



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

PREDICCIÓN DE PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS A PARTIR DE
VELOCIDAD DEL SONIDO

TESIS QUE PRESENTA

DAIMLER NEFTALI JUSTO GARCIA

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
(FISICA)

ASESOR
DR. ANDRES FRANCISCO ESTRADA ALEXANDERS

Mayo 2003

Agradecimientos

El autor agradece al Dr. Andrés Francisco Estrada Alexanders por su paciencia y valiosa dirección de esta tesis; también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte económico de este trabajo.

Resumen

En este trabajo se presenta una comparación entre dos métodos de integración numérica con los cuales se pueden obtener las propiedades termodinámicas a partir de datos de velocidad del sonido. Las propiedades estudiadas, en la fase gaseosa y a temperaturas super-críticas, son el factor de compresión, la capacidad calorífica a volumen constante y el coeficiente Joule-Thomson. Ambos métodos integran la ecuación que liga a la velocidad del sonido con el factor de compresión aunque, en uno se emplean condiciones iniciales y en el otro condiciones de frontera. Para realizar una comparación apropiada de ambos métodos, se calculan las desviaciones de sus resultados numéricos contra una misma ecuación de estado analítica; de esta última también se suministraron los datos necesarios.

Indice

Resumen.	III
Indice.	IV
Lista de Figuras.	VI
1. Introducción.	1
2. Propiedades Termodinámicas para un Fluido.	5
2.1 Relación entre la velocidad del Sonido y el Factor de compresión.	5
2.2 Coeficiente Joule-Thomson.	11
2.3 Ecuaciones de Estado Empíricas para un Fluido.	14
3. Métodos Numéricos de Integración.	18
3.1 Método de Condiciones Iniciales.	18
3.2 Método de Condiciones de Frontera.	28
3.2.1 Planteamiento General.	28
3.2.2 Desarrollo del Algoritmo Numérico.	33
4. Resultados.	50
4.1 Factor de Compresión.	50

4.2	Capacidad Calorífica a Volumen Constante.	56
4.3	Coefficiente Joule-Thomson.	62
5.	Conclusiones y Perspectivas.	65
6.	Referencias.	67

Lista de Figuras

Figura	Pie de figura	
3.1	Desviación de ΔZ para argón usando el MCI con datos de C.I. tomadas de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$.	22
3.2	Desviación de $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCI con datos de C.I. tomadas de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$.	22
3.3	Desviación del error de truncación de Z_δ , con $\Delta\delta = 0.01$. Isotherma de 150.687 K \square Isotherma de 160 K \bullet Isotherma de 187.5 K \blacktriangle .	23
3.4	Desviación de ΔZ para argón usando el MCI con interpolación de datos y C.I. tomadas de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$.	24
3.5	Desviación de $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCI con interpolación de datos y C.I. tomadas de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$.	24
3.6	Desviación de ΔZ para argón usando el MCI con un error de 2×10^{-4} en C.I. sobre Z proporcional a ρ y un error en u de 5×10^{-5} . Las C.I. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$.	26
3.7	Desviación de $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCI con un error de 2×10^{-4} en C.I. sobre Z proporcional a ρ y un error en u de 5×10^{-5} . Las C.I. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$.	27
3.8	Convergencia de la rms de ΔZ para el MCF, sin errores y una malla $J = I = 50$. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$. SOR --- $\omega = 1.75$, Gauss-Seidel \bullet $\omega = 1.0$.	38

3.9	Desviación de $\Delta C_{v,m}$ para argón usando el MCF sin interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	40
4.1	Desviación de ΔZ para argón usando el MCF sin interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	51
4.2	Desviación de ΔZ para argón usando el MCF con interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	51
4.3	Desviación de ΔZ para argón usando el MCF con interpolación y un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ . Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	52
4.4	Desviación de ΔZ para argón usando el MCF con interpolación, así como un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 5×10^{-5} constante en toda la región de integración. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	53
4.5	Superficie de Z obtenida con el MCF para argón sin interpolación y sin errores. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	54
4.6	Superficie de Z obtenida con el MCF para argón con interpolación, así como un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 5×10^{-5} constante en toda la región de integración. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	54

4.7	Desviación de $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF sin interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	56
4.8	Desviación de $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF con interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	57
4.9	Desviación de $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF con interpolación y un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ . Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	58
4.10	Desviación de $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF con interpolación, así como un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 5×10^{-5} constante en toda la región de integración. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	58
4.11	Superficie de $C_{V,m}$ obtenida con el MCF para argón sin interpolación y sin errores. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	59
4.12	Superficie de $C_{V,m}$ obtenida con el MCF para argón con interpolación, así como un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 5×10^{-5} constante en toda la región de integración. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$.	60
4.13	Superficie de $C_{V,m}$ obtenida con el MCI para argón con interpolación, así como un error de 2×10^{-4} en C.I. sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 5×10^{-5} constante en toda la región	60

de integración. Las C.I. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5 \text{ K}$ y $\Delta \rho = 0.01 \rho^c$.

- | | | |
|------|---|----|
| 4.14 | Desviación de $\Delta \mu$ para argón usando el MCF sin errores con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta \tau = 0.01$ y $\Delta \delta = 0.01$. | 62 |
| 4.15 | Superficie de μ para argón usando el MCF sin errores con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta \tau = 0.01$ y $\Delta \delta = 0.01$. | 63 |
| 4.16 | Desviaciones de μ . | 64 |

Capítulo 1.

Introducción.

En la actualidad uno de los principales objetivos de la termodinámica es el de construir ecuaciones de estado para obtener propiedades termodinámicas de fluidos; en la mayoría de los casos las ecuaciones de estado se obtienen en forma analítica a partir del ajuste de datos experimentales, aunque también se pueden obtener de forma numérica como es el caso de esta tesis. Las propiedades calóricas son de gran importancia en aplicaciones industriales y en la investigación básica; por lo tanto, no se puede dejar de lado la obtención y el estudio de las capacidades caloríficas ya sea a presión o volumen constante.

Una alternativa para obtener las capacidades caloríficas o la ecuación de estado de alguna sustancia de interés, es utilizar datos de velocidad del sonido. Estos últimos se miden con extraordinaria precisión gracias al éxito que han tenido las técnicas acústicas en los últimos 17 años (Moldover y col. 1985; Estrada-Alexanders y Trusler 1997; Trusler y Zarari 1992; Dutour y col. 2000; J.J. Hurly 2000). Hasta la fecha se han realizado varias propuestas para explotar la gran precisión de las mediciones acústicas en la determinación de propiedades termodinámicas (ten Seldam y Biswas 1991; Riazi y Mansoori 1993; Daridon y col. 1994; Shabani y col. 1998; Dutour y col. 2000; Hurly 2000; Estrada-Alexanders y Trusler 1996); pero sólo algunas propuestas consiguen hacer un análisis termodinámicamente consistente. En la literatura encontramos diferentes formas para obtener propiedades termodinámicas a partir de velocidad del sonido. Dentro de estos esquemas encontramos al menos cuatro diferentes propuestas

como son: (a) proponer formas funcionales para el factor de compresión, para las capacidades caloríficas o para ambos, como función de la temperatura y de la densidad o de la presión; (b) el uso del desarrollo virial ya sea acústico o volumétrico, y en donde los coeficientes se ajustan por medio de datos experimentales de velocidad de sonido y de alguna otra propiedad termodinámica como la capacidad calorífica a volumen constante; (c) aquellas en las cuales además de hacer uso del desarrollo del virial acústico o volumétrico, proponen algún tipo de forma funcional para el factor de compresión o para las capacidades caloríficas; (d) y por último, las propuestas en las que no se presume alguna forma funcional sobre las propiedades termodinámicas ni se usa el desarrollo virial. Por ejemplo, en el caso del desarrollo virial encontramos a Riazi y Mansoori 1993; ellos obtienen el factor de compresión para metano a partir de datos de velocidad del sonido y del ajuste de coeficientes tanto para el desarrollo virial volumétrico del factor de compresión, así como para la ecuación de estado modificada de Lennard-Jones. La región de estudio comprende desde la curva de saturación hasta 500 K en el caso de la temperatura y desde 0.01 hasta 20 MPa en el caso de la presión. El resultado que obtienen para el factor de compresión para metano es de 0.5% para el promedio de las desviaciones con respecto a datos experimentales. Por otra parte, en los casos en los cuales no se realiza la propuesta de alguna forma funcional encontramos a Estrada-Alexanders y Trusler 1996; ellos obtienen numéricamente el factor de compresión y las capacidades caloríficas para argón, con una incertidumbre no mayor que 0.025% para el factor de compresión y de 0.2% para las capacidades caloríficas fuera de la región crítica.

A la fecha, uno de los métodos más precisos para obtener las superficies tanto de las capacidades caloríficas como de la ecuación de estado de una sustancia a partir de datos de velocidad del sonido es el propuesto por Trusler y Zarari 1992, y extendido por Estrada-Alexanders y col. 1995. En este método no se realiza ningún tipo de suposición funcional para las propiedades termodinámicas estudiadas y es un método de integración numérica con condiciones iniciales (MCI).

En esencia, el MCI propone una integración numérica de las ecuaciones que ligan a la velocidad del sonido con el factor de compresión y con la capacidad calorífica a volumen constante. Las ecuaciones resultantes conforman un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales acopladas y no-lineales. El método consiste en integrar este sistema de ecuaciones diferenciales en una región donde se tienen datos de la velocidad del sonido usando dos condiciones iniciales. Estas condiciones iniciales son datos del factor de compresión y su primera derivada parcial con respecto a la temperatura a lo largo de una isoterma supercrítica pero cercana a la temperatura crítica de la sustancia. Sin embargo, después de realizar un análisis del MCI, se encontró que los valores de las capacidades caloríficas y del factor de compresión se ven perturbados por un comportamiento ondulatorio que se acentúa al ir incrementando la temperatura y la densidad. Este comportamiento no tiene ninguna justificación desde el punto de vista termodinámico; ya que las superficies de las capacidades caloríficas y del factor de compresión son suaves y sin ondulaciones. Los detalles de la integración se encuentran en la literatura (Estrada-Alexanders y col. 1995) y una breve explicación se dará más adelante.

Debido a los resultados obtenidos con el MCI, la intención de esta tesis es buscar un método de integración que sea confiable y que no propague incertidumbre en las propiedades termodinámicas en forma apreciable provenientes de errores en las condiciones sobre Z o en errores en la velocidad del sonido u .

El método que aquí se propone lo denotaremos como el método de condiciones de frontera (MCF). El MCF no supone ni propone ninguna forma funcional sobre la ecuación de estado del factor de compresión y por supuesto tampoco sobre la forma funcional de la capacidad calorífica a volumen constante; además el método de integración no afecta la precisión de las propiedades obtenidas a partir de los datos experimentales de velocidad del sonido. A diferencia del MCI, el MCF no necesita como condición de frontera ninguna de las derivadas del factor de compresión, lo cual no compromete ni la precisión de los datos ni de los resultados. Lo más importante es

que el MCF elimina las ondulaciones que aparecen en la superficie del factor de compresión y de la capacidad calorífica a volumen constante obtenidas con el MCI.

El contenido de esta tesis está dividido en cinco capítulos y en cada uno de ellos se describe de forma detallada cada una de las diferentes etapas que constituyó el desarrollo del MCF. A continuación se describe a grandes rasgos el contenido de cada uno de estos capítulos.

El capítulo dos comienza con la forma de obtener las ecuaciones que relacionan el factor de compresión y la capacidad calorífica a volumen constante con la velocidad del sonido, y de las cuales se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales no-lineales acoplado que se resuelve; posteriormente se muestra la manera de obtener el coeficiente Joule-Thomson, una vez que se conoce el factor de compresión y la capacidad calorífica a volumen constante; y por último, se describe brevemente cada una de las ecuaciones de estado que se utilizaron para comparar los resultados obtenidos con los métodos de integración.

En el capítulo tres se da una breve descripción del MCI, así como de los resultados obtenidos por este método; enseguida se describe la formulación del MCF; y concluimos el capítulo explicando cada una de las etapas que constituyeron el desarrollo del código con el cual se integra el sistema de ecuaciones diferenciales obtenido en el capítulo dos.

En el capítulo cuatro se muestran los resultados obtenidos con el MCF para la superficie del factor de compresión, la capacidad calorífica a volumen constante y el coeficiente Joule-Thomson; así como las respectivas desviaciones del MCF con respecto a la ecuación de estado utilizada.

Finalmente en el capítulo cinco se presentan las principales conclusiones de este trabajo; así como las perspectivas a corto y largo plazo.

Capítulo 2.

Propiedades Termodinámicas para un Fluido.

2.1 Relación entre la velocidad del sonido y el factor de compresión.

En esta sección se obtiene en forma detallada el sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que liga a la velocidad del sonido con el resto de las propiedades termodinámicas y que se resuelve de forma numérica. Se pone particular atención a las ecuaciones que relacionan el factor de compresión, la capacidad calorífica a volumen constante y el coeficiente Joule-Thomson con la velocidad del sonido. Cabe señalar que las relaciones termodinámicas aquí utilizadas son válidas para cualquier sustancia en estado fluido (líquido y gas).

La velocidad del sonido u para un fluido de una sola componente que está a una presión p y una densidad de masa ρ (masa m por unidad de volumen V) se define como,

$$u^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S, \quad (2.1)$$

en donde S es la entropía del fluido. Para integrar la ecuación (2.1) en la región donde hay información sobre u conviene realizar una serie de transformaciones termodinámicas; es decir, se cambia la dirección de la derivada parcial de la presión con respecto a la densidad a lo largo de isotermas.

Para cambiar la dirección de la derivada parcial de (2.1) a lo largo de isotermas comenzamos por utilizar la relación cíclica siguiente,

$$-1 = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S \left(\frac{\partial \rho}{\partial S} \right)_p. \quad (2.2)$$

De la ecuación (2.2) se despeja la derivada parcial de la presión con respecto de la densidad a entropía constante y el resultado se sustituye en la ecuación (2.1), con ésto obtenemos una relación para la velocidad del sonido en términos de las derivadas parciales de la entropía a presión y densidad constante,

$$u^2 = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_p}. \quad (2.3)$$

Utilizando la regla de la cadena tenemos que las derivadas parciales de la entropía se pueden expresar como,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_p \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p, \quad (2.4)$$

en donde T es la temperatura.

Por otra parte, sabemos que la capacidad calorífica a X constante (C_x) se define como,

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x, \quad (2.5)$$

donde X representa a la presión o al volumen V del fluido.

Haciendo uso de esta definición y sustituyendo (2.4) en (2.3), encontramos la relación siguiente para u^2 ,

$$u^2 = -\frac{C_p \left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_p}{C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p}. \quad (2.6)$$

Utilizando nuevamente la relación cíclica para la derivada parcial de la temperatura con respecto a la densidad a presión constante y sustituyendo el resultado en la ecuación (2.6) obtenemos la expresión de u^2 en términos de C_v , C_p y los cambios de presión y densidad a lo largo de isothermas,

$$u^2 = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T. \quad (2.7)$$

Por otra parte, la diferencia de las capacidades caloríficas de un fluido satisface la relación,

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2. \quad (2.8)$$

De la ecuación (2.8) despejamos C_p y lo sustituimos en (2.7) para obtener la siguiente ecuación para u^2 en términos de la p , ρ , T , V y C_v dada por,

$$u^2 = \left[1 - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \right] \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2, \quad (2.9)$$

aunque sabemos que ρ y V no son independientes entre sí.

Introducimos la densidad de cantidad de sustancia ρ_n definida por,

$$\rho_n \equiv \frac{v}{V}, \quad (2.10)$$

en donde v es la cantidad de sustancia y observamos que ρ se puede expresar como,

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{v}{V} \cdot \frac{m}{v} = \rho_n M, \quad (2.11)$$

en donde M es la masa molar del fluido.

Considerando lo anterior, expresamos la derivada parcial de la presión y del volumen respecto a la densidad a temperatura constante como,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial (M \rho_n)} \right)_T = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_n} \right)_T, \quad (2.12)$$

y de (2.11) obtenemos que,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_T = -\frac{v}{M \rho_n^2}. \quad (2.13)$$

Sustituimos estas expresiones de las derivadas parciales en (2.9) para obtener la siguiente ecuación para u^2 ,

$$M u^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_n} \right)_T + \frac{T v}{C_v} \left(\frac{1}{\rho_n} \right)^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho_n}^2. \quad (2.14)$$

Hasta aquí tenemos la ecuación para u^2 en términos de $p(T, \rho_n)$ y de $C_v(T, \rho_n)$; el siguiente paso es adimensionalizar la ecuación (2.14) introduciendo el factor de compresión Z como función de ρ_n y T ,

$$Z(T, \rho_n) = \frac{p(T, \rho_n)}{T \rho_n R}, \quad (2.15)$$

en donde R es la constante universal de los gases.

Se prefiere trabajar con Z en vez de p básicamente por dos razones; en primer lugar porque Z es adimensional y en segundo lugar porque Z es muy cercana a la unidad para gases y facilita el análisis numérico.

De la ecuación (2.15) expresamos a p en función de Z y tomamos las derivadas correspondientes en términos de Z para sustituirlas en (2.14), de lo cual obtenemos una expresión para u^2 sin dimensiones como función de T y ρ_n , el factor de compresión $Z(T, \rho_n)$ y la capacidad calorífica molar a volumen constante $C_{V,m}(T, \rho_n) = C_V(T, \rho_n)/v$ dada por,

$$\frac{M u^2}{RT} = Z + \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T + \frac{R}{C_{V,m}} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_n} \right]^2, \quad (2.16)$$

en donde (2.16) es la primera ecuación del sistema acoplado que se va a resolver.

La segunda ecuación se obtiene de la siguiente forma; de la ecuación (2.5) sabemos que,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (2.17)$$

y debido a que S es función de punto, se cumple que su diferencial es exacta y por lo tanto,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}. \quad (2.18)$$

Al tomar la derivada parcial de (2.17) respecto al volumen y utilizando (2.18) tenemos la siguiente expresión,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (2.19)$$

La última derivada parcial en (2.19) se puede expresar en términos de p al utilizar la siguiente relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.20)$$

Con ayuda de la ecuación (2.20) obtenemos que,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.21)$$

Finalmente, en la ecuación anterior sustituimos Z en lugar de p y calculamos las derivadas parciales necesarias y recordando el resultado de (2.13) obtenemos,

$$\left(\frac{\partial C_{V,m}}{\partial \rho_n}\right)_T = -\frac{R}{\rho_n} \left[2T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho_n} + T^2 \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_{\rho_n} \right]. \quad (2.22)$$

Las ecuaciones (2.16) y (2.22) forman un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas en derivadas parciales no-lineales, sin que hasta la fecha sea conocida alguna solución analítica. Sin embargo, es posible obtener una solución numérica única en la región donde existan datos de $u(T, \rho_n)$, si se cuenta con condiciones de frontera o condiciones iniciales y sin necesidad de proponer ninguna forma funcional específica de la ecuación de estado $Z(T, \rho_n)$ o $C_{V,m}(T, \rho_n)$.

Más aún, al resolver las ecuaciones (2.16) y (2.22) se pueden obtener todas las demás propiedades termodinámicas de interés de manera consistente, al menos en forma numérica.

