consideraremos el caso de dos radioisótopos independientes. Siendo los radioisótopos A y B, la actividad I(t) en función del tiempo está dada, como es sabido, por

$$I(t) = a e^{-\lambda_A t} + b e^{-\lambda_B t} \qquad (4.1)$$

donde a y b son las actividades iniciales de cada uno y λ_A y λ_B sus constantes de desintegración.

Nuestro problema, que como se advierte por la forma de I(t) es el mismo que se presenta en relación con otros fenómenos, se puede plantear en términos matemáticos de este modo: Se conocen los valores de una función I(t) (que satisface la 4.1), para diferentes valores de t. Se conoce además λ_B. Se requiere b (o bien a) y λ_A. El método corriente, siempre que los períodos difieran suficientemente, hace necesario el esperar valores de t tales que entonces se pueda despreciar el aporte a I(t) correspondiente al componente de menor período, lo cual se advertirá en la gráfica de log I(t) al aparecer una recta. Consideramos que precisamente nuestro problema reside en analizar la curva antes de que aparezca la recta. Se comprende el sentido de resolverlo si se tiene en cuenta, por ej., el caso en que se necesite cuanto antes la composición de la muestra radiactiva.

Haremos de este problema el enfoque adecuado para poder resolverlo con la teoría expuesta en la sección 2.2.

El p.a. será aquí la desintegración radiactiva, representada por los exponenciales, que en tanto actúa modifica la composición. La única condición, el tiempo. De esta manera a y b resultan las cantidades de A y B antes de actuar el p.a. La cantidad s de sistema dado es como siempre igual a (a+b) y en este caso, naturalmente, igual a I(0).

Además tenemos, poniendo $I(0)=I_o$, $I(t_m) = I_m$ e $I(t_n) = I_n$,

$$s = I_o \qquad (4.2)$$

$$f_{Bm} = e^{-\lambda_B t_m} \qquad (4.3)$$

$$f_{Bn} = e^{-\lambda_B t_n} \qquad (4.4)$$

$$f_{sm} = \frac{I_m}{I_o} \qquad (4.5)$$

$$f_{sn} = \frac{I_n}{I_o} \qquad (4.6)$$

Debemos ahora encontrar una propiedad lineal en z, para poder aplicar las ecs. 2.62 ó 62' y la 2.67. Se puede demostrar que una propiedad tal es d log I(t) / dt. Otra propiedad del mismo tipo es la relación entre las actividades separadas por un intervalo Δt dado, independiente de t. Veámoslo:

$$\frac{I(t+\Delta t)}{I(t)} = \frac{a e^{-\lambda_A (t+\Delta t)} + b e^{-\lambda_B (t+\Delta t)}}{I(t)}$$

Es decir:

$$\frac{I(t+\Delta t)}{I(t)} = e^{-\lambda_A \Delta t} \frac{a e^{-\lambda_A t}}{I(t)} + e^{-\lambda_B \Delta t} \frac{b e^{-\lambda_B t}}{I(t)} \qquad (4.7)$$

Los valores de la mencionada relación para A y B puros son,respectivamente:

$$P_A = e^{-\lambda_A \Delta t} \qquad (4.8)$$

y

$$P_B = e^{-\lambda_B \Delta t} \qquad (4.9)$$

Luego,también la propiedad definida como la misma satisface la 2.42.(En realidad,este resultado,que es común a toda función suma de funciones como vimos al obtener la 2.47,podríamos haberlo deducido de esta última ecuación. Observemos que no es suficiente que la propiedad que piensa utilizarse satisfaga la 2.42 formalmente: los factores que designamos con P_A y P_B no deben contener a z ni explícita ni implícitamente para que realmente podamos considerarlos propiedad de A y de B. También debe excluírse que sean funciones de otra variable, como por ej. el tiempo,en el problema que estamos tratando.

