

3
2ej.



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Universalidad de la Termodinámica de los Materiales Comprimidos por Choques Fuertes

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :

Mariblanca Astiz Delgado



México, D.F.
FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

1994.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE

Jefe de la División de Estudios Profesionales

Facultad de Ciencias

Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron la pasante(s) Mariblanca Astiz Delgado

con número de cuenta 7742109-4 con el Título:

"Universalidad de la Termodinámica de los Materiales

Comprimidos por Choques Fuertes"

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de Físico

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
	Dr. Alfonso Mondragón	Ballesteros.	<i>A. Mondragón B.</i>
Director de Tesis	Fis. Claude Thions	Chaudy.	<i>C. Thions</i>
	Dr. Luis Fernando Magaña	Solis.	<i>L. Magaña</i>
	Dr. Rosalío Fernando Rodríguez	Zepeda.	<i>R. Rodríguez</i>
Suplente	Dr. Eduardo Carrillo	Hoyo.	<i>E. Carrillo</i>
Suplente			

A mi madre Paquita, por su ejemplo y amor.

A mi padre Ángel, por enseñarme a amar y gozar la vida.

A mi hermana Luciana, por ser mi mejor amiga.

A mis niños:
Yannick Alan,
Francisco Isaac,
Aitor Lander,
Iker Loic y
Lartaun Aramis,
por ser mi alegría.

A mi esposo Miguel, por su amor.

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente al Dr. Alfonso Mondragón Balles-
teros, por ayudarme con sus conocimientos, su apoyo, sus consejos, su
paciencia infinita, su comprensión, su cariño y su dirección, gracias a
los cuales ha sido posible la elaboración de esta tesis.

Gracias a los sinodales: Maestra Claude Thions Chaudy, Dr. Luis
Fernando Magaña Solís, Dr. Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda y
Dr. Eduardo Carrillo Hoyo, por revisar con tanto cuidado este trabajo,
por el tiempo que me brindaron, por sus comentarios y sugerencias que
han contribuido a mejorar esta tesis.

Gracias a Miguel por apoyarme, por quererme y por suplirme “como
mamá” siempre que lo necesité.

Y finalmente gracias a mi supermamá, quién siempre me ha dado
su ayuda incondicional y cuyo ejemplo de mujer incansable y luchadora
es guía para mí.

Índice

1. Resumen	2
2. Capítulo I	4
• I.1 Introducción	4
• I.2 Ondas de Choque	5
• I.3 Ecuaciones de Rankine-Hugoniot	8
• I.4 El coeficiente Γ de Grüneisen	9
• I.5 Relación entre U_s y U_p	10
• I.6 La curva de Hugoniot	11
3. Capítulo II	13
• II.1 Relación entre B y V_L	14
• II.2 Ejemplo simple de la derivación de la Hugoniot	17
– II.2.1 La Hugoniot del gas ideal	17
– II.2.2 Relaciones de velocidades: U_s , U_P y $U_s = U_s(U_p)$	19
4. Capítulo III	25
• III.1 Solución implícita para P_H	25
• III.2 Condiciones para que P_H tenga un polo doble	27
5. Capítulo IV	36
• IV.1 Forma Universal de la Ecuación de Estado de los Sistemas Comprimidos por Choques Fuertes	36
– IV.1.1 Ecuación de Estado en la forma de Grüneisen	37
• IV.2 Forma Térmica de la Ecuación de Estado	40
• IV.3 Ecuación de la Entropía en el régimen asintótico	42
• IV.4 Los coeficientes termodinámicos α_P , κ_T , y κ_s sobre la Hugoniot	43
• IV.5 Los Calores Específicos C_p y C_V y la Función $\Gamma(P)$ sobre la Hugoniot ..	46
• IV.6 La Función $\Gamma(P)$ sobre la Hugoniot	48
• IV.7 La Presión sobre la Hugoniot	49
• IV.8 Fórmula termodinámica del coeficiente A	51
• IV.9 Relación entre velocidades U_s y U_p	52
6. Capítulo V	56
• V.I Resultados y conclusiones	56
7. Bibliografía	58

RESUMEN

Se comprimen por choque sólidos y líquidos con el propósito de obtener información acerca de la ecuación de estado. El objetivo central de este trabajo es determinar la forma universal que toma la ecuación de estado incompleta de los materiales comprimidos por choque a presiones muy altas y para valores muy grandes de la compresión.

Ahora bien, muchos materiales diferentes entre sí se comportan de manera similar bajo compresión por choques fuertes. A partir de la universalidad de la relación empírica entre la velocidad de choque U_s y la velocidad de partícula U_p :

$$U_s = A + BU_p, \quad , A \neq 0.$$

y de las ecuaciones de Rankine-Hugoniot de la conservación de la masa y del momento se obtiene una expresión empírica para la presión sobre la Hugoniot, en la cuál se aprecia claramente que la conducta de la Hugoniot está dominada por un polo doble.

Para encontrar la ecuación de estado "universal" antes mencionada, nos valemos de una ecuación implícita para la presión sobre la Hugoniot P_H , que se obtiene de definir la razón \mathbf{R} como

$$\mathbf{R} \equiv \frac{E - \hat{E}}{(P - \hat{P})V}$$

donde E es la energía interna específica, P la presión y V el volumen específico, el acento circunflejo indica las variables en el cero absoluto.

Al combinar la definición de \mathbf{R} con la ecuación de Rankine-Hugoniot para la conservación de la energía, se obtiene

$$P_H = \frac{1}{2\mathbf{R} + 1} \frac{\left[P_o \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) + 2\mathbf{R} \hat{P} \frac{V}{V_o} + 2 \frac{E_o - \hat{E}}{V_o} \right]}{\frac{V}{V_o} - \frac{1}{2\mathbf{R} + 1}}.$$

El comportamiento singular de la P_H "empírica" se reproduce con esta expresión termodinámica sólo si su denominador tiene un polo doble en $V = V_L$. Esto se logra si

imponemos constricciones termodinámicas en R que la determinan como función de $P^{-1/2}$ y de V .

La caracterización termodinámica así obtenida es suficiente para determinar la relación funcional de la energía interna específica como función de $P^{-1/2}$ y V , esto es, la ecuación de estado incompleta en el régimen asintótico de la compresión por choques fuertes. La forma analítica obtenida describe el comportamiento de todos los materiales ensayados y por eso es llamada universal.

De esta ecuación de estado y de la identidad termodinámica fundamental para un cambio infinitesimal de la energía interna derivamos una expresión para el cambio infinitesimal de la entropía. El inverso de la temperatura $1/T$ se introduce como factor integrante de dS , pero ya que éste no es único, la ecuación de estado completa así obtenida tampoco lo es.

Por último, se encontró una expresión termodinámica para la constante A de la relación lineal.

CAPITULO I

I.1 Introducción

El estudio de la materia comprimida por ondas de choque muy intensas es importante en varios campos de la física. La investigación contemporánea de las propiedades de los materiales y sus ecuaciones de estado en condiciones extremas de presión y temperatura tuvo un gran auge a partir de la década de los 50, cuando las explosiones nucleares permitieron el uso sistemático de las ondas de choque de gran intensidad para investigar una amplia variedad de materiales simples y compuestos [1-5]. Una reseña reciente de los adelantos en este campo se encuentra en el artículo de Avrorin et al [5]. La compresión por choques de gran intensidad es también importante para entender una gran variedad de fenómenos astrofísicos como el origen y la evolución de las supernovas [6]. Así mismo, se ha demostrado experimentalmente que en las colisiones nucleares frontales a velocidades ultrarrelativistas se forman ondas de choque en el interior de los núcleos atómicos, lo cual ha permitido la exploración sistemática de las propiedades de la materia nuclear en condiciones extremas de presión y temperatura [7-9]. El conocimiento del comportamiento de los sólidos en condiciones extremas de presión y temperatura es también de gran interés en la geofísica.

Por muchos años se ha sabido que una gran variedad de materiales distintos se comportan de manera semejante bajo el efecto de la compresión por choques fuertes. Cuando la intensidad del choque es muy grande, esto es, cuando la velocidad del frente de onda (velocidad de choque) y la velocidad del material detrás del frente de la onda de choque (velocidad de partícula) son mucho mayores que la velocidad del sonido, se observa que la velocidad de choque y la de partícula obedecen una relación lineal simple. Esta relación se traduce en una relación funcional entre la presión y el volumen molar del medio chocado. Aún cuando la validez universal de esta relación ha sido objeto de muchos estudios, el significado termodinámico de esta forma de universalidad no ha sido suficientemente aclarado. En esta tesis se demostrará que la validez de la relación lineal universal impone ciertas

constricciones sobre el comportamiento termodinámico que permiten determinar una forma universal de la ecuación de estado incompleta (ecuación de Grüneisen) de esos materiales válida a presiones muy grandes y para valores muy grandes de la compresión. Esta ecuación permite expresar la energía interna por mol en función de la presión y el volumen molar. A partir de aquí se obtiene una expresión universal para la entropía por mol en función de la presión y el volumen molar, válida en el régimen de compresión por choques fuertes. La temperatura absoluta se puede introducir como el inverso del factor integrante de la entropía, sin embargo, la ecuación de estado termodinámica completa que así se obtiene no es universal pues el factor integrante no es único sino que hay una infinidad de ellos. Así se reconcilia la validez universal de la ecuación de estado incompleta con la multiplicidad de ecuaciones de estado termodinámicas que describen el comportamiento de los diferentes sistemas físicos en estados de equilibrio termodinámico.

I.2 Ondas de Choque

Supongamos que por la acción de una fuerza externa se propaga una onda de compresión en un medio que presenta el perfil de la figura (1.1). Aquí, la presión crece de P_0 a P en un tiempo muy corto, pero no nulo.

La onda total puede descomponerse en una superposición de ondas infinitamente pequeñas, que aparecen sucesivamente en el eje de las abscisas X . Consideremos el elemento de onda cuya presión está comprendida entre P y $P + dP$, éste pasa a la abscisa X con una velocidad c dada por:

$$c = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S^{1/2} \quad (1.1)$$

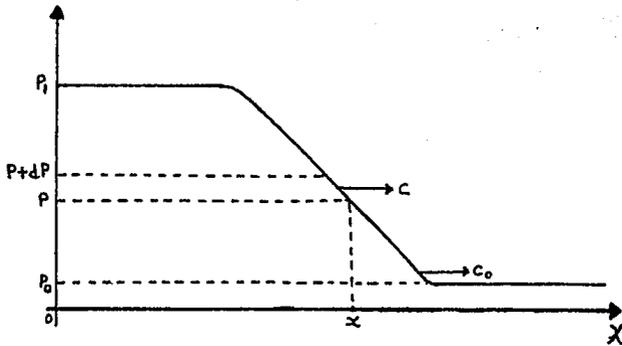


Figura (1.1)

Esta velocidad es ligeramente superior a la velocidad con la cual pasa el elemento de onda precedente (esto es, el comprendido entre P y $P - dP$), ya que la velocidad c es tanto más grande cuanto la presión local lo es. De esta forma los elementos de onda de 'atrás' van más rápido que los de 'adelante' y tienden a alcanzarlos. Así pues, el perfil de onda representado por la figura (1.1) no es estable y la onda se ve 'forzada' a adquirir el perfil "cuadrado" de la figura (1.2):

Este perfil se denomina Onda de Choque, y U_s es su velocidad de propagación, la cual es mayor que la velocidad del sonido en el medio a la presión inicial P_0 . Es conveniente notar que una condición esencial para la formación de la onda de choque es que la variación de la presión sea rápida. Hemos seleccionado, para presentar la formación del choque, la presión como variable física que describe la formación de la onda. De hecho, todas las magnitudes están conectadas entre ellas, y un aumento de la presión en un punto provoca un cambio en la velocidad de la materia en ese punto. El perfil cuadrado de la figura (1.2) representa también una imagen de la velocidad material en un instante dado. Dado el aspecto esencialmente dinámico de la onda de choque, se acostumbra caracterizar el fenómeno de choque mediante la propagación de una discontinuidad de la velocidad material: Las discontinuidades

de presión, densidad, de temperatura, etc., se corresponden con esta discontinuidad del movimiento.

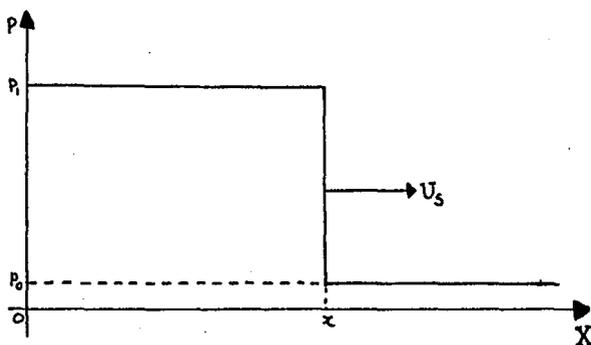


Figura (1.2)

Una última observación: la discontinuidad es una representación puramente matemática de un cambio muy brusco. En la realidad, el frente de choque tiene una anchura finita, o si se prefiere, un tiempo de subida finito, no nulo. Físicamente, más vale hablar de un cambio muy abrupto en la velocidad que de una discontinuidad. Este salto es tanto más rápido cuanto su amplitud es más grande. El frente de choque tiene una anchura de varios recorridos libres medios en los gases y de algunas mallas de red cristalina en los sólidos.