Cabe mencionar que las ecuaciones (2.16) y (2.22) son casos generales para cualquier fluido; sin embargo, en esta tesis se estudiará como caso particular al argón en estado fluido.

2.2 Coeficiente Joule-Thomson.

En la sección anterior se mencionó que a partir de la solución de (2.16) y (2.22) se pueden obtener todas las propiedades termodinámicas al menos de forma numérica. En esta sección se dará un ejemplo de la forma de encontrar una de las propiedades termodinámicas, como es el caso del coeficiente Joule-Thomson (μ).

Para mostrar lo anterior, partimos de la diferencial de entalpía dH que está dada por,

$$dH = TdS + Vdp, \quad (2.23)$$

y de la relación conocida como segunda ecuación TdS para un fluido (García Colín 1995),

$$TdS = C_p dT - TV\beta dp, \quad (2.24)$$

en donde β es el coeficiente de expansión volumétrica y está definido por,

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.25)$$

Sustituimos (2.24) en (2.23) y obtenemos la siguiente expresión para dH ,

$$dH = C_p dT + V(1 - T\beta) dp. \quad (2.26)$$

El coeficiente Joule-Thomson se define como,

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (T\beta - 1), \quad (2.27)$$

el cual se obtiene directamente de (2.26) si igualamos esta ecuación a cero, para realizar un proceso a entalpía constante, y despejamos la derivada de T respecto a p .

Ahora utilizamos la relación cíclica en (2.25) para escribir β en términos de Z y de sus derivadas, con lo cual encontramos que el coeficiente de expansión volumétrica tiene la forma siguiente,

$$\beta = \frac{\left(Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_n} \right)}{T \left(Z + \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T \right)}; \quad (2.28)$$

al sustituir (2.28) en (2.27) obtenemos la relación siguiente para μ ,

$$\mu = \frac{V}{C_p} \frac{\left(T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_n} - \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T \right)}{\left(Z + \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T \right)}. \quad (2.29)$$

Para obtener el coeficiente μ en función solamente de Z , las derivadas de Z y de la velocidad del sonido, escribimos el $C_{p,m}$ dado por (2.8) de la siguiente forma,

$$C_{p,m} = C_{v,m} + \frac{R \left(Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_n} \right)^2}{\left(Z + \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T \right)}. \quad (2.30)$$

Al sustituir (2.30) en (2.29) y acomodar términos tenemos la representación para μ dada por,

$$\mu = \frac{\left(T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_n} - \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T \right)}{\rho_n \left[C_{V,m} \left(Z + \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T \right) + R \left(Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_n} \right)^2 \right]}. \quad (2.31)$$

En esta expresión aparece explícitamente $C_{V,m}$ y es muy simple escribirla en términos de la velocidad del sonido u .

Para conseguir esto último, conviene definir una función adimensional F , la cual se utilizará en el resto de la tesis y está dada por,

$$F(T, \rho_n) \equiv \frac{u(T, \rho_n)^2 M}{RT}. \quad (2.32)$$

Entonces de la ecuación (2.16) podemos escribir el $C_{V,m}$ como,

$$C_{V,m} = \frac{R(Z + T Z_T)^2}{F - (Z + \rho_n Z_{\rho_n})}, \quad (2.33)$$

en donde Z_{ρ_n} es la derivada parcial de Z respecto a la densidad molar a temperatura constante y Z_T es la derivada parcial de Z respecto a la temperatura a densidad molar constante. De aquí en adelante, cuando aparezca ρ como subíndice se entenderá que la derivada parcial es respecto a ρ_n ; esta convención de los subíndices se mantendrá así por el resto de la tesis

Al substituir (2.33) en (2.31) y agrupar términos obtenemos que μ se puede expresar como,

$$\mu = \frac{(TZ_T - \rho_n Z_\rho)(F - Z - \rho_n Z_\rho)}{\rho_n RF(Z + TZ_T)^2}. \quad (2.34)$$

Por lo tanto, una vez que se tienen datos de velocidad del sonido y se ha calculado el factor de compresión en la región de interés, se pueden obtener las propiedades termodinámicas del fluido en forma numérica, como es el caso del coeficiente μ .

2.3 Ecuaciones de Estado Empíricas para un Fluido.

El propósito principal de cualquier ecuación de estado (EDE), es la de poder predecir el comportamiento de las propiedades termodinámicas de las sustancias con cierta precisión; estas ecuaciones de estado las podemos catalogar en dos tipos: (a) empíricas y (b) teóricas; las ecuaciones de estado empíricas se pueden obtener de forma analítica o de forma numérica. Debido a que el estudio que se realiza en este trabajo es de tipo fenomenológico, nos concentraremos en las ecuaciones de estado de tipo empírico. Entre las ecuaciones de estado empíricas con forma analítica, encontramos a las llamadas fundamentales; este tipo de ecuaciones se obtienen de forma explícita en las variables independientes y están basadas en algún tipo de energía libre. Este tipo de ecuaciones son muy confiables, ya que por ser potenciales termodinámicos es fácil obtener el resto de las propiedades termodinámicas mediante el proceso de derivación. Por lo general este tipo de ecuaciones se obtienen al ajustar diferentes propiedades termodinámicas a formas funcionales específicas de presión, temperatura o densidad.

La finalidad de esta tesis es la de encontrar de forma numérica la ecuación de estado para fluidos con gran confiabilidad; y por supuesto, poder obtener el resto de las propiedades termodinámicas de interés a partir de esta ecuación de tipo numérico.

Para lograr ésto, los resultados de la integración numérica del MCI y del MCF se comparan contra dos distintas ecuaciones de estado empíricas para argón Stewart y col. 1981, y Tegeler y col. 1999.

La primera ecuación de estado utilizada para comparar ambos métodos fue la de Stewart y col. 1981. Esta ecuación fue utilizada por Estrada y col. 1995 ya que era la única EDE de amplio intervalo disponible para argón y por supuesto la más reciente hasta esa fecha. Por otra parte, debido a que se están comparando ambos métodos de integración, se decidió utilizar esta misma ecuación de estado como punto de partida para el MCF y de esta manera poder realizar una comparación justa entre métodos.

La EDE de Stewart y col. 1981 es una ecuación de estado explícita para p como función de T y ρ . En esta ecuación las variables independientes si tienen dimensiones, por lo tanto hay que prestar atención en el manejo de las unidades para calcular apropiadamente otras propiedades termodinámicas. La ecuación de Stewart y col. 1981 se construyó utilizando propiedades térmicas de una sola fase y la curva de saturación de líquido-gas. Sin embargo, esta EDE tiene las siguientes desventajas: (a) no se presentan las incertidumbres de las propiedades termodinámicas para argón, (b) los datos extendidos a la región crítica se presentan sin sus incertidumbres, (c) los valores de temperatura no corresponden a la escala internacional actual de 1990 (ITS-1990), (d) esta ecuación no cumple con el límite de gas ideal para el $C_{V,m}$, es decir, la ecuación de estado de Stewart y col. 1981 se tiene que ajustar en el límite de baja densidad para tener la consistencia termodinámica requerida en esta región, (e) debido a que no es una ecuación de estado fundamental puede tener inconsistencias termodinámicas para ciertas propiedades. Por todo lo anterior y no tener que preocuparnos por la consistencia de las propiedades estudiadas se decidió en su momento cambiar de ecuación de estado.

Cabe señalar que dadas las limitantes de la EDE de Stewart y col. 1981, se optó por buscar una mejor alternativa. En la actualidad la mejor opción que existe es la propuesta por Tegeler y col. 1999; esta EDE se utilizó por varias razones, las cuales se mencionan a continuación.

La ecuación de Tegeler y col. es una ecuación de estado fundamental para energía libre de Helmholtz molar A_n , explícita en la representación (ρ, T) .

La energía libre de Helmholtz adimensional $\alpha = A_n/(RT)$ se separa en una parte α^0 que representa las propiedades de la parte del gas ideal a T y ρ dadas, así como en una parte residual α^r que toma en cuenta las interacciones entre las moléculas que conforman el fluido. Esta convención puede ser escrita como,

$$\alpha(\delta, \tau') = \alpha^0(\delta, \tau') + \alpha^r(\delta, \tau'), \quad (2.35)$$

donde $\tau' = (T^c/T)$ es el inverso de la temperatura reducida y $\delta = (\rho/\rho^c)$ es la densidad reducida. Tanto la temperatura T como la densidad ρ se han reducido con sus valores críticos T^c y ρ^c , respectivamente.

Dado que la energía libre de Helmholtz como función de la densidad y la temperatura es una de las cuatro formas fundamentales de una ecuación de estado, todas las propiedades termodinámicas de una sustancia pura se pueden obtener a partir de la combinación de las derivadas de la ecuación (2.35).

Esta EDE contiene 41 coeficientes que se han ajustado a los datos seleccionados de las siguientes propiedades: (a) propiedades térmicas de una sola fase (p, ρ, T) y (b) la curva de saturación de líquido-gas (p, ρ', ρ'') incluyendo el criterio de Maxwell, (c) velocidad del sonido, capacidad calorífica a volumen constante, segundo y tercer coeficiente virial térmico B y C y segundo coeficiente acústico virial β_a . Para la

densidad, la incertidumbre estimada de la ecuación de estado es menor de $\pm 0.02\%$ para presiones de hasta 12 MPa y temperaturas de hasta 340 K con excepción de la región crítica y menor de $\pm 0.03\%$ para presiones de hasta 30 MPa y temperaturas entre 235 y 520 K. En la región con densidades de hasta la mitad de la densidad crítica y para temperaturas entre 90 y 450 K la incertidumbre de la velocidad del sonido calculada es en general menor de $\pm 0.02\%$.

Capítulo 3.

Métodos Numéricos de Integración.

3.1 Método de condiciones iniciales (MCI).

El MCI consiste esencialmente en integrar numéricamente las ecuaciones (2.16) y (2.22) sujetas a condiciones iniciales en los valores de Z y $(\partial Z/\partial T) = Z_T$ en una isoterma T_0 cercana a la temperatura crítica. Una vez establecidas las condiciones iniciales como función de ρ_n , se procede a obtener el valor de la segunda derivada de Z con respecto a la temperatura Z_{TT} a temperatura T_0 en varias isócoras usando (2.16) y (2.22); la derivada de $C_{V,m}$ con respecto de ρ_n se calcula numéricamente. Una vez conocida Z_{TT} se determina Z y Z_T , a una temperatura $T_1 = T_0 + \Delta T$ mediante una serie de Taylor truncada a orden $(\Delta T)^2$ alrededor de T_0 . Una vez hecho esto, se incorpora un paso intermedio de corrección antes de incrementar la temperatura mediante el cálculo del promedio $\langle Z_{TT} \rangle$ como el valor central de Z_{TT} evaluado a T_0 y el valor predicho a T_1 . Este promedio se utiliza para obtener un nuevo valor de Z y Z_T a T_1 mediante el uso de $\langle Z_{TT} \rangle$ en vez del valor predicho. Por esta razón, el método de integración es conocido como predicción–corrección y hace que el error de truncación en la serie de Taylor sea del orden $(\Delta T)^4$ (Estrada-Alexanders y Trusler, 1996; Dayton y col. 1999). El proceso se repite a lo largo de cada isócora, de tal manera que se va generando la superficie $Z(T, \rho_n)$ simultáneamente con la superficie $C_{V,m}(T, \rho_n)$ (así como $C_{p,m}(T, \rho_n)$) en toda la región donde hay datos de u .

Es importante señalar que para cualquier método de integración numérica el proceso de la interpolación de datos experimentales es indispensable, ya que el objetivo que se persigue con el desarrollo de estos métodos es el de tratar de reproducir con la mayor precisión posible las propiedades termodinámicas de fluidos utilizando la menor cantidad de información experimental posible. En nuestro caso la interpolación de información experimental se realiza para los datos de la función F . En el MCI y el MCF el tipo de interpolación que se llevó a cabo es en polinomios de Lagrange de quinto grado para cada una de las direcciones, los detalles de la interpolación se darán más adelante en la sección correspondiente.

Por otra parte, dentro de las ventajas que presenta el MCI destacan su fácil programación, su rapidez y que los cálculos se pueden desarrollar con un equipo de cómputo bastante modesto. Sin embargo, las desventajas que presenta son más importantes. En primer lugar se requieren condiciones iniciales muy precisas en la isoterma inicial. Tal vez, esta condición no sea muy demandante para Z , que sea dicho de paso se puede determinar con una exactitud mejor a $2 \times 10^{-4} Z$, pero no es el caso de Z_T , ya que no hay una forma directa de obtenerla y por lo tanto las aproximaciones que se han hecho en el pasado para estimar esta cantidad comprometen los resultados de las propiedades termodinámicas, como se ha hecho notar previamente Estrada-Alexanders y col. 1995. En segundo lugar, los resultados obtenidos con este método se ven perturbados por una serie de ondulaciones que se presentan a temperaturas por arriba de tres veces la temperatura crítica y en densidades por arriba de un medio de la densidad crítica. Estas ondulaciones, aunque pequeñas, son apreciables y sobre todo no tienen ninguna justificación desde el punto de vista termodinámico.

El MCI ha sido utilizado por varios autores para predecir propiedades termodinámicas para una gran cantidad de sustancias, entre los que encontramos a Dayton y col. 1999 y previamente Estrada-Alexanders y Trusler, 1996 y 1997. Ambos autores comparan el MCI contra alguna EDE o directamente contra información experimental para cierta sustancia. En el trabajo de Estrada-Alexanders y col. 1995, donde se presenta el MCI se trabajó en la

región $T_0 \leq T \leq 3T_0$ y $\rho_n \leq 0.5 \rho_n^c$. Como $T_0 \approx T^c$ entonces esta región abarca $\tau \in [1, 3]$ y $\delta \in [0, 0.5]$ donde $\tau = T/T^c = 1/\tau'$ y δ es la misma densidad reducida que se definió en el capítulo 2.

Debido a que la escala en la que son visibles las ondulaciones es mucho más pequeña que la escala de valores que toma cada una de las propiedades analizadas, es pertinente realizar el análisis de los residuos de las propiedades termodinámicas. Estos residuos se definen de la siguiente manera: (a) para el factor de compresión Z tenemos que,

$$\Delta Z = Z^{\text{num}} - Z^{\text{EDE}}$$

y (b) para la capacidad calorífica a volumen constante $C_{V,m}$ tenemos que,

$$\Delta C_{V,m} = C_{V,m}^{\text{num}} - C_{V,m}^{\text{EDE}}$$

en donde el superíndice num se refiere a la propiedad calculada numéricamente y el superíndice EDE se refiere a la propiedad obtenida de la ecuación de estado. Tanto Estrada-Alexanders y col. 1995, como Dayton y col. 1999, afirman que las perturbaciones afectan en primer lugar el $\Delta C_{V,m}$ y posteriormente se propaga a ΔZ . Ambos autores reportan la existencia del comportamiento ondulatorio y que este comportamiento se ve incrementado al aumentar la temperatura; además sugieren que el origen de las ondulaciones es debido a la interpolación de los datos experimentales.

Dentro de la región estudiada se observa que las ondulaciones en ΔZ y $\Delta C_{V,m}$ son prácticamente imperceptibles dada la escala en la cual se analizaron dichas predicciones que son 1×10^{-4} en Z y 1×10^{-2} en $C_{V,m}$. Nosotros llevamos a cabo un análisis a los resultados obtenidos por Estrada-Alexanders y col. 1995, para los cuales no se incorporó ni la interpolación de datos ni la propagación de errores en las condiciones iniciales. Sin embargo, si se amplía la escala de análisis dos órdenes de magnitud para cada una de las

superficies, véase figura 3.1 y figura 3.2, podemos observar que las ondulaciones son apreciables. No hay que perder de vista que hasta este punto se creía que el origen de las ondulaciones era debido a la interpolación de los datos.

Este análisis tan detallado no se había realizado con anterioridad en esta región, y menos aún en la región que comprende la ampliación del intervalo en temperatura hasta cuatro veces la temperatura crítica, en donde se observa la permanencia de las ondulaciones y su incremento debido a la ampliación de la región de estudio.

Sabemos del análisis anterior del MCI que el efecto de la interpolación no es el único causante de las ondulaciones, es decir, existe un efecto del método de integración que induce pequeñas ondulaciones a la solución y éstas se ven amplificadas por el efecto de la interpolación según se ha reportado con anterioridad. Además encontramos una desviación sistemática del método proveniente de la aproximación de Z_δ cerca de la región crítica véase figura 3.3, esta desviación también contribuye en gran medida a la aparición de las ondulaciones sobre las superficies de ΔZ y de $\Delta C_{V,m}$. Un análisis más detallado del comportamiento de las derivadas se da en la sección correspondiente. Por esta razón se procedió a realizar el análisis de los resultados fuera de la región crítica y se restringió la región de estudio a los siguientes intervalos $\tau \in [1.25, 4]$ y $\delta \in [0, 1]$.