Para aplicar las ecuaciones de la sección 2.2,se puede entender $D_m(0)$ y $D_n(0)$,de acuerdo con lo precedente,como d log I(t) / dt para $t=t_m$ y $t=t_n$ y P_B como $-0,4343\lambda_B$.O bien,se pueden entender aquéllas como las fracciones de I_m e I_n a que se reducen estos valores de la actividad al transcurrir,a partir de $t=t_m$ y $t=t_n$ el lapso fijado Δt,pasando a los valores $I(t_m + \Delta t)=I'_m$ e $I(t_n + \Delta t)=I'_n$.

O sea:

$$D_m(0) = \frac{I'_m}{I_m} \qquad (4.10)$$

$$D_n(0) = \frac{I'_n}{I_n} \qquad (4.11)$$

En este caso P_B está dada por la 4.9 y teniendo en cuenta que es un valor particular de f_B,lo simbolizaremos con F_B,es decir:

$$P_B = F_B = e^{-\lambda_B \Delta t} \qquad (4.12)$$

Análogamente:

$$P_A = F_A = e^{-\lambda_1 \Delta t} \qquad (4.13)$$

Considerando entonces como propiedad $I(t+\Delta t) / I(t)$, la ec.2.62 se transforma, haciendo los reemplazos indicados por las ecs.4.2, 10, 11 y 12, en:

$$= I_0 \frac{\frac{I'_m}{I_m} - \frac{I'_n}{I_n}}{\frac{f_{Bn}}{f_{Sn}}\left[\frac{I'_m}{I_m} - F_B\right] - \frac{f_{Bm}}{f_{Sm}}\left[\frac{I'_n}{I_n} - F_B\right]}$$

De donde, teniendo en cuenta las 4.5 y 6:

$$b = \frac{I_m I'_n - I'_m I_n}{I'_n f_{Bm} - I'_m f_{Bn} + F_B (I_m f_{Bn} - I_n f_{Bm}} \qquad (4.14)$$

Procediendo del mismo modo con la 2.67:

$$P_A = \frac{\frac{I'_m}{I_m} f_{Bn} f_{Sm} - \frac{I'_n}{I_n} f_{Bm} f_{Sn}}{f_{Bn} f_{Sm} - f_{Bm} f_{Sn}}$$

que, por las 4.5 y 6 da finalmente:

$$P_A = \frac{I'_m f_{Bn} - I'_n f_{Bm}}{I_m f_{Bn} - I_n f_{Bm}} \qquad (4.15)$$

A partir de P_A se puede calcular la constante de desintegración según la 4.13, con la limitación que impone el exponencial en cuanto a que para valores de P_A cercanos a 1 su error se multiplica al transferirse a λ o al período. En efecto, se puede demostrar que para un dado error relativo en P, el error en λ tiende a infinito -el del período también-, en tanto P tiende a uno.

Se obtiene una simplificación de las ecs. 4.14 y 15 haciendo coincidir el eje de t con t_m, es decir, haciendo $t_m = 0$. En tal caso $f_{Bm} = 1$ y esas ecuaciones se transforman en

$$b = \frac{I_m I'_n - I'_m I_n}{I'_n - I'_m f_{Bn} + F_B(I_m f_{Bn} - I_n)}$$

$$P_A = \frac{I'_m f_{Bn} - I'_n}{I_m f_{Bn} - I_n}$$

En el Departamento de Física de la Universidad de La Plata se ensayaron satisfactoriamente los resultados anteriores con datos experimentales. En particular se hará referencia al análisis de una curva de desintegración correspondiente a una mezcla de I^{131} y I^{132}, que se realizó suponiendo desconocido el