Finalicemos con la definición que da L. D. Landau para las ondas de choque, como aquellos movimientos de un fluido en donde las variables físicas sufren discontinuidades, en las que se satisfacen las leyes de conservación de la masa, del momento y de la energía [10]. Estas leyes de conservación se expresan en las ecuaciones de "Rankine-Hugoniot", y son muy útiles pues permiten expresar directamente los cambios producidos mediante la compresión por choque en la presión, en la densidad y en la energía interna. Podemos concluir que una onda de choque es una onda de presión caracterizada por un cambio brusco en todas las variables, y que viaja a una velocidad superior a la del sonido.

I.3 Ecuaciones de Rankine-Hugoniot

La figura (1.3) representa una sección del frente de una onda de choque plana que viaja en un medio material infinito. La línea marcada con S representa la sección del frente de la onda de choque: La flecha indica la dirección de propagación del frente de la onda. El medio en el estado inicial se encuentra a su derecha y el sometido a choque a su izquierda. Las variables termodinámicas del material en el estado inicial llevan el subíndice cero. Las variables sin subíndice corresponden al medio comprimido por choque.

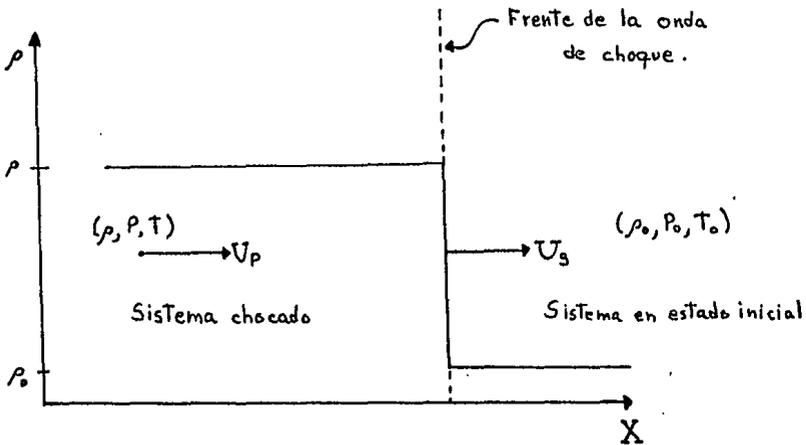


Figura 1.3

Para choques suficientemente fuertes ($U_s \gg c$ y $U_p \gg c$) los efectos de rigidez del medio no son apreciables, de modo que la propagación del choque en un sólido se puede tratar como si éste fuera un fluido. El movimiento del frente de choque se relaciona con las propiedades termodinámicas del fluido por medio de las leyes de conservación de la masa, el momento y la energía. Sean U_s la velocidad de propagación del frente de choque, ρ_0 y ρ las densidades por delante y por detrás del frente de choque, y U_{p_0} y U_p las velocidades de partícula por delante y por detrás del frente de choque. Las ecuaciones de Rankine-Hugoniot [3,11] para la conservación de la masa y el momento a través del frente de una onda de choque estacionaria son

$$\rho_o(U_s - U_{po}) = \rho(U_s - U_p) \quad (1.2)$$

y

$$P - P_o = \rho_o(U_s - U_{po})(U_p - U_{po}) \quad (1.3)$$

respectivamente Estas ecuaciones se combinan con la ecuación de la conservación de la energía para dar la tercera relación de Rankine-Hugoniot

$$E - E_o = \frac{1}{2}(V_o - V)(P + P_o) \quad (1.4)$$

En esta expresión P_o , P y E_o y E son la presión del fluido y la energía interna específica enfrente y atrás del frente de choque. También introducimos los volúmenes específicos $V_o = 1/\rho_o$ y $V = 1/\rho$.

1.4 El coeficiente Γ de Grüneisen

Consideremos un sistema con energía interna total E , presión P , volumen V y temperatura T . El parámetro de Grüneisen, Γ , para dicho sistema se define como [12]:

$$\Gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V \quad (1.5)$$

Γ es una medida del cambio en la presión producido por un cambio en la energía total del sistema bajo la condición de volumen constante.

Como se puede observar de la definición anterior, Γ es una cantidad termomecánica, y es de esperarse que sea de mucha utilidad en problemas de esta naturaleza. Como ejemplos tenemos los efectos de una onda de choque y la expansión térmica de los sólidos.

Volviendo a la definición de Γ , si V y T son las variables independientes, tenemos que a volumen constante:

$$\Gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V = V \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V} \quad (1.6)$$

usando la relación cíclica vemos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.7)$$

y por tanto

$$\Gamma = -V \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (1.8)$$

Las derivadas involucradas en esta ecuación se relacionan con cantidades termodinámicas que se pueden medir fácilmente en experimentos cuasi-estáticos (no de choque) en el laboratorio:

$$\alpha_P = \text{coeficiente de expansión volúmetrica} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\kappa_T = \text{compresibilidad isotérmica} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$C_V = \text{calor específico a volumen constante} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

en términos de α_P , κ_T y C_V la ecuación (1.8) toma la forma:

$$\Gamma = \frac{\alpha_P V}{\kappa_T C_V} \quad (1.9)$$

I.5 Relación entre U_s y U_p

Las ecuaciones de Rankine-Hugoniot relacionan la velocidad de choque U_s con la velocidad de partícula U_p ; obtengamos ahora una relación que exprese de manera explícita éstas en función del volumen específico V y de la presión P .

Las ecuaciones de Rankine-Hugoniot (1.2) y (1.3) se pueden escribir como

Conservación de la masa: $\rho_o \mathcal{V}_o = \rho \mathcal{V}$.

Conservación del momento: $\rho U_p \mathcal{V} - \rho_o U_{p_o} \mathcal{V}_o = P_o - P$.

En donde $\mathcal{V} = U_p - U_s$ y $\mathcal{V}_o = U_{p_o} - U_s$.

Las variables correspondientes al estado inicial las distinguiremos mediante el índice o. Si el material chocado está en reposo entonces $U_o = 0$. Como además $\rho = 1/V$, tenemos que (1.2) y (1.3) toman la siguiente forma:

$$-\frac{U_s}{V_o} = \frac{U_p - U_s}{V}, \quad (1.10)$$

$$P_o - P = \frac{U_p^2 - U_p - U_s}{V}. \quad (1.11)$$

Despejando U_p de (1.10) obtenemos:

$$U_p = U_s \left[1 - \frac{V}{V_o} \right], \quad (1.12)$$

de aquí mismo:

$$U_s = U_p \left[\frac{1}{1 - V/V_o} \right]. \quad (1.13)$$

Si sustituimos (1.13) en (1.11) y despejamos U_p^2 obtenemos finalmente:

$$U_p = \sqrt{(P_o - P)(V - V_o)}. \quad (1.14)$$

Ahora sustituyendo el valor de U_p (1.12) en (1.11) y despejando U_s obtenemos que:

$$U_s = \sqrt{V_o \frac{(P_o - P)}{(1 - V/V_o)}}. \quad (1.15)$$

1.6 La curva de Hugoniot

Hemos visto que la conservación de la energía puede escribirse:

$$E - E_o = \frac{1}{2}(V_o - V)(P + P_o) \quad (1.4).$$

Si en esta ecuación sustituimos la energía interna E por su expresión termodinámica, la ecuación de estado como función de P y V , se obtiene una relación.

$$P = P_H(V, P_o, V_o) \quad (1.16)$$

que es conocida como "Curva de Hugoniot" [11,13]. En la Fig. (1.4) se muestra P_H como función de V . La relación de Hugoniot, Eq. (1.16), define una familia de curvas en el plano (P, V) dependiente de dos parámetros: P_o y V_o .

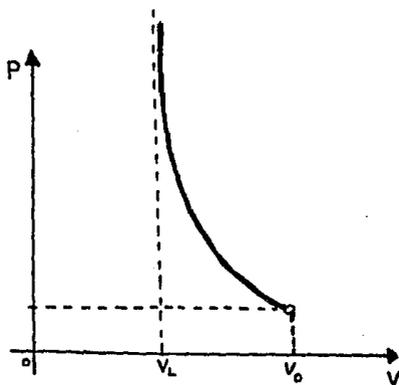


Figura 1.4

CAPITULO II

En este capítulo se estudiará la forma asintótica de la curva de la presión en función del volumen molar sobre la Hugoniot para choques fuertes en sólidos y líquidos, así como las consecuencias directas de la validez de la relación lineal empírica que liga la velocidad de choque U_s y la velocidad de partícula U_p .

Los estudios experimentales de la compresión por choque de muchos materiales han demostrado que cuando el choque es muy fuerte, esto es, en presiones que oscilan desde algunas decenas hasta varios miles de kilobars, la relación entre la velocidad de choque U_s y la velocidad de partícula U_p , ($U_s \gg c$, $U_p \gg c$, donde c es la velocidad del sonido) es lineal:

$$U_s \simeq A + B U_p, \quad , A \neq 0. \quad (2.1)$$

Esta relación lineal es válida para toda clase de materiales sólidos, líquidos, gaseosos, simples o compuestos, y es por eso llamada universal.

También, se ha encontrado empíricamente que la curva de Hugoniot, en la región asintótica de choques fuertes, tiene la misma forma analítica para muchos materiales, tanto sólidos como líquidos, independientemente de cuál sea su composición química, de que el material sea simple o compuesto, de que sea puro o sea una mezcla, e inclusive, independientemente de que sufra o no un cambio de fase durante la compresión. En este capítulo se demostrará que la validez universal de la forma analítica de la Hugoniot para choques fuertes es consecuencia de la validez universal de las leyes de conservación de la masa, del momento y de la energía y de la validez de una ecuación de estado que describa al sistema antes y después del choque, cuando el número de los componentes microscópicos del sistema que determinan la termodinámica del mismo no cambia mucho por efecto del choque. Esta última condición se expresará suponiendo que durante el choque una mol del sistema tiene siempre la misma masa. También se obtendrá la relación, ya bien conocida, entre el coeficiente de U_s en la relación lineal, a saber B , y el volumen límite V_L .

II.1 Relación entre B y V_L

Veamos ahora cómo es que la validez universal de (2.1) es una consecuencia directa de la conservación de la masa, y en el caso de la materia nuclear, conservación del número bariónico, como lo muestra el argumento que sigue. Como puede observarse, la relación (1.13) que expresa la conservación de la masa

$$U_s = \frac{1}{1 - V/V_o} U_p, \quad (1.13)$$

es exacta para todos los valores de U_s y U_p . Sin embargo, si hay un límite a la compresión, es decir, que una mol de material no pueda comprimirse más allá de cierto valor V_L que llamaremos volumen límite, la relación (1.13) puede escribirse como:

$$\frac{U_s}{U_p} = \frac{1}{1 - V_L/V_o} + \frac{V/V_o - V_L/V_o}{(1 - V_L/V_o)(1 - V/V_o)}.$$

Si cuando U_s y U_p crecen indefinidamente y V tiende al volumen límite V_L se obtiene

$$\lim_{\substack{U_s \rightarrow \infty \\ U_p \rightarrow \infty}} \frac{U_s}{U_p} = \frac{1}{1 - V_L/V_o}, \quad (2.2')$$

por consiguiente V_L y B están relacionados por la siguiente ecuación:

$$B = \frac{1}{1 - V_L/V_o}. \quad (2.3)$$

El hecho de que exista un límite a la compresión por choque es ya bien conocido. Al tener en cuenta las ecuaciones de conservación de Rankine-Hugoniot, la relación lineal (2.1) impone la presencia de una singularidad en la curva de presión en función del volumen molar sobre la Hugoniot. La consecuencia física de esta singularidad es la existencia de un valor límite de la compresión por choque. El valor límite del volumen específico, V_L , se relaciona con el coeficiente B de la relación lineal y se obtiene explícitamente al despejar V_L de (2.3):

$$V_L = V_o \frac{B + 1}{B}. \quad (2.4)$$

Más precisamente, si existe un límite a la compresión por choque el coeficiente de compresibilidad sobre la Hugoniot tiende a cero cuando V se acerca a V_L y P a P_L . Esto es, si se define el coeficiente de compresibilidad sobre la Hugoniot como

$$\kappa_H = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_H, \quad (2.5)$$

entonces κ_H tiende a cero cuando la intensidad del choque aumenta.

Ahora veamos como es que la existencia de un valor límite de la compresión por choque implica un comportamiento lineal entre las velocidades de choque U_s y la de partícula U_p [14].