Hasta aquí se ha realizado un análisis más detallado de los resultados obtenidos en 1995 por Estrada-Alexanders, en donde se utilizó la EDE de Stewart y col. 1981, para comparar sus resultados. Nosotros hemos podido reproducir esos mismos resultados con la EDE de Stewart y col. 1981, que son prácticamente iguales a los obtenidos con la EDE de Tegeler y col 1999. Sin embargo, para completar nuestro análisis del MCI faltaría incluir dos criterios que sabemos son importantes en la formación de las ondulaciones. En primer lugar, encontramos que en los artículos de Dayton y col. 1999 y Estrada-Alexanders y col. 1996 y 1997 se reporta la existencia de ondulaciones en las superficies de ΔZ y de $\Delta C_{V,m}$ debidas principalmente al efecto de la interpolación de datos experimentales utilizados en los métodos de integración; y en segundo lugar debemos estudiar la forma en que las

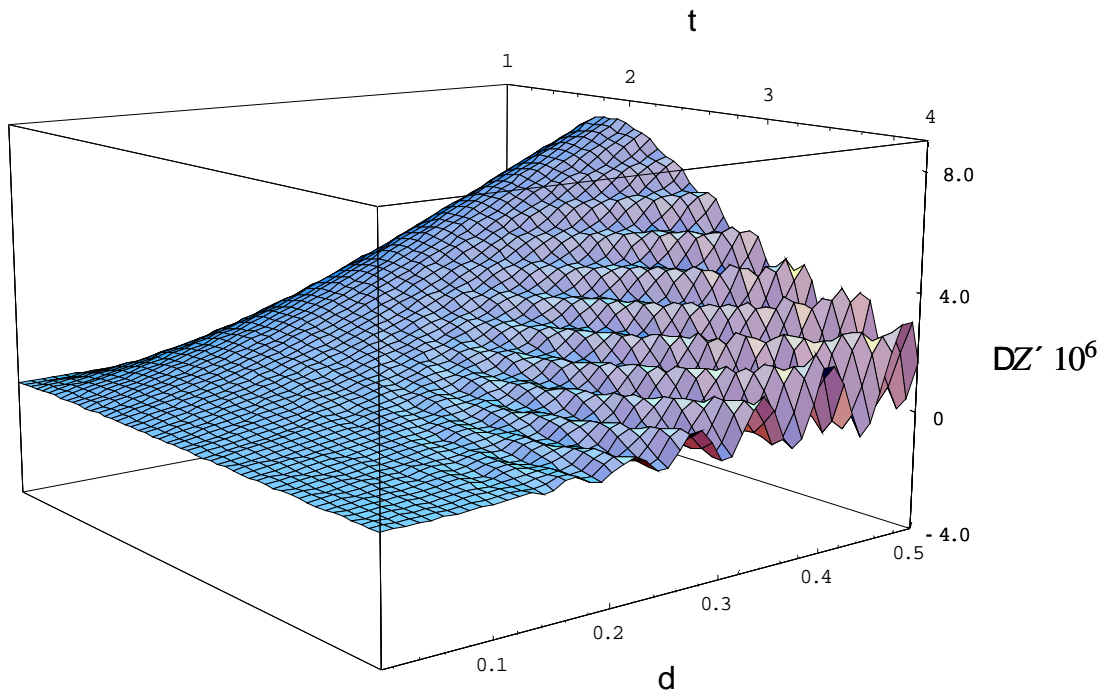


Figura 3.1. Esta gráfica presenta la desviación ΔZ para argón usando el MCI con datos de C.I. tomadas de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$

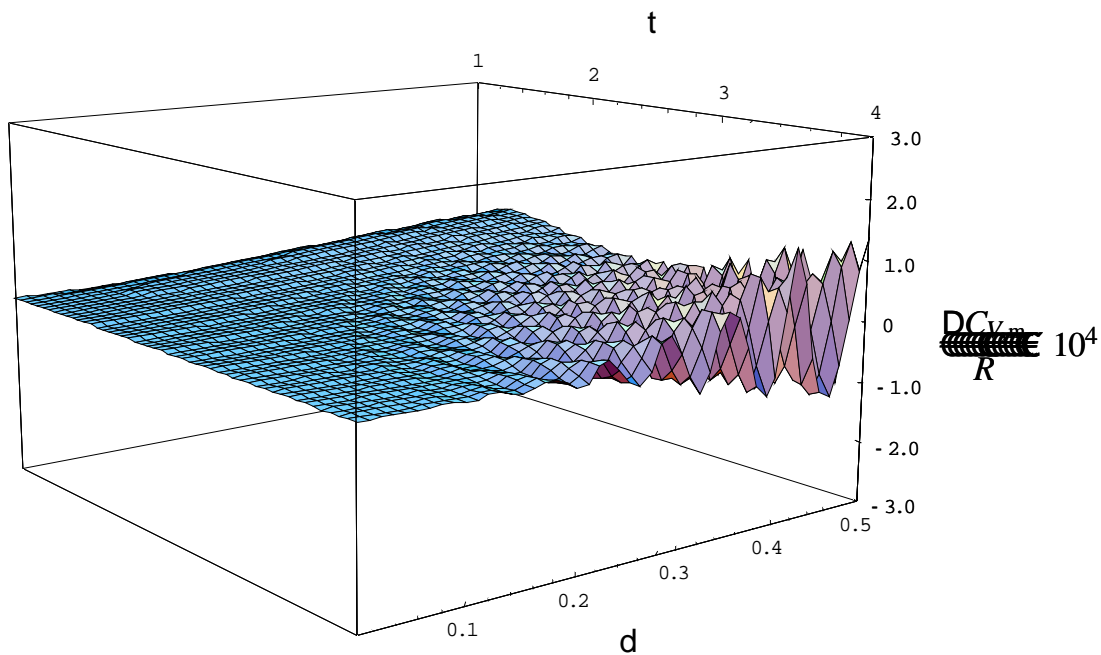


Figura 3.2. Esta gráfica presenta la desviación $\Delta C_{v,m}$ para argón usando el MCI con datos de C.I. tomadas de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$

superficies de ΔZ y de $\Delta C_{V,m}$ se ven perturbadas cuando existe un error en las condiciones iniciales sobre Z , y más aún, la forma en que las superficies se ven perturbadas cuando existen errores en las condiciones iniciales para Z aunados a la interpolación de los datos de velocidad del sonido.

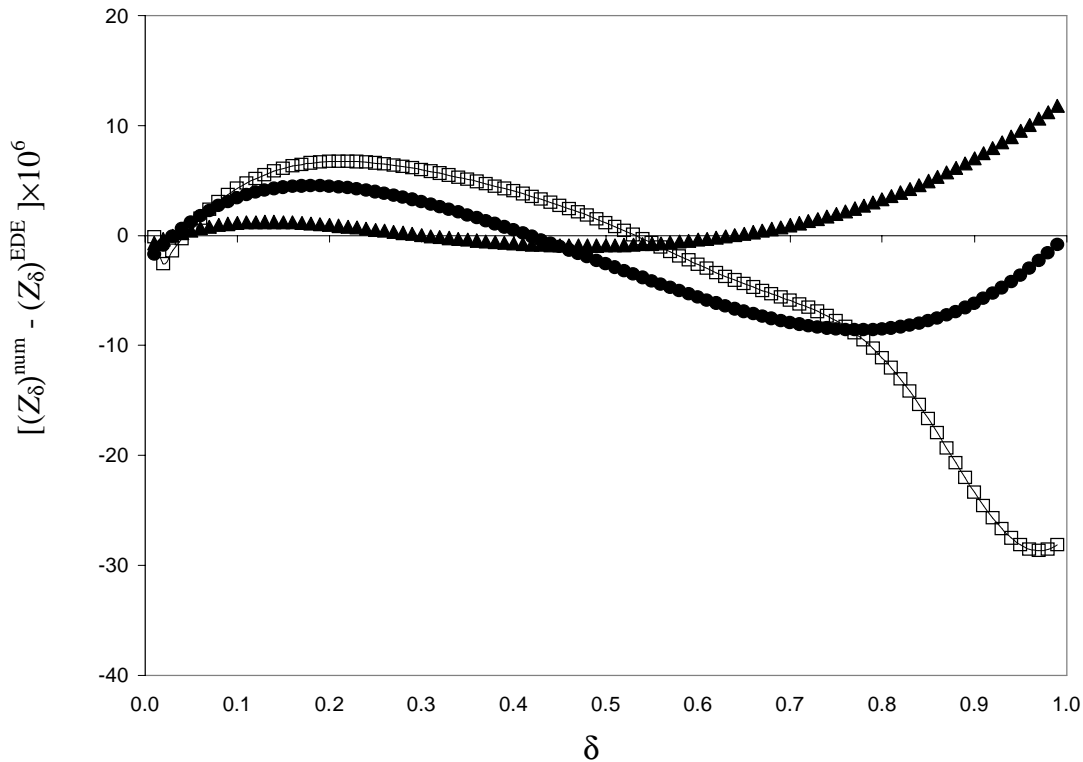


Figura 3.3. Esta gráfica presenta el error de truncación de Z_δ con $\Delta\delta= 0.01$.
 Isoterma $\tau = 1$ (150.687 K) \square Isoterma $\tau = 1.06$ (160 K) \bullet Isoterma $\tau = 1.24$
 (187.5 K) \blacktriangle

Por lo tanto, para tener una idea más clara de la formación de las ondulaciones en las superficies de ΔZ y $\Delta C_{V,m}$, a continuación se analiza la forma en que la interpolación de los datos experimentales de la función F , así como los errores en las condiciones iniciales perturban la solución del problema.

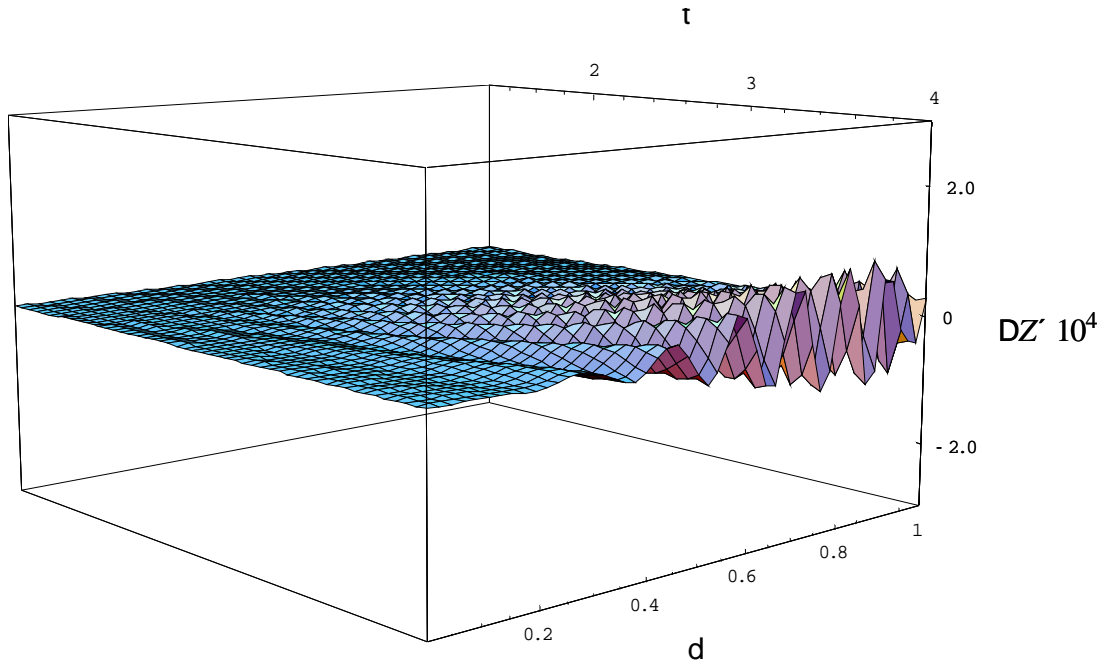


Figura 3.4. Esta gráfica presenta la desviación ΔZ para argón usando el MCI con interpolación de datos y C.I. tomadas de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$

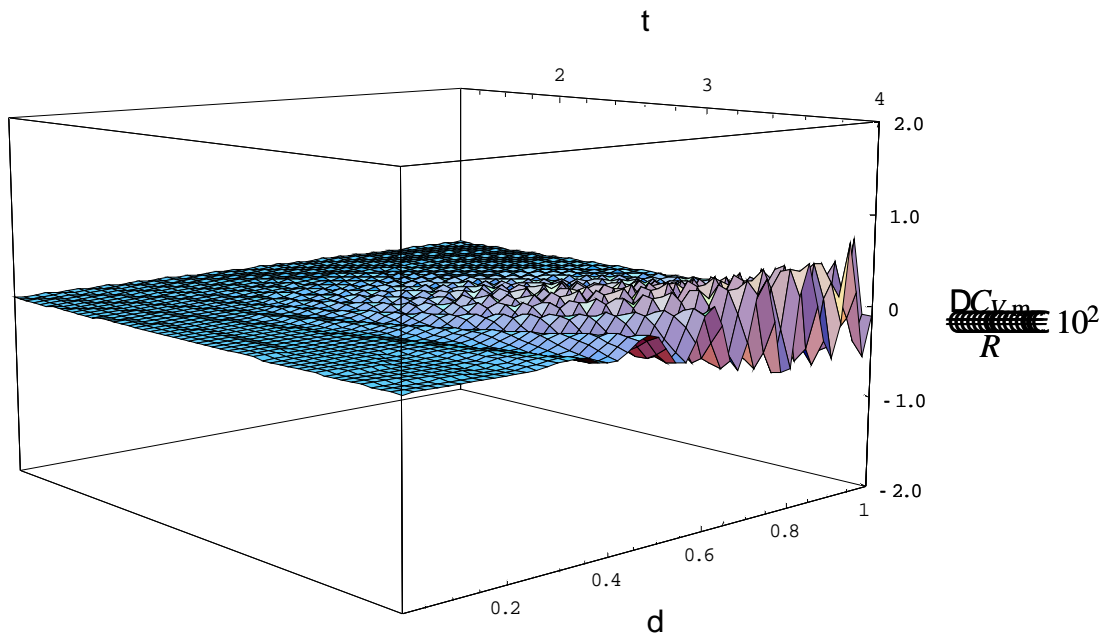


Figura 3.5. Esta gráfica presenta la desviación $\Delta C_{v,m}$ para argón usando el MCI con interpolación de datos y C.I. tomadas de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta \rho = 0.01\rho^c$

Las superficies obtenidas al usar la interpolación de datos de F en el MCI se muestran en la figura 3.4 y figura 3.5, en donde es claro el notable efecto que produce la interpolación; en estas gráficas se observa como las ondulaciones se han amplificado en la región de altas temperaturas y densidades. Hay que resaltar que la escala de la figura 3.4 es cien veces más grande que la escala de la figura 3.1, y lo mismo pasa entre las figuras 3.5 y 3.2.

El siguiente paso de este análisis consistió en introducir el error en las condiciones iniciales sobre Z y el error correspondiente a los datos de F . Cabe señalar que el error (\tilde{Z}) simulado en el método numérico para Z es directamente proporcional a la densidad, es decir, el error propuesto para Z tiene la forma siguiente,

$$\tilde{Z}(T_0, \rho_n) = Z(T_0, \rho_n) + \delta \varepsilon_Z, \quad (3.1)$$

en donde δ es directamente proporcional a ρ , y ε cuantifica el error mientras que el subíndice denota a la propiedad perturbada. El valor numérico para ε_Z fue de 2×10^{-4} .

En el caso de la función F se simuló un error relativo constante (\tilde{F}) en toda la región de integración y está dado por,

$$\tilde{F}(T, \rho_n) = F(T, \rho_n)(1 + \varepsilon_F), \quad (3.2)$$

en donde el valor numérico para ε_F es de 5×10^{-5} en la región de interés.

Los valores numéricos para ε_Z y ε_F se eligieron para representar aproximadamente a la incertidumbre que se tiene en las mediciones experimentales de cada una de las funciones que han sido perturbadas; particularmente, para Z se sabe que el error lineal en densidad es el que se propaga con mayor alcance (Estrada-Alexanders y col. 1995).

Cabe señalar que al calcular la velocidad del sonido usando \tilde{F} en vez de F , las superficies de los resultados son prácticamente las mismas que las obtenidas al usar \tilde{Z} en vez de Z en las condiciones iniciales; es decir, el efecto del error en Z predomina sobre el error en F cuando se incorporan ambos en el cálculo. Las superficies obtenidas se muestran en las figura 3.6 y figura 3.7, en donde es claro el notable efecto que produce la incorporación de los errores en el método; en estas gráficas se observa como se agudizan las ondulaciones en la región de altas temperaturas y densidades; en donde alcanzan valores veinte veces más grandes en ΔZ y $\Delta C_{V,m}$ en comparación con las figuras 3.4 y 3.5 respectivamente.

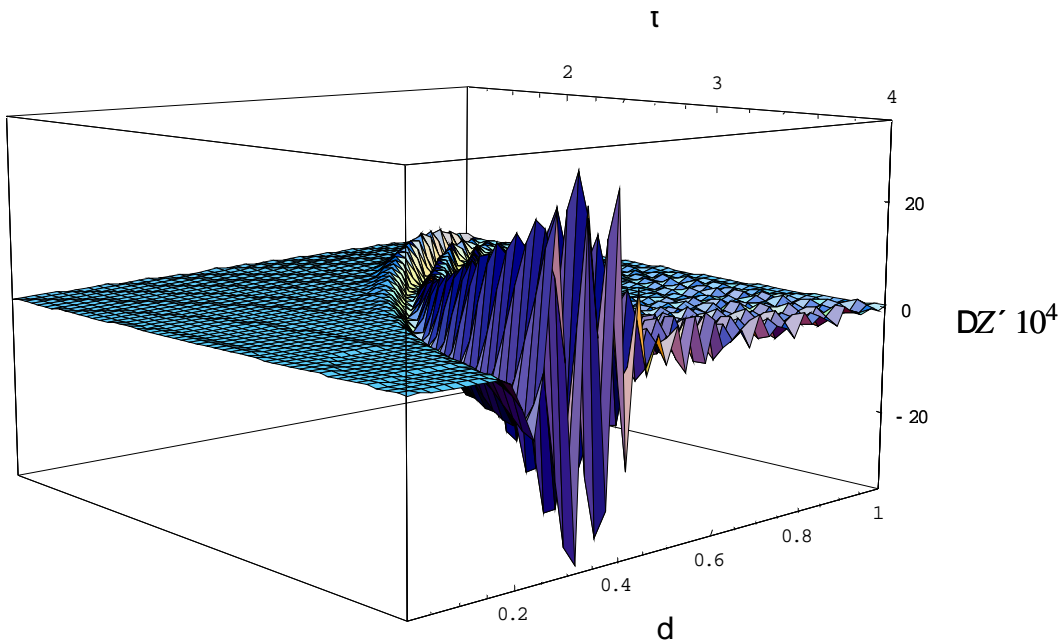


Figura 3.6. Esta gráfica presenta la desviación ΔZ para argón usando el MCI con un error de 2×10^{-4} en C.I. sobre Z proporcional a ρ y un error en u de 5×10^{-5} . Las C.I. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K con $\Delta \rho = 0.01\rho^c$

Es claro que en cada una de las figuras 3.6 y 3.7, la desviación de cada una de las propiedades obtenidas puede alcanzar hasta el 20 % para el $\Delta C_{V,m}$ y hasta el 0.2 % para el ΔZ . Recordando que Z se puede medir con una exactitud mejor a 2×10^{-4} , resulta claro que

la desviación mostrada en la figura 3.6 está fuera de la incertidumbre experimental por un factor de diez. En el caso de la figura 3.7 la situación se agrava aún más y en este caso las desviaciones llegan a ser al menos 40 veces más grandes que las incertidumbres experimentales de las determinaciones más precisas ($\approx 0.5\%$ en ambas capacidades).

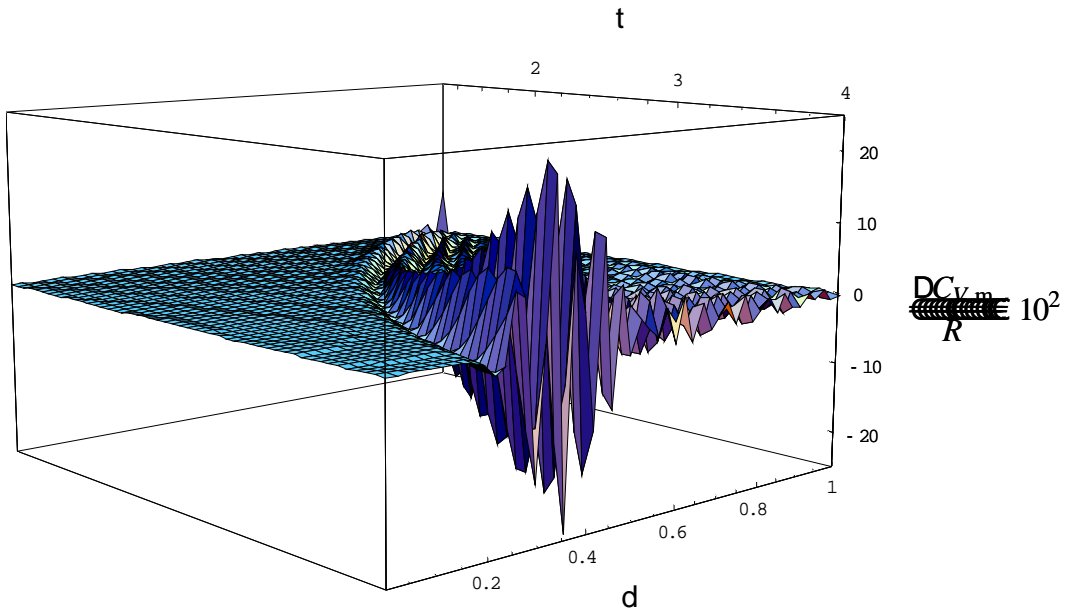


Figura 3.7. Esta gráfica presenta la desviación $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCI con un error de 2×10^{-4} en C.I. sobre Z proporcional a ρ y un error en u de 5×10^{-5} . Las C.I. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K con $\Delta \rho = 0.01\rho^c$

3.2 Método de Condiciones de Frontera (MCF).

En vista de los resultados obtenidos en la sección anterior, es necesario buscar una alternativa para el cálculo de las propiedades termodinámicas de forma numérica. Aquí presentamos el método de condiciones de frontera, ésta es una nueva propuesta para integrar las ecuaciones (2.16) y (2.22). La idea fundamental es transformar el sistema de ecuaciones (2.16) y (2.22) en una sola ecuación diferencial en Z y en la cual aparecen términos no lineales.