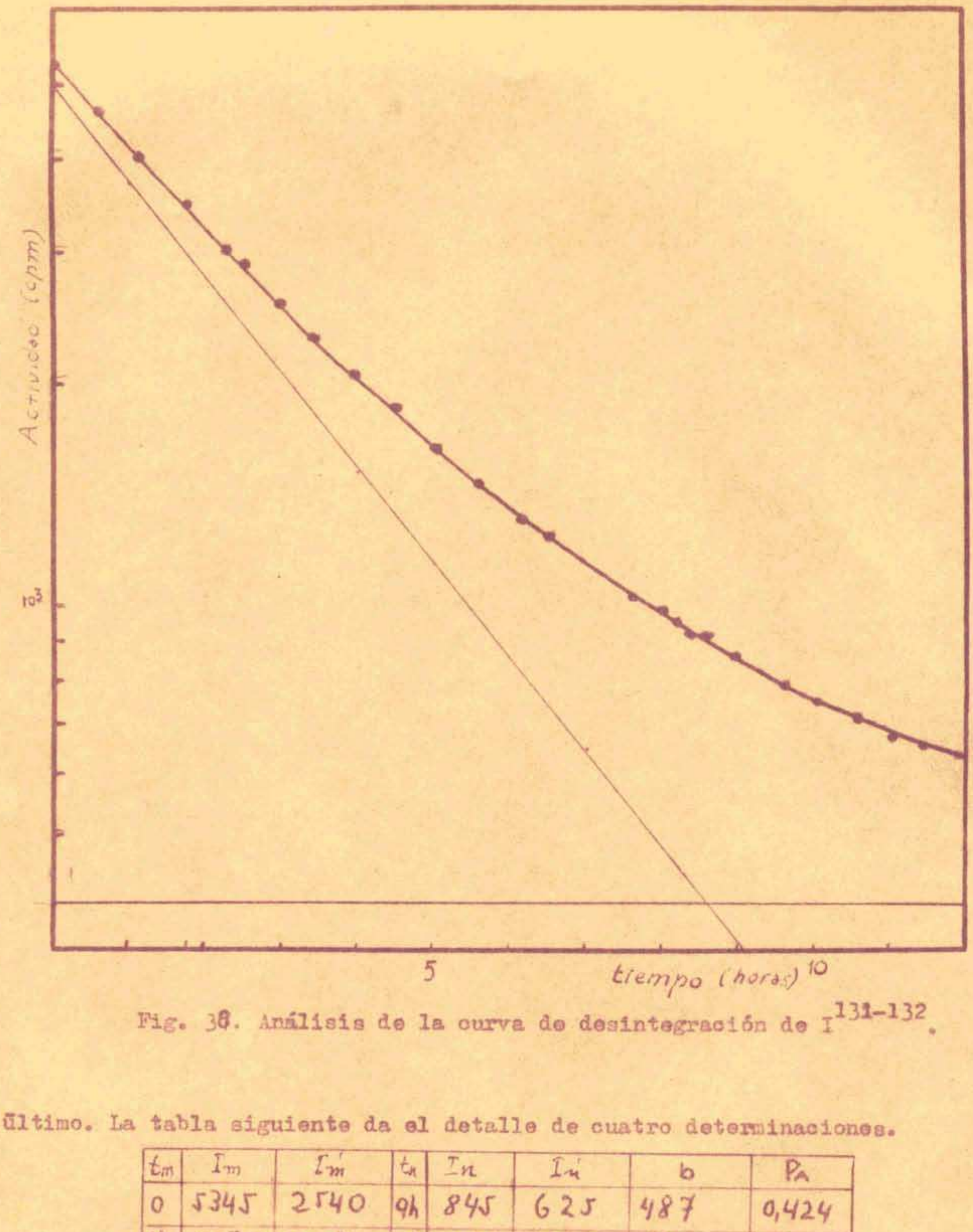


Fig. 38. Análisis de la curva de desintegración de $I^{131-132}$.