A partir de las relaciones entre presión, volumen y velocidades podemos obtener que:

$$\left(\frac{d \ln P}{d \ln V} \right) = \frac{V/V_o \left[(1 - V/V_o) \left(\frac{dU_s}{dU_p} \right) + 1 \right]}{(1 - V/V_o) \left[(1 - V/V_o) \left(\frac{dU_s}{dU_p} \right) - 1 \right]},$$

por consiguiente:

$$P \kappa_H = \frac{(V/V_o - 1) \left[(1 - V/V_o) \left(\frac{dU_s}{dU_p} \right) - 1 \right]}{(V/V_o) \left[(1 - V/V_o) \left(\frac{dU_s}{dU_p} \right) + 1 \right]}, \quad (2.6)$$

como $P_L \neq 0$, entonces

$$\lim_{\substack{P \rightarrow P_L \\ v \rightarrow v_L}} \kappa_H = 0. \quad (2.7)$$

Por otra parte, de la ecuación (2.6) se sigue que de las ecuaciones de Rankine-Hugoniot, se obtiene que

$$\lim_{\substack{P \rightarrow P_L \\ v \rightarrow v_L}} \left\{ \left(\frac{dU_s}{dU_p} \right) - \frac{1}{1 - V/V_o} \right\} = 0,$$

e integrando:

$$U_s(U_p) = \mathcal{A} + \frac{1}{1 - V/V_o} U_p + F(U_p), \quad (2.8)$$

en donde

$$F(U_p) = \int_{U_p}^{U_p^L} f(U_p') dU_p' \rightarrow 0.$$

Ahora bien, si se satisface que $F(U_p) = 0$, la relación (2.8) no es más que la relación lineal (2.1). Así que, ya hemos visto como es que la existencia de un límite en la compresibilidad de la materia nos conduce a la relación lineal entre las velocidades de choque U_s y de partícula U_p .

Ahora bien, que $A \neq 0$ se interpreta en el sentido de que la ecuación de estado es de tal naturaleza que a presiones muy grandes, pero menores que el límite físico de la compresión, la conducta de la Hugoniot como función del volumen está dominada por un polo doble, pues de:

$$U_s = A + BU_p,$$

se obtiene que:

$$P_H = \left(\frac{A^2}{V_0 B^2} \right) \frac{(1 - V/V_0)}{(V/V_0 - (B - 1)/B)^2}, \quad (2.9)$$

que es la expresión 'empírica' universal para la presión sobre la Hugoniot en función del volumen.

Cuando la relación lineal se cumple y la presión sobre la Hugoniot como función del volumen diverge como la suma de potencias inversas de $(V - V_L)$, en el límite cuando $V \rightarrow V_L$, es decir, que cuando $P_H(V)$ en la región asintótica está dominada por polos en $V = V_L$, estos sólo pueden ser polos simples o polos dobles.

La descripción anterior es una idealización que resulta de suponer que una mol del sistema tiene la misma masa antes y después del choque. En la naturaleza no hay materiales que soporten presiones infinitas. Cuando la presión y la temperatura son suficientemente grandes, los componentes microscópicos de un sólido o líquido típicos se disgregan en átomos ionizados, electrones y fotones, y se forma un plasma. En este punto, la idealización que se usa en este trabajo deja de ser válida. En el caso del aluminio metálico, esto ocurre para

presiones por encima de 4000 megabars. Esta presión sólo se ha alcanzado recientemente con explosiones nucleares de la máxima potencia.

II.2 Ejemplo simple de la derivación de la Hugoniot.

Ahora se obtendrá la curva de Hugoniot en forma analítica y se estudiará la relación $U_s = U_s(U_p)$ para un sistema ideal como es el gas ideal o gas perfecto. El propósito de esta sección es el de ilustrar las relaciones obtenidas en los párrafos anteriores en algún caso que permite una solución del problema en forma explícita y analítica en términos de funciones simples.

Además, se pretende conseguir un ejemplo simple que exhiba las características principales del problema y que sugiera un método para obtener la relación entre U_s y U_p para choques fuertes en el caso general.

II.2.1 La Hugoniot del gas ideal

Consideremos el caso de un gas ideal con calor específico constante. Resulta conveniente usar este caso para explicar todas las relaciones básicas que gobiernan los cambios en las variables a través de la onda de choque, ya que las ecuaciones de la onda de choque y de la Hugoniot son particularmente simples.

Energía interna:

Para un gas perfecto la energía está dada por:

$$E = E_o + n \int_{T_o}^T C_V(T') dT',$$

donde E es la energía interna del sistema, n el número de moles, C_V el calor específico a volumen constante y T es la temperatura absoluta.

Como dijimos que trataríamos con un gas ideal con calor específico constante, entonces:

$$E = E_o + n T C_V. \quad (2.10)$$

Y la ecuación de estado está dada por:

$$PV = nRT. \quad (2.11)$$

Como queremos $E = E(P, V)$, despejamos a T de (2.11), sustituimos en (2.10) y tenemos que:

$$T = \frac{PV}{nR},$$

con lo que:

$$E = E_o + C_V \frac{PV}{R},$$

pero, para un gas ideal

$$C_p - C_V = R,$$

y por lo tanto tenemos finalmente que:

$$E = \hat{E} + \frac{1}{\gamma - 1} PV, \quad (2.12)$$

donde la $\gamma = C_p/C_V$ y $\hat{E} = E(V, T = 0)$.

La Hugoniot $P_H = P_H(V)$

La ecuación de conservación de Rankine-Hugoniot nos dice que:

$$E - E_o = \frac{1}{2}(P_o + P)(V_o - V). \quad (1.4)$$

Donde el subíndice "o" representa las condiciones iniciales del choque. De acuerdo con (2.12):

$$E = \hat{E} + \frac{1}{\gamma - 1} PV, \quad \text{y} \quad E_o = \hat{E}_o + \frac{1}{\gamma - 1} P_o V_o.$$

Sustituyendo E y E_0 en (1.4)

$$\frac{1}{\gamma-1}P_H V - \frac{1}{\gamma-1}P_0 V_0 = \frac{1}{2}(P_0 + P_H)(V_0 + V),$$

y despejando P_H en función de P_0 , V_0 y V obtenemos una expresión para la presión P_H sobre la Hugoniot

$$P_H = P_0 \frac{(\gamma+1)V_0 - (\gamma-1)V}{(\gamma+1)V - (\gamma-1)V_0} \quad (2.13)$$

o bien:

$$P_H = \frac{\left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \frac{V}{V_0}\right)}{\left(\frac{V}{V_0} - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)} P_0. \quad (2.14)$$

Vemos que P_H tiene un polo simple, esto es, si $\frac{V}{V_0} \rightarrow \frac{\gamma-1}{\gamma+1}$, entonces P_H diverge como $\left(\frac{V}{V_0} - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)^{-1}$, lo cual nos dice que el volumen límite es

$$V_L = \frac{\gamma-1}{\gamma+1} V_0, \quad (2.15)$$

II.2.2 Relaciones de velocidades: U_s , U_p y $U_s = U_s(U_p)$

Obtuvimos antes:

$$U_s^2 = V_0^2 \left(\frac{P - P_0}{V_0 - V} \right). \quad (1.15')$$

Sustituyendo P por P_H en esta expresión obtenemos:

$$U_s^2 = \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{P_0 V_0}{\frac{V}{V_0} - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}}. \quad (2.16)$$

Elevando al cuadrado la Ec. 1.12, que expresa la conservación de la masa

$$U_p^2 = U_s^2 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^2, \quad (2.17)$$

así que sustituyendo la U_s obtenida anteriormente, tenemos una expresión para U_p en función de P y V :

$$U_p^2 = \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{P_o V_o \left(1 - \frac{V}{V_o}\right)^2}{\left(\frac{V}{V_o} - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)}. \quad (2.18)$$

La relación entre U_s y U_p se obtiene eliminando V/V_o de las expresiones (2.16) y (2.17). Así pues, despejamos V/V_o de (2.16) :

$$\frac{V}{V_o} = \frac{\gamma-1}{\gamma+1} + \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{P_o V_o}{U_s^2},$$

y sustituyendo en (2.17), obtenemos:

$$U_p = \frac{2U_s}{\gamma+1} \left(1 - \frac{\gamma P_o V_o}{U_s^2}\right).$$

Despejando ahora a U_s en función de U_p de esta última expresión, obtenemos una ecuación de segundo grado para U_s :

$$U_s^2 - \frac{\gamma+1}{2} U_p U_s - \gamma P_o V_o = 0,$$

cuya solución es:

$$U_s = \frac{\gamma+1}{4} U_p + \sqrt{U_{S_o}^2 + \left(\frac{\gamma+1}{4}\right)^2 U_p^2} \quad (2.19)$$

Consideraremos ahora dos casos límite:

Caso I Cuando la velocidad de partícula es muy pequeña ($U_p \ll c$), la compresión es pequeña y la velocidad de choque tiende a la velocidad del sonido, conforme U_p va a cero.

A partir de (2.19) tenemos que:

$$\lim_{U_p \rightarrow 0} \sqrt{U_{S_o}^2 + \left(\frac{\gamma+1}{4}\right)^2 U_p^2} = U_{S_o}.$$

Calculemos ahora la velocidad del sonido en $V = V_o$. Recordemos que la velocidad del sonido está dada por:

$$c^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = -V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S.$$

La adiabática del gas ideal está dada por:

$$P V^\gamma = k, \quad (k = \text{cte}).$$

Esto implica que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\frac{\gamma k}{V^{\gamma+1}},$$

y entonces:

$$c^2 = \frac{k \gamma}{V^{\gamma-1}},$$

evaluando esta última expresión en $V = V_0$ obtenemos finalmente que:

$$c^2(V_0) = \gamma P_0 V_0. \quad (2.20)$$

Así pues hemos llegado a concluir que en el límite de compresión nula ($U_p \rightarrow 0$) la velocidad de choque es igual a la velocidad del sonido en la adiabática:

$$\lim_{U_p \rightarrow 0} U_s = c \quad (2.21)$$

Caso II Cuando la velocidad de partícula es muy grande, $U_s/U_p \ll 1$, así que:

$$U_s = \frac{\gamma+1}{4} U_p \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{4}{\gamma+1} \right)^2 \frac{U_{S_0}^2}{U_p^2}} \right]$$

recordemos que si $x \ll 1$, entonces:

$$\sqrt{1+x^2} \approx 1 + \frac{1}{2} x^2,$$

lo que nos da

y por tanto:

$$U_s \approx \frac{\gamma+1}{2} U_p + \frac{2}{\gamma+1} \frac{U_p^2}{U_p}.$$

Ahora bien, si $U_p \gg c$, esto significa que en el límite cuando $U_p \rightarrow \infty$

$$\lim_{U_p \rightarrow \infty} U_s = \frac{\gamma+1}{2} U_p. \quad (2.22)$$

Por tanto la relación asintótica es lineal, esto es:

$$\lim_{U_p \rightarrow \infty} \frac{U_s}{U_p} = \frac{\gamma+1}{2},$$

y como en el límite de choques fuertes, $U_s = A + B U_p$ (relación empírica), esto implica que:

$$A = 0 \quad \text{y} \quad B = \frac{\gamma+1}{2}.$$

Un gas ideal está hecho de partículas puntuales que no ocupan volumen, así que el hecho de que el gas ideal con C_V constante no se pueda comprimir más allá del volumen límite

$$V_L = \frac{\gamma-1}{\gamma+1} V_0$$

no se debe a que se haya llegado a un estado en que todas las moléculas están "empacadas" apretadamente, pues en este caso este límite corresponde a un valor nulo del volumen. Lo que ocurre es que al comprimir el gas sobre la Hugoniot, la energía que se da al sistema va toda a los grados de libertad traslacionales, es decir, a la energía cinética de las moléculas y por consiguiente, la temperatura y la presión crecen sin límite, pero el cociente de estas cantidades tiende a un valor constante, como se ve de la ecuación de conservación de la masa.

En el caso de un gas real, cuya ecuación de estado se pueda expresar en forma aproximada como la de un gas ideal con un calor específico C_V que cambia con la temperatura,

al aumentar la temperatura nuevos grados de libertad participan en el proceso térmico, entonces C_V crece y el cociente $\frac{\gamma-1}{\gamma+1}$ decrece con T , lo que significa simplemente que parte de la energía que se da al gas al comprimirlo sobre la Hugoniot, se emplea en excitar los grados de libertad internos de las moléculas y por lo tanto menos energía va a los grados traslacionales, es decir, a energía cinética promedio; la presión entonces crece más lentamente con la energía y el volumen límite es por consiguiente menor. No sólo eso, sino que podría darse el caso de que al aumentar la temperatura y la presión sobre la Hugoniot, la función

$$\frac{V}{V_0} - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1},$$

como función del volumen, ya no fuese lineal en V/V_0 y pudiese ir a cero como $(V/V_0 - V_L/V_0)^2$. Este caso corresponde a una relación lineal de la forma:

$$U_s = A + BU_p, \quad A \neq 0. \quad (2.1)$$

Como se explicará más adelante, esta relación se cumple para prácticamente todos los materiales comprimidos por choque, ya sean sólidos, líquidos o gases.

La relación

$$\frac{V}{V_0} \rightarrow \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1},$$

que es válida para el caso del gas ideal y la ecuación (1.15), sugieren que, en el caso general en que $A \neq 0$, en el límite de choques fuertes se debe estudiar la función termodinámica

$$\mathbf{R} = \frac{E - \hat{E}}{PV}.$$

En la tabla I se muestran los valores del volumen límite para gases compuestos de diferentes tipos de moléculas; V_L/V_0 se calculó en la aproximación del gas ideal.