3.2.1 Planteamiento general.

Para formular el MCF, partimos de la ecuación (2.33), en donde $C_{V,m}$ está expresado en función de Z , de las primeras derivadas de Z y de F . Derivamos la expresión (2.33) con respecto a la densidad ρ_n manteniendo la temperatura constante para obtener,

$$\left(C_{V,m}\right)_\rho = \frac{2R(Z+TZ_T)(Z_\rho + TZ_{T\rho})}{F - (Z + \rho_n Z_\rho)} + \frac{R(Z+TZ_T)^2(2Z_\rho + \rho_n Z_{\rho\rho} - F_\rho)}{[F - (Z + \rho_n Z_\rho)]^2}, \quad (3.3)$$

y esta derivada la igualamos con la expresión (2.22),

$$-\frac{R}{\rho_n}(2TZ_T + T^2 Z_{TT}) = \frac{2R(Z+TZ_T)(Z_\rho + TZ_{T\rho})}{F - (Z + \rho_n Z_\rho)} + \frac{R(Z+TZ_T)^2(2Z_\rho + \rho_n Z_{\rho\rho} - F_\rho)}{[F - (Z + \rho_n Z_\rho)]^2}, \quad (3.4)$$

para eliminar $C_{V,m}$ del sistema de ecuaciones a favor de una ecuación diferencial de segundo orden en Z . Después de agrupar términos tenemos que,

$$AZ_{TT} + BZ_{T\rho} + CZ_{\rho\rho} = G, \quad (3.5)$$

donde los coeficientes de las derivadas de segundo orden son $A = (aT)^2$, $B = 2T\rho_n ac$, $C = (c\rho_n)^2$. Las funciones a , c y G están dadas por,

$$\left. \begin{aligned} a &= F - (Z + \rho_n Z_\rho), \\ c &= Z + TZ_T, \\ G &= c^2 (\rho_n F_\rho - 2\rho_n Z_\rho) - a^2 (2TZ_T) - 2ac\rho_n Z_\rho. \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

Hay que hacer notar que F y Z son funciones de las variables independientes y que las funciones a , c y G son independientes de las segundas derivadas de Z ; por lo tanto, (3.5) es la forma canónica de la ecuación diferencial no-lineal que satisface Z . Es fácil percatarse que (3.5) es una ecuación parabólica en todo el plano (T, ρ_n) , es decir, $B^2 - 4AC = 0$, con $A \geq 0$ y $C \geq 0$.

La ecuación (3.5) se puede resolver, sujeta a condiciones de frontera en Z , al aproximar las derivadas parciales por diferencias finitas. Con este esquema de discretización, se genera un sistema de ecuaciones no lineales, pero algebraicas, que relacionan a los valores de Z en el interior de la región limitada por las condiciones de frontera y los valores de F .

En vez de utilizar T y ρ_n directamente en el proceso de discretización, es conveniente introducir las variables reducidas τ y δ para manejar cantidades cercanas a la unidad. Como las derivadas parciales de Z y F siempre están multiplicadas por la correspondiente variable a la potencia n igual al orden de la derivada, se satisface la siguiente relación,

$$X^n (\partial^n Y / \partial X^n) = x^n (\partial^n Y / \partial x^n), \quad (3.7)$$

donde Y representa a Z o F , mientras que X denota a T o ρ_n y x denota a su respectiva variable reducida τ o δ . Así mismo, la derivada cruzada se puede escribir en términos de τ y δ como sigue,

$$T\rho(\partial^2 Z / \partial T \partial \rho) = \tau\delta(\partial^2 Z / \partial \tau \partial \delta). \quad (3.8)$$

Las propiedades (3.7) y (3.8) garantizan que tanto (3.5) como (3.6) tienen la misma forma funcional cuando se introducen τ y δ , y basta con intercambiar las variables.

Como el discriminante de la forma canónica es cero, la ecuación (3.5) se puede simplificar en términos de las funciones a y c definidas en (3.6) y de lo cual obtenemos,

$$a^2(\tau^2 Z_{\tau\tau} + 2\tau Z_{\tau}) + 2ac(\delta\tau Z_{\delta\tau} + \delta Z_{\delta}) + c^2(\delta^2 Z_{\delta\delta} + 2\delta Z_{\delta} - \delta F_{\delta}) = 0. \quad (3.9)$$

Aquí a y c deben ser expresadas en función de τ y δ también.

El siguiente paso es discretizar la función Z y sus derivadas. Para ello definimos que el valor Z en el dominio de (τ, δ) está dado por $Z_{ji} = Z(\tau_j, \delta_i)$, donde $\tau_j = j\Delta\tau$ y $\delta_i = i\Delta\delta$, son variables discretizadas iguales a algún múltiplo de $\Delta\tau$ y $\Delta\delta$; estos últimos, corresponden al tamaño de la retícula en donde se va a resolver (3.9). De esta forma $F(\tau, \delta)$ -y cualquier otra función termodinámica- se representará por un par de índices discretos, $F_{j,i}$. Conviene que el índice j (i) tome valores enteros empezando con un entero positivo j_0 (i_0) hasta el entero $j_{\max} = j_0 + J + 1$ ($i_{\max} = i_0 + I + 1$); estos valores sitúan las condiciones de frontera a lo largo de dos isothermas, con $j = j_0$ ó j_{\max} , y de dos isócoras con $i = i_0$ ó i_{\max} . De esta manera el dominio de la función es un rectángulo en el plano (τ, δ) y la malla tiene J puntos internos y $2(J+I+2)$ puntos que definen la frontera y en donde las condiciones de frontera de Z deben ser proporcionadas. Así pues, la malla se localiza por los valores j_0 e i_0 y su extensión está determinada por los valores J e I .

Cada una de las derivadas parciales que aparecen en (3.9) tienen una estructura del tipo (3.7) o (3.8); por lo tanto, al ser calculadas por medio de diferencias finitas centradas alrededor del punto $Z_{j,i}$ a primera aproximación dan como resultado,

$$\left. \begin{aligned} \tau Z_{\tau} &\approx (j/2)\{Z_{j+1,i} - Z_{j-1,i}\} \\ \tau^2 Z_{\tau\tau} &\approx j^2\{Z_{j+1,i} - 2Z_{j,i} + Z_{j-1,i}\} \\ \delta Z_{\delta} &\approx (i/2)\{Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1}\} \\ \delta^2 Z_{\delta\delta} &\approx i^2\{Z_{j,i+1} - 2Z_{j,i} + Z_{j,i-1}\} \\ \tau\delta Z_{\tau\delta} &\approx (ji/4)\{Z_{j+1,i+1} - Z_{j+1,i-1} - Z_{j-1,i+1} + Z_{j-1,i-1}\} \end{aligned} \right\}, \quad (3.10)$$

en donde el error de truncación es de orden cuadrático en $\Delta\tau$ o $\Delta\delta$, para las cinco fórmulas. Con este esquema de discretización, la ecuación (3.9) se transforma en una ecuación cúbica en $Z_{j,i}$,

$$(Z_{j,i})^3 + b_2(Z_{j,i})^2 + b_1Z_{j,i} + b_0 = 0. \quad (3.11)$$

en donde $Z_{j,i}$ es un punto interno de la malla.

Los coeficientes b_i , son funciones de los ocho vecinos de $Z_{j,i}$ y de $F_{j,i}$, $F_{j,i+1}$, $F_{j,i-1}$ y están dados por,

$$\begin{aligned} b_2 = & -\{j[(j+1)Z_{j+1,i} + (j-1)Z_{j-1,i} + 4jF_{j,i} - 2ij(Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1})] + \\ & i[(i+1)Z_{j,i+1} + (i-1)Z_{j,i-1} - (F_{j,i+1} - F_{j,i-1})/2 - 2ij(Z_{j+1,i} - Z_{j-1,i})] - \\ & i[(j/2)(Z_{j+1,i+1} - Z_{j+1,i-1} - Z_{j-1,i+1} + Z_{j-1,i-1}) + Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1}]\}/\{2[j^2 + i^2]\}, \end{aligned} \quad (3.12.a)$$

$$\begin{aligned} b_1 = & \{2j[F_{j,i} - (i/2)(Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1})][(j+1)Z_{j+1,i} + (j-1)Z_{j-1,i} + jF_{j,i} - (ij/2)(Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1})] \\ & + ij\{(ij/2)(Z_{j+1,i} - Z_{j-1,i})^2 - [Z_{j+1,i} - Z_{j-1,i}][(i+1)Z_{j,i+1} + (i-1)Z_{j,i-1} - (F_{j,i+1} - F_{j,i-1})/2]\} \\ & - i[(j/2)(Z_{j+1,i+1} - Z_{j+1,i-1} - Z_{j-1,i+1} + Z_{j-1,i-1}) + Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1}] \times \\ & [F_{j,i} - (i/2)(Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1}) - (j/2)(Z_{j+1,i} - Z_{j-1,i})]\}/\{2[j^2 + i^2]\}, \end{aligned} \quad (3.12.b)$$

$$\begin{aligned}
b_0 = & -\left\{j[F_{j,i} - (i/2)(Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1})]^2[(j+1)Z_{j+1,i} + (j-1)Z_{j-1,i}] + \right. \\
& i[(j/2)(Z_{j+1,i} - Z_{j-1,i})]^2[(i+1)Z_{j,i+1} + (i-1)Z_{j,i-1} - (F_{j,i+1} - F_{j,i-1})/2] + \\
& i[(j/2)(Z_{j+1,i+1} - Z_{j+1,i-1} - Z_{j-1,i+1} + Z_{j-1,i-1}) + Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1}] \times \\
& \left. (j/2)[Z_{j+1,i} - Z_{j-1,i}][F_{j,i} - (i/2)(Z_{j,i+1} - Z_{j,i-1})]\right\} / \left\{2[j^2 + i^2]\right\} \quad (3.12.c)
\end{aligned}$$

Hay una ecuación cúbica del tipo (3.11) por cada punto en el interior de la malla en donde se ha discretizado Z . Por lo tanto, hay que resolver un sistema de JI ecuaciones no lineales sin contar con una representación matricial simple para ello. La manera de resolver este problema es usar un método iterativo para resolver el sistema de ecuaciones. En general cualquier método iterativo propone valores iniciales $Z_{j,i}^{(0)}$ para los puntos internos de la malla y en cada iteración, se resuelve (3.11) para todos y cada uno de los puntos, recorriendo la malla por isócoras y siempre en el sentido de menor a mayor temperatura. Brevemente, el valor de $Z_{j,i}^{(n+1)}$ en la iteración $(n+1)$ se obtiene como,

$$Z_{j,i}^{(n+1)} = g_{j,i}(Z_{j-1,i-1}^{(n+1)}, Z_{j-1,i}^{(n+1)}, Z_{j,i-1}^{(n+1)}, Z_{j+1,i-1}^{(n+1)}, Z_{j-1,i+1}^{(n)}, Z_{j,i+1}^{(n)}, Z_{j+1,i}^{(n)}, Z_{j+1,i+1}^{(n)}), \quad (3.13)$$

en donde $g_{j,i}$ representa la raíz de la ecuación cúbica (3.11). Después de un gran número de pasos, el sistema converge a ciertos valores en donde los cambios entre dos iteraciones sucesivas son más pequeños que una tolerancia dada. La forma de evaluar esta convergencia, es calcular el valor de la raíz cuadrada del promedio de las desviaciones al cuadrado (rms) entre dos iteraciones sucesivas para ΔZ y si el cambio de la rms es menor que el valor de la tolerancia se considera que el método ha convergido. El valor de la tolerancia utilizado es de 1×10^{-8} .

3.2.2 Desarrollo del algoritmo numérico.

En esta sección se dará una descripción de las diferentes etapas que constituyeron el desarrollo del código del MCF para resolver numéricamente el sistema de ecuaciones obtenidas en el capítulo 2, y la presentación de estas etapas se abordarán bajo el siguiente esquema: (a) incremento de los pasos, (b) tamaño de los arreglos, (c) método iterativo y solución de la ecuación cúbica, (d) análisis de las derivadas, (e) interpolación de datos de la función F , (f) alternativas exploradas para la solución del problema.

Es importante señalar que en esta sección se presentan las diferentes pruebas y análisis realizados a los diferentes parámetros requeridos por el código del MCF para obtener resultados óptimos en el proceso de la integración numérica. Es de suma importancia mencionar que la región de estudio utilizada en esta serie de pruebas no corresponde a la región en que se realizó la integración numérica final con el MCF y cuyos resultados se muestran en el capítulo correspondiente.

Como punto de partida de este análisis se optó por trabajar en la misma región en donde se analizaron los resultados del MCI, a saber $\delta \in [0, 0.5]$ y $\tau \in [1, 4]$ que llamaremos región I; esta región se amplió posteriormente hasta densidades de $0.7\rho^c$ manteniendo la misma región en temperatura y a la cual la llamaremos región II.

Como ya se mencionó con anterioridad las condiciones de frontera y la velocidad del sonido se tomaron de la EDE correspondiente.

a) Incremento de los pasos.

En todo análisis practicado a una ecuación diferencial parcial en donde se utilizan métodos numéricos para resolverse, es fácil observar que la convergencia del método está ligada al tamaño en el incremento de los pasos. En nuestro muy particular caso tenemos que la ecuación discretizada no depende explícitamente del tamaño del incremento de los pasos y debido a que (3.10) es una ecuación no-lineal, hasta la fecha no se conoce algún criterio general para la convergencia del método y tampoco alguna restricción entre los mismos incrementos de los pasos.

Como era de esperarse, el primer problema que presentó el código fue debido a su gran sensibilidad al valor del incremento del paso, pues la rms podía aumentar o disminuir; es decir, la convergencia estaba íntimamente ligada a los valores del incremento del paso para τ y δ . Dada esta gran sensibilidad se comenzó a explorar valores para los incrementos de los pasos en ambas direcciones semejantes a los utilizados en el MCI.

Después de una serie de pruebas se encontró que los valores para los incrementos debían satisfacer las siguientes restricciones: (a) en la región I, el incremento en δ debía ser menor o igual que el incremento en τ , y (b) para la región II, el incremento en δ debía ser estrictamente menor que el incremento en τ . El valor de los incrementos con los cuales se trabajó y permitían mejorar los resultados obtenidos con el MCI son de $\Delta\tau = \Delta\delta = .01$ y $\Delta\tau = \Delta\delta = .001$. Con estos incrementos nos fue muy difícil acercarnos a la región crítica, pues la superficie de ΔZ se veía muy afectada y no permitía que la rms disminuyera; por esta razón nos concretamos a estudiar la región I. La justificación para excluir la región crítica se dará en la sección del análisis de las derivadas.

Una vez que se decidió excluir la región crítica, nos percatamos de que era suficiente trabajar con $\Delta\tau = \Delta\delta = .01$ y $\Delta\tau = \Delta\delta = .001$ en la región $\delta \in [0, 1]$ y $\tau \in [1.25, 4]$. Con estos valores para el incremento de los pasos en la región antes mencionada las superficies de ΔZ y $\Delta C_{V,m}$ tienen valores menores que la tolerancia deseada. En el caso de ΔZ la tolerancia fue de $\pm 8 \times 10^{-6}$ y para $\Delta C_{V,m}$ de $\pm 4 \times 10^{-4}$.

b) Tamaño de los arreglos.

El tamaño de los arreglos se ve restringido principalmente por la capacidad de computo disponible, el cual restringe a su vez el tiempo que le toma a la computadora completar los cálculos numéricos. El desarrollo de la investigación se llevó a cabo en su mayor parte en una computadora pentium 4 a 1.7 GHz con 384 Mb de memoria RAM; con este equipo solo es posible trabajar con mallas de hasta 120 000 puntos. Aún con esta computadora el tiempo necesario para realizar los cálculos le puede llevar hasta ocho días en el caso de la malla de 120 000 puntos. El tamaño de la malla mantiene una dependencia directa con el incremento de los pasos, de la región de estudio y de la precisión que se quiera alcanzar en los resultados.

Por ejemplo, en el caso de la región $\delta \in [0.5, 0.7]$ y $\tau \in [1, 1.25]$ se ocuparon los siguientes incrementos para los pasos $\Delta\tau = \Delta\delta = .001$ para obtener una rms de 1.2×10^{-7} en ΔZ con una malla de 50 000 puntos; para este cálculo se llevaron a cabo 15 830 ciclos con un tiempo estimado de seis días.

Hay que resaltar que en los casos expuestos con anterioridad, el programa se corrió sin interpolación de los datos de F ; ésto es importante, ya que al realizar la interpolación de los datos de F en el código el tiempo computacional puede reducirse hasta la mitad.

c) Método iterativo y solución de la ecuación cúbica.

Una vez que se discretiza la ecuación diferencial obtenemos una ecuación cúbica para Z y tenemos que resolver esta ecuación en cada uno de los puntos que conforman la malla, con excepción de aquellos que se encuentran sobre la frontera.

Tenemos pues un sistema de ecuaciones algebraicas con II ecuaciones cúbicas a resolver. La manera más eficiente de resolverlas es en forma iterativa. Una técnica iterativa para resolver un sistema lineal $A\mathbf{x}' = \mathbf{b}$ de $n \times n$ empieza con una aproximación inicial $\mathbf{x}^{(0)}$ a la solución \mathbf{x} , y genera una sucesión de vectores $\{\mathbf{x}^{(k)}\}_{k=0}^{\infty}$ que converge a \mathbf{x} . La mayoría de las técnicas iterativas involucran un proceso que convierte el sistema $A\mathbf{x}' = \mathbf{b}$ en un sistema equivalente de la forma $\mathbf{x} = T\mathbf{x} + \mathbf{c}$ para alguna matriz T de $n \times n$ y un vector \mathbf{c} . Ya seleccionado el vector inicial $\mathbf{x}^{(0)}$ la sucesión de vectores de solución aproximada se genera calculando $\mathbf{x}^{(k)} = T\mathbf{x}^{(k-1)} + \mathbf{c}$ para cada $k = 1, 2, 3, \dots$ (Bourden y Faires, 1985).

En primera instancia se utilizó el método iterativo de Gauss-Seidel para resolver las II ecuaciones de nuestra matriz. En este método para calcular $x_i^{(k)}$, se usan las componentes de $\mathbf{x}^{(k-1)}$. Como, para $i > 1$, $x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_{i-1}^{(k)}$ ya han sido calculadas y supuestamente son mejores aproximaciones a la solución real x_1, x_2, \dots, x_{i-1} que $x_1^{(k-1)}, x_2^{(k-1)}, \dots, x_{i-1}^{(k-1)}$, parece razonable calcular $x_i^{(k)}$ usando los valores calculados más recientemente y complementarlos con los valores $x_{i+1}^{(k-1)}, x_{i+2}^{(k-1)}, \dots, x_{n=II}^{(k-1)}$.