último. La tabla siguiente da el detalle de cuatro determinaciones.

t_m	I_m	I_m'	t_n	I_n	I_n'	b	P_A
0	5345	2540	9h	845	625	487	0,424
1h	4180	2030	7h	1150	745	469	0,422
2h	3240	1640	8h	985	675	467	0,425
140'	3000	1540	500'	930	655	474	0,425
Δt=3h					Promedios	474	0,424

A partir del promedio de los valores de b obtenidos se trazó la recta de decaimiento del I^{131} y por diferencia la del supuesto desconocido, como se ve en la Fig. 38. El valor del período de desintegración, calculado sobre la base del promedio de P_A resultó: 2,43h. El último dato comunicado para el período del I^{132} es: 2,3h.

5. APENDICES

Apendice I .- Algunas caracteristicas adicionales de funciones estudiadas

Si $\overline{P}(z)$ es creciente y $r > 1$,o decreciente y $r < 1$, resulta $\overline{D}(z) > \overline{P}(z)$ (excepto para $z = 0$ y $z = 1$, en que son iguales) . Luego $Q(x)=D(x)-P(x)$ tiene un máximo . La situación se invierte si $\overline{P}(z)$ es decreciente y $r < 1$ o decreciente y $r > 1$. Este analisis se puede axtender a $Q_{mn}(x)=D_m(x)-D_n(x)$ llegándose a que $Q_{mn}(x)$ tiene un máximo o mínimo , siendo $D(z)$ creciente segun sea $r_m > r_n$ o $r_m < r_n$, y a que $Q(x)$ tiene un máximo o mínimo siendo $P(z)$ decreciente segun sea $r_m < r_n$ o $r_m > r_n$.

Calcularemos ahora en general el valor de $x = x_E$ para el cual se producen esos valores estacionarios de $Q_{mn}(x)$, para r_m y r_n constantes siendo $\overline{P}(z)$ lineal.

Ademas de la dada por la ecuación 2.56 , podemos escribir otra expresion para $D_m(x)$ (ver ec. 2.61)

$$D_m(x) = (\rho_A - \rho_B)\,\frac{\frac{1}{r_m}\,a}{\frac{1}{r_m}\,a + b + x} + \rho_B$$

y una expresión similar para $D_n(x)$.

Restando ambas :

$$Q_{mn}(x) = (\rho_A - \rho_B)\left[\frac{\frac{1}{r_m}\,a}{\frac{1}{r_m}\,a + b + x} - \frac{\frac{1}{r_n}\,c}{\frac{1}{r_n}\,a + b + x}\right] \qquad (1)$$

Derivando e igualando a cero encontramos :

$$x_E = \frac{a}{\sqrt{r_m r_n}} - b$$

Luego ,el valor corresponde a X (cantidad total de B en el sistema)

$$X_E = \frac{a}{\sqrt{r_m r_n}}$$

Reemplazando en (1),encontramos que el valor estacionario $Q_{Emn}(x)$ de $Q_{mn}(x)$ es:

$$Q_{Emn}(x) = (\rho_A - \rho_B)\,\frac{r_m^{-\frac{1}{2}} - r_n^{-\frac{1}{2}}}{r_m^{-\frac{1}{2}} + r_n^{-\frac{1}{2}}}$$

ecuacion de la que se puede deducir lo dicho anteriormente con relación a las condiciones en que el valor estacionario es un máximo o un mínimo Por ej. Si $\overline{P}(z)$ es creciente ($P_A - P_B$) < 0 . Si ademas $r_m > r_n$, la expresion que multiplica a esa diferencia en la ec. anterior es negativa. Luego $Q_S > 0$: se trata de un máximo .

El valor de z para el cual tiene lugar $Q_{mn}(x) = Q_{Emn}'(x)$ es :