Tabla I

Estructura	C_V	$C_p = C_V + R$	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$	$\frac{V_L}{V_0}$
Monoatómico	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$	$\frac{1}{4}$
Lineal Rígido	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$	$\frac{1}{6}$
Lineal Vibrante	$\frac{1}{2}(6n - 5)R$	$\frac{1}{2}(6n - 3)R$	$\frac{6n-3}{6n-5}$	$\frac{1}{6n-4}$
No Lineal Rígido	$3R$	$4R$	$\frac{4}{3}$	$\frac{1}{7}$
No Lineal Vibrante	$3(n - 1)R$	$3(n - 2)R$	$\frac{3n-2}{3(n-1)}$	$\frac{1}{6n-5}$

CAPITULO III

Ahora nos proponemos determinar las constricciones sobre la termodinámica de los sistemas para que la relación lineal entre las velocidades de choque U_s y de partícula U_p se cumpla con A diferente de cero. Este es un problema no trivial, ya que no basta que las leyes de conservación se cumplan para que A no sea nula. En términos más concretos, queremos encontrar las condiciones para que la presión en función del volumen molar sobre la Hugoniot esté dominada por un polo doble cuando la presión es muy grande. Así mismo, queremos encontrar expresiones termodinámicas para los coeficientes A y B de la relación lineal en términos de cantidades termodinámicas.

Para cumplir con nuestro objetivo, es necesario suponer a lo largo de todo el análisis que se hará a continuación, las siguientes hipótesis:

1. La relación lineal entre velocidad de choque y velocidad de partícula:

$U_s \simeq A + BU_p$ representa correctamente la presión sobre la Hugoniot en choques fuertes. ($U_s \gg c$, $U_p \gg c$).

2. La compresión por choque está bien descrita con las ecuaciones de Rankine-Hugoniot.
3. El sistema tiene una ecuación $P = P(V, T)$ de estado que lo describe

III.1 Solución implícita para P_H

Se tomará como estado de referencia el estado a temperatura cero ($T = 0^\circ K$). Sean:

$$\hat{E}(V/V_0) = E(V/V_0, T = 0) \quad (3.1)$$

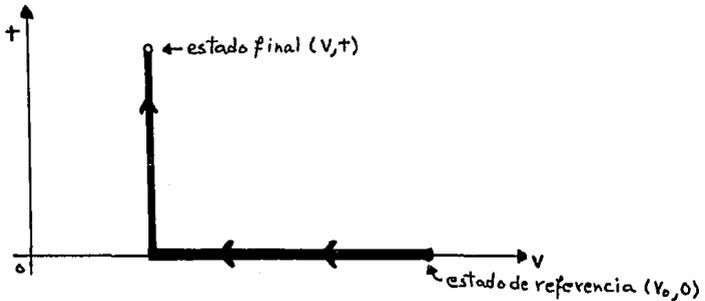
$$\hat{P}(V/V_0) = P(V/V_0, T = 0) \quad (3.2)$$

que son la energía interna y la presión a temperatura cero.

La energía E y la presión P a $T \neq 0$ se obtienen integrando la ecuación de la conservación de la energía, y se pueden expresar de la siguiente manera:

$$E = \hat{E}(V/V_o) + \int_0^T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = \hat{E}(V/V_o) + \int_0^T T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT, \quad (3.1')$$

$$P = \hat{P}(V/V_o) + \int_0^T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT = \hat{P}(V/V_o) + \frac{1}{V} \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial V/V_o} \right)_T dT. \quad (3.2')$$



Definamos ahora la función R como la razón:

$$R \equiv \frac{\frac{1}{V} \int_0^T T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT}{\frac{1}{V_o} \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial V/V_o} \right)_T dT} = \frac{E - \hat{E}}{(P - \hat{P})V}$$

R es función de P y V . Así se obtiene la identidad:

$$E(V/V_o, T) - \hat{E}(V/V_o, T = 0) = R(P - \hat{P})V. \quad (3.3)$$

Se sustituye esta expresión en la ecuación de Rankine-Hugoniot y se obtiene:

$$E - \hat{E} + \hat{E} - E_o = \frac{1}{2} (V_o - V)(P_H + P_o),$$

$$R(P_H - \hat{P})V + \hat{E} - E_o = \frac{V_o}{2} (P_H + P_o)(1 - V/V_o).$$

Despejando a P_H se obtiene:

$$P_H = \frac{1}{2R+1} \frac{\left[P_o \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) + 2R \hat{P} \frac{V}{V_o} + 2 \frac{E_o - \hat{E}}{V_o} \right]}{\frac{V}{V_o} - \frac{1}{2R+1}}. \quad (3.4)$$

La expresión anterior es exacta, sin embargo, en la forma en la que se encuentra escrita, la presión sobre la Hugoniot no es todavía la solución de nuestro problema, ya que R es función de P_H y de V , y por lo tanto la expresión (3.4) es tan solo una solución implícita de dicha presión.

Ahora bien, si se conociera R en función de P_H y V se podría despejar P_H para todos los valores de V , y se tendría ya la forma explícita de P_H en función de V en la región asintótica de choques fuertes. Sin embargo, en lo que sigue se demostrará que aún cuando no se conozca R de manera explícita, es posible obtener la forma explícita de $P_H(V)$ en la región asintótica de choques fuertes. Para lograr esto se supondrá que la relación lineal entre velocidad de choque U_s y la velocidad de partícula U_p es válida y, por lo tanto, la relación empírica (2.9) entre P y V que se obtiene de ésta debe ser compatible con (3.4). Esto nos lleva a establecer tres condiciones que deben cumplir la función R y sus derivadas para que la relación lineal se cumpla. La solución de dichas condiciones nos generaran condiciones de consistencia que nos darán expresiones para las constantes A y B en función de cantidades termodinámicas.

III.2 Condiciones para que P_H tenga un polo doble

Como ya vimos en el capítulo anterior, los datos experimentales obtenidos de la compresión dinámica de un gran número de sistemas físicos demuestran que en el caso de choques fuertes, la velocidad de choque y la velocidad de partícula satisfacen una relación lineal

$$U_s = A + BU_p, \quad A \neq 0, \quad U_s \gg c, U_p \gg c \quad (2.1).$$

Esta relación es válida prácticamente para todos los materiales, independientemente de que sean simples o compuestos, e independientemente de la fase en que se encuentren en el

estado inicial antes del choque.

Así pues, la validez universal de la relación (2.1) con $A \neq 0$ significa que en el límite de presiones muy altas, los materiales para los que se cumple esta condición tienen un comportamiento termodinámico parecido cuando son sometidos a grandes presiones, independientemente de cual sea la forma específica de su ecuación de estado a baja presión y baja temperatura.

Sin embargo, no basta con que se cumplan las condiciones de conservación de la masa, el momento y la energía, y que el sistema esté en equilibrio termodinámico antes y después del choque para que A no sea nula. Ya hemos visto que para un gas ideal $A = 0$. Así que no todos los sistemas tienen rigurosamente el mismo comportamiento termodinámico a grandes presiones.

De acuerdo con lo anterior, los sistemas físicos se podrían agrupar en grandes clases de "Universalidad" según su comportamiento bajo compresión por choque. En este trabajo hemos reconocido dos clases de "Universalidad", la de los gases ideales con $A = 0$ y para la cual P_H diverge como $(V - V_L)^{-1}$, y la de aquellos materiales para los cuales $A \neq 0$ y P_H diverge como $(V - V_L)^{-2}$.

Ahora nos proponemos estudiar esta segunda clase de materiales en los que P_H diverge como $(V - V_L)^{-2}$.

Supongamos pues, que en la región asintótica de choques fuertes la presión sobre la Hugoniot tiene una singularidad en V_L como $(V/V_0 - V_L/V_0)^{-2}$, entonces la función (3.4) debe tener una singularidad de la misma naturaleza. Para lograr ésto, examinemos dicha expresión y comparémosla con la expresión "empírica" de la presión sobre la Hugoniot en función del volumen. Recordemos que la forma empírica de la presión sobre la Hugoniot, que llamaremos " P_H empírica" está dada por la expresión (2.9):

$$P_H = \frac{A^2}{V_0 B^2} \frac{1 - \frac{V}{V_0}}{\left(\frac{V}{V_0} - \frac{V_L}{V_0}\right)^2} + P_0, \quad \text{donde} \quad \frac{V_L}{V_0} = \frac{B - 1}{B}.$$

Ahora bien, si suponemos que ésta es válida en el límite cuando $V \rightarrow V_L$, ésto nos sugiere

de manera simple cómo conseguir que la expresión (3.4) para la presión sobre la Hugoniot sea singular en V_L , esto es: suponer que el denominador

$$\frac{V}{V_0} - \frac{1}{2R+1},$$

tiene un cero doble en V_L , esto es si:

$$\frac{V}{V_0} - \frac{1}{2R+1} \xrightarrow{V \rightarrow V_L} \left(\frac{V}{V_0} - \frac{V_L}{V_0} \right)^2 G \left(\frac{V_L}{V_0} \right) + \theta \left[\left(\frac{V}{V_0} - \frac{V_L}{V_0} \right)^3 \right] \quad (3.5)$$

donde

$$G \left(\frac{V_L}{V_0} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dV^2} \left(\frac{V}{V_0} - \frac{1}{2R+1} \right). \quad (3.6)$$

Supongamos pues, que R es una función regular de V en V_L y que por lo tanto $(V/V_0 - 1/(2R+1))$ puede desarrollarse en una serie de Taylor alrededor de V_L de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{2R_H+1} &= \left(\frac{V_L}{V_0} - \frac{1}{2R_L+1} \right) + \left(1 + \frac{2V_0}{(2R_L+1)^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)_H \right) \left(\frac{V}{V_0} - \frac{V_L}{V_0} \right) + \\ &\frac{1}{2} \frac{d^2}{dV^2} \left(\frac{V}{V_0} - \frac{1}{2R_H+1} \right)_L \left(\frac{V}{V_0} - \frac{V_L}{V_0} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde R_H es la función R sobre la Hugoniot y R_L es R_H en el límite cuando $V \rightarrow V_L$.

La relación (3.5) si las siguientes dos condiciones son válidas

$$\lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{V}{V_0} - \frac{1}{2R+1} \right)_H = 0, \quad \text{sobre la Hugoniot} \quad , \quad (3.8)$$

$$\lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(1 + \frac{2V_0}{(2R+1)^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)_H \right) = 0, \quad \text{sobre la Hugoniot} \quad (3.9)$$

Antes de ver cuál es el significado real de las condiciones (3.8) y (3.9), es necesario encontrar la dependencia funcional que satisface R respecto de P_H y de V para que $(dR/dV)_H$ sea finita en el límite.

Como ya vimos antes \mathbf{R} es una función de P y de V , por lo que la derivada de \mathbf{R} respecto de V sobre la Hugoniot está dada por

$$\left(\frac{d\mathbf{R}}{dV}\right)_H = \left(\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial P}\right)_V \left(\frac{dP}{dV}\right)_H + \left(\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial V}\right)_P. \quad (3.10)$$

Para que $\left(\frac{d\mathbf{R}}{dV}\right)_H$ sea finita en el límite cuando $P_H \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow V_L$, basta con exigirlo de $\left(\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial V}\right)_P$ y de $\left(\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial P}\right)_V \left(\frac{dP}{dV}\right)_H$, como se sigue de esta ecuación.

La forma empírica derivada de la relación lineal, $P_H = P_H(V)$ nos permite obtener $\left(\frac{dP}{dV}\right)_H$ en función de P :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_H = - \left\{ 2(P_H - P_o) \sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2 \frac{P_H - P_o}{V_o - V_L} + \frac{1}{4(V_o - V_L)^2}} + 2 \frac{P_H - P_o}{V_o - V_L} + \left(\frac{A}{B}\right)^2 \frac{1}{(V_o - V_L)} \left[\sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2 \frac{P_H - P_o}{V_o - V_L} + \frac{1}{4(V_o - V_L)^2}} + \frac{1}{2(V_o - V_L)} \right] \right\}. \quad (3.11)$$

A partir de aquí se puede ver que, cuando el volumen V toma valores cercanos a V_L , y simultáneamente la presión toma grandes valores, la derivada de la presión respecto del volumen a lo largo de la Hugoniot está dada por

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_H \approx -2 \left(\frac{B}{A}\right) \frac{1}{(V_o - V_L)^{1/2}} P_H^{3/2}. \quad (3.12)$$

Así pues, la relación empírica $P_H = P_H(V)$ indica que $\left(\frac{dP}{dV}\right)_H$ empíricamente determinado, diverge como $P_H^{3/2}$.