En los procedimientos como los métodos de Gauss-Seidel se asocia un vector residual definido por $\mathbf{r} = \mathbf{b} - A\mathbf{x}'$ con cada cálculo de una componente aproximada del vector solución. El objetivo del método consiste en generar una sucesión de aproximaciones que causen que los vectores residuales asociados converjan a cero. Para lograr una convergencia más rápida del método se recurrió al método conocido

como SOR (Successive Over-Relaxation). Este método sirve para acelerar la relajación de la solución mediante la sustitución de $\mathbf{x}^{(k)}$ como una combinación lineal de $\mathbf{x}^{(k-1)}$ y $\mathbf{x}^{(k)}$ por medio de un parámetro ω ; este parámetro tiene un valor numérico que varía entre 0 y 2.

Con el análisis realizado a un gran número de pruebas se encontró que el valor de ω que permitía relajar con mayor facilidad nuestra solución numérica era $\omega = 1.75$; este valor se ha utilizado en todos los códigos desarrollados hasta la fecha. La mejoría en la convergencia del método se puede observar en la figura 3.8.

Una vez que sabemos como se resuelve las JI ecuaciones cúbicas, nos falta describir como se resuelve cada una de las ecuaciones cúbicas que conforman la malla.

La primera opción explorada para resolver las ecuaciones cúbicas para Z fue la de utilizar el método de Newton-Raphson. En general este método proporciona resultados muy precisos para localizar la raíz del polinomio, pero en nuestro caso presentó un pequeño problema en la región de baja densidad.

Cuando la región de estudio está restringida a un intervalo pequeño en temperatura el Newton-Raphson resuelve de forma satisfactoria el polinomio cúbico; es decir, si el intervalo en τ no es mayor a la unidad basta con este método para obtener una muy buena solución de la ecuación; pero si el intervalo es mayor que la unidad, el método provoca un salto abrupto en la región de baja densidad, evitando reducir el valor de la rms.

En el caso en que el intervalo en τ sea mayor que la unidad, el método de Newton-Raphson no podía localizar la raíz, en la región de baja densidad, debido a que el polinomio cúbico presenta una especie de “*hombro*” cerca de la raíz y esto ocasiona

que la derivada del polinomio en cierto punto se acerque a cero y el método no converge.

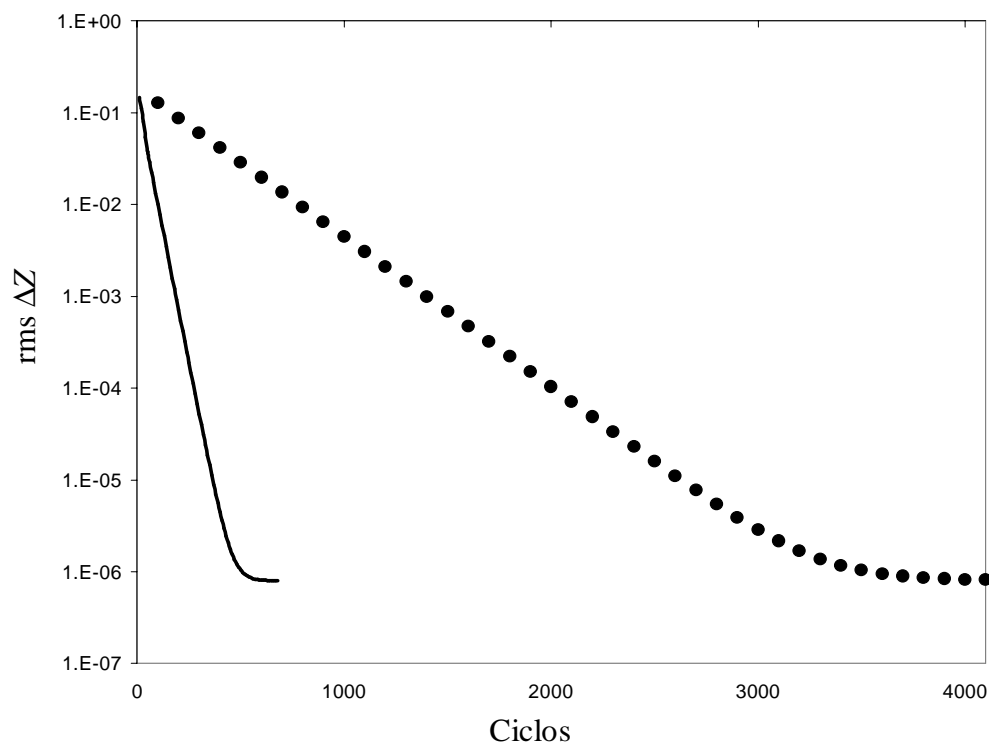


Figura 3.8. Comparación de la convergencia de la rms para el MCF, sin errores y para una malla $J=50, I=50$. SOR — $\omega=1.75$, Gauss-Seidel ● $\omega=1.0$. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

Debido a que el método de localización de raíces utilizado no era el más adecuado, nos dedicamos a buscar un método alternativo confiable para resolver la ecuación cúbica. Dentro de la literatura de métodos numéricos encontramos el método conocido como ZBREN; con este método se resolvió el problema de manera satisfactoria.

La subrutina ZBREN localiza la raíz de un polinomio de la siguiente manera. ZBREN está basado en el método de Brent, el cual combina el acotamiento de la raíz

con bisección y una interpolación inversa cuadrática para converger a partir de una vecindad donde la función se hace cero. La interpolación cuadrática inversa utiliza tres puntos previos para ajustar una función cuadrática inversa cuyo valor en $y = 0$ se toma como el siguiente valor estimado de la raíz x . En este método se debe garantizar la existencia de al menos una de las raíces del polinomio dentro de la región acotada. La ventaja de este método es que no necesita la derivada de la función para localizar la raíz y mientras la raíz se acote de forma apropiada la aparición del “*hombro*” no impide la convergencia del método. Esta subrutina mejora la localización de la raíz e impide en gran medida el salto abrupto en baja densidad. Sin embargo, la subrutina ZBREN necesita tener acotada la raíz del polinomio además de un cambio en el signo de la función al ser evaluada en los extremos del acotamiento para poder localizar la raíz; este detalle nos causó problemas sobre todo al incrementar la densidad. Se realizaron varios intentos fallidos en el acotamiento de la raíz; por ejemplo, se trató de acotar la raíz utilizando los cuatro vecinos más próximos al punto en cuestión, pero este criterio no tuvo éxito. Por lo tanto, sabemos que la subrutina ZBREN no consigue localizar la raíz del polinomio en la región de alta densidad.

Dado que ambos métodos para localizar raíces muestran algún inconveniente, se construyó un método híbrido para este fin. En el modelo híbrido se implementaron ambos métodos para resolver la ecuación cúbica. Ya que el Newton-Raphson es bueno en la localización de la raíz fuera de la región de baja densidad y que el ZBREN es capaz de resolver la ecuación cúbica en la región de baja densidad, se optó por permitir a cada método trabajar en la región en la que cada uno es más eficiente; es decir, para la región de baja densidad se utilizó el ZBREN y para el resto de la región se ocupó el Newton-Raphson.

A este método híbrido se le realizaron varias pruebas para ver hasta que valor de la densidad la subrutina ZBREN localizaba la raíz de forma correcta y la superficie para ΔZ no mostrara alguna discontinuidad debido al cambio del método para

encontrar la raíz. Después de varios intentos se decidió que la subrutina ZBREN solo se utilizara hasta una densidad reducida de $\delta \leq 0.15$ y posteriormente se ocupara el método Newton-Raphson para conocer la raíz del polinomio.

d) Análisis de las derivadas.

El análisis exhaustivo de las derivadas se llevó a cabo principalmente por la desviación sistemática de la superficie para $\Delta C_{V,m}$ que presenta a bajas temperaturas como se puede ver en la figura 3.9. Estos resultados provienen de un cálculo preliminar con el MCF.

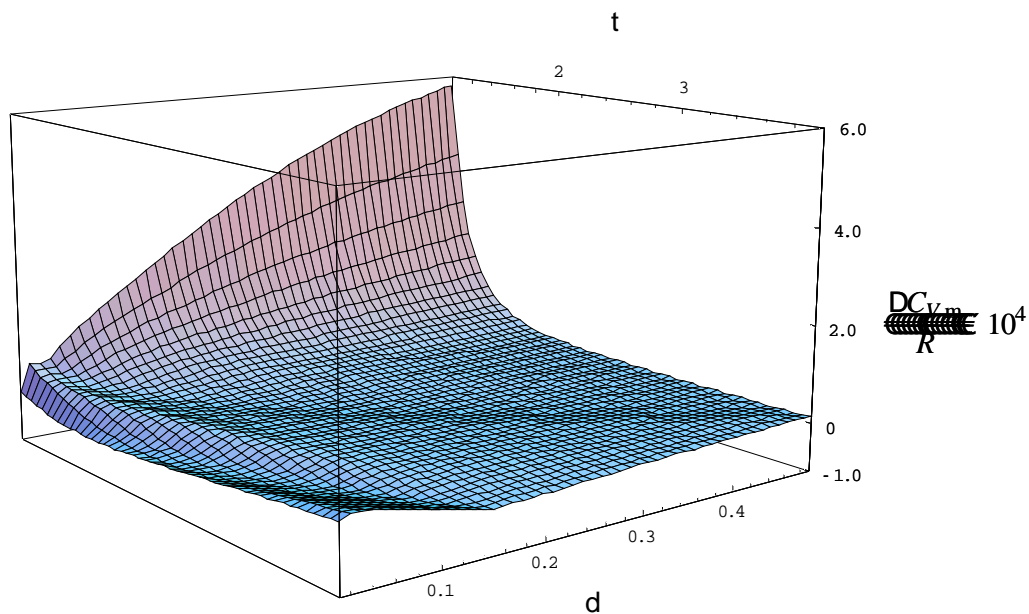


Figura 3.9. Esta gráfica presenta la desviación $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF sin interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

Es claro que la desviación sistemática de la figura 3.9 se presenta en las primeras isothermas y se agudiza conforme nos acercamos a la región crítica; sin embargo, este comportamiento no prevalece en toda la región de integración, es decir, en la región de altas temperaturas y densidades este comportamiento desaparece.

El análisis de esta desviación es importante puesto que es más grande que las ondulaciones que podemos observar en la figura 3.2. Cabe resaltar que la desviación de la figura 3.9 no se propaga a la superficie de $C_{V,m}$ obtenidas con el MCF y a diferencia del MCI cuyas ondulaciones sí se propagan a las superficie de $C_{V,m}$.

Antes de seguir adelante, vale la pena mencionar que la desviación del $\Delta C_{V,m}$ no depende de la EDE utilizada, ya que ambas ecuaciones de estado presentan el mismo comportamiento en la isoterma crítica.

La desviación sistemática de la superficie del $\Delta C_{V,m}$ de la figura 3.9, fue visible desde los primeros resultados obtenidos con el MCF. Esta desviación es la razón por la cual se decidió realizar un análisis detallado de las derivadas de Z que se utilizan para el cálculo de $C_{V,m}$. En la ecuación (2.33) se puede ver que para el cálculo de $C_{V,m}$ se necesitan las primeras derivadas de Z , las cuales están multiplicadas cada una por la variable respecto a la cual se deriva; es decir, se tiene que calcular $\rho_n Z_\rho$ y TZ_T de forma numérica a partir de los valores de Z obtenidos del MCF.

No hay que perder de vista que este análisis está encaminado a entender la desviación sistemática del $\Delta C_{V,m}$ que se presenta en la isoterma crítica y se incrementa conforma nos acercamos a la densidad crítica; en otras palabras, se puede decir que este análisis se llevó a cabo únicamente para las derivadas cerca de la región crítica que es el lugar donde la desviación del $\Delta C_{V,m}$ alcanza su máximo valor. Hay que señalar que todas las aproximaciones realizadas a las derivadas provienen de la aproximación de la función utilizando el desarrollo en series de Taylor, y el error de truncación para cada una de las derivadas es de orden cuadrático en el incremento del argumento de la función.

Para el análisis practicado a las funciones mencionadas anteriormente se utilizaron tres tipos de aproximaciones en su cálculo. A continuación se da a conocer cada una de estas aproximaciones.

El primer tipo de aproximación en las derivadas que se realizó, fue de diferencias finitas centradas con espaciamiento regular; para su cálculo solo es necesario conocer los dos vecinos más próximos, es decir, la derivada de cualquier función en el punto $f(x)$ se aproxima como,

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x}. \quad (3.14)$$

El segundo tipo de aproximación consiste en estimar la derivada no solo en los puntos internos de la malla sino también sobre la frontera. Con la ecuación (3.14) no se puede calcular la derivada sobre la frontera. Entonces, para poder estimar la derivada sobre la frontera se usó la fórmula propuesta por Estrada-Alexanders y Trusler 1996. Esta fórmula calcula la derivada de una función $f(x_j)$ para la cual no se conoce la función $f(x_{j+1})$ mediante la expresión,

$$f'(x_j) = \frac{4f(x_j) - 7f(x_{j-1}) + 4f(x_{j-2}) - f(x_{j-3})}{2\Delta x}. \quad (3.15)$$

Se puede decir que (3.15) es una extrapolación suave de la fórmula de tres puntos y no en sí una aproximación de la derivada en diferencias finitas de cuatro puntos. En éste caso se usó la fórmula (3.14) para calcular las derivadas en todos los puntos internos de la malla.

El último tipo de aproximación fue una aproximación en diferencias finitas centradas de cinco puntos,

$$f'(x_j) = \frac{-f(x_{j+2}) + 8f(x_{j+1}) - 8f(x_{j-1}) + f(x_{j-2})}{12\Delta x}; \quad (3.16)$$

con esta aproximación se pueden calcular las derivadas en cualquier parte de la región de integración salvo en las fronteras y en los puntos más próximos a éstas, es decir, se tienen que excluir los dos puntos más próximos a la frontera para el cálculo.

En el programa se calcularon $\rho_n Z_\rho$ y TZ_T ambas con la misma aproximación y usando cada una de las tres aproximaciones ya mencionadas. Encontramos que las aproximaciones dadas por (3.14) y (3.15) presentaban el mismo tipo de desviación para el $\Delta C_{V,m}$ mientras que la aproximación dada por (3.16) reducía ligeramente esta desviación. Lo anterior apuntaba a que esta desviación era producto de la región de estudio y no en sí una mejoría del cálculo de la derivada proporcionada por (3.16).

Por esta razón, se puso mucha atención al comportamiento de la EDE cerca de la región crítica, en donde los cambios en Z son más pronunciados y es donde la curvatura de la superficie toma los valores más grandes. Para corregir este problema decidimos excluir la región crítica para la predicción de las superficies de $C_{V,m}$ y Z ; ésto es prácticamente lo mismo que utilizar (3.16) para aproximar las derivadas.

Después de un gran número de pruebas realizadas se encontró que la región de estudio para el método de integración debía ser $\delta \in [0, 1]$ y $\tau \in [1.25, 4]$. Es importante recalcar que esta es la razón principal por la cual la región de integración excluye a la región crítica, es decir, en esta región el error de truncación asociado a las derivadas es tan grande como el que se muestra en la figura 3.3 y que produce la desviación abrupta del $\Delta C_{V,m}$ mostrada en la figura 3.9. Por último hay que mencionar que cualquiera de los tres tipos de aproximación son bastante buenos fuera de la región crítica y cualquiera de ellos da excelentes resultados.

e) Interpolación de datos de la función F .

La interpolación de datos es necesaria ya que uno de los principales objetivos de predecir propiedades termodinámicas a partir de datos de u , es precisamente la de no tener tantos datos experimentales como puntos de la malla, es decir, de nada sirve tener un método numérico para resolver la ecuación diferencial para una malla de 25 000 puntos, si se necesitan 25 000 datos experimentales para construir las superficies de interés; lo ideal es usar 500 puntos para construir una malla que consta de 25 000 puntos y de esta forma predecir las propiedades de algún fluido con gran precisión.

En el proceso de interpolación, en lugar de interpolar en las variables τ y δ , se conoce que es más conveniente realizar interpolaciones en $\tau' = 1/\tau$, en donde el espaciamiento de las K isothermas utilizadas es uniforme en inversos de temperatura. Con ésto se consigue tener más isothermas cercanas a $\tau = 1$ y se van espaciando conforme τ va creciendo. La razón principal para interpolar en inversos de temperatura, se debe a que la superficie de F es más suave en esta representación.

Dentro del proceso de interpolación, exploramos la interpolación bilineal y la bicúbica, en donde encontramos que el resultado de este tipo de interpolaciones introducía un error similar al error experimental en las superficies obtenidas para ΔZ cuando se utilizaba la interpolación de los datos dentro del código.

En nuestro método numérico se realizó una interpolación en polinomios de Lagrange de quinto grado en ambas direcciones.

Como punto de partida para el proceso de interpolación, se debe construir una malla para los datos de la función F , estos datos serán medulares en el proceso de la interpolación. Esta malla debe de constar de K isothermas y L isócoras, teniendo un

total de KL puntos experimentales o datos. Lo ideal para este proceso es que $KL \ll JI$; ya que la malla con JI puntos internos es en realidad una malla que consta de JI ecuaciones cúbicas asociadas al factor de compresión.

Una vez construida la malla para F , se procede a realizar una interpolación bidimensional, que consta de dos interpolaciones unidimensionales. La primera interpolación unidimensional, se hace en densidad, en donde nos auxiliamos por un refinamiento de la malla de F , con lo cual se consigue tener valores fáciles de interpolar linealmente y posteriormente se realiza la interpolación en temperatura. Esto es necesario sí y solo sí, el punto para el cual se necesita conocer la función F no concuerda con algún punto de la malla de F .

El proceso de la interpolación comienza por el refinamiento de la malla de F , ésto se consigue introduciendo una serie de isócoras auxiliares en la malla y las cuales son producto de la interpolación en polinomios de Lagrange de quinto orden para cada una de las isothermas de la malla de F . Ya refinada la malla de F , se lleva a cabo finalmente una interpolación lineal en la dirección de δ , pero ahora utilizando los valores de la función más próximos al punto en cuestión pero de la malla refinada. Una vez realizada la interpolación en densidad, se procede a realizar la interpolación en polinomios de Lagrange de quinto orden en temperatura utilizando los valores de la malla F . La localización de los valores de densidad y temperatura se logra con el uso de un puntero para cada una de las direcciones; y el número auxiliar de isócoras se elige teniendo en cuenta que la precisión de la interpolación lineal no se vea comprometida por el espaciamiento de estas isócoras.

En el análisis de la interpolación de los datos encontramos que eran suficientes diez isócoras y diez isothermas para la malla JI de 27 500 puntos internos; y que bastaba con un refinamiento de 25 isócoras intermedias para optimizar el código.

f) Alternativa explorada para la solución del problema.