$$z_E = \frac{x_E}{a + x_E} = \frac{1}{1 + \sqrt{r_m r_n}}$$

Este valor es también, independientemente de que $\overline{P}(z)$ sea o no lineal , el valor de z para el cual se produce el cambio mayor en la composición referido a lás $D_m(x)$ y $D_n(x)$ entre sí. La independencia respecto de la forma de $\overline{P}(z)$ se comprende sise tiene en cuenta que la expresion que figura entre corchetes en la (1), es la diferencia $z'_{Am} - z'_{An}$ que da cuenta de la diferencia de composición después de actuar el p.a. según $t = t_m$ y según $t = t_n$. Esa diferencia es igual a $-(z'_{Bm} - z'_{Bn}) = z_{nm}$. Es evidente entonces (ver (1)) que $Q_{Emn}(x)$ se produce para el X_E o z_E para los cuales Δz_{mn} es estacionario . Si $\overline{P}(z)$ no es lineal, igualmente corresponderá a X_m o z_n un Δz_{nm} estacionario , pero en general no correspondería a un valor $Q_{Emn}(x)$

Apendice II .- Un problema de cálculo de probabilidades.

Para ilustrar el alcance de la aplicabilidad de la teoria desarrollada en la sección 2.2 , resolveremos el siguiente problema:

Se tienen dos urnas , cada una con bolillas blancas y amarillas ; la segunda, ademas, tiene bolillas de otro color. Se extrae cierta fracción f_S de bolillas de la primera urna (que incluye la fracción f_B de blancas) no siendo, en el momento de esta extracción, homogénea la distribución de bolillas. Se conoce la probabilidad de sacar una bolilla blanca en la segunda urna y la de sacar un par blanco o amarillo sacando sendas bolillas de cada una antes de la mencionada extracción . Se conocen también estas probabilidades después de ella

Se pide en función de los datos, la composicion de cada urna y la probabilidad de sacar una bolilla blanca en la segunda urna.

Antes de la extraccion de la fraccion f_S , la probabilidad de sacar un par blanco o amarillo es :

$$P = P_{B1} P_{B2} + P_{A1} P_{A2}$$

donde P_{B1} y P_{B2} dan las probabilidades de sacar una blanca en la primera y la segunda urna , respectivamente , y análogamente para P_{A1} y P_{A2} , respecto de las amarillas.

Como P_{B1} y P_{A1} son iguales a la fracción del total de bolillas en la primera urna que corresponde a las blancas y a las amarillas, antes de la extraccion de la fracción f_S , respectivamente , podemos escribir la anterior así

$$P = z_{B1} P_{B2} + z_{A1} P_{A2}$$

Estamos así frente a una propiedad que satisface la 2.42 . Además, la extraccion de la fraccion f_S , como supusimos que durante la extraccion las bolillas no estaban homogeneamente distribuidas, actuó como p.a.; entonces podemos poner

$$D = z'_{B1} P_{B2} + z'_{A1} P_{A2}$$

Luego, se puede enfocar el problema según la teoría expuesta en la sección 2.2 , aplicando la 2.68 :

$$z_{B1} = \frac{P-D}{\frac{f_B}{f_S}\left[D-P_{B2}\right]-\left[D-P_{B2}\right]}$$

y por la 2.69 :

$$P_{A2} = \frac{Pf_B - Df_S}{f_B - f_S}$$

z_{B1} nos da la composición de la primera urna , que solo contiene blancas y amarillas

Con P_{A2} podemos calcular la composición de la segunda pues $P_{A2} = z_{A2}$,

$P_{B2} = z_{A2}$ y la probabilidad de sacar una del tercer color es $P_T = z_T$

Evidentemente : $z_T = 1 - (z_{A2} + z_{B2})$.

6 CONCLUSIONES

El metodo expuesto está destinado a resolver problemas analíticos que pre_ sentan los sistemas binarios uno de cuyos componentes (A) es desconocido y de muy difícil o imposible separación,con los medios de que se dispone actualmente;el otro componente es B (conocido) , siendo ambos recíprocamen te interferentes.