Por consiguiente, para que $\left(\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial P}\right)_V \left(\frac{dP}{dV}\right)_H$ sea finita en el límite de choques fuertes, $\left(\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial P}\right)_V$ debe ir como $P^{-3/2}$ o una potencia mayor de $P^{-1/2}$. Se sigue de aquí que:

$$\left(\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial P}\right)_V \approx P^{-3/2}. \quad (3.13)$$

Esta relación se cumple cuando P es muy grande y sólo si \mathbf{R}_H es función de $P^{-1/2}$, pues entonces $\mathbf{R}_H = \mathbf{R}_H(P^{-1/2}, V)$ implica que

$$\left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial R}{\partial P^{-1/2}}\right)_V \left(\frac{dP^{-1/2}}{dP}\right) = -\frac{1}{2}P^{-3/2} \left(\frac{\partial R}{\partial P^{-1/2}}\right). \quad (3.14)$$

A partir de aquí, obtenemos:

$$\left(\frac{d\mathbf{R}}{dV}\right)_H = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial R}{\partial P^{-1/2}}\right)_V P^{-3/2} \left(\frac{dP}{dV}\right)_H + \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial V}\right)_P. \quad (3.15)$$

De este modo, la relación exacta (3.10) es compatible con la relación empírica (3.12), de la que obtenemos:

$$\lim_{\substack{P_H \rightarrow \infty \\ V \rightarrow V_L}} \left\{ P^{-3/2} \left(\frac{dP}{dV}\right)_H \right\} \approx \lim_{\substack{P_H \rightarrow \infty \\ V \rightarrow V_L}} \left\{ -2 \frac{B}{A} \frac{1}{(V_0 - V_L)^{1/2}} \right\} \rightarrow \text{cte.}$$

Podemos concluir que para que $\left(\frac{d\mathbf{R}}{dV}\right)_H$ sea finita en el límite $P_H \rightarrow \infty$, se debe cumplir que $\mathbf{R}_H(V)$ sea una función regular de V y de $P^{-1/2}$:

$$\mathbf{R}_H(V) = \mathbf{R}_H(P^{-1/2}, V). \quad (3.16)$$

Ésta es la "Primera Condición de Consistencia" que debe cumplir \mathbf{R}_H para que la presión sobre la Hugoniot esté dominada por un polo doble en el régimen asintótico.

Ahora bien, una vez que se ha establecido que \mathbf{R}_H es función de $P_H^{-1/2}$ y V , y $P_H \rightarrow \infty$ cuando $V \rightarrow V_L$ sobre la Hugoniot, es necesario evaluar los límites de las expresiones (3.8) y (3.9) para encontrar las otras condiciones que constriñen nuestro problema.

La condición (3.8) se puede expresar simplemente como:

$$V_L = V_0 \frac{1}{2\mathbf{R}_L + 1}. \quad (3.8')$$

En esta expresión

$$\mathbf{R}_L = \lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \mathbf{R}_H(P_H^{-1/2}, V).$$

La condición (3.8) requiere de un análisis minucioso que se hará a continuación. Es fácil demostrar:

$$\left(\frac{dR}{dV}\right)_H = \frac{1}{P_H} \left(\frac{dP}{dV}\right)_H \left(\frac{1}{\Gamma} - R\right) + \frac{1}{PV\kappa_T} \left(T\alpha_P + \frac{1}{\Gamma}\right) - \frac{1}{V}(R+1). \quad (3.17)$$

Al tomar el límite cuando $P_H \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow V_L$, el primer término de esta expresión se hace infinito, sin embargo requerimos que el límite de $\left(\frac{dR}{dV}\right)_H$ cuando $V \rightarrow V_L$ y $P \rightarrow \infty$ sea finito, para que las condiciones (3.8) y (3.9) se cumplan.

Examinemos ahora el primer término de la derecha de la Eq. (3.17). Suponiendo que la relación (3.5) se cumple, y con ella la (2.9), que es la expresión de la P_H empírica, podemos utilizar la relación (3.12) para ver que

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dV} \Big|_{P_H \rightarrow \infty} \approx -2 \frac{B}{A} \frac{1}{(V_o - V_L)^{1/2}} \frac{P_H^{1/2}}{P_H \rightarrow \infty} \rightarrow \infty.$$

Por tanto para que el primer término de la derecha de la Eq. (3.16) tenga un límite finito se debe cumplir que:

$$\lim_{\substack{P_H \rightarrow \infty \\ V \rightarrow V_L}} \left(\frac{1}{\Gamma} - R\right) = 0, \quad \text{sobre la Hugoniot}$$

Si además suponemos que $\frac{1}{\Gamma}$ es finita en el límite cuando $V \rightarrow V_L$, entonces:

$$R_L = \frac{1}{\Gamma_L}. \quad (3.18)$$

Esta expresión constituye la "Segunda Condición de Consistencia" y nos permite expresar el parámetro B de la relación lineal en función de cantidades termodinámicas. Sustituyendo (3.8) en la ecuación (2.3) para B que se obtuvo en el capítulo anterior, se obtiene que:

$$B = 1 + \frac{1}{2R_L}.$$

Sustituyendo finalmente (3.18) en esta expresión, obtenemos la expresión termodinámica para B :

$$B = 1 + \frac{1}{2} \Gamma_L = \frac{2 + \Gamma_L}{2}, \quad (3.19)$$

en la que

$$\Gamma_L = \lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left[\frac{\alpha_P V}{\kappa_T C_V} \right].$$

Regresemos ahora al cálculo del límite de $\left(\frac{d\mathbf{R}}{dV}\right)_H$ cuando $P \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow V_L$. Hemos supuesto antes que \mathbf{R}_H es una función regular en V y desarrollamos el denominador

$$\left(\frac{V}{V_o} - \frac{1}{2\mathbf{R} + 1} \right),$$

de la expresión (3.4) en serie de Taylor alrededor de V_L . Ahora, procederemos a desarrollar la misma \mathbf{R} y $\frac{1}{\Gamma}$ en serie de Taylor. Es importante hacer notar que el resultado obtenido en la "Primera Condición de Consistencia", $\mathbf{R} = \mathbf{R}(P^{-1/2}, V)$, nos sugiere desarrollar a \mathbf{R} en función de $P^{-1/2}$. Así, obtenemos que el desarrollo de \mathbf{R} en función de $P^{-1/2}$, alrededor de $P^{-1/2} = 0$ está dado por:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_o(V) + \mathbf{R}_1(V)P^{-1/2} + \mathbf{R}_2(V)P^{-1} + \mathbf{R}_3(V)P^{-3/2} + \dots \quad (3.20)$$

El desarrollo de $1/\Gamma$ se obtiene del desarrollo de \mathbf{R} , partiéndolo de la siguiente relación termodinámica

$$\left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{1}{\Gamma} - \mathbf{R} \right).$$

Así se obtiene:

$$\frac{1}{\Gamma} = \mathbf{R}_o(V) + \frac{1}{2}\mathbf{R}_1(V)P^{-1/2} - \frac{1}{2}\mathbf{R}_3(V)P^{-3/2} + \dots \quad (3.21)$$

Sustituyendo las expresiones termodinámicas obtenidas para \mathbf{R} y $\frac{1}{\Gamma}$ en (3.17) obtenemos que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\mathbf{R}}{dV} \right)_H &= \frac{1}{P_H} \left(\frac{dP}{dV} \right)_H \left(-\frac{1}{2}\mathbf{R}_1(V)P^{-1/2} - \mathbf{R}_2(V)P^{-1} - \frac{3}{2}\mathbf{R}_3(V)P^{-3/2} - \dots \right) \\ &+ \frac{1}{PV\kappa_T} \left(T\alpha_P + \frac{1}{\Gamma} \right) - \frac{1}{V} (\mathbf{R} + 1). \end{aligned} \quad (3.17')$$

Para tomar el límite de esta expresión, es necesario recordar que si la relación empírica para $P_H(V)$ está dominada por un polo doble cerca de V_L , la relación (3.12) se cumple. Entonces tenemos

$$\left(\frac{dR}{dV}\right)_H \underset{P_H \rightarrow \infty}{\approx} \frac{B}{A} \frac{1}{(V_o - V_L)^{1/2}} \left(R_1(V) + 2R_2(V)P_H^{-1/2} + 3R_3(V)P_H^{-1} + \dots \right) + \frac{1}{PV\kappa_T} \left(T\alpha_P + \frac{1}{\Gamma} \right) - \frac{1}{V} (R + 1).$$

Ahora tomemos el límite cuando $V \rightarrow V_L$ y $P_H \rightarrow \infty$, entonces:

$$\lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{dR}{dV}\right)_H = \frac{B}{A} \frac{1}{(V_o - V_L)^{1/2}} R_1(V_L) - \frac{1}{V_L} [R_o(V_L) + 1] + \frac{1}{V_L} \left[\lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{T\alpha_P}{P\kappa_T} \right) + R_o(V_L) \lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{1}{P\kappa_T} \right) \right]. \quad (3.22)$$

Recordemos que en el límite $P_H \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow V_L$

$$R_L = \frac{1}{\Gamma_L} = \lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{\kappa_T C_V}{\alpha_P V} \right).$$

Por lo que vemos de inmediato que en este límite

$$R_o(V_L) = \frac{1}{\Gamma_L}. \quad (3.23)$$

En la expresión (3.23) todavía aparecen dos límites desconocidos que, según veremos más adelante, es posible evaluar al conocer la forma analítica de la ecuación de estado

$$\lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{T\alpha_P}{P\kappa_T} \right) = 1, \quad y \quad \lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{1}{P\kappa_T} \right) = 1. \quad (3.24)$$

El cálculo se hará en el siguiente capítulo. Sustituyendo el valor de estos límites en (3.21) tenemos la siguiente relación

$$\lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{dR}{dV}\right)_H = \frac{B}{A} \frac{1}{(V_o - V_L)^{1/2}} R_1(V_L). \quad (3.25)$$

Ahora bien, a partir de la condición (3.8) sabemos que:

$$\lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} \left(\frac{dR}{dV} \right)_H = -\frac{(2R_L + 1)^2}{2V_o} = -\frac{1}{2V_o} \left(\frac{2 + \Gamma_L}{\Gamma_L} \right). \quad (3.9')$$

Igualando (3.25) y (3.9) tenemos que:

$$R_1(V_L) = -\frac{1}{2V_o} \left(\frac{A}{B} \right) \left(\frac{2 + \Gamma_L}{\Gamma_L} \right)^2 (V_o - V_L)^{1/2}.$$

Sustituyendo los valores ya obtenidos de B y V_L en esta expresión, tenemos finalmente

$$R_1(V_L) = -\sqrt{\frac{2}{V_o}} \frac{\sqrt{2 + \Gamma_L}}{\Gamma_L^2} A. \quad (3.26)$$

De aquí obtenemos una expresión termodinámica para el coeficiente A

$$A = -\sqrt{\frac{V_o}{2}} \frac{\Gamma_L^2}{\sqrt{2 + \Gamma_L}} R_1(V_L). \quad (3.27)$$

El significado físico de esta relación se aclarará cuando se obtenga una expresión termodinámica para $R_1(V_L)$.

CAPITULO IV

IV.1 Forma Universal de la Ecuacion de Estado de los Sistemas Comprimidos por Choques Fuertes.

Recordemos que, en los capítulos anteriores ya hemos visto cómo es que la relación entre la velocidad de partícula U_p y la velocidad de choque U_s para choques fuertes satisface una relación lineal, que es válida prácticamente para todos los materiales independientemente de su composición y de la fase en que se encuentren:

$$U_s \sim A + BU_p, \quad U_s \gg c, \quad U_p \gg c. \quad (2.1)$$

Por otra parte, la conservación de la masa y la suposición de que el material está en equilibrio termodinámico antes y después del choque, permiten obtener la relación:

$$U_s = \frac{1}{1 - V/V_o} U_p. \quad (1.13)$$

que es válida tanto para choques suaves como para choques fuertes. La relación (1.13) se puede escribir de la forma siguiente:

$$U_s = \frac{1}{1 - V/V_o} U_p + \frac{1}{1 - V_L/V_o} \frac{V - V_L}{V_o - V} U_p. \quad (4.1)$$

En esta expresión V_L es el valor del volumen límite correspondiente al límite en que la presión $P_H(V)$ sobre la Hugoniot se hace infinita. Antes se demostró que:

$$B = \frac{1}{1 - V_L/V_o}. \quad (2.3)$$

Las ecuaciones de Rankine-Hugoniot (1.2), (1.3) y (1.4), que expresan la conservación de la masa, del momento y de la energía, permiten expresar U_p en función de la presión y la compresión sobre la Hugoniot:

$$U_p = V_o^{1/2} \sqrt{1 - V/V_o} \sqrt{P - P_o}. \quad (4.2)$$

sustituyendo U_p por la expresión (4.2) en la ecuación (4.1) se obtiene:

$$U_s = \frac{1}{1 - V_L/V_o} U_p + \frac{1}{1 - V_L/V_o} \frac{V - V_L}{\sqrt{V_o - V}} \sqrt{P - P_o}$$

de aquí se sigue que:

$$A = \frac{V_o}{\sqrt{V_o - V_L}} \lim_{\substack{V \rightarrow V_L \\ P_H \rightarrow \infty}} (V - V_L) \sqrt{P - P_o} \quad (4.3)$$

Como ya vimos los materiales cuando son sometidos a altas presiones tienen un comportamiento semejante. Sin embargo, A puede ser igual a cero o diferente de cero. De acuerdo con lo anterior, los sistemas físicos bajo compresión por choque se podrían agrupar en dos grandes clases de "Universalidad": la de los gases ideales con $A = 0$ y para la cual P_H diverge como $(V - V_L)^{-1}$, y la de aquellos materiales (la mayoría) para los cuales $A \neq 0$ y P_H diverge como $(V - V_L)^{-2}$.