En esta sección, se darán los por menores de las alternativas exploradas durante el desarrollo del algoritmo; es importante recalcar, que dentro de estas alternativas propuestas para resolver el problema se haga referencia a las secciones anteriores. Cabe señalar que en esta sección se describen las tres siguientes formas alternativas: (a) división de la región II en cuatro subregiones no independientes entre sí para construir las superficies ΔZ y $\Delta C_{V,m}$; (b) división de la región II en cuatro subregiones independientes entre sí para construir las superficies ΔZ y $\Delta C_{V,m}$; (c) el método Peaceman-Rachford. Estas opciones de estudio se detallan a continuación.

A partir del primer algoritmo codificado, nos percatamos que el programa era susceptible al incremento de los pasos, y el incremento está íntimamente relacionado con la convergencia del método. Por lo tanto, se diseñó un código que fuera capaz de modificar el incremento de los pasos de manera automática; es decir, sabíamos que en la región de baja densidad y cerca de la región crítica el código tenía problemas para construir la superficie para ΔZ ; por esta razón se trató de resolver este problema modificando el espaciamiento de los puntos dentro de la malla en estas regiones de forma automatizada.

Para estos casos se necesitó ajustar el código de manera tal que fuera posible localizar el valor de τ y δ en donde se aplica el incremento o disminución en el paso para cada una de las direcciones. A los valores correspondientes asociados a τ y δ a partir de los cuales se cambia el valor del incremento en el paso, se les llamará por el resto de la tesis isoterma e isócora de corte respectivamente.

En la primera opción construimos para cada subregión la correspondiente superficie para ΔZ y $\Delta C_{V,m}$ con dos incrementos diferentes para el paso en τ y δ en cada estas superficies.

En esta forma de atacar el problema se encontró que ambas superficies tenían un salto abrupto en las condiciones de corte y ésto daba resultados con cierto tipo de inconsistencia en las condiciones de corte. Debido al tiempo que le tomaba a la computadora construir estas superficies se optó por abandonar este esquema de solución.

En la segunda opción se construyó de forma independiente para cada subregión las superficies para ΔZ y $\Delta C_{V,m}$ con dos incrementos diferentes para el paso en τ y δ ; en donde cada subregión está delimitada por las mismas condiciones impuestas en las fronteras de la región de integración; por esta razón decimos que cada una de estas subregiones son independiente entre sí. Una vez generados los valores numéricos para cada una de estas subregiones con el programa, los datos obtenidos se interpolan para tener toda la región de estudio en una sola superficie. Este esquema nos llevó a una muy buena solución de la integración, pero el tiempo que le tomaba a la computadora construir la superficie completa para cada propiedad termodinámica seguía siendo demasiado grande. En este esquema de integración encontramos ventajas y desventajas.

La ventaja que presenta esta opción es que la rms se puede mejorar hasta en un orden de magnitud mediante un refinamiento de la región de interés; es decir, si uno quiere que la solución sea muy buena lo indicado es refinar la malla tanto como el equipo de cómputo lo permita y de esta forma mejorar los resultados; el análisis sobre la limitación de cómputo se discutió ya con anterioridad en la sección de tamaño de los arreglos.

Las desventajas de dividir la región de interés en subregiones son: (a) el tiempo que le toma a la computadora construir cada una de las superficies, (b) como ya se mencionó con anterioridad, el incremento de los pasos, no pueden tener valores cualesquiera; es decir, hay que buscar los incrementos que permitan al programa

disminuir la rms, (c) en esta versión, se necesita una isoterma y una isócora más de datos.

En los resultados obtenidos encontramos una rms para ΔZ menor de 1×10^{-6} , la cual mejora los resultados. En el caso de $\Delta C_{V,m}$ es visible el error sistemático en las primeras isotermas para cada subregión independientemente de si la región de interés se ha subdividido o no, es decir, el error es visible para cada submalla aún cuando la integración se ha realizado en forma independiente.

La otra alternativa explorada consistió en implementar una versión del “*método theta*”, que está descrito a detalle en la literatura. El “*método theta*” en dos dimensiones, se ha utilizado particularmente para resolver las ecuaciones de Navier-Stokes de hidrodinámica.

Una de las versiones del método se conoce como el método de Peaceman-Rachford. Este método consiste en crear un nivel intermedio entre Z^n y Z^{n+1} , es decir, entre Z^n y Z^{n+1} se introduce $Z^{n+1/2}$. Este nivel intermedio se crea mediante la descomposición de la ecuación diferencial, en donde una parte de la ecuación diferencial se resuelve para el nivel n y la otra parte para el nivel $n+1/2$.

En nuestro caso en el nivel n se resolvía la ecuación cúbica sin ningún problema, pero en el nivel $n+1/2$ se tenía que resolver una ecuación cuadrática y aquí es en donde el resultado para Z encontrado era de tipo complejo. Podemos decir, que el método de Peaceman Rachford no fue capaz de resolver la ecuación diferencial ya que conducía a valores complejos del factor de compresión, razón por la cual se descartó esta opción.

Una vez realizadas esta gran cantidad de pruebas encontramos los parámetros que optimizan el programa y que son:

- EDE utilizada: Tegeler y col. 1999.
- Valor para los incrementos en el paso: $\Delta\tau = \Delta\delta = 0.01$.
- Valor para el factor de relajación: $\omega = 1.75$.
- Tamaño de la malla para Z : $J=275$, $I=100$.
- Aproximación en las derivadas: dos puntos centradas.
- Método iterativo: SOR.
- Solución de la ecuación cúbica: híbrido Newton-Raphson y ZBREN.
- Tamaño de la malla para F : $K=10$, $L=10$.
- Refinamiento de isócoras en F : 25
- Interpolación: polinomios de Lagrange de quinto grado en cada dirección.

Estos son los parámetros utilizados por el MCF y cuyos resultados se muestran en el capítulo cuatro de esta tesis.

Capítulo 4.

Resultados.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la integración numérica usando el MCF. Al final del capítulo tres se proporcionan los parámetros que optimizan el proceso de la integración numérica de Z y de la cual también se obtuvieron los valores de $C_{V,m}$ y del coeficiente Joule-Thomson μ . La presentación de los resultados se llevará a cabo en el siguiente orden:

- 1) Factor de Compresión.
- 2) Capacidad Calorífica a Volumen Constante.
- 3) Coeficiente Joule-Thomson.

4.1 Factor de Compresión Z .

En esta sección se muestran las superficies obtenidas con el MCF para las desviaciones del factor de compresión ΔZ considerando los siguientes casos: (a) los datos de F no son interpolados ni se incluyen errores tanto en las condiciones de frontera ni en F ; (b) con interpolación de datos de F pero sin incluir error alguno; (c) con interpolación de F y errores en las condiciones de frontera únicamente; (d) con interpolación de F y errores tanto en las condiciones de frontera como en F misma. Al final de esta sección se muestra directamente la superficie de Z bajo los casos extremos (a) y (d).

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestra la superficie obtenida para ΔZ para las condiciones (a) y (b) respectivamente.

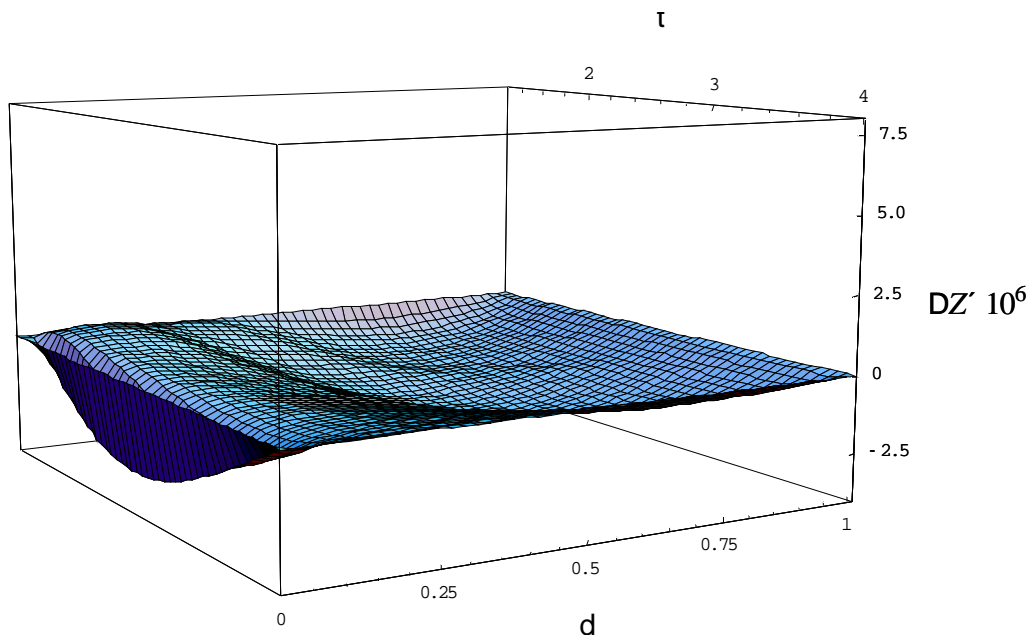


Figura 4.1. Esta gráfica presenta la desviación ΔZ para argón usando el MCF sin interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

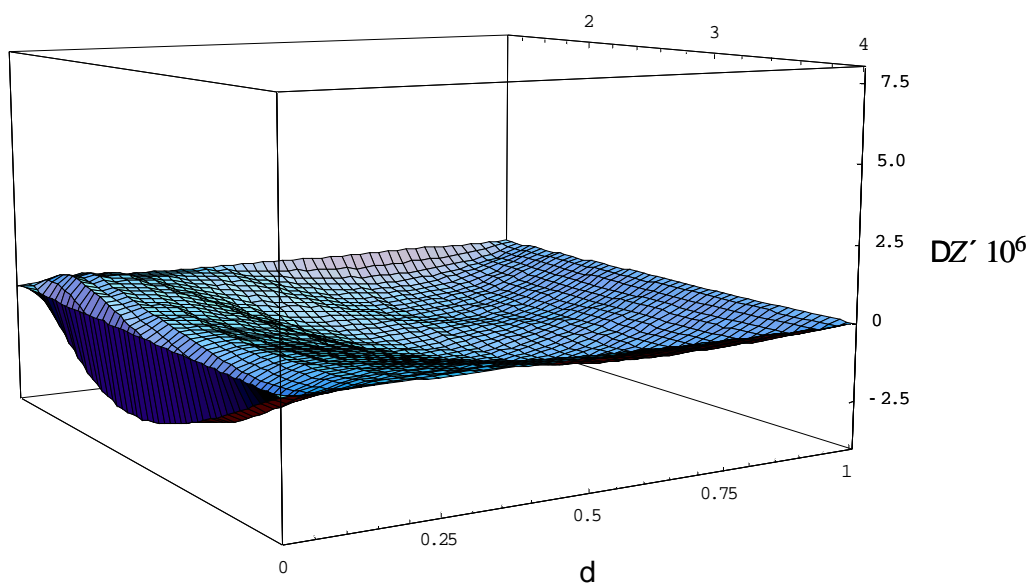


Figura 4.2. Esta gráfica presenta la desviación ΔZ para argón usando el MCF con interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

Es claro de la comparación de estas figuras, que el proceso de la interpolación no modifica el comportamiento de la superficie de ΔZ . Cabe resaltar que en la figura 4.2 no aparecen las ondulaciones observadas en la figura 3.4 y que la escala de la figura 3.4 es cien veces más grande que la escala de la figura 4.2.

En la figura 4.3 se muestra la superficie obtenida para ΔZ , para las condiciones especificadas en el caso (c); el error en las condiciones de frontera para el factor de compresión Z está dado por (3.1). Hay que resaltar que en la figura 4.3 la solución obtenida con el MCF está dominada por el error en las condiciones de frontera sobre Z y la escala es diez veces más pequeña que la escala de la figura 3.6, que sería el caso equivalente en el MCI.

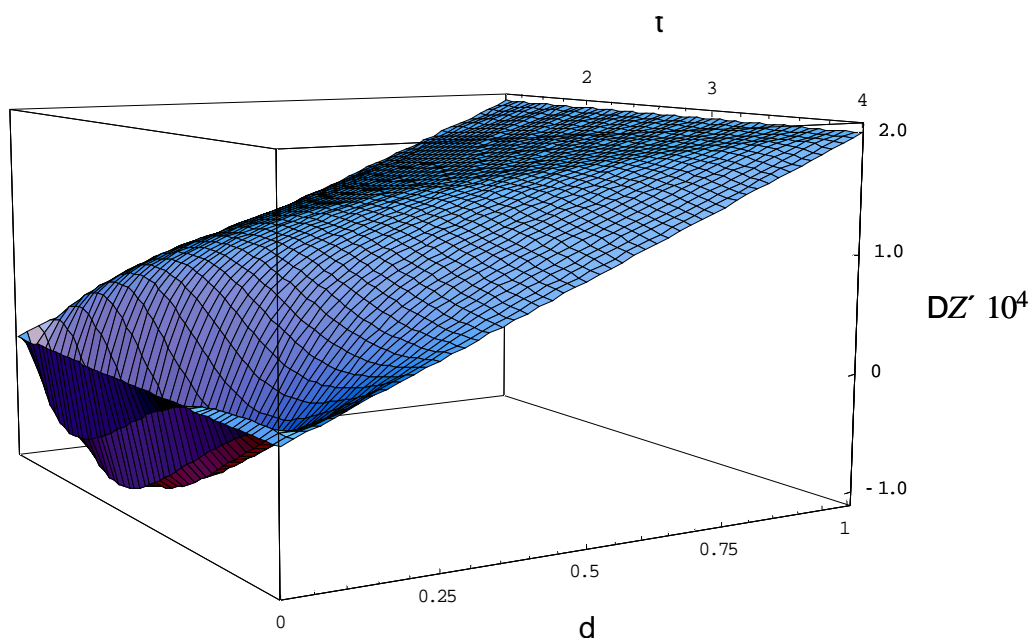


Figura 4.3. Esta gráfica presenta la desviación ΔZ para argón usando el MCF con interpolación y un error de 2×10^{-4} en C.F sobre Z proporcional a ρ . Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

En la figura 4.4 se muestra la superficie obtenida para ΔZ , para las condiciones correspondientes al caso (d) en donde el error en la función F está dado por (3.2). Cabe señalar que en la figura 4.4 es clara la forma en que el error en Z predomina sobre el error en F .

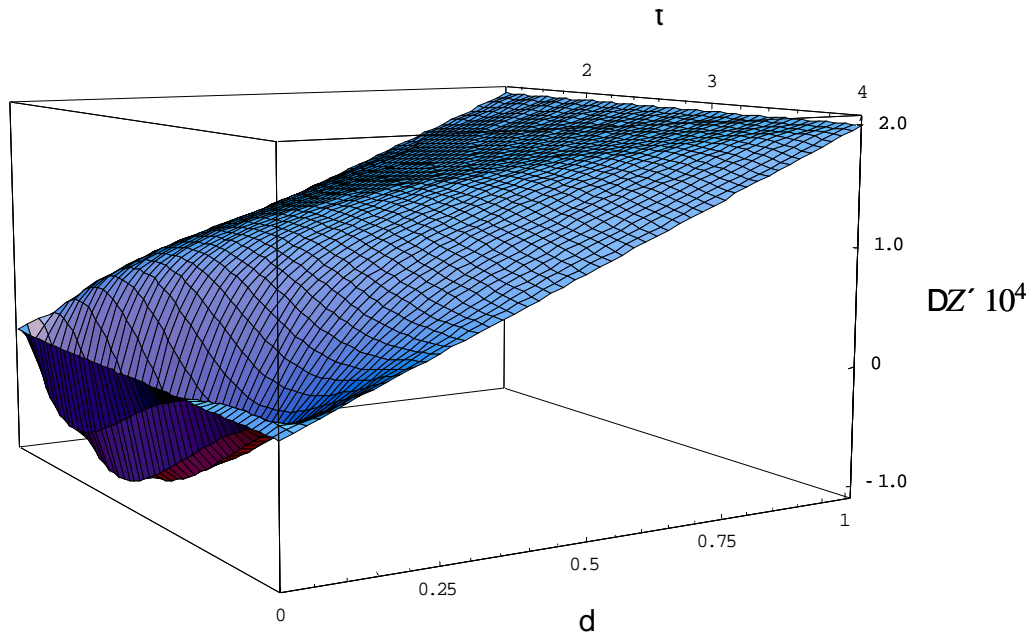


Figura 4.4. Esta gráfica presenta la desviación ΔZ para argón usando el MCF con interpolación, así como un error de 2×10^{-4} en C.F sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 5×10^{-5} constante en toda la región de integración. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

Es importante resaltar que la superficie de la figura 4.4 es prácticamente igual que la figura 4.3. Nos percatamos que en ambos métodos, los errores en las condiciones iniciales o los errores en las condiciones de frontera son los que predominan sobre los errores en F manejados hasta el momento.

Por esta razón, decidimos realizar una serie de pruebas en donde sin ningún error en las condiciones de frontera se integraba la superficie con distintos valores de ϵ_F con la finalidad de ver que valor de ϵ_F producía un comportamiento en ΔZ comparable al de las figuras 4.3 y 4.4. El intervalo de valores explorado para ϵ_F comprendió desde 50 ppm hasta 500 ppm en donde este último valor representa una cota superior de la incertidumbre de mediciones de velocidad del sonido reportadas en la literatura. Se encontró un pequeño desplazamiento de la superficie 4.2 en alrededor de 2 ppm solo cuando ϵ_F tomó el valor máximo; esta prueba nos indica que al incluir un error en la función F de hasta 500 ppm dentro del método, las propiedades obtenidas de la integración numérica no se modifican de manera notable.