En el caso de mayor generalidad (a menos de la restricción consistente en que B forme una pequeña parte del sistema dado S), la extrapolación de las D(x) y Q(x) ,estudiadas en la sección 2.1,parágrafo b , nos permite determinar,con las obvias limitaciones que impone la extrapolación de fun ciones no lineales,la composición de S y las propiedades del componente A. Para ello se requiere información proveniente,no solo del sistema S , si- no tambien de sistemas mas ricos en B,tales sistemas se preparan agregan do a cierta cantidad del sistema dado cantidades variables de B.La infor mación se procura mediante la alteración de la composición de los sistemas así obtenidos , la cual se lleva a cabo con procesos que no hacen practi- cable la separación de A y B .

En el caso de que la alteración de la composición sea constante respecto del agregado de B (o sea x)es posible , en general , determinar la composición aun cuando B no forme una pequeña parte de S . Mas generalmen te , ello es posible si es constante respecto de x una expresion formada con diversos grados de enriquecimiento correspondientes a diferentes con- diciones en que se altera la composición,a diferente valores de x .

Se pueden considerar los dos casos siguientes : a) Si la función que repre senta la propiedad que se considera para obtener los valores de D(x) es lineal en los títulos de los componentes,de acuerdo con lo expuesto en la sección 2.2,para conocer la composición y el valor de la propiedad co- rrespondiente a A puro,solo se requiere informacion del sistema S y B . b) Si la función mencionada es arbitraria (seccion 2.3) con datos pro- venientes de los sistemas preparados como se indicó se calculan valores de varias funciones lineales cuya abscisa al origen determina la compo- sicion del sistema dado .

En principio se pueden plantear tres cuestiones :

1) Consiste en como saber si el componente conocido forma una pequeña parte del sistema,en relación con lo requerido por lo expuesto en la sección 2.1

2) Consiste en cómo saber que, siendo A desconocido e inseparable, es el único componente ademas del conocido, puestoda la teoría se desarrolló para ser aplicada a sistemas binarios.
3) Consiste en cómo saber que el grado de enriquecimiento es constante, fuera de los casos en que ello pueda aceptarse a priori (por ej., el referente al sistema formado por dos radioisotopos independientes o la distribucion en un par de líquidos no miscibles a baja concentracion, etc.)
Para responder a los interrogantes precedentes, el camino a seguir es el siguiente :
Si las D(x) y Q(x) referentes a una o mas propiedades para diferentes condiciones en que se realiza la alteración de la composición, se extrapolan y concurren, las D(x) hasta igualarse y las Q(x) hasta anularse, todas, en una abscisa común, en general podemos concluir que :
1º .- El sistema tiene dos componentes.
2º .- El sistema dado es efectivamente pobre en B (la abscisa mencionada nos da la cantidad de B en el mismo)
Una vez confirmado el carácter binario, se puede estudiar, sise considera necesario, la constancia del grado de enriquecimiento o de las fracciones f_A y f_B de las cantidades de A y B que se recuperan despues de la alteracion de la composición.
Si la abscisa no es común, ello puede deberse a la presencia de otros componentes o a que B no forme una pequeña parte de S, o a ambas causas a la vez. Esta cuestión se aclarará con ayuda de las funciones $\varphi(x)$ (ver parágrafo c de la seccion 2.3).
La linealidad de $\varphi(x)$ nos da, en principio, un indicio de la constancia del grado de enriquecimiento. Solo un indicio porque por ej. tratandose deuna $\varphi(x)$ aislada podría tratarse de un caso singular en que en el intervalo de x considerado la función pueda ser-o pueda considerarse-lineal, sin serlo para todo x. Por tal razon, será conveniente hacer más de un ensayo para verificar la constancia del grado de enriquecimiento, o como se dijo antes, para mayor generalidad, de una expresión formada por diferentes grados de enriquecimiento; también es posible en general controlar esa constancia según lo expuesto en la seccion 2.4.
Si tenemos un grupo de $\varphi(x)$ que se presentan como lineales, ello será señal de que se puede determinar la composición por extrapolacion de las mismas hasta $\varphi(x)=0$. La concurrencia a un puntoúnico confirmará que se está en las condiciones requeridas para considerar correcto el re-

sultado.