La situación descrita antes es parecida a la que ocurre en los fenómenos críticos, en los que se observa que en la vecindad del punto crítico un gran número de sistemas muy diferentes entre sí tienen un comportamiento termodinámico parecido. También en este caso los sistemas físicos se clasifican en clases de universalidad caracterizadas por los exponentes críticos que dicen cómo divergen las compresibilidades, las susceptibilidades, los calores específicos y otras propiedades más cuando la temperatura tiende hacia la temperatura crítica T_c . Las ecuaciones de estado de los sistemas en la misma clase de universalidad, que lejos del punto crítico son diferentes entre sí, en el punto crítico se reducen a una misma forma analítica caracterizada por exponentes críticos.

IV.1.1 Ecuación de Estado en la forma de Grüneisen:

Se demostró también que, cuando $A \neq 0$, P_H diverge en V_L como $(V - V_L)^{-2}$, el cociente R de la energía interna entre el producto de la presión y el volumen, depende explícitamente de la presión como función de $P_H^{-1/2}$ y no de P_H misma, esto es:

$$\mathbf{R}_H = \mathbf{R}(P_H^{-1/2}(V), V). \quad (3.16)$$

En este capítulo se demostrará que el conocimiento de la relación funcional (3.16) es suficiente para obtener la forma universal de la ecuación de estado que describe la conducta termodinámica de los sistemas físicos comprimidos dinámicamente en el límite de los choques fuertes.

Con el propósito antes dicho, se supondrá que \mathbf{R} es una función regular de $P_H^{-1/2}$ en $P_H^{-1/2} = 0$ y que \mathbf{R} como función de V es también regular en $V = V_L$. Entonces se puede hacer un desarrollo de Taylor de \mathbf{R} en potencias de $P_H^{-1/2}$:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0(V) + \mathbf{R}_1(V)P_H^{-1/2} + \mathbf{R}_2(V)P_H^{-1} + \dots \quad (4.4)$$

donde los coeficientes $\mathbf{R}_i(V)$ de este desarrollo son funciones del volumen molar V :

$$\mathbf{R}_i(V) = \frac{1}{i!} \left(\frac{\partial^i \mathbf{R}}{\partial P_H^{(-1/2)^i}} \right)_0. \quad (4.5)$$

En la compresión por choques fuertes el valor del volumen molar difiere poco del valor límite V_L , lo que sugiere expresar las funciones $\mathbf{R}_i(V)$ como series de potencias de $(V - V_L)$:

$$\mathbf{R}_i(V) = \mathbf{R}_{iL} + \mathbf{R}'_{iL}(V - V_L) + \mathbf{R}''_{iL}(V - V_L)^2 + \dots, \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.6)$$

de este modo se obtiene:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} = & \mathbf{R}_{0L} + \mathbf{R}'_{0L}(V - V_L) + \mathbf{R}''_{0L} \frac{1}{2}(V - V_L)^2 + \dots \\ & + \mathbf{R}_{1L} P_H^{-1/2} + \mathbf{R}'_{1L} P_H^{-1/2}(V - V_L) + \mathbf{R}''_{1L} P_H^{-1/2} \frac{1}{2}(V - V_L)^2 + \dots \\ & + \mathbf{R}_{2L} P_H^{-1} + \mathbf{R}'_{2L} P_H^{-1}(V - V_L) + \mathbf{R}''_{2L} P_H^{-1} \frac{1}{2}(V - V_L)^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.7)$$

Si la serie (4.6) se evalúa sobre la Hugoniot de un sistema que satisfaga la relación lineal con A no nula, el factor $(V - V_L)$ es proporcional a $P_H^{-1/2}$ y por consiguiente el término proporcional a $(V - V_L)P_H^{-1/2}$ es proporcional a P_H^{-1} . Así pues, es razonable agrupar los

términos proporcionales a $(V - V_L)^2$, $(V - V_L)P_H^{-1/2}$ y P_H^{-1} con un coeficiente constante y así sucesivamente. De este modo se obtiene:

$$\mathbf{R}'_{0L}(V - V_L) + \mathbf{R}_{1L}P_H^{-1/2} = r_1 P_H^{-1/2},$$

$$\mathbf{R}''_{0L}\frac{1}{2}(V - V_L)^2 + \mathbf{R}'_{1L}(V - V_L)P_H^{-1/2} + \mathbf{R}_{2L}P_H^{-1} = r_2 P_H^{-1}.$$

Entonces la serie (4.6) evaluada sobre la Hugoniot queda como:

$$\mathbf{R}_H(P_H^{-1/2}, V) = r_0 + r_1 P_H^{-1/2} + r_2 P_H^{-1} + \dots$$

Cuando se desea describir la conducta termodinámica de un sistema para valores muy grandes de la presión y valores finitos del volumen molar cercanos a los que se obtienen en la compresión por choque, se podrá sustituir el desarrollo (4.4) por la forma más simple:

$$\mathbf{R}_H(P_H^{-1/2}) = r_0 + r_1 P_H^{-1/2} + r_2 P_H^{-1} + \dots, \quad (4.8)$$

sin cometer un error grande, pues los coeficientes de las potencias sucesivas de $P_H^{-1/2}$ no serán muy diferentes de los que se obtendrán de (4.4) cuando $(V - V_L)$ se aproxima por $P_H^{-1/2}$ aún si los valores de P y V no están precisamente en la Hugoniot pero se encuentran suficientemente cerca.

Sin embargo, en el caso en que el sistema físico no se comprime por choque, por ejemplo cuando la compresión es hidrostática, la relación funcional entre $(V - V_L)$ y la presión que se usó en el razonamiento anterior ya no se cumple y la forma simplificada del desarrollo de \mathbf{R} en potencias de $P_H^{-1/2}$ de la ecuación (4.8) deja de ser válida. En estos casos, la conducta termodinámica del sistema comprimido se deberá describir con la forma funcional de \mathbf{R} más general tal como se expresa en las ecuaciones (4.4) y (4.6). Volviendo al ejemplo, en la compresión hidrostática, si la temperatura se mantiene constante, la relación funcional correcta entre P y V es la que se obtiene de la ecuación de la isoterma a la temperatura correspondiente y no la que se obtiene de la ecuación de la Hugoniot.

Cabe señalar que la relación de proporcionalidad entre $(V - V_L)$ y $P_H^{-1/2}$ solamente es válida en el régimen de choques fuertes donde P es muy grande y $(V - V_L)$ muy pequeña. En los choques suaves, es decir cuando P_H no es muy grande y $(V - V_L)$ no es muy pequeña, el producto $P_H \times (V - V_L)^2$ es en general una función de V que cambia bastante cuando V cambia y la forma simplificada del desarrollo de $\mathbf{R}(P_H^{-1/2}, V)$ de la ecuación (4.8) en potencias de P_H deja de ser válida.

Una vez hechas estas aclaraciones, podemos volver a nuestro argumento anterior. Podemos obtener un desarrollo en serie de potencias de $P_H^{-1/2}$ para la energía interna E mediante la sustitución del desarrollo (4.8) en la definición de \mathbf{R} , $E = \mathbf{R}PV$, cuyo resultado es

$$E = r_0 PV + r_1 P^{1/2} V + r_2 V + r_3 P^{-1/2} V. \quad (4.9)$$

Puesto que el desarrollo de \mathbf{R} en serie de potencias de $P_H^{-1/2}$, ecuación (4.8), solo es válido para P muy grande, los términos de potencias de P mayores o iguales que la potencia -1 no contribuyen. Se sigue entonces, que la ecuación de estado incompleta o ecuación de Grüneisen de un sistema físico en la región asintótica de los choques fuertes y para el cual $A \neq 0$, tiene la forma Universal:

$$E = (r_0 P + r_1 P^{1/2} + r_2) V. \quad (4.10)$$

IV.2 Forma Térmica de la Ecuación de Estado.

Hemos encontrado que cuando $P \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow V_L$:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\Gamma_L} + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} + \mathbf{R}_2 P_H^{-1} + \dots$$

Como nos encontramos en el régimen asintótico donde P_H es muy grande, supondremos que \mathbf{R} es función solamente de $P_H^{-1/2}$, ya que los términos sucesivos no contribuyen mucho, y que tiene la forma simple:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\Gamma_L} + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}, \quad (4.11)$$

con Γ_L y \mathbf{R}_1 constantes. Entonces, la ecuación de estado de Grüneisen $E = \mathbf{R}PV$ toma la forma:

$$E = \frac{1}{\Gamma_L} PV + \mathbf{R}_1 P_H^{1/2} V, \quad (4.12)$$

A partir de esta ecuación se puede obtener la temperatura en función de P y V . La ecuación de la energía nos dice que:

$$dE = T dS - P dV, \quad (4.13)$$

por tanto:

$$dS = \frac{1}{T} (dE + P dV). \quad (4.13')$$

Tomando la diferencial de la ecuación (4.12):

$$dE = \left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right) V dP + \left(\frac{1}{\Gamma_L} + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right) P dV,$$

y sustituyendo en (4.13') obtenemos que:

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right) V dP + \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right) P dV \right], \quad (4.14)$$

$\frac{1}{T}$ es el factor integrante que hace que el miembro derecho de (4.14) sea una diferencial exacta. Si cada sumando fuese función de P o de V solamente, dS sería una diferencial; por consiguiente se puede escoger que:

$$T = CPV \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right), \quad (4.15)$$

con C igual a una constante. Entonces se obtiene que:

$$dS = \frac{1}{C} \left\{ \frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} R_1 P_H^{-1/2} \right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + R_1 P_H^{-1/2} \right) P} dP + \frac{1}{V} dV \right\}, \quad (4.16)$$

Es evidente que (4.16) es la diferencial de una función, pues cada sumando es integrable. Así pues, (4.15) es una ecuación de estado "completa" que describe los estados de equilibrio termodinámico del sistema.

Sin embargo, hay que notar que el factor integrante de la Ec. (4.14) no es único, sino que hay una infinidad de ellos. Cada factor integrante da una ecuación de estado. Así pues, hay una infinidad de ecuaciones de estado "completas" que son compatibles con la misma forma universal de la ecuación de estado incompleta (Eq. (4.12)). Esta aclaración despeja el misterio del comportamiento universal en los choques fuertes: Cada sistema termodinámico tiene su ecuación de estado propia, pero la conservación de la masa, del momento y de la energía, hacen que la ecuación de Grüneisen que expresa la energía interna en función de P y V tome la misma forma analítica para todos los sistemas en el régimen asintótico de choques muy fuertes.

IV.3 Ecuacion de la Entropía en el régimen asintótico

Hemos encontrado que la ecuación (4.16) nos da una expresión para la entropía de un sistema chocado, sin embargo se encuentra en su forma diferencial. Si queremos obtener a la Entropía de manera explícita simplemente hay que integrar dicha expresión. Para esto, hay que reducir el miembro derecho de (4.16) a la diferencial de una suma, por lo que es necesario encontrar la antiderivada del primer sumando, esto es:

$$dF = \frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} R_1 P_H^{-1/2} \right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + R_1 P_H^{-1/2} \right) P} dP$$

Mediante un cambio de variable y reducción algebraica, se obtiene que

$$dF = d \ln \left\{ \frac{P^{1/2}}{\left(P^{1/2} + \frac{\Gamma_L - R_1}{1 + \Gamma_L} \right)^{\frac{\Gamma_L - 1}{\Gamma_L + 1}}} \right\},$$

con lo que llegamos a obtener que:

$$dS = \frac{1}{C} \left\{ d \ln \left[\frac{P^{1/2}}{\left(P^{1/2} + \frac{\Gamma_L R_1}{1 + \Gamma_L} \right)^{\frac{\Gamma-1}{\Gamma+1}}} \right] + d \ln V \right\},$$

finalmente, integrando ambos miembros de la ecuación anterior tenemos que la entropía expresada en función de P y V está dada por:

$$S = \frac{1}{C} \left\{ \ln \left[V \frac{P^{1/2}}{\left(P^{1/2} + \frac{\Gamma_L R_1}{1 + \Gamma_L} \right)^{\frac{\Gamma-1}{\Gamma+1}}} \right] \right\} + S_o. \quad (4.17)$$

Ahora se puede despejar P en función de (T, V) de la ecuación (4.15) y se tiene que:

$$P^{1/2} = \sqrt{\frac{\Gamma_L}{1 + \Gamma_L} \left[\frac{T}{CV} + \frac{1}{4} \left(\frac{\Gamma}{1 + \Gamma} \right) R_1^2 \right] - \frac{1}{2} \frac{\Gamma_L}{1 + \Gamma_L} R_1}. \quad (4.15')$$

Sustituyéndola en (4.17) se obtiene entonces una expresión de la entropía S en función de (T, V) :

$$S = \frac{1}{C} \ln \left\{ \frac{V \left(\sqrt{\frac{\Gamma_L}{1 + \Gamma_L} \left[\frac{T}{CV} + \frac{1}{4} \frac{\Gamma_L}{1 + \Gamma_L} R_1^2 \right] - \frac{1}{2} \frac{\Gamma_L}{1 + \Gamma_L} R_1} \right)}{\left(\sqrt{\frac{\Gamma_L}{1 + \Gamma_L} \left[\frac{T}{CV} + \frac{1}{4} \frac{\Gamma_L}{1 + \Gamma_L} R_1^2 \right] + \frac{1}{2} \frac{\Gamma_L}{1 + \Gamma_L} R_1} \right)^{\frac{\Gamma-1}{\Gamma+1}}} \right\} + S_o. \quad (4.18)$$

Así pues, a partir de estas expresiones es posible obtener ya todos los coeficientes termodinámicos, los calores específicos, la energía libre de Helmholtz $F(T, V)$ y todas las otras funciones termodinámicas.