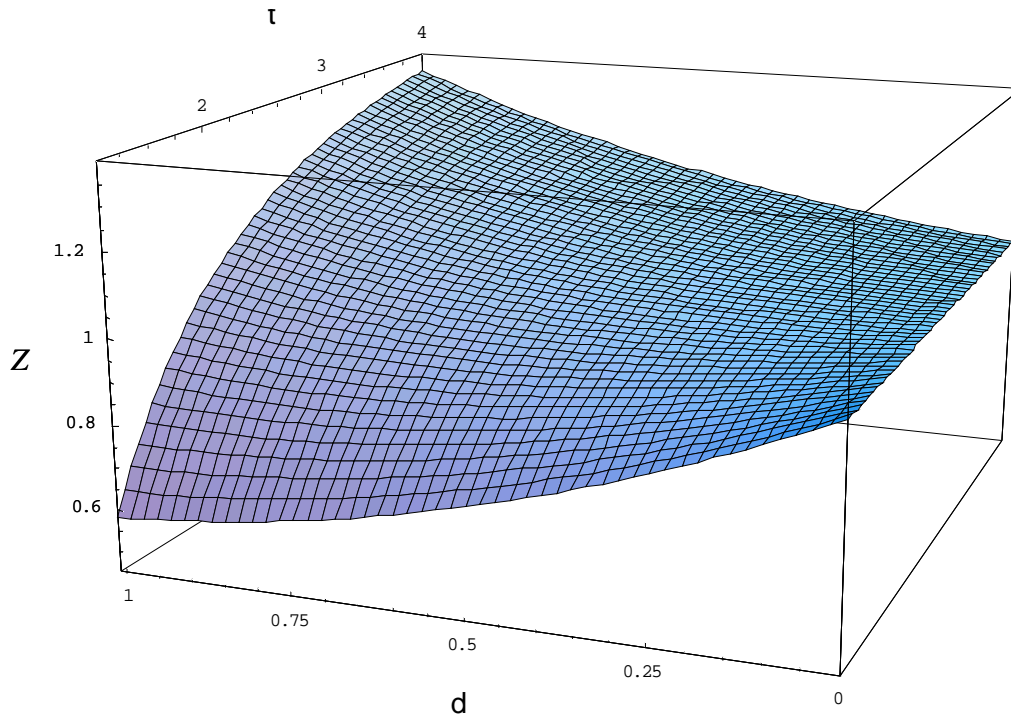


Figura 4.5. Superficie de Z obtenida con el MCF para argón sin interpolación y sin errores. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

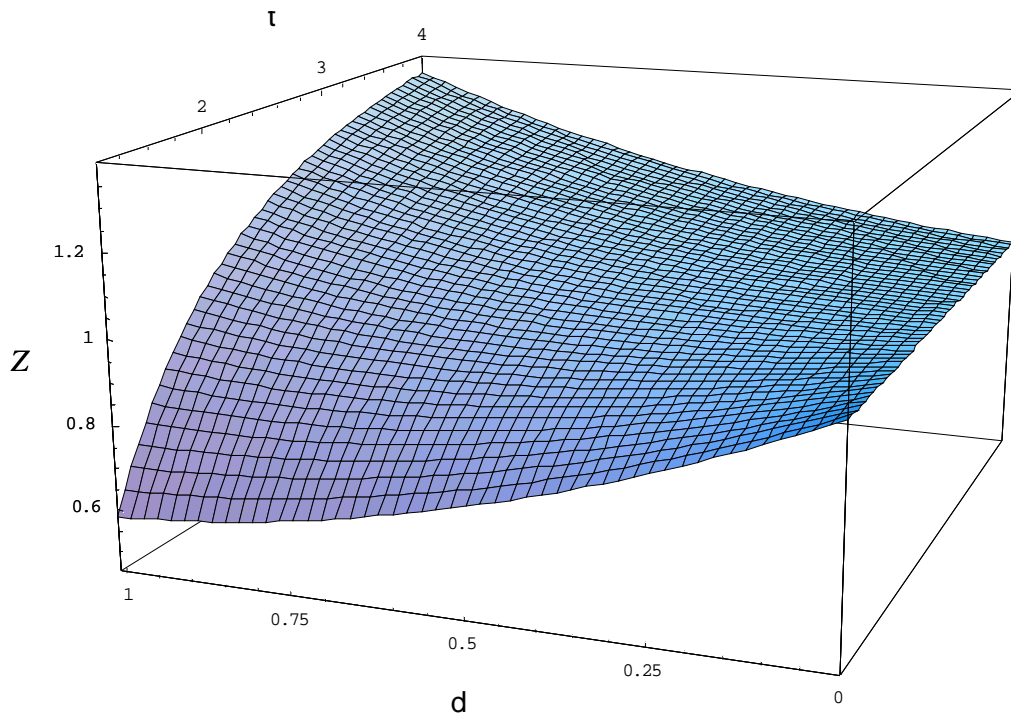


Figura 4.6. Superficie de Z obtenida con el MCF para argón con interpolación, así como un error de 2×10^{-4} en C.F sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 5×10^{-5} constante en toda la región de integración Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran las superficies de Z para el caso (a) el caso (d) respectivamente.

De la comparación de las figuras 4.5 y 4.6 para la superficie de Z , podemos concluir que ni la interpolación, ni la inclusión de errores tanto en las condiciones de frontera como en la función F afectan de manera notable a éstas superficies a escala gráfica; es decir, no presentan ningún comportamiento anormal. Cabe resaltar que los errores incluidos tratan de representar posibles incertidumbres experimentales.

4.2 Capacidad Calorífica a Volumen Constante $C_{V,m}$.

En esta sección se muestran las superficies obtenidas con el MCF para las desviaciones de la capacidad calorífica a volumen constante $\Delta C_{V,m}$ considerando los siguientes casos: (a) los datos de F no son interpolados ni se incluyen errores tanto en las condiciones de frontera ni en F ; (b) con interpolación de datos de F pero sin incluir error alguno; (c) con interpolación de F y errores en las condiciones de frontera únicamente; (d) con interpolación de F y errores tanto en las condiciones de frontera como en F misma. Al final de esta sección se muestra directamente la superficie de $C_{V,m}$ bajo los casos extremos (a) y (d), y por último la superficie de $C_{V,m}$ para el caso (d) obtenida con el MCI.

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestra la superficie obtenida para $\Delta C_{V,m}$ para las condiciones (a) y (b) respectivamente.

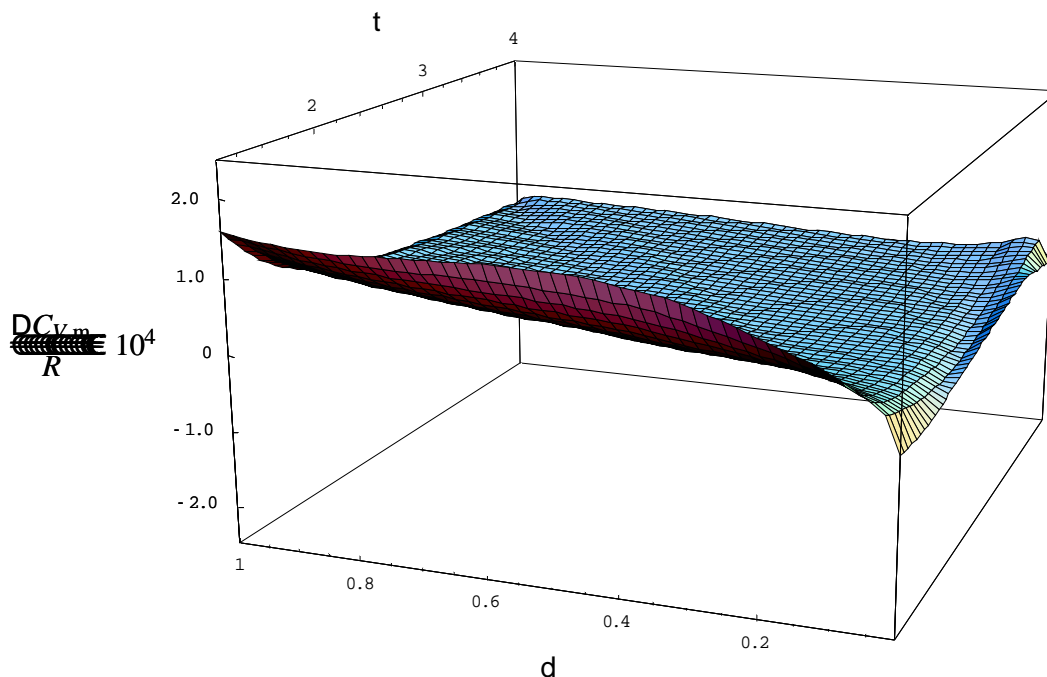


Figura 4.7. Esta gráfica presenta la desviación $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF sin interpolación y sin errores, con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

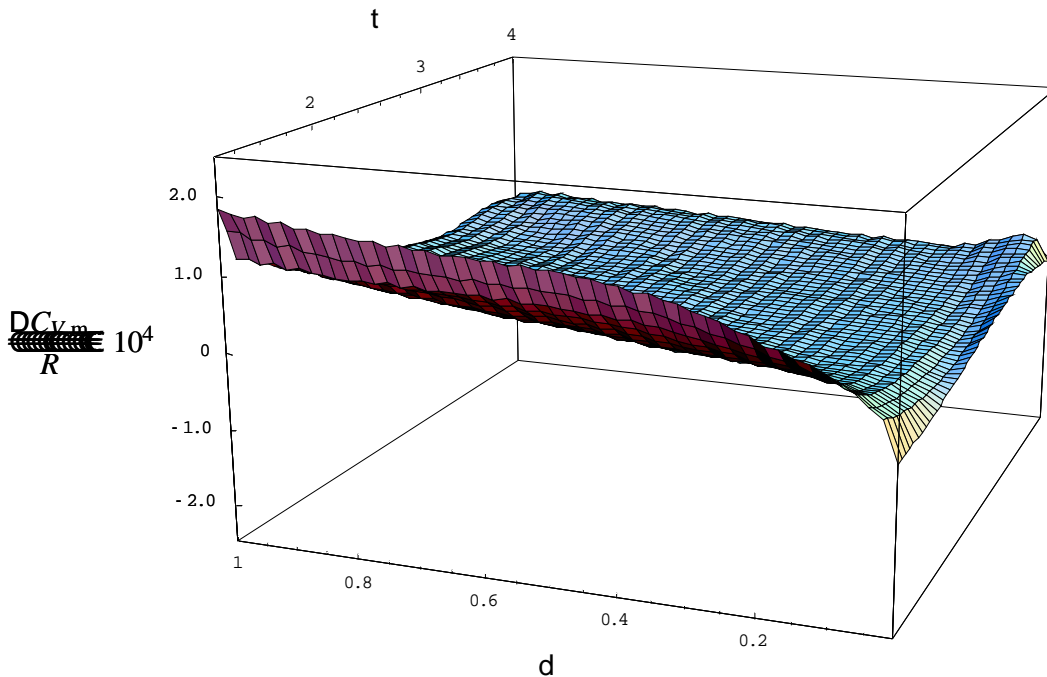


Figura 4.8. Esta gráfica presenta la desviación $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF con interpolación y sin errores con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau=0.01$ y $\Delta\delta=0.01$

Nuevamente, de la comparación de estas figuras, resulta claro que el proceso de la interpolación no modifica el comportamiento de las superficies. Cabe señalar que en la figura 4.8 no aparecen las ondulaciones observadas en la figura 3.5 y que la escala de la figura 3.5 es cien veces más grande que la escala de la figura 4.8; como sucedió en el caso de ΔZ .

En la figura 4.9 se muestra la superficie obtenida para $\Delta C_{V,m}$, para las condiciones especificadas en el caso (c); el error en las condiciones de frontera para el factor de compresión Z está dado por (3.1).

Hay que resaltar que la escala de la figura 4.9 es dos órdenes de magnitud más pequeña que la escala de la figura 3.7, pero diez veces más grande que la escala de la figura 4.8.

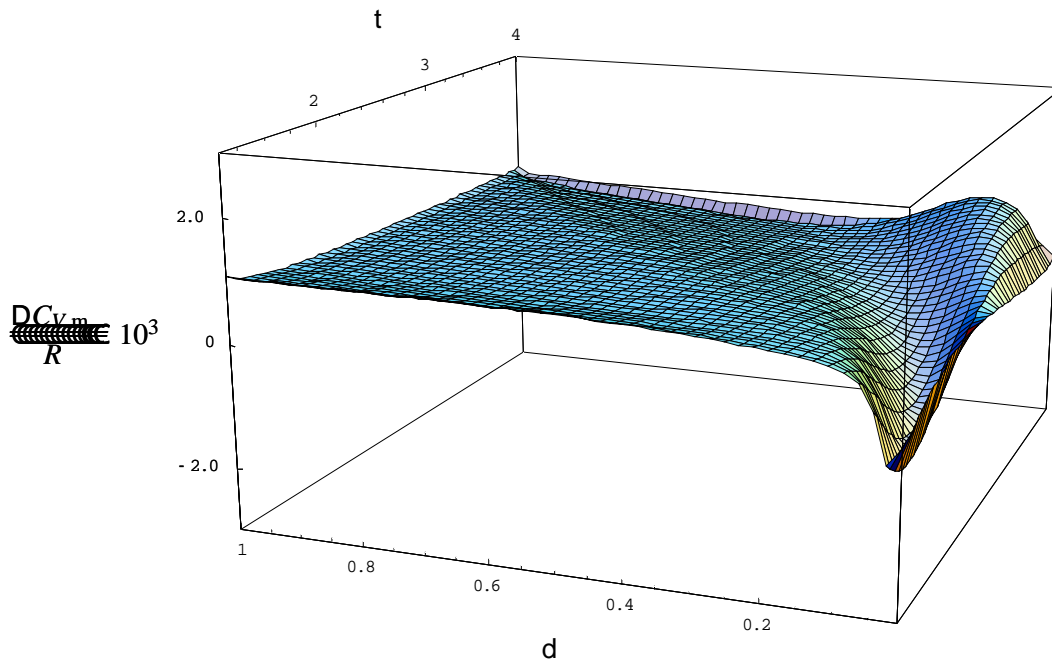


Figura 4.9. Esta gráfica presenta la desviación $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF con interpolación y un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ . Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

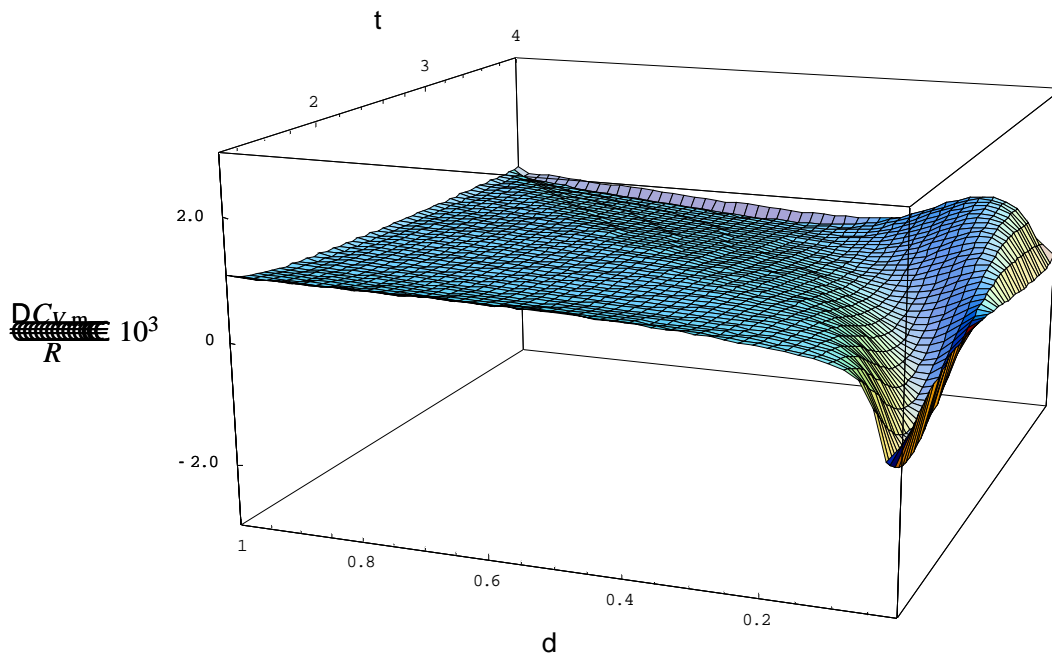


Figura 4.10. Esta gráfica presenta la desviación $\Delta C_{V,m}$ para argón usando el MCF con interpolación, así como un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 2×10^{-5} constante en toda la región de integración. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

En la figura 4.10 se muestra la superficie obtenida para $\Delta C_{V,m}$, para las condiciones correspondientes al caso (d); en donde el error en la función F está dado por (3.2).

Al igual que en el caso para ΔZ , la comparación de las figuras 4.9 y 4.10 muestra que los errores en las condiciones de frontera predominan sobre los errores de F . Por lo tanto, revisamos también el efecto que tiene ε_F sobre $\Delta C_{V,m}$ sin incluir los errores de las condiciones de frontera; los valores e intervalo de ε_F corresponden a los utilizados para ΔZ . Los resultados mostraron un desplazamiento de la superficie de $\Delta C_{V,m}$ de una parte en diez mil solo para el máximo valor de ε_F (500 ppm). Este análisis nos da confianza en que la exactitud tanto de Z como de $C_{V,m}$ no se ve comprometida por la incertidumbre con la cual se mide la velocidad del sonido.

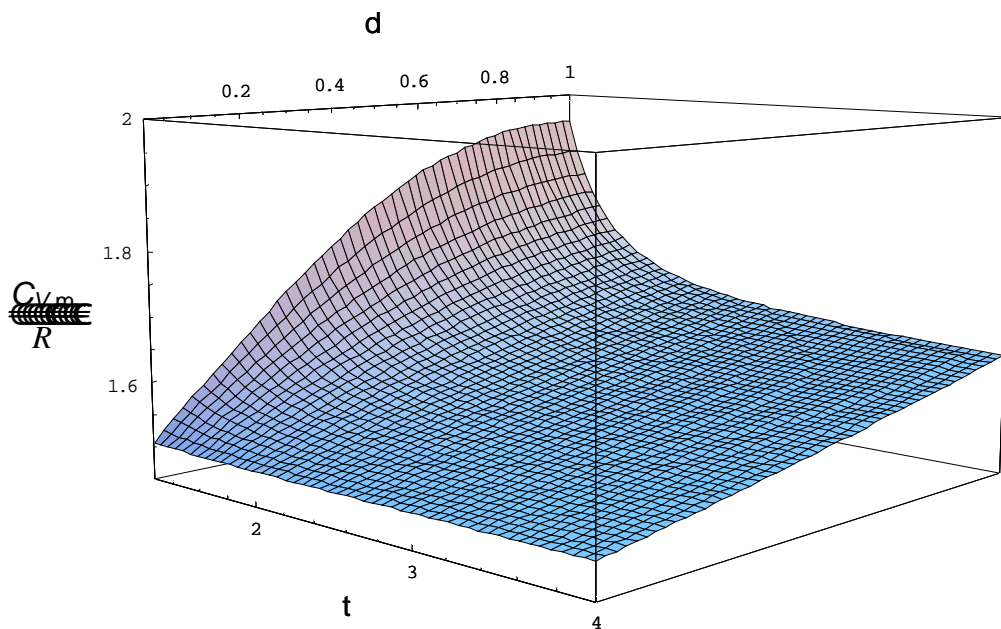


Figura 4.11. Superficie de $C_{V,m}$ obtenida con el MCF para argón sin interpolación y sin errores. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau=0.01$ y $\Delta\delta=0.01$

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestran las superficies de $C_{V,m}$ para los casos (a) y (d) respectivamente. Otra vez no se encuentran diferencias entre estas figuras a esta escala gráfica ni se observa algún comportamiento anormal. El $C_{V,m}$ obtenido con el MCF, está libre de oscilaciones y la superficie se ve suave.