Queda aun en pie la cuestión referente al caso en que extrapolando las $D(x)$ y $Q(x)$ no se obtiene una abscisa comun,en cuanto a si ello se debe a que B no forma una pequeña parte de S o bien a la presencia de uno o más componentes, además de A y B . Pues bien:se puede demostrar,como se detallará en un trabajo posterior,que en las condiciones en que $\varphi(x)$ es lineal en presencia de dos componentes,no lo es en presencia de un tercero,si la función que representa la propiedad a que estan referidas las $D(x)$ no es lineal en el título de los componentes.

Si la mencionada función es lineal en los títulos puede darse que $\varphi(x)$ sea lineal en x,aun en presencia de mas de dos componentes,si se cumplen ciertas condiciones.En este caso ,la abscisa al origen no da la composicion.La presencia de un tercer componente sería aquí advertida porque,en todo caso,la abscisa al origen no sería comun para todas las $\varphi(x)$.

En síntesis: en las condiciones especificadas en cada caso,conociendo uno solo de los componentes de un sistema,es en genral posible determinar si hay además uno o más componentes.Si el sistema resulta binario,es posible determinar la composición y las propiedades del componente desconocido que sean funciones lineales de los títulos y aún las no lineales (si el título del conocido es suficientemente bajo).

Cuando hay problemas de separación de componentes de sistemas,el analisis se puede resolver a veces con el método de dilución isotópica[10,11] que solo requiere la aislación del componente que se desea determinar en una pequeña fraccion de la cantidad presente originalmente,requiriendose el conocimiento de ese compomente.Si el sistema es binario aunque se desconozca ese componente,conociéndose el otro se puede aplicar el método aquí propuesto sin necesidad de esa aislacion.Es suficiente una recuperación parcial de los sistemas compuestos por ambos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Rafael Grinfeld sus sugerencias, la detallada discusión del método expuesto, la revisión del manuscrito y especialmente el apoyo con que me alentó ante dificultades que se presentaron durante el desarrollo del trabajo.

Agradezco también al Dr. Cecilio Wainstein que a poco de emprender la tarea creyó ver algún valor en ella y me instó a continuarla con toda dedicación.

Asimismo agradezco al personal del Departamento de Física, de quien también hube de necesitar ayuda y apoyo.

BIBLIOGRAFIA

1.- Persico, E. : Fundamentals of Quantum Mechanics - Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J., 1957 (pag. 287)

2.- Berg, E.W. : Phisical and Chemical Methods of Separations - McGraw-Hill Company, Inc., 1963

3.- Courant, R. : Differential and Integral Calculus - Blackie and Sons Limited, Glasgow, 1956 (Vol.II , pag.27)

4.- Stoll, R.R. : Linear Algebra and Matrix Theory - McGraw-Hill Book Company, 1952 (pag 145)

5.- Bharucha-Reid A.T. : Elements Of The Theory Of Markov Processes And Their Applications, McGraw Hill Book Company, Inc., 1960 (pag 455)

6.- Feller, W. : An Introduction To Probability Theory And Its Applications - Jhon Wiley and Sons, Inc., Londres, 1959 (Vol.I , pag.83)

7.- Brown, G.W. : Monte Carlo Methods, en Modern Mathematics for the Engineer (Compilador : E.F. Beckenbach) - McGraw-Hill Book Company, Inc., 1956

8.- Churchman, C.W., Ackoff, R.L. y Arnoff, E.L. : Introduction To Operation Research John Wiley and Sons, Inc., Londres, 1959

9.- Table Of The Bessel Functions $J_o(z)$ And $J_1(z)$ For Complex Arguments, National Bureau Of Standards, Columbia University Press, New York, 1943

10.- Henriques F. y Margnetti, C. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 476. (1946)

11.- Friedlander, G. y Kennedy J.W. : Nuclear and Radiochemistry - John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1956 (pag. 324)

Rafael Chiniforoosh

La Plata, Junio 4, 1965

JCMarotta