IV.4 Los coeficientes termodinámicos α_p , κ_T , y κ_s sobre la Hugoniot.

A partir de la forma universal de la ecuación de estado del material chocado expresada en :

$$T = CPV \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + R_1 P_H^{-1/2} \right), \quad (4.15)$$

y de la definición de los coeficientes termodinámicos es posible obtener expresiones para dichos coeficientes y calcular de manera explícita los límites que quedaron 'pendientes' del

capítulo anterior. Así pues, tenemos que el coeficiente de expansión volumétrica se define como

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

De (4.15) tenemos

$$V = \frac{T}{CP \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + R_1 P_H^{-1/2} \right)}, \quad (4.15')$$

y por consiguiente

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{CP \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + R_1 P_H^{-1/2} \right)}.$$

Entonces se obtiene

$$\alpha_P = \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4.19)$$

sobre la Hugoniot en el límite de choques fuertes. Y por lo tanto

$$\alpha_P T = 1. \quad (4.19')$$

Ahora calcularemos la compresibilidad isotérmica κ_T , que se define como:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

A partir de (4.14') obtenemos

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{V}{P} + \frac{1}{2} \frac{V R_1 P_H^{-3/2}}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + R_1 P_H^{-1/2} \right)},$$

y por lo tanto

$$\kappa_T = \frac{1}{P} - \frac{1}{2} \frac{R_1 P_H^{-3/2}}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + R_1 P_H^{-1/2} \right)}.$$

Entonces obtenemos

$$P\kappa_T = 1 - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)}.$$

Con lo que finalmente

$$\lim_{P \rightarrow \infty} P\kappa_T = 1. \quad (4.20)$$

Por último, tenemos que la compresibilidad adiabática se define como:

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S.$$

Como necesitamos que la entropía sea constante, utilizaremos ahora la expresión de la entropía en su forma diferencial expresada en (4.16):

$$dS = \frac{1}{C} \left\{ \frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2}\mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)} \frac{1}{P} dP + \frac{1}{V} dV \right\}. \quad (4.16)$$

Como $S = cte$ tenemos $dS = 0$. Entonces :

$$\left[\frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2}\mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)} \right] \frac{1}{P} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = 0.$$

Por lo tanto despejando a κ_s tenemos finalmente

$$\kappa_s = \left[\frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2}\mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)} \right] \frac{1}{P}. \quad (4.21)$$

Así pues:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{\kappa_s P} = \lim_{P_H \rightarrow \infty} \left[\frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2}\mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}\right)} \right]. \quad (4.21)$$

Tomando el límite cuando $P_H \rightarrow \infty$, obtenemos

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{\kappa_s P} = \Gamma_L + 1. \quad (4.22)$$

IV.5 Los Calores Específicos C_p y C_v y la Función $\Gamma(P)$ sobre la Hugoniot

Calcularemos ahora el calor específico a volumen constante, que se define como:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v.$$

A partir de la ecuación de estado (4.15) :

$$T = CPV \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right),$$

obtenemos que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = CV \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right),$$

y como :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v},$$

entonces:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{CV \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right)}.$$

Ahora bien, a partir de la ecuación diferencial de la entropía (4.16) obtenemos que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_v = \frac{1}{C} \left\{ \frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right)} \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_v + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_v \right\},$$

entonces :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_v = \frac{1}{CP} \left[\frac{\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}}{\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}} \right].$$

Susituyendo las expresiones obtenidas para $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ y $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_v$ en la definición de C_v obtenemos finalmente

$$C_V = \frac{1}{C} \left[\frac{\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}}{\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}} \right]. \quad (4.23)$$

Tomando el límite cuando $P_H \rightarrow \infty$ se tiene

$$\lim_{P \rightarrow \infty} C_V(P) = \frac{1}{C \Gamma_L + 1}. \quad (4.24)$$

Ahora, calcularemos el calor específico a presión constante, que se define como:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P.$$

A partir de la ecuación diferencial de la entropía (4.15) obtenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{C} \left\{ \frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right)} \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\}.$$

por tanto :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{C} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

De la ecuación de estado (4.14) obtenemos

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{CP \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P^{-1/2} \right)}.$$

Sustituyendo las expresiones obtenidas en la definición de C_p tenemos

$$C_p = \frac{T}{CV} \frac{1}{CP \left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P^{-1/2} \right)}.$$

Finalmente, sustituyendo el valor de T de la ecuación de estado, obtenemos

$$C_p = \frac{1}{C}. \quad (4.25)$$

IV.6 La Función $\Gamma(P)$ sobre la Hugoniot

Recordemos que la Γ de Grüneisen se define como:

$$\Gamma = \frac{V \alpha_P}{\kappa_T C_V}. \quad (1.9)$$

Sustituyendo las expresiones obtenidas anteriormente de α_P , κ_T y C_V representadas en (4.19), (4.23) y (4.23) respectivamente y realizando las operaciones algebraicas necesarias, obtenemos

$$\Gamma(P) = \frac{V P C}{T} \left[\frac{\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}}{\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}} \right].$$

Sustituyendo ahora T por la ecuación de estado (4.15) obtenemos finalmente que:

$$\Gamma(P) = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right)}, \quad (4.26)$$

o bien

$$\frac{1}{\Gamma(P)} = \left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right). \quad (4.26')$$

Ésta es una predicción interesante sobre el comportamiento de Γ en función de la presión en la vecindad o entorno de la Hugoniot. Así que, si tomamos el límite cuando $P_H \rightarrow \infty$ de esta última expresión, obtenemos un resultado que de antemano sabíamos, pero que sin embargo refuerza nuestros cálculos y teoría :

$$\lim_{P_H \rightarrow \infty} \Gamma_p = \Gamma_L. \quad (4.27)$$

Una vez que ya hemos obtenido los calores específicos, podemos conocer la razón γ , a saber

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}. \quad (4.28)$$

Así que, sustituyendo las ecuaciones (4.23) y (4.25), tenemos

$$\gamma = \left(\frac{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + 1 + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right)}{\left(\frac{1}{\Gamma_L} + \frac{1}{2} \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2} \right)} \right). \quad (4.28)$$

Si tomamos el límite cuando $P_H \rightarrow \infty$, obtenemos

$$\gamma = 1 + \Gamma_L, \quad (4.30)$$

lo cual no debería sorprendernos ya que, de las relaciones termodinámicas sabemos

$$\gamma - 1 = T \alpha_P \Gamma,$$

y como

$$\lim_{P_H \rightarrow \infty} (T \alpha_P) = 1.$$

IV.7 La Presión sobre la Hugoniot

En esta sección verificaremos que la teoría desarrollada anteriormente reproduzca correctamente la forma empírica de la presión sobre la Hugoniot en función del volumen molar.

Consideremos el caso simplificado en que la ecuación de estado incompleta toma la forma:

$$E = \frac{1}{\Gamma_L} P V + \mathbf{R}_1 P^{1/2} V, \quad (4.12)$$

con Γ_L y \mathbf{R}_1 constantes. La ecuación de Rankine-Hugoniot nos dice que:

$$E - E_o = \frac{1}{2} (V_o - V) (P + P_o).$$

Sustituyendo (4.12) en esta última ecuación, se obtiene

$$\frac{1}{\Gamma_L} P V + \mathbf{R}_1 P^{1/2} V - \frac{1}{\Gamma_L} P_o V_o - \mathbf{R}_1 P_o^{1/2} V_o = \frac{1}{2} (V_o - V) P + \frac{1}{2} (V_o - V) P_o.$$

Y despejando P :

$$P + \frac{2R_1 V P^{1/2}}{\Gamma_L V - (V_0 - V)} = \frac{\left(\frac{2}{\Gamma_L} V_0 + (V_0 - V)\right) P_0 + 2R_1 P_0^{1/2} V_0}{\frac{2}{\Gamma_L} V - (V_0 - V)}.$$

Si completamos el cuadrado, tendremos un binomio al cuadrado :

$$P^{1/2} + \frac{R_1 V}{\frac{2+\Gamma_L}{\Gamma_L} V - V_0} = \frac{\left(\frac{2+\Gamma_L}{\Gamma_L} V - V_0\right) \left\{ \left(\frac{2+\Gamma_L}{\Gamma_L} V_0 - V\right) P_0 + 2R_1 P_0^{1/2} V_0 \right\} + (R_1 V)^2}{\left(\frac{2+\Gamma_L}{\Gamma_L} V - V_0\right)^2}.$$

Sacando raíz cuadrada y despejando a $P^{1/2}$:

$$P^{1/2} = \frac{\left\{ \left(\frac{V}{V_0} - \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}\right) \left(\left(1 - \frac{V}{V_0} \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}\right) P_0 + 2R_1 P_0^{1/2} \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}\right) + \left(R_1 \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L} \frac{V}{V_0}\right) \right\}^{1/2}}{\left(\frac{V}{V_0} - \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}\right)} - \frac{\left(R_1 \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L} \frac{V}{V_0}\right)}{\left(\frac{V}{V_0} - \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}\right)}.$$

Elevando al cuadrado obtenemos finalmente

$$P_H(V) = \frac{\alpha \left(\frac{V}{V_0}\right) + 2 \left(R_1 \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L} \frac{V}{V_0}\right)^2 - 2R_1 \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L} \frac{V}{V_0} \sqrt{\alpha \left(\frac{V}{V_0}\right) + \left(R_1 \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L} \frac{V}{V_0}\right)^2}}{\left(\frac{V}{V_0} - \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}\right)^2}, \quad (4.31)$$

donde :

$$\alpha \left(\frac{V}{V_0}\right) = \left(\frac{V}{V_0} - \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}\right) \left[\left(1 - \frac{V}{V_0} - \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}\right) P_0 + 2R_1 P_0^{1/2} \frac{1}{2+\Gamma_L} \right].$$

Como podemos observar, la expresión (4.31) representa a la presión sobre la Hugoniot ya que solo depende de una variable, a saber, V/V_0 . Como podemos apreciar, $P_H(V)$ diverge cuando el denominador se hace cero, y esto ocurre cuando $V \rightarrow V_L$, ya que entonces:

$$\frac{V_L}{V_0} = \frac{\Gamma_L}{2+\Gamma_L}.$$

Hemos visto que, una ecuación de estado simple produce un polo doble en la presión sobre la Hugoniot. Hemos demostrado pues, que la forma asintótica 'Universal' de la ecuación de estado (4.12) es condición necesaria y suficiente para que la relación U_s vs U_p sea lineal cuando $P_H \rightarrow \infty$.

IV.8 Fórmula termodinámica del coeficiente A

Nos proponemos ahora encontrar una expresión para el coeficiente A en función de cantidades termodinámicas, lo cual resulta ya francamente sencillo con el conocimiento explícito de la función \mathbf{R} que nos conduce a la ecuación de estado.

Recordemos que la derivada de \mathbf{R} respecto de V sobre la Hugoniot está dada por:

$$\left(\frac{dR}{dV}\right)_H = \left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_V \left(\frac{dP}{dV}\right)_H + \left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)_P, \quad (3.10)$$

Consideremos a \mathbf{R} en su forma simplificada, como en (4.10):

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\Gamma_L} + \mathbf{R}_1 P_H^{-1/2}, \quad (4.11)$$

entonces:

$$\left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_V = -\frac{1}{2}\mathbf{R}_1 P^{-3/2} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)_P = 0.$$

Para obtener una expresión para A debemos comparar estos resultados con la forma empírica de la relación de P_H y V . Así, a partir de la forma empírica de la presión sobre la Hugoniot, derivada de la relación lineal, $P_H = P_H(V)$ expresada en (2.9) podemos obtener

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_H \approx -2 \left(\frac{B}{A}\right) \frac{1}{\sqrt{V_o - V_L}} P_H^{3/2}, \quad (3.12)$$

sustituyendo las dos relaciones anteriores en $\left(\frac{dR}{dV}\right)_H$ tenemos

$$\left(\frac{dR}{dV}\right)_H \approx \frac{B}{A} \frac{1}{\sqrt{V_o - V_L}} \mathbf{R}_1. \quad (4.32)$$

De las relaciones (3.8') y (3.9') sabemos

$$\frac{V_L}{V_o} = \frac{\Gamma_L}{2 + \Gamma_L} \quad \text{y} \quad \left(\frac{dR}{dV}\right)_{V_L} = -\frac{1}{2V_o} \left(\frac{2 + \Gamma_L}{\Gamma_L}\right)^2.$$

Igualando (4.32) con esta última expresión y utilizando el valor de B de la relación (3.18), obtenemos

$$R_1 = -\sqrt{\frac{2}{V_0}} \frac{\sqrt{2+\Gamma_L}}{\Gamma_L^2} A. \quad (4.33)$$

Como podemos apreciar esta expresión es exactamente igual a la (3.25) obtenida en el capítulo anterior. Ahora bien, de (4.5) podemos ver

$$R_1 = -2 \left[P^{3/2} \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_V \right]_{V_L}, \quad (4.34)$$

por lo tanto:

$$A = \frac{\sqrt{2V_0}}{\sqrt{2+\Gamma_L}} \Gamma_L^2 \left[P^{3/2} \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_V \right]_{V_L},$$

pero como:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_V = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial P} \right)_V,$$

finalmente tenemos

$$A = \frac{2\sqrt{2V_0}}{\sqrt{2+\Gamma_L}} \Gamma_L^2 \left[P^{3/2} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial P} \right)_V \right]_{V_L}. \quad (4.35)$$

Ésta es la expresión termodinámica para A que se busca.