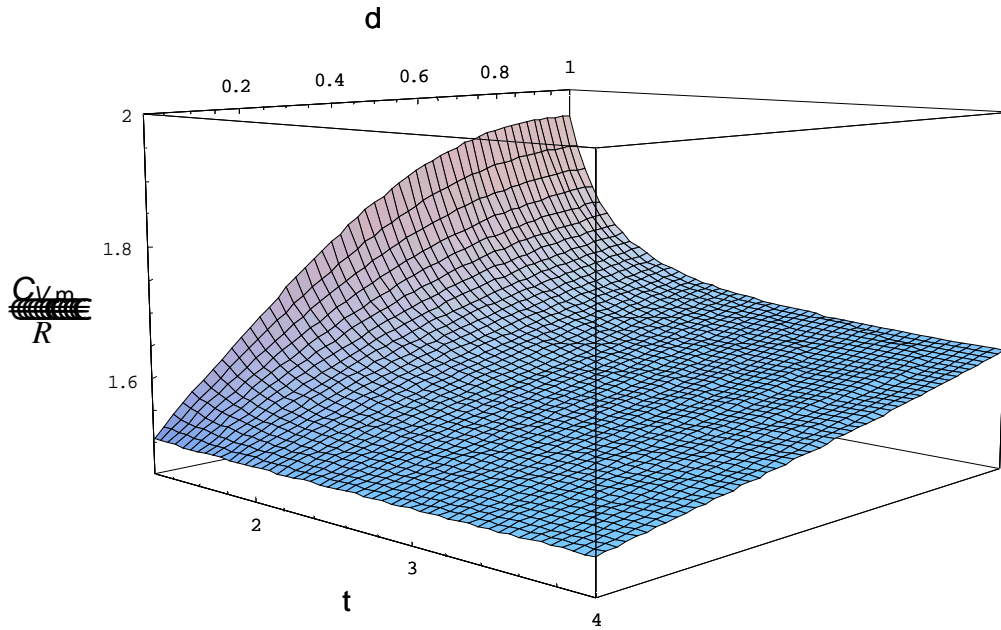


Figura 4.12. Superficie de $C_{V,m}$ obtenida con el MCF para argón con un error de 2×10^{-4} en C.F. sobre Z proporcional a ρ y un error en la función F de 2×10^{-5} constante en toda la región de integración. Las C.F. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

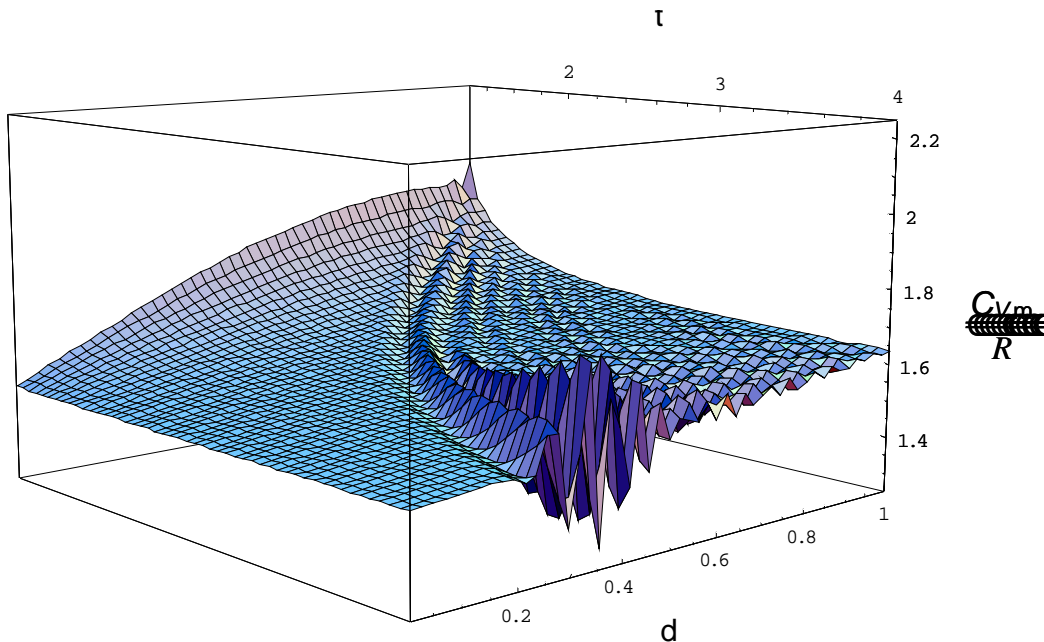


Figura 4.13 Superficie de $C_{V,m}$ obtenida con el MCI para argón con un error de 2×10^{-4} en C.I. sobre Z proporcional a ρ y un error en u de 2×10^{-5} constante en toda la región de integración. Las C.I. se tomaron de Tegeler y col. 1999. $\Delta T = 0.5$ K y $\Delta\rho = 0.01\rho^c$

Por otra parte, en la figura 4.13 se muestra la superficie para $C_{v,m}$ obtenida con el MCI bajo las mismas condiciones utilizadas para construir la superficie de la figura 4.12, con la finalidad de contrastar los resultados de ambos métodos.

Es claro que en la figura 4.13 aparece un comportamiento ondulatorio notable sobre la superficie de la capacidad calorífica a volumen constante y que obviamente este comportamiento se corrige con el MCF.

4.3 Coeficiente Joule-Thomson μ .

El cálculo numérico del coeficiente μ se realizó únicamente con el MCF y los resultados se compararon simultáneamente contra los datos experimentales de Roebuck y col. 1934, y contra la EDE de Tegeler y col. 1999. La comparación del coeficiente μ del MCF contra los datos experimentales requirió de invertir el factor de compresión $Z(T, \rho)$ a $\rho(p, T)$, pues los datos de Roebuck y col. 1934, están reportados como función de (p, T) . Esta inversión no es trivial, ya que del MCF se obtienen resultados en forma numérica y no en forma analítica tanto para $p(T, \rho)$ como para $\mu(T, \rho)$; por esta razón, la inversión se llevó a cabo de forma gráfica con ayuda del paquete “*Mathematica*”. Una vez que se conoce el valor de la densidad ρ_n^{exp} , correspondiente al punto experimental p^{exp} y T^{exp} de Roebuck y col. 1934, éste se utiliza para calcular el valor de μ mediante la interpolación de los resultados numéricos obtenido con el MCF.

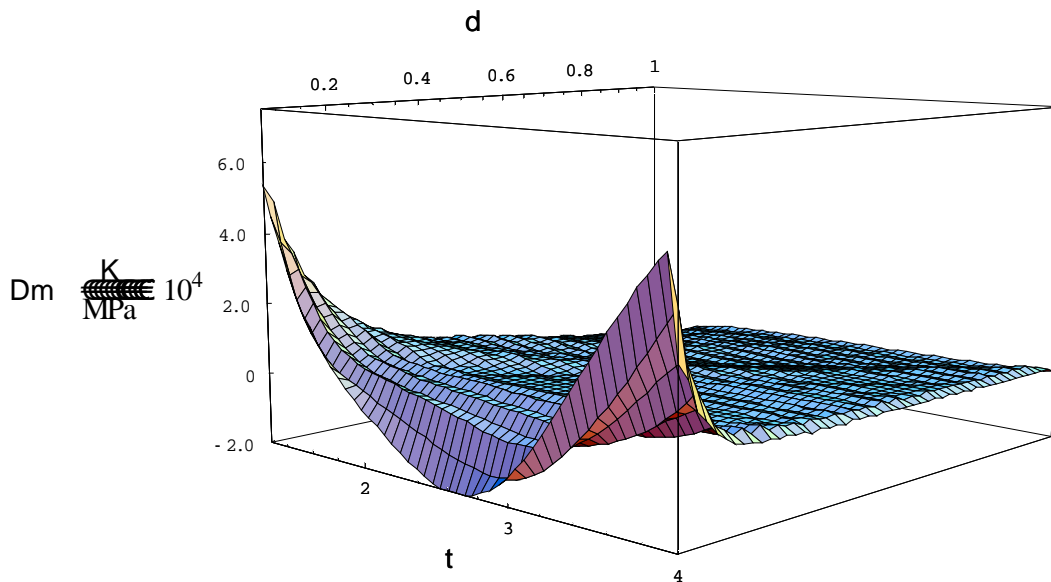


Figura 4.14. Esta gráfica presenta las desviaciones de $\Delta\mu$ para argón usando el MCF sin errores con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999.
 $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

Es importante mencionar que debido a que en el artículo de Roebuck y col. 1934, no se reportan las incertidumbres de las mediciones, los resultados obtenidos del MCF tanto para μ , como de sus desviaciones, se generaron libres de errores, es decir, se obtuvieron mediante las condiciones del caso (b).

En la figura 4.14 se muestra la desviación $\Delta\mu = \mu^{\text{num}} - \mu^{\text{EDE}}$ utilizando los parámetros obtenidos en el capítulo tres. Cabe resaltar que el acuerdo entre los valores numéricos de μ y los obtenidos de la EDE de Tegeler y col. 1999, está siempre dentro de un 0.02% en toda la región de integración.

La figura 4.15 muestra la superficie del coeficiente Joule-Thomson en la región de integración. Podemos observar en esta figura que no existe ningún comportamiento anormal de tipo ondulatorio en μ lo cual reafirma nuestra confianza en la exactitud del método.

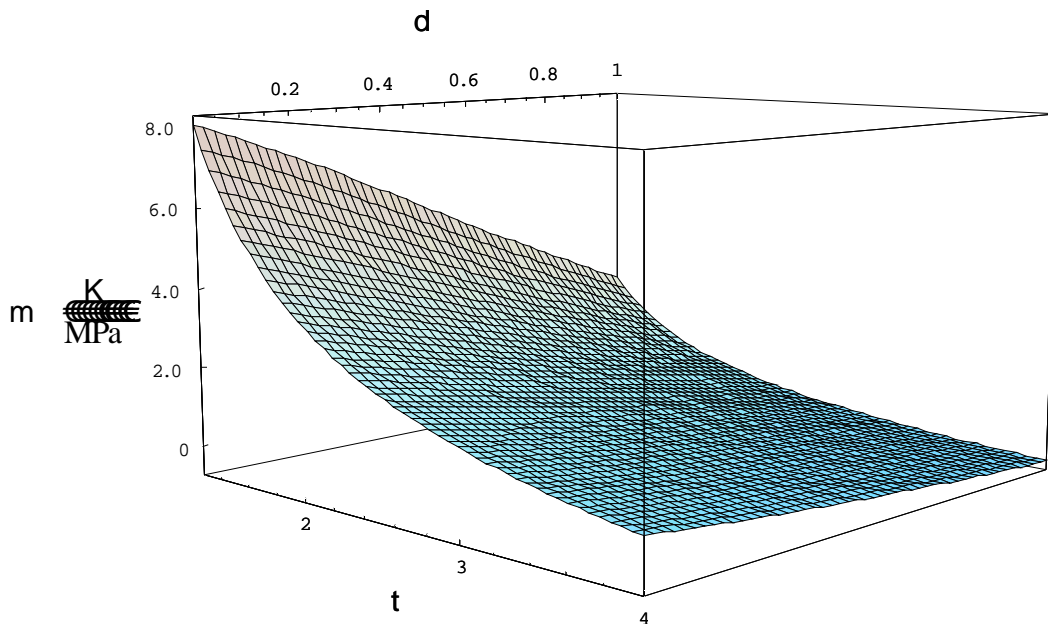


Figura 4.15. Superficie de μ para argón usando el MCF sin errores con datos de C.F. sobre Z tomados de Tegeler y col. 1999. $\Delta\tau = 0.01$ y $\Delta\delta = 0.01$

En la figura 4.16 se muestran las desviaciones del coeficiente μ obtenidas de la comparación entre el MCF y los datos experimentales reportados por Roebuck y col. 1934, $\Delta\mu' = \mu^{\text{num}} - \mu^{\text{exp}}$ para seis diferentes isóbaras como función de τ .

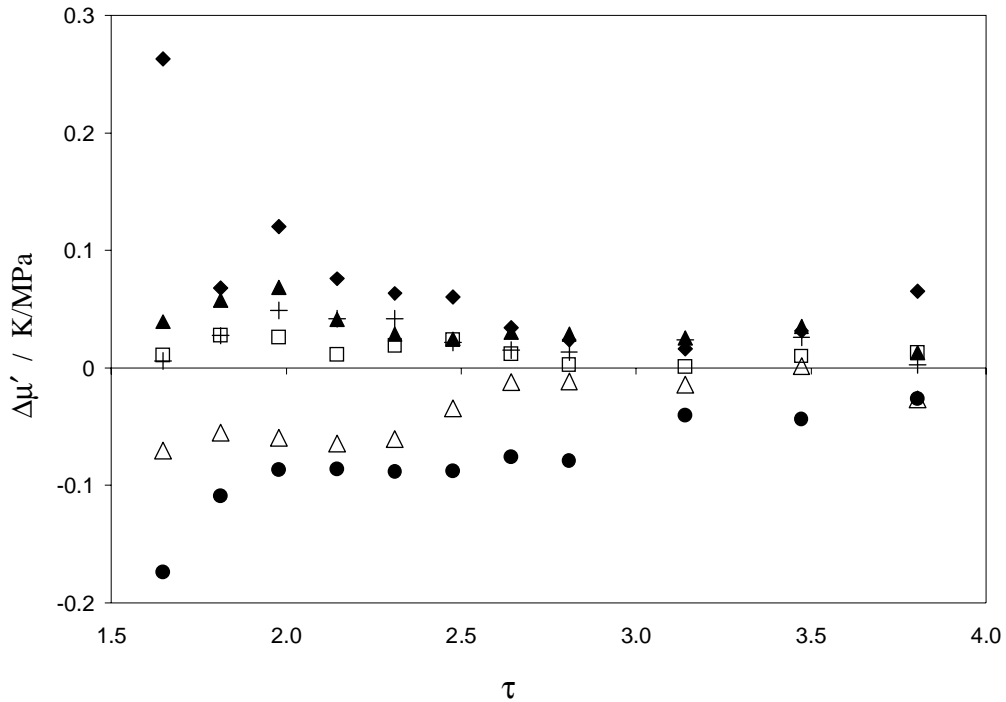


Figura 4.16. Desviaciones de μ para seis isócoras.
 ◆ 20 atm, ■ 60 atm, ▲ 100 atm, + 140 atm, △ 180 atm, ● 200 atm

Cabe resaltar que en esta figura la máxima desviación llega a ser de un 11 % entre el MCF y los datos experimentales, pero no hay que perder de vista que Roebuck y col. 1934 no reportan en su artículo las incertidumbres de sus mediciones.

Hasta donde sabemos ésta es la primera vez que se determina μ a partir de datos de velocidad del sonido.

Capítulo 5.

Conclusiones y perspectivas.

En términos generales podemos decir que los resultados obtenidos en esta tesis son muy alentadores, y se han alcanzado los objetivos planteados al iniciar esta nueva línea de solución del problema.

Es importante señalar que en este trabajo se compararon las propiedades termodinámicas del argón obtenidas con el MCF usando los datos que predice la EDE de Tegeler y col. 1999, contra las predicciones de esta misma EDE con la finalidad de conocer la exactitud del método y sobre todo evitar la formación de ondulaciones en las propiedades termodinámicas.

El MCF aprovecha la gran precisión de las mediciones de velocidad del sonido y además corrige las ondulaciones que presenta el MCI en la región de altas temperaturas y densidades. En contraste con el MCI el uso de la interpolación de la función F en el MCF no afecta de manera notable a las superficies $\Delta C_{V,m}$ y ΔZ , y mucho menos a las propiedades en sí mismas, siempre y cuando la región de estudio excluya a la región crítica en donde las aproximaciones a las derivadas presentan un error de truncación mayor que en el resto de la región.

Por otra parte, el MCF se podría utilizar para obtener cotas en las propiedades termodinámicas derivadas de la velocidad del sonido como función de las incertidumbres de las condiciones de frontera.

Es importante recalcar que, hasta donde sabemos, ésta es la primera vez que se obtiene la superficie del coeficiente Joule-Thomson a partir de datos de velocidad del sonido. Lo anterior tiene gran relevancia puesto que ejemplifica la forma de calcular propiedades termodinámicas con gran exactitud una vez que se cuenta con la solución numérica de Z y de $C_{V,m}$ así como los datos de la velocidad del sonido en la representación ρ y T .

Entre las perspectivas a corto y mediano plazo podemos mencionar las siguientes: (a) probar el MCF utilizando directamente datos experimentales tanto para la velocidad del sonido como para las condiciones de frontera; (b) aplicar el MCF para la obtención de propiedades termodinámicas del argón, o alguna otra sustancia, a temperaturas subcríticas tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa; (c) extender el MCF para el cálculo de propiedades termodinámicas en mezclas, ya sea en fase líquida o gaseosa; (d) utilizar el MCF en un estudio exhaustivo alrededor de la región crítica en donde se ha visto que el método presenta más dificultades en la predicción de las propiedades termodinámicas.

Referencias.

G. Benedetto, R. M. Gavioso, R. Spagnolo, M. Grigiante, 2001. Vapor-phase Helmholtz equation for HFC-227ea from speed of sound measurements. *International Journal of Thermophysics*. **22**, 1073-1088.

R. L. Bourden, 1985. Análisis numérico. Ed Iberoamérica.

L. Daridon, B. Lagourette, P. Xans, 1994. Thermodynamic properties of liquid mixtures containing gas under pressure based on ultrasonic measurements. *Fluid Phase Equilibria*. **100**, 269-282.

T. C. Dayton, S. W. Beyerlein, A. R. H. Goodwin, 1999. Determination of densities and heat capacities from speed of sound measurements for 1,1,1,2-tetrafluoroethane. *J. Chem. Thermodynamics*. **31**, 847-868.

S. Dutour, J. L. Daridon, B. Lagourette, 2000. Pressure and temperature dependence of the speed of sound and related properties in normal octadecane and nodecane. *Inter. J. Thermophysics*. **21**, 173-184.

A. F. Estrada-Alexanders, J. P. M. Trusler, M. P. Zarari, 1995. Determination of thermodynamic properties from the speed of sound. *Inter. J. Thermophysics*. **16**, 663-674.

A. F. Estrada-Alexanders, J. P. M. Trusler, 1996. Thermodynamic properties of gaseous argon at temperatures between 110 K and 450 K and densities up to 6.8 mol-dm^{-3} determined from the speed of sound. *Inter. J. Thermopyysics*. **17**, 1325-1347.

L. García-Colín Scherer, 1995. Introducción a la termodinámica clásica. Ed Trillas.

Günter esper, Wolfgang Lemming, Wilhelm Beckermann, Friedrich Kohler, 1995. Acoustic determination of ideal gas capacity and second virial coefficient of small hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*. **105**, 173-192.

J. J. Hurly, 2000. Thermophysical properties of gaseous HBr and BCl_3 from speed of sound measurements. *Inter. J. Thermophysics*. **21**, 805-829.

M. R. Moldover, J. B. James, M. Greenspan, 1985. Gas-filled spherical resonators: Theory and experiment. *J. Acoust. Soc. Am.* **79**, 253-272.

K. W. Morton, 1994. Numerical solution of partial differential equations. Cambridge University Press.

M. R. Riazi, G.A.Mansoori, 1993. Use of the velocity of sound in predicting the pVT relations. *Fluid Phase Equilibria*. **90**, 251-264.

C.A. ten Seldam, S. N. Biswas, 1991. Determination of the equation of state and heat capacity of argon at high pressures from speed of sound data. *J. Chem. Phys.* **94**, 2130-2135.

M. R. Shabani, M. R. Riazi, H. I. Shaban, 1998. Use of the velocity of sound in predicting thermodynamic properties of dense fluids from cubic equations of state. *Canadian J. Chem. Engineering*. **76**, 281-289.

R. B. Stewart, R. T. Jacobsen, J. H. Becker, 1982. Center for Applied Thermo. Studies Report N° 81-3, University of Idaho, 1981.

Ch. Tegeler, R. Span, W. Wagner, 1999. A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from melting line to 700 K at pressures up to 1000 MPa. *J. Phys Chem.* **28**, 779-850.

J. P. M. Trusler, M. Zarari, 1992. The speed of sound and derived thermodynamic properties of methane at temperatures between 275 K and 375 K and pressures up to 10 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*. **24**, 973-991.

M. W. Zemansky, 1968. Heat and thermodynamics. Ed. McGraw-Hill.