IV.9 Relación entre velocidades U_s y U_p

Calcularemos ahora la relación asintótica entre la velocidad de choque y la velocidad de partícula para aquellos sistemas físicos cuya conducta a alta presión se pueda describir con la siguiente ecuación de estado :

$$E(P, V) = \frac{1}{\Gamma_L} P V + R_1 P^{1/2} V, \quad (4.12)$$

es decir

$$R = \frac{E}{P V}.$$

Recordemos que, a partir de las ecuaciones de Rankine-Hugoniot las velocidades de choque y de partícula se expresan en función de la presión y el volumen de la manera siguiente :

$$U_s^2 = \frac{V_o}{1 - V/V_o} (P - P_o), \quad (4.36)$$

y

$$U_p^2 = V_o \left(1 - \frac{V}{V_o}\right) (P - P_o). \quad (4.37)$$

Recordemos también que, B , el coeficiente de U_p en la relación lineal es:

$$B = \frac{1}{1 - V_L/V_o}. \quad (2.3)$$

De (4.36) y (4.37) tenemos

$$U_s^2 = \frac{1}{\left(1 - \frac{V}{V_o}\right)^2} U_p^2.$$

Entonces, sacando raíz cuadrada:

$$U_s = \frac{1}{1 - V_L/V_o} U_p + \left(\frac{1}{1 - V/V_o} - \frac{1}{1 - V_L/V_o} \right) U_p,$$

es decir

$$U_s = B U_p + \left(\frac{1}{1 - V/V_o} - \frac{1}{1 - V_L/V_o} \right) U_p. \quad (4.38)$$

Ésta es la relación buscada. Es interesante expresar esta relación en función de $P^{-1/2}$ usando (4.37) :

$$U_s = B U_p + \left(\frac{1}{1 - V/V_o} - \frac{1}{1 - V_L/V_o} \right) V_o^{1/2} \left(1 - \frac{V}{V_o}\right)^{1/2} (P - P_o)^{1/2}. \quad (4.39)$$

A partir de las ecuaciones de Rankine-Hugoniot para la conservación de la energía y de la ecuación de estado (4.12) se obtiene:

$$\frac{1}{\Gamma_L} P \frac{V}{V_o} - \mathbf{R}_1 P^{1/2} \frac{V}{V_o} - \frac{1}{\Gamma_L} P_o + \mathbf{R}_1 P_o^{1/2} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{V}{V_o}\right) P + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{V}{V_o}\right) P_o.$$

Factorizando $(1 - V/V_o)$ en esta última expresión y despejando se obtiene que:

$$\left(1 - \frac{V}{V_o}\right) = \frac{\frac{1}{\Gamma_L} (P - P_o) + \mathbf{R}_1 (P^{1/2} - P_o^{1/2})}{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\Gamma_L}\right) P + \mathbf{R}_1 P^{1/2} + \frac{1}{2} P_o}. \quad (4.40)$$

Tomando el límite cuando $P \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow V_L$:

$$\left(1 - \frac{V_L}{V_o}\right) = \frac{2}{2 + \Gamma_L}. \quad (4.41)$$

Ahora bien, de (4.40) y (4.41) tenemos que:

$$\left(\frac{1}{1 - V/V_o} - \frac{1}{1 - V_L/V_o}\right) = -P^{-1/2} \frac{\Gamma_L \mathbf{R}_1 + \left(\frac{2}{\Gamma_L} P_o + (2 + \Gamma_L) \mathbf{R}_1 P_o^{1/2}\right) P^{-1/2}}{2 \left[\frac{1}{\Gamma_L} + \mathbf{R}_1 P^{-1/2} - \left(\frac{1}{\Gamma_L} P_o + \mathbf{R}_1 P_o^{1/2}\right) P^{-1}\right]}. \quad (4.42)$$

Ahora sustituimos la expresión (4.42) en (4.39) y obtenemos:

$$U_s - B U_p = -V_o^{1/2} \sqrt{1 - \frac{V}{V_o}} \frac{\Gamma_L \mathbf{R}_1 + \left(\frac{2}{\Gamma_L} P_o + (2 + \Gamma_L) \mathbf{R}_1 P_o^{1/2}\right) P^{-1/2}}{2 \left[\frac{1}{\Gamma_L} + \mathbf{R}_1 P^{-1/2} - \left(\frac{1}{\Gamma_L} P_o + \mathbf{R}_1 P_o^{1/2}\right) P^{-1}\right]} \sqrt{1 - \frac{P_o}{P}}. \quad (4.43)$$

Si tomamos el límite del miembro derecho de (4.43) cuando $V \rightarrow V_L$ y $P \rightarrow \infty$ tenemos que:

$$U_s - B U_p \rightarrow -V_o^{1/2} \sqrt{1 - \frac{V_L}{V_o}} \frac{\Gamma_L^2 \mathbf{R}_1}{2}. \quad (4.44)$$

Comparando con la relación empírica entre las velocidades de choque y de partícula:

$$U_s \rightarrow A + B U_p.$$

Y utilizando el valor obtenido para $(1 - V_L/V_o)$ en la relación (4.12), finalmente obtenemos el resultado buscado:

$$A = -V_o^{1/2} \left(\frac{2}{\Gamma_L + 2}\right)^{1/2} \frac{\Gamma_L^2}{2} \mathbf{R}_1. \quad (4.45)$$

De este resultado se sigue que, si $A > 0$, R_1 debe ser negativo. De aquí podemos ver que A es directamente proporcional a R_1 , que, como se recordará, está definido como el cociente de la energía E al producto de la presión P y el volumen V , siendo de esta manera una medida de la capacidad del sistema para absorber energía. Por otro lado, el coeficiente A es una medida práctica de la diferencia de las velocidades U_s y U_p ya que, de acuerdo con la relación lineal $A = U_s - BU_p$, donde $B = (1 - V_L/V_o)^{-1}$, toma valores cercanos a 1.

En el caso del gas ideal

CAPITULO V

V.I Resultados y conclusiones

El punto inicial de nuestro análisis es una identidad termodinámica que interpretamos como una ecuación implícita para la presión sobre la Hugoniot en (3.3) y que es, desde luego, exacta. Si pedimos que esta expresión implícita reproduzca el comportamiento de la ecuación empírica para $P_H(V)$, nos vemos obligados a imponer tres condiciones en la razón $\mathbf{R}(P, V)$ de la energía específica interna al producto de la presión y el volumen específico.

Las condiciones en \mathbf{R} para que $P_H(V)$ tenga un polo doble en V_L se satisfacen sólo si $\mathbf{R}_H(P, V)$, su primera y segunda derivadas respecto a V son finitas y no nulas en $V = V_L$; y al mismo tiempo, $P_H(V)$, su primera y segunda derivadas son singulares en V_L . Como $\mathbf{R}(P, V)$ y sus derivadas son funciones de la presión P y sus derivadas, tuvimos que imponer algunas condiciones adicionales de autoconsistencia en \mathbf{R} que constriñen al problema para que los dos requisitos anteriores sean compatibles uno con otro.

Las condiciones de consistencia dan un significado termodinámicamente preciso a la afirmación "el comportamiento físico de los sistemas comprimidos por choques muy fuertes se caracteriza por que la relación entre las velocidades de choque y de partícula es lineal, $U_s \simeq A + BU_p$, $A \neq 0$."

La caracterización termodinámica así obtenida es suficiente para determinar la forma funcional de la energía interna como función de $P^{-1/2}$ y V en el régimen asintótico de la compresión por choques fuertes. A partir de este resultado derivamos la forma universal a la que se reduce la ecuación de estado incompleta de un sistema termodinámico cuando es comprimido por choques muy fuertes. De esta ecuación de estado y de la igualdad termodinámica fundamental para un cambio infinitesimal de la energía interna derivamos una expresión para el cambio infinitesimal de la entropía. Se introdujo la temperatura a través de su definición termodinámica, esto es, como el inverso del factor integrante de la entropía en la ecuación diferencial de la energía interna. Ya que el factor integrante no es

único, esto significa que la ecuación de estado completa obtenida de esta manera, tampoco es única. Este es un resultado muy satisfactorio, pues concilia la necesidad de que cada sistema físico tenga una ecuación de estado propia con el hecho empírico bien conocido, y ahora teóricamente explicado, de que muchos sistemas físicos distintos tengan un comportamiento termodinámico semejante cuando son comprimidos por choques fuertes. En este trabajo escogimos la forma más simple que nos permitiera demostrar que las condiciones de consistencia se satisfacen. Estos resultados nos llevan a obtener la forma diferencial de la entropía como función de la presión y el volumen específico, a partir de la cual la entropía y los potenciales termodinámicos se pueden obtener mediante integración. Igualmente se obtuvieron los coeficientes termodinámicos, el calor específico a volumen constante y la función Γ de Grüneisen, lo que nos permitió verificar las condiciones de consistencia y comprobar que el análisis que hicimos es autoconsistente.

Por último terminamos nuestra descripción termodinámica de la compresión por choques fuertes en el régimen asintótico dando una expresión termodinámica para la constante A que aparece en la relación lineal entre la velocidad de choque y la de partícula.

Es importante reiterar que la ecuación de estado completa obtenida en este trabajo no es única y que puede haber una 'infinitud' de ellas que son compatibles con la ecuación de estado incompleta. Sin embargo, pensamos que es posible constreñir aún más nuestro problema pidiendo que la ecuación completa cumpla condiciones adicionales que garanticen una descripción termodinámica correcta y físicamente satisfactoria del sistema. Estas condiciones se podrán imponer en los coeficientes termodinámicos, en el parámetro de Grüneisen y en el calor específico que nos den lugar a una ecuación de estado completa que describa un sistema físico real.

Por último, cabe mencionar que en la mayoría de los trabajos acerca de las propiedades termodinámicas de la compresión por choque, los coeficientes termodinámicos y el parámetro de Grüneisen están expresados en función de la compresión o alguna otra variable equivalente. En este trabajo podemos dar nuestros resultados en términos de dos variables, $P^{-1/2}$ y V , que son las variables naturales en la 'Hugoniot'.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. H. Rice, R.G. Mc Queen and J. M Walsh, *Solid State Phys.* **6**, 1, 1958.
- [2] L. V. Al'tshuler, K. K. Krupnikov and M. I Brazhnik, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **34**, 886, (1958) [*Sov. Phys. JETP*, **7**, 614, 1958].
- [3] Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Academic Press, New York (1970).
- [4] M. Ross, *Matter under extreme conditions of temperature and pressure*, Reports on Progress in Physics, **48**, 1, 1985.
- [5] E. N. Avrorin, B. K. Vodolaga, V. A. Simonenko and V. E. Fortov, *Intense shock waves and extreme states of matter*, *Phys. Uspekhi*, **36**, No. 5, 337, 1993.
- [6] B. T. Draine and C.F. Mc Kee, *Theory of interstellar shocks*, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **31**, 373, 1993.
- [7] H. Stöcker and W. Greiner. *Phys. Reports* **137**, 277, 1986.
- [8] G. E Brown, H. A. Bethe and G. Baym, *Nucl. Phys.* **A375**, 481 1982.
J. Cooperstein, H. A. Bethe and G. E. Brown, *Nucl. Phys* **A429**, 527, 1984.
W.C. Haxton, *Nuclear Astrophysics*, *Nucl. Phys.* **A553**, 397, 1993.
- [9] G.E. Brown, *Dense Nuclear Matter: Supernovae and Heavy Ions*, *Zeitschrift für Physik C* **38**, 291, 1988.
- [10] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Permagmon Press, Gran Bretaña, 1979.
- [11] S. Eliezer, A. Ghatak, H. Hora, E. Teller, *An introduction to equations of state, theory and applications*, Cambridge University Press, 1986.

- [12] P. Harris, *Some physics of the Grüneisen parameter*, Technical Report. no. 4423, Picatinny Arsenal, New Jersey, 1972.
- [13] R. Courant and Friedrichs, *Supersonic Flow and Shock Waves*, Interscience Publishers, Inc. New York, 1948.
- [14] F. E. Prieto et C. Renero, *Au sujet de la relation entre la vitesse de choc et la vitesse de particule*, Sciences et Techniques de l'Armement, 49, 325, 1975.